

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

DALTON PEDROSO DE QUEIROZ

***“SENSORES DE FILMES FINOS PARA AVALIAÇÃO DE
ETANOL COMBUSTÍVEL”***

Presidente Prudente/SP
2009

DALTON PEDROSO DE QUEIROZ

***“SENSORES DE FILMES FINOS PARA AVALIAÇÃO DE
ETANOL COMBUSTÍVEL”***

Tese apresentada a Universidade Estadual Paulista, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Curso de Doutorado, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti.

Presidente Prudente/SP
2009

Queiroz, Dalton Pedroso.

Sensores de filmes finos para avaliação de etanol
combustível / Dalton Pedroso de Queiroz, 2009.

119 f.: il.

Orientador: José Alerto Giacometti

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Presidente Prudente, 2009.

1. Sensores. 2. Etanol. 3. Filmes Finos. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências
e Tecnologia. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE DALTON PEDROSO DE QUEIROZ, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 06 dias do mês de agosto do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) FCT/UNESP - Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. ANA MARIA PIRES do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. MARCOS FERNANDO DE SOUZA TEIXEIRA do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) Departamento de Física / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, Prof. Dr. ALFREDO ROQUE SALVETTI do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de DALTON PEDROSO DE QUEIROZ, intitulado "SENSORES DE FILMES FINOS PARA AVALIAÇÃO DE ETANOL COMBUSTÍVEL". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI


Profa. Dra. ANA MARIA PIRES


Prof. Dr. MARCOS FERNANDO DE SOUZA TEIXEIRA


Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS


Prof. Dr. ALFREDO ROQUE SALVETTI

*Dedico este trabalho a minha esposa Adriana,
ao meu filho Arthur
e aos outros que ainda virão.
Porque só houve razão em vencer desafios por causa deles!*

AGRADECIMENTOS

À Deus, que tem o fôlego de minha vida em suas mãos.

A toda minha família, pelo apoio incondicional, especialmente a minha sogra “Cândida Marta Souza Araújo”, por cuidar dos meus em minhas ausências.

Ao meu orientador pela oportunidade.

A todos os professores do DFBQ pela atenção.

Aos colegas Makoto, Juliana, Michel, Clebão, Felipe, Alberny e Aguinaldo, pelo companheirismo.

E a todos que participaram de alguma forma dessa fase da minha vida.

Queiroz, D. P. **Sensores de Filmes Finos para Avaliação de Etanol Combustível**. 2009. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Presidente Prudente, 2009.

RESUMO

Neste trabalho eletrodos interdigitados depositados sobre substratos de vidro foram recobertos com filmes finos de óxido de titânio, óxido de titânio dopado com prata e quitosana/PS-119[®] e foram usados como sensores tendo como objetivo principal se estudar medidas de capacitância elétrica em função da frequência em misturas de etanol e água. Os resultados mostraram que a formação da dupla camada na interface do líquido com a superfície do sensor contribui de maneira muito significativa para as capacitâncias dos sensores na região de baixa frequência. Nas altas frequências, a resposta dos sensores é independente da frequência e devida principalmente ao líquido que envolve o sensor, havendo uma variação sistemática da capacitância com a concentração de água nas misturas com etanol. O sensor de óxido de titânio foi usado para estabelecer uma curva de calibração, na frequência de 1 MHz, para identificação de percentuais de água em etanol. O conjunto formado pelos três sensores com filmes e um sensor sem filme foi usado para compor uma “língua eletrônica” para avaliação de etanol, água e suas misturas. A língua foi capaz de distinguir vários tipos de amostras desde que fossem saturadas com cloreto de sódio.

ABSTRACT

In this work interdigitated electrodes deposited on the top of a glass slide covered with titanium oxide, titanium oxide doped with silver and chitosan/PS-119 thin films were used as sensors aiming mainly to study measurements of the electric capacitance as function of frequency in mixtures of water in ethanol. Results showed that most important contribution to the sensor response in the low frequency is due to the electric double layer formed on the interface of the liquid and sensor surface. In high frequency, the sensor response is only due to the liquid around the sensor, where there is a systematic variation on the percentage of water in ethanol. The titanium oxide sensor was used to obtain a calibration curve, at 1 MHz, to measure the percentage of water in ethanol. The set of sensors with thin films and one uncovered with thin film were employed to form an “electronic tongue” for evaluation of ethanol, water and their mixtures. The “electronic tongue” was able to distinguish the samples only if saturated with sodium chloride.

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO	1
II. CONCEITOS BÁSICOS	5
2.1 - FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO.....	5
2.1.1 - ÓXIDO DE TITÂNIO.....	5
2.1.2 – O PROCESSO SOL-GEL.....	6
2.1.3 – A TÉCNICA DE <i>SPIN-COATING</i>	9
2.2. FILMES FINOS QUITOSANA	11
2.2.1 – QUITOSANA	11
2.2.2 – FILMES AUTOMONTADOS	13
2.3. UV-VIS, MICROSCOPIA ÓTICA E DE FORÇA ATÔMICA.....	15
2.4. IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	18
2.5. LÍNGUA ELETRÔNICA	20
2.6. ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	21
2.7. ETANOL COMBUSTÍVEL E ADULTERAÇÕES	22
2.8. SISTEMAS AZEOTRÓPICOS	25
2.9. O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO.....	26
2.10. DUPLA CAMADA ELÉTRICA.....	28
III. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1. O CAPACITOR INTERDIGITADO.....	31
3.2. FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	32
3.3. FILMES FINOS DE QUITOSANA /PS -119	34
3.4. MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA.....	35
3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	37
3.6. PROCEDIMENTO PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS NO <i>SOLARTRON</i>	38
3.7. SISTEMA DE LÍNGUA ELETRÔNICA (SLE).....	39
3.8. PROCEDIMENTO PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS NA LINGUA ELETRÔNICA	40
3.9. MICROSCOPIA ÓPTICA, DE VARREDURA POR AFM e UV-VIS.....	41
IV. RESULTADOS COM O USO DA LÍNGUA ELETRÔNICA	46
4.1. ESCOLHA DO CONJUNTO SENSORIAL MAIS ADEQUADO	47

4.2. DISTINÇÃO DE AMOSTRAS DE ETANOL E ÁGUA	51
4.3. DISTINÇÃO DE MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA	55
4.4. DISTINÇÃO DE SOLUÇÕES DE ETANOL E ÁGUA SATURADAS COM CLORETO DE SÓDIO (NaCl).....	58
4.5. COMPARAÇÕES FEITAS COM A LÍNGUA ELETRÔNICA	65
4.6. IDENTIFICAÇÃO DO PERCENTUAL DE ÁGUA EM AMOSTRAS CEGAS	70
V. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA – MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA	73
5.1. COMPARAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA DOS SENSORES	74
5.2. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS.....	77
5.3. MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA DE MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA	80
5.4. EFEITO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES NAS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA PARA ÁGUA E ETANOL.....	83
5.5. EFEITO DA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO NAS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA EM MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA.....	88
5.6. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA EM DIAS E TEMPERATURAS DIFERENTES.....	92
5.7. CONSTANTE DIELETRICA DOS LÍQUIDOS EM ALTA FREQUÊNCIA	98
5.8. CALIBRAÇÃO DO SENSOR de TiO_2 PARA DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ÁGUA EM MISTURAS COM ETANOL NA FREQUÊNCIA DE 1 MHZ.....	102
VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO	106
6.1 – A SATURAÇÃO DAS MISTURAS COM NaCl.....	106
6.2 – INFORMAÇÕES ADICIONAIS	108
6.3 – DIVULGAÇÕES, PUBLICAÇÕES E PERSPECTIVAS.....	110
6.4 – CONCLUSÃO	111
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

I. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são finitos e as reservas mundiais só tendem a diminuir, sem possibilidade de renovação. Além disso, eles são poluidores e causam sérios desequilíbrios no meio ambiente. Por conta disso, a busca de alternativas para substituição desses combustíveis é uma constante. Dentre as alternativas que existem, o uso de biocombustíveis está cada vez mais em voga. Biocombustíveis de origem biológica possuem a capacidade de realizar trabalho e suas conseqüências ao ambiente são menores que a dos combustíveis fósseis.

O tipo mais difundido de biocombustível no Brasil é o etanol proveniente da cana de açúcar e sua principal vantagem é ser menos poluente. Hoje, quando o mundo procura por combustíveis renováveis, o Brasil detém uma situação muito favorável: é exemplo no uso do etanol proveniente da cana-de-açúcar. Por se tratar de um tipo de cultura bem-sucedida no Brasil, especialmente no Centro-Sul, onde as técnicas de plantio e processamento estão muito bem dominadas, ela se tornou a base do projeto de biocombustíveis do país.

Da cana de açúcar se produz o açúcar, o álcool e o bagaço de cana, que pode ser usado como combustível para a geração de energia elétrica (co-geração). Se colocado um marco em 1970, quando a cana ainda era vista apenas como matéria prima para a produção de açúcar, iniciou-se uma estratégia de governo através do programa Pró-Álcool e ela passou a ser também uma fonte de energia: o álcool como combustível e o bagaço para produzir energia elétrica.

Em duas décadas o Brasil poderá estar em condições de produzir etanol suficiente para substituir 10% de toda a gasolina consumida no mundo. A previsão está no minucioso relatório apresentado pelo Núcleo Interdisciplinar de Planejamento Energético (Nipe) da

Unicamp, referente a um estudo feito em parceria com o Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) [1].

Os biocombustíveis, entre eles o etanol, ainda são pouco representativos no mundo, mas a perspectiva é que sua importância cresça com novos avanços na tecnologia de produção e mais investimentos. A avaliação desses fatos pode ser vista na Figura 1.1 (a) e (b), onde se tem, respectivamente, o cenário dos biocombustíveis no Brasil e no mundo e as perspectivas para o futuro [2].

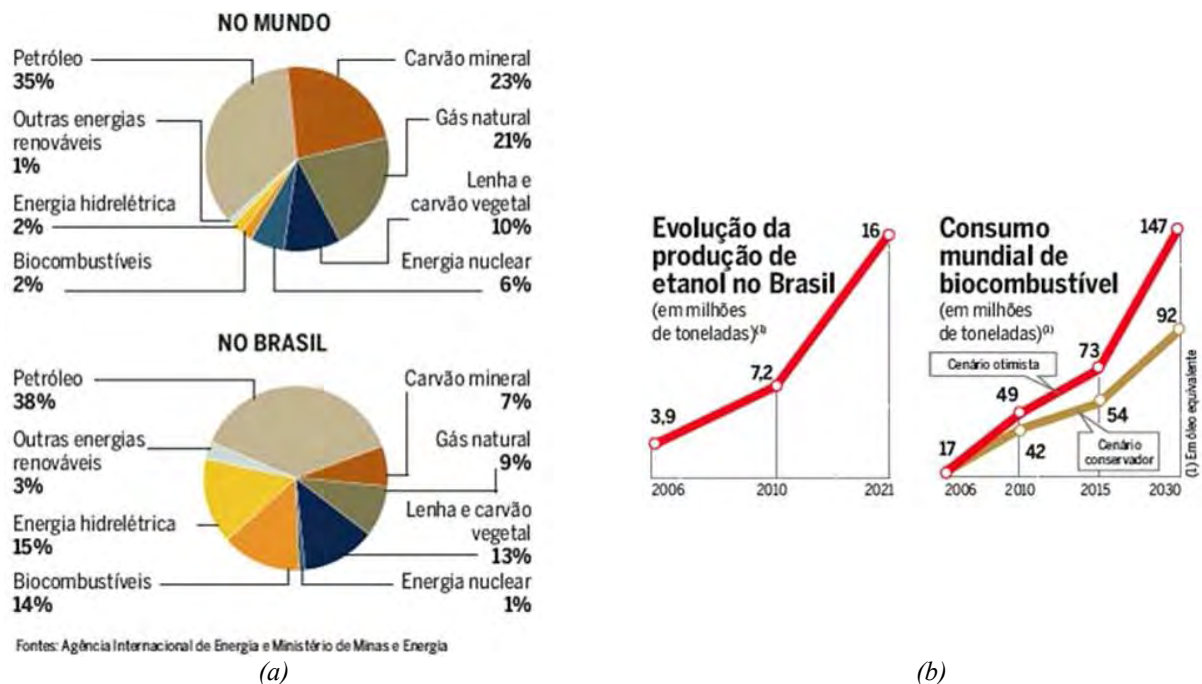


Figura 1.1 – A matriz de energia: (a) participação de cada fonte no total do consumo, (b) perspectivas da produção em milhões de tonelada em óleo equivalente.

Por conta dessas perspectivas em relação ao etanol, há grande interesse no controle de qualidade de combustíveis, especialmente para o etanol produzido em destilarias de cana de açúcar. No desenvolvimento dessa tecnologia, os primeiros trabalhos começaram a aparecer na década de 90 [3], com a utilização de sensores para avaliar a condutividade elétrica de misturas metanol/gasolina. Em 1997 foi proposto um sensor a base de silício em

uma estrutura interdigitada tridimensional, barato e preciso para uso em carros flex [4]. A utilização de óxidos e materiais inorgânicos tem sido explorada no monitoramento de gases emitidos por motores à combustão [5,6,7,8,9] e, recentemente, um sensor foi apresentado para melhorar a dirigibilidade de veículos, reduzindo a emissão de poluentes e melhorando o desempenho do motor em partidas frias [10].

A proposta deste trabalho segue a linha de controle de qualidade aplicada ao etanol, com uma aplicação que não foi explorada até o momento, ou seja, a utilização de uma “*língua eletrônica*”.

Sensores para avaliar sistemas líquidos complexos, com a habilidade de classificá-los em grupos distintos, como é feito pela língua humana, recebem a denominação de “*línguas eletrônicas*”. Esses dispositivos oferecem algumas vantagens frente aos métodos convencionais de análise em líquidos, por exemplo, a classificação de amostras de maneira rápida, eficiente e mais barata que os métodos convencionais, além da facilidade de interpretação dos resultados, o que tem gerado forte interesse das indústrias no nesse tipo de tecnologia. Há um potencial de aplicações como o monitoramento contínuo no controle de qualidade de produtos, a detecção de analitos em concentrações muito abaixo do limite de percepção biológico, detecção de poluentes em água (aplicações ambientais), entre outras.

A “*língua eletrônica*” estabelece identidades baseadas no conceito de seletividade global, visto que os sensores não possuem afinidade química específica com nenhum dos elementos que compõe o líquido, fornecendo então um padrão global que identifica o sistema líquido em análise. É utilizado um conjunto de unidades sensoriais que gera um padrão de resposta que está intimamente associado às características ou as qualidades da amostra analisada. O princípio de detecção utilizado é a potenciometria [11, 12, 13, 14,] ou a voltametria cíclica [15, 16, 17, 18]. Mais recentemente, outro tipo de “*língua eletrônica*” foi desenvolvido no Brasil [19, 20, 21]. Ela é baseada em materiais poliméricos utilizando como

método de medidas a espectroscopia de impedância elétrica. No presente trabalho é esse último tipo de “*língua*” que será desenvolvida, entretanto, com o uso de óxidos e um polímero.

Os sensores do tipo “*língua eletrônica*” têm um enorme potencial de se tornarem uma ferramenta muito útil na avaliação da qualidade do etanol, visto que o maior problema no controle de sua qualidade são as adulterações provenientes do acréscimo indevido de água a ele. Então, uma “*língua eletrônica*” capaz de analisar misturas de etanol e água e identificar de maneira rápida o percentual de água na mistura e a sua qualidade, pode ser de grande valia.

Nesse sentido, os objetivos principais desse trabalho são:

- a) investigação de materiais que sejam resistentes ao etanol, visto que este tipo de desenvolvimento requer, principalmente, filmes ultrafinos (possivelmente os óxidos e polímeros) que não sejam atacados pelo etanol.
- b) desenvolvimento de sensores para determinar a porcentagem de água no etanol hidratado.
- c) desenvolvimento de uma “*língua eletrônica*” específica para avaliação do teor de água em misturas com o etanol.

II. CONCEITOS BÁSICOS

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos envolvidos no desenvolvimento deste trabalho. Nas seções 2.1 e 2.2 são apresentadas as técnicas de confecção de filmes finos de óxido de titânio e quitosana. Na seção 2.3 são apresentadas as técnicas de caracterização ótica de UV-VIS, de microscopia ótica e de varredura por força atômica (AFM). Na seção 2.4 são mostrados os princípios da técnica de espectroscopia de impedância. Nas seções 2.5 e 2.6 são mostrados os fundamentos sobre a língua eletrônica e sobre a análise de dados experimentais pelo método estatístico de componentes principais (PCA). Na seção 2.7 têm-se uma abordagem sobre o uso do etanol como biocombustível e suas adulterações mais comuns. Finaliza-se o capítulo com as seções 2.8, 2.9 e 2.10, onde se faz, respectivamente, um breve comentário sobre sistemas azeotrópicos, o processo de hidratação e a formação da dupla camada elétrica.

2.1 - FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO

2.1.1 - Óxido de Titânio

O óxido de titânio é um material encontrado em uma grande variedade de produtos, tais como, plásticos, papéis, gêneros alimentícios, cosméticos e produtos farmacêuticos [22]. Além disso, devido às suas propriedades químicas, mecânicas e ópticas, ele têm sido usado em sensores de gás, filmes ópticos, guias de onda, células fotovoltaicas e células solares, sendo também um candidato promissor para materiais dielétricos e capacitores

ultrafinos, devido à sua alta constante dielétrica [23]. É um sólido cristalino estável, anfótero e polimorfo, existindo em três formas cristalinas fundamentais: rutilo, anatase e bruquita [24],

Figura 2.1.

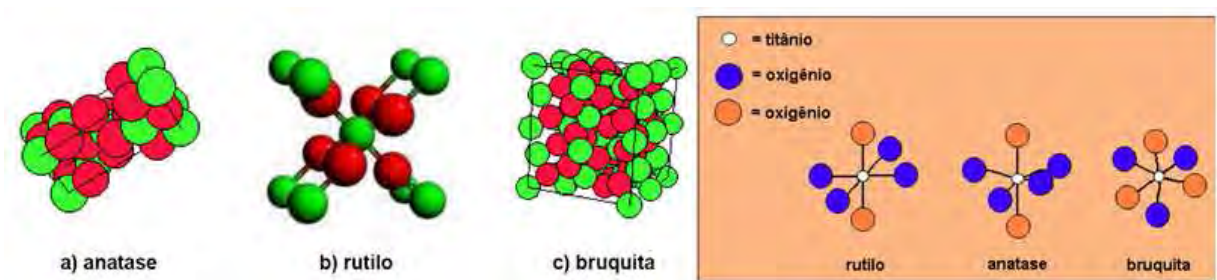


Figura 2.1 – Estruturas cristalográficas do óxido de titânio em suas diferentes formas.

Entre as três formas cristalográficas do TiO_2 , o rutilo é a fase termodinamicamente estável e tem sido largamente aplicada nas áreas de tintas, cosméticos, suporte em catálises e fotocatalise. A forma anatase é favorecida no campo da fotoeletroquímica e das células solares, possui dureza superior à do vidro e índice de refração elevado. As propriedades funcionais do TiO_2 estão diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina [25]. A transformação de anatase em rutilo ocorre próxima à temperatura de 600°C , enquanto a transformação de bruquita para rutilo ocorre acima de 800°C . Concentração de impurezas, tamanho de cristalito, tamanho de partícula e área de superfície tem efeito pronunciado nessas transformações [26].

2.1.2 – O Processo Sol-Gel

Na literatura são descritos vários métodos para a obtenção de óxidos de titânio, sendo que a síntese pelo processo sol-gel é amplamente usada, obtendo-se óxidos com

partículas em escala nanométrica com excelente homogeneidade química. Também a possibilidade de obtenção de estruturas metaestáveis a baixa temperatura de reação, levando a materiais com extrema pureza, é mais um ponto a favor do método. Além disso, de acordo com as condições de síntese empregadas, pode-se obter o TiO_2 nas diferentes estruturas cristalinas e com diferentes morfologias e tamanhos de partículas [27,28,29], sendo um dos métodos mais versáteis para a preparação de filmes finos, apresentando muitas vantagens como baixo custo, especialmente para produção em larga escala, equipamentos simples e a possibilidade de controlar as propriedades do filme através de alterações na composição da solução (mudança na microestrutura do filme e introdução de dopantes) [30].

O interesse pelo método começou por volta de 1800 e chegou ao auge após a Segunda Guerra Mundial, com a sua utilização para a produção de pastilhas nucleares, com o objetivo de se eliminar ao máximo os espaços vazios dentro dos materiais [31].

O método sol-gel é um processo que envolve a hidrólise e a policondensação de um precursor e conseqüentemente a formação do gel, o qual resulta na cristalização de uma estrutura depois do tratamento térmico. As principais reações envolvidas no método são: reação de hidrólise, reações de condensação e reação de poli-condensação [32]. O esquema geral de obtenção de um filme fino a partir do processo de sol-gel é mostrado na Figura 2.2(a) e, na Figura 2.2(b), descrevem-se as reações químicas envolvidas.

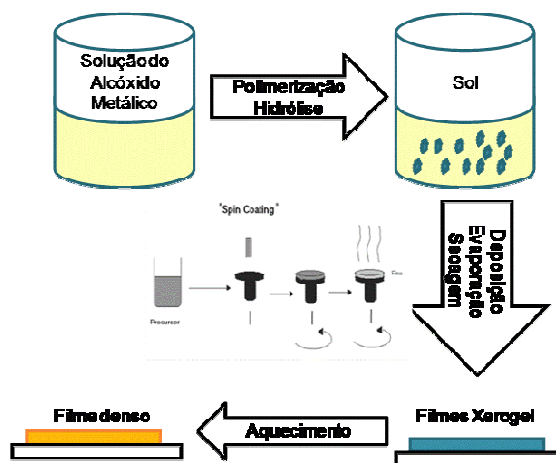
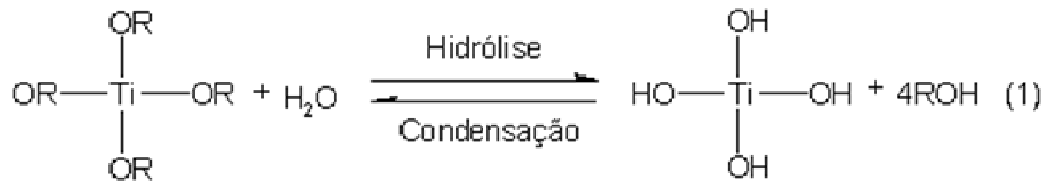
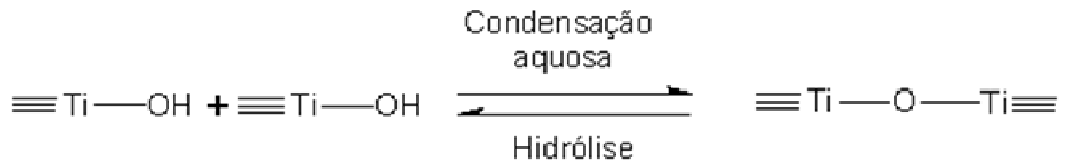


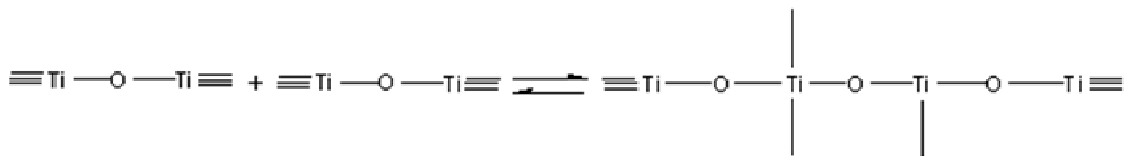
Figura 2.2(a)- Esquema geral do processo sol-gel



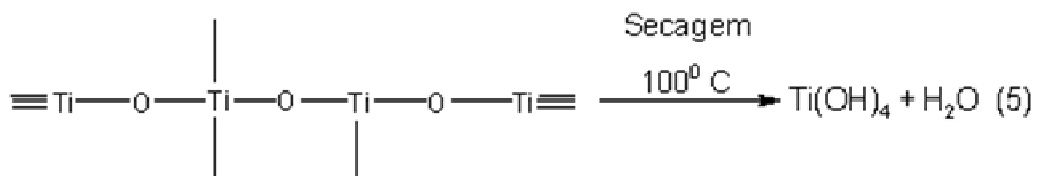
(Reação de hidrólise do alcóxi-precursor de titânio)



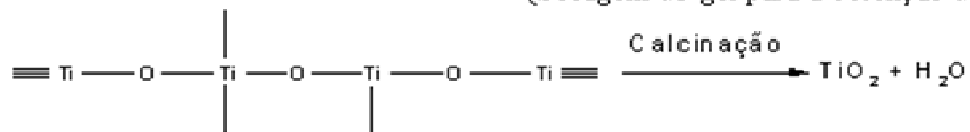
(Reações de condensação do alcóxi-precursor de titânio)



(Reações de poli-condensação do alcóxi-precursor de titânio)



(Secagem do gel para a obtenção do xerogel.)



(Calcinação do gel ou do xerogel)

Figura 2.2 – (b) e reações químicas envolvidas no processo sol-gel.

Geralmente os precursores utilizados neste processo são o n-butóxido de titânio(IV) e o isopropóxido de titânio(IV). Antes do término das reações de hidrólise,

iniciam-se as reações de condensação, que levam a formação de ligações Ti-O-Ti, com a liberação basicamente de moléculas de água. Tanto as reações de hidrólise como condensação formam núcleos de partículas primárias (sol) que irão se desenvolver em agregados de partículas (gel). A reação de policondensação dá origem à formação de uma rede de múltiplas ligações Ti-O-Ti com condensação cruzada. As relações estequiométricas dos reagentes, a temperatura, o pH e a homogeneização influenciam significativamente todo o processo até este estágio.

Após a formação do gel, devido a sua estrutura porosa tri-dimensional, muitos subprodutos das reações anteriores são adsorvidos nos poros internos. A remoção dos produtos mais voláteis resulta em um óxido ainda hidratado e contendo muitas impurezas, conhecido como xerogel. Esta etapa deve ser controlada para que não haja cristalização do material e perda da porosidade, para não comprometer a sua morfologia. Na calcinação do óxido hidratado, os resíduos orgânicos não voláteis e a água da estrutura polimérica são removidos originando o óxido. É importante a utilização de rampas de aquecimentos adequadas e um patamar intermediário de temperatura para que a cristalização da fase TiO₂ somente tenha início após a completa remoção dos subprodutos. O patamar intermediário, geralmente entre 200 a 250°C, provoca a formação de um óxido amorfo que será cristalizado em temperatura superior. A temperatura de calcinação e o controle da atmosfera são fatores que afetam a relação das fases e a morfologia do material.

2.1.3 – A técnica de *spin-coating*

Quando se utilizam métodos de síntese por via química ou soluções [33], os métodos mais utilizados para a preparação de filmes são os processos de recobrimento por rotação e por deposição.

No método por rotação (*spin-coating*) é necessária a utilização de substratos planos. O espalhamento da solução se dá pela força centrífuga, com controle da velocidade de rotação e do tempo de espalhamento. O aparelho usado chama-se “spin coater” ou “spinner”[34]. As vantagens desse método são as de utilizar quantidades reduzidas de reagentes, um custo operacional baixo, além de permitir grande reprodutibilidade na preparação dos filmes. Entretanto, a reprodutibilidade é afetada por variações sutis nos parâmetros que definem o processo de rotação, como, por exemplo, a velocidade e a aceleração de rotação, podendo resultar em variações drásticas no filme depositado, principalmente em sua espessura e uniformidade de deposição, o que se torna uma desvantagem do método.

O método de *spin-coating* está esquematizado na Figura 2.3. O substrato é fixado no suporte apropriado do aparelho e a solução precursora é gotejada sobre ele; o conjunto (suporte-substrato) entra movimento de rotação e há o espalhamento da solução sobre o substrato, formando o filme fino. A evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição permite acelerar os processos de hidrólise e de condensação iniciados com o contato com a umidade do ar ambiente.

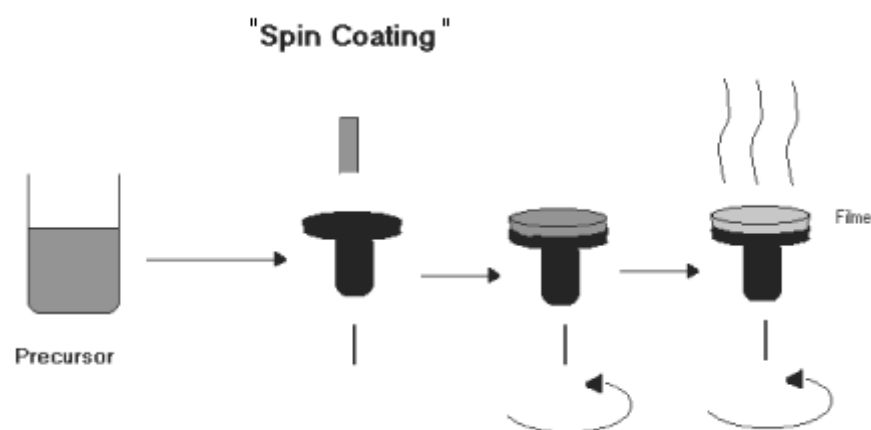


Figura 2.3 – Diagrama esquemático do método spin coating.

2.2. FILMES FINOS QUITOSANA

2.2.1 – Quitosana

A quitina, denominação usual para o polímero β -D-(1 \rightarrow 4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina), que é o precursor direto da quitosana, foi descoberta em cogumelos pelo professor francês Henri Braconnot, em 1811, recebendo então a denominação inicial de fungina. O nome quitina foi dado por Odier, em 1823, quando esta foi isolada de insetos. Somente em 1843, Payen descobriu que a quitina continha nitrogênio em sua estrutura. A estrutura da quitina é semelhante à fibra vegetal denominada celulose.

A quitosana é um polissacarídeo amino, derivado do processo de desacetilação da quitina (remoção dos grupos acetil presentes nas cadeias). Está presente na maior parte dos exoesqueletos dos insetos, crustáceos e parede celular de fungos [35, 36]. É um produto natural, de baixo custo, renovável e biodegradável, de grande importância econômica e ambiental, pois as carapaças de crustáceos são resíduos abundantes e rejeitados pela indústria pesqueira, que em muitos casos as consideram como lixo poluente. O aproveitamento desses resíduos para a produção de quitosana reduz o impacto ambiental causado pelo seu acúmulo nos locais onde é gerado ou estocado, proporcionando mais uma fonte de renda [37].

No estado sólido, a quitosana é um polímero semicristalino. Sua morfologia tem sido muito investigada e muitos polimorfismos são mencionados na literatura [38]. Na difração de raios X da quitosana é observada uma célula unitária ortorrômbica com parâmetros $a = 0,807$, $b = 0,844$ e $c = 1,034$. A célula unitária contém duas cadeias antiparalelas de quitosana e nenhuma molécula de água. A influência das condições de processamento na cristalinidade tem sido estudada [39,40]. A Figura 2.4 ilustra o esquema de uma célula ortorrômbica e a célula unitária ortorrômbica da quitosana nas três projeções.

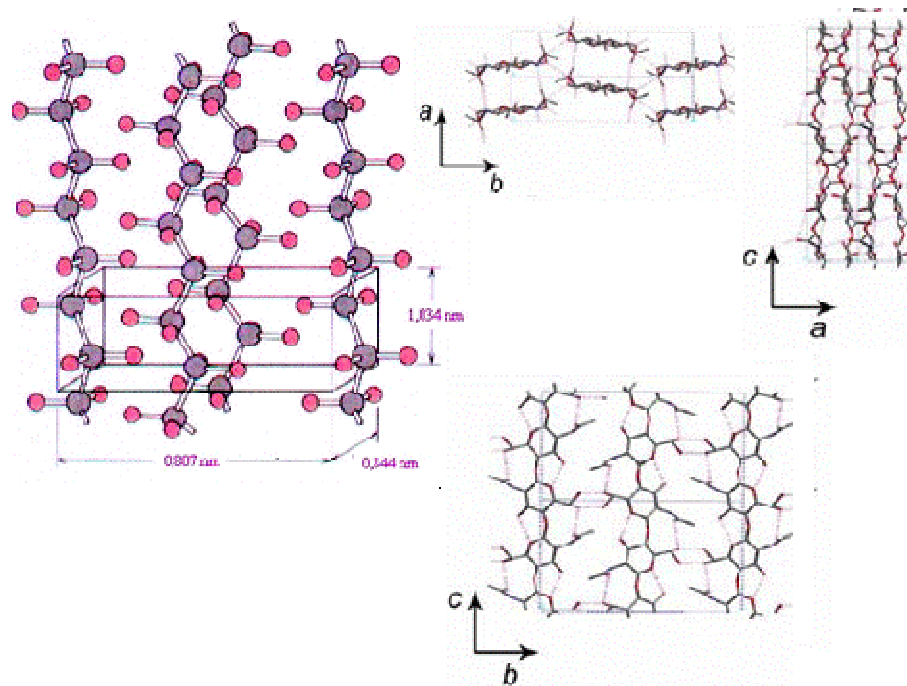


Figura 2.4- Esquema de uma célula unitária ortorrômbica e nas três projeções para a quitosana.

Devido à alta densidade de cargas positivas do polímero, a quitosana atrai e se liga aos lipídeos (moléculas de gordura de natureza negativa) como uma “esponja”. Dependendo das condições do meio em que a quitosana se encontra e do seu grau de desacetilação (porcentagem de grupos amino presentes no biopolímero), ela pode adsorver (reter) de 4 a 5 vezes o seu peso em gordura [41].

A alta desacetilação tem sido explorada para investigar métodos de caracterização da quitosana [42]. As propriedades da quitosana não dependem apenas do seu grau de desacetilação, mas também da distribuição média dos grupos acetil ao longo da cadeia principal, além do seu peso molecular [43, 44]. A desacetilação é feita normalmente no estado sólido e promove a obtenção de uma estrutura irregular, devido à natureza semicristalina do polímero inicial.

Para formação de filmes finos a partir de soluções de quitosana, a sua solubilidade é normalmente investigada dissolvendo-a em ácido acético (1% ou 0,1 M/L). De

fato, a solubilidade é um parâmetro difícil de ser controlado e está relacionada diretamente com a desacetilação, a concentração iônica, pH, natureza do ácido usado para a protonação e a distribuição dos grupos acetil ao longo da cadeia, bem como, das condições de extração e secagem do polissacarídeo [45].

2.2.2 – Filmes Automontados

Inicialmente proposto por Iler [46] em 1966, o método de preparação de filmes automontados baseava-se na adsorção alternada de partículas coloidais com cargas eletrostáticas opostas. Isso permite a confecção de multicamadas. Sagiv e colaboradores [47] prepararam outros tipos de filmes vinte anos depois e propuseram um mecanismo baseado em interações químicas (geralmente ligações covalentes) entre as camadas depositadas para explicar a formação de filmes multicamadas utilizando o termo *self-assembly*. Esse método, porém, é limitado, pois requer a síntese de moléculas com funcionalidades específicas a serem utilizadas na construção das camadas. Já na década de 90, Decher e colaboradores [48] basearam-se na técnica de Iler, porém, empregando moléculas contendo grupos iônicos, como compostos anfífilicos e polieletrólitos para a preparação dos filmes. Por esta razão, quando este é o caso, atualmente adota-se o termo ELBL (*electrostatic layer by layer*) [49].

O esquema de preparação de um filme automontado é mostrado na Figura 2.5. Consiste basicamente na imersão de um substrato hidrofílicizado em uma solução catiônica por um intervalo de tempo, posteriormente ele é levado a uma solução de lavagem para retirar o excesso de material adsorvido e finalmente seco em fluxo de ar comprimido ou de N₂. Repetindo-se o procedimento para a solução aniônica, forma-se a bicamada e a repetição desse processo em soluções catiônicas e aniônicas alternadamente possibilitam a formação das multicamadas.

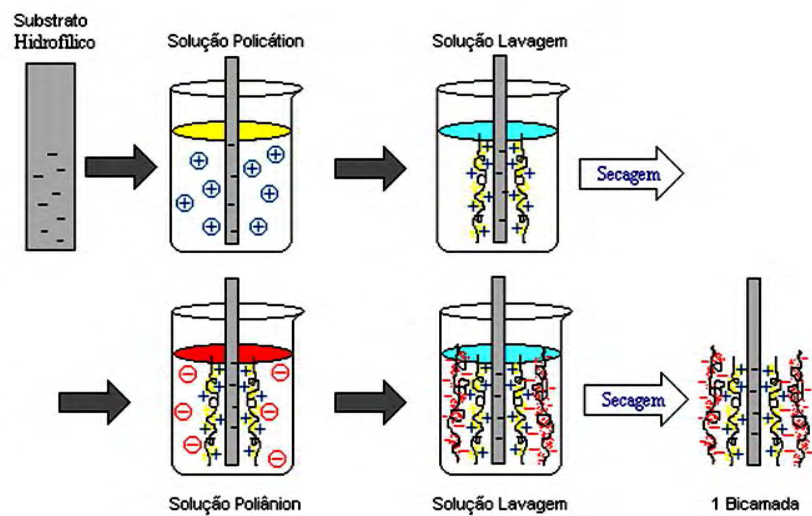


Figura 2.5 – Esquema de preparação de um filme automontado.

