

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO MESQUITA FILHO”**

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

ALBERNY ALVES FERREIRA

***“DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE SENSORES PARA AVALIAÇÃO DE
REFRIGERANTES EM LÍNGUA ELETRÔNICA”***

Presidente Prudente/SP

2009

ALBERNY ALVES FERREIRA

***“DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE SENSORES PARA
AVALIAÇÃO DE REFRIGERANTES EM LÍNGUA
ELETRÔNICA”***

Tese apresentada a Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciência e Tecnologia. Curso de Doutorado, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.


Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti.

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

Aos 07 dias do mês de agosto do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro II - Discente IV - Faculdade de Ciências e Tecnologia da 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, Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS do(a) Departamento de Física / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA do(a) Universidade Federal de São Carlos / Campus de Sorocaba, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, 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 ALBERNY ALVES FERREIRA, intitulado "DESENVOLVIMENTO E SELEÇÃO DE SENSORES PARA AVALIAÇÃO DE REFRIGERANTES EM LÍNGUA ELETRÔNICA". Após a exposição, o discente foi argüido 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



Prof. Dr. LUCAS FUGIKAWA SANTOS



Profa. Dra. MARYSTELA FERREIRA



Prof. Dr. NERI ALVES



Prof. Dr. ALFREDO ROQUE SALVETTI

Dedico este trabalho a minha esposa Ana Madalena e minhas filhas: Ana Cristina, Patrícia e Isabela, pelo amor, compreensão e sacrifícios.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho. Em especial:

- A Deus, por ter me concedido serenidade, capacidade e sabedoria para realizar este trabalho.
- Ao meu orientador Professor Dr. José Alberto Giacometti, pela sábia orientação, confiança, apoio e amizade, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.
- A todos os professores do departamento de Física, Química e Biologia pela amizade e confiança.
- Aos professores Aldo Eloizo Job, Carlos José Constantino, e Marystela Ferreira, pelas aulas, oportunidade de utilização dos laboratórios, discussões e sugestões.
- Aos amigos: Aguinaldo Lenine Alves, Antonio Aparecido Zanfolim e Dalton Pedroso de Queiroz pela amizade, companheirismo e valiosas discussões.
- Aos bons amigos que conquistei durante a minha estadia em Presidente Prudente: Celina, Cleber, Flávio, Gislaine, Márcia, Michel e Wanessa. Obrigado pela ajuda e amizade.
- À empresa Bebidas Funada, pelos refrigerantes fornecidos.
- A UEMS e CAPES, pelo apoio financeiro, que foi de fundamental importância na realização deste trabalho.

Ferreira, A. A. **Desenvolvimento e seleção de sensores para avaliação de refrigerantes em língua eletrônica**. 2009. 137f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2009.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados filmes ultrafinos de ftalocianinas, polipirrol, quitosana e lignina usando as técnicas de automontagem (LbL, “*layer-by-layer*”), deposição física à vapor PVD (*physical vapor deposition*) e Langmuir-Blodgett (LB). Os filmes foram caracterizados usando a técnica de espectroscopia UV-vis e apresentaram características adequadas para fabricar sensores capacitivos com o intuito comporem uma “*língua eletrônica*”. Para se analisar as respostas capacitivas dos sensores em função da frequência, eles foram mergulhados em soluções de água Milli-Q e do refrigerante Tubaína (Funada), com diferentes valores de pH, teor de sacarose e °Brix. A partir das capacitâncias para a frequência de 1 kHz utilizou-se a técnica de análise estatística de componentes principais (PCA) para distinguir o teor de °Brix, sacarose e acidez. Além disso, o trabalho apresenta um método para selecionar os sensores mais adequados, o qual consiste da análise PCA da matriz transposta dos resultados das capacitâncias. Na análise PCA dos resultados obtidos em água Milli-Q foi constatado que, do conjunto de sete sensores, são necessários apenas três sensores para avaliar a variação do pH enquanto que para o teor de sacarose são necessários quatro sensores. Para se avaliar a variação do pH no refrigerante Tubaína são necessários três sensores e quatro sensores para o teor de °Brix. Na parte final a “*língua eletrônica*” foi usada para identificar as variações de pH e o teor de sacarose em água Milli-Q e pH e teor °Brix no refrigerante Tubaína.

PALAVRAS-CHAVE: Refrigerantes; Filmes ultrafinos; Espectroscopia UV-Vis; Espectroscopia de impedância; Língua eletrônica; análise de componentes principais.

Ferreira, A. A. **Desenvolvimento e seleção de sensores para avaliação de refrigerantes em língua eletrônica**. 2009. 137f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2009.

ABSTRACT

Ultrathin polymeric films were fabricated from phthalocyanine, polypyrrol, chitosan and lignin using the layer-by-layer, physical vapor deposition (PVD) and Langmuir-Blodgett (LB) techniques. Films were characterized by UV-Vis spectroscopy showing that are suitable to fabricate capacitive sensors to form an “electronic tongue”. To probe the capacitive response of sensors on frequency they were immersed in Milli-Q water and in the soft soda Tubaina (from Funada) with different pH, sucrose and °Brix content. From capacitances measured at 1 kHz the principal component analysis (PCA) was employed to distinguish the °Brix, pH and sucrose content. Besides this, we present a method to select which sensors are more appropriated, consisting of the PCA analysis of the transposed matrix of the capacitance results. Employing the modified PCA analysis of results obtained from measurements in Milli-Q water we found that, from the set of seven sensors, only three sensors are required to distinguish the pH while only four sensors to distinguish the sucrose. In the case of the soft drink Tubaina three and four sensors are also required to distinguish the pH and °Brix content, respectively. Finally, the electronic tongue was employed to distinguish the pH and sucrose content in Milli-Q water and the pH and °Brix in soft drink Tubaina.

Keywords: Soft drink; ultrathin films; UV-Vis spectroscopy; impedance spectroscopy; Electronic Tongue; Principal component analysis.

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS BÁSICOS.....	18
2.1. REFRIGERANTES	18
2.1.1. Produção de refrigerantes	18
2.1.2. °Brix	21
2.1.3. Adoçantes e sacarose	21
2.1.4. Acidulantes	22
2.2. MATERIAIS USADOS NA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS.....	22
2.2.1. Ftalocianinas.....	22
2.2.2. Lignina	25
2.2.3. Quitosana	26
2.2.4. Polipirrol.....	27
2.2.5. PAH - poli(alilamina hidroclorada)	28
2.2.6. PSS - poli(estireno sulfonado de sódio).....	28
2.3. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS	29
2.3.1. Filmes automontados - LbL	29
2.3.2. Filmes Langmuir-Blodgett - LB	31
2.3.3. Filmes evaporados a vácuo - PVD	34
2.4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	34
2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	36
2.6. LÍNGUA ELETRÔNICA.....	38
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	40
3.1. MATERIAIS EMPREGADOS.....	40
3.2. PROCESSOS DE LIMPEZA DE SUBSTRATOS.....	42
3.3. EQUIPAMENTO SISTEMA DE AUTOMONTAGEM.....	42
3.3.1. Fabricação dos Filmes LbL de PAH/CuTsPc.....	43
3.3.2. Fabricação dos Filmes LbL de Quitosana/PSS	44
3.3.3. Fabricação dos Filmes LbL de PAH/PPy.....	45
3.4. CUBA DE LANGMUIR.....	45
3.4.1. Fabricação dos Filmes LB de Lignina	47
3.5. EVAPORADORA.....	47
3.5.1. Fabricação dos Filmes PVD de ftalocianinas de zinco e níquel.....	48
3.6. EQUIPAMENTO UV-VIS	49
3.7. ENXÁGUES DOS FILMES	49
3.8. CAPACITOR INTERDIGITADO.....	50
3.9. APARELHO PARA A LÍNGUA ELETRÔNICA.....	51

3.10. ANALISADOR DE IMPEDÂNCIA SOLARTRON	52
3.11. MEDIDAS COM A LÍNGUA ELETRÔNICA.....	53
3.12. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	55
CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DE FILMES.....	57
4.1. FILMES LbL DE CuTsPc/PAH.....	57
4.2. FILMES LbL DE QUITOSANA/PSS.....	59
4.3. FILMES LbL POLIPIRROL/PAH.....	60
4.4. FILMES LB DE LIGNINA	61
4.5. FILMES PVD DE FTALOCIANINAS DE ZINCO E NÍQUEL	62
4.6. UNIDADES SENSORIAIS – CAPACITOR INTERDIGITADO.....	65
4.7. CONCLUSÃO	66
CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	68
5.1. MEDIDAS PRELIMINARES.....	68
5.1.1. Comparação da resposta dos sensores em medidas de capacitância em água Milli-Q.....	68
5.1.2. Estabilidade das medidas em função dos enxágues	70
5.1.3. Dependência do tempo e formação da dupla camada elétrica	72
5.2. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM ÁGUA MILLI-Q VARIANDO PH E SACAROSE.....	73
5.3. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM TUBAÍNA VARIANDO-SE O pH e °Brix.	77
5.4. CONCLUSÃO	84
CAPÍTULO 6 - ANÁLISE PCA.....	85
6.1. A ANÁLISE PCA.....	86
6.2. ANÁLISE PCA DAS MEDIDAS REALIZADAS COM O SOLARTRON EM ÁGUA MILLI-Q.....	87
6.2.1. PCA: Variação de pH em água Milli-Q.....	88
6.2.2. PCA: Variação de sacarose em água Milli-Q.....	92
6.2.3. Discussão sobre o método na variação do pH e sacarose em água Milli-Q	96
6.3. ESCOLHA DE UM CONJUNTO SENSORIAL ATRAVÉS DA ANÁLISE PCA PARA A IDENTIFICAÇÃO DE ACIDEZ E °BRIX EM REFRIGERANTES	98
6.3.1. Classificação dos sensores para distinção do nível de acidez em refrigerantes em 1 KHz.	98
6.3.2. Classificação dos sensores para distinção do nível de °Brix em refrigerantes em 1 KHz.	101
6.3.3. Classificação dos sensores para distinção do nível de acidez em refrigerantes em 10 kHz.....	104
6.3.4. Classificação dos sensores para distinção do °Brix em refrigerantes em 10 KHz.	105

6.4 ANÁLISES PCA DAS MEDIDAS REALIZADAS COM O APARELHO “LÍNGUA ELETRÔNICA”	107
6.4.1. PCA: variação de pH em água Milli-Q.	107
6.4.2. PCA: variação de sacarose em água Milli-Q	108
6.4.3. PCA: variação de pH em refrigerantes	109
6.4.4. PCA: variação de °Brix em refrigerantes	110
6.4.5. Distinção entre refrigerantes com diferentes pHs e °Brix.....	111
6.5. CONCLUSÃO.....	113
7. CONCLUSÕES FINAIS.....	114
7.1. PERSPECTIVAS FUTURAS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
APÊNDICE	125
APÊNDICE A - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)	125
APÊNDICE B – TABELAS E ANÁLISES DE MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA (CAPÍTULO 6)	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura molecular da sacarose.....	21
Figura 2.2. Estrutura molecular da ftalocianina de base livre.....	23
Figura 2.3. Estrutura molecular da ftalocianina tetrassulfonada de cobre (CuTsPc). 24	
Figura 2.4. Fração (1/10) do modelo de molécula de lignina proposto por W. Glasser [31].	26
Figura 2.5. Fórmula estrutural da quitosana.....	27
Figura 2.6. Estrutura química do polipirrol.....	27
Figura 2.7. Fórmula estrutural do PAH.....	28
Figura 2.8. Estrutura molecular do PSS.....	29
Figura 2.9. Representação esquemática do processo de automontagem.	30
Figura 2.10. Fotografia de uma cuba de Langmuir.....	32
Figura 2.11. Comportamento da pressão de superfície mostrando as três fases moleculares quando as barreiras comprimem as moléculas sobre a superfície líquida e o ponto de colapso das moléculas.	33
Figura 2.12. Diagrama de energia para os vários tipos de transição eletrônica.	35
Figura 2.13. Representação da Impedância no Plano Complexo ω	37
Figura 3.1. Sistema self-assembly da Nima Technology (modelo DC-Multi-8).....	43
Figura 3.2. Cuba de Langmuir, modelo KSV 2000.....	46
Figura 3.3. Evaporadora Boc-Edwards Auto 306.....	48
Figura 3.4. Espectrofotômetro Varian Cary 50.....	49
Figura 3.5. Capacitor interdigitado: trilhas condutoras de Au sobre as quais são depositados os filmes e indicação dos contatos elétricos.	50
Figura 3.6. (a) vista em perspectiva e (b) corte lateral do capacitor interdigitado.	50
Figura 3.7. Fotografia do aparelho para as medidas com a “língua eletrônica”.....	51
Figura 3.8. Janela principal para programação do aparelho.	52
Figura 3.9. Medidor de impedância Solartron modelo SI 1260 e interface dielétrica modelo 1296.....	52
Figura 3.10. Janela principal para programação do Solartron e a interface.	53
Figura 3.11. Foto do banho termostatzado MA-184, MARCONI- mostrando célula de vidro.	54
Figura 4.1. Espectros de absorção UV-vis dos filmes automontados de CuTsPc com diferentes números de bicamadas. No canto superior direito é mostrado absorbância em 300 nm versus o número de bicamadas.....	58
Figura 4.2. Absorbância UV-vis em 300 nm em enxágues sucessivos de um filme automontado contendo sete bicamadas de CuTsPc.....	58
Figura 4.3. Espectros de absorção UV-vis dos filmes automontados de quitosana/PSS com diferentes números de bicamadas. No canto superior direito é mostrado absorbância em 228,9 nm versus o número de bicamadas.	59
Figura 4.4. Absorbância UV-vis em 228,9 nm em enxágues sucessivos de um filme automontado contendo 5 bicamadas de quitosana/PSS.....	60