A simplicidade para a formação das multicamadas, o fato de o substrato poder ter qualquer geometria e o solvente comumente empregado ser a água, torna a técnica de automontagem muito vantajosa.

Do ponto de vista do mecanismo envolvido na adsorção das camadas poliméricas em filmes automontados, podemos classificá-lo em quatro tipos diferentes [50]:

1) Filmes produzidos a partir de polieletrólitos altamente carregados, com camadas extremamente finas, ou seja, com dimensões moleculares devido ao alto grau de repulsão entre as cargas presentes nos polímeros. Neste tipo de filmes, que são os mais comuns, o mecanismo de adsorção é puramente iônico, porém o crescimento do filme é autolimitado, pois a adsorção termina quando se estabelece um equilíbrio entre as forças iônicas.

2) Filmes obtidos a partir de polieletrólitos parcialmente carregados, em que cada camada pode ter espessura que pode ser obtida com a variação de até uma ordem de grandeza. Isto é conseguido variando-se o pH das soluções de polieletrólitos fracos. Nesse caso o mecanismo de adsorção continua sendo principalmente iônico.

3) Filmes adsorvidos somente através de ligações secundárias como pontes de hidrogênio ou interações hidrofóbicas ou em conjunto com interações eletrostáticas. Neste caso a espessura média de cada camada depende de vários fatores experimentais e a adsorção não autolimitada pode ocorrer.

4) Filmes automontados produzidos através de interações muito específicas. Neste caso, os materiais de partida são funcionalizados e depois adsorvidos alternadamente, mesmo apresentando cargas de mesmo sinal.

2.3. UV-VIS, MICROSCOPIA ÓTICA E DE FORÇA ATÔMICA

Espectrofotometria na região UV-VIS do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função da robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações [51]. É fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se: $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$, onde (A) é a absorvância, (I_0) é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e (I) é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo c é a concentração da espécie absorvente e (b) é a distância percorrida pelo feixe através da amostra [52].

A Figura 2.6 ilustra o princípio de funcionamento da técnica de espectroscopia de absorção no UV-VIS. O aparelho utilizado para consecução da técnica denomina-se espectrofotômetro.

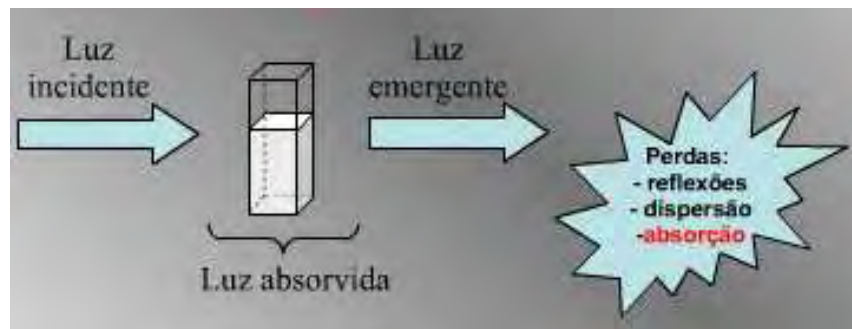


Figura 2.6 - Princípio de funcionamento da técnica de espectroscopia UV-VIS.

Microscópios ópticos são aparelhos nos quais as lentes são associadas de tal forma que se consiga reproduzir para o olho humano uma imagem aumentada e detalhada de objetos [53]. O microscópio ótico é assim chamado devido sua fonte luminosa que é uma luz branca oriunda de um filamento de tungstênio [54].

Esse tipo de microscopia é bastante difundido e conhecido, sendo que sua evolução foi mais devido à introdução de periféricos auxiliares e recursos computacionais, que tornam a técnica mais poderosa para a análise de imagens, apesar do poder de aumento do microscópio ser limitado.

A microscopia de força atômica (AFM - “atomic force microscopy”) tem sido utilizada largamente devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram passíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura, além de ser um método não destrutivo [55]. Por conseguir obter imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido) se tornou um dos equipamentos mais importantes para estudo de materiais em micro e nano escalas.

O aparelho para medidas de AFM consiste de uma haste flexível (*cantilever*) em cuja parte inferior é acrescida uma ponta com dimensão micrométrica, como esquematizado na Figura 2.7. Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem, é utilizado um sistema de posicionamento que utiliza cerâmicas piezoelétricas, capazes de realizar

movimentos nas três direções (xyz), com precisão de angstroms (Å). Durante a varredura é utilizado um feixe de luz de laser que incide sobre a haste e, refletindo em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle. Este corrige a posição da haste de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem.

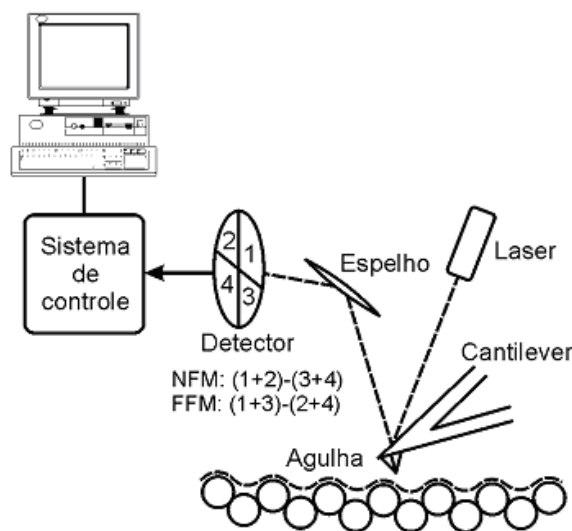


Figura 2.7 - Diagrama de funcionamento do microscópio de varredura de força atômica.

Durante a varredura, entre a haste e a amostra, podem atuar forças de atração ou repulsão, que variam em função da distância entre elas. Forças de atração podem ter origem tanto em fatores físicos, como a capilaridade, ou químicos, como a afinidade. A força de repulsão se deve a interação coulombiana. A Figura 2.8 apresenta um esquema das forças envolvidas no AFM em algumas de suas diferentes formas de varredura. Para operar no modo de contato a varredura ocorre com a agulha se movendo próxima à superfície da amostra. A imagem obtida na AFM é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha da haste [56] e um exemplo de uma imagem é mostrado na Figura 2.9.

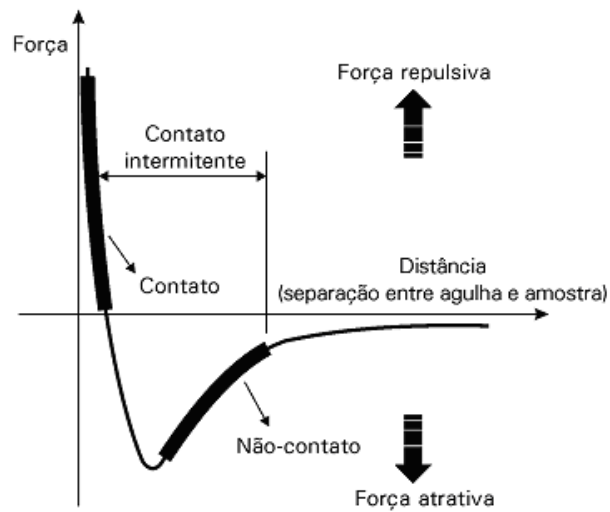


Figura 2.8 - Força entre amostra e agulha em função da distância, caracterizando os diferentes modos de trabalho do microscópio de força atômica.

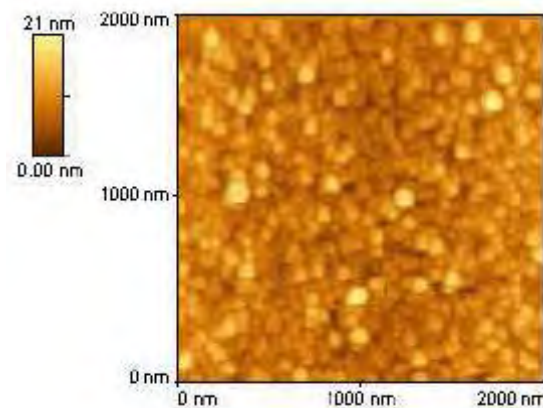


Figura 2.9 - Exemplo de uma imagem de AFM

2.4. IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

O conceito de impedância elétrica, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendeu-se para o estudo de inúmeros processos nos quais existe uma relação entre a corrente elétrica e o potencial elétrico (tensão elétrica) aplicado ao sistema. Assim, a partir das medidas de impedância é possível avaliar processos como transporte de carga (incluindo estimativa de

velocidade de transferência), condutividade de filmes, capacitância redox e dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros.

As correntes e tensões elétricas na maioria dos circuitos elétricos não são estacionárias, possuindo uma variação com o tempo, sendo a variação periódica senoidal a forma mais comumente encontrada. A impedância elétrica representa a dificuldade que a corrente elétrica encontra ao percorrer um circuito elétrico não estacionário e pode ser representada por uma grandeza complexa, pois seu valor depende da fase entre a corrente e a tensão e da amplitude dos dois sinais.

A impedância elétrica, Z , é definida pela razão $Z = v/i$, entre a tensão elétrica alternada, v , e a corrente elétrica alternada, i , através de um circuito. No plano complexo uma tensão alternada é representada por $v = v_0 \exp(j\omega t)$ e a corrente elétrica por $i = i_0 \exp(j\omega t + j\phi)$. A impedância complexa, portanto, é definida como:

$$Z = \frac{v}{i} = \frac{v_0 \exp(j\omega t)}{i_0 \exp(j\omega t + j\phi)} = Z_0 \cos \phi + j \sin \phi$$

Onde v_0 é a amplitude da tensão, ω é a frequência angular do sinal e i_0 é a amplitude da corrente, que pode ou não estar defasada da tensão de um ângulo ϕ . Sendo Z uma grandeza vetorial complexa, pode ser representada por um número complexo $Z = Z' + j Z''$, onde Z' é a parte real, e Z'' a parte imaginária.

A técnica de espectroscopia de impedância consiste em se medir a resposta elétrica (impedância elétrica) de um sistema devido à aplicação de um campo elétrico oscilante no tempo (tensão elétrica alternada). A resposta obtida pode ser expressa também em grandezas derivadas a partir da impedância. Por exemplo, quando se estudam amostras

dielétricas sob tensão alternada descrevem-se os resultados através da capacitância elétrica complexa.

A capacitância complexa de uma amostra é definida como: $C^* = C' - j C''$. A corrente elétrica é dada por $i = \frac{v}{Z} = C^* \frac{dv}{dt}$ e usando-se a equação: $Z = Z' + j Z''$, tem-se que a parte real e imaginária da capacitância são dadas por:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right)$$

2.5. LÍNGUA ELETRÔNICA

O nome “língua eletrônica” é definido em analogia a língua humana (sistema gustativo) e refere-se a um conjunto de unidades sensoriais que atuam em sistemas líquidos, de modo a identificar os diferentes tipos de sabores, a presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água, a qualidade de cafés, bebidas, etc. O sensoriamento teve seu desenvolvimento baseado em técnicas potenciométricas e o primeiro sensor potenciométrico foi sugerido por Haber e Klemensiewicz, em 1909. Uma boa revisão sobre “línguas eletrônicas” foi feita por VLASOV, *et al.* Neste artigo os autores apresentaram um breve histórico e revisão sobre a pesquisa e seu desenvolvimento [57].

Em 1990, pesquisadores introduziram o primeiro sistema de multisensores para análise de líquidos baseada num sensor não específico, referido por diversos autores como

“língua eletrônica”. Este conjunto sensorial “separava” as amostras com diferentes sabores de forma similar ao sistema humano [58, 59].

Na proposta deste trabalho, a “língua eletrônica” constitui-se de um conjunto sensorial formado a partir de microeletrodos de ouro (capacitores interdigitados) cobertos por filmes finos de materiais. Quando o conjunto sensorial é mergulhado no recipiente que contém a amostra líquida em análise, as moléculas da substância alteram a resposta elétrica dos sensores. Essas informações podem ser analisadas por vários métodos e mostradas de forma a fazer a diferenciação daquilo que foi medido. Uma das alternativas para a análise das informações é o PCA – análise das componentes principais, um método estatístico que agrupa por semelhanças um grande número de medidas dispersas.

2.6. ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A análise das componentes principais, PCA (do inglês “*Principal Component Analysis*”), é uma técnica de análise estatística que transforma um vetor aleatório $x \in R^m$ em outro vetor $y \in R^n$, onde $n \leq m$, projetando o vetor original nas direções ortogonais de maior variância, que são chamadas de componentes principais. Essas componentes são individualmente responsáveis pela variância dos dados contidos no vetor original x , e neste sentido, representam-nas de forma mais clara. Geralmente grande parte da variância dos dados é explicada por um número reduzido dessas componentes, sendo possível descartar as restantes sem perda significativa da informação. De fato, a PCA é uma técnica ótima de redução linear de dimensão, relativa ao erro quadrático médio [60].

Neste trabalho, a PCA correlaciona os dados coletados pelos sensores indicando se determinada amostra analisada é semelhante ou não à outra, qual é a variável que contribui mais para essa diferenciação e se as variáveis estão correlacionadas ou são independentes

umas das outras. Ela gera um novo conjunto de variáveis, através da combinação linear das variáveis iniciais, que mais contribuem para tornar as amostras diferentes umas das outras. [61].

A PCA indica se determinada amostra é semelhante ou não à outra através de um gráfico (“score plot”), que proporciona melhor visualização dos resultados. Padrões de semelhança ou de diferença entre os dados originais são estabelecidas nesse gráfico através da proximidade ou distanciamento entre os seus pontos. A importância de cada eixo em um gráfico PCA é expressa em termos de sua respectiva variância, indicando quanta informação é extraída por cada componente principal dos dados originais. Geralmente, 70% da variância estão contidas nas duas primeiras componentes principais.

2.7. ETANOL COMBUSTÍVEL E ADULTERAÇÕES

O etanol ou álcool etílico é composto por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e uma hidroxila (OH), de fórmula química C_2H_5OH , possui aparência incolor é solúvel em água, acetona e éter. A Figura 2.10 mostra a estrutura química do etanol.

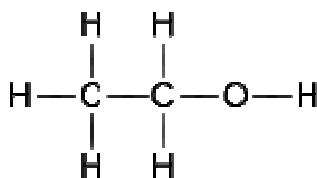


Figura 2.10 - Fórmula estrutural do etanol

No Brasil, a cana-de-açúcar é a matéria prima mais usada para obter os açúcares que pelo processo de fermentação e destilação dão origem ao etanol. Entretanto, ele pode ser obtido através da fermentação de outros cereais.

O etanol etílico é encontrado em todas as bebidas alcoólicas, assim como no álcool combustível em sua forma hidratada e na gasolina na forma anidra, usado como um aditivo para aumentar sua octanagem [62].

Embora a destilação fosse um processo conhecido de muitos povos da antiguidade, desconhece-se quem primeiro produziu o etanol; o fato é que durante muitos séculos este era produzido por alquimistas e religiosos. Apenas no século XV os comerciantes também passaram a fabricá-lo. Os holandeses foram os responsáveis não somente pela sua produção, mas também por sua venda, difusão e diversificação de seus distintos usos. A expressiva ampliação do uso ocorreu somente a partir do século XX; inclusive na composição de materiais plásticos, celulóide, tinturas, seda artificial, verniz, extratos alcalóides, inseticidas e sabões [63].

O Brasil, desde a década de 1920, já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis, tal como o etanol de cana-de-açúcar. As decisões políticas e econômicas envolvendo investimentos adicionais do uso da cana-de-açúcar para produzir etanol, em adição ao açúcar, foram tomadas pelo Governo Federal com o programa PROÁLCOOL, implementado em escala comercial no início dos anos 80. A medida que garantiu a efetiva produção de etanol até os dias de hoje, a despeito da desaceleração do PROÁLCOOL nos anos 90, foi a mistura do etanol anidro carburante na gasolina, o que compensou a queda no consumo do etanol hidratado [64, 65, 66]. Na consolidação do uso do etanol carburante em nosso mercado interno, têm sido realizados maciços investimentos do setor privado em atualização tecnológica tanto nos processos de produção canavieira quanto na fabricação do etanol, ocasionando acentuado aumento na eficiência da indústria sucro-alcooleira [67].

São produzidos dois tipos de etanol para serem utilizados como combustíveis nos veículos. De acordo com a Resolução ANP n.º 36, de 06 de dezembro de 2005, eles são classificados como: “I – Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)” e “II – Álcool Etílico

Hidratado Combustível (AEHC)”. O etanol anidro não pode ser usado diretamente como combustível nos veículos, sendo produzido apenas para ser adicionado à gasolina. O etanol hidratado é o utilizado diretamente nos veículos movidos a etanol ou bicomcombustíveis. As especificações do etanol anidro e do etanol hidratado constam do Regulamento Técnico n.º 7/2005, anexo à Resolução ANP n.º 36, de 06/12/2005.

Uma das principais fraudes envolvendo esse tipo combustível é a venda de etanol anidro com a adição irregular de água (o chamado “álcool molhado”), como se fosse etanol hidratado. Por conta das diferenças tributárias entre os tipos de etanol, faz-se a aquisição de etanol anidro, sem tributos, adiciona-se água de forma indiscriminada, para se obter um “falso” etanol hidratado e vende-se com prejuízos ao fisco, em face de sonegação de tributos, bem como com prejuízos aos consumidores, uma vez que tal produto causa danos aos veículos. Outra adulteração freqüente é a adição indevida de mais água ao etanol hidratado (que contém normalmente entre 6,2 e 7,4 % de água) visando ao aumento do volume.

Entretanto, os casos citados acima são casos de adulteração grosseira. Métodos mais engenhosos (pequeníssimos acréscimos de água em grandes volumes de combustível, adição de impurezas com finalidade de mascarar, etc.) têm dificultado a identificação das fraudes pelos métodos tradicionais que hoje são utilizados, como densímetros e condutivímetros. O desenvolvimento de sensores mais específicos e mais sensíveis do que os atuais tornam-se imprescindíveis para que a qualidade do etanol produzido esteja de acordo com os padrões estabelecidos pelas leis vigentes [68].

Diante disso, qualquer iniciativa nos sentido de ajudar o país a assegurar a qualidade do etanol bem como concretizá-lo como uma plataforma econômica e ambientalmente correta, é bem vinda. O uso de instrumentos que possam monitorar todo esse processo em termos da qualidade do etanol produzido no país se faz vital. Por isso, acredita-se ser o trabalho apresentado aqui, mais uma contribuição nesse processo.

2.8. SISTEMAS AZEOTRÓPICOS

Existem muitas soluções que, devido à existência de forças de atração e de repulsão entre as moléculas de seus componentes, fogem do comportamento ideal e não seguem a Lei de Raoult [69]. Elas formam as misturas azeotrópicas, cuja característica é apresentar ponto de ebulição constante, que se justifica pela composição do vapor ser igual à do líquido. As misturas cujos componentes possuem pontos de ebulição próximos são mais prováveis de exibirem o azeotropismo.

As misturas azeotrópicas podem ser homogêneas ou heterogêneas. No caso das homogêneas, ela possui apenas uma fase líquida em equilíbrio com a fase vapor. Enquanto que nas heterogêneas, há mais de uma líquida em equilíbrio com a fase vapor (sendo sempre um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição).

Com relação ao número de componentes, ainda se conhece pouco a respeito de azeótropos multicomponentes, sendo que a maioria das investigações é restrita a misturas binárias ou ternárias. De acordo com a Regra de Fases, uma mistura binária a pressão constante pode possuir no máximo duas fases líquidas em equilíbrio com a fase vapor, enquanto que uma mistura ternária pode possuir até três fases líquidas em equilíbrio com a fase vapor [70].

É interessante conceituar que, uma mistura azeotrópica, por definição, não pode ser separada em seus componentes puros pelo processo de destilação convencional, pois a presença do azeótropo oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura, sendo necessários métodos modificados para se obter essa separação. A mistura etanol-água, por exemplo, apresenta um azeótropo homogêneo de mínimo de temperatura e ebulição, sendo que um dos problemas que se enfrenta nas destilarias é a dificuldade de se

conseguir o etanol totalmente isento de água por conta dessa dificuldade em separar misturas azeotrópicas.

2.9. O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

A molécula de água, isolada em equilíbrio geométrico, apresenta uma forma angular de $104^{\circ} 27'$, como esquematizado na Figura 2.11.

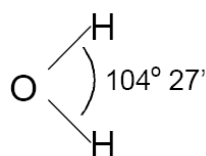


Figura 2.11 – Configuração geométrica de uma molécula de água

A água é uma substância polar por conta da distribuição espacial de cargas elétricas de seus átomos, pois forma-se um pólo positivo relacionado aos dois átomos de hidrogênio e um pólo negativo relacionado ao átomo de oxigênio (dipolo elétrico). Essa polaridade da molécula de água está associada às suas propriedades físico-químicas, tais como o ponto de fusão (PF), ponto de ebulição (PE) e a capacidade de dissolver sólidos iônicos. Ela também tende a formar ligações de hidrogênio, preferindo fazer ligações de hidrogênio consigo mesma. Falhando esta possibilidade, o próximo que pode acontecer é formar ligações de hidrogênio com outras moléculas hidroxílicas. Onde mesmo a segunda alternativa falha ou é impossível, moléculas de água irão fazer uma reorganização na orientação que torne possível a manutenção de uma rede de ligação de hidrogênio tridimensional de água, com a formação concomitante de gaiolas ou jaulas (cavidades). Esta configuração é capaz de acomodar moléculas hóspedes não polares, mas leva a uma redução nos graus de liberdade –

espacial, de orientação e dinâmica – das moléculas de água vizinhas. Em outras palavras, água se torna de uma maneira configurada mais confinada. Este efeito é chamado atualmente de hidratação hidrofóbica.

No caso das moléculas de água, acontece a ligação quando duas moléculas de água se aproximam e ocorre uma interação entre as mesmas devido às interações eletrostáticas entre as cargas. As regiões positivas em uma molécula de água atraem as regiões negativas em outras moléculas de água e um átomo de hidrogênio é compartilhado por dois outros átomos. O doador é o átomo ao qual o hidrogênio está ligado mais fortemente. O receptor (tendo uma carga negativa parcial) é o átomo que atrai o átomo de hidrogênio (Figura 2.12).

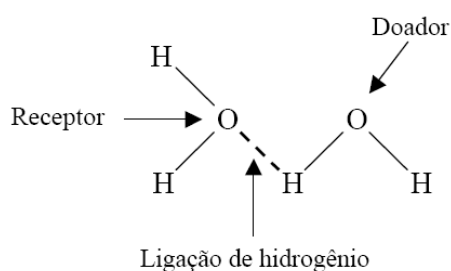


Figura 2.12 – Esquema doador-receptor na molécula de água.

Muitas substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, especialmente ácidos e sólidos iônicos, são dissolvidas pela água. Ela forma com esses compostos ligações de hidrogênio fortes quando o hidrogênio está ligado ao flúor (F), oxigênio (O) ou nitrogênio (N), especialmente com ânions de tamanhos menores. A água aproxima-se dos íons que formam um composto iônico (sólido) pelo pólo de sinal contrário à carga de cada íon, conseguindo assim anular suas cargas e desprendê-los do resto do sólido. Uma vez separado do sólido, os íons são rodeados por moléculas de água, evitando que eles regressem ao sólido. Na Figura 2.13 temos esquematizado um exemplo para o Cloreto de Sódio (NaCl) na presença de água.

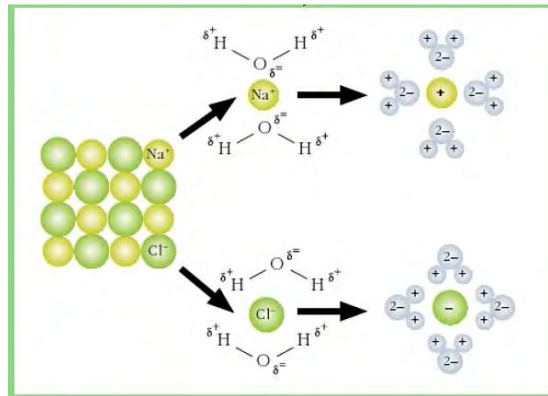


Figura 2.13– Hidratação do cloreto de sódio (NaCl).

Devido a natureza polar da água, o NaCl pode ser quebrado em seus íons, isto é, Na^+ e Cl^- , o que significa que o lado da molécula da água que contém os átomos de hidrogênio (+) atrairão os íons Cl^- , e os íons Na^+ serão atraídos pelo lado do átomo de oxigênio da água. Esta é a maneira como as substâncias sólidas iônicas se dissolvem na água, e este processo é chamado de hidratação (quando o solvente é outro que não a água, o processo é denominado de solvatação).

2.10. DUPLA CAMADA ELÉTRICA

Na interface eletrodo/solução iônica encontramos duas camadas de cargas elétricas de sinais contrários. Dupla camada elétrica é o nome dado ao arranjo dessas cargas elétricas na interface e/ou de dipolos orientados existentes em qualquer interface entre o eletrodo e a solução (eletrólito). Sua formação se dá quando mergulhamos o eletrodo na solução iônica.

Através dessa interface ocorre a transferência de carga na forma de elétrons porque as forças entre os íons e elétrons do reticulado do eletrodo apresentam uma intensidade diferente em relação às forças que agem entre o núcleo e os elétrons nos íons da

solução. Devido a essa transferência de elétrons, a eletroneutralidade que existia anteriormente no eletrodo e na solução é desfeita, configurando-se um excesso de cargas positivas de um lado e a um excesso de cargas negativas do outro.

Essa dupla camada elétrica tem sido extensivamente estudada desde Helmholtz [71] e a Figura 2.14 mostra o modelo mais simples para a dupla camada, que é o modelo de Helmholtz. Este é um modelo apenas qualitativo, pois foi verificada a existência de uma distribuição de cargas mais complexa na região interfacial [72].

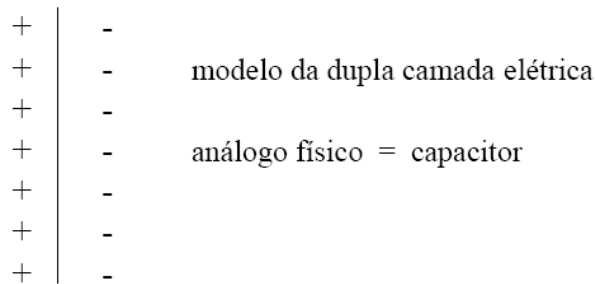


Figura 2.14 - Dupla camada de Helmholtz.

Na Figura 2.15 é apresentado um modelo mais completo da estrutura da dupla camada, conhecido como Modelo da Camada Difusa (MCD) [73].

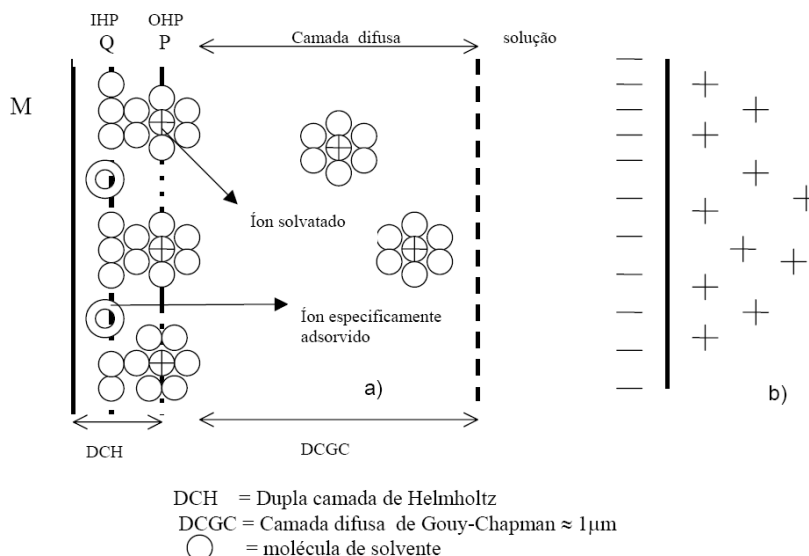


Figura 2.15 – (a) A estrutura da dupla camada elétrica, modelo da camada difusa, (b) análogo elétrico.

O plano P na Figura 2.15 é chamado de plano externo de Helmholtz e o sistema de cargas é conhecido como dupla camada elétrica de Helmholtz. O plano Q é o plano interno de Helmholtz que constitui a região onde cargas não solvatadas podem estar adsorvidas especificamente. Fora da dupla camada de Helmholtz se situa a camada difusa ($DCGC =$ *Dupla Camada de Gouy- Chapman*) onde um pequeno excesso de cargas do mesmo sinal das do plano P se estendem por uma distância de cerca de um micrômetro. A estrutura inteira depende de fatores tais como o grau de agitação da solução e os diferentes tipos de íons presentes.

O conhecimento da estrutura da dupla camada elétrica e da adsorção específica é de suma importância, pois nos permite entender e em certas ocasiões modificar a cinética das reações de eletrodo, aceleração do processo de dissolução, entre outras coisas. Mas, em geral, para a maioria propósitos, o conhecimento da dupla camada elétrica de Helmholtz (formação de um capacitor – Figura 2.14) é o suficiente.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

São apresentados neste capítulo, a descrição dos materiais utilizados, as aparelhagens empregadas nas caracterizações e o procedimento experimental detalhado de cada etapa do trabalho. As seções 3.1 a 3.4 tratam dos materiais empregados. São mostradas as características do eletrodo interdigitado, o processo de formação dos filmes (de óxidos e da quitosana/PS-119) e as soluções usadas na preparação dos filmes. A técnica experimental de caracterização elétrica por espectroscopia de impedância e os procedimentos para essas medidas são descritas nas seções 3.5 a 3.8, bem como o aparato usado para as medidas com a língua eletrônica. Por conveniência, os resultados da caracterização por UV-VIS, microscopia ótica e força atômica dos filmes finos, são mostrados na seção 3.9.

3.1. O CAPACITOR INTERDIGITADO

Para a formação dos sensores, os filmes finos foram depositados sobre um eletrodo composto por uma lâmina de vidro sobre a qual é depositado um capacitor interdigitado feito de ouro [74], conforme mostrado na Figura 3.1. Os dígitos foram depositados através de máscaras apropriadas por evaporação de ouro em vácuo, com as seguintes características: 50 dígitos no total, espaçamento entre os dígitos de 10 μm , largura do dígito de 10 μm e espessura do dígito de 100 nm. Esses eletrodos foram fabricados pelo CenPRA (Centro de Pesquisas Renato Archer).

Na Figura 3.1 é mostrada uma fotografia do eletrodo e uma ampliação de 1500x, mostrando os dígitos que compõe o capacitor interdigitado. É possível perceber que as trilhas

de ouro são muito uniformes, tanto no aspecto da qualidade da película de ouro, bem como na regularidade de seu desenho geométrico.

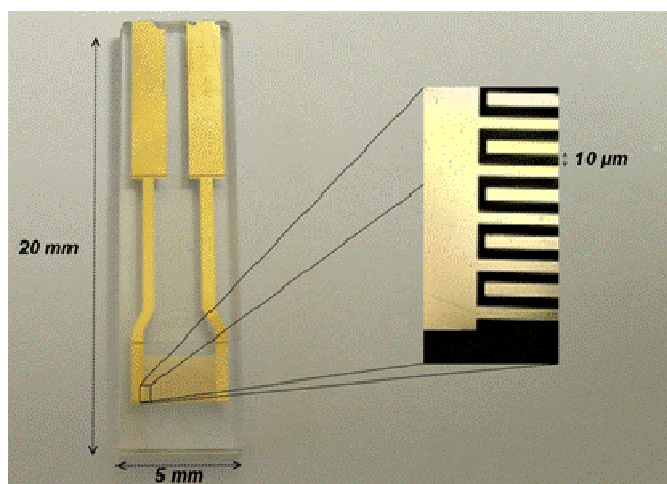


Figura 3.1: Eletrodo utilizado e, no detalhe, a microscopia da arquitetura interdigitada. Dimensões da lâmina: 20x5 mm.

3.2. FILMES FINOS DE ÓXIDO DE TITÂNIO (TiO₂)

Através do método sol gel [75], conforme descrito na seção 2.1.2, foram preparados filmes finos de TiO₂ (óxido de titânio) puro e dopado com prata (Ag) na proporção de 1% em massa. O procedimento descrito a seguir foi o mesmo utilizado no IBB – UNESP – Bauru, pelo grupo do professor *Prof. Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino (in memoriam)*.

Para a composição das soluções usadas na preparação dos filmes foi utilizado como material precursor o isopropóxido de titânio da “Agros Organics” e como solvente o álcool isopropílico da “Mallinckrodt”. A reação de hidrólise se deu à base de ácido acético da “J.T. Baker” e uma solução de ácido nítrico da “Merck”. Os filmes foram depositados sobre um substrato de vidro e sobre os capacitores interdigitados descritos na seção 3.1. Após a deposição da solução os filmes foram tratados termicamente a temperatura de 200° C durante 12 horas.

A preparação das soluções foi realizada sob umidade controlada de 30%. A descrição do procedimento é feita a seguir: partindo-se de 8,5 ml de ácido acético num béquer acrescentou-se 11,05 ml de isopropóxido de titânio e aguardou-se, sob agitação, o resfriamento da solução até 25°C. Adicionou-se 11,05 ml de isopropanol e a solução foi agitada durante meia hora. Acrescentou-se ao béquer uma nova solução composta de $0,8 \text{ ml de HNO}_3 + 16,6 \text{ ml de H}_2\text{O}$ a qual foi agitada durante uma hora, obtendo-se 48 ml da solução de óxido de titânio.

Para a preparação do óxido de titânio dopado com prata a 1% em massa ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$) o procedimento foi semelhante. Entretanto, na solução de ácido nítrico e água foi colocado o dopante AgNO_3 , conforme a equação $0,8 \text{ ml de HNO}_3 + 16,6 \text{ ml de H}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ (*dissolvido - 1% em massa*). A solução foi agitada durante uma hora, obtendo-se 48 ml de óxido de titânio dopado com prata.

Os filmes usados na caracterização óptica e de AFM (seção 3.9) foram depositados usando-se a técnica *spin coating*. A solução foi gotejada sobre lâminas de vidro comum (lâminas de microscópio da marca “Perfecta”) limpas, variando-se os parâmetros de tempo e velocidade de rotação do *spin coater*. Posteriormente, repetiu-se o mesmo procedimento para deposição do filme sobre os eletrodos, conforme descrito a seguir.

Antes da deposição dos filmes os eletrodos interdigitados foram lavados com água destilada e depois foram secos em estufa a 100°C. Foi colocada uma fita adesiva protegendo os locais onde não se queria que ocorresse a deposição do filme (contatos elétricos). Colocaram-se os eletrodos no *spin coater* e com uma pipeta foi gotejada a solução de óxido (óxido de titânio puro ou dopado com prata). As velocidades de rotação utilizadas no *spin coater* foram de 2500 rpm durante 12 s e depois 6000 rpm por 60 s. Os eletrodos com os filmes depositados foram aquecidos com uma razão de aquecimento de 1°C/min até 200°C e mantidos a esta temperatura durante 12 horas para promover a calcinação do filme. Após a

realização do processo de aquecimento o eletrodo foi testado para ver se não havia nenhum tipo de comprometimento em sua estrutura. Isso foi feito através da análise visual do capacitor em um microscópio ótico, medidas de continuidade em um multímetro convencional e uma medida de impedância com o analisador Solartron, modelo SI 1260.

Não foi possível calcinar o filme em temperaturas superiores a 200°C porque a estrutura dos eletrodos fica comprometida nessas temperaturas, pois ocorre a ruptura dos dígitos que são muito frágeis e finos e não resistem ao esforço provocado pela diferente dilatação que sofrem o vidro e o ouro.

3.3. FILMES FINOS DE QUITOSANA /PS -119

Através da técnica de filmes automontados foi preparado um filme de quitosana/PS-119 sobre o eletrodo interdigitado (também em lâmina de vidro comum) conforme o procedimento descrito a seguir.

O eletrodo foi lavado com água e detergente e posterior lavagem em água ultrapura. Também foi preparada uma solução de 100 ml, composta por 50 % de água ultrapura, 49 % de etanol absoluto P.A. da “Merck” e 1 % de NaOH P.A. da “Synth”, onde o eletrodo foi mergulhado e depois submetido a agitação em ultra-som por 20 minutos (processo de hidrofilição). A carga apresentada então na superfície do eletrodo foi negativa devido a presença do NaOH.

A seguir foram preparadas as soluções a serem depositadas e a solução de lavagem. As concentrações das soluções de quitosana e PS-119 foram de 1,6 e 0,5 mg/mL, ambas com pH = 3. Foram empregadas a quitosana como polycation e o PS-119[®] como poliânion. Os materiais foram misturados ao solvente, que neste caso foi água ultrapura Milli-

Q. A solução de lavagem também foi a água (ultrapura) com mesmo valor de pH das soluções utilizadas.

As multicamadas foram produzidas pela imersão alternada, primeiro na solução aquosa de polication (quitosana) durante 3 minutos, passando para a solução de lavagem para eliminar o excesso por 60 segundos, secagem em fluxo de ar comprimido, para depois passar para a solução aquosa de poliânion (PS-119) por 3 minutos, passando pelo mesmo processo de eliminação do excesso e secagem. O processo de formação dos filmes foi repetido por cinco vezes para a obtenção das cinco bicamadas e foi acompanhado por espectroscopia UV-Vis, conforme será mostrado na seção 3.9.

3.4. MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA

Após a deposição dos filmes finos, conforme descrito nas seções 3.2 e 3.3, os sensores produzidos foram mergulhados em misturas de etanol e água para realização das medidas de capacitância. Várias misturas foram preparadas com diversos tipos de amostras de etanol e água, havendo também acréscimo de contaminantes em algumas. A seguir descrevem-se os elementos e também os procedimentos usados no preparo de cada uma delas.

O etanol AEAC utilizado neste trabalho foi obtido da Usina de Álcool Univalem - Grupo Cosan S/A [76]. O processo de fabricação usado pela usina é o da fermentação e posterior destilação de açúcares obtidos da cana-de-açúcar. O teor alcoólico do etanol AEAC é de 99,4% com as características que seguem o Regulamento Técnico n.º 7/2005, anexo à Resolução ANP n.º 36, de 06/12/2005 [77]. O etanol AEHC também foi obtido da Univalem, com teor alcoólico de 93,8%.

Amostras de etanol combustível (AEHC) foram obtidas em postos de abastecimento comerciais, sendo denominadas por E (região de Presidente Prudente), B

(região de Presidente Bernardes-SP), T (região de Dourados-MS), I (região de Ponta Porã-MS).

Foram utilizadas amostras de etanol absoluto, de diferentes origens: etanol absoluto da “Merck (PA)” e etanol absoluto da “J. T. Baker (99,0 PA)”. Também foi utilizado um etanol comercial da marca “Mega” com a seguinte especificação: 92,8INPM (95,26GL).

Foram utilizados três tipos de amostras de água no preparo das misturas: *i*) a água ultrapura Milli-Q obtida do sistema de purificação Millipore “Direct-Q System”. Esse sistema produz água com resistividade de 18,2 MΩ.cm a 25°C e teor de carbono (TOC) menor que 10 ppb; *ii*) água destilada obtida de destilador comum e *iii*) água da rede pública de Presidente Prudente – SP, fornecida pela SABESP [78], coletada diretamente na torneira e também água filtrada através de um filtro comum.

Foram preparadas misturas de etanol absoluto da “Merck” e água destilada nas porcentagens de 1 a 10% de água (em massa), com variação percentual de 1%. Também foram preparadas soluções análogas a essas saturadas com cloreto de sódio (com corpo de fundo).

Misturas de etanol absoluto da “Merck” com água destilada, Milli-Q e da rede pública de Presidente Prudente-SP, foram preparadas nas proporções de 0,5%, 1%, 6% e 7% (em massa) de água em etanol. Também foram feitas essas mesmas soluções com acréscimo de NaCl até a saturação (com corpo de fundo).

Por fim, foram saturadas também com NaCl (com corpo de fundo) todas as amostras de água e etanol, produzindo-se as amostras das substâncias saturadas para as medidas.

Para cada uma de todas as soluções descritas, foi providenciado um frasco limpo e lacrado para guardar as mesmas. Também antes da preparação de cada solução a vidraria

utilizada foi lavada com água e detergente, enxaguada com água destilada e seca com jato de ar comprimido.

3.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Os sensores foram mergulhados nas soluções descritas na seção 3.4, sendo então feitas medidas de capacitância na faixa de frequência compreendida no intervalo de 1 Hz a 1 MHz, com amplitude de tensão alternada de 50 mV. Foi utilizado o analisador de impedância Solartron, modelo SI 1260 [79], mostrado na Figura 3.2, que opera na faixa de frequência de 10 μ Hz a 32 MHz e com valores de tensão alternada que podem variar de 0 a 3 V. O analisador de impedância é conectado a um microcomputador através de uma placa de comunicação GPIB e o programa Zplot controla o aparelho. Os resultados das medidas são disponibilizados graficamente através do programa Zview.



Figura 3.2 - Medidor de impedância Solartron modelo SI 1260.

A Figura 3.3 exibe a tela principal dos programas Zplot e Zview, responsáveis pelo controle do aparelho e apresentação dos dados. O programa Zview permite mostrar os resultados de forma gráfica e ainda analisar e exportar esses resultados experimentais.

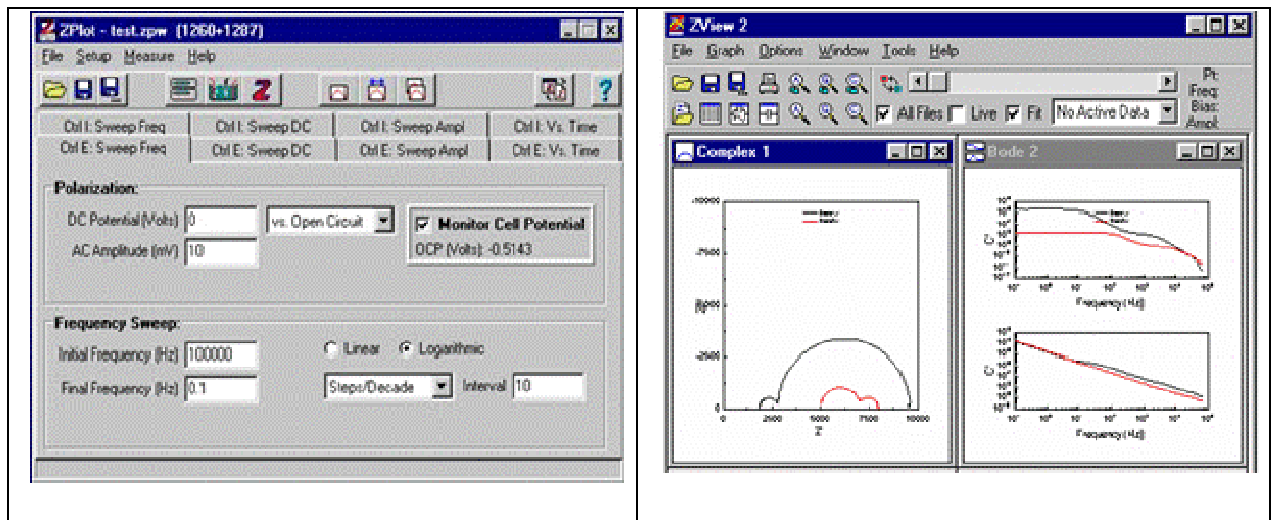


Figura 3.3 - Janela principal dos programas ZPlot e Zview.

3.6. PROCEDIMENTO PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS NO SOLARTRON

Para realizar as medidas de capacitância no Solartron foi utilizado o seguinte procedimento: a mistura que se desejava avaliar, após ter sido preparada conforme descrito na seção 3.4, foi despejada em um béquer. Esse béquer foi previamente lavado com água e detergente, enxaguado com água destilada em abundância e totalmente seco com jato de ar. Para se obter as temperaturas desejadas (5, 25, 30 e 35°C) e mantê-las constantes durante as medidas, foi utilizado um banho termostático. Entretanto, o circuito elétrico do controlador de temperatura induz ruídos nas medidas do Solartron. Para resolver esse problema, assim que se atingia temperatura desejada, o controlador era desligado e iniciado o procedimento de

medida. Como a massa de água presente no aparelho tem uma inércia térmica grande conseguiu-se obter uma variação máxima de $\pm 0,5$ °C durante as medidas.

O sensor foi então conectado aos terminais do Solartron, mergulhado na mistura e realizadas três medidas consecutivas, após um tempo de espera de 5 minutos, exceto para a água, qualquer que fosse a amostra, cujo tempo de espera era de 15 minutos. Ao se terminar uma medida em uma determinada mistura, os sensores foram lavados em água ultra pura Milli-Q e esperava-se que secassem completamente ao ar. Então, todo o procedimento descrito anteriormente era repetido para uma nova mistura que se pretendia medir.

Cada sensor, preparado conforme mostrado nas seções 3.2 e 3.3, foi usado para as medidas, cujos resultados serão apresentados no capítulo 5.

3.7. SISTEMA DE LÍNGUA ELETRÔNICA (SLE)

O sistema de “língua eletrônica” (SLE) é composto de um conjunto de sensores capacitivos (a língua em si), um medidor de capacitância e um microcomputador que recebe os sinais medidos e os analisa pelo método estatístico de Análise das Componentes Principais (PCA) usando um programa especificamente desenvolvido para esse fim. A partir dos gráficos PCA é possível analisar a resposta da “língua eletrônica” para diferentes tipos de misturas. O sistema para realizar as medidas com a língua eletrônica é mostrado na Figura 3.4, que opera na frequência de 1 kHz e utiliza uma tensão elétrica alternada de 50 mV.

O conjunto de sensores utilizado (língua) foi o seguinte: um eletrodo interdigitado sem recobrimento de filme, um recoberto com o filme de óxido de titânio, um com o filme de óxido de titânio dopado com prata e ainda outro com filme de quitosana/PS-119, confeccionados conforme foi descrito nas seções 3.2 e 3.3.

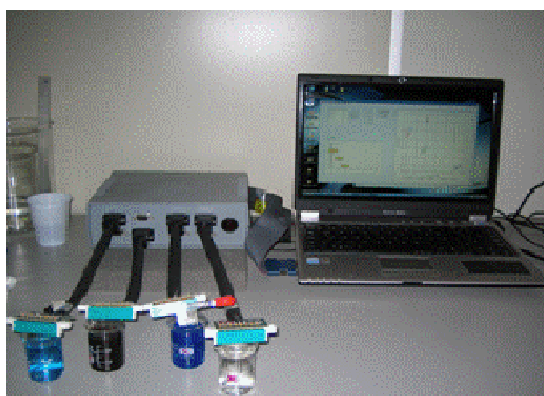


Figura 3.4 - Sistema para medidas com a língua eletrônica (SLE)

3.8. PROCEDIMENTO PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS NA LÍNGUA ELETRÔNICA

Nas medidas de capacitância na língua eletrônica utilizou-se um béquer onde foram depositadas as misturas que se pretendiam medir, preparadas conforme descrito na seção 3.4. A vidraria foi previamente lavada com água e detergente, enxaguada com água destilada em abundância e totalmente seca com jato de ar. O conjunto sensorial (língua) foi então mergulhado na mistura de tal forma que os interdigitados ficassem totalmente mergulhados no líquido e a medida era obtida através do SLE descrito na seção 3.7. Após um tempo de espera de 5 minutos (exceto para a água que era de 15 minutos), foram feitas as medidas. Todas elas foram realizadas a 25°C e para se obter essa temperatura e mantê-la constante foi utilizado um banho termostático.

Ao se terminar uma medida em uma determinada mistura, os sensores que compunham a língua foram lavados em água ultra pura Milli-Q e esperava-se que ela secasse completamente ao ar. Todo o procedimento descrito anteriormente era repetido para uma nova mistura que se pretendia medir. Os resultados serão apresentados no capítulo 4.

3.9. MICROSCOPIA ÓPTICA, DE VARREDURA POR AFM e UV-VIS

Os filmes finos de óxidos, depositados sobre substratos de vidro (lâmina de microscópio), foram caracterizados utilizando-se a microscopia ótica e de força atômica (AFM).

O sistema de microscopia ótica compõe-se de um microscópio Leica DMRX, conforme é ilustrado na Figura 3.5, que permite ampliações de 5, 10, 20, 50, 100 e 150X na objetiva e 10X na ocular (ampliação máxima de 1500X). O microscópio possui a câmera (ExwaveHAD; Sony, Modelo: SSC-DC54A) para digitalização das imagens.



Figura 3.5: Sistema de microscopia ótica Leica.

As medidas de microscopia de força atômica (AFM) foram realizadas em um *Digital Imaging Nanoscope IV*, ilustrado na Figura 3.6.

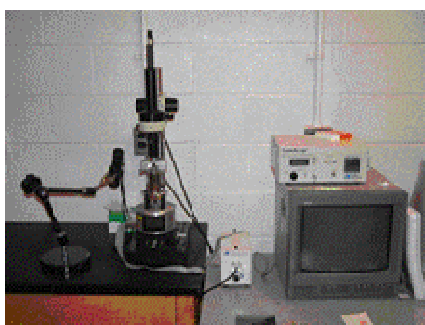


Figura 3.6 - Sistema de Microscopia de força atômica.

A microscopia óptica dos filmes de óxido de titânio (TiO_2) e óxido de titânio dopado com prata ($\text{TiO}_2\text{-Ag}$), 1% em massa, foram feitas em três pontos distintos: na fronteira do filme com a lâmina de vidro, no centro do filme e na extremidade da lâmina onde havia filme depositado.

O filme de óxido de titânio apresentou trincas na região da interface, conforme mostrado na Figura 3.7(a), que corresponde a um aumento de 50x dessa região. Uma ampliação de 1500x, feita na região do limiar do filme, Figura 3.7(b), revelou uma elevada irregularidade. Na região central, Figura 3.7(c), há uma boa homogeneidade e na borda fica evidente o aparecimento de trincas, Figura 3.7(d). Isso ocorreu também para as imagens do $\text{TiO}_2\text{-Ag}$, as quais são bastantes semelhantes a do TiO_2 , exceto por apresentarem a região da interface com menos regiões de trincas.

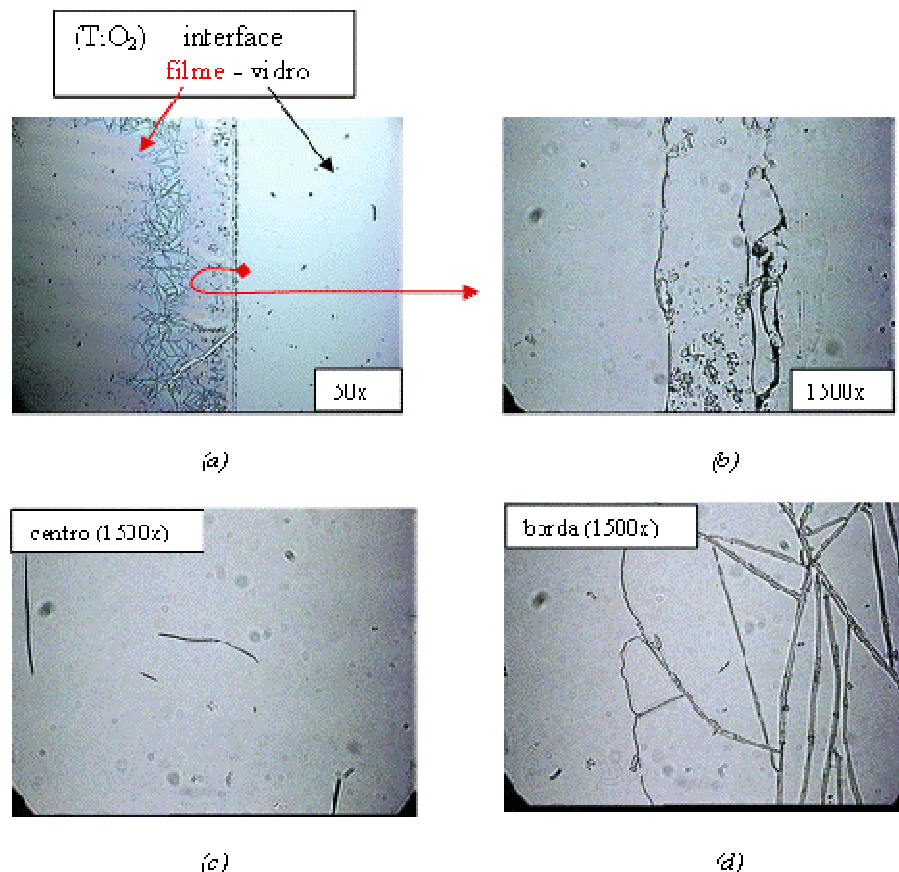
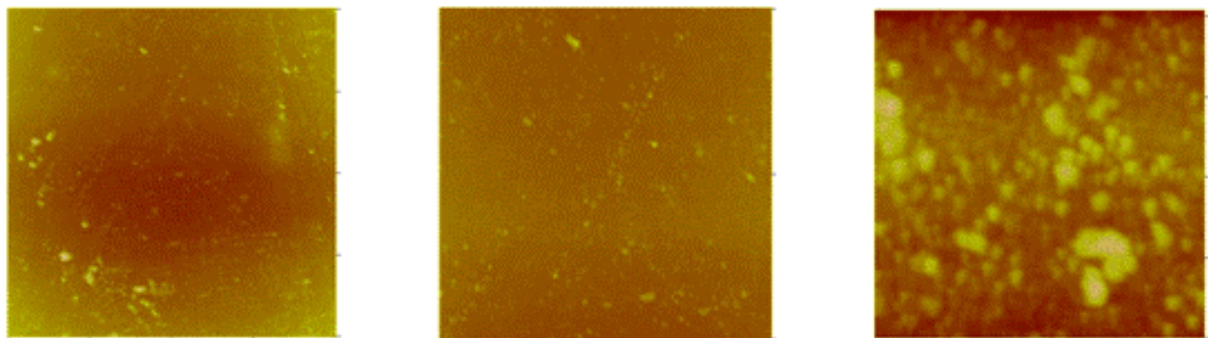


Figura 3.7 - Microscopia óptica do filme de TiO_2 : (a) interface filme-vidro(50x), (b) ampliação de 1500x de uma região da interface, (c) ampliação de 1500x da região central, (d) ampliação de 1500x da borda.

A morfologia dos filmes foi investigada por microscopia de força atômica (AFM). Os resultados para o filme de óxido de titânio são mostrados nas Figuras 3.8 para diferentes tamanhos de janela de observação. Analisando-se as imagens de AFM, foi encontrado que a rugosidade é de 3,5 nm para uma área de observação de $10 \mu\text{m}^2$, de 1,3 nm para $5 \mu\text{m}^2$ e de 1,2 nm para $1 \mu\text{m}^2$.

Na Figura 3.9 é mostrada uma imagem do filme para obtenção de sua espessura. O filme de óxido de titânio apresentou uma espessura de 212 nm.



(a) (b) (c)
Figura 3.8 – Imagens do filme de óxido de titânio para diferentes janelas de observação: (a) $10 \mu\text{m}^2$; (b) $5 \mu\text{m}^2$; (c) $1 \mu\text{m}^2$.

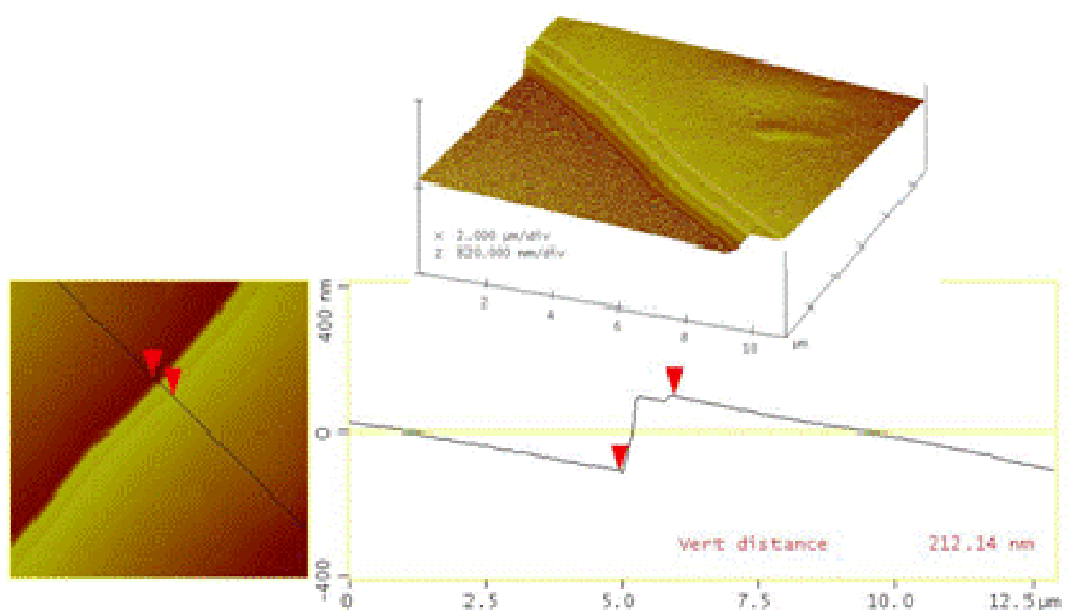


Figura 3.9 – Imagem mostrando a espessura do filme de óxido de titânio.

Na Figura 3.10 é mostrada a morfologia para um filme de óxido de titânio que foi dopado com prata. Encontrou-se que para a janela de observação de $10 \mu\text{m}^2$ a rugosidade é de 1,69 nm; para $5 \mu\text{m}^2$ foi de 0,97 nm e para $1 \mu\text{m}^2$, 0,97 nm. É interessante observar que o uso da prata como dopante torna o filme mais homogêneo. Uma possível explicação pode ser que a adição da prata reduz a quantidade de defeitos na estrutura oriundos das vacâncias de oxigênio [80].

Na Figura 3.11 é mostrada a imagem do filme para obtenção de sua espessura. O filme de óxido de titânio dopado com prata apresentou uma espessura de 265 nm.

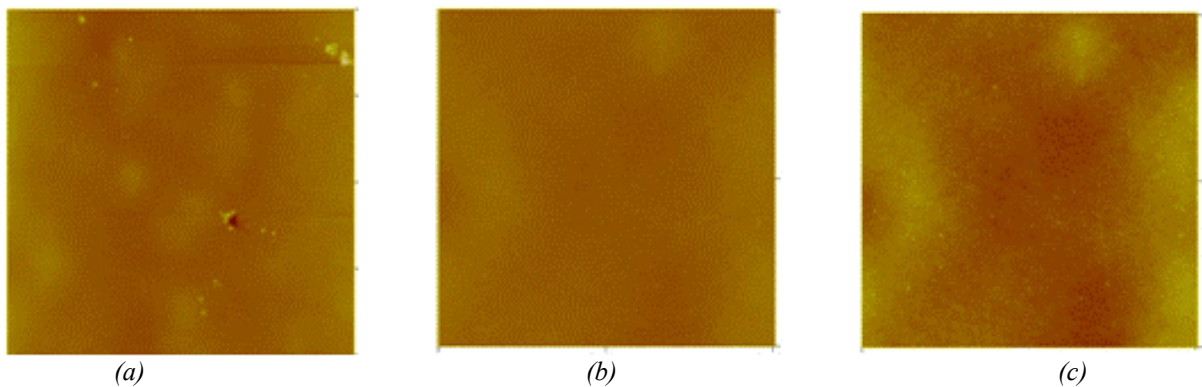


Figura 3.10 —Imagens do filme de óxido de titânio dopado com prata para diferentes tamanhos da janela de observação (a) $10 \mu\text{m}^2$; (b) $5 \mu\text{m}^2$; (c) $1 \mu\text{m}^2$.

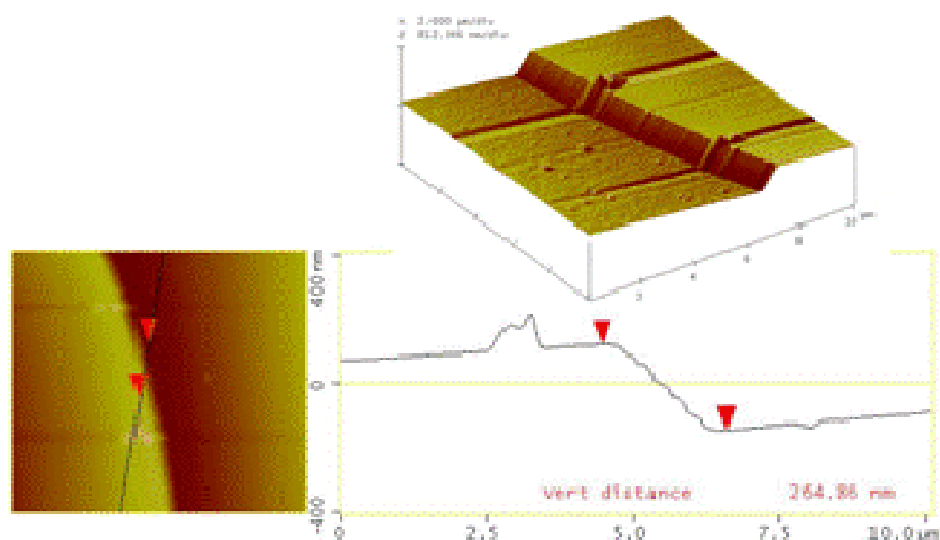


Figura 3.11 - espessura do filme de óxido de titânio dopado com prata.

O crescimento do filme automontado de quitosana/PS-119 foi acompanhado através de medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis em um espectrofotômetro de absorção UV-vis “*Varian modelo Cary 50*”.

Os resultados apresentados no gráfico da Figura 3.12 mostram o crescimento da amplitude de absorção na banda em 480 nm, que é devida a transição $n-\pi^*$ do azopolímero PS119. O *in-set* mostra que o crescimento da amplitude da banda de absorção em 480 nm é linear, indicando que a cada bicamada depositada uma mesma quantidade de material é adsorvida sobre o substrato.

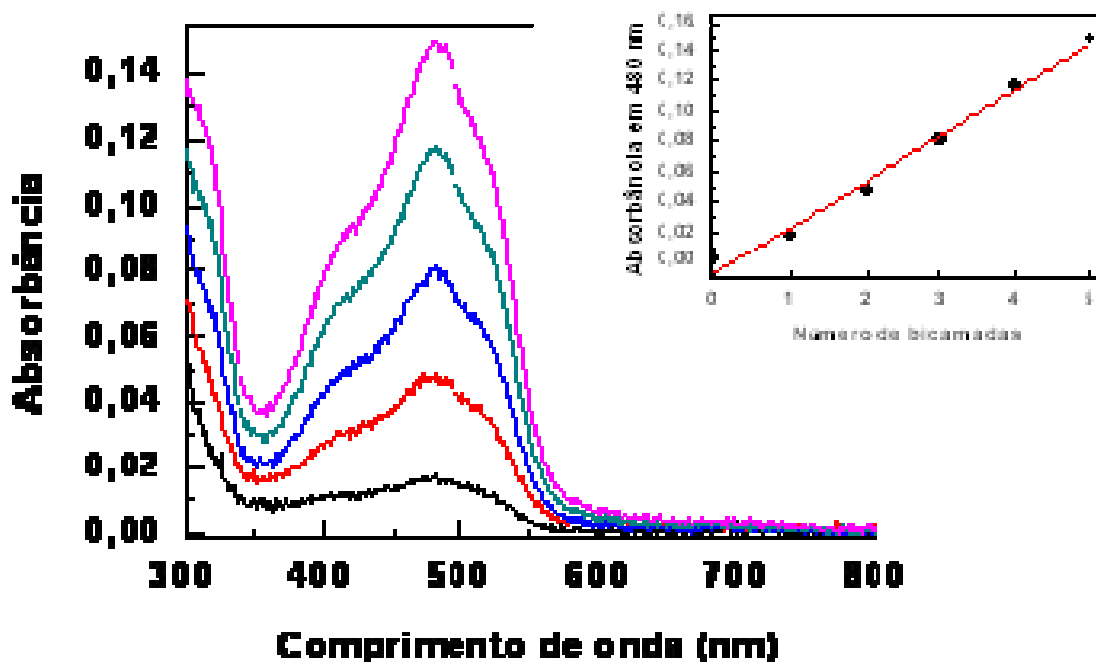


Figura 3.12 – Crescimento do filme de quitosana/PS-119 (UV-VIS).

IV. RESULTADOS COM O USO DA LÍNGUA ELETRÔNICA

A língua eletrônica usada neste trabalho consiste de um conjunto sensorial composto por eletrodos interdigitados de ouro recobertos por filmes finos de dióxido de titânio com e sem dopagem de prata, quitosana/PS-119 e um eletrodo sem recobrimento de filme. A “língua eletrônica” é baseada em medidas de capacitância elétrica dos sensores e as diferenças de capacitância para cada amostra líquida contendo diferentes analitos são usadas para estabelecer identidades baseadas no conceito de seletividade global. Os filmes utilizados não possuem afinidade química específica com nenhum dos elementos que compõe as amostras, fornecendo então um padrão global (seletividade global) que mostra a separação dos analitos do sistema líquido em análise. A ferramenta matemática utilizada para tratamento e apresentação dos resultados foi a análise das componentes principais (PCA) descrita no capítulo 2.

A língua desenvolvida neste trabalho se mostrou eficiente quando usada para a distinção de misturas de etanol e água, amostras de etanóis usados em laboratório de pesquisa e etanol combustível. Nesse capítulo serão mostrados os resultados obtidos com essas amostras e o objetivo não é identificar diferentes analitos, mas mostrar que se pode utilizar a língua para distinguir diferentes misturas de etanol e água.

Dentre as diversas possibilidades de associação dos sensores para formação do conjunto sensorial (língua), a seção 4.1 mostra a que uso de todos os sensores permite a distinção das misturas com mais eficiência. Nas seções 4.2 e 4.3 apresentam-se os resultados para esse conjunto sensorial quando usado para distinção, através de análise PCA, de amostras de etanol, amostras de água e suas misturas.

No caso das misturas de etanol e água, o acréscimo de impurezas (analitos) causa um efeito que colabora para se obter a separação dos grupos representativos de cada uma delas no PCA, sendo tais resultados mostrados na seção 4.4.

Na seção 4.5 são feitas diversas comparações para a determinação de grupos de afinidades e, finalmente, é mostrada na seção 4.6 que a língua eletrônica consegue classificar corretamente uma amostra de álcool etílico hidratado combustível (amostra cega) em relação ao seu teor de água.

Salienta-se que todas as amostras de misturas de etanol e água são descritas pela porcentagem de água medida em massa.

4.1. ESCOLHA DO CONJUNTO SENSORIAL MAIS ADEQUADO

Como foram utilizados sensores com diferentes tipos de filmes (TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$, quitosana/PS-119) e também o capacitor interdigitado sem filme, foram testadas todas as possibilidades de associação entre eles para formar a “língua eletrônica”, com a finalidade de se estabelecer o melhor conjunto sensorial com o objetivo de separar as misturas de etanol e água. Para todas as medidas de capacitância dos sensores se utilizou a frequência de 1 kHz e uma série de dez medidas para cada amostra.

Na Figura 4.1 (a) mostra-se como exemplo o gráfico PCA dos resultados obtidos para o conjunto sensorial (língua) formado por três sensores, pelo eletrodo sem filme e pelos eletrodos revestidos com óxidos e na Figura 4.1 (b), para dois sensores, pelo eletrodo sem filme e pelo eletrodo revestido com quitosana/PS-119. Nestas medidas os sensores foram mergulhados em misturas de etanol absoluto e água destilada, nas proporções de 1 a 5% de água (em massa), as quais foram preparadas conforme descrito no capítulo 3. Os resultados

mostrados na Figura 4.2 foram obtidos quando se utilizou o conjunto sensorial composto pela associação de todos os sensores, mergulhados nas mesmas misturas.

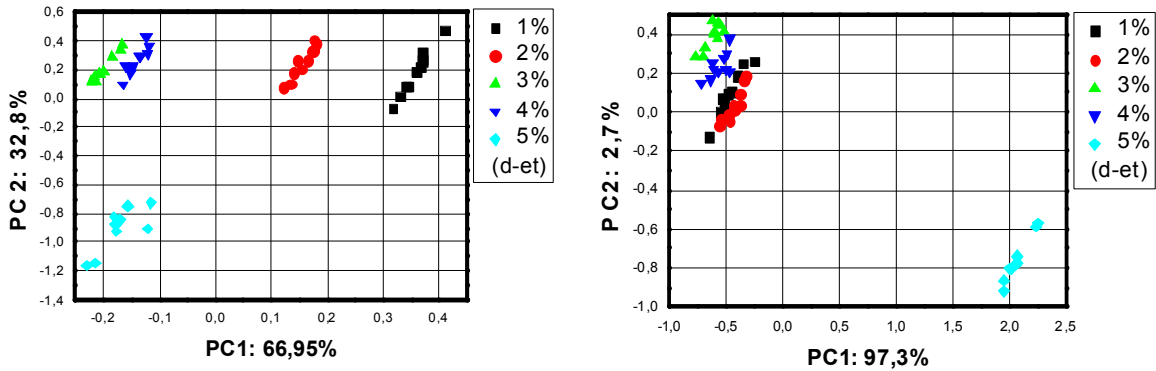


Figura 4.1 –Distinção de misturas com 1 a 5% de água destilada em etanol absoluto com o conjunto sensorial (língua) formado pela associação dos sensores: (a) sem filme, TiO_2 e $Ag-TiO_2$; (b) sem filme e quitosana/PS-119.

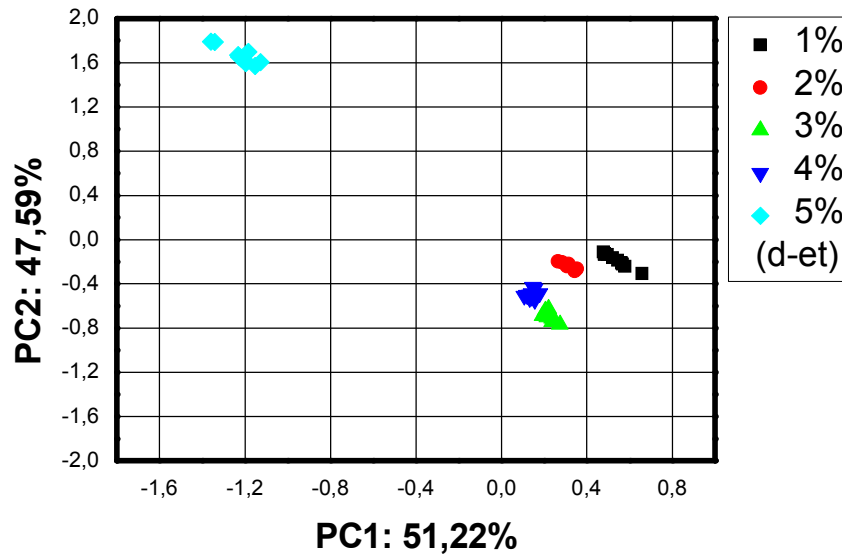


Figura 4.2. Análise PCA dos resultados de capacitância para misturas na faixa de 1 a 5% de água destilada em etanol absoluto com o conjunto sensorial (língua) formado por todos os sensores.

Conforme foi discutido no capítulo 2, a análise estatística PCA gera uma transformação algébrica que reduz a dimensionalidade da matriz composta pelos dados experimentais, gerando uma mudança de coordenadas que determina os eixos principais de

variação desses dados (componentes principais) no espaço multidimensional dessa matriz [81,82]. Assim, deve se estabelecer a porcentagem da informação original que será aceitável para as novas variáveis e quantas componentes principais serão necessárias para obter a informação desejada. Para o estudo feito nesse trabalho foi estabelecido que o número de componentes a serem usadas seria aquele que proporcionasse pelo menos 90% da informação original relativa as medidas de capacitância obtidas do conjunto de sensores (língua) nas amostras analisadas.

Observando-se as componentes principais PC1 e PC2 nas Figuras 4.1 e 4.2, percebe-se que aproximadamente 100% da informação aparece nessas duas componentes, sendo que a PC1 detém o maior percentual. Então, todos os resultados podem ser analisados usando-se somente duas componentes principais e, muitas vezes, somente o percentual de informação contido na componente PC1 já é suficiente para a análise.