Figura 4.5. Espectros de absorção UV-vis dos filmes automontados de PPy/PAH com diferentes números de bicamadas. No canto superior direito é mostrado absorbância em 228 nm versus número de bicamadas.	60
Figura 4.6. Absorbância em 228 nm dos filmes automontados de PPy/PAH com 5 bicamadas submetidos a sucessivos enxágues.	61
Figura 4.7. Espectros de absorção UV-vis dos filmes LB de lignina com diferentes números de camadas. No canto superior direito é a absorbância em 280 nm versus número de camadas.	62
Figura 4.8. Absorbância UV-vis em 280 nm em enxágues sucessivos de um filme LB contendo 4 camadas de lignina.	62
Figura 4.9. Espectros de UV-vis para filmes de ZnPc evaporados a vácuo sobre quartzo. No canto superior direito é a absorbância em 340 nm versus espessura. ..	63
Figura 4.10. Absorbância UV-vis em 340 nm em enxágues sucessivos de um filme evaporado a vácuo de ZnPc, espessura de 10 nm.	63
Figura 4.11. Espectros de UV-vis para filmes de NiPc evaporados a vácuo sobre quartzo. No canto superior direito é a absorbância em 335 nm versus espessura. ..	64
Figura 4.12. Absorbância UV-vis em 335 nm em enxágues sucessivos de um filme evaporado a vácuo de NiPc de espessura de 10 nm.	65
Figura. 5.1. Curvas de capacitância em função da frequência em água Milli-Q dos eletrodos sem filme e revestidos com os filmes.	69
Figura. 5.2. Lado esquerdo. Curvas de capacitância em função da frequência em água Milli-Q dos eletrodos revestidos com diferentes filmes em enxágues sucessivos. Lado direito. Variação da capacitância em 1 kHz em função do número de enxágues.	71
Figura 5.3. Curvas de capacitância em função da frequência em Tubaína e nos detalhes é a capacitância para 1 kHz em função do tempo (a) eletrodo sem filme, (b) NiPc, (c) quitosana e (d) ZnPc.	73
Figura 5.4. Capacitância versus a frequência para água Milli-Q variando-se o pH, sensores de 1 a 7.	74
Figura 5.5. Capacitância versus a frequência para água Milli-Q variando o teor de sacarose, sensores de 1 a 7.	76
Figura 5.6. Variações na capacitância em 1 kHz para as soluções em água Milli-Q com diferentes pH, sensores de 1 a 7.	76
Figura 5.7. Variações na capacitância em 1 kHz para as soluções em água Milli-Q com diferentes teores de sacarose, sensores de 1 a 7.	77
Figura 5.8. Curvas de capacitância em função da frequência para os diferentes sensores mergulhados em Tubaína °Brix = 10,4° e pH = 3,1.	78
Figura 5.9. Capacitância medida versus a frequência para o refrigerante Tubaína, variando-se o pH, sensores de 1 a 7.	79
Figura 5.10. Capacitância medida versus a frequência para o refrigerante Tubaína, variando-se o °Brix, sensores de 1 a 7.	81
Figura 5.11. Variações da capacitância em 1 kHz para a Tubaína variando o pH. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.9.	82
Figura 5.12. Variações da capacitância em 1 kHz para a Tubaína variando o °Brix. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.10.	82

Figura 5.13. Variações da capacitância em 10 kHz para a Tubalina variando o pH. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.9.....	83
Figura 5.14. Variações da capacitância em 10 kHz para a Tubalina variando o °Brix. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.10.....	83
Figura 6.1. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz (a) variando-se o pH da solução e (b) para cada sensor. Resultados coletados da Figura 5.4.....	89
Figura 6.2. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se o pH (a) conjunto de sensores (4, 6 e 7) e (b) conjunto de sensores (3, 4 e 7).	91
Figura 6.3. Gráficos PCA das variações na capacitância em 1 kHz (a) soluções de sacarose e (b) para cada sensor.....	93
Figura 6.4. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se sacarose (a) conjunto de sensores (2, 3, 4 e 5) e (b) conjunto de sensores (2, 4, 5 e 6). Resultados coletados da Figura 5.5.	95
Figura 6.5. Variações na capacitância em 1 kHz (a) pH e (b) para cada sensor. Resultados coletados da Figura 5.9.	100
Figura 6.6. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se o pH (a) conjunto de sensores(3, 4 e 7), (b) (4, 6 e 7). Resultados coletados da Figura 5.9.....	101
Figura 6.7. Variações na capacitância em 1 kHz (a) °Brix e (b) Sensor, da Figura 5.10.	102
Figura 6.8. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se °Brix (a) conjunto de sensores (1, 2, 4, 5) e (b) conjunto de sensores (2, 3, 4, 7). Resultados coletados da Figura 5.10.....	103
Figura 6.9. Variações na capacitância em 10 kHz (a) pH e (b) Sensor, da Figura 5.9.	104
Figura 6.10 Gráficos PCA para as capacitâncias em 10 kHz variando-se o pH (a) conjunto de sensores (3, 4 e 7) e (b) (1, 4 e 6). Resultados coletados da Figura 5.9.	105
Figura 6.11. Variações na capacitância em 10 kHz (a) °Brix e (b) Sensor, da Figura 5.10.	106
Figura 6.12. Gráficos PCA para as capacitâncias em 10 kHz variando-se °Brix (a) conjunto de sensores (1, 3, 4, 5) e (b) conjunto de sensores (2, 4, 5, 6) Resultados coletados da Figura 5.10.....	106
Figura 6.13. PCA variação do pH (a) sensores de 1 a 7(b) conjunto de sensores (3, 4 e 5).....	108
Figura 6.14. PCA pH = 3.0 com variação do teor de sacarose (a) sensores de 1 a 7 (b) conjunto de sensores (2, 3, 4 e 5).....	109
Figura 6.15. PCA variação de acidez em refrigerantes. (a) sensores de 1 a 7 (b) conjunto de sensores (3, 4 e 5).	110
Figura 6.16. PCA variação do grau de °Brix em refrigerantes: (a) sensores de 1 a 7 e (b) conjunto de sensores (2, 4, 5 e 6).....	111
Figura 6.17. PCA para variação do grau de °Brix e acidez dos refrigerantes, sensores de 1 a 7: (a) duas dimensões (b) três dimensões.....	112
Figura 6.18. PCA para seleção de sensores da análise feita na Figura 6.17(a).	112

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1 Unidades sensoriais utilizadas	66
Tabela 6.1. Estatísticas descritivas da capacitância ($*10^{-8}F$) em 1 kHz da Figura 5.4.	88
Tabela 6.2. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação...	89
Tabela 6.3. Estatísticas descritivas capacitância ($*10^{-8}F$) em 1 kHz da Figura 5.5. ...	92
Tabela 6.4. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação...	93
Tabela 6.5. Estatísticas descritivas capacitância em 1 kHz da Figura 5.9. Os valores da capacitância são múltiplos de $10^{-8} F$	99
Tabela 6.6. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação...	99
Tabela 6.7. Estatísticas descritivas capacitância em 1 kHz da Figura 5.10. Os valores da capacitância são múltiplos de $10^{-8} F$	101
Tabela 6.8. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação.	102

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro produtor mundial de refrigerantes com um volume maior que 11,5 bilhões de litros ao ano, permanecendo atrás dos EUA (49 bilhões de litros) e México (14 bilhões de litros) [1]. São produzidos quatro tipos básicos de sabores de refrigerantes: cola, guaraná, laranja e limão, sendo que os sabores de uva, citros, morango, maçã e abacaxi, são comercializados em pequenas proporções. As marcas regionais detêm trinta por cento do mercado brasileiro e crescem a taxas maiores em relação às grandes marcas [2]. O brasileiro consome em média 65 litros de refrigerantes ao ano, que o coloca em 17º lugar no “ranking” mundial de consumo per capita [3].

A indústria de refrigerantes representa uma parcela significativa do mercado brasileiro de alimentos, sendo necessário um cuidado especial com a qualidade do seu produto. Entretanto, a literatura sobre as propriedades físico-químicas de refrigerantes ainda é escassa e uma abordagem promissora é o desenvolvimento de sensores para analisar as suas características gustativas, o que contribuirá para o controle de qualidade dos produtos. Com esse tipo de abordagem poderia ser qualificado os produtos aumentando significativamente sua competitividade nos mercados externo e interno. Portanto, o desenvolvimento de sensores baratos, de manuseio simples e que possam ser utilizados diretamente na linha de produção é muito desejável [4].

O desenvolvimento de uma “*língua eletrônica*” eficiente e de baixo custo interessa as indústrias de bebidas, alimentos e farmacêutica. A análise de produtos por um instrumento desse tipo evita a exposição de seres humanos a substâncias tóxicas ou de paladar desagradável, não havendo ainda a perda de sensibilidade

após longos tempos de exposição como ocorre com o sistema gustativo biológico [5]. Uma grande vantagem da “*língua eletrônica*” é a capacidade de diferenciar as substâncias líquidas do tipo eletrólito ou que não formam um eletrólito (açúcar, por exemplo) [6,7].

A “*língua eletrônica*” constitui-se de um conjunto de sensores, os quais são imersos nas amostras líquidas a serem analisadas, sendo que as respostas capacitivas desses sensores são avaliadas e proporcionam a qualificação dessas amostras. Uma problemática que faz parte da especificação de uma “*língua eletrônica*” é a escolha desse conjunto sensorial. Então, o método eficiente para classificar os sensores é muito importante para otimizar o desempenho de uma “*língua eletrônica*”. Nesse trabalho é apresentado um método que parte de um princípio simples, eficaz e que possibilita a escolha dos sensores de forma extremamente rápida, através da análise visual do gráfico das componentes principais (PCA).

Neste trabalho é proposta a implementação de uma “*língua eletrônica*” para avaliar refrigerantes e do método de escolha dos sensores mais adequados para compor a língua visando a aplicabilidade na distinção do pH e teor de sacarose em refrigerantes. Na primeira parte mostra-se a preparação de filmes ultrafinos com as técnicas de Langmuir-Blodgett (LB), por automontagem (LbL, “*layer-by-layer*”) e por deposição física a vapor PVD (*physical vapor deposition*) e usá-los no revestimento de eletrodos interdigitados para a composição de sensores capacitivos visando a análise de refrigerantes. Os filmes utilizados foram de lignina (sensor 2); ftalocianina de zinco (sensor 3); quitosana e poli(estireno sulfonado de sódio) (sensor 4); poli(alilamina hidrocloreada) e ftalocianina tetrassulfonada de cobre (sensor 5); ftalocianina de níquel (sensor 6) e poli(alilamina hidrocloreada) e polipirrol

(sensor 7). A caracterização dos filmes foi monitorada por espectroscopia de UV-vis e a técnica de impedância elétrica foi utilizada para analisar a resposta capacitiva dos sensores em função do pH e teor de sacarose (°Brix) de amostras de água e refrigerantes.

Na análise dos resultados foi utilizada a técnica de análise estatística de componentes principais para o reconhecimento de padrões. A mesma técnica foi utilizada para desenvolver o método para se avaliar quais os sensores mais adequados para identificar o teor de sacarose e a acidez em amostras de água e de refrigerantes.

Os principais objetivos deste trabalho de doutorado são:

1) Implementar uma “*língua eletrônica*” específica para reconhecimento do teor de sacarose (°Brix) e acidez em refrigerantes;

2) Investigar através da técnica de análise de componentes principais os sensores da “*língua eletrônica*” que apresentam o melhor desempenho para o teor de sacarose e o pH de refrigerantes e água;

3) Tornar a “*língua eletrônica*” um instrumento com capacidade de reconhecimento do teor de sacarose e acidez de refrigerantes;

Esta tese está dividida da seguinte maneira: o Capítulo 2 contém a introdução sobre a preparação de refrigerantes, os materiais empregados e os processos de preparação de filmes ultrafinos para o desenvolvimento deste trabalho; o Capítulo 3 apresenta as técnicas experimentais, as técnicas de fabricação dos filmes e a descrição dos materiais; o Capítulo 4 descreve a cinética de crescimento dos filmes e no Capítulo 5 são mostrados os resultados das medidas elétricas por espectroscopia de impedância. No capítulo 6 é apresentada a proposta, através da análise PCA, para efetuar a escolha dos sensores mais adequados para a distinção

do pH e teor de sacarose de amostras de água e refrigerantes. São apresentados também os resultados obtidos com o aparelho “*língua eletrônica*” para a distinção do pH e teor de sacarose em refrigerantes. As conclusões são apresentadas no Capítulo 7 e as referências bibliográficas estão listadas no final do texto.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS BÁSICOS

Neste capítulo as informações sobre a produção de refrigerante, seus aditivos e acidulantes serão expostas na seção 2.1. Nas seções 2.2 a 2.4 são apresentadas as descrições dos materiais, os métodos de fabricação de filmes finos e a espectroscopias UV-vis. A técnica de espectroscopia de impedância e a “*língua eletrônica*” são expostas nas seções 2.5 e 2.6.

2.1. REFRIGERANTES

Refrigerantes são bebidas não-alcoólicas, obtidas pela dissolução em água potável, de sucos ou extratos vegetais e com adição ou não de açúcares. São ingredientes básicos de refrigerantes; suco de fruta, açúcar, dióxido de carbono, aromatizante, aditivo e coadjuvante aprovados na legislação [8]. Na bebida dietética, hipocalórica, o conteúdo de açúcares é inteiramente substituído por edulcorantes hipocalóricos ou não-calóricos naturais ou artificiais. Além disto, o teor de açúcar (monossacarídeos e dissacarídeos) deve ser menor que meio grama por cem mililitros da bebida dietética pronta para consumo [9]. Os tipos de edulcorantes e os seus limites máximos devem seguir a legislação específica para edulcorantes [9].

2.1.1. Produção de refrigerantes

Os refrigerantes carbonatados, em geral, são produzidos em unidades industriais nas quais se dilui um concentrado em água tratada e desaerada que posteriormente é submetido ao resfriamento, carbonatação e engarrafamento. O

concentrado ou base é obtido pela mistura dos ingredientes, que em geral são: água dióxido de carbono, concentrado com o sabor, açúcares (sacarose, glicose, xarope com alto teor de frutose), adoçantes, acidulantes, corantes, conservadores, antioxidantes, emulsificantes, estabilizantes, turvadores e espumantes, o processo de preparação é feito em ambiente livre de contaminação e com pressão do ar positiva. A dissolução do açúcar cristalino em água potável é feito a temperatura de 78 a 80 °C, sob agitação.

A água utilizada na produção de refrigerantes deve ser tratada para remover as partículas suspensas, compostos orgânicos, reduzir a alcalinidade e microrganismos por esterilização para assegurar um produto de qualidade para o consumo humano. O tratamento da água consiste em: coagulação (remoção de matéria orgânica), filtração, esterilização e decoloração [10]. A sala de preparação do concentrado deve ser especialmente preparada para manter o produto livre de microrganismos.