Na Figura 4.1(a), em relação a componente PC1, os agrupamentos dos pontos correspondentes as amostras de 1 a 5% de água destilada em etanol absoluto se mostraram distintos, porém, a variabilidade dos dados em PC2 tem uma relevância de 32,8% da informação original e os resultados para cada agrupamento de pontos mostraram grande dispersão em relação a essa componente. Isso não é interessante, pois mostra uma fraca reprodutibilidade dessas medidas. Também em relação a componente PC1, os resultados são dispersos.

A variabilidade dos dados associada a componente PC2 mostrada na Figura 4.1(b) pode ser desconsiderada, visto que a componente PC1 apresenta 97,3% da informação. Nesse caso, os resultados (em relação a componente PC1) para a maioria dos agrupamentos relativos a cada amostra analisada não se mostraram distintos.

A melhor associação de sensores para distinção das amostras foi o conjunto sensorial composto pela associação dos quatro sensores, conforme pode ser observado nos

resultados da Figura 4.2, pois tanto a PC1 quanto a PC2 detêm percentual considerável da informação e no plano PC1 x PC2 podemos observar a menor dispersão das medidas e uma melhor separação dos agrupamentos de pontos quando comparados com os resultados mostrados nas Figuras 4.1(a) e (b).

Foi feita também a análise pelo método PCA para seleção dos sensores [83], desenvolvido pelo Professor Alberny Alves Ferreira e o resultado, conforme mostrado na Figura 4.3, indica que todos os sensores são importantes para a separação das misturas, confirmando os resultados experimentais apresentados na Figura 4.2.

Nesse método, o fato dos pontos que representam cada sensor se apresentarem separados no gráfico PCA, mostra que todos eles são importantes no processo, não havendo sensor que gere redundância de dados, pois caso isso ocorresse, haveria sobreposição de pontos.

Em todas as medidas realizadas nesse trabalho, que serão mostradas nas próximas seções, foram utilizados os quatro sensores para formar a língua eletrônica.

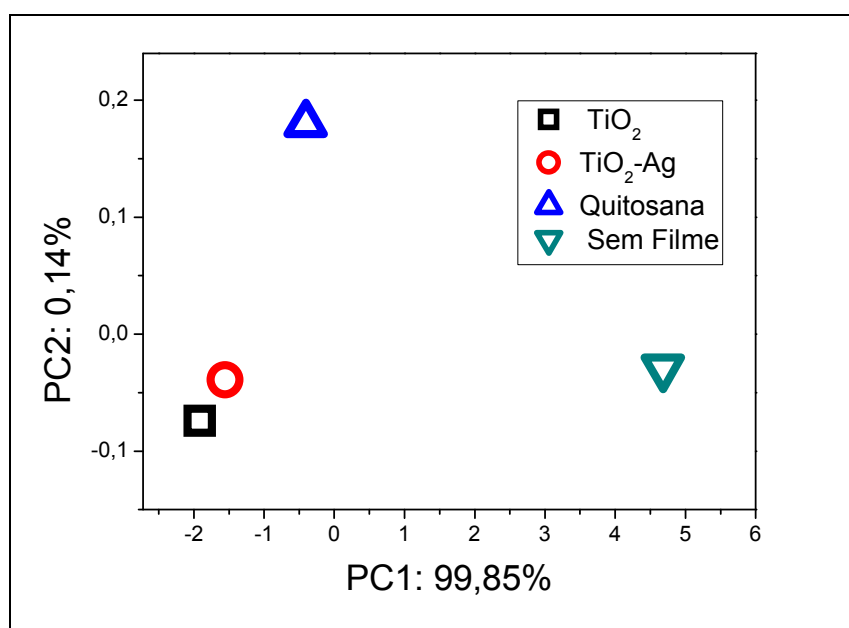


Figura 4.3. Análise PCA para seleção dos sensores

4.2. DISTINÇÃO DE AMOSTRAS DE ETANOL E ÁGUA

Escolhidos os sensores para constituir a língua, conforme foi visto no item 4.1, ela foi usada na análise de várias amostras e mostrou-se eficiente na distinção de amostras de água e etanol, como é mostrado nas Figuras 4.4 a 4.7.

Na Figura 4.4 têm-se o gráfico PCA onde são mostrados os agrupamentos dos pontos determinados de uma série de dez medidas para diferentes tipos de água. Dos valores das componentes principais PC1 e PC2 é possível observar que as medidas produzem, para cada amostra, agrupamentos de pontos no gráfico PCA com valores muito semelhantes, pois os pontos são praticamente superpostos. Isso mostra a boa reprodutibilidade das medidas da língua para essas amostras, exceto para a amostra RP-PP (água da rede pública de Presidente Prudente) na qual os pontos são dispersos em relação aos valores da componente PC1.

Pode-se observar que há uma ordenação dos agrupamentos de pontos conforme a pureza da água e também que os grupos de pontos que representam os diferentes tipos de água ficam bem separados no gráfico PCA. Este resultado indica que a língua consegue distingui-los bem. Como a diferença entre elas está na presença de impurezas, isso indica que elas alteram significativamente o padrão da medida de capacitância em relação à água ultrapura Milli-Q [84,85,86]. Os agrupamentos de pontos que representam cada amostra de água são ordenados da esquerda para a direita no gráfico PCA, segundo a componente principal PC1, a medida que a quantidade de impurezas aumenta.

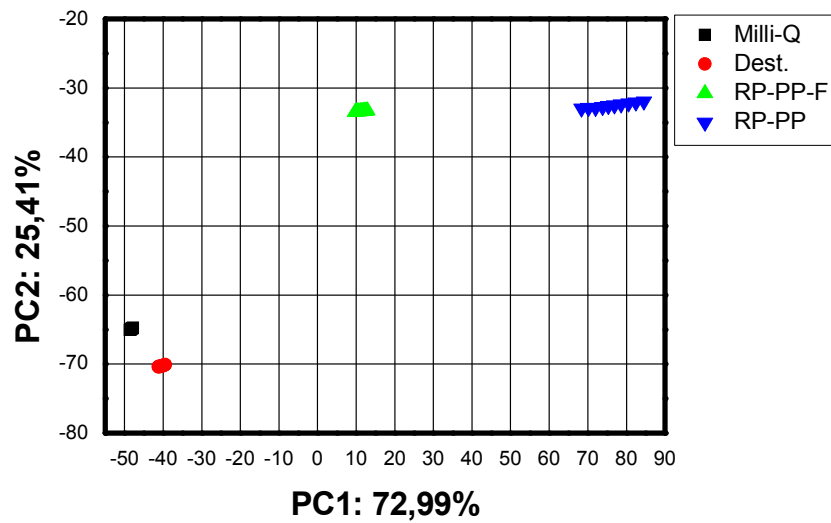


Figura 4.4. Análise PCA para alguns tipos de água: ultrapura (Milli-Q), destilada, água da rede pública de Presidente Prudente –SP, filtrada (RP-PP-F) e (R-PP) coletada na torneira.

Nas medidas realizadas com amostras de etanol, a variabilidade dos dados nas componentes principais é diferente daquela observada para as medidas com as amostras de água. Enquanto para a água a componente PC2 detém parte considerável da informação (25,41%), em amostras de etanol ela pode ser praticamente desconsiderada, pois aproximadamente 90% da informação é determinada pela componente PC1, como é mostrado nas Figuras 4.5 a 4.7.

Os valores da componente PC1 mostrados no gráfico PCA da Figura 4.5, para amostras de etanol de três marcas diferentes, determinam agrupamentos de pontos diferentes para as marcas Merck (absoluto), Mega (92,8 INPM) e Baker (absoluto). Isso não seria esperado, pois as marcas comercializadas como etanol absoluto (Merck e Baker) não deveriam estar separadas no gráfico PCA. Esse fato demonstra que o padrão estabelecido pelos fabricantes para se considerar um etanol como absoluto é diferente. Tal diferença pode estar no conteúdo de água ou impurezas. A diferença de preços entre esses alcoóis é bastante grande, principalmente o da marca Merck (importado) que é quase 200% mais caro que o outro e curiosamente ele é representado no gráfico PCA muito mais separado da amostra do etanol da marca Baker.

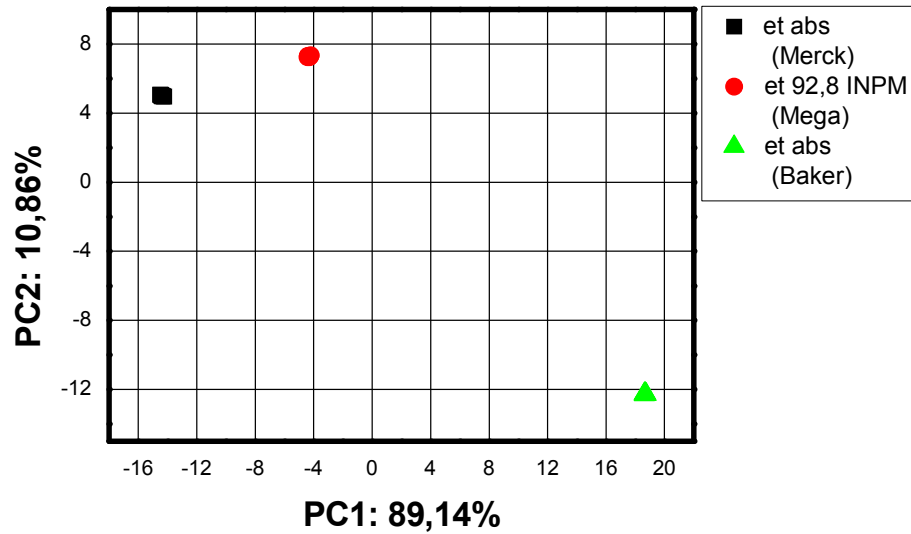


Figura 4.5. Análise PCA para etanol absoluto: marcas Merck, Mega e Baker

A Figura 4.6 mostra o gráfico PCA para amostras de AEHC (álcool etílico hidratado combustível) coletados em alguns postos de abastecimento. Nesse caso os agrupamentos de pontos são distintos em relação a componente principal PC1, que detém 99,44% da informação. As diferenças entre essas amostras de etanol são provavelmente devidas a existência de impurezas ou devido as variações da porcentagem de água que a legislação permite (6,2 a 7,4 % de água), conforme foi descrito no capítulo 2.

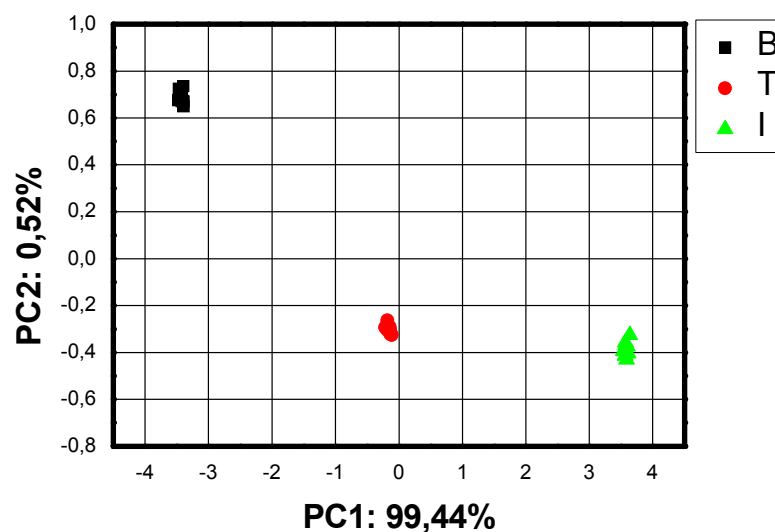


Figura 4.6. Análise PCA de amostras de AEHC: B (região de Presidente Bernardes-SP), T (região de Dourados-MS), I (região de Ponta Porã-MS).

A Figura 4.7 mostra o gráfico PCA para amostras de AEAC (álcool etílico anidro combustível) e de AEHC (álcool etílico hidratado combustível) fornecidos por uma usina de álcool, onde também se mostra, para fins de comparação, o resultado referente ao etanol absoluto. Os grupos de pontos relativos a cada tipo de etanol se mostram bem identificados e de forma coerente no gráfico PCA em relação a componente principal PC1, havendo uma ordenação no sentido dos valores positivos do eixo conforme a suas composições apresentam maior teor de água.

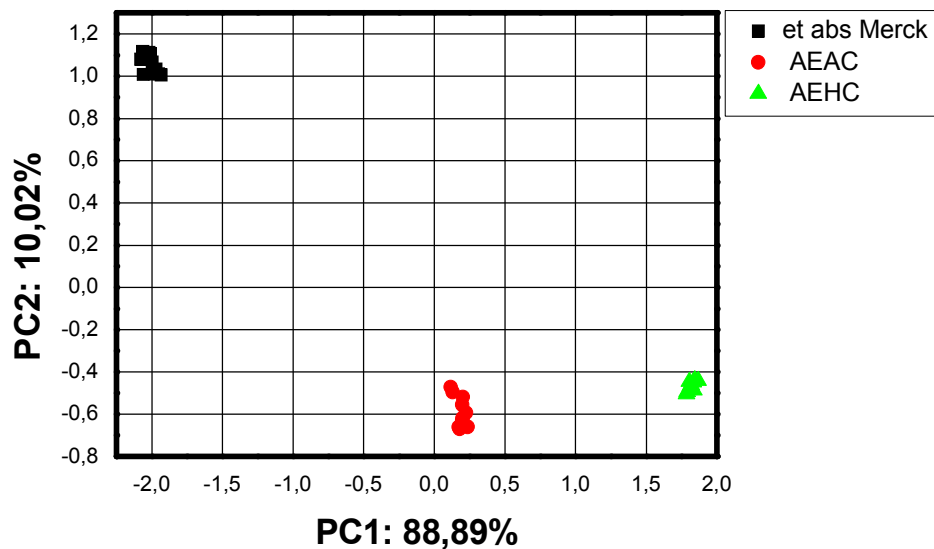


Figura 4.7. Análise PCA de amostras de AEAC e AEHC coletados em usina de álcool e também uma amostra de etanol absoluto

Na Figura 4.8, temos os resultados quando foi feita uma tentativa de analisar todos os dados referentes às amostras de etanol em um mesmo PCA. Observa-se que a língua conseguiu distingui-los, porém não ordená-los, diferentemente do que aconteceu nos outros resultados. Entretanto, aparece uma ordenação por grupos de afinidades (grupo das amostras de etanol dos postos de combustíveis, da usina e comerciais). Provavelmente as impurezas presentes nesses grupos são semelhantes. Então, esse fato sugere que a ordenação talvez esteja ligada ao tipo de impureza e a separação a quantidade delas presente nas amostras.

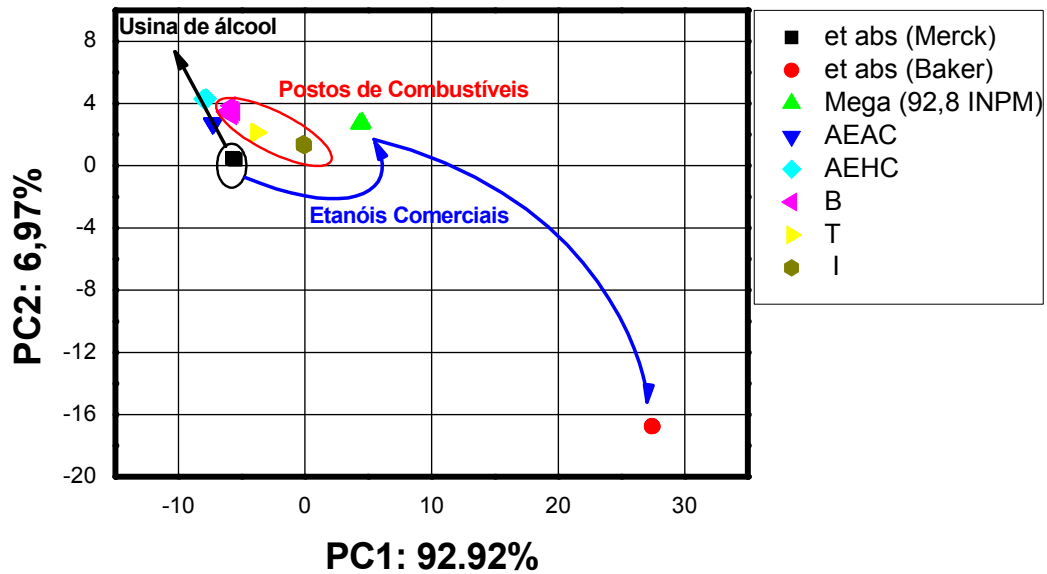


Figura 4.8. Gráfico PCA para todos os resultados com amostras de etanol.

A ordenação dos agrupamentos de pontos observada nos gráficos PCA's das Figuras 4.5 a 4.7, não é comum, conforme se pode observar na literatura [87,88,89,90,91]. No caso das amostras de etanol, conforme os resultados apresentados nas Figuras 4.5 a 4.7, uma explicação para tal ordenação com o teor de água pode ser devida à interação das impurezas com a água, isto é, quanto maior o teor de água, maior interação, maior reflexo dessa interação nas medidas de capacitância, fazendo com que haja certa ordem no gráfico PCA. Essa ordenação dos resultados também aparece nos resultados que serão apresentados no item 4.3, para misturas de etanol e água.

A influência de impurezas e os tipos de interação que podem estar causando esse fenômeno serão discutidos no capítulo 5.

4.3. DISTINÇÃO DE MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA

Quando se utilizou a língua eletrônica para realizar medidas de misturas de etanol e água, observou-se uma dificuldade para separar algumas dessas misturas, principalmente

quando a água utilizada tinha elevado grau de pureza, como será visto nos resultados mostrados a seguir. A tentativa de se realizar a distinção das misturas de 1 a 5% e 10% de água destilada em etanol absoluto é mostrada através do gráfico PCA da Figura 4.9. Tanto em relação à primeira componente (PC1) quanto em relação a segunda (PC2), é possível identificar os agrupamentos de pontos referentes ao etanol absoluto e a água destilada. Entretanto, para as misturas com diferentes porcentagens de água há uma superposição dos respectivos agrupamentos, o que não permite distingui-las.

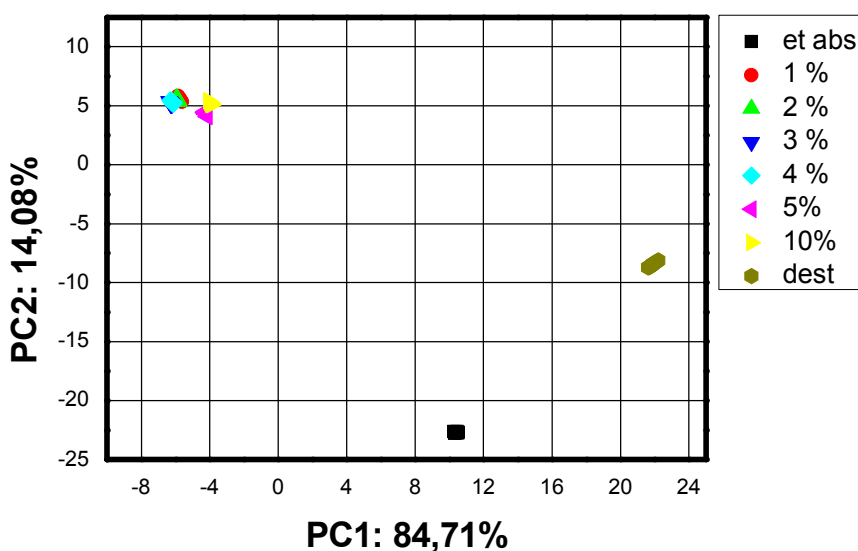


Figura 4.9. Análise PCA para as misturas com 1 a 5% e 10% de água destilada em etanol absoluto.

Na Figura 4.10 são mostrados os resultados da análise PCA quando se usou água ultrapura Milli-Q para preparar as misturas. O resultado é bastante semelhante aos mostrados na Figura 4.9 para as misturas com água destilada, ou seja, não houve distinção para as amostras contendo diferentes porcentagens de água.

Na Figura 4.11 são mostrados os resultados da análise PCA para as misturas de etanol e água onde se utilizou a água da rede pública de Presidente Prudente – SP, coletada da torneira, sem qualquer tipo de tratamento e filtragem. Nota-se do gráfico PCA que há uma boa

distinção entre cada agrupamento de pontos das amostras com diferentes percentuais de água em etanol. Isso é evidente tanto em relação a componente principal PC1, que nesse caso responde por 87,90% da variabilidade dos dados, como também para a componente principal PC2, com 12 % dessa variabilidade. Também fica bastante evidente o afastamento do agrupamento representativo da água e do etanol em relação ao conjunto dos agrupamentos das misturas. Isso era de se esperar, visto que grupos semelhantes devem estar próximos e vice-versa.

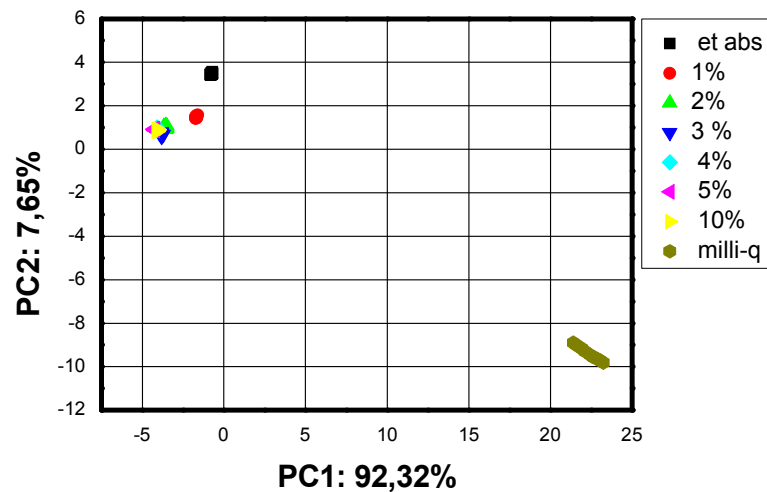


Figura 4.10. Análise PCA para as misturas com 1 a 5% e 10% de água Milli-Q em etanol absoluto.

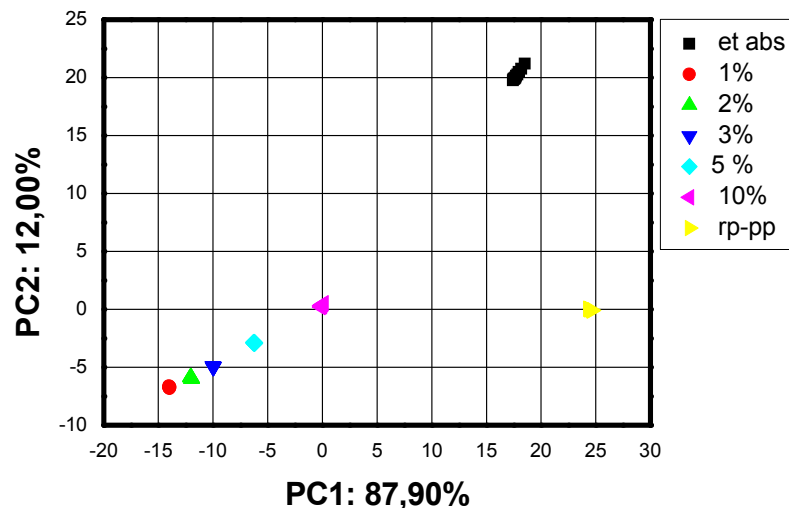


Figura 4.11. Análise PCA para as misturas com 5, 6, 7 e 8% de água da rede pública em etanol absoluto.

Outro fato que pode ser observado no gráfico PCA da Figura 4.11 é que há uma organização dos agrupamentos conforme se acrescenta água na mistura, havendo uma tendência a linearização com o teor de água. Conforme foi discutido inicialmente no item 4.2, uma possível explicação para isso são as impurezas presentes, pois a água da rede pública contém cloro, flúor, carbonatos, entre outros, que levam a formação de uma forte polarização interfacial entre a solução e o filme fino depositado sobre os eletrodos, por conta do caráter iônico dos componentes da água [92]. Essa forte polarização deve realçar algumas características dessas amostras que as tornem mais distintas umas das outras, facilitando assim a separação e ordenação pela língua. O agrupamento de pontos referente ao etanol foge a essa observação, pois deveria estar bem próximo ou mesmo antes do agrupamento de pontos referente a amostra com teor de 1% de água. Entretanto, esse etanol medido é absoluto, sendo insignificantes as impurezas presentes. Se fossem acrescentadas a essa amostra de etanol impurezas semelhantes as da água da rede pública, o agrupamento de pontos referente ao etanol absoluto se posicionaria como esperado, isto é, antes do agrupamento de pontos relativo a amostra com teor de 1% de água. Essa conclusão pode ser extraída das discussões feitas no parágrafo anterior, no item 4.2, e também será ratificada no estudo que será descrito no item 4.4, onde o acréscimo proposital de impurezas leva a organização dos grupos em função do teor de água nas misturas.

4.4. DISTINÇÃO DE SOLUÇÕES DE ETANOL E ÁGUA SATURADAS COM CLORETO DE SÓDIO (NaCl)

A grande maioria das substâncias se dissolve na presença de água[93]. Assim, na água da rede pública, há diferentes espécies químicas [94] provenientes dessa dissolução, principalmente íons, o que já não ocorre para a água com alto teor de pureza, como a destilada

e a Milli-Q. No item 4.3 foi visto que os melhores resultados, em termos de separação de misturas no gráfico PCA, foram conseguidos quando se acrescentou água da rede pública ao etanol e inferiu-se que a interação destas impurezas (principalmente iônicas) com a quantidade de água presente nas amostras analisadas é responsável por esses resultados. Para estudar essa contribuição dos íons foram usadas misturas saturadas com NaCl, conforme descritas no capítulo 3.

São mostrados inicialmente resultados sem e com a presença do sal, para evidenciar a diferença nos dois casos. Na Figura 4.12, têm-se os resultados da análise PCA das medidas efetuadas em misturas de 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto sem a presença do NaCl e, na Figura 4.13, são mostrados os resultados para essas mesmas misturas quando saturadas com NaCl.

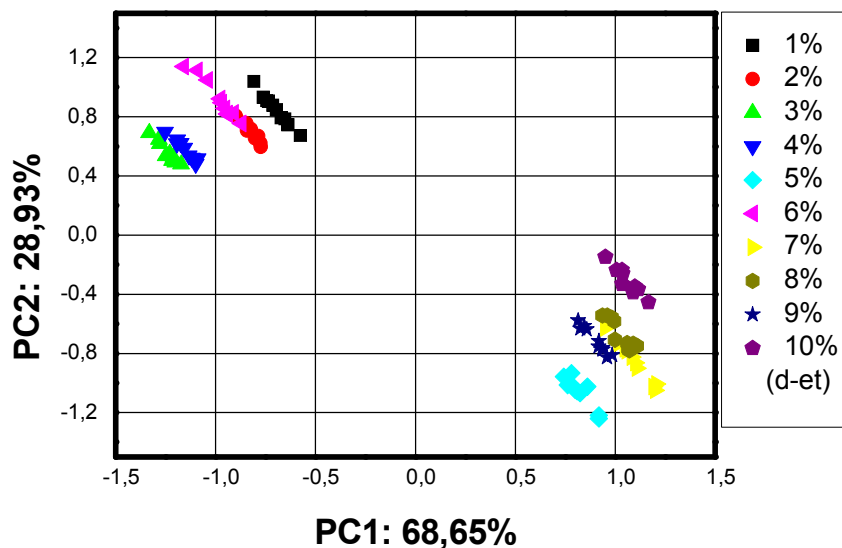


Figura 4.12. Análise PCA para as misturas com 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto.

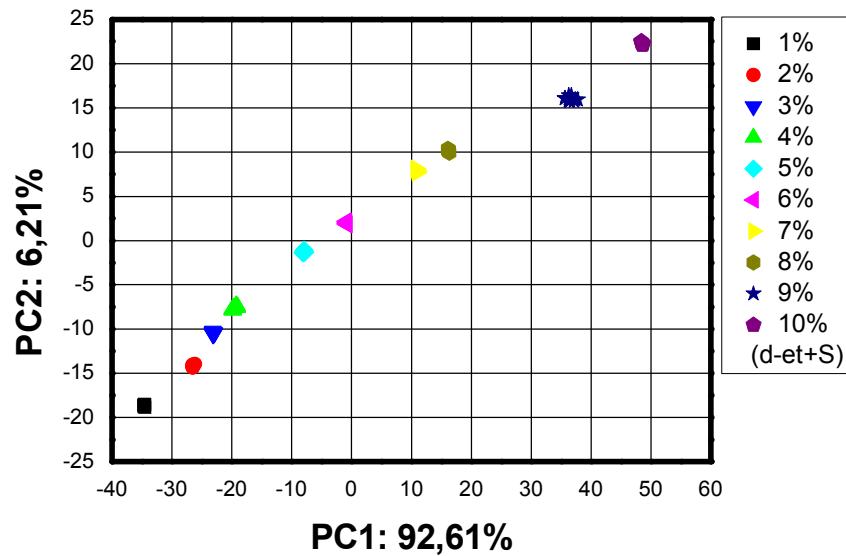


Figura 4.13. Análise PCA para as misturas com 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto saturadas com NaCl.

Os resultados do gráfico PCA da Figura 4.13 mostram que os agrupamentos de pontos relativos a cada solução saturada medida passaram a ser totalmente distintos um do outro, diferentemente dos resultados mostrados na Figura 4.12 onde não se utilizou o NaCl. Também se pode perceber uma ordenação dos agrupamentos de pontos, no sentido positivo dos eixos, conforme há o aumento do percentual de água nas amostras, sugerindo a linearidade dos pontos no gráfico PCA. A dispersão das medidas nos resultados apresentados na Figura 4.12 não é encontrada nos resultados da Figura 4.13, revelando que o sal também contribuiu para melhorar a reprodutibilidade das medidas.

Essa distinção e ordenação dos agrupamentos no gráfico PCA da Figura 4.13 se mantém tanto em relação a componente principal PC1, quanto em relação a componente principal PC2, apesar da variabilidade dos dados na componente principal PC2 poder ser desconsiderada, pois mais de 90% da informação original está representada na componente principal PC1.

Nas medidas realizadas nas amostras saturadas com NaCl, a alta concentração de íons contribuiu para que as diferentes proporções de água utilizadas fossem identificadas com

mais facilidade. A quantidade de NaCl adicionada às misturas também foi um fator essencial para a obtenção de bons resultados. Concentrações de 1 mMol/L, 100 mMol/L, etc., foram usadas e os melhores resultados foram obtidos para a solução saturada, como visto na Figura 4.13.

Nas Figuras 4.14 e 4.15 são mostrados, respectivamente, os resultados da análise PCA para soluções saturadas de NaCl de água Milli-Q e água da rede pública em etanol, nas proporções de 0,5, 1, 6 e 7% de água.

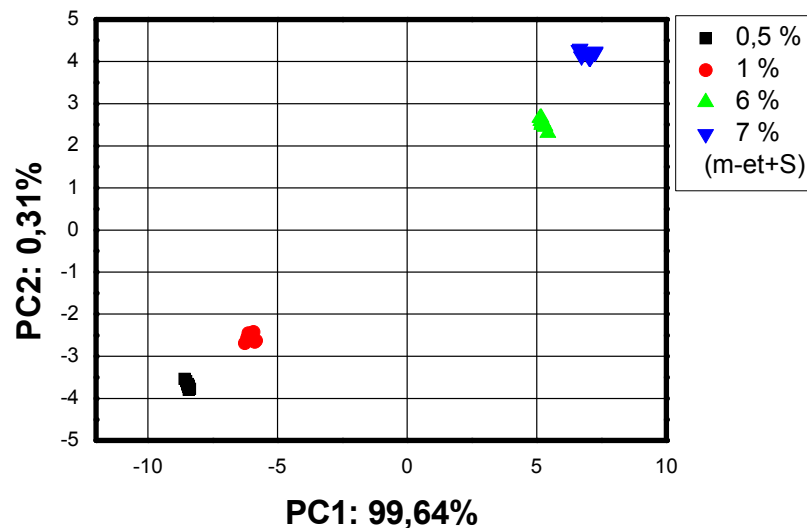


Figura 4.14. Análise PCA para as misturas com meio, 1, 6 e 7% de água Milli-Q em etanol absoluto saturadas com NaCl.

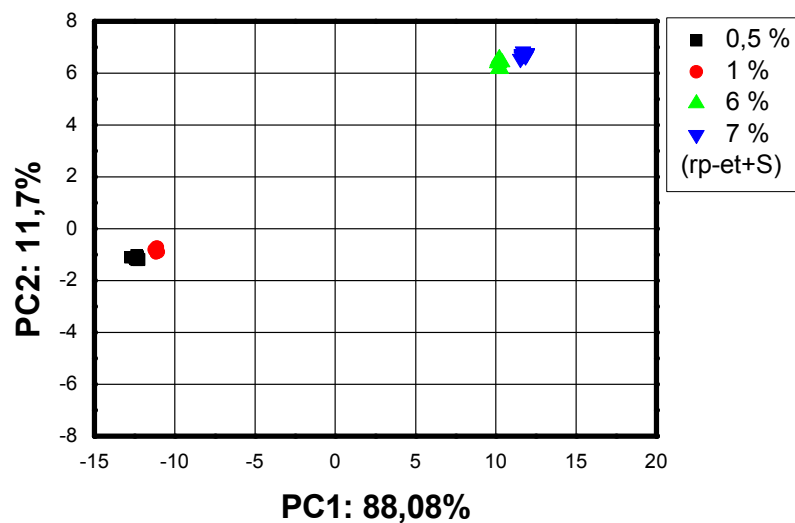


Figura 4.15. Análise PCA para as misturas com meio, 1, 6 e 7% de água da rede pública em etanol absoluto saturadas com NaCl.

É interessante notar que a saturação com NaCl separa e organiza os agrupamentos para soluções feitas com qualquer um dos três tipos de amostras de água estudadas (Milli-Q, destilada e da rede pública), o que não ocorria nos resultados mostrados nas Figuras 4.9 e 4.10, para soluções não saturadas. Esse fato evidencia que os íons presentes na solução e sua interação com a quantidade de água é que altera de modo padronizado a capacitância medida pelos sensores, proporcionando não só uma melhor distinção dos agrupamentos de pontos no gráfico PCA como também a sua organização em função do teor de água. Essa alteração padronizada pode ser mais bem observada nas curvas de capacitância em função da frequência apresentadas no capítulo 5.

Nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 são mostrados, respectivamente, os resultados da análise PCA para amostras de etanol de uso laboratorial, etanol combustível provenientes de postos de abastecimento e etanol combustível fornecido na usina de álcool, todas saturadas com NaCl.

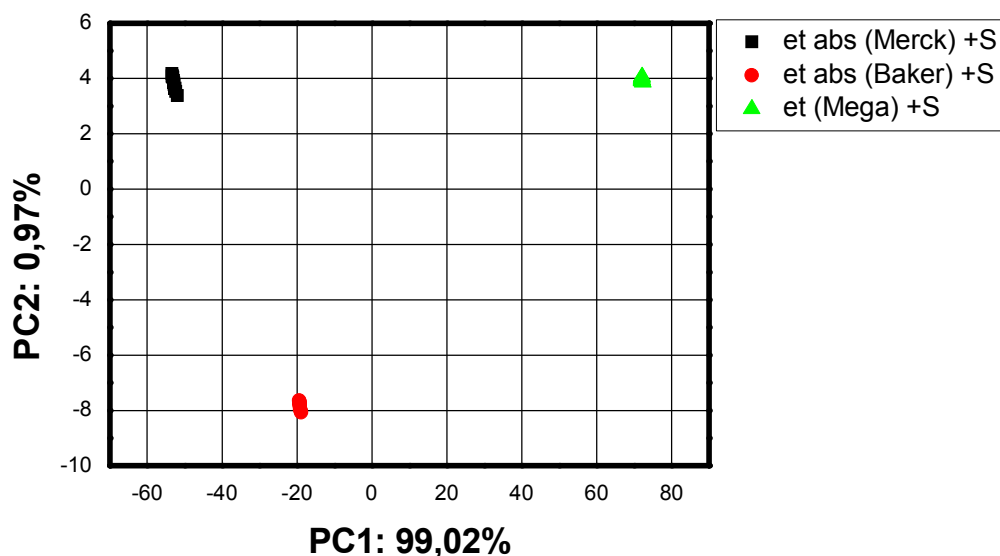


Figura 4.16. Análise PCA para etanol absoluto: marcas Merck, Mega e Baker quando saturados com NaCl

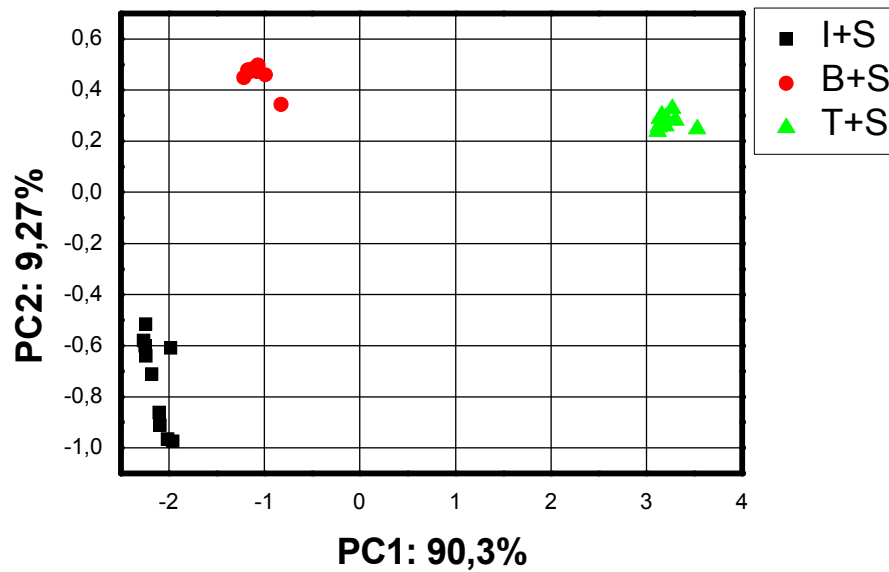


Figura 4.17. Análise PCA de amostras de AEHC saturadas com NaCl: I (região de Ponta Porã-MS), B (região de Presidente Bernardes-SP), T (região de Dourados-MS).

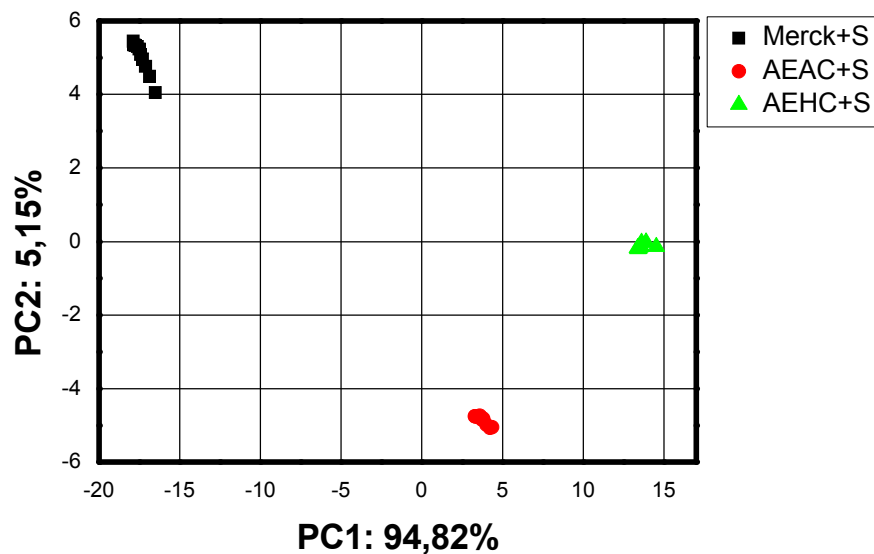


Figura 4.18- Análise PCA de amostras de AEAC e AEHC fornecidos por usina de álcool e também uma amostra de etanol absoluto, todas saturadas com NaCl.

Os resultados mostrados nos gráficos PCA das Figuras 4.16 a 4.18, para amostras de etanol saturadas com NaCl, são análogos aos resultados mostrados nas Figuras 4.5 a 4.7, para amostras não saturadas, demonstrando que o acréscimo do sal (íons) não interferiu significativamente na melhor ou pior distinção dessas amostras.

Entretanto, a ordenação dos agrupamentos (Merck, Baker e Mega) no gráfico PCA da Figura 4.16 e (I,B,T), na Figura 4.17, são diferentes do que foi visto nas Figuras 4.5

(Merck, Mega e Baker) e 4.6 (B,T,I). A julgar pelos resultados apresentados na Figura 4.13, onde a saturação com NaCl (íons) organizou os grupos no sentido dos eixos positivos com o aumento do teor de água nas amostras, tem-se que a ordem dos agrupamentos no gráfico PCA, nas Figuras 4.16 e 4.17, revela um percentual crescente de água nessas amostras, devendo-se desconsiderar os resultados apresentados nas Figuras 4.5 a 4.7 para esse fim. Nesse sentido, eles são mais coerentes, pois na Figura 4.16 os agrupamentos relativos às amostras de etanol absoluto aparecem antes do agrupamento do etanol com teor 92,8 INPM e mantendo o agrupamento de pontos da marca Merck como o mais isento de água, o que justificaria o seu alto preço de venda. Na Figura 4.17, o etanol mais isento de água seria (I), com (B) e (T) na seqüência.

Também os resultados mostrados na Figura 4.18 devem ser levados em consideração para a classificação das amostras de etanol combustível quanto ao teor de água e não os resultados da Figura 4.7.

A discussão feita anteriormente no item 4.2 a respeito da Figura 4.5 foi mantida com o propósito de demonstrar a importância da presença dos íons na organização dos agrupamentos no gráfico PCA, pois a não saturação com NaCl pode nos levar a interpretações erradas, dependendo da análise que se quer fazer, pois sem o sal o que se observou foi a separação e não a organização dos agrupamentos de pontos com o teor crescente de água nas amostras.

Outra observação interessante pode ser feita em relação à variabilidade dos dados nas componentes principais. No gráfico PCA da Figura 4.12 (misturas não saturadas com NaCl), tanto a componente principal PC1 quanto a PC2 detém parte considerável da informação. Entretanto, nas Figuras 4.13 a 4.18 (soluções saturadas), a componente PC1 se torna predominante. Aparentemente, a presença do sal também contribui para que as medidas resultem numa matriz de dados experimentais que pode ter sua dimensionalidade ainda mais

reduzida na análise PCA, mas essa consideração somente se mantém em parte, como será discutido no item 4.5.

4.5. COMPARAÇÕES FEITAS COM A LÍNGUA ELETRÔNICA

As comparações feitas no gráfico PCA levam em consideração a proximidade ou não de um agrupamento de pontos, representativo de uma determinada amostra, de outro agrupamento de pontos, representativo de outra amostra, para dizer se há semelhanças entre as amostras ou não [95, 96, 97].

No estudo que será apresentado nesse item, todas as amostras usadas para as comparações foram saturadas com NaCl, visto que a discussão levantada no item 4.4 indicou que esse procedimento nos leva a ordenações dos agrupamentos de pontos, representativos de cada mistura medida, com o teor de água.

Também ao se observar os gráficos PCA's das Figuras 4.13 a 4.18, notou-se a predominância da componente principal PC1, conforme discutido no último parágrafo do item 4.4. Entretanto, isso não foi verdade para os resultados apresentados nas Figuras 4.19 a 4.21 e 4.23, que serão mostrados a seguir, onde a componente PC2 passou a deter parte considerável da informação. Esse fato parece estar ligado ao tipo de impureza presente nas amostras, ou seja, os resultados nas Figuras 4.13 a 4.18 referem-se às medidas feitas em conjuntos de amostras que provavelmente contém impurezas semelhantes (etanol de postos de abastecimento, usina, uso laboratorial e soluções preparadas com diferentes amostras de água), enquanto os outros resultados foram obtidos em medidas feitas em conjuntos de amostras que contém impurezas diversas (etanol de postos com de usina e com misturas de etanol absoluto e água destilada, etc.). Entretanto, em todos os resultados os agrupamentos se mostraram organizados com o do teor de água segundo a componente principal PC1. Portanto,

a análise segundo essa componente (PC1) leva a identificação do teor de água nas misturas independente do tipo de amostra de água utilizada nas misturas (Milli-Q, destilada ou da rede pública), ou seja, independente das impurezas presentes. Esse fato é importante porque não se tem como saber qual o tipo de água (tipo de impureza) que foi usado em uma adulteração de combustíveis. Entretanto, qualquer que seja o tipo de água, a componente principal PC1 continuará a expressar a organização dos agrupamentos de pontos em função do teor de água das misturas, havendo apenas uma alteração em relação à componente principal PC2.

Levando-se em consideração a discussão anterior, temos que o gráfico PCA apresentado na Figura 4.19 identifica o agrupamento de pontos relativo a uma amostra de etanol combustível (AEHC) proveniente de um posto de abastecimento (B+S), à frente dos agrupamentos de pontos de uma amostra de etanol (AEAC - coletado em usina) e de uma mistura de 6% de água destilada em etanol absoluto. Apesar da água presente no AEHC de postos não ser a destilada, o posicionamento dos agrupamentos é condizente, pois o AEHC deve possuir teor alcoólico de 92,6 a 93,8%. Isso significa que o teor de água deve estar entre 6,2 e 7,4%. Também o posicionamento do agrupamento de pontos do AEAC à frente do agrupamento do etanol absoluto é o esperado, visto o AEAC já vem da própria usina com um teor de água da ordem de 0,7%.

Outra comparação coerente pode ser feita nos resultados da análise PCA mostrados na Figura 4.20, onde o agrupamento relativo a mesma amostra de AEHC (Figura 4.19 – B+S) fica posicionado antes de uma mistura de 7% de água destilada em etanol absoluto.

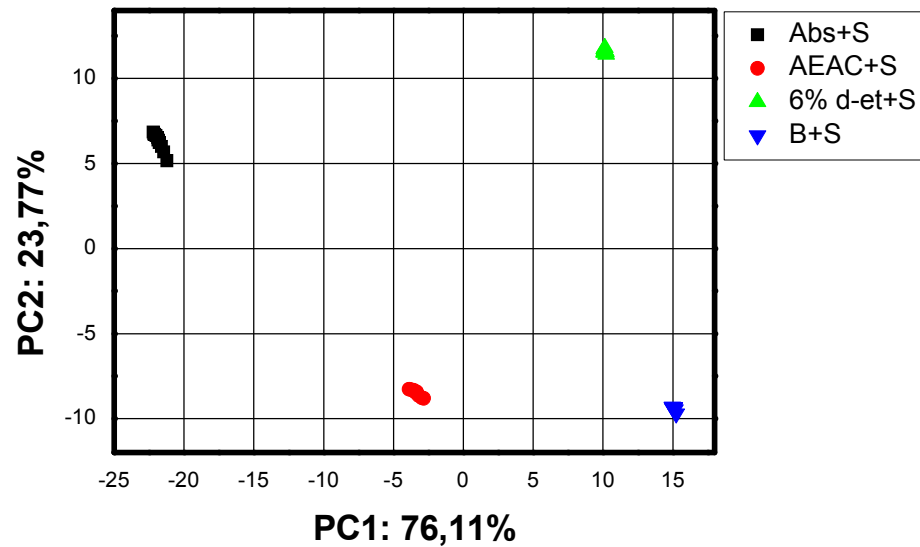


Figura 4.19. Comparação da análise PCA do Absoluto, AEAC coletado em usina, AEHC (B) coletado em um posto de abastecimento e uma mistura de 6% de água destilada em etanol absoluto.

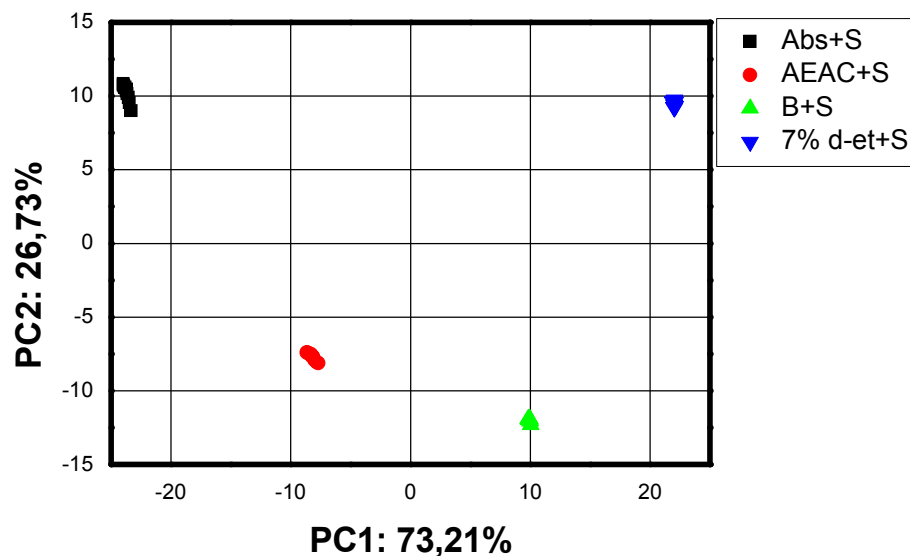


Figura 4.20. Comparação da análise PCA do Absoluto, AEAC coletado em usina, AEHC (B) coletado em um posto de abastecimento e uma mistura de 7% de água destilada em etanol absoluto.

A Figura 4.21 mostra os resultados quando são colocados no mesmo gráfico PCA os dados apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20. Observa-se que o padrão de organização dos agrupamentos se mantém e isso é uma contribuição da presença do sal, visto que nos resultados da Figura 4.8 isso não foi possível, conforme discutido no item 4.2.

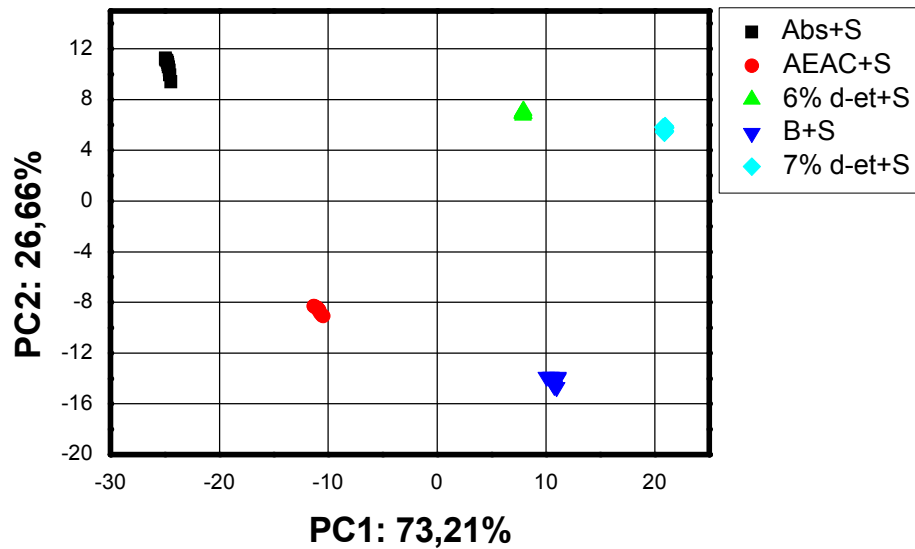


Figura 4.21. Comparação da análise PCA do Absoluto, AEAC coletado em usina, AEHC (B) coletado em um posto de abastecimento e misturas de 6 e 7% de água destilada em etanol absoluto.

O fato da análise PCA não somente distinguir, mas também ordenar de forma consistente os grupos referentes às amostras estudadas: etanol absoluto, AEAC (~0,7% de água), uma solução de 6% de água destilada em etanol absoluto, AEHC-B+S (entre 6,2 e 7,4% de água) e por fim uma mistura de 7% de água destilada em etanol absoluto demonstra a capacidade da língua de ser usada para análise qualitativa de etanóis combustíveis.

Nessa linha de raciocínio, na Figura 4.22, é possível estabelecer uma comparação do AEHC coletado em usina e o AEHC coletado em postos de combustíveis. O distanciamento dos agrupamentos de pontos referentes ao etanol proveniente de postos de abastecimento, em relação ao agrupamento do AEHC de usina, indica que não há uma boa semelhança entre essas amostras, o que pode indicar algum tipo de problema, como contaminação no armazenamento ou eventualmente a adulteração.

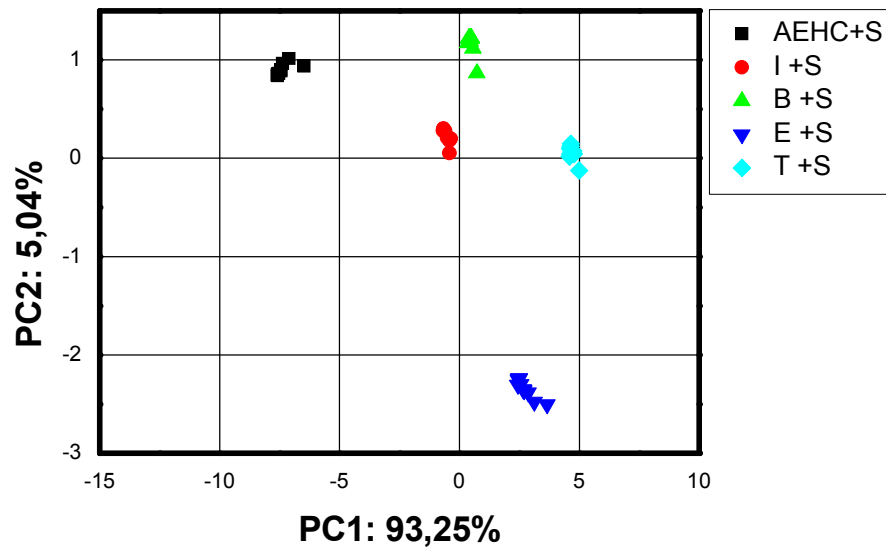


Figura 4.22. Comparação da análise PCA do AEHC coletado na usina e AEHC's coletados em postos de abastecimento (I, B, E, T).

A sensibilidade da língua em separar misturas muito semelhantes pode ser observada também por meio de comparações. Como exemplo temos os resultados da análise PCA mostrados na Figura 4.23. Nesse caso houve boa distinção dos agrupamentos de pontos apesar de todas as misturas apresentarem o mesmo percentual de água (que também é bastante baixo - 0,5%) e todas estarem saturadas com NaCl.

Como as amostras diferem apenas no tipo de água utilizada para compor a mistura com etanol, uma observação que pode ser feita é que a separação dos agrupamentos de pontos ocorreu, então, devido as impurezas que se encontravam presentes nas amostras de água. Não só a separação no gráfico PCA foi observada, mas também a organização dos agrupamentos, no sentido dos eixos positivos, conforme a pureza da água. Isso é interessante porque revela que a saturação com NaCl não suprime o efeito de outras impurezas sobre as medidas de capacitância dos sensores.

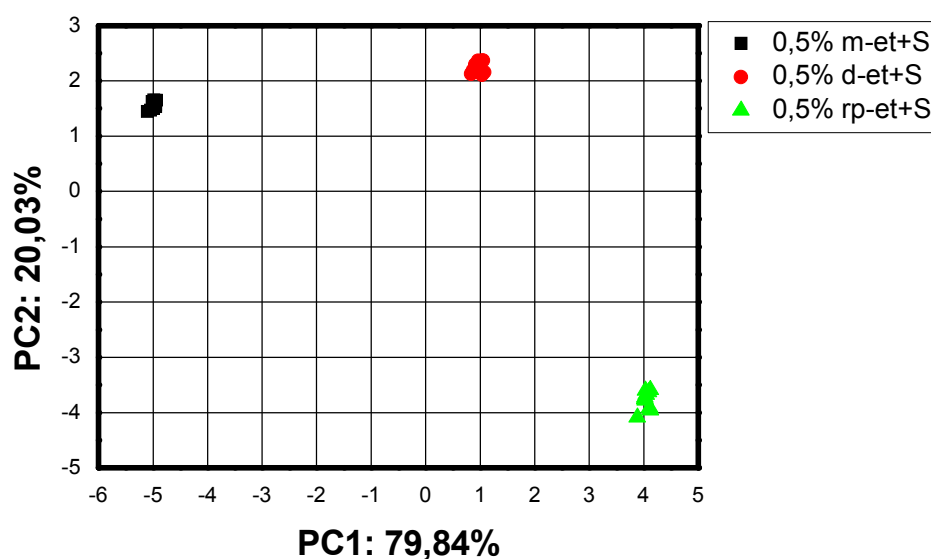


Figura 4.23. Comparação da análise PCA para misturas de 0,5% de água Milli-Q, destilada e da rede pública em etanol absoluto.

4.6. IDENTIFICAÇÃO DO PERCENTUAL DE ÁGUA EM AMOSTRAS CEGAS

Os resultados mostrados anteriormente nas Figuras 4.13 a 4.15 revelaram que, para qualquer tipo de impureza que pudesse estar presente nas amostras de água usadas naquelas misturas, sempre havia uma organização dos agrupamentos de pontos no gráfico PCA, no sentido dos eixos positivos, com o teor de água. Também pôde se observar que a variabilidade dos dados na componente principal PC1 deteve em torno de 90% da informação. Então, olhando-se para a PC1, há sempre a tendência a formação de uma “escala”, independente do tipo de água.

Nas Figuras 4.19 a 4.21, outro fato se mostrou interessante. Olhando para a componente principal PC2, que nesse caso deteve em torno de 25% da informação original, as amostras que continham o mesmo tipo de água (6 e 7% de água destilada, com o mesmo tipo de impureza porque foram feitas a partir de uma água comum) e o etanol absoluto, formaram agrupamentos de pontos na parte superior do gráfico PCA, enquanto as outras amostras

analisadas, das quais não se pode ter certeza qual o tipo de água presente (impureza), tinham seus respectivos agrupamentos de pontos na parte inferior. Entretanto, a posição dos agrupamentos de pontos dessas outras amostras foi coerente com a “escala” formada quando se observou os agrupamentos de pontos segundo a componente PC1, analogamente ao que aconteceu também nas Figuras 4.13 a 4.15, conforme foi comentado no parágrafo anterior.

Esse padrão apresentado nos resultados só foi possível devido a saturação com NaCl de todas as amostras analisadas e, conforme foi visto nos resultados da Figura 4.24, essa saturação não influencia na capacidade de separação da língua, mesmo para amostras com o mesmo percentual de água (mas que já continham outras impurezas antes do acréscimo do sal).

Com base nesses estudos, foi possível presumir que se fossem medidas amostras das quais não se tinha qualquer informação (amostras cegas) e o agrupamento de pontos relativo a elas fossem analisados em um mesmo gráfico PCA, gerado como resultado de medidas feitas em misturas compostas com um tipo de água conhecida, esses resultados formariam um tipo de “escala” (segundo a PC1) e o resultado relativo à amostra cega apareceria localizado perto de um agrupamento de pontos semelhante a ela, em relação ao teor de água, embora pudesse estar deslocada segundo a PC2, por conta de impurezas que já estavam presentes antes da saturação com NaCl.

Nesse sentido, foram feitos testes que se apresentaram coerentes e, como exemplo, o resultado apresentado no gráfico PCA da Figuras 4.24 mostra que a língua eletrônica foi capaz de localizar o agrupamento de pontos de uma amostras cega de AEHC (proveniente de um posto de abastecimento e que foi saturada com NaCl), entre os agrupamentos de pontos relativos as misturas de 6 e 7% de água destilada em etanol absoluto (também saturadas com NaCl). Essa mesma amostra foi observada em um densímetro usual em postos de abastecimentos e se mostrou dentro das especificações exigidas em lei, portanto,

a língua classificou corretamente a amostra. Isso mostra a viabilidade do uso da língua para uma rápida identificação do teor de água no etanol, se bem que de forma aproximada.

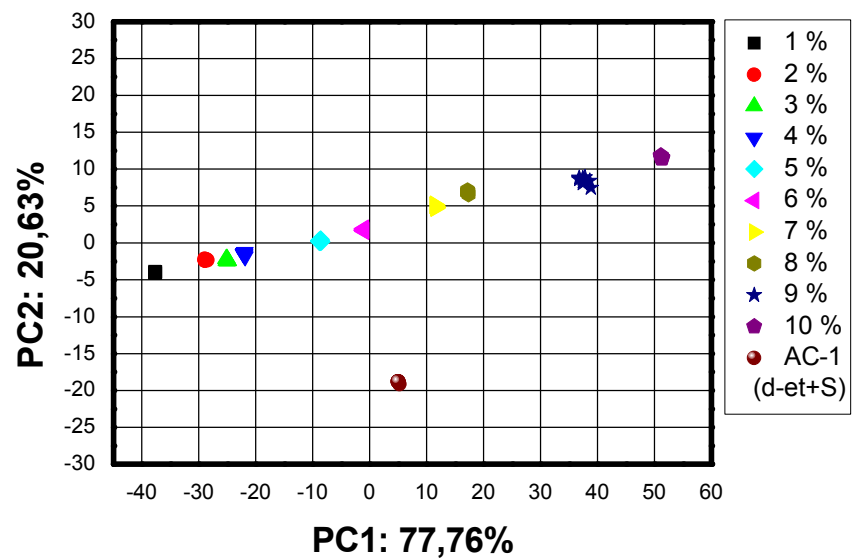


Figura 4.24 - Gráfico PCA para soluções com concentrações de 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto com saturação por NaCl e uma amostra cega de combustível também saturada (AC-1).

V. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA – MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA

A “língua eletrônica” é baseada em medidas de capacitância de sensores interdigitados e, por esta razão, é importante caracterizar eletricamente as unidades sensoriais para entender melhor o seu comportamento.

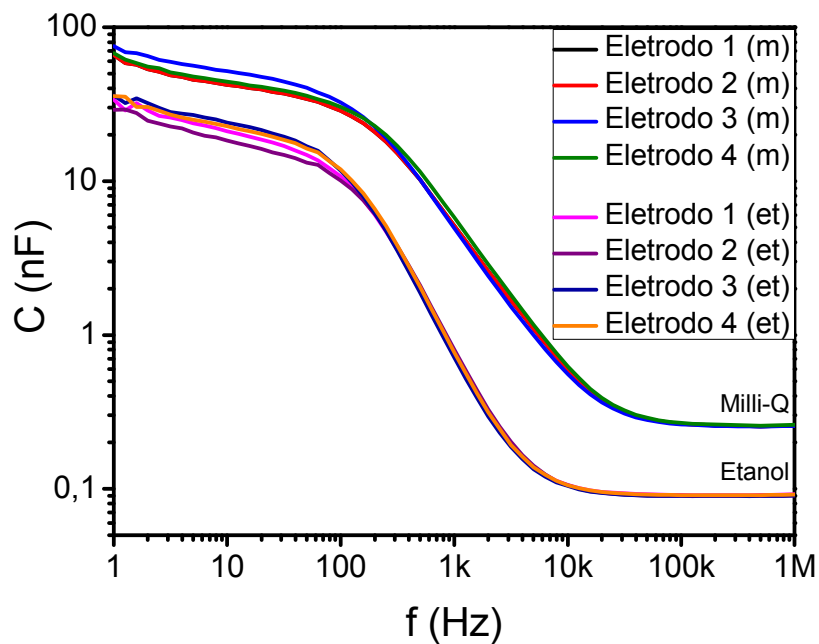
Nesse capítulo serão apresentados os resultados de medidas de capacitância em função da frequência de capacitores interdigitados recobertos com filmes finos de óxido de titânio, óxido de titânio dopado com prata, quitosana/PS-119 e sem filme, mergulhados nas substâncias e misturas descritas no capítulo 3, na seção 3.4. São destacados os resultados para a frequência de 1 kHz, pois ela foi utilizada nas medidas com a língua eletrônica e também são analisadas as capacitâncias em 1 MHz, pois nela se pode determinar o percentual de água no etanol com boa precisão.

Na seção 5.1 é mostrada a influência dos filmes finos depositados sobre os eletrodos interdigitados nas medidas de capacitância para o etanol e para a água. Na seção 5.2 é discutido o tempo de estabilização para se obter a reprodutibilidade das medidas. Na seção 5.3 são mostrados os resultados para as misturas com várias porcentagens de água em etanol e nas seções 5.4 e 5.5 é mostrado o efeito do acréscimo de impurezas em etanol, água e nas misturas. Na seção 5.6 são apresentadas as medidas de estabilidade da capacitância em função do tempo e da temperatura. Na seção 5.7 é feita a análise dos resultados de capacitância para água e etanol em altas frequências. Na seção 5.8 é estabelecida uma curva de calibração para determinação do percentual de água em etanol.

5.1. COMPARAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA DOS SENSORES

Os eletrodos interdigitados foram confeccionados pelo CenPRA (Centro de Pesquisas Renato Archer, Campinas/SP) e nem todos tinham exatamente a mesma capacitância. Então, eles foram imersos em água Milli-Q e etanol absoluto para escolher um conjunto de eletrodos que proporcionassem medidas de capacitância o mais semelhante possível.

A Figura 5.1(a) mostra os resultados para o conjunto de eletrodos escolhido (nomeados: 1, 2, 3 e 4), onde se pode observar que a capacitância medida nas frequências de interesse para este trabalho, 1 kHz (Figura 5.1(b)) e 1 MHz (Figura 5.1(c)), tanto em água Milli-Q quanto em etanol, foram praticamente idênticas, possibilitando assim realizar comparações diretas entre eles após a deposição dos filmes.



(a)

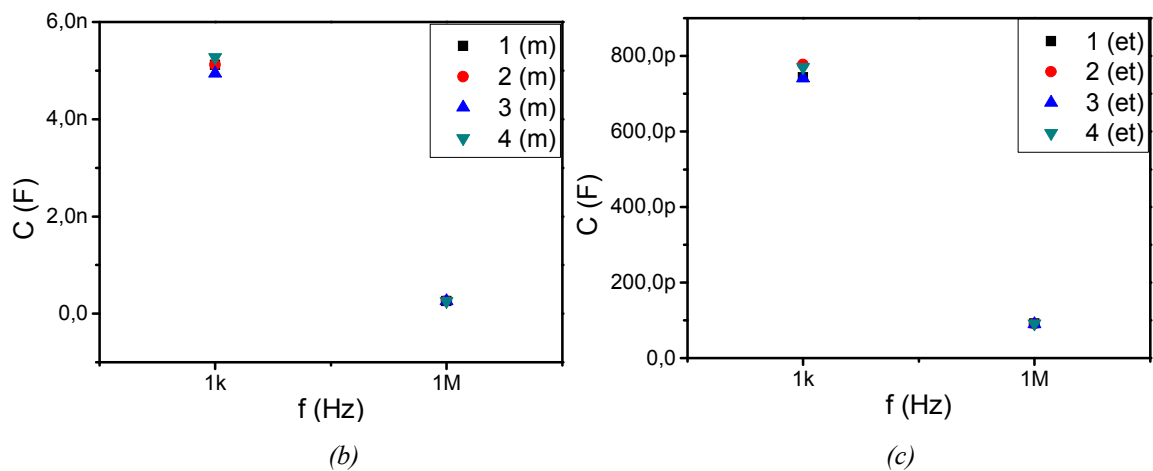


Figura 5.1 – (a) Curvas de capacitância dos eletrodos sem filmes finos mergulhados em água Milli-Q e também em etanol absoluto; (b) detalhe para 1 KHz; (c) detalhe para 1 MHz.

Após o recobrimento dos eletrodos interdigitados com os filmes, foram realizadas medidas em etanol absoluto e água Milli-Q para observar a influência dos filmes na capacitância dos eletrodos e os resultados da capacitância em função da frequência são mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3.

Os resultados da Figura 5.2(a) mostram que, em relação ao etanol absoluto, até 1 kHz, os filmes depositados nos eletrodos contribuem para uma diminuição na capacitância medida em relação ao sensor sem filme (SF). Na região de 1 até 20 kHz, ocorreu o inverso. A partir de 20 kHz os valores medidos para a capacitância são os praticamente os mesmos para todos os sensores. Nos detalhes, Figura 5.2 (b), pode-se ver com maior clareza que para 1 kHz o sensor com o filme de quitosana/PS-119 foi o que proporcionou a capacitância maior, sendo que os demais mostraram resultados semelhantes. Para 1 MHz os resultados são praticamente iguais e independentes dos filmes depositados nos eletrodos.

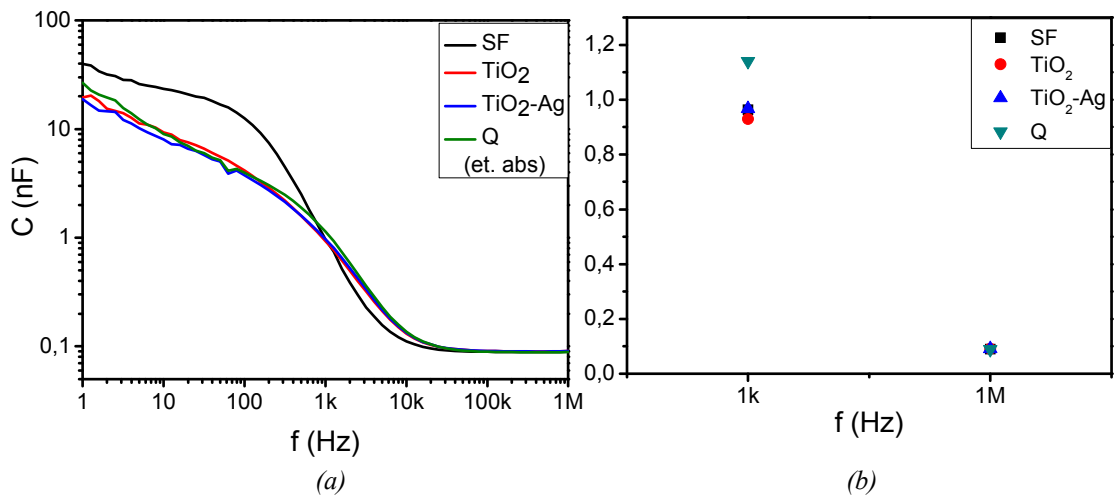


Figura 5.2 – (a) Curvas de capacitância dos sensores mergulhados em etanol, (b) Detalhe para 1 kHz e 1 MHz.

Na Figura 5.3 (a) são mostradas as curvas de capacitância em função da frequência obtidas em água Milli-Q e pode-se notar que há um aumento na capacitância dos outros sensores em relação ao sensor sem filme (SF), até 200 Hz, com exceção para o sensor de quitosana/PS-119. Entre 200 Hz e 100 kHz, o sensor sem filme apresenta valores maiores de capacitância e a partir de 100 kHz os valores para a capacitância são os mesmos para todos os sensores. Nos detalhes, Figura 5.3 (b), pode-se ver com maior clareza que para 1 kHz há um decréscimo da capacitância dos sensores recobertos por filmes finos em relação ao sensor sem filme. Para 1 MHz os resultados são iguais e independentes dos filmes.

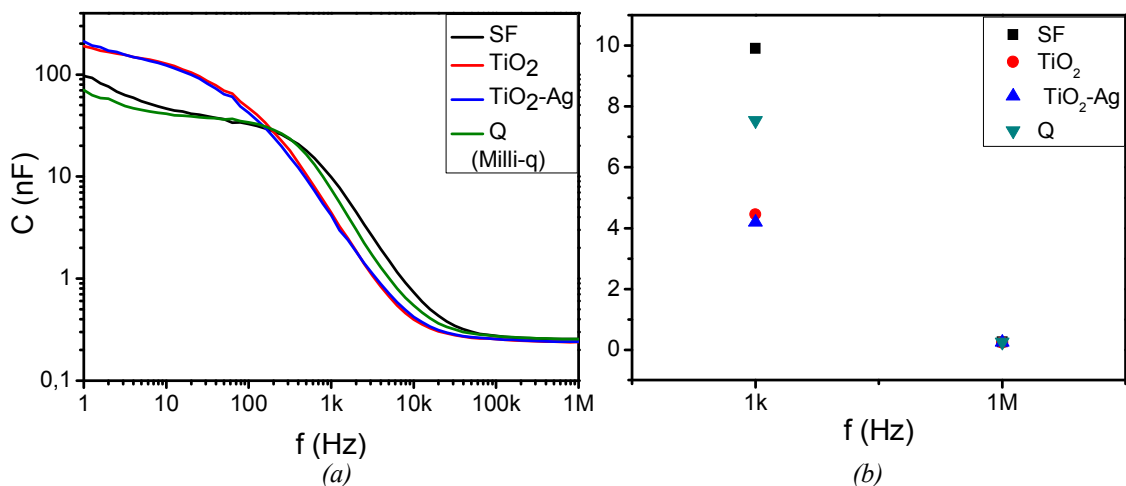


Figura 5.3 – (a) Curvas de capacitância dos sensores em água Milli-Q, (b) Detalhe para 1 kHz e 1 MHz.

Os resultados mostrados nas Figuras 5.2 (a) e 5.3 (a) revelam que a presença dos filmes altera a resposta dos sensores. Cada material interage de maneira diferente com o líquido no qual está imerso, havendo uma maior separação de valores das capacitâncias em frequências abaixo de 1 kHz. Com o aumento de frequência (acima de 10 kHz), nota-se a tendência a um valor comum, que corresponde ao valor da capacitância dos eletrodos na presença do líquido. Em 1 MHz, a influência dos filmes no valor da capacitância é muito pequena, ou seja, a maior contribuição para a capacitância é devida a presença do líquido.