A carbonatação é a impregnação do líquido com o gás dióxido de carbono cuja função é promover a efervescência dos refrigerantes. Não é tóxico, é inerte, virtualmente insípido e pode ser liquefeito a temperaturas e pressões moderadas, permitindo um volume adequado para o transporte e armazenamento [11]. O nível ótimo de carbonatação varia de acordo com o aroma e as distintas características de cada tipo de refrigerante. Em geral, as bebidas preparadas a partir de frutas são carbonatadas em baixo nível (1 volume de CO₂), as colas e outras bebidas não alcoólicas em um nível médio (2 a 3 volumes de CO₂). Refrigerantes envasados em garrafas de polietileno tereftalato – PET, requerem um alto nível de carbonatação para compensar a perda de gases através da parede da garrafa durante a estocagem do produto e as sucessivas aberturas das garrafas durante o consumo

[12]. A quantidade de CO₂ que produz o efeito da carbonatação é especificada em volumes, que significa a razão entre o volume total de gás dissolvido e o volume do líquido. Os efeitos organolépticos não são os únicos benefícios da carbonatação, pois acima de 3 volumes o CO₂ também serve para melhorar as propriedades de conservação da bebida [11].

Os carbonatadores mais utilizados na fabricação de bebidas são os “carbo-coolers”, que são sistemas que possuem um recipiente principal contendo CO₂ a uma pressão acima de 6 Bar. Nas unidades industriais vários módulos de trocadores de calor são utilizados para esfriar a bebida. Como a área da superfície dos trocadores de calor é grande e há turbulência no escoamento, ocorrem simultaneamente a carbonatação e o resfriamento do refrigerante [12].

Em relação aos produtos utilizados na produção de refrigerantes, os acidulantes são muito importantes para melhorar a qualidade do paladar, devendo-se tomar cuidados especiais para o correto balanço do conteúdo de açúcar/ácido. Os corantes melhoram a coloração da bebida tornando-as mais atrativas ao consumo. Os conservantes evitam o crescimento de microrganismos. Os antioxidantes protegem os óleos essenciais que são produtos sensíveis à oxidação na fase aquosa, em geral, causada pela presença de ar no processo de emulsificação. As emulsões melhoram a turbidez e os turvadores a opacidade, sem afetar a estabilidade; os estabilizantes mantêm a dispersão de partes sólidas de frutas, aumentam a viscosidade e melhoram a sensação bucal quando o refrigerante é consumido. As saponinas são os agentes espumantes mais efetivos para a produção de refrigerantes carbonatados [12,13].

2.1.2. °Brix

°Brix significa graus de Brix, lidos diretamente na escala de um hidrômetro Brix ou o índice de refração, expresso em medida de teor de açúcares solúveis, obtida por meio de refratômetro, sendo um dos parâmetros mais importantes para o controle de qualidade da produção de refrigerantes.

2.1.3. Adoçantes e sacarose

Os adoçantes são compostos de sabor doce como os açúcares e os polióis que quase sempre são produtos energéticos.

A sacarose, carboidrato de fórmula molecular $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Figura 2.1), é produzido pela condensação da glicose e da frutose, sendo a sacarose o adoçante mais conhecido e o mais consumido. A sua doçura é considerada padrão para qualquer outro tipo de adoçante natural ou artificial, calórico ou não calórico [14]. A sacarose fornece 4 kcal/g e apresenta solubilidade em água de 2 g/mL a 25°C [15]. Ela é o dissacarídeo mais importante, tanto pela quantidade produzida, pela frequência que é encontrada na natureza e a sua importância na alimentação humana. Sua existência data de milênios, havendo citações de sua fabricação na Índia já ao redor do ano 300 a.C. [16].

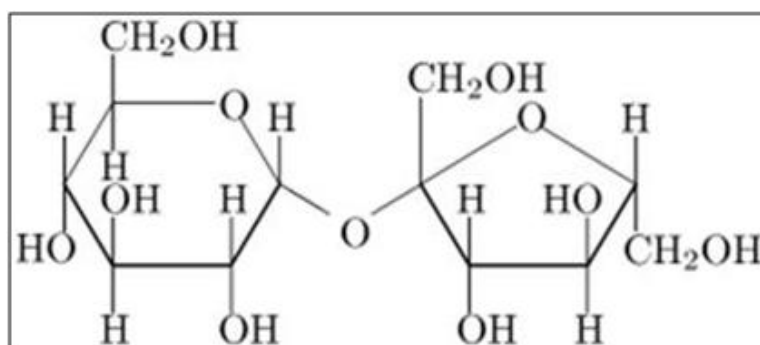


Figura 2.1. Estrutura molecular da sacarose

Nos refrigerantes o açúcar é adicionado na proporção de 8 a 12% do produto final formado. Ele é empregado para dar doçura e compatibilizar o sabor dos componentes, além de ajudar na estabilização do CO₂ [17].

2.1.4. Acidulantes

Um acidulante é qualquer substância dotada da capacidade de intensificar o sabor ácido dos alimentos. Um acidulante quando adicionado a um determinado tipo de alimento pode ter a função de controlar o valor do pH; atuar como enaltecedor de sabor e aroma; agir como sequestrador de íons metálicos; ou ainda, ter ação antimicrobiana, auxiliar na conservação dos alimentos para aumentar sua vida de “prateleira”. Além disso, ela provoca a inversão de açúcares para evitar a sua cristalização [17].

Os acidulantes mais utilizados na produção de refrigerantes são: a) orgânicos: ácido cítrico, málico e tartárico; b) inorgânicos: ácido fosfórico [17].

O ácido fosfórico ou ácido ortofosfórico H₃PO₄, é o único ácido inorgânico usado na indústria de alimentos. O seu uso é limitado, pois de acordo com a legislação, o teor máximo permitido no Brasil é de 0,07g/100mL de refrigerante [18].

2.2. MATERIAIS USADOS NA PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS

2.2.1. Ftalocianinas

As ftalocianinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados constituídos de quatro unidades isoindol ligados por átomos de nitrogênios como é mostrado na Figura 2.2. Elas têm como característica geral uma estrutura molecular

plana, centro-simétrica, fórmula geral $C_{32}H_{16}N_8$ e exibem várias formas polimórficas [19].

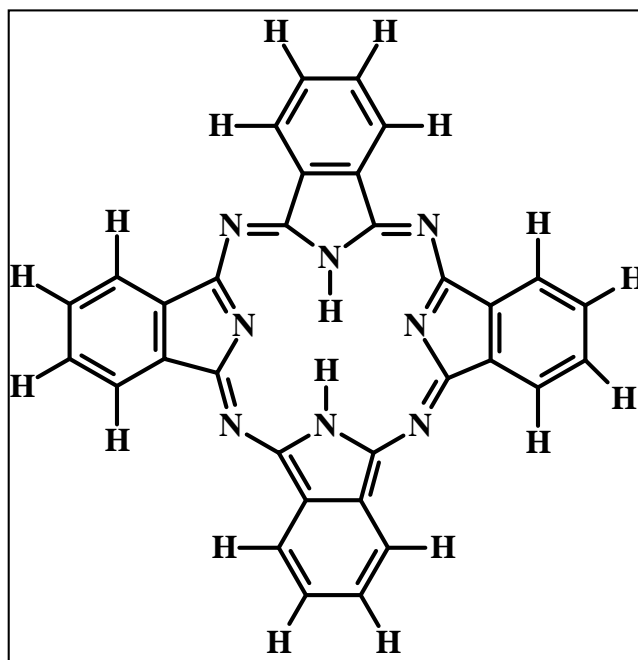


Figura 2.2. Estrutura molecular da ftalocianina de base livre.

A substituição dos átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico leva formação de moléculas denominadas metaloftalocianinas. Essas são de difícil solubilidade em solventes orgânicos convencionais, porém esta propriedade pode ser melhorada introduzindo-se grupos funcionais ao macrocíclico [20]. As metaloftalocianinas possuem alta estabilidade química e térmica, além da estrutura eletrônica altamente conjugada do ligante ftalocianina (Pc) conferida pelos 18 elétrons π , exibem propriedades como semicondutividade, fotocondutividade, atividades fotoquímicas e fotossintéticas, eletrocromismo e luminescência [21,22]. Absorvem na região do visível e o espectro eletrônico das ftalocianinas metálicas é caracterizado por duas bandas de absorção na região entre 230 e 800 nm. Estas bandas são atribuídas às transições de orbital π HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) para o orbital π^* LUMO (mais baixo orbital molecular desocupado) do anel

conjugado do macrociclo [21]. Estas características as tornam muito interessantes para fins tecnológicos, principalmente sob a forma de filmes finos, sejam eles Langmuir-Blodgett [23], automontados [24], evaporados a vácuo [25] ou casting [26]. Mais recentemente, as ftalocianinas têm despertado interesse na área da ótica não-linear e armazenamento ótico [27], além da ampla utilização em sensores, especialmente os de gases.

As ftalocianinas metálicas geralmente são insolúveis em água e pouco solúveis na maioria dos solventes orgânicos, o que torna sua aplicação em dispositivos um pouco limitada. Entretanto, a incorporação de grupos substituintes pode aumentar sua solubilidade em solventes polares ou apolares, dependendo da escolha do grupo substituinte. A escolha de um grupo sulfônico como substituinte leva a uma maior solubilidade do composto macrociclo em água, resultando em uma ftalocianina metálica tetrasulfonada [21,28].

A ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc), utilizada neste trabalho, tem a sua estrutura molecular apresentada na Figura 2.3.

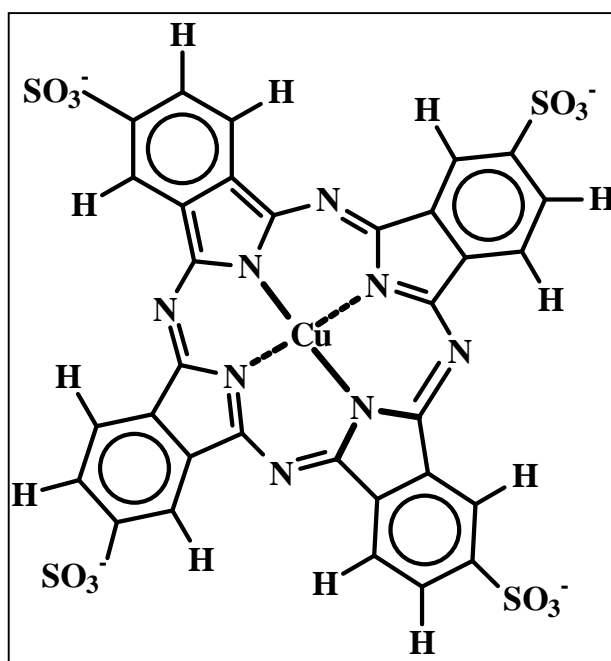


Figura 2.3. Estrutura molecular da ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc).

2.2.2. Lignina

As ligninas representam a segunda maior fonte de biomassa renovável e seu potencial de uso é subaproveitado nos processos industriais, principalmente nas indústrias de papel e açúcar, onde é queimada para ser utilizada como fonte de energia. Conhecida pela sua riqueza em sistemas aromáticos (anéis benzênicos), o que torna interessante o seu estudo, já que ela pode representar uma fonte alternativa não só de produção do benzeno, que atualmente é obtido do petróleo (importante matéria-prima utilizada na indústria de polímeros), mas também de outros derivados utilizados como insumos nas indústrias químicas, tais como: emulsificantes, dispersantes, vanilina, aglomerantes, adesivos e correagentes fenólicos [29]. Ela pode ser utilizada em compósitos poliméricos com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e até mesmo na síntese de polímeros a partir de macromônômeros [30].

A lignina apresenta uma composição estrutural bastante heterogênea, uma vez que depende da espécie da qual é extraída, da região em que a planta é cultivada e de seu processo de extração. As moléculas são constituídas por sistemas aromáticos de unidades fenilpropânicas. A estrutura molecular e a geometria espacial das moléculas de lignina são questões em aberto na literatura, havendo diferentes modelos estruturais da lignina [30]. Atualmente é aceito que a estrutura da lignina presente na madeira tem forma de uma rede polimérica tridimensional não cristalina. Na Figura 2.4 é mostrada uma fração de 1/10 do modelo de lignina proposto por W. Glasser [31].

As ligninas são muito estudadas na forma de filmes finos e para este fim várias técnicas têm sido empregadas, tais como, fabricação por espalhamento de solução (*casting*) [32] e espalhamento por centrifugação (*spin-coating*) [33]. Os filmes obtidos por essas técnicas podem ter espessuras nanométricas, porém não se tem

qualquer controle sobre a organização que as moléculas assumem nos filmes. Técnicas como Langmuir-Blodgett e automontagem permitem algum controle sobre esta organização alterando-se a temperatura ou o pH da subfase e a velocidade de imersão e retirada do substrato na subfase no caso dos filmes LB [34].

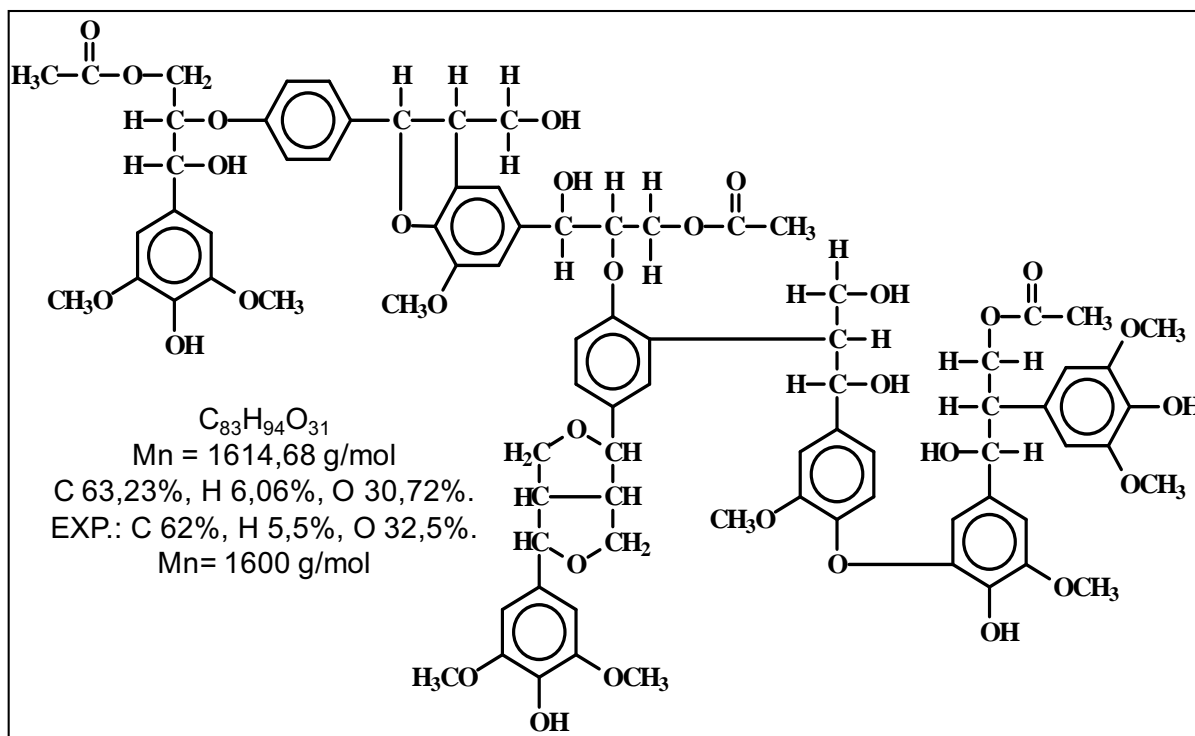


Figura 2.4. Fração (1/10) do modelo de molécula de lignina proposto por W. Glasser [31].

2.2.3. Quitosana

A quitosana é um aminopolissacarídeo formado por unidades repetidas de β -(1 \rightarrow 4) 2-amino-2-deoxi-D-glucose (ou D-glucosamina) e é derivada da quitina, cuja estrutura química está ilustrada na Figura 2.5. Ela é um polímero natural encontrado em fungos, insetos e principalmente nas carapaças de crustáceos, especificamente, camarão, lagosta e caranguejo [35].

O interesse na quitosana provém de seu baixo custo e grande abundância na natureza. Além disto, é um material potencialmente ativo para complexar íons

metálicos. Sensores preparados com filmes de quitosana mostram uma ótima sensibilidade na diferenciação de paladares quando utilizados em “línguas eletrônicas” [36,37].

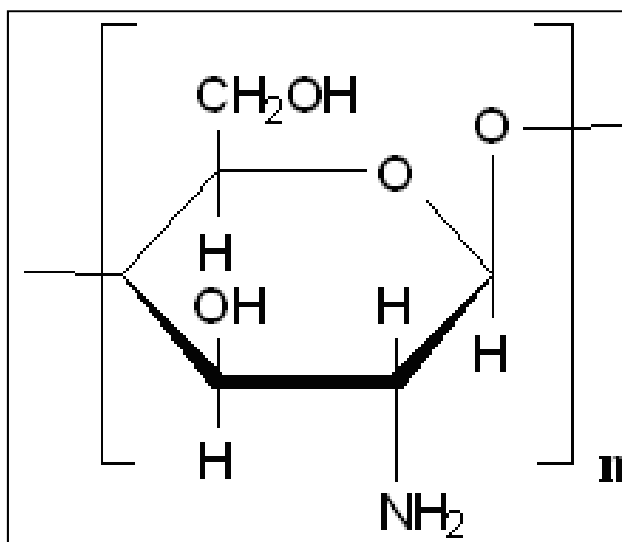


Figura 2.5. Fórmula estrutural da quitosana.

2.2.4. Polipirrol

O polipirrol (PPy) é um polímero condutor de eletricidade que, graças à alternância entre ligações simples e duplas na cadeia polimérica, une as propriedades mecânicas de polímeros convencionais com as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais condutores e/ou semicondutores [38]. A estrutura desse material está esquematizada na Figura 2.6.

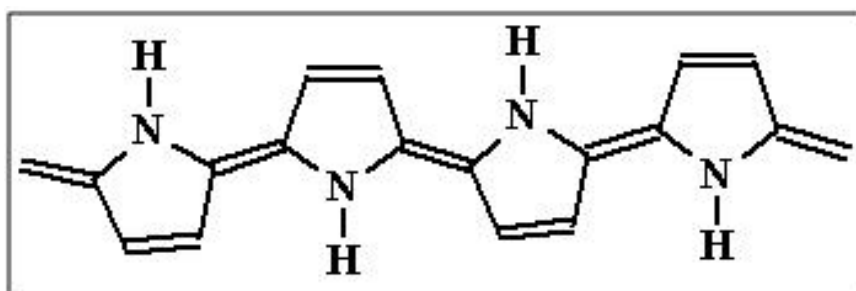


Figura 2.6. Estrutura química do polipirrol.

Em comparação com outros polímeros o polipirrol tem maior estabilidade química, facilidade de síntese e não é tóxico [39,40]. Estas vantagens o tornam um material com grande potencial nas aplicações nos campos da física, química e especialmente na medicina [41,42]. O polipirrol dopado com ácidos orgânicos fica solúvel em água e carregado negativamente, mantendo as propriedades de condução elétrica sendo adequado para a técnica de automontagem (LbL) [43].

2.2.5. PAH - poli(alilamina hidroclorada)

O poli(alilamina hidroclorada), PAH, é um polieletrólito fraco que atua como policátion. A Figura 2.7 apresenta a estrutura química da poli(alilamina hidroclorada). Este tipo de material é frequentemente utilizado na preparação de filmes pela técnica de automontagem que será descrita na seção 2.5.1.

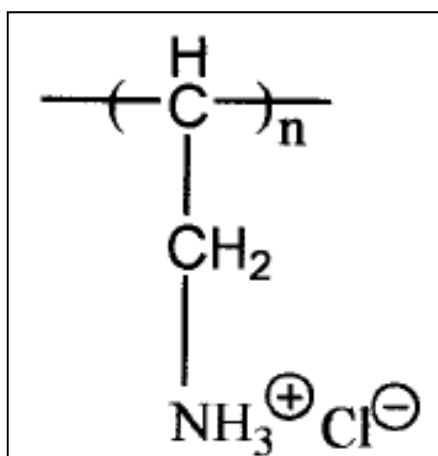


Figura 2.7. Fórmula estrutural do PAH.

2.2.6. PSS - poli(estirenosulfonado de sódio)

O ácido poli(estirenosulfonado de sódio) (PSS) é um polieletrólito convencional que atua como poliânion. A estrutura química desse material está esquematizada na Figura 2.8. Este tipo de material é frequentemente utilizado na

preparação de filmes pela técnica de automontagem que será descrita na seção 2.3.1.

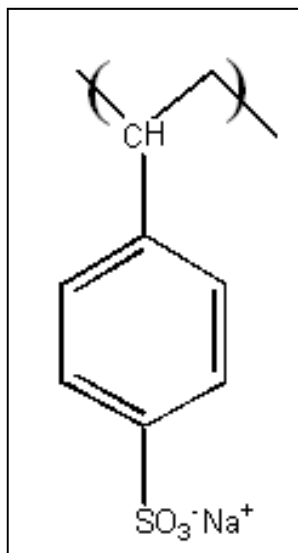


Figura 2.8. Estrutura molecular do PSS.

2.3. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS

2.3.1. Filmes automontados - LbL

A técnica de automontagem foi proposta pela primeira vez no início da década de 1980 no trabalho pioneiro de Sagiv e colaboradores [44]. Esta técnica recebe este nome, pois consiste da adsorção espontânea, química ou física, de camadas ultrafinas de materiais sobre a superfície de um suporte sólido a partir de suas soluções.

Os filmes automontados exibem boa estabilidade térmica, molecular e mecânica, devido às interações físicas e químicas específicas através de interações do tipo Van der Waals ou ligações hidrogênio, que tornam as monocamadas adsorvidas compactas e fortemente aderidas umas às outras, formando filmes estáveis com alto grau de organização molecular [45,46].

No processo de automontagem de filmes ultrafinos, esquematizado na Figura 2.9, utiliza-se um substrato sólido contendo cargas negativas em sua superfície, que é imerso por um tempo previamente determinado numa solução com moléculas com cargas positivas. Após esse tempo de imersão uma camada de material é adsorvida através de atração eletrostática entre as cargas do substrato e as cargas do polycation (cargas positivas). O substrato é então imerso numa solução de enxágue para remover o excesso de material adsorvido. Posteriormente, realiza-se a secagem do material com um fluxo suave de ar comprimido ou de nitrogênio. Após a secagem é feita a adsorção de uma nova camada, mas agora de um poliânion (cargas negativas), da mesma maneira que foi realizada para o polycation, formando uma bicamada [45,47].

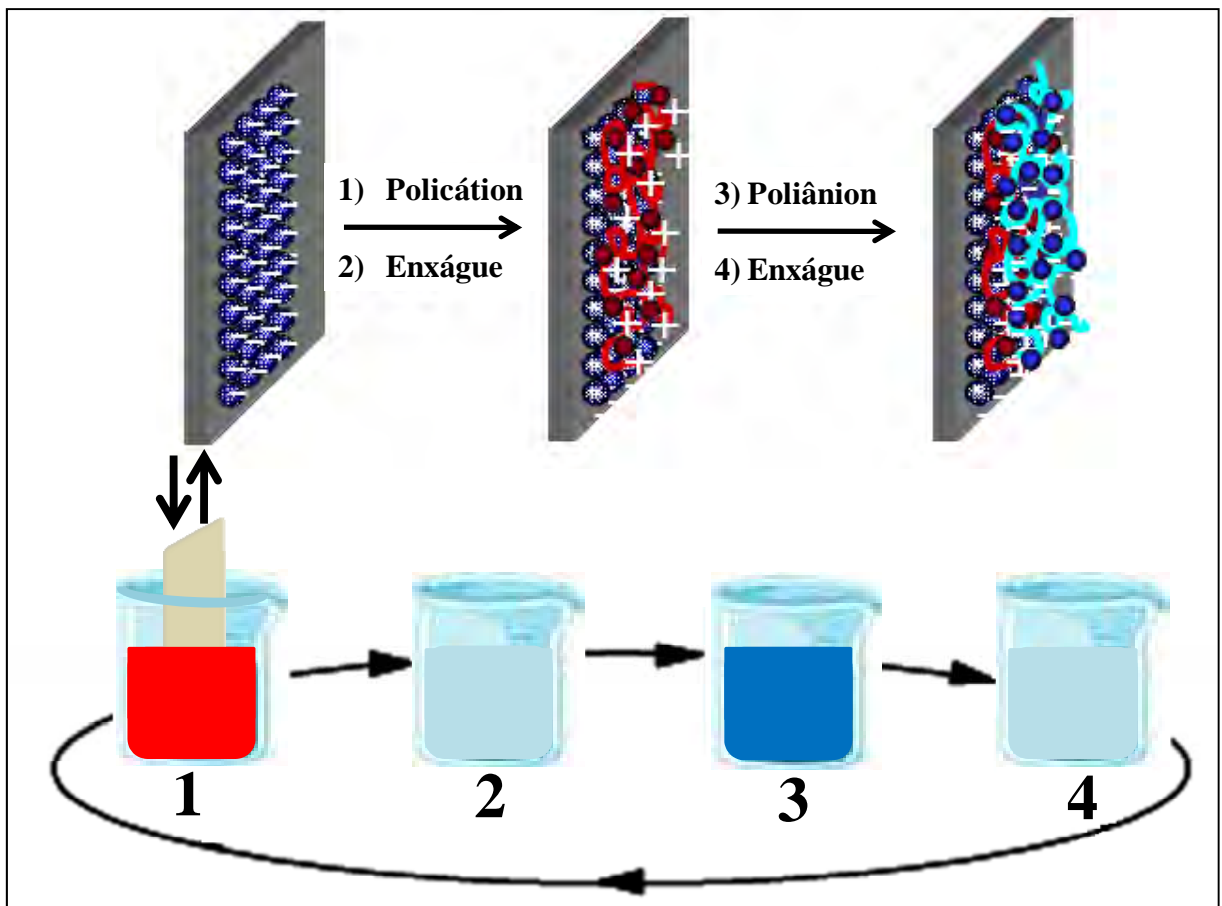


Figura 2.9. Representação esquemática do processo de automontagem.

Tempos de imersão da ordem de 3 a 20 minutos são necessários para a formação de cada camada. Múltiplas camadas podem ser depositadas e a arquitetura molecular pode ser finalmente desejada selecionando os materiais que formarão cada camada, que podem ser polímeros orgânicos sintéticos [48,49], biopolímeros [46,49,50] polímeros inorgânicos [51], proteínas ou enzimas [49,52,53], compostos orgânicos de baixo massa molar [54], compostos organometálicos [24] e compostos inorgânicos estruturados [55,56].

A deposição de multicamadas a partir de béqueres contendo as soluções de polycation e poliânion pode ser realizada manualmente ou de modo automatizado, utilizando um “dip-coater”. As vantagens dessa técnica são: baixo custo de equipamentos, água é geralmente empregada como solvente, o substrato pode ser de natureza química variada e em princípio, pode ter qualquer geometria. Diversos tratamentos superficiais podem ser empregados para os substratos antes da deposição.

2.3.2. Filmes Langmuir-Blodgett - LB

No início do século XX Irving Langmuir desenvolveu uma técnica para estudar filmes monomoleculares formados sobre a superfície da água. Em 1930 essa técnica foi aperfeiçoada por sua assistente de trabalho Katharine Blodgett, permitindo que essas monocamadas fossem sucessivamente transferidas sobre um substrato sólido, o que levou ao nome de técnica de Langmuir-Blodgett (LB) [57].

A cuba de Langmuir é o equipamento na qual as monocamadas são formadas e os filmes LB são fabricados. Como mostrado na Figura 2.10, ela é constituída basicamente por uma cuba de Teflon onde é colocada água ultrapura na subfase, barreiras móveis, um medidor de pressão de superfície e um sistema

automatizado para realizar imersões e retiradas do substrato na subfase líquida (*dipper*).