Também é interessante notar que o valor da capacitância do sensor depende da capacitância geométrica entre os eletrodos interdigitados, da contribuição do substrato de vidro, do filme depositado sobre os eletrodos e do líquido. Então, para um mesmo líquido, era de se esperar que o valor da capacitância para um sensor com filme fosse sempre maior do que aquela obtida com o sensor sem filme. Entretanto, os resultados mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3 não confirmam essa expectativa, revelando que esse efeito é dependente da frequência. Na região de baixa frequência a capacitância do sensor tem forte influência da formação da dupla camada (polarização interfacial) [98,99] na interface entre o líquido e a superfície do filme ou do metal do eletrodo, no caso do sensor sem filme. Como a formação da dupla camada é dependente da natureza da interface líquido/eletrodo ou líquido/filmes e das espécies químicas, conclui-se que o seu efeito é menor para a interface líquido/metal quando comparada com a do líquido/filme fino.

5.2. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS

Em geral, um sensor demora um intervalo de tempo para entrar em equilíbrio com um líquido e somente após isso é que há reprodutibilidade das medidas.

Os resultados mostrados nas Figuras 5.4 a 5.6 referem-se aos testes realizados para determinar o valor de tempo para se obter medidas reprodutíveis. Foram feitas medidas de capacitância em função da frequência para o etanol absoluto, com intervalos de tempo de 5 minutos, durante uma hora, com diferentes sensores.

Na Figura 5.4(a) são mostradas as curvas de capacitância obtidas com o sensor sem filme mergulhado em etanol absoluto. Na Figura 5.4(b) são mostradas a capacitância em função do tempo para as frequências de 1 kHz e 1 MHz. Para o intervalo de frequência até 100 Hz, depois da terceira medida (10 min) as curvas ficaram praticamente sobrepostas, o que significa que as medidas apresentaram uma boa reprodutibilidade, principalmente para frequências superiores a 10 kHz.

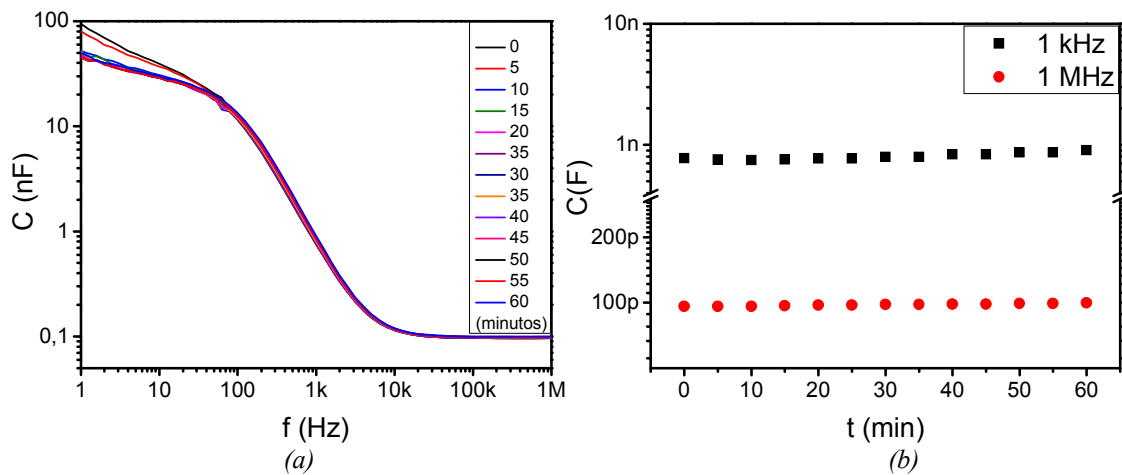


Figura 5.4 – (a) Curvas de capacitância versus a frequência, sensor sem filme mergulhado em etanol absoluto e (b) curvas de capacitância em função do tempo para 1 kHz e 1 MHz.

Os resultados mostrados na Figura 5.5 indicam que a cobertura dos eletrodos com os filmes finos de TiO_2 contribuem para melhorar a reprodutibilidade das medidas. Na Figura 5.5(b) são mostradas as curvas da capacitância em função do tempo para as frequências de 1 kHz e 1 MHz. Para este sensor as capacitâncias são independentes do tempo de imersão do

sensor no líquido, exceto para frequências menores que 10 Hz. O mesmo fato ocorreu para o sensor de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$.

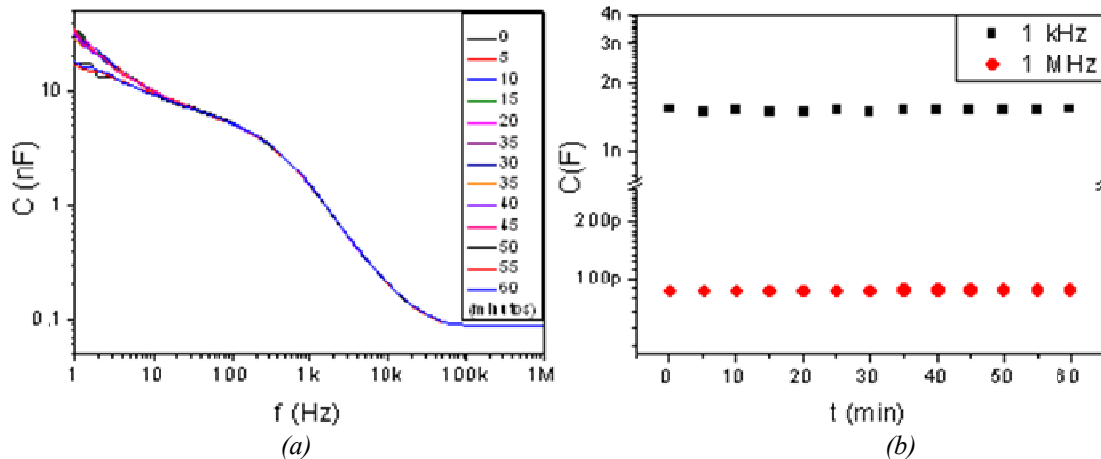


Figura 5.5 – (a) Curvas de capacitância versus a frequência, sensor de TiO_2 mergulhado em etanol absoluto e (b) curvas de capacitância em função do tempo para 1 kHz e 1 MHz.

Na Figura 5.6 é mostrado que a capacitância é independente do tempo de imersão do sensor de quitosana/PS-119 no líquido, qualquer que seja a frequência. Há apenas uma distorção mínima para frequências de 1 a 3 Hz e um leve pico em 50 Hz. Na Figura 5.6(b) são mostradas as curvas da capacitância em função do tempo para as frequências de 1 kHz e 1 MHz indicando a excelente reprodutibilidade das capacitâncias medidas.

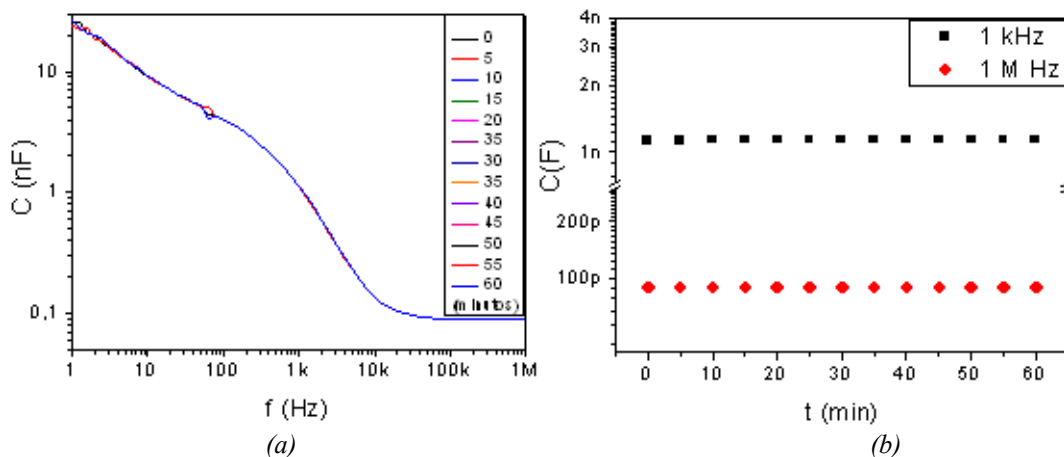


Figura 5.6 - Curvas de capacitância versus a frequência, sensor de Quitosana/PS-119 mergulhado em etanol absoluto (b) curvas de capacitância em função do tempo para 1 kHz e 1 MHz.

A falta de reprodutibilidade das medidas em baixas frequências é causada pelo efeito de dupla camada elétrica junto à interface [100]. Entretanto, como não serão utilizados os resultados de capacitância nessa região de frequência o efeito é irrelevante para este trabalho.

Os resultados de reprodutibilidade em função do tempo são fundamentais para o uso prático dos sensores, uma vez que, em medidas feitas fora dessa região de baixas frequências, basta imergir o sensor nas misturas não havendo a necessidade de um tempo de espera para se realizar a medida.

5.3. MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA DE MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA

A investigação de medidas de capacitância em função da frequência de misturas de etanol e água para cada sensor é fundamental. Assim é possível verificar se há correlação do valor da capacitância com a quantidade de água presente na mistura.

As curvas de capacitância em função da frequência para o sensor sem filme são mostradas na Figura 5.7 e na Figura 5.8 é mostrada a dependência da capacitância com a porcentagem de água em etanol, para as frequências de 1 kHz e 1 MHz. Curvas similares são mostradas nas Figuras 5.9 e 5.10 para o sensor com TiO_2 e nas Figuras 5.11 e 5.12 para o sensor com quitosana/PS-119. Nestas medidas foram usadas misturas de água destilada e etanol absoluto com porcentagens variando de 1% até 10% de água.

Nota-se nos resultados das Figuras 5.7, 5.9 e 5.11 que, para todas as porcentagens de água, as curvas de capacitância em função da frequência indicam a formação da dupla camada elétrica nos filmes/líquido em frequências menores que 10 kHz e, a partir de 10 kHz, têm-se valores independentes da frequência. Em alta frequência a capacitância é devida

principalmente a natureza do líquido e, portanto, seu valor varia com a porcentagem de água na mistura, pois as constantes dielétricas do etanol e da água são diferentes.

Nos resultados apresentados nas Figuras 5.8(a), 5.10(a) e 5.12(a), para a frequência de 1 kHz, não é observado nenhum tipo de padrão para a variação das medidas de capacitância em função do percentual de água das misturas analisadas. Entretanto, nos resultados mostrados nas Figuras 5.8(b), 5.10(b) e 5.12(b), para a frequência de 1 MHz, há um crescimento do valor da capacitância com o teor de água na mistura.

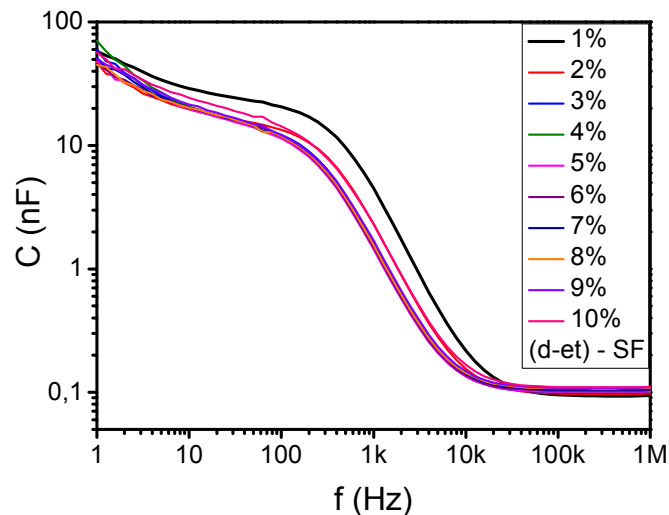


Figura 5.7 - Curvas de capacitância para misturas de 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto, sensor sem filme.

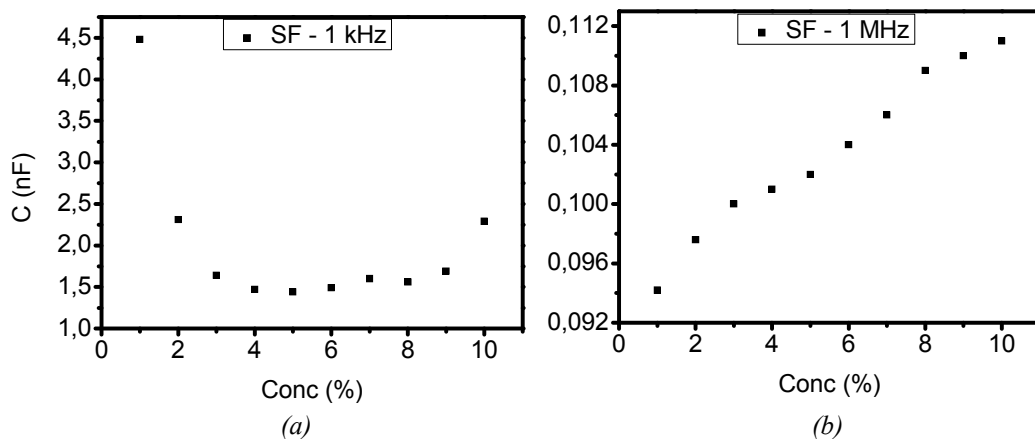
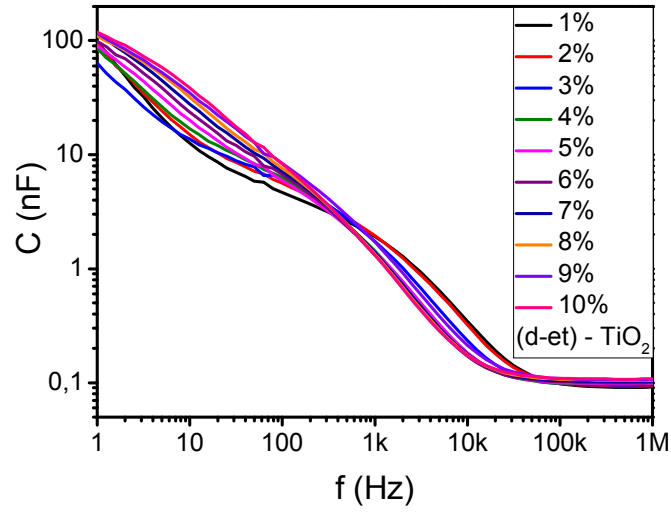
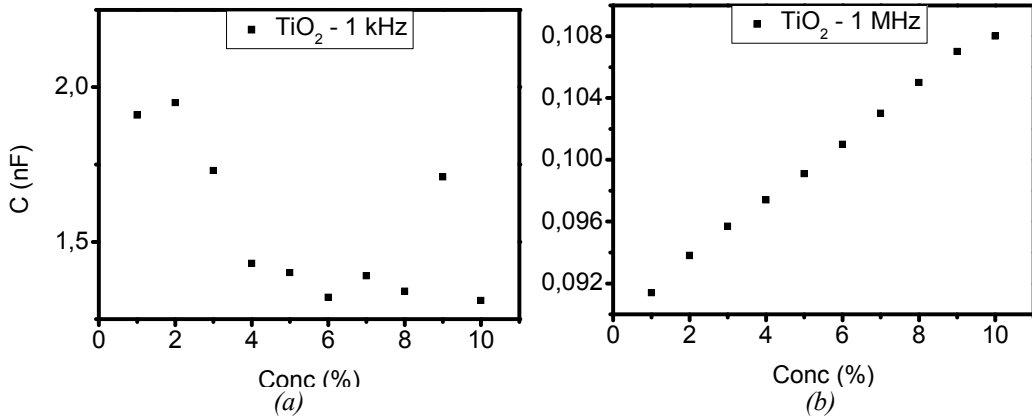


Figura 5.8 - Capacitância versus concentração de água, sensor sem filme: (a) 1 kHz, (b) 1 MHz.



(a) (b)
 Figura 5.9 – Curvas de capacitância para misturas de 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto, sensor TiO_2 .



(a) (b)
 Figura 5.10 - Capacitância versus concentração de água, sensor TiO_2 : (a) 1 kHz, (b) 1 MHz.

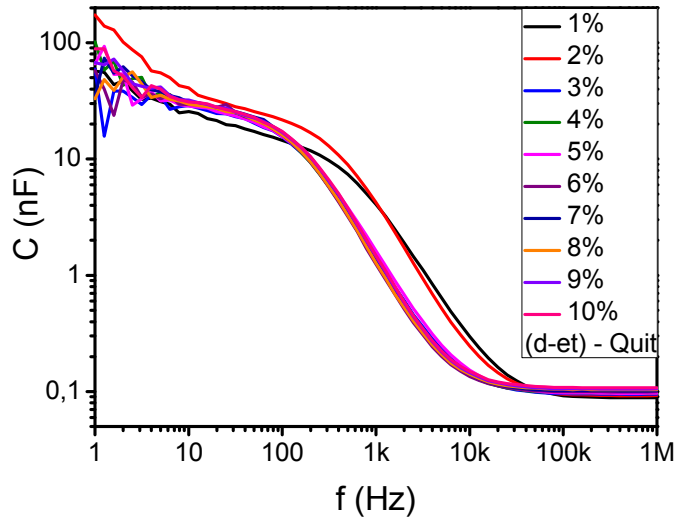


Figura 5.11 – Curvas de capacitância para misturas de 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto, sensor quitosana/PS-119.

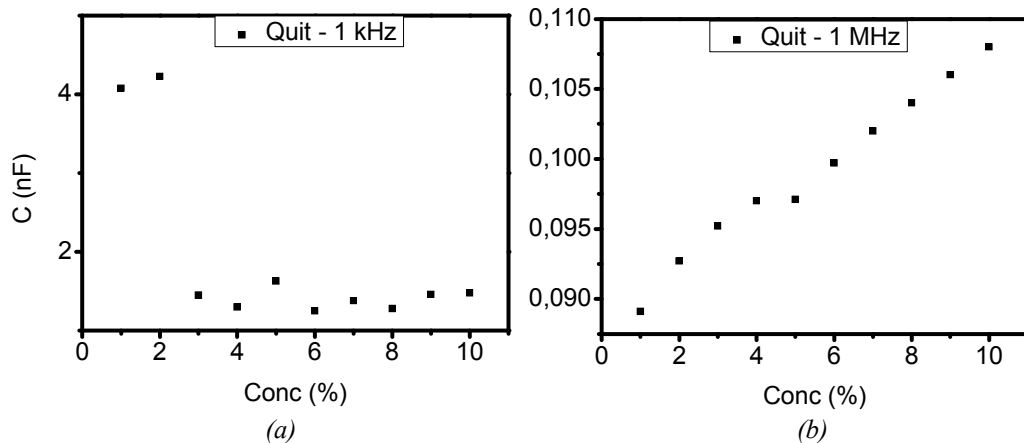


Figura 5.12 - Capacitância versus concentração de água, sensor quitosana/PS-119: (a) 1 kHz, (b) 1 MHz.

Em todos os resultados apresentados anteriormente, os valores de capacitância (na região maior que 100 kHz) tendem a aumentar quase linearmente com o percentual de água na mistura. Essa variação sistemática é esperada, pois a constante dielétrica relativa do etanol é 25,7 enquanto que a da água é de 80, até frequências da ordem de 10 GHz [101]. Na Figura 5.10(b), para o sensor com TiO_2 , observa-se que os resultados da capacitância em função da porcentagem de água na mistura (em 1 MHz), apresenta uma dependência praticamente linear em função da concentração. Nos outros sensores sempre ocorre desvios da linearidade.

5.4. EFEITO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES NAS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA PARA ÁGUA E ETANOL

A água das misturas com etanol pode conter a presença de contaminantes (impurezas), portanto, é importante saber como essas impurezas alteram o valor da capacitância dos sensores. Foram feitos estudos com água Milli-Q, água destilada e água da rede pública para avaliar esse efeito para cada tipo de sensor.

Nas Figuras 5.13 e 5.14 são mostradas as curvas de capacitância para a água Milli-Q, água destilada e água da rede pública da cidade de Presidente Prudente-SP. Nos

resultados mostrados na Figura 5.13 (sensor sem filme) e na Figura 5.14 (sensor de TiO_2), há um aumento significativo da capacitância dos sensores para a água da rede pública em relação à água ultra pura e a destilada, para todas as frequências. O mesmo comportamento ocorre para o sensor de TiO_2 -Ag e de quitosana/PS-119. Isso sugere que as impurezas da água, como cloro, flúor, minerais dissolvidos e outros materiais em suspensão, alteram as propriedades das duplas camadas nas interfaces e produzem variações muito significativas nas capacitâncias dos sensores.

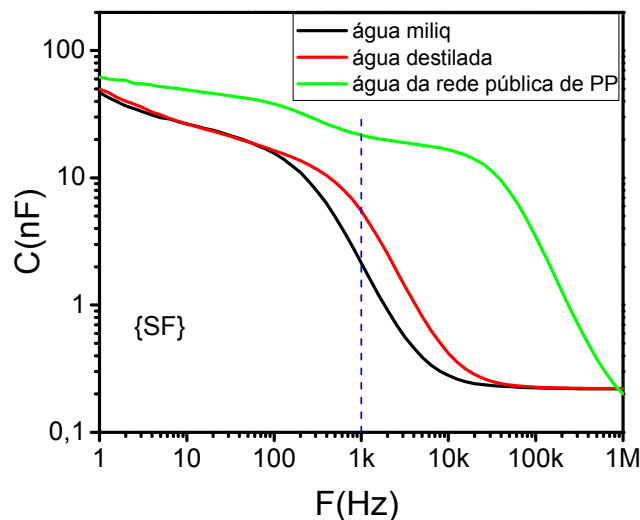


Figura 5.13. - Curvas $C_x f$ para água ultra pura (Milli-Q), destilada e da rede pública de Presidente Prudente – SP, sensor sem filme.

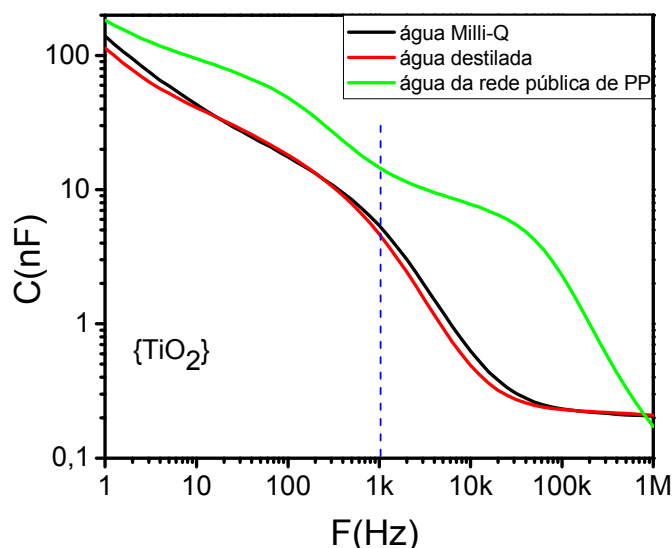


Figura 5.14 - Curvas $C_x F$ para água ultra pura (Milli-Q), destilada e da rede pública de Presidente Prudente – SP, Sensor de TiO_2 .

Para simular o efeito das impurezas, foi acrescentado a uma amostra de água ultra-pura (Milli-Q) o sal NaCl, nas concentrações de 1mMol/L, 100 mMol/L e saturada (com a presença de corpo de fundo). Os resultados são mostrados nas Figuras 5.15 e 5.16 e pode-se observar uma clara correlação entre o aumento da capacitância com a concentração do sal na mistura, principalmente para o sensor de TiO₂. Então, pela similaridade dos resultados apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14 com os das Figuras 5.15 e 5.16, evidencia-se o fato de que há um aumento da capacitância obtida para água ultra-pura contaminada com elementos iônicos. Este resultado está de acordo com o aumento da capacitância para a amostra da água da rede pública em relação à água ultra pura.

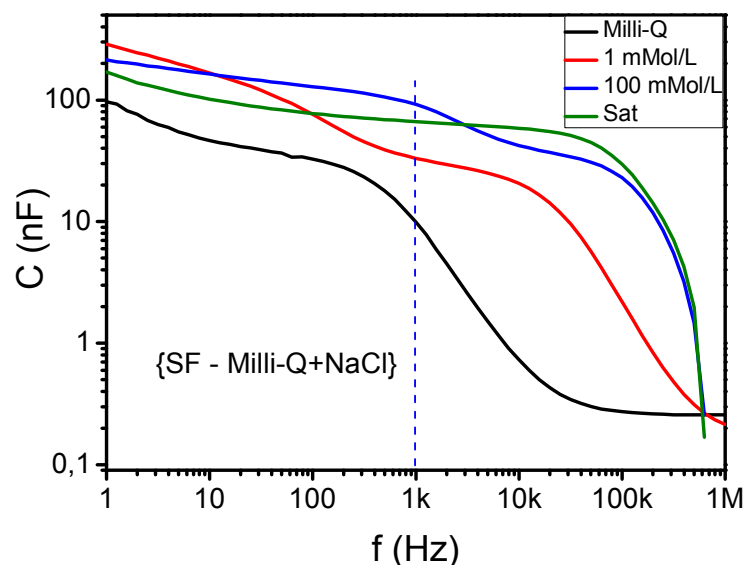


Figura 5.15. – Curvas CxF para água ultra pura (Milli-Q) com concentrações de NaCl nas proporções 1, 100mMol/L e saturada. Sensor sem filme.

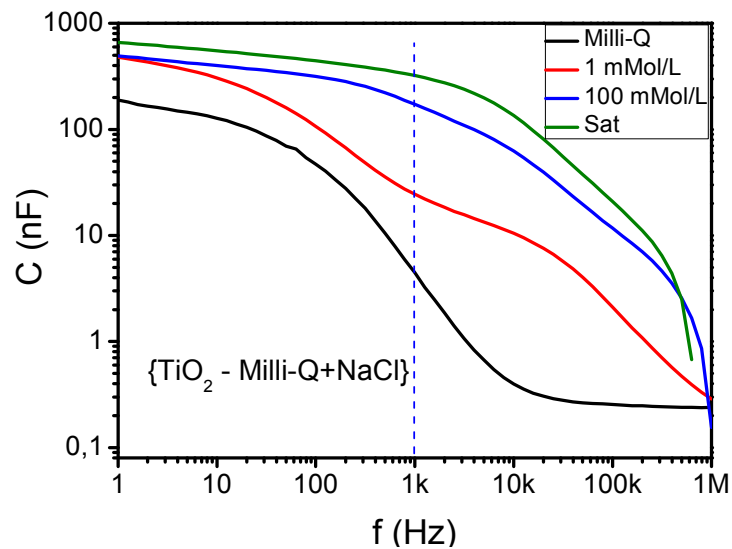


Figura 5.16. – Curvas $C \times f$ para água ultra pura (Milli-Q) com concentrações de NaCl nas proporções 1, 100mMol/L e saturada. Sensor com TiO_2 .

Na Figura 5.17 são mostradas as curvas de capacitância para o sensor de TiO_2 -Ag quando se adiciona NaCl ao etanol AEAC. Foram usadas três concentrações: 1, 100 mMol/L e uma solução saturada com a presença de corpo de fundo. Os resultados mostram que o valor da capacitância cresce com a molaridade da solução, sendo que a capacitância aumenta significativamente de valor em relação ao etanol sem adição do sal. Os resultados obtidos para os outros sensores (sem filme, TiO_2 e quitosana/PS-119) foram semelhantes.

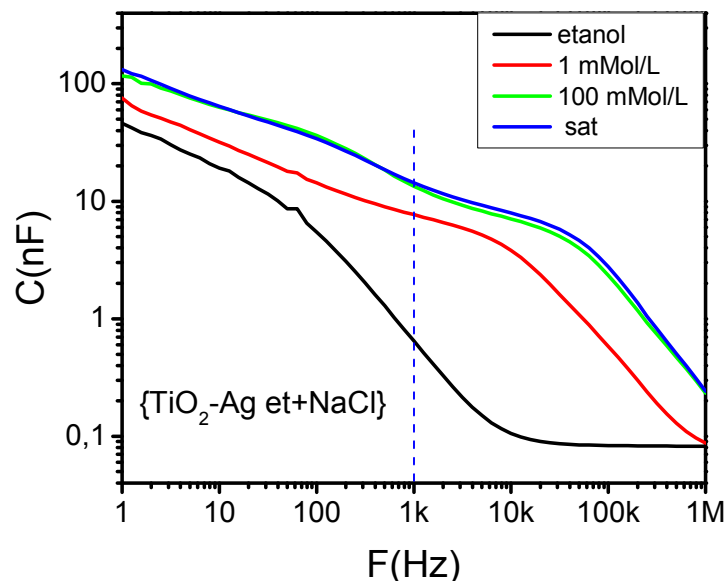


Figura 5.17 – Curvas $C \times f$ para o etanol (AEAC) com acréscimo de NaCl nas concentrações 1, 100mMol/L e saturada, sensor de $AgTiO_2$

Com o objetivo de ampliar a análise, foram feitos testes também com uma impureza não iônica, pois os contaminantes na água e no etanol nem sempre são compostos iônicos. Para os testes foi escolhida a sacarose e foram feitas concentrações em etanol de 1, 10, 100 mMol/L e também uma solução saturada com a presença de corpo de fundo. O etanol usado foi o AEAC e o sensor, o de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$. Os resultados são mostrados na Figura 5.18 e pode-se notar que a adição de sacarose ao etanol provoca um aumento na capacitância na região de frequência em torno de 1 kHz. No entanto, esse aumento não apresentou correlação ordenada com a molaridade, ao contrário do que ocorreu no caso do NaCl. Os resultados para os outros sensores (sem filme, TiO_2 e quitosana/PS-119) foram semelhantes.

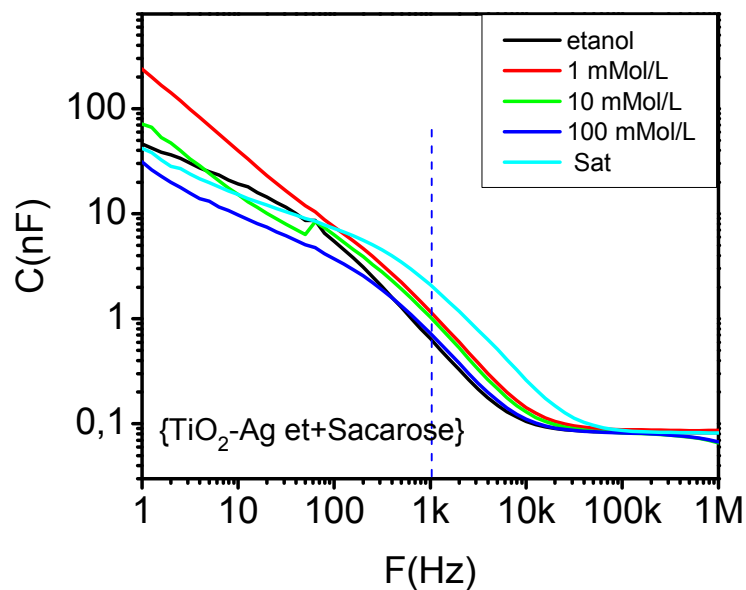


Figura 5.18.– Curvas $C \times F$ para o etanol (AEAC) com acréscimo de sacarose nas concentrações 1, 10, 100 mMol/L e saturada, sensor de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$

O acréscimo de impurezas nas misturas de etanol e água pode ajudar na determinação da porcentagem de água no etanol, pois elas podem se dissolver de forma diferente na água e no etanol, causando alterações na capacitância, conforme foi visto nos resultados apresentados nas Figuras 5.13 a 5.18, permitindo obter algum tipo de padrão na resposta dos sensores.

Também é interessante notar nos resultados mostrados nas Figuras 5.13 a 5.18, que as impurezas provocam um aumento na capacitância dos sensores, tanto na água como no etanol. Isso pode estar associado ao fato de diferentes íons produzirem duplas camadas na interface filme/eletrólito. Então, os íons dissolvidos na água e no etanol contribuem para alterar essa “dupla camada” e esse efeito se reflete significativamente nas medidas de capacitância.

5.5. EFEITO DA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO NAS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA EM MISTURAS DE ETANOL E ÁGUA.

O efeito da presença do sal também foi observado para as misturas de etanol e água acrescidas de NaCl, assim como havia ocorrido para as medidas efetuadas com a língua eletrônica, mostradas no capítulo 4 (Figura 4.13). Na língua eletrônica foi observado que a presença do sal contribuiu para separar e organizar os resultados dos gráficos PCA. Para avaliar esse efeito foram feitos testes utilizando-se misturas de etanol e água saturada com NaCl e os resultados são mostrados nas Figuras 5.19 a 5.24, em curvas de capacitância *versus* a frequência e capacitância *versus* a concentração de água para a frequência de 1 kHz. Os resultados para a frequência de 1 MHz, em misturas de etanol e água contaminadas por NaCl, não foram interessantes para o estudo em questão.

Na Figura 5.19 são mostradas as curvas de capacitância para as misturas de etanol absoluto e água destilada, nas proporções de 1 a 10% de água, saturadas com NaCl, para o sensor sem filme. Há um maior distanciamento das curvas, principalmente até 1 kHz. Para as frequências de 1 kHz a 1 MHz há a tendência de se obter uma dependência linear dos valores de capacitância em função da porcentagem de água, sendo que até 500 kHz os valores da capacitância tendem a crescer com o aumento de água. Esse padrão de resposta do sensor na

freqüência de 1 KHz (Figura 5.20) é que também contribuiu para os melhores resultados obtidos com a língua eletrônica, quando se compara as curvas de capacitância das Figuras 4.9 e 4.13, apresentadas no capítulo 4.

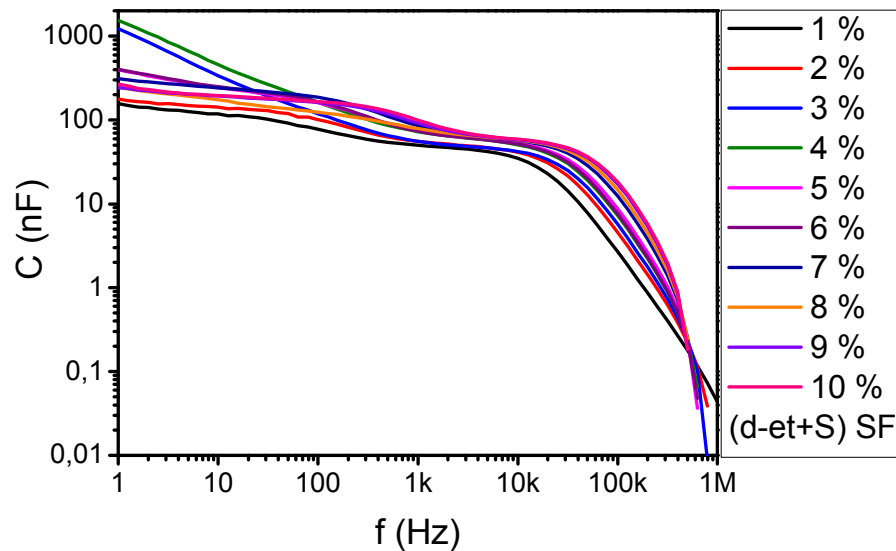


Figura 5.19 – Curvas $C \times f$ para misturas de etanol e água destilada; sensor sem filme.

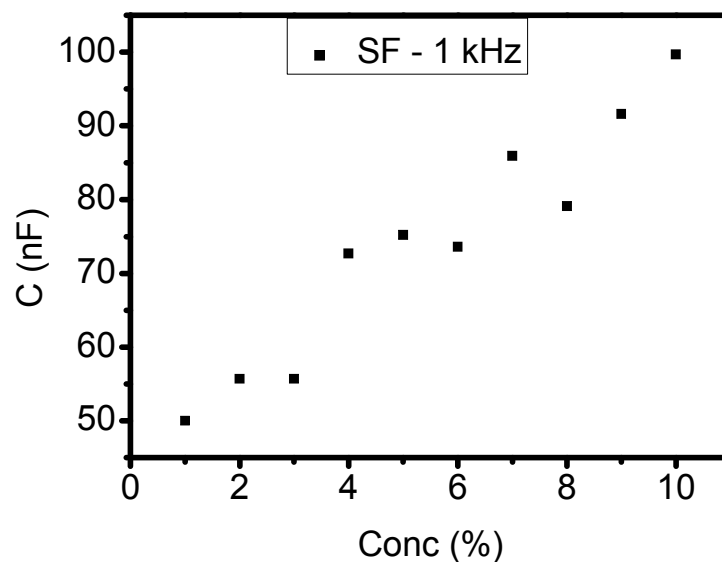


Figura 5.20 – Curvas da concentração de água de versus a capacitância para 1 kHz, sensor sem filme.