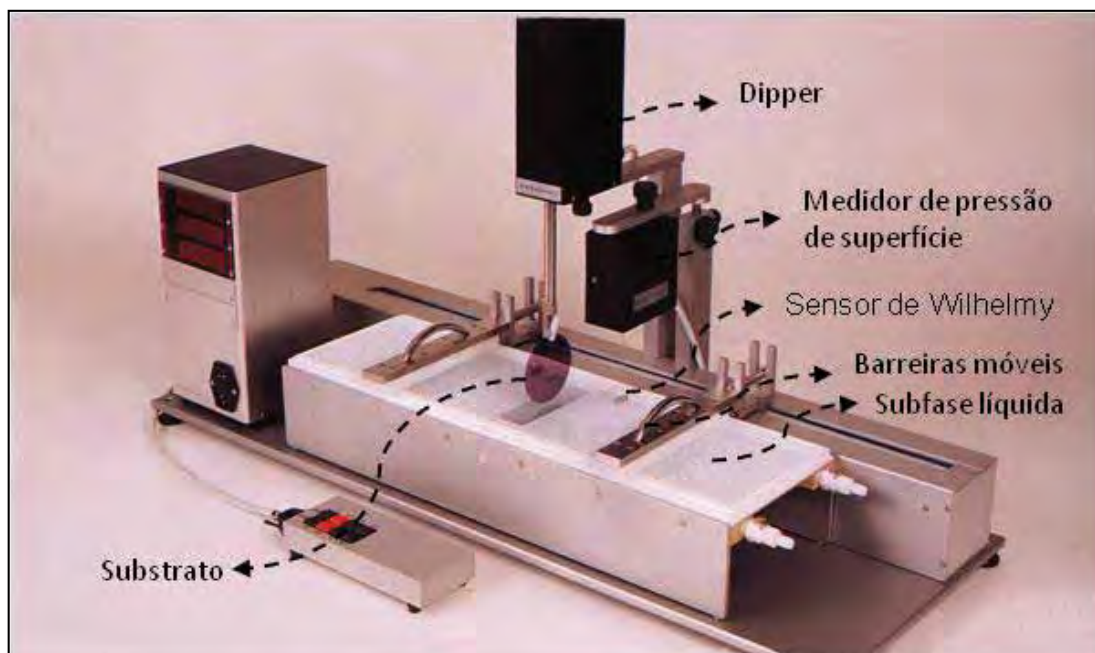


Figura 2.10. Fotografia de uma cuba de Langmuir.

Por meio de isotermas de pressão de superfície *versus* área por molécula podem-se investigar as várias fases do filme que ocorrem durante sua compressão pelas barreiras móveis [58,59]. Conforme ilustrado na Figura 2.11 para moléculas anfipáticas (ou anfifílicas), a fase gasosa corresponde à situação em que as moléculas estão dispersas sobre a superfície aquosa e à medida que as barreiras vão comprimindo as moléculas a monocamada de Langmuir começa a ser formada, passando por uma fase líquido-expandida nas quais as moléculas estão se agrupando. Posteriormente uma fase líquido-condensada, quando a monocamada com moléculas organizadas, é formada até atingir o seu colapso [60], que corresponde à ruptura do filme que ocorre, por exemplo, pela superposição das moléculas.

A transferência da monocamada para a superfície de um substrato sólido é feita mantendo-se constante a pressão de superfície do filme de Langmuir, com imersões e retiradas subsequentes do substrato na subfase líquida. Os filmes LB possuem elevada organização estrutural, em escala nanométrica, cujas propriedades dependem das condições de sua fabricação como velocidade de compressão das barreiras, pH e temperatura da subfase, velocidade de imersão e retirada do substrato, número de monocamadas e o tipo do material utilizado [45,60].

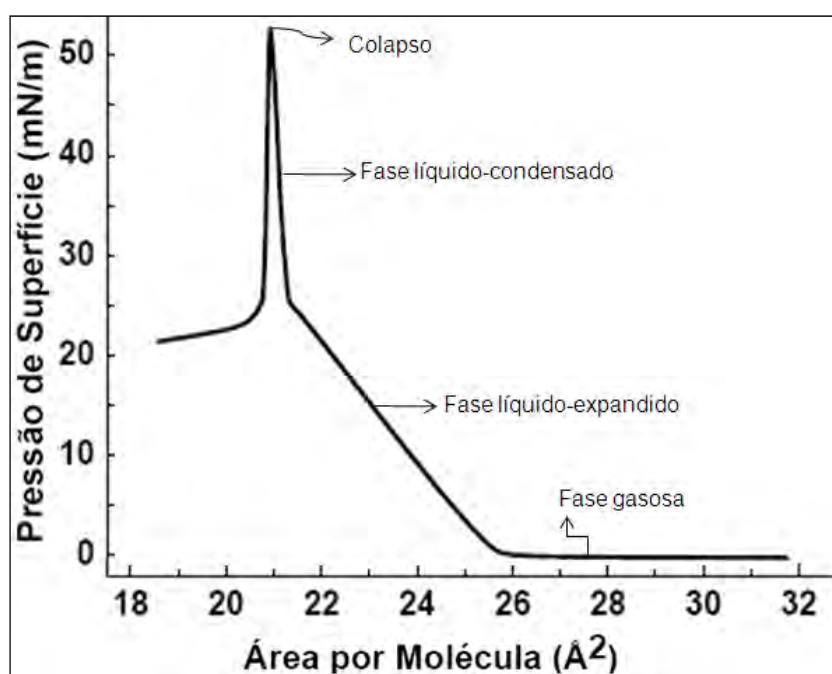


Figura 2.11. Comportamento da pressão de superfície mostrando as três fases moleculares quando as barreiras comprimem as moléculas sobre a superfície líquida e o ponto de colapso das moléculas.

A deposição dos filmes LB pode ocorrer de 3 formas diferentes, chamadas deposição do tipo X, Y ou Z, que levam a formação de filmes LB com diferentes organizações estruturais. Os filmes do tipo Y, a transferência das monocamadas ocorre tanto na imersão quanto na retirada, enquanto os filmes tipo X são depositados nas imersões e os filmes tipo Z são depositados apenas na retirada do substrato [60]

2.3.3. Filmes evaporados a vácuo - PVD

O processo *physical vapor deposition* (PVD) é uma técnica de deposição de filmes em que a camada do material é depositada por evaporação de um material sólido. O processo é realizado em vácuo ou a baixa pressão e o material evaporado é condensado sobre um substrato para formar um filme [61].

O processo PVD consiste em colocar o material a ser evaporado em um cadinho metálico e por passagem de corrente elétrica produz-se o seu aquecimento fundindo o material que por evaporação alcança o substrato. Nesse método, o ambiente a vácuo reduz a contaminação gasosa a baixos níveis. A medida da espessura do filme é feita durante o processo PVD com um sensor de espessura (cristal de quartzo).

2.4. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A frequência da radiação absorvida por uma substância é uma medida da energia requerida para a transição eletrônica, enquanto a intensidade depende da probabilidade desta transição ocorrer. Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação acaba sendo dissipada na forma de calor e a molécula volta ao seu estado fundamental. Porém, algumas moléculas quando absorvem energias mais intensas podem dissipar apenas parte desta energia na forma de calor e voltar ao estado fundamental emitindo um fóton de energia menor que aquela da radiação absorvida. Este mecanismo de emissão de fótons tem algumas variantes e é chamado de fluorescência quando o decaimento da molécula ocorre a partir do estado excitado singleto (elétrons emparelhados) de menor energia. Neste caso, a frequência da radiação emitida independe da frequência da

radiação absorvida, porém a intensidade da radiação emitida é proporcional à intensidade da radiação absorvida (número de fótons absorvidos). A fluorescência é um processo relativamente rápido, ocorrendo cerca de 10^{-6} a 10^{-9} s após a absorção [62].

O espectro de absorção UV-vis tem origem na interação da luz com os elétrons das camadas mais externas dos átomos da amostra. Esses elétrons absorvem radiação eletromagnética em certos comprimentos de onda (luz incidente na amostra), de maneira que se pode obter uma curva de absorbância em função do comprimento de onda da luz incidente, característica do material em estudo. Portanto, a absorção da energia radiante nas regiões do espectro UV-vis depende fortemente do número e arranjo dos elétrons nas moléculas. A absorção de energia é quantizada e leva à passagem de elétrons de orbitais do estado fundamental para os de maior energia em um estado excitado [62,63] ver Figura 2.12.

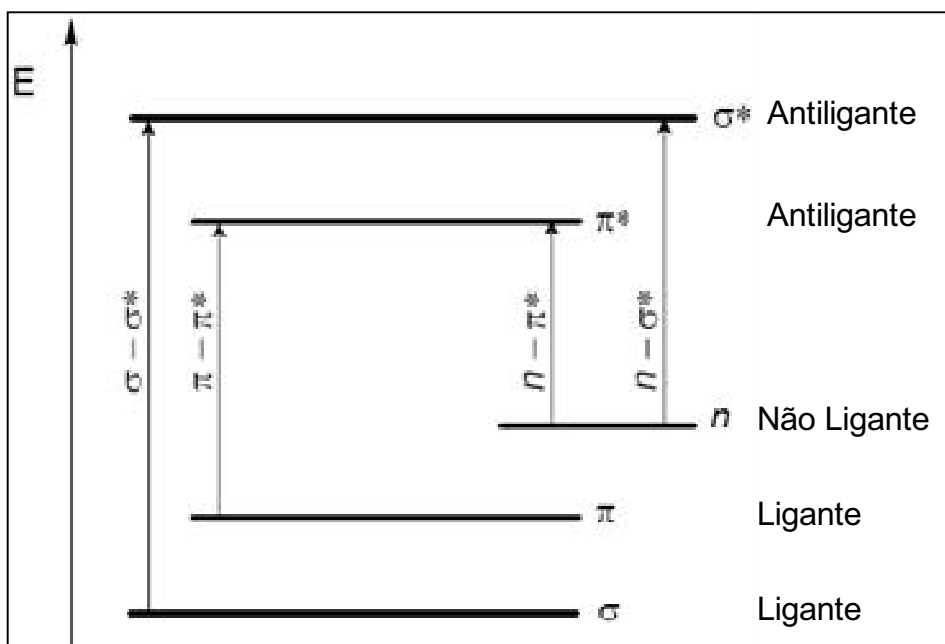


Figura 2.12. Diagrama de energia para os vários tipos de transição eletrônica.

2.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância tem adquirido grande importância, pois possibilita a obtenção de grande número de informações a partir de um único experimento. Nesse método, a amostra é perturbada empregando-se tensões elétricas da ordem de milivolts, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos próximos ao estado de equilíbrio. Além disto, é possível variar a frequência da tensão.

Mediante as medidas do potencial aplicado, da corrente e o ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial aplicado) é obtida a impedância elétrica do sistema. A partir das medidas da impedância é possível avaliar processos como transporte de carga, a relaxação dielétrica, condutividade de filmes, capacitância, difusão de portadores de carga entre outros. A obtenção de informações a partir de medidas de impedância pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos físicos, circuitos equivalentes ou equações empíricas.

O conceito de impedância, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema.

A impedância elétrica é definida como a capacidade de um sistema em apresentar oposição à passagem de corrente elétrica. Sendo um sistema perturbado por uma tensão senoidal, surgindo uma corrente também senoidal.

É mais adequado expressar a impedância como uma função complexa. A tensão elétrica de excitação é escrita como:

$$V(t) = V_0 \exp(j\omega t) \quad [2.1]$$

e a corrente é expressa como:

$$I(t) = I_0 \exp(j\omega t + j\phi) \quad [2.2]$$

A impedância é definida como:

$$Z = V/I \quad [2.3]$$

e seu valor é calculado como:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \phi)} \quad [2.4]$$

onde Z_0 é a magnitude da impedância e ϕ o ângulo de fase.

Sendo Z uma grandeza vetorial complexa, será definida por $Z^* = Z' + jZ''$, onde Z' é a parte real, e Z'' a parte imaginária como representado na Figura 2.13.

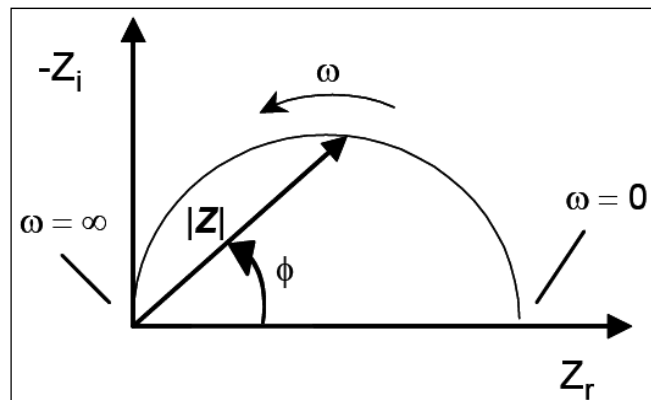


Figura 2.13. Representação da Impedância no Plano Complexo [64].

Há várias grandezas que podem ser derivadas da impedância elétrica complexa, as quais são importantes para a técnica de espectroscopia de impedância elétrica. A capacitância elétrica complexa da amostra é definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad [2.5]$$

Como a corrente elétrica é dada por $I = \frac{V}{Z} = C^* \frac{dV}{dt}$, usando a definição

$Z^* = Z' + jZ''$ e a representação complexa para I e V , tem-se que a parte real e imaginária da capacitância são dadas por:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad [2.6]$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad [2.7]$$

As Equações (2.6) e (2.7) permitem, portanto, determinar os valores da capacitância real e imaginária do sistema, grandezas que são diretamente proporcionais as parte real e imaginária da permissividade complexa.

2.6. LÍNGUA ELETRÔNICA

As “*línguas eletrônicas*” utilizam um conjunto de unidades sensoriais que não são específicas a nenhuma espécie química do meio líquido no qual é inserida, mas que por sua vez gera um padrão de resposta que está intimamente associado às características ou as qualidades da amostra analisada. Esses dispositivos utilizam como princípio de detecção a potenciometria [6,65] ou voltametria cíclica [6,66,67]. Apesar desses dispositivos operarem a partir de técnicas de medidas fundamentalmente distintas, a habilidade de separar os tipos de amostras não difere muito entre eles [68].

Mais recentemente, outro tipo de “*língua eletrônica*” foi desenvolvida no Brasil e patenteada pela EMBRAPA [69,70,71]. Ela é baseada em diversos materiais

especiais e utiliza como método de medidas a espectroscopia de impedância elétrica. Esse sistema é capaz de reconhecer os padrões de paladar (doce, salgado, azedo e amargo) três ordens de magnitude abaixo do limite de percepção humano [6]. Ao contrário de outros resultados na literatura [72], foram medidas com sucesso substâncias que não formam eletrólitos, tais como o café e a sacarose, além da identificação de vinhos de acordo com o tipo de uva, safra e produtor, e de padrões distintos de café fornecidos por uma cooperativa [73].

A “*língua eletrônica*” a ser utilizada neste trabalho é um dispositivo composto por eletrodos interdigitados recobertos com filmes ultrafinos de diferentes materiais. Esse dispositivo oferece algumas vantagens frente aos métodos convencionais de análise em líquidos, tais como, por exemplo, 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 desenvolvimento desse tipo de tecnologia. Há várias aplicações da “*língua eletrônica*” 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.

As unidades sensoriais geram padrões de sinais elétricos que variam em função do tipo do líquido avaliado. Os polímeros transformam a interação entre as unidades sensoriais e a bebida em sinais elétricos que são captados por um programa apropriado. Para que isto seja feito de forma automatizada, com precisão e base estatística é necessário o uso de ferramentas computacionais como a análise de componente principal “*principal component analysis, PCA*” [4, 5, 48,74-81].

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

A seção 3.1 descreve os materiais utilizados no trabalho, na seção 3.2 são mostrados os processos de limpeza de substratos e as seções 3.3 a 3.5 mostram os equipamentos do sistema de automontagem, cuba de Langmuir e evaporadora e a fabricação dos filmes ultrafinos LBL, LB e PVD utilizados nos experimentos e a seção 3.6 mostra o equipamento de UV-Vis. Na seção 3.7 o procedimento para enxágues dos filmes, seção 3.8 o capacitor interdigitado e na seção 3.9 o aparelho para a língua eletrônica. Nas seções 3.10 e 3.11 os procedimentos para as medidas com a *“língua eletrônica”* e com o analisador de impedância da Solartron e é descrito o método estatístico de análise de componentes principais (PCA) na seção 3.12.

3.1. MATERIAIS EMPREGADOS

A escolha de materiais diferentes para composição da língua é uma tentativa de imitar o conceito de seletividade global usado pelo sistema biológico. Segundo esse conceito, o cérebro tem a habilidade de agrupar a informação recebida em padrões distintos de resposta e classificar grandes quantidades de substâncias em diferentes grupos (doce, salgado, azedo, amargo,...), isto é, reconhece-se o paladar e não as substâncias. Portanto, a especificidade deixa de ser um requisito fundamental neste tipo de aplicação sensorial, não sendo necessário que os materiais estejam combinados a uma determinada espécie química para o reconhecimento da amostra em questão [5].

A escolha dos tipos de materiais que foram utilizados se deu por dois fatores: primeiro por apresentarem diferenças significativas entre si, o que contempla o conceito de seletividade global e, segundo, pela disponibilidade desses materiais.

Para a preparação dos filmes das unidades sensoriais foram utilizados:

- A lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar via processo “organossolve modificado” utilizando como solvente orgânico, o butanol, apresentando massas molares $M_n = 1062 \text{ g/mol}$, $M_w = 1594 \text{ g/mol}$ e dispersividade $M_w/M_n = 1,5$. Esses dados foram determinados utilizando-se a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um detector de índice de refração [82];
- Ftalocianina tetrasulfonada de cobre (CuTsPc), (Aldrich);
- Ftalocianinas de zinco (ZnPc) e de níquel (NiPc), (Kodak);
- Quitosana foi extraída e purificada pelo Dr. David S. dos Santos Jr (Universidade de Windsor – Canadá);
- Polipirrol - PPy(LbL), (Aldrich).
- Poli(estirenosulfonado de sódio) PSS, (Aldrich).
- Poli(alilamina hidrocloreada) PAH, (Aldrich).

As matérias-primas utilizadas na elaboração das formulações para análise em água Milli-Q são as seguintes:

- Sacarose P.A.- A.C.S. ($C_{12}H_{22}O_{11}$), (Synth);
- Ácido fosfórico ou ácido ortofosfórico H_3PO_4 , (Synth);

Refrigerante tubaína formulado pela empresa Funada de Presidente

Prudente:

- °Brix = 10,1 com variação do pH = 2,9, 3,0, 3,1 e 3,2;
- pH = 3,1 com variação do °Brix = 9,6, 9,8, 10, 10,2 e 10,4;

3.2. PROCESSOS DE LIMPEZA DE SUBSTRATOS

Os filmes foram adsorvidos sobre lâminas de quartzo que são transparentes na região do UV e visível. As lâminas foram previamente limpas em uma solução contendo cinco partes de água Milli-Q, uma parte de hidróxido de amônio (NH_4OH) e uma parte de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a temperatura de 80°C durante 10 minutos. Em seguida, após o resfriamento até a temperatura ambiente, as lâminas foram enxaguadas em água destilada e armazenadas em um recipiente contendo água Milli-Q.

No caso de filmes de ftalocianina tetrassulfonada de cobre também foi feita a hidrofilição do substrato, sendo utilizado 1 grama de NaOH, 49 mL de etanol e 50 mL de água ultrapura que foram misturados durante 30 minutos sob ultra-som.

3.3. EQUIPAMENTO SISTEMA DE AUTOMONTAGEM

Os filmes automontados foram preparados através do sistema de automontagem da Nima *Technology* (modelo DC-Multi-8) mostrado na Figura 3.1, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução e depois retirá-lo. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa, de modo a garantir a deposição de um filme homogêneo. O tempo de permanência do substrato na solução anteriormente à sua retirada também é um fator de controle importante. O processo de deposição, controle da velocidade de descida e subida do substrato e dos tempos de imersão e fora da solução é feito através do programa Nima 562dc.

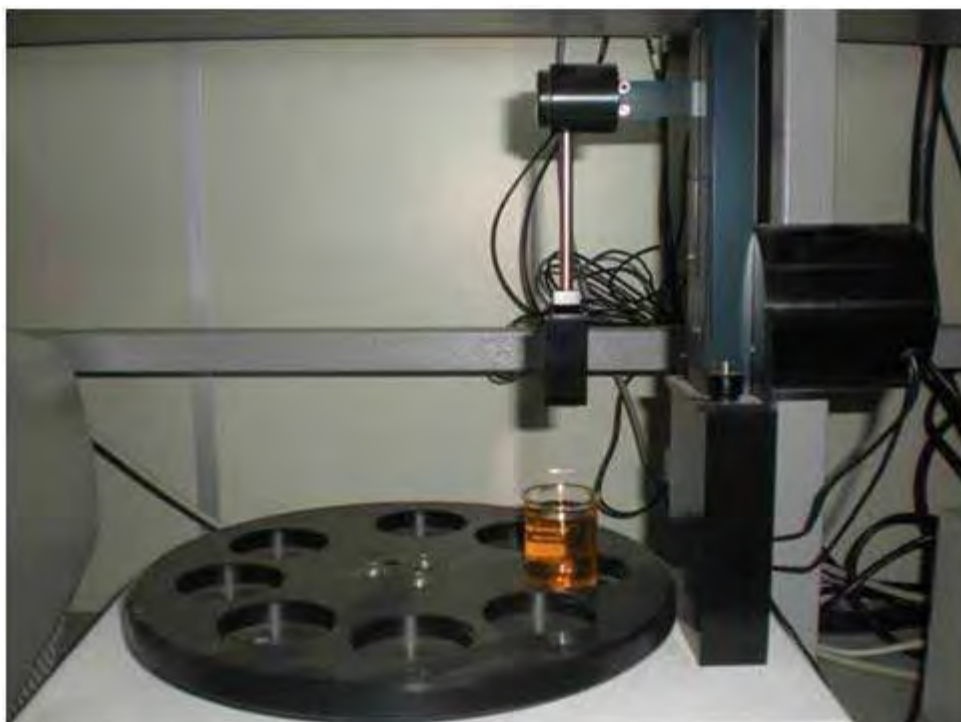


Figura 3.1. Sistema self-assembly da Nima Technology (modelo DC-Multi-8).

3.3.1. Fabricação dos Filmes LbL de PAH/CuTsPc

Filmes finos dessas moléculas foram produzidos pela técnica de automontagem utilizando a solução catiônica de poli(alilamina hidroclorada), PAH, que não absorve no UV-vis. Portanto, as bandas de absorção provenientes de filmes automontados com este polieletrólito serão características apenas das moléculas de ftalocianina.

O filme de ftalocianina tetrassulfonada de cobre foi preparado a partir da solução aniônica de ftalocianina num balão de 10 mL, 5 mg de CuTsPc e avolumada com água ultrapura [83]. A solução catiônica de PAH foi preparada em um balão de 10 mL, 5 mg de PAH poli (alilamina hidroclorada) e avolumada com água ultrapura. A deposição foi feita usando velocidade de descida 300 mm/min e de subida de 300 mm/min, imergindo o substrato de quartzo na solução catiônica de PAH durante 3

minutos. Posteriormente, o substrato foi enxaguado em água ultrapura durante 1 minuto sob agitação moderada, seco no ar para então ser imerso na solução aniônica de ftalocianina, onde permaneceu por 3 minutos. Posteriormente, o substrato foi enxaguado e novamente seco ao ar livre, e o processo foi repetido até se obter o número desejado de bicamadas [24, 83, 84].

3.3.2. Fabricação dos Filmes LbL de Quitosana/PSS

Na fabricação do filme automontado de quitosana usou-se o poli(estireno sulfonado), PSS, um poliânion que não absorve na região do visível, para se depositar as bicamadas. Portanto, as bandas de absorção provenientes de filmes automontados serão características apenas da quitosana. Para o preparo da solução foram misturados em um balão de 10 mL, 16 mg de quitosana e 100 μ L de ácido acético e avolumada com água ultrapura sob agitação por 24 h, formando uma solução catiônica em pH = 3. Este pH foi utilizado pois a quitosana possui uma estrutura menos enovelada em pHs baixos (pH < 4) devido à mudança no seu grau de acetilação [85]. A solução aniônica foi preparada diluindo 16 mg de PSS em água ultrapura num balão de 10 mL.

Os valores de pH das soluções foram ajustados com a adição de HCl na concentração de 0,5 M.

A deposição das camadas foi feita com velocidade de descida 300 mm/min e subida 300 mm/min, imergindo o substrato de quartzo na solução de quitosana durante 3 minutos. Posteriormente, o substrato é enxaguado em água Milli-Q durante 1 minuto sob agitação moderada e seco ao ar livre. O substrato é novamente imerso na solução de PSS, durante 3 minutos. O substrato foi

enxaguado e seco ao ar livre e o processo foi repetido até se obter o número desejado de bicamadas.

3.3.3. Fabricação dos Filmes LbL de PAH/PPy

Como as moléculas de polipirrol contêm cargas negativas (solução aniônica) utilizou-se o PAH como solução catiônica para se depositar as bicamadas. Inicialmente foi preparada uma solução salina tendo 250 mL de água Milli-Q com 7,3 g NaCl numa concentração de 0,5 M. Para o preparo da solução de PPy foi utilizado 10 mL da solução salina e 10 mg de PPy e para a solução de PAH utilizou 10 mL de solução salina e 10 mg de PAH.

A deposição das camadas foi feita com velocidade de descida 300 mm/min e subida 300 mm/min, imergindo o substrato de quartzo na solução de PAH durante 15 minutos. Posteriormente o filme foi enxaguado em água Milli-Q durante 1 minuto com agitação moderada, em seguida realizou-se à secagem do filme para ser novamente imerso na solução de PPy, onde permaneceu durante 15 minutos. Posteriormente o substrato foi enxaguado durante 1 minuto e seco ao ar [43] e o processo foi repetido para se obter o número de bicamadas desejadas.

3.4. CUBA DE LANGMUIR

Para a fabricação dos filmes LB utilizou-se uma cuba de Langmuir, modelo KSV 2000 mostrado na Figura 3.2. O controle dos parâmetros no processo de deposição, tais como as velocidades de imersão e retirada do substrato, pressão de superfície para manter a monocamada no estado condensado e a própria rigidez da monocamada são feitas a partir do programa de computador do próprio

equipamento. A garantia de uma deposição do filme de boa qualidade é determinada a partir de três parâmetros que vão sendo registrados na tela do computador acoplado à cuba durante o experimento:

- pressão de superfície da monocamada: deve ser mantida constante ao longo de toda deposição o que faz as barreiras moverem automaticamente para manter a monocamada condensada durante a transferência de filme para o substrato;

- razão de transferência TR: é a relação entre a área de filme depositado e a área do substrato imerso em certo intervalo de tempo, logo deve ser próximo de um;

- razão de transferência acumulada: é a relação entre a área percorrida pelas barreiras durante a deposição da monocamada (para manter a pressão de compressão constante) e a área do substrato utilizada nesta deposição e, portanto, também deve manter-se próximo de um.



Figura 3.2. Cuba de Langmuir, modelo KSV 2000.

Uma variação de 0,5 mN/m na pressão de compressão do filme e de cerca de 10% para os demais parâmetros são indicativos de uma ótima deposição, ou seja, as monocamadas depositam-se de forma homogênea sobre o substrato [82].

3.4.1. Fabricação dos Filmes LB de Lignina

Para fabricar os filmes LB de lignina foi utilizada uma solução com concentração de 0,8 mg/mL de lignina no solvente tetrahidrofurano (THF). Na cuba de Langmuir 400 μ L da solução de lignina foi espalhada sobre a subfase de água Milli-Q ultrapura. Para o processo de transferência das monocamadas para formar os filmes LB foram utilizados os seguintes parâmetros: pressão de superfície mantida em 20 mN/m, temperatura de subfase em 20°C e a velocidade das barreiras móveis em 10 mm/min, conforme ref. [86]. A transferência da monocamada ocorreu tanto na subida quanto na descida do substrato caracterizando uma deposição do tipo Y. A taxa de transferência (TR) próxima de 1 foi obtida com velocidade de subida e de descida variando desde 0,1 até 6 mm/min. Este fato significa que a razão do decréscimo da área da monocamada espalhada na subfase e a área depositada sobre substrato imersa na interface ar/água são iguais.

3.5. EVAPORADORA

Para a fabricação dos filmes evaporados, utilizou-se uma evaporadora Boc Edwards Auto 306, mostrada na Figura 3.3. O substrato e o medidor de espessura (sensor de massa cristal de quartzo) foram posicionados 15 cm acima do cadinho contendo a ftalocianina. O processo de evaporação aconteceu em vácuo de

10^{-7} Torr, com a corrente elétrica do cadinho ajustada inicialmente para 1,5 A, para a espessura aumentar de forma contínua. Após o cadinho estar aquecido zerou-se a leitura do sensor de espessura e foi aberta a proteção do substrato para o crescimento do filme até se obter a espessura desejada, quando novamente foi colocada a proteção do substrato.