Nas medidas realizadas com o sensor de TiO_2 , para quase todo o espectro de freqüência, como mostrado na Figura 5.21, as curvas se mostraram bastante separadas e

ordenadas quando se aumenta a porcentagem de água no etanol. Na frequência de 1 kHz utilizada na língua eletrônica, ocorre uma tendência a linearização da capacitância com o teor de água.

O resultado obtido com o sensor de $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ também foi semelhante ao de TiO_2 .

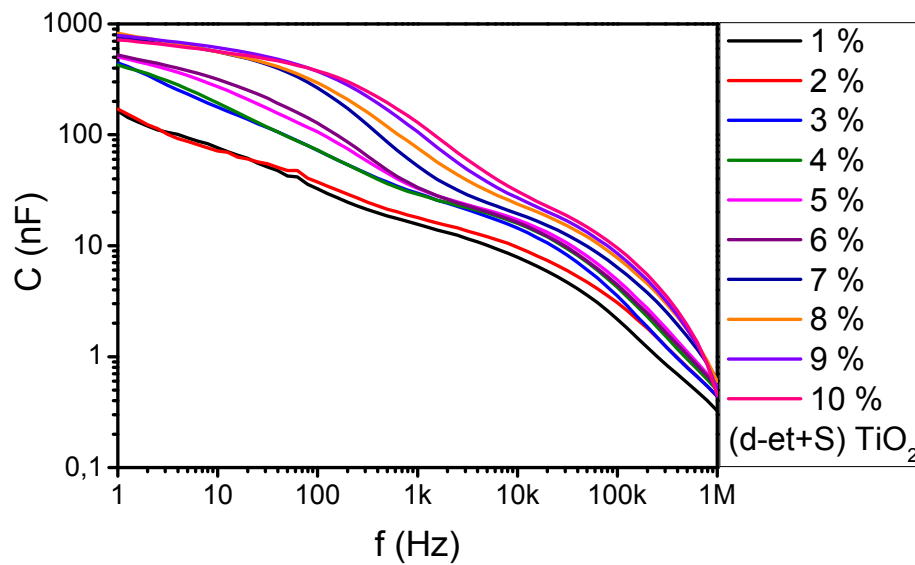


Figura 5.21 - Curvas $C \times f$ para misturas de etanol e água destilada, sensor de TiO_2 .

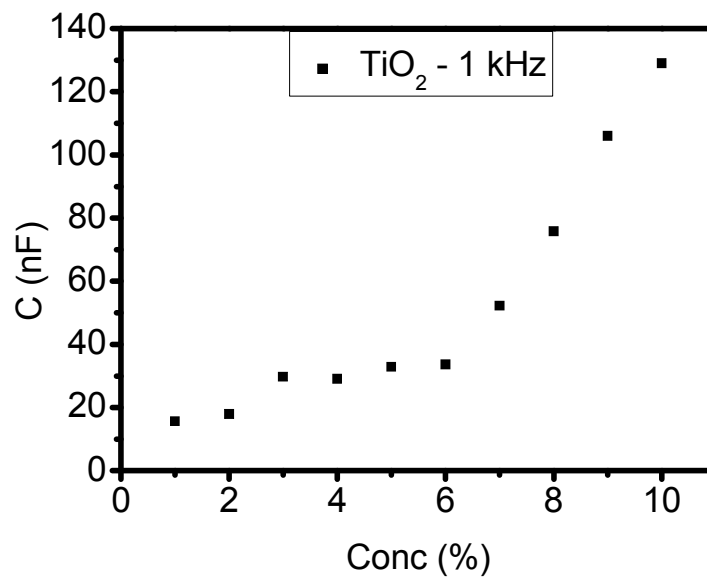


Figura 5.22 - Curvas da concentração de água versus a capacitância para 1 kHz, sensor de TiO_2 .

A Figura 5.23 mostra que os resultados com sensor de quitosana/PS-119 são semelhantes aos apresentados na Figura 5.19 para o sensor sem filme. Entretanto, os resultados em 1 kHz para a quitosana/PS-119 (Figura 5.24) são mais lineares quando comparados com os do sensor sem filme (Figura 5.20).

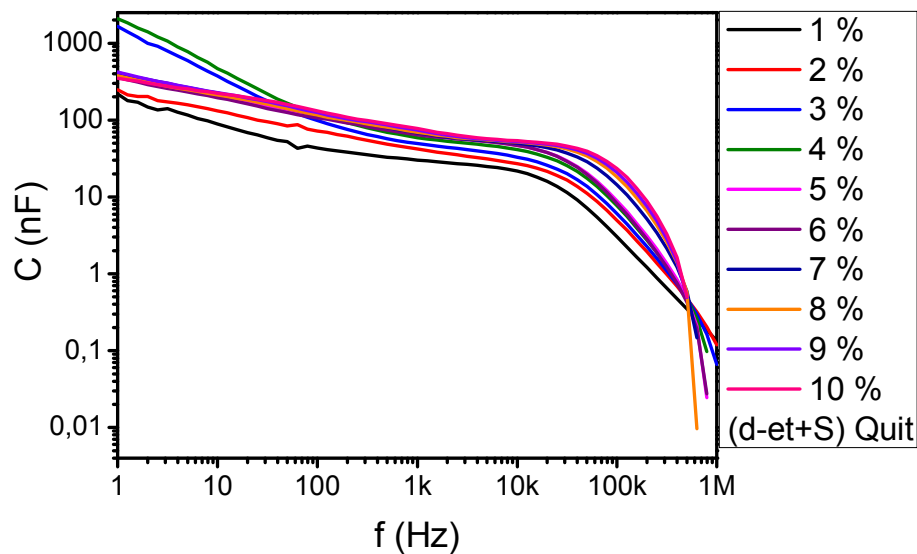


Figura 5.23 - Curvas $C \times f$ para misturas de etanol e água destilada; sensor de quitosana/PS-119.

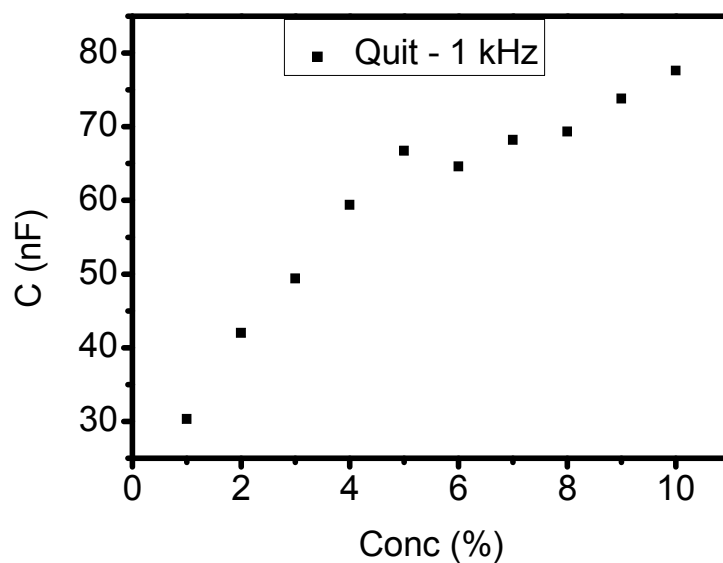


Figura 5.24 - Curvas da água concentração de versus a capacitância para 1 kHz, sensor de quitosana/PS-119.

Os sensores apresentaram boas características sensoriais em 1 kHz para a detecção de água em etanol, com a adição NaCl, pois a capacitância tende a aumentar com o teor de água nas misturas. Para os resultados mostrados nas Figuras 5.8(a), 5.10(a) e 5.12(a), onde não havia sal nas misturas, essa tendência não ocorreu.

O fato de a língua separar e organizar as misturas saturadas com sal está ligado ao padrão de variação das capacitâncias que ocorreu nos resultados apresentados nas Figuras 5.10, 5.22 e 5.24, pois as curvas de capacitância realmente se mostram como uma “impressão digital” da mistura de etanol e água. Em alguns casos essa “marca” se desdobra em uma tendência do crescimento da capacitância em função do aumento de água na mistura, principalmente em 1 kHz, o que é extremamente importante, pois esse padrão de comportamento foi o que proporcionou à língua eletrônica um bom desempenho na separação e ordenação com o teor de água dos grupos de pontos que representavam as diferentes misturas analisadas.

5.6. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA EM DIAS E TEMPERATURAS DIFERENTES

Nessa seção é avaliada a reprodutibilidade das medidas realizadas em dias diferentes, para uma mesma substância que ficou armazenada em um recipiente. As amostras utilizadas foram de etanol, água destilada e também duas misturas contendo 5% de água e 95% de etanol (em massa), sendo uma delas saturada com NaCl. O sensor escolhido foi o de TiO₂ e foram realizadas três séries de medidas em três dias diferentes: logo após a preparação da mistura, 24 horas depois (no segundo dia) e 168 horas depois da primeira medida (sétimo dia). Em cada série (dia) foram feitas vinte medidas consecutivas (repetições) em cada

amostra, nas frequências de 1 kHz e 1 MHz. Salienta-se que no intervalo de tempo entre uma medida e outra, as amostras ficaram armazenadas em recipiente lacrado.

As médias dos resultados obtidos na frequência de 1 kHz estão mostradas nas Tabelas 5.1 a 5.3, onde também se encontram os desvios padrões dessas medidas e os coeficientes de variação (%).

Tabela 5.1 – Prima: 1ª série de medidas realizadas no primeiro dia – 1 kHz

1º DIA - Prima - (1 KHz)	etanol	5% de água	água destilada	5% de água+ S
Média das vinte medidas (nF)	17,6	1,8	29,7	103,5
Desvio Padrão (nF)	0,01	0,00	0,05	0,22
Coefficiente de Variação (%)	0,07	0,12	0,16	0,21

Tabela 5.2 – Réplica: 2ª série de medidas realizadas no segundo dia – 1 kHz

2º DIA - Réplica - (1 KHz)	etanol	5% de água	água destilada	5% de água+ S
Média das vinte medidas (nF)	18,7	1,8	29,7	29,5
Desvio Padrão (nF)	0,01	0,00	0,05	0,07
Coefficiente de Variação (%)	0,07	0,09	0,16	0,24

Tabela 5.3 – Tréplica: 3ª série de medidas realizadas no sétimo dia – 1 kHz

7º DIA - Tréplica -(1 KHz)	etanol	5% de água	água destilada	5% de água+ S
Média das vinte medidas (nF)	18,5	0,8	29,6	23,8
Desvio Padrão (nF)	0,02	0,00	0,05	0,05
Coefficiente de Variação (%)	0,09	0,09	0,16	0,2

A Figura 5.25 mostra a média dos valores da capacitância, em 1 kHz, obtida em cada série de medidas e também os desvios em relação a essa média. Notou-se que há uma dispersão significativa para a mistura saturada com sal em relação às outras amostras.

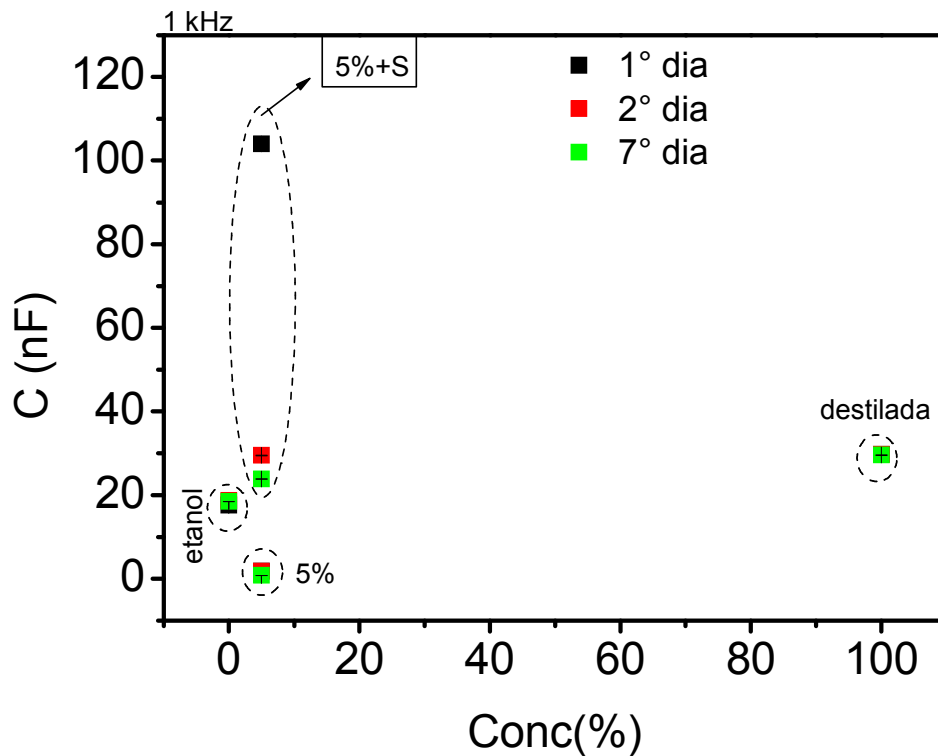


Figura 5.25 – Dispersão das medidas de capacitância realizadas em dias diferentes, 1 kHz.

As Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam as médias, desvios padrões e coeficientes de variação (%) dos valores de capacitância medidos em 1 MHz para as mesmas amostras de etanol, água destilada e para duas misturas de 5% de água e 95% de etanol (em massa), uma delas saturada com NaCl.

Tabela 5.4 – Prima: 1ª série de medidas realizadas no primeiro dia – 1 MHz

1º DIA - Prima - (1 MHz)	etanol	5%	água destilada	5% + S
Média das vinte medidas (pF)	157,6	108,6	359,6	289,5
Desvio Padrão (pF)	0,11	0,08	0,14	0,33
Coefficiente de Variação (%)	0,07	0,08	0,04	0,11

Tabela 5.5 – Réplica: 2ª série de medidas realizadas no segundo dia – 1 MHz

2º DIA - Réplica - (1 MHz)	etanol	5%	água destilada	5% + S
Média das vinte medidas (pF)	154,7	108,8	359,5	10,0
Desvio Padrão (pF)	0,13	0,01	0,32	0,00
Coefficiente de Variação (%)	0,08	0,01	0,09	0,04

Tabela 5.6 – Tréplica: 3ª série de medidas realizadas no sétimo dia – 1 MHz

7º DIA - Tréplica (-1 MHz)	etanol	5%	água destilada	5% + S
Média das vinte medidas (pF)	152,1	92,9	359,2	14,9
Desvio Padrão (pF)	0,14	0,01	0,15	0,01
Coefficiente de Variação (%)	0,1	0,01	0,04	0,03

Na Figura 5.26 é mostrada a média dos valores da capacitância obtida em cada série de medidas e também o desvio em relação a essa média na frequência de 1 MHz. Os resultados são análogos aos apresentados na Figura 5.25.

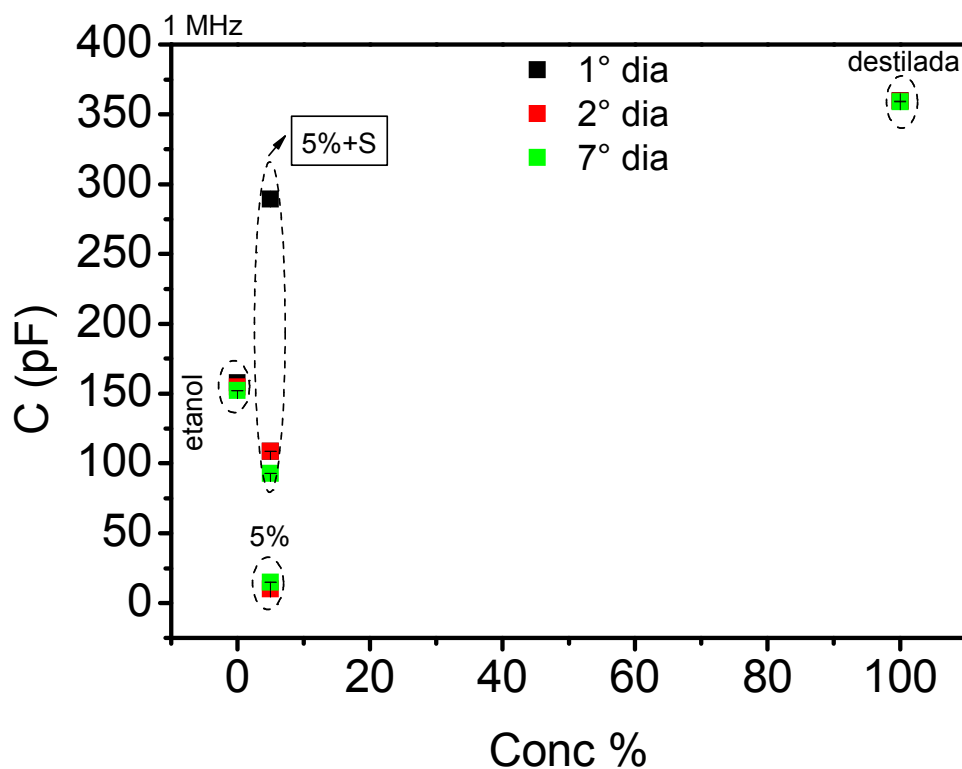


Figura 5.26 – dispersão das medidas de capacitância realizadas em dias diferentes, 1 MHz.

Os resultados mostrados na Figuras 5.25 são importantes, pois mostram que as medidas de capacitância feitas na mistura saturada com sal variaram significativamente para medidas realizadas em dias posteriores, enquanto que para a solução não saturada, para o

etanol e para a água, isso não ocorreu. Uma hipótese é essa diferença ser relacionada com a pressão de vapor em cada caso. Então, para as medidas em misturas saturadas com NaCl usando-se a língua eletrônica, não é possível conseguir reprodutibilidade para as medidas feitas em dias diferentes. Na frequência de 1 MHz (Figura 5.26) os resultados foram semelhantes.

Para avaliação das medidas de capacitância quando se variou a temperatura, foi usada uma mistura de 6 % de água destilada e 94% de etanol absoluto (em massa) e as medidas foram feitas com o sensor de TiO_2 nas temperaturas de 5, 25, 30 e 35° C. Os resultados são mostrados na Figura 5.27. Na Figura 5.28 se mostra em destaque a capacitância medida para as frequências de 1 kHz e 1 MHz. Em 1 MHz observou-se que as curvas praticamente se sobrepõem, o que indicaria a não dependência da capacitância com a temperatura nessa frequência. Também foram realizadas medidas, nas mesmas condições, em uma mistura de 7% de água destilada e 93% de etanol absoluto e os resultados obtidos foram semelhantes aos resultados mostrados nas Figuras 5.27 e 5.28.

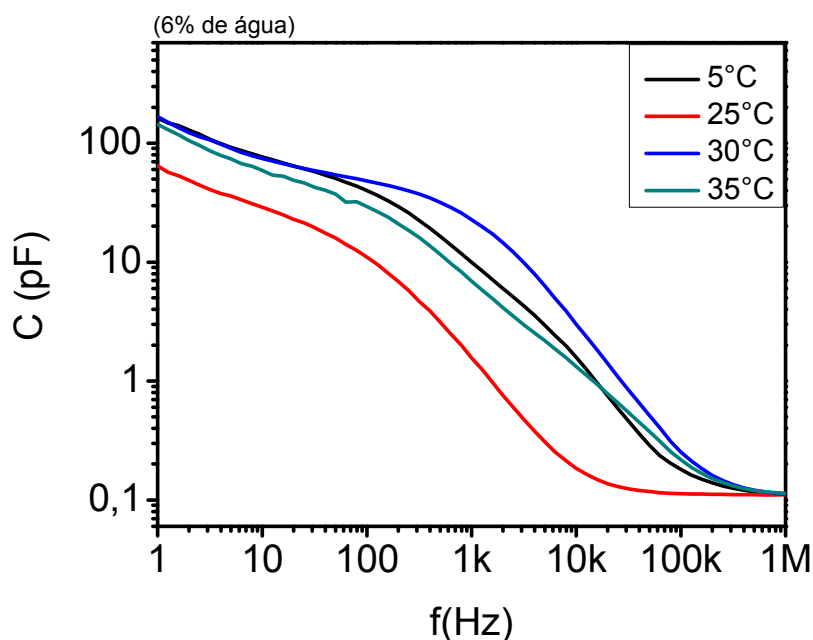


Figura 5.27 – Medidas de capacitância em função da frequência para as temperaturas de 5, 25, 30 e 35°C para a mistura de 6% de água em etanol.

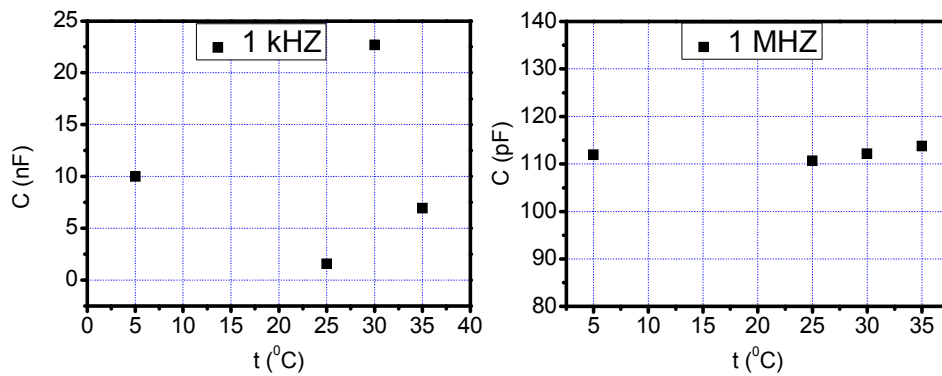


Figura 5.28 – Medidas de capacitância em função da temperatura para 1kHz e 1 Mhz para a mistura de 6% de água em etanol.

Os resultados de capacitância versus frequência obtidos com uma mistura com 6% de água destilada e 94% de etanol, saturada com NaCl, são apresentados nas Figuras 5.29 e 5.30. Esses resultados mostram que há uma variação dos valores de capacitância com a temperatura, na frequência de 1 kHz. Em 1 MHz houve uma pequena variação da capacitância com a temperatura.

Medidas foram realizadas, nas mesmas condições, com uma mistura de 7% de água destilada e 93% de etanol absoluto, saturada com NaCl, e os resultados foram semelhantes aos da Figura 5.29 e 5.30.

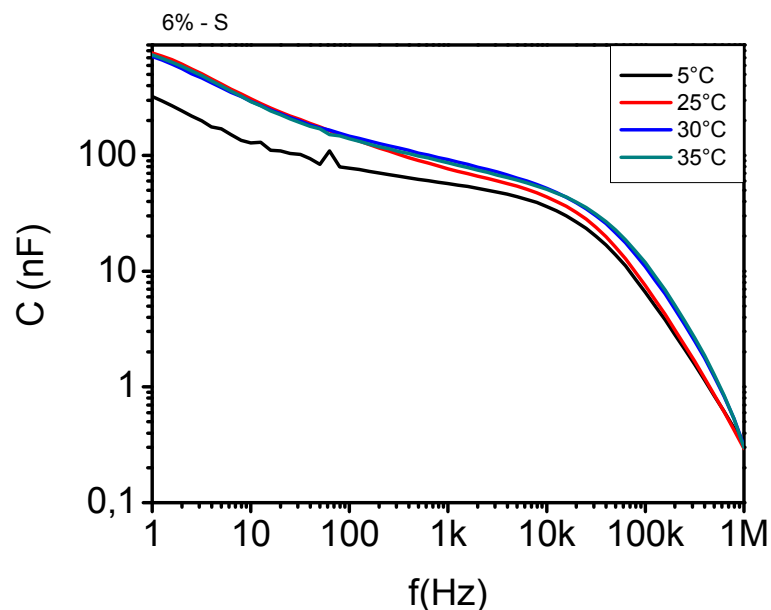


Figura 5.29 – Medidas de capacitância em função da frequência para as temperaturas de 5, 25, 30 e 35°C para a mistura 6%+S.

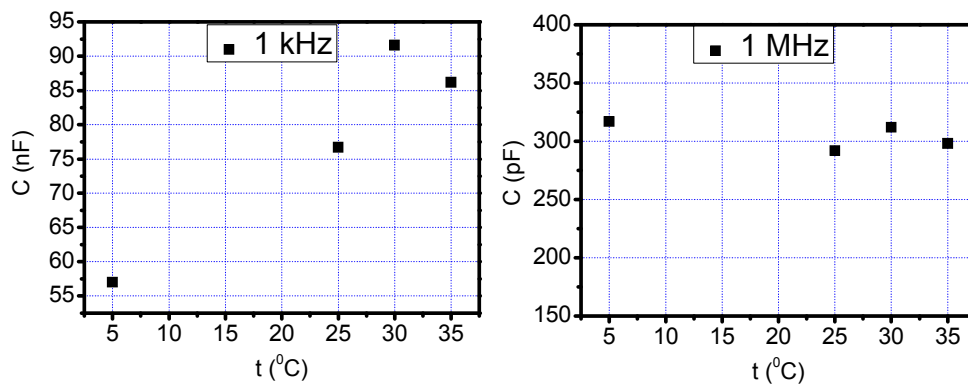


Figura 5.30 – Medidas de capacitância em função da temperatura para 1kHz e 1 Mhz para a mistura 6%+S.

Conforme foi observado nos resultados apresentados na Figura 5.27, a variação da capacitância com a temperatura ocorre em quase toda faixa do espectro de freqüências para misturas não saturadas. Então, para se obter uma boa reprodutibilidade dos resultados, as medidas têm que ser feitas a temperatura constante. Na Figura 5.29, mostra-se que para as misturas saturadas com NaCl, praticamente não há variação da capacitância nas temperaturas de 30 °C e 35 °C para toda a faixa do espectro de freqüências.

5.7. CONSTANTE DIELETRICA DOS LÍQUIDOS EM ALTA FREQUÊNCIA

Nas medidas de capacitância em altas freqüências apresentadas nesse capítulo, observou-se que o valor da capacitância depende do meio em que o sensor está imerso, conforme já foi discutido nas seções anteriores. A seguir são apresentados os cálculos da razão entre as constantes dielétricas do etanol e da água a partir dos dados experimentais e comparados com o valor encontrado na literatura.

A capacitância do sensor é o resultado da contribuição do substrato, do eletrodo interdigitado, do filme e do líquido. Tomando-se C_m como a capacitância medida experimentalmente; C como a contribuição do substrato+eletrodo (que pode ser obtida através

de uma medida com o eletrodo no ar) e C_l como capacitância devido a presença do líquido e do filme; tem-se:

$$C_m = C + C_l$$

$$C_l = C_m - C \quad (4.1)$$

A Figura 5.31(a) mostra os resultados de capacitância para o capacitor interdigitado sem filme, na faixa de frequência de 100 kHz a 1 MHz, medida no ar, e na Figura 5.31 (b) mostra-se o gráfico de barras mostrando a média desses valores.

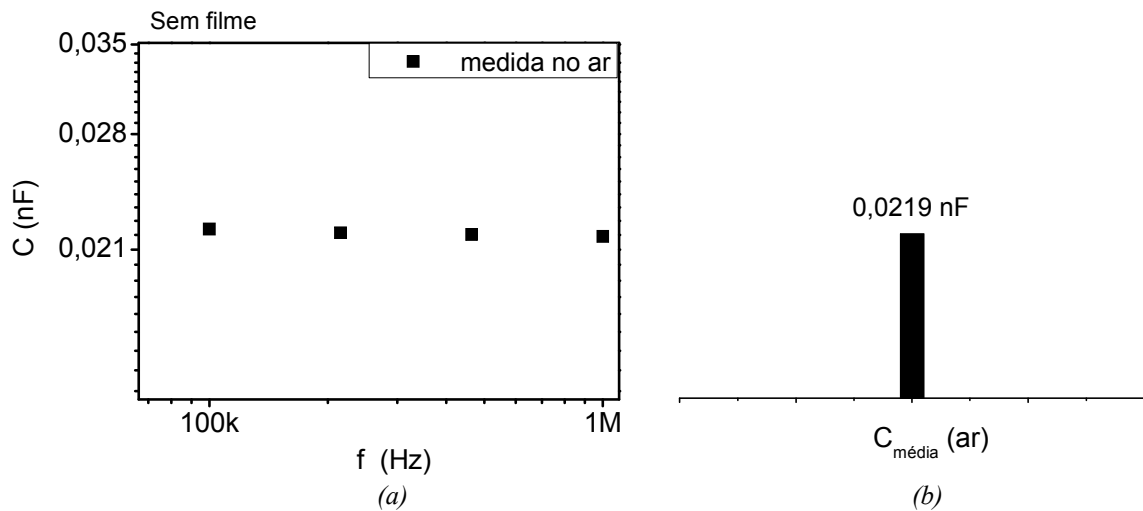


Figura 5.31 – Capacitância para o sensor sem filme na faixa de 100 kHz a 1 MHz: (a)no ar; (b)valor médio;

Na Figura 5.32(a) são mostrados os resultados de medidas de capacitância para o eletrodo sem filme, obtidos para amostras de água Milli-Q e AEAC e na Figura 5.32(b) é mostrado o gráfico de barras com a média dos valores.

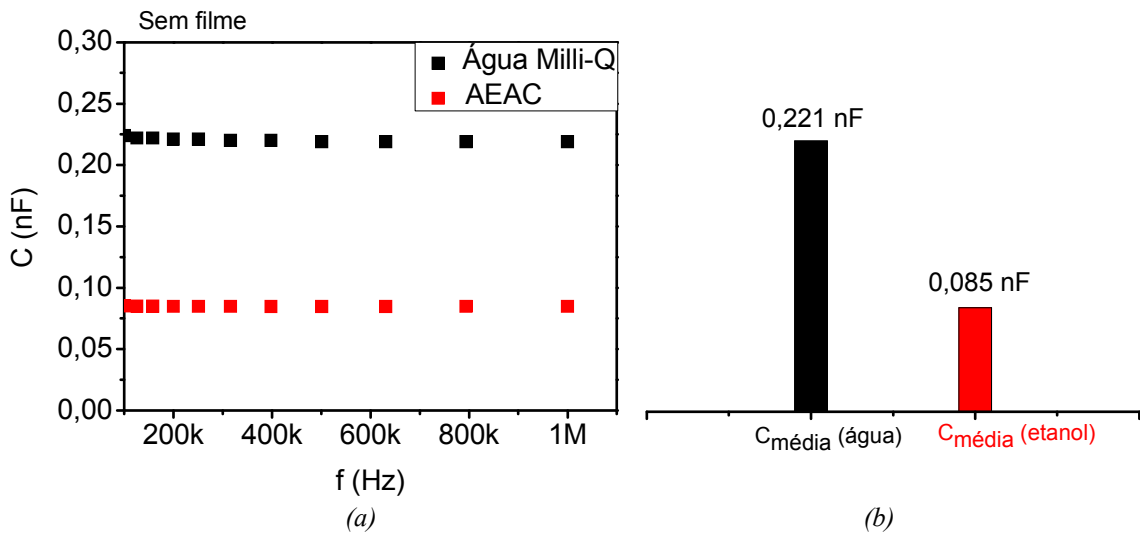


Figura 5.32 – Capacitância para o sensor sem filme na faixa de 100 kHz a 1 MHz: (a) água e etanol; (b) valores médios.

Usando a equação (4.1) e os valores médios mostrados na Figura 5.31 e 5.32, tem-se: $C_{l(\text{água})} = 0,199 \text{ nF}$ e $C_{l(\text{etanol})} = 0,063 \text{ nF}$. Nesse caso C_l é devido somente à contribuição do líquido, pois não há filme depositado sobre o capacitor interdigitado. Fazendo-se a razão $C_{l(\text{água})}/C_{l(\text{etanol})}$, encontra-se o valor de 3,2.

Os valores para a constante dielétrica da água (K_a) e do etanol (K_e) são conhecidos, sendo $K_a = 80$ e $K_e = 25,7$. Fazendo-se a razão $\frac{K_a}{K_e}$, tem-se como resultado o valor de 3,1, que é, portanto, muito próximo ao valor calculado a partir dos dados experimentais 3,2.

Na Figura 5.33(a) são mostrados os resultados de capacitância obtidos para amostras de água Milli-Q e AEAC com o sensor de TiO_2 e na Figura 5.33(b) é mostrado o gráfico de barras com a média dos valores. Com os dados mostrados na Figura 5.33(b) e do valor da capacitância para o eletrodo sem filme apresentada na Figura 5.31(b), a partir da equação (4.1), encontra-se novamente o valor de 3,2 para a razão $C_{l(\text{água})}/C_{l(\text{etanol})}$.

É interessante notar também que o valor experimental para o sensor sem filme e para o sensor com TiO_2 são iguais a 3,2. Como a contribuição do filme nas altas frequências é

desprezível, os resultados são muito próximos, pois os sensores têm a mesma geometria. Isso é um indicador da confiabilidade das medidas realizadas.

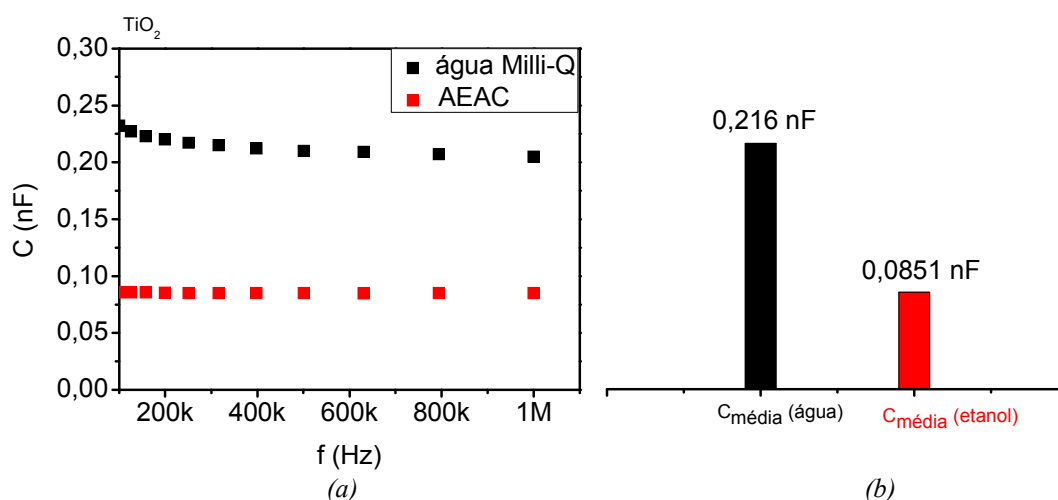


Figura 5.33 – Capacitância para o sensor de TiO_2 na faixa de 100 kHz a 1 MHz: (a) água e etanol; (b) valores médios.

Para os sensores de TiO_2 -Ag e quitosana/PS-119, a razão experimental $C_{l(\text{água})}/C_{l(\text{etanol})}$, calculada da mesma forma que para os sensores sem filme e TiO_2 , foi de 3,2, como esperado. Assim, os resultados obtidos são independentes do tipo de filme utilizado no sensor na região das altas frequências.

É interessante observar que em altas frequências, a constante dielétrica do líquido é determinante para encontrar o valor da capacitância, visto a influência do filme ser desprezível. Também é de se esperar que haja um aumento na capacitância quando se aumenta a porcentagem de água na mistura uma vez a constante dielétrica da água é maior que a do etanol. De fato isso foi observado nos resultados apresentados na seção 5.3.

Também foi mostrado nessa seção que as curvas de capacitância para diferentes porcentagens de água em etanol se mostraram distintas, então, elas podem indicar um caminho para medir o percentual de água misturada no etanol e é esse fato que será a base para a discussão que se seguirá na seção 5.8. Entretanto, o mesmo não acontece para os

resultados apresentados nas seções 5.4 e 5.5, quando as amostras foram saturadas com NaCl. Então, a presença do sal não contribui para determinações de percentuais de água em etanol nas altas frequências, porém, em 1 KHz ele foi fundamental para que houvesse separação e organização das misturas com o teor de água pela língua eletrônica.

5.8. CALIBRAÇÃO DO SENSOR DE TiO₂ PARA DETERMINAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ÁGUA EM MISTURAS COM ETANOL NA FREQUÊNCIA DE 1 MHZ

Em todos os resultados mostrados na seção 5.3, para misturas de etanol e água, a dependência da capacitância com o percentual de água na mistura, na frequência de 1 MHz, é muito próxima de uma função linear. São mostradas na Tabela 5.7 e na Figura 5.34, os valores médios de medidas de capacitância feitas com o sensor de TiO₂ usando-se etanol absoluto e água destilada, variando-se a água nas proporções de 1 a 10% (em massa). Foram realizadas vinte medidas para cada mistura com a finalidade de analisar a dispersão dos resultados obtidos e construir uma curva de calibração. A partir do valor médio das medidas calculou-se o desvio padrão e o coeficiente de variação de cada medida, que foram muito pequenos (Tabela 5.7). Nota-se também uma variação sistemática das curvas com o percentual de água na mistura em altas frequências (Figura 5.34).