Figura 3.3. Evaporadora Boc-Edwards Auto 306.

3.5.1. Fabricação dos Filmes PVD de ftalocianinas de zinco e níquel

Os filmes finos de ftalocianinas de zinco (ZnPc) e de níquel (NiPc) foram obtidos utilizando-se a técnica de evaporação a vácuo. A fabricação consistiu em colocar o pó da ftalocianina em um cadinho de tântalo, o qual foi aquecido por passagem de corrente elétrica. O substrato foi posicionado acima do cadinho contendo a ftalocianina, assim como o medidor de espessura (sensor de massa cristal de quartzo). O processo de evaporação foi feito em vácuo (10^{-6} Torr) no interior da campânula da evaporadora. Ajustou-se a corrente através do cadinho em 2,2 A para o controle da taxa de deposição [87, 88].

3.6. EQUIPAMENTO UV-VIS

O crescimento dos filmes automontados, LB e evaporados foram acompanhados via espectroscopia de absorção UV-vis, utilizando um espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary 50 mostrado na Figura 3.4. Para se obter informação sobre absorção de uma amostra, os parâmetros de medida foram inseridos no programa do equipamento (*Cary WinUV*), para uma varredura de 600 nm/min. Antes de se realizar a medida foi obtida a linha de base para o substrato, conforme será mostrado no Capítulo 4.



Figura 3.4. Espectrofotômetro Varian Cary 50.

3.7. ENXÁGUES DOS FILMES

Uma vez que os sensores serão utilizados em sucessivas medidas com a língua eletrônica também foi investigada, através de medidas de UV-vis, a estabilidade dos filmes (perda de massa). Para isto foram realizados enxágues

sucessivos dos filmes em água. O processo de enxágue foi realizado em água Milli-Q sob agitação moderada durante o tempo de 20 minutos, a temperatura ambiente. Os resultados serão mostrados no capítulo 4 por medidas de UV-Vis.

3.8. CAPACITOR INTERDIGITADO

O capacitor interdigitado sobre os quais os filmes finos foram depositados foi fabricado pelo Centro de Pesquisa Renato Archer – CenPRA [89]. Na Figura 3.5 tem-se a fotografia do capacitor interdigitado e o seu desenho esquemático na Figura 3.6. Ele possui dois micro-eletrodos interdigitados com 50 dígitos, de 5 mm de comprimento, espaçamento de $10\ \mu\text{m}$, largura de $10\ \mu\text{m}$ e espessura de $100\ \text{nm}$. Os micro-eletrodos são de ouro e foram depositados sobre uma lâmina de vidro transparente, com dimensões de $20 \times 5 \times 2\ \text{mm}$.



Figura 3.5. Capacitor interdigitado: trilhas condutoras de Au sobre as quais são depositados os filmes e indicação dos contatos elétricos.

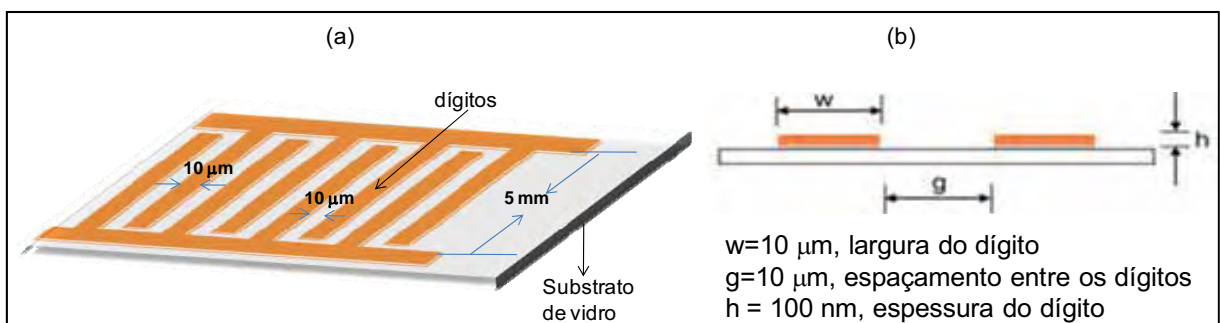


Figura 3.6. (a) vista em perspectiva e (b) corte lateral do capacitor interdigitado.

3.9. APARELHO PARA A LÍNGUA ELETRÔNICA

O aparelho para realizar as medidas de capacitância dos sensores opera com a tensão senoidal de frequência de 1 kHz e está baseado na utilização de uma placa de aquisição de dados inserida em um micro computador. A Figura 3.7 ilustra o aparelho com um cabeçote contendo as unidades sensoriais. A determinação da capacitância dos sensores (veja equações 2.6 e 2.7) é baseada em medidas de impedância elétrica de unidades sensoriais.



Figura 3.7. Fotografia do aparelho para as medidas com a “língua eletrônica”.

Embora o aparelho seja um protótipo ele tem um desempenho similar ao impedâncímetro Solartron, quando se considera a sua faixa de trabalho. O programa computacional foi implementado através da linguagem C++ em ambiente Windows [90], cuja janela é mostrada na Figura 3.8. O aparelho permite medidas automatizadas e efetuar o controle do multiplexador para a escolha de uma unidade sensorial, além de possuir uma interface gráfica amigável com o usuário e ainda realiza a análise PCA [90,91].

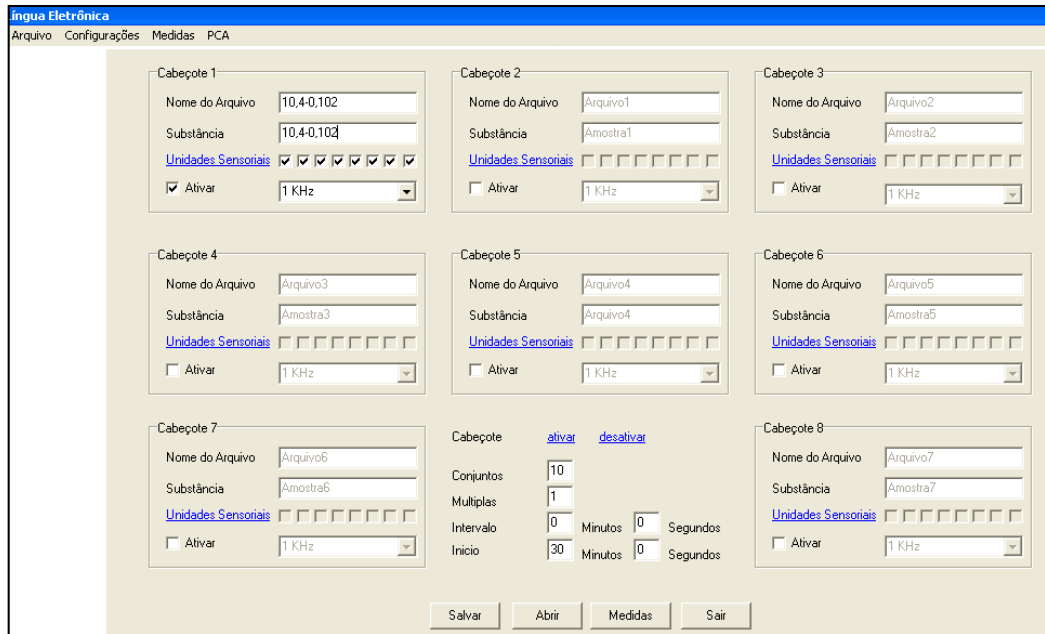


Figura 3.8. Janela principal para programação do aparelho.

3.10. ANALISADOR DE IMPEDÂNCIA SOLARTRON

As medidas de espectroscopia de impedância elétrica foram feitas usando o analisador de impedância Solartron, modelo SI 1260 acoplado a interface dielétrica (*Dielectric Interface*) modelo 1296, como é mostrado na Figura 3.9.



Figura 3.9. Medidor de impedância Solartron modelo SI 1260 e interface dielétrica modelo 1296.

A interface é um amplificador para estender a faixa de operação do Solartron 1260A [92], melhorando-se a precisão da medida. Esse equipamento

opera na faixa de frequência de 10 μ Hz a 32 MHz e a amplitude da tensão pode ser variada de 0 a 3 V. Além disso, são interfaceados a um microcomputador através de uma placa de comunicação do tipo GPIB.

Para programar as medidas com o Solartron acoplado a interface 1296A, foi utilizado o programa da Solartron “Impedance Measurement Software” cuja janela é mostrada na Figura 3.10.

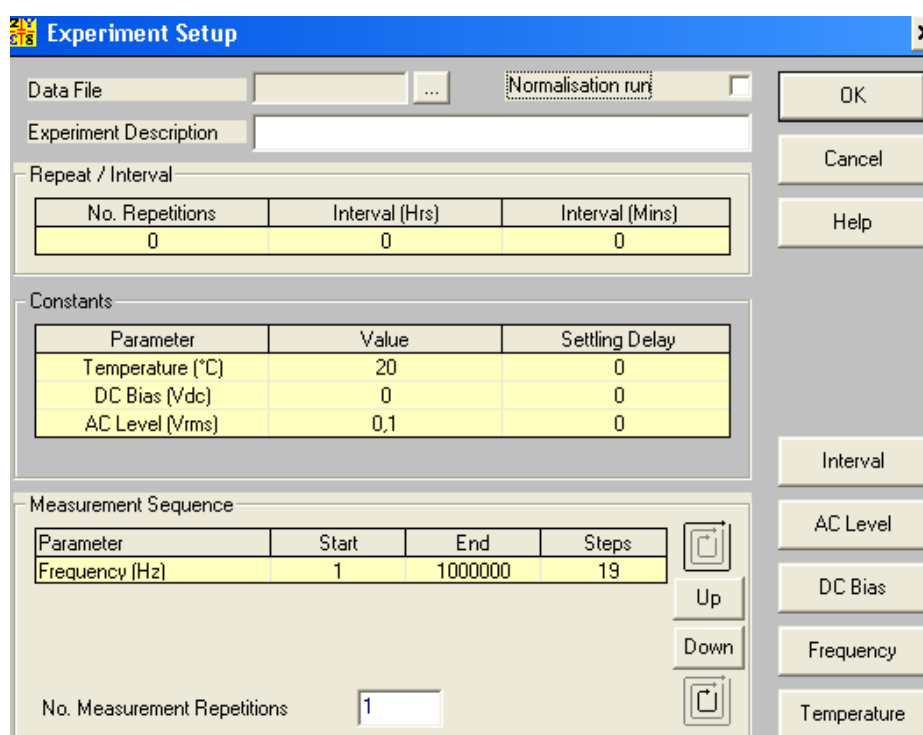


Figura 3.10. Janela principal para programação do Solartron e a interface.

3.11. MEDIDAS COM A LÍNGUA ELETRÔNICA

A seguir são explicados os procedimentos necessários para se obter as medidas com a língua eletrônica e o analisador de impedância Solartron. O controle de temperatura foi feito empregando-se um banho termostatzado que produz a circulação da água através da célula de vidro mostrada na Figura 3.11. Após ser atingida a temperatura desejada o béquer de 50 mL com a amostra é imerso na

água da célula e posteriormente as unidades sensoriais foram mergulhadas nas amostras. A temperatura utilizada para as medidas foi $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Alguns testes foram feitos para se determinar o tempo necessário que o sensor deve ficar submerso na amostra para se ter medidas reprodutíveis. Unidades sensoriais foram imersas em um refrigerante com $^\circ\text{Brix} = 10,4^\circ$ e $\text{pH} = 3,1$ e em água Milli-Q e, as medidas de capacitância foram feitas a cada 5 minutos para os sensores com diferentes tipos de filmes, depois os sensores foram enxaguados e repetidas as medidas. Observou-se que a reprodutibilidade começou após o intervalo de tempo de 25 minutos, sendo então usado o tempo de 30 minutos na espera de cada medida, conforme será mostrado no Capítulo 5.

Unidades sensoriais foram imersas em refrigerantes e em água Milli-Q e, as medidas de capacitância foram feitas na faixa de frequência de 1 Hz a 1MHz para analisador de impedância Solartron e na frequência de 1 kHz para a língua eletrônica, após cada medida os sensores foram enxaguados e repetidas as medidas, conforme serão mostrados nos Capítulo 5 e 6.



Figura 3.11. Foto do banho termostatizado MA-184, MARCONI- mostrando célula de vidro.

3.12. ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Em um conjunto com muitas variáveis pode ocorrer que grupos de variáveis movam-se juntos pelo fato de mais de uma variável estar medindo o mesmo princípio que governa a conduta do sistema. Como resultado ocorre a redundância de informação, e uma maneira de evitá-la é substituir o grupo de variáveis iniciais (em um espaço dimensional grande) por um novo grupo de variáveis (em um espaço dimensional menor), sem nenhuma perda de informação. O PCA é um método estatístico multivariado que foi introduzido por Karl Pearson em 1901 e reformulada por Hotelling em 1933, que é utilizada até hoje [93], e foi escolhido para a análise dos resultados deste trabalho por ser amplamente utilizado na literatura para correlação de dados obtidos em *“línguas eletrônicas”*.

Este método estatístico reduz o número total de variáveis, isto é, ele gera um novo conjunto de variáveis através da combinação linear das variáveis iniciais que mais contribuem para tornar as amostras diferentes umas das outras. Essas combinações lineares são chamadas de componentes principais (PC, do inglês *“principal component”*), e são computadas de tal forma que a PC1 (primeira componente principal) seja aquela que contenha a maior quantidade de informações importantes, PC2 (segunda componente principal) contenha a segunda maior quantidade de informações importantes, e assim sucessivamente. Cada componente principal é ortogonal entre si para evitar a redundância de informação. O PC1 representa um eixo no espaço, e a projeção de cada observação sobre esse eixo resulta na formação de uma nova variável, que são as outras componentes principais. As combinações lineares são efetuadas de modo que os dados possam ser representados por um número menor de fatores descritivos, reduzindo a dimensão do conjunto analisado [94, 95, 96]. De uma maneira geral o PCA ajuda a

correlacionar estatisticamente os dados, indicando se determinada amostra é semelhante ou não a outra, qual variável contribui mais para essa diferenciação, se as variáveis estão correlacionadas ou independentes umas das outras, permitindo estabelecer similaridades entre as amostras. A importância de cada PC é expressa em termos de sua respectiva variância, que informa quanta informação é retirada por cada PC. As direções dos eixos das PCs são especificadas por vetores denominados “*loadings*”, e a localização dos dados é dada por vetores “*scores*”. Os “*scores*” descrevem a estrutura dos dados em termos dos padrões das amostras. Esses vetores mostram as diferenças ou semelhanças entre os dados estatísticos, ou seja, amostras com “*scores*” muito próximos na mesma componente principal são similares.