Tabela 5.7: Valores da capacitância média, desvio padrão e coeficiente de variação para misturas de 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto com o sensor de TiO₂

	1%	2%	3%	4%	5%	6%	7%	8%	9%	10%
Média (pF)	91,4	93,8	95,7	97,4	99,1	101	103	105	107	108
Desvio Padrão (pF)	0,04	0,02	0,03	0,04	0,07	0,03	0,04	0,02	0,04	0,06
Coeficiente de Variação (%)	0,03	0,02	0,02	0,04	0,06	0,03	0,03	0,02	0,05	0,05

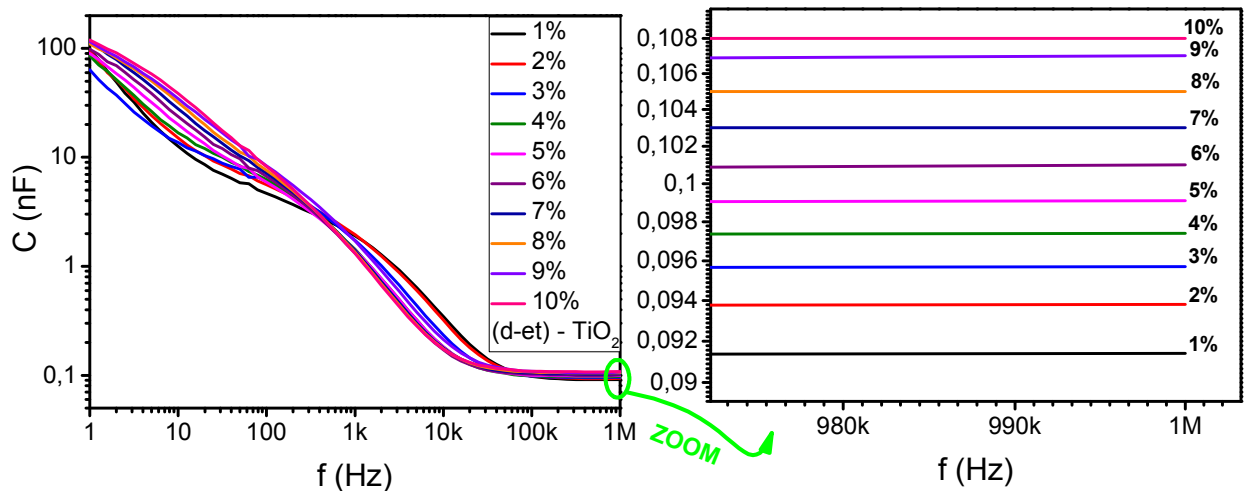


Figura 5.34 - Curvas capacitância em função da frequência para misturas de 1 a 10% de água destilada em etanol absoluto com o sensor de TiO_2 e um zoom na região em torno de 1 MHz.

A Figura 5.35 mostra a curva de capacitância em função da concentração de água para a frequência de 1 MHz. Praticamente há uma relação linear da capacitância com o teor de água.

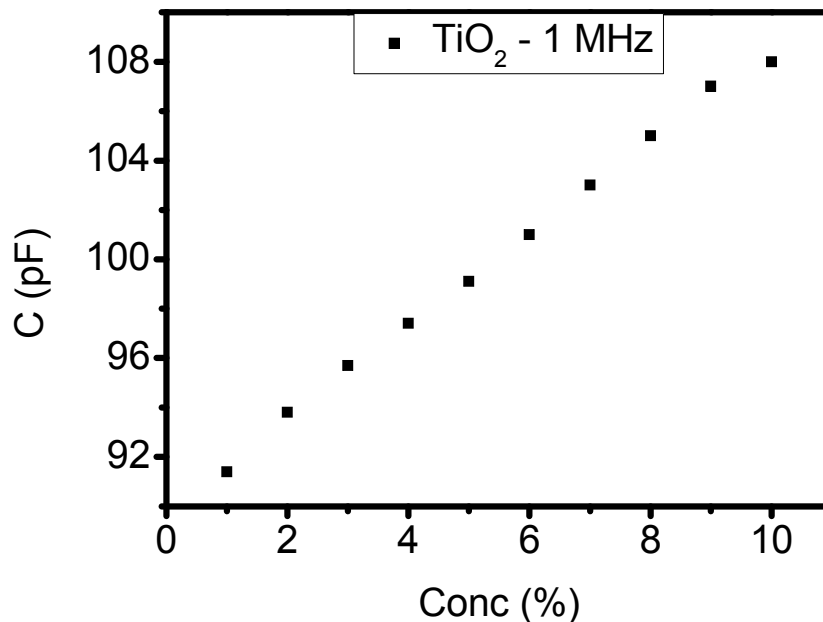


Figura 5.35 - C x Concentração de água em 1 MHz, sensor de TiO_2 , misturas de 1 a 10% de água em etanol.

A Figura 5.36 mostra a reta ajustada aos pontos experimentais mostrados na Figura 5.35 e representa, portanto, a curva de calibração do sensor.

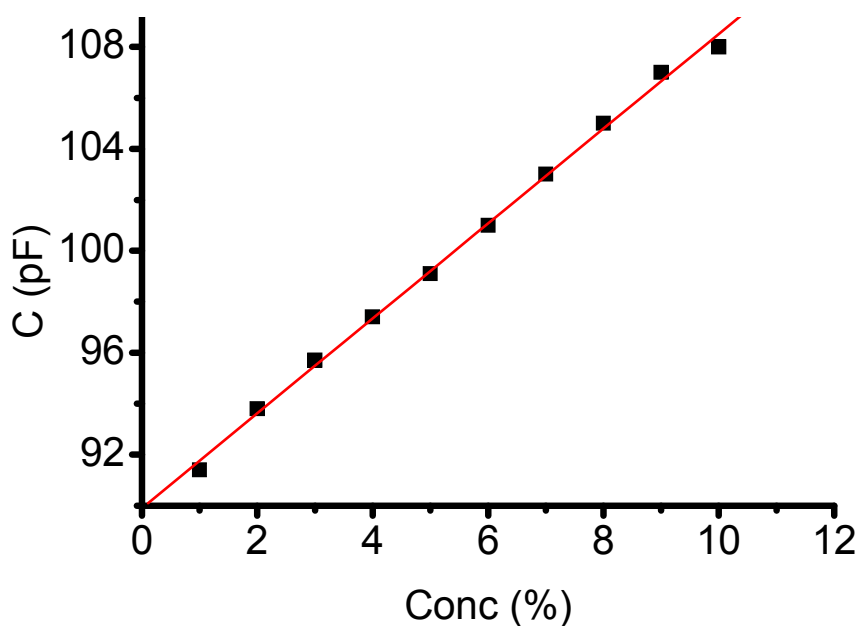


Figura 5.36 - Curva de calibração para o sensor de TiO_2 , misturas de 1 a 10% de água em etanol.

Para testar a curva de calibração da Figura 5.36 foi usada uma amostra de etanol obtido diretamente de uma destilaria, com especificação para porcentagem de água de 2,7% (medida através de um densímetro), denominada amostra A. Também foi utilizada outra amostra de etanol com a especificação da porcentagem de água de 15%, denominada amostra B. A capacitância foi medida para as duas amostras A e B com o sensor de TiO_2 e na Tabela 5.8 são mostrados os resultados, onde se tem o percentual de água com especificação conhecida, o valor de capacitância medida experimentalmente e o percentual calculado através da curva de calibração da Figura 5.36.

Tabela 5.8 – Determinação do percentual de água usando-se a curva de calibração

Amostra	Especificação (% de água)	Capacitância (Medida com sensor de TiO₂)	% de água (Curva de calibração)
A	2,7	94,2	2,4
B	15	119	15,2

Os valores apresentados na tabela 5.8 mostram que através da capacitância medida e usando-se a curva de calibração, foi possível determinar o percentual de água para cada amostra com boa precisão.

É interessante esclarecer que, apesar da influência do filme fino (TiO₂) nessa região de altas frequências ser inexpressiva, a sua presença pode ser usada como uma camada protetora dos eletrodos interdigitados, que são muito frágeis.

VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

Nesse capítulo, na seção 6.1, é enfatizada a contribuição do NaCl nas medidas feitas com a língua eletrônica em misturas de etanol e água. Na seção 6.2 apresentam-se algumas informações adicionais sobre o desenvolvimento do trabalho e na seção 6.3 são listados os encontros científicos onde ele foi apresentado, as intenções de publicação e sugestões para trabalhos futuros. Na seção 6.4 tem-se a conclusão.

6.1 – A SATURAÇÃO DAS MISTURAS COM NaCl

Nos resultados apresentados na Figura 5.2 (b), para a frequência de 1 kHz, nota-se que os valores de capacitância medidos para o etanol pelos sensores de TiO₂, TiO₂-Ag e sem filme são muito semelhantes, exceto para o sensor de quitosana/PS-119 . Quando esses mesmos sensores são mergulhados em água (Figura 5.3(b)), ocorre um decréscimo da capacitância em relação ao sensor sem filme. Essa diferença significativa de resultados sugere que há uma interação dos filmes com a água em 1 kHz , a qual não acontece em relação ao etanol.

Entretanto, observando-se as Figuras 4.9 e 4.10, nota-se que essa interação não é proporcional a quantidade de água presente nas misturas com etanol, pois a língua eletrônica não foi capaz de distinguir misturas com diferentes proporções de água. Por outro lado, quando a água utilizada tinha impurezas (Figura 4.11), a distinção ocorreu.

Isso demonstra que a capacidade da língua em identificar misturas com diferentes teores de água é devido à interação filme-água-impurezas. Nos resultados apresentados na

Figura 4.13, em relação aos resultados da Figura 4.12, ficou evidente que essa interação filme-água-impurezas é que promove a separação e a organização dos grupos de pontos que representam as diferentes misturas de etanol e água no gráfico PCA. Entretanto, conforme o que foi discutido no item 5.4 (capítulo 5), há indicação de que o tipo de impureza eficaz é uma substância iônica, pois houve um aumento da capacitância conforme se aumentou a quantidade de NaCl em amostras de água e etanol, o que não ocorreu para uma substância não iônica (sacarose).

Outro ponto importante é que nos resultados apresentados nas seções 4.5 e 4.6 (capítulo 4), todas as amostras usadas foram saturadas com NaCl, então a diferença que se estabeleceu entre elas não foi por conta da quantidade de impurezas e sim pela interação das impurezas com a quantidade de água nas amostras, o que levou à língua a distingui-las e organizá-las.

Levando-se em conta a discussão feita nos parágrafos anteriores (com base nos resultados experimentais) e conforme as teorias apresentadas no capítulo 2 (seções 2.8 a 2.10), pode-se inferir que o fenômeno envolvido nas medidas com a língua eletrônica em misturas saturadas com NaCl é a separação de fases de uma mistura azeotrópica através do processo de hidratação de um sal.

A água forma com o etanol uma mistura azeotrópica. Misturas azeotrópicas têm seus componentes tão bem ligados que é extremamente difícil separá-los. Então, nos resultados apresentados na Figura 4.12, os sensores não conseguem distinguir bem entre uma e outra mistura azeotrópica de água e etanol, mesmo havendo diferentes proporções de água em cada uma.

Entretanto, quando se adiciona o NaCl à mistura, a água pretere o etanol e ocorre o processo de hidratação do sal (mais polar), havendo uma separação de fases. Quanto maior a quantidade de água, mais íons serão gerados na mistura e, conseqüentemente, a quantidade de

íons presentes na interface filme/eletrólito provocará mudanças na dupla camada elétrica. Essas mudanças (proporcionais a quantidade de água) refletem-se nas medidas de capacitância e proporcionam os resultados observados na Figura 4.13.

Como o processo de hidratação do sal é proporcional a quantidade de água na condição de saturação, pode-se dizer que a capacitância a 1 kHz é uma medida dessa proporcionalidade e de forma indireta revela o teor de água na mistura. Esse fato acontece para todos os sensores utilizados e, dessa forma, é possível utilizar a língua eletrônica para claramente separar os percentuais de água quando a mistura está saturada com NaCl.

É importante frisar que o sal leva a uma tendência da linearização da capacitância com o teor de água em 1 KHz (capítulo 5, seção 5.5). Nas medidas em misturas saturadas com NaCl em 1 MHz não se observou essa tendência. Esse fato revela que os resultados em função dos processos envolvidos na saturação das misturas são dependentes da frequência. E mais, como nessa região de altas frequências a influência dos filmes é desprezível, então, fica evidente que somente a presença do sal, sem os filmes finos, não é suficiente para determinar uma dependência linear da capacitância versus concentração de água, caso contrário isso ocorreria também para a 1 MHz.

6.2 – INFORMAÇÕES ADICIONAIS

Para compor a língua eletrônica foi necessário em primeiro lugar encontrar filmes finos de materiais que fossem resistentes ao etanol. Foram testados diversos materiais, principalmente os polímeros, pois no grupo de pesquisa de Presidente Prudente as línguas eletrônicas, para as mais diversas finalidades, eram sempre compostas de filmes poliméricos. Entretanto, na época do início do trabalho não foram encontrados materiais poliméricos que, na forma de filmes finos, se mostrassem resistentes ao etanol.

Inicialmente a língua eletrônica foi composta por sensores de eletrodos interdigitados revestidos com óxidos e semicondutores (TiO_2 , $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ e GaN) e ela se mostrou adequada as finalidades desse trabalho. Os filmes de GaN (nitreto de gálio) foram feitos pela técnica de *sputtering* (Unesp-Bauru), mas não foi possível continuar as investigações com esse tipo de filme por conta de problemas técnicos com a aparelhagem. A solução foi procurar substitutos para o filme de GaN. O filme fino de quitosana/PS-119 se mostrou resistente ao etanol e substituiu com vantagens o filme de GaN, pois proporcionou resultados que apresentaram uma melhor linearização dos valores de capacitância com o teor de água nas misturas com etanol. É importante frisar que a presença do azopolímero PS-119 no filme de quitosana o tornou resistente ao etanol [102].

Em relação aos eletrodos interdigitados, eles foram fabricado pelo CenPRA (capítulo 3 – seção 3.1) e entregues com muito atraso. Vários eletrodos apresentaram diferentes valores de capacitância quando medidos no ar. Então, todos os eletrodos recebidos do CenPRA foram testados para se selecionar conjuntos de sensores que apresentassem capacitâncias as mais semelhantes possíveis (capítulo 5 – seção 5.1). O conjunto de eletrodos usado nesse trabalho foi escolhido para que os valores de suas capacitâncias fossem muito próximos.

Com relação aos filmes finos, os primeiros filmes de óxido de titânio (TiO_2) e óxido de titânio dopado com prata ($\text{TiO}_2 - \text{Ag}$) foram feitos no laboratório do IBB (Unesp-Botucatu), sob condições de umidade controlada e atmosfera limpa. Entretanto, não havia tais condições para se implementar a fabricação dos filmes nos laboratórios do DFQB (Unesp - Presidente Prudente). Entretanto, algumas reações químicas do processo sol-gel foram executadas dentro de uma seringa de vidro comum e desta forma conseguiram-se as condições necessárias para a produção de filmes de óxidos, que se mostraram homogêneos na região central da deposição. Por esta razão tomou-se o cuidado de depositar os filmes sobre os

eletrodos de modo que a região central de deposição ficasse sobre os eletrodos interdigitados, evitando-se assim as trincas e deformidades na área de interesse (sobre os eletrodos). Estas características foram observadas através de microscopia óptica (capítulo 3 – seção 3.9). Saliente-se que a prata contribuiu para produzir filmes de $\text{TiO}_2 - \text{Ag}$ com melhor homogeneidade do que os filmes de TiO_2 .

6.3 – DIVULGAÇÕES, PUBLICAÇÕES E PERSPECTIVAS.

Partes do trabalho foram apresentadas nas seguintes reuniões científicas:

- Bruno, J. C., Cavaleiro, A.A., Queiroz, D. P., Florentino, A. O., Giacometti, J. A. *ABQ (47º Congresso Brasileiro de Química – Natal/RN – Setembro, 17-21 de 2007)*. Gerou publicação na página da ABQ no seguinte endereço: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/12/12-12-18.htm>.

- Teruya, M. Y., Queiroz, D. P., Lombarde, M., Giacometti, J. A. *SBPMat (6th Brazilian MRS Meeting – October 28th – November 1st - 2007)*,

- Queiroz, D. P., Giacometti, J. A., Silva, J. H. D., Bruno, J. C., Ferreira, A. A. *IMMP (Workshop – Atibaia/SP, March, 16-20 de 2008)*.

Pretende-se ainda publicar dois artigos a partir dos resultados, um com enfoque na capacidade da língua em separar os diversos tipos de amostras de etanol e água e outro voltado para a contribuição benéfica do NaCl para organizar as medidas de capacitância com o teor de água nas misturas.

Pretende-se também depositar o pedido de uma patente relativa ao método de saturação com o objetivo de se determinar o percentual de água nas misturas de água e etanol.

Como sugestão para futuros trabalhos nessa linha de pesquisa, é importante explorar com mais profundidade a interação mistura-filme-NaCl e sua influência nas medidas de capacitância em misturas de etanol e água, podendo-se também estudar outros sais ou outras substâncias que causem o mesmo efeito. Também é necessário entender a razão porque o azopolímero PS-119 tornou a quitosana resistente ao etanol. Buscar novos materiais que não se deteriorem na presença de etanol nem de gasolina e, então, ampliar o poder de reconhecimento da língua para medir os percentuais de etanol em gasolina, visto que isso é muito importante para o controle de qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil.

6.4 – CONCLUSÃO

Os filmes finos de óxido de titânio e quitosana - PS119 que foram depositados sobre os capacitores interdigitados de ouro, para formação de sensores que pudessem detectar o percentual de água em misturas de etanol e água, mostraram-se promissores. Eles reduziram o tempo de espera que o sensor deve ficar mergulhado no líquido para haver reprodutibilidade das medidas e não foram atacados pelo etanol, pois as medidas se mostraram reprodutíveis desde o primeiro instante.

Para todas as concentrações das misturas de etanol e água notou-se a falta de reprodutibilidade das medidas de capacitância em baixas frequências, que é causada principalmente pelo acúmulo de íons na interface filme/líquido. Esse fenômeno é conhecido como “efeito de dupla camada elétrica”. Em altas frequências, a partir de 100 kHz, os valores medidos se tornam independentes da frequência, pois a capacitância geométrica do eletrodo é que domina nessa região de altas frequências, havendo pouca interferência dos filmes finos. Entretanto, há uma interação com a quantidade de água presente na mistura, o que faz com que haja aí uma variação sistemática da capacitância com o teor de água. Na frequência de 1

kHz, frequência de trabalho da língua eletrônica, ocorre o maior distanciamento das curvas de capacitância, de forma geral.

Também se notou que cada material interage de uma maneira particular com a mistura na qual está imerso, dando uma medida única para cada concentração para todo o espectro de frequências. Isso se mostra como uma identificação e através dela pode-se distinguir uma concentração de outra.

A presença de contaminantes nas misturas de etanol e água alteram de maneira significativa a capacitância dos sensores. Essa alteração se mostrou benéfica nas misturas saturadas com NaCl medidas com a língua eletrônica, pois foi possível separar os agrupamentos relativos a cada mistura no gráfico PCA além de organizá-los em função porcentagem de água na mistura. Então, na presença do NaCl, a língua formada pelo conjunto de sensores propostos nesse trabalho foi considerada eficiente para qualificação de amostras de etanol, água e suas misturas em diversas concentrações. As medições são feitas de forma rápida e simples. As quantificações, entretanto, ficam prejudicadas por ser o PCA um método estatístico que trata de semelhanças entre conjuntos de dados e não necessariamente de determinações de escalas quantitativas. Entretanto, a rápida identificação é um ponto positivo a favor do método.

Com o sensor de TiO_2 , na frequência de 1 MHz, foi possível identificar percentuais de água em mistura de etanol e água com boa precisão, sendo que a presença do filme se justifica como proteção dos interdigitados. Nessa frequência a presença do NaCl não foi benéfica como no caso de 1 kHz (língua eletrônica), sendo que os resultados apresentados nesse caso foram para misturas sem o sal.

Por fim, os objetivos propostos no início desse trabalho foram cumpridos. O sensor de TiO_2 em 1 MHz e a “língua eletrônica” em 1 kHz foram capazes de identificar os diversos tipos de misturas e substâncias estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Disponível em: <http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/marco2007/ju350pag03.html>. Acesso em: 01/12/2008.
- [2] Disponível em <http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/energia/conteudo_279437.shtml>. Acesso em 01/12/2008.
- [3] J. Binder, **Sensors and Actuators A**, 31 (1-3), 60-67 (1992).
- [4] T. Hofmann, F. Beckmann, S. Michaelis, J. Zacheja, J. Binder, S. Tagliante, **Sensors and Actuators A**, 61, 319-322 (1997).
- [5] B.K Kim, K.Y. Lee, H.O. Kim, K.W. Han, **Sensors and Actuators B**, 59, 9-15 (1999).
- [6] T. Ishihara, H. Fujita, H. Nishiguchi, Y. Takita, **Sensors and Actuators B**, 65, 319-324 (2000).
- [7] P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, X. Correig, **Sensors and Actuators B**, 99, 201-206 (2004).
- [8] K. Oto, A. Shinobe, M. Manabu, H. Kakuuchi, Y. Yoshida, T. Nakahara, **Sensors and Actuators B**, 77, 525-528 (2001).
- [9] X. Niu, W. Du, W. Du, **Sensors and Actuators B**, 99, 399-404 (2004).
- [10] S.S. Wang, H.S. Lee, D.K. Lambert, Y. Li, **Sensors and Actuators A**, 116, 277-283 (2004).
- [12] K. Toko, **Electroanalysis**, 10 (10), 657 (1998).
- [13] K. Toko, **Biosensors and Bioelectronics**, 13, 701 (1998).
- [14] K. Toko, **Sensors and Actuators B**, 64, 205 (2000).
- [15] F. Winqvist, S. Holmin, C. Krantz-Rülcker, P. Wide, I. Lundström, **Analytica Chimica Acta**, 406, 147 (2000).
- [16] C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winqvist, I. Lundström, **Analytica Chimica Acta**, 426, 217 (2001).
- [17] P. Ivarsson, S. Holmin, N-E Höjer, C. Krantz-Rülcker, F. Winqvist, **Sensors and Actuators B**, 76, 449 (2001).
- [18] C. Soderstrom, F. Winqvist, C. Krantz-Rulcker, **Sensor Actuat B-Chem**, 89 (3), 248-255 (2003).

-
- [19] A Riul Jr, L.H.C. Mattoso, F.J. Fonseca, D.M. Taylor, S.V. Mello, E.C. Venâncio, **patente nacional (PI 0103502-9)** depositada em 2001 no INPI.
- [20] A. Riul Jr, Roger R. Malmegrim, F. J. Fonseca, L. H.C. Mattoso, **Artificial Organs**, 27 (5), 469-472 (2003).
- [21] M. Ferreira, C.J.L. Constantino, A. Riul Jr, K. Wohnrath, R.F. Aroca, J.A. Giacometti, O.N. Oliveira Jr, L.H.C. Mattoso, **Polymer**, 44, 4205-4211 (2003).
- [22] Music, M., Gotic, M., Ivanda, S., Popovic, A., Turkovic, R., Trojko, A., sekulic, K., **Mat. Sci. Eng. B**, v.47, p.33, 1997.
- [23] D. Bersani., G. Antonioli, P. Lottici., T. Lopez., **J. of Non-crystal. Solids**, v.232-234, p.175, 1998.
- [24] Kirt-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 3^a ed, vol.:17.
- [25] So, W.W., Park, S. B., Moon, S. J., **J. Mater. Sci. Lett.** v.17 p.1219,1998.
- [26] Linsebigler, A.L.; LU, G.; Yates JR, J.T. **Chemical Review**, v. 95, p. 735, 1995.
- [27] Bischoff, B. L., anderson, M. A., **Chem. Mater.**, v. 7, p. 1772, 1995.
- [28] Music, M., Gotic, M., Ivanda, S., Popovic, A., Turkovic, R., Trojko, A., Sekulic, K., **Mat. Sci. Eng. B**, v.47, p.33, 1997.
- [29] Bersani, D., Antonioli, G., Lottici, P., P., Lopez, T., **J. of Non-crystal. Solids**, v.232-234, p.175, 1998.
- [30] Sabataitytė, J.; Oja, I.; Lenzmann, F.; Volobujeva, O.; Krunk, M. ,**Chimie**, v. 9, p. 708, 2006.
- [31] Santilli, C., **Pesquisa Fapesp**, v. 44, 1999.
- [32] Hiratsuka, R. S.; Santili, C. V.; Pulcinelli, S. H.; **Quim. Nova**, v. 18, p. 171, 1995.
- [33] Niyama, E.; Alencar, A. C.; Vila, L. D.; Stucchi, E. B.; Davolos, M. R. **Quím.Nova**, v. 27, p. 183, 2004.
- [34] Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Gonçalves, R. R.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. **Quím. Nova**, v.26, no.5, 2003.
- [35] Becher, T., Schlaak, M., Strasdeit, H.,**React. Func. Polym.**, 44(2000)289.
- [36] Chatterjee, S., Adhya, M., Guha, A.K., Chatterjee, B.P., **Process Biochem.**, 40(2005)345.
- [37] Goosen, M. E. A. **Applications of chitin and chitosan**”, Technomic Publishing Company, Lancaster (1996).

-
- [38] Zang, M., Haga, A., Sekiguchi, H., Hirano, S., **Int. J. Biol. Macromol.**, 27(2000)99.
- [39] Ogawa K. **Effect of heating an aqueous suspension of chitosan on the crystallinity and polymorphs.** *Agric Biol Chem*;55:2375–9, 1991.
- [40] Ogawa K, Yui T, Miya M. **Dependence on the preparation procedure of the polymorphism and crystallinity of chitosan membranes.** *Biosci Biotech Biochem*;56: 858–62, 1992.
- [41] Mathur, N. K. & Narang, C. K. – **J. Chem. Educ.**, 67 (11), p.938 (1990).
- [42] Domard A, Rinaudo M. **Preparation and Characterization of fully deacetylated chitosan.** *Int J Biol Macromol*;5: 49–52, 1993.
- [43] Kubota N, Eguchi Y. **Facile preparation of water-soluble N-acetylated chitosan and molecular weight dependence of its watersolubility.** *Polym J*;29:123–7, 1997.
- [44] Rinaudo M, Domard A. **Solution properties of chitosan.** In: Skjak-Braek G, Anthonsen T, Sandford P, editors. **Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications.** London and New York: Elsevier;. p. 71–86, 1989.
- [45] Rinaudo M. **Chitin and chitosan: Properties and applications.** *Prog. Polym. Sci.* 31, 603–632, 2006.
- [46] Iler, R.; **J. Colloid Interface Sci.**, 21 (1966) 569.
- [47] Maoz, R.; Netzer, L.; Gun, J.; Sagiv, J.; **J. Chim. Phys.**, 83 (1988) 1059.
- [48] Decher, G.; Hing, J. D.; **Makromol. Chem. Macromol. Symp.**, 46 (1991) 321.
- [49] Paterno, L. G., Mattoso, L. H. C., Oliveira Jr., O. N., **Quim. Nova**, vol. 24, nº2, 228-235 (2001).
- [50] Oliveira Jr., Riul Jr., A., Ferreira, M., Zucolotto, V., Leite, V.B.P., **Polímeros na era da nanotecnologia: controle molecular em filmes nanoestruturados**, material didático da IX Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica 11 a 16 de julho de 2004, Salvador, Bahia.
- [51] Lobinski, R.; Marczenko, Z.; **Crit. Rev. Anal. Chem.** 1992, 23, 55.
- [52] Perkampus, H. H.; **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**, Springer-Verlag: Berlin, 1992.
- [53] Taboga, S.R.; Carvalho, H.F. **Microscopia: A célula**, cap. 2.. p. 06-14. 2001.
- [54] Melo, R.C.N. **Células & Microscopia: princípios básicos e práticas.** Juiz de Fora: Ed. UFJF, 144p. 2002.

-
- [55] Jandt, K. D. **Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials.** *Materials Science and Engineering R.: Reports, Lausanne*, v. 21, p. 221-295, 1998.
- [56] Meurk, A. **Force measurements using Scanning Probe Microscopy**, cap. 4, Stockholm, 2000.
- [57] Vlasov, Y.; Legin, A.; Rudnitskaya, A. **Electronic tongues and their analytical application.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 373, n. 3, p. 136-146, June 2002.
- [58] kataoka, M. et.al. **Evaluation of bottled nutritive drinks using a taste sensor.** *International Journal of Pharmaceutics*, v. 279, p. 107–114, 2004.
- [59] Miyanaga, Y. et al. **Quantitative prediction of the bitterness supression of elemental diets by various flavors using a taste sensor.** *Pharmaceutical Research*, v. 20, n. 12, p. 1932-1938, Dec. 2003.
- [60] SHLENS, J. **A Tutorial on Principal Component Analysis.** Institute for Nonlinear Science, California – USA, versão 2, dezembro, 2005.
- [61] HOTELLING, H. **Analysis of a complex of statistical variables into principal components.** *Journal of Educational Psychology*, v24, p417-441 498-520, 1933.
- [62] Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Etanol>>. Acesso em: 20/06/2008.
- [63] Amorim, V. A. (Org.) & Leão, R. M. (Pesq. e Edi.) **Fermentação Alcoólica: ciência e tecnologia.** Fermentec, Piracicaba , 443p. 2005.
- [64] Campos, I - **Revista Eco 21**, Ano XIII, Edição 80, Julho 2003.
- [65] Moreira, J. R. & Goldemberg, J. **The Alcohol Program.** *Energy Policy*, v. 27, n. 4, p.229-245. 1999.
- [66] Negrão, L. C. P & Urban, M. L. P. **Álcool como “commodity” internacional.** *Economia & Energia* , n. 47, Ano VIII. ez. 2004/ Jan. 2005.
- [67] JORNAL DO BRASIL. **Petrobrás construirá “ Alcoolduto” para facilitar o escoamento de combustível. Vendas externas triplicarão até 2015, aponta o governo.** Rio de Janeiro, 3.fev/2006. *Caderno de Economia & Negócios*, p.A17. 2006.
- [68] Disponível em: <http://www.prsp.mpf.go v.br/marilia/e-books/entendadulcomb/livro_eac.pdf>. Acesso: 20 de out 2007.
- [69] HENLEY,E.J., SEADER,J.D., **Separation Process Principles**, Wiley, 1998.
- [70] HENLEY,E.J., SEADER,J.D., **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**, Wiley, 1981.
- [71] Von Helmholtz, H. L. **Wied. Ann.** 1987, 7, 337.
- [72] Goy, G., **J. Phys**, 1910, 9, 457.

-
- [73] BAGOTTZKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. London: Plenum Press, 1993.
- [74] G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A.J. Motheo, E.M. Belgsir, J.M. Leger and C. Lamy, **Electro-oxidation of ethanol on gold: analysis of the reaction products and mechanism**, *J Electroanal Chem* 444 (1998), pp. 31–39.
- [75] Hiratsuka, R. S.; Santili, C. V.; Pulcinelli, S. H.; **Quim. Nova**, v. 18, p. 171, 1995.
- [76] Disponível em: <<http://www.cosan.com.br>>. Acesso em 09/2008.
- [77] Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp>. Acesso em 07/2008.
- [78] Disponível: <<http://www.sabesp.com.br/CalandraWeb/CalandraRedirect/?temp=4&proj=sabesp&pub=T&db=&docid=D1F4207F3E89A36683257209006BFA9D>>. Acesso em: 03/2007.
- [79] Disponível em: <<http://www.leasametric.com/tem/rent-buy/Special%20Equipment%202%2032%201%20Capacitance%20Meters%20and%20Analysers%20I%201260.html>>. Acesso em: 09/2008.
- [80] Shannon, R.D. **Acta Crystallogr. A**, v. 32, p. 751, 1976.
- [81] D.M. Taylor, A.G. MacDonald, **AC admittance of the metal/insulator/electrolyte interface**, *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 20 (1987) 1277–1283.
- [82] D. Costa, A.Araujo, **Resumo de Análise de Componentes Principais**, Centro de Informática-UFPE-2006.
- [83] Ferreira. A. A, **Desenvolvimento e seleção de sensores para avaliação de refrigerantes em língua eletrônica**, tese de doutorado, DFQB-UNESP (2009).
- [84] A. Riul Jr., D.S. dos Santos Jr., K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A.C.P.L.F. Carvalho, F.J. Fonseca, O.N. Oliveira Jr., D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, **An artificial taste sensor: efficient combination of sensors made from Langmuir–Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex and self-assembled films of na azobenzene-containing polymer**, *Langmuir* 18 (2002) 239–245.
- [85] A. Riul Jr., A.M. Gallardo Soto, S.V. Mello, S. Bone, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, **An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline**, *Synth. Met.* 132 (2003) 109–116.
- [86] M. Ferreira, A. Riul Jr., K. Wohnrath, F.J. Fonseca, O.N. Oliveira, L.H.C. Mattoso, **High-performance taste sensor made from Langmuir–Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex**, *Anal. Chem.* 75 (2003) 953–955.
- [87] A. Legin, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, C. Di Natale, E. Mazzone, A. D’Amico, **Electroanalysis**. 1999 (11) (1998) 814.

-
- [88] C. Di Natale, R. Paolesse, A. Macagnano, A. Mantini, A. D'Amico, M. Ubigli, A. Legin, L. Lvova, A. Rudnitskaya, Y. Vlasov, **Sens. Actuat. B** 69 (2000), 342.
- [89] A. Rudnitskaya, A. Legin, S. Makarychev-Mikhailov, O. Goryacheva, Yu. Vlasov, **Anal. Sci.** 17 (Suppl.) (2001) i309.
- [90] A. Legin, A. Rudnitskaya, B. Seleznev, Yu. Vlasov, **Electronic tongue for quality Assessment of ethanol**, vodka and eau-de-vie *Analytica Chimica Acta* 534 (2005) 129–135.
- [91] A. Legin, A. Rudnitskaya, L. Lvova, Yu. Vlasov, C. Di Natale, A. D'Amico, **Anal. Chim. Acta** 484 (2003) 33.
- [92] Bockris, J. O. M., Reddy, A. K. N.; **Modern Electrochemistry**, Ed. Plenum.
- [93] Disponível em <<http://www.lce.esalq.usp.br/arquimedes/Atividade11.pdf>>. Acesso em 02/2009.
- [94] Disponível em <<http://www.iambiente.pt/qualagua/dados.php>>. Acesso em 04/2009.
- [95] J.A. Ragazzo-Sancheza, P. Chalier, D. Chevalier, M. Calderon-Santoy, C. Ghommidh, **Identification of different alcoholic beverages by electronic nose coupled to GC**. *Sensors and Actuators B* 134 (2008) 43–48.
- [96] Larisa Lvova, Roberto Paolesse, Corrado Di Natale, Arnaldo D'Amico. **Detection of alcohols in beverages: An application of porphyrin-based Electronic tongue**. *Sensors and Actuators B* 118 (2006) 439–447.
- [97] L.A. Dias, A.M. Peres, A.C.A. Veloso, F.S. Reis, M. Vilas-Boas, A.A.S.C. Machado. **An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine Milk**. *Sensors and Actuators B* 136 (2009) 209–217.
- [98] DU, H.; YAO, X.; WANG, H. **Dielectric properties of pyrochlore (Bi_{1,5}Zn_{0,5})O₇ (Nb_{0,5}M_{1,5})O₇ (M = Ti, Sn, Zr, e Ce) dielectrics**, *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 1-3, 2006.
- [99] Salmazo, L.O. e Nobre, M.A.L. *Materiais Dielétricos: correlação: propriedades e defeitos*. LaCCeF, 2006.
- [100] D. M. Taylor, A. G. Macdonald, **J. Phys., D: Appl. Phys.**, **20**, 1277-1283 (1987).
- [101] M. E. Purcell, *Eletricidade e Magnetismo*, Curso de Física Berkeley, v 2; Edgard Blücher Ltda. 1973.
- [102] J.P. Siqueira, D.S. dos Santos Jr, L. Misoguti, O.N. Oliveira Jr and C.R. Mendonça. **Influence of solvents on the photoinduced birefringence in chitosan films incorporating azo dyes**, *Polym Int* 56:1288–1291 (2007).