Por exemplo, um sistema com oito variáveis, após a transformação, terá oito componentes principais. Cada uma destas componentes principais, por sua vez, será escrita como uma combinação linear das oito variáveis originais. Nestas combinações, cada variável terá uma importância ou peso diferente. As variáveis originais têm a mesma importância estatística, enquanto que as componentes principais têm importância estatística decrescente. Ou seja, as primeiras componentes principais são mais importantes que pode-se até desprezar as demais, mediante exames visuais de dispersões gráficas no espaço bidimensional ou tridimensional.

A análise dos resultados obtidos por meio deste recurso matemático foi desenvolvida utilizando o software Matlab 7.0, trabalhando com a matriz de correlação dos dados obtidos nas medidas de cada unidade sensorial, conforme será mostrado no Capítulo 6.

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO DE FILMES

Neste capítulo é apresentada a caracterização de filmes ultrafinos utilizados nos experimentos por medidas de UV-vis. Nas seções de 4.1 a 4.5 crescimentos de filmes ultrafinos em substrato de quartzo e enxágue dos filmes em água Milli-Q sob agitação moderada durante o tempo de 20 minutos a temperatura ambiente. Na seção 4.6 são descritos os procedimentos para a deposição de filmes sobre os eletrodos interdigitados.

4.1. FILMES LbL DE CuTsPc/PAH

Na Figura 4.1 são mostrados os espectros de absorção UV-vis na região de 200 a 800 nm, dos filmes automontados de ftalocianina tetrassulfonada de cobre com diferentes números de bicamadas, depositados sobre lâminas de quartzo.

A banda de absorção em 230 nm é devida ao anel de benzeno da ftalocianina [21,83]. A banda de 300 nm é a banda de Soret ou banda B do anel da ftalocianina. As bandas Q, em torno de 615 nm e 703 nm são, respectivamente, associadas às formas dimérica e monomérica da molécula, que envolve transições dos elétrons mais internos ao macrociclo de CuTsPc [21,83].

No canto superior direito da Figura 4.1 é mostrada a absorbância da banda (300 nm) em função da espessura dos filmes. Observa-se que houve um crescimento praticamente linear da intensidade da banda. A linearidade permite concluir que até 15^a bicamada quantidades iguais de material são depositadas em cada bicamada.

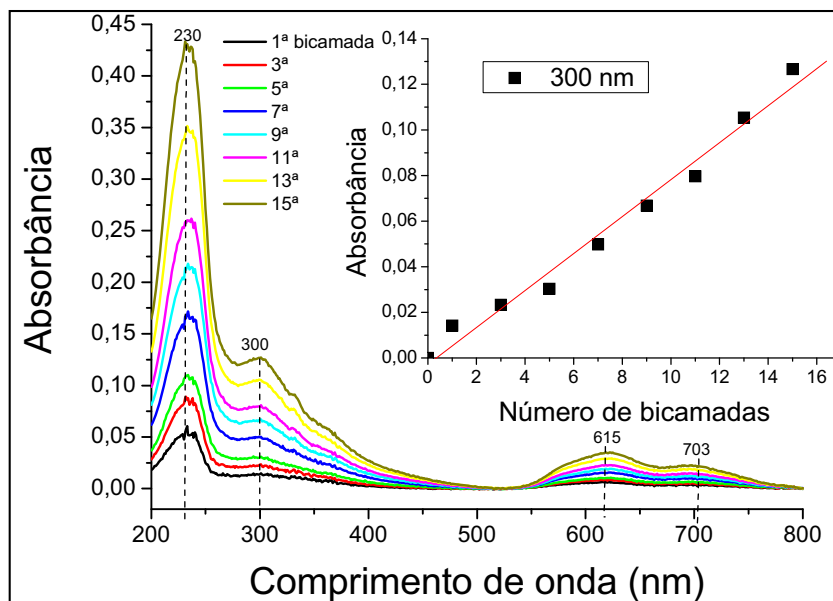


Figura 4.1. Espectros de absorção UV-vis dos filmes automontados de CuTsPc com diferentes números de bicamadas. No canto superior direito é mostrada absorbância em 300 nm versus o número de bicamadas.

Na Figura 4.2 é mostrada a absorbância em 300 nm obtida durante sucessivos enxágues em água Milli-Q de um filme automontado de CuTsPc contendo sete bicamadas de ftalocianina tetrassulfonada de cobre. É possível notar que após três enxágues não há mais perda de material do filme.

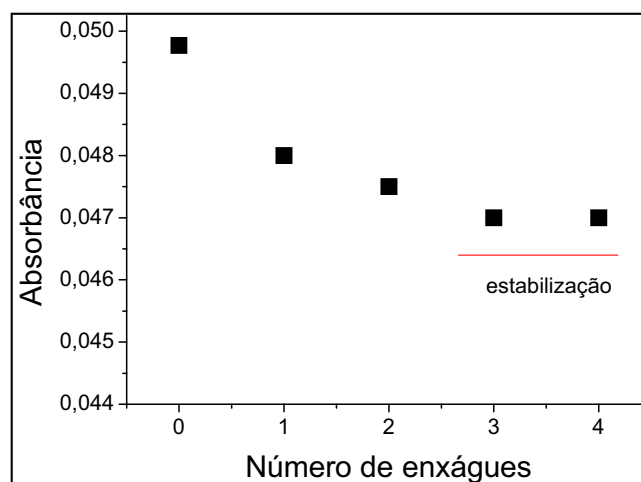


Figura 4.2. Absorbância UV-vis em 300 nm em enxágues sucessivos de um filme automontado contendo sete bicamadas de CuTsPc.

4.2. FILMES LbL DE QUITOSANA/PSS

Na Figura 4.3 são mostradas as curvas de absorbância versus o comprimento de onda do filme de quitosana com diferente número de bicamadas. A banda em 228,9 nm é atribuída às transições $\pi-\pi^*$, do grupo cromóforo C=O [97].

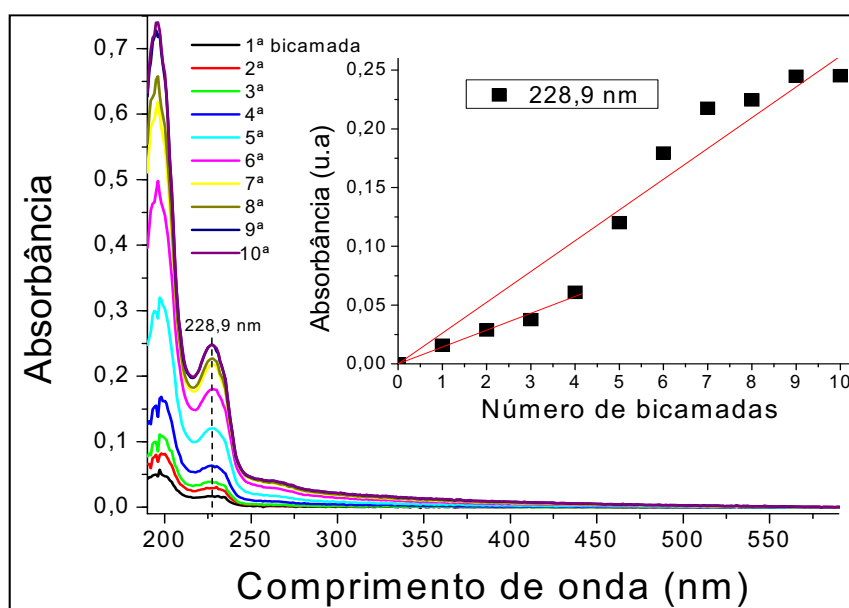


Figura 4.3. Espectros de absorção UV-vis dos filmes automontados de quitosana/PSS com diferentes números de bicamadas. No canto superior direito é mostrado absorbância em 228,9 nm versus o número de bicamadas.

No canto superior direito da Figura 4.3 é mostrada a absorbância em 228,9 nm em função do número de bicamadas depositadas, observa-se que houve dois comportamentos, um crescimento linear da intensidade da banda até 4 bicamadas, ou seja, a cada deposição praticamente uma mesma quantidade do material está sendo adsorvida no substrato e depois um crescimento não tão linear até 10 bicamadas, atribuída a uma reorganização das moléculas.

Na Figura 4.4 é mostrada a absorbância em 228,9 nm obtidas após sucessivos enxágues em água Milli-Q de um filme automontado contendo 5 bicamadas de quitosana/PSS depositadas no quartzo. É possível notar que após os três primeiros enxágues a perda de material do filme é desprezível.

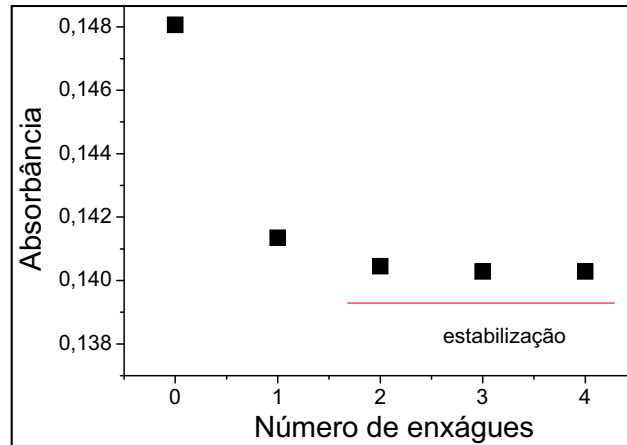


Figura 4.4. Absorbância UV-vis em 228,9 nm em enxágues sucessivos de um filme automontado contendo 5 bicamadas de quitosana/PSS.

4.3. FILMES LbL POLIPIRROL/PAH

Na Figura 4.5 são mostrados os espectros de absorção UV-vis dos filmes automontados de PPy/PAH, com diferentes números de bicamadas. A banda em 228 nm é atribuída às transições $\pi-\pi^*$ transição central entre bandas do anel de pirrol [43]. A linearidade da absorbância como número de bicamadas mostrada no canto superior direito da Figura 4.5 indica que a mesma quantidade de material foi depositada em cada bicamada, até se completar 5 bicamadas.

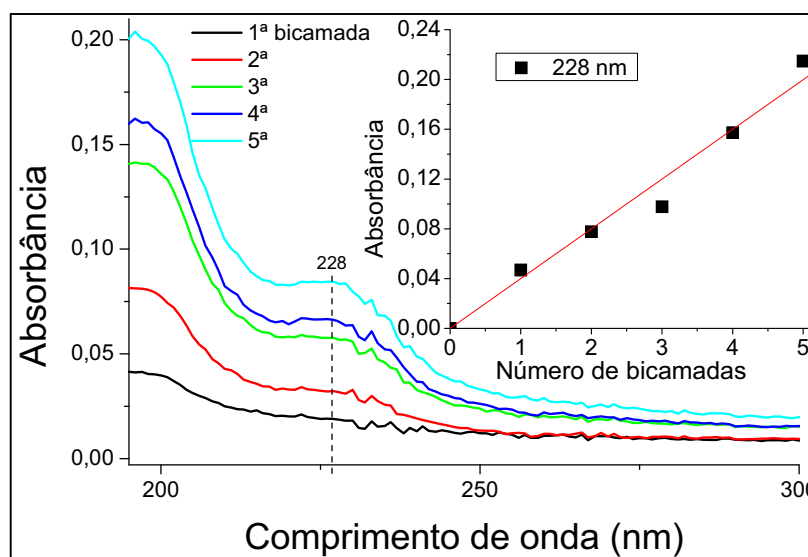


Figura 4.5. Espectros de absorção UV-vis dos filmes automontados de PPy/PAH com diferentes números de bicamadas. No canto superior direito é mostrada absorbância em 228 nm versus número de bicamadas.

Na Figura 4.6 é mostrada a absorvância quando o filme de PPy com cinco bicamadas foi submetido a sucessivos enxágues em água Milli-Q. Nota-se que após os dois primeiros enxágues o valor da absorvância mantém-se aproximadamente constante, não ocorre ao mesmo tempo perda de material.

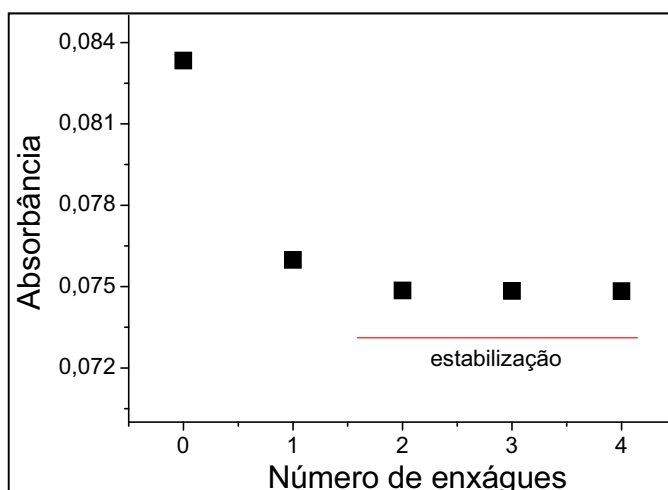


Figura 4.6. Absorvância em 228 nm dos filmes automontados de PPy/PAH com 5 bicamadas submetidos a sucessivos enxágues.

4.4. FILMES LB DE LIGNINA

O espectro UV-vis foi medido a cada quatro camadas depositadas até se completar 16 camadas. Na Figura 4.7 são mostrados os espectros de absorção UV-vis dos filmes de lignina para diferentes números de camadas (04, 08, 12 e 16). A banda de absorção em 280 nm é atribuída ao grupo fenil [86]. No canto superior direito da Figura 4.7 é mostrada a absorvância em função do número de camadas depositadas em 280 nm. A linearidade apresentada pelos pontos do gráfico indica que a mesma quantidade de material foi depositada a cada transferência efetuada na construção do filme LB, sendo um bom indício de uniformidade do filme LB [98].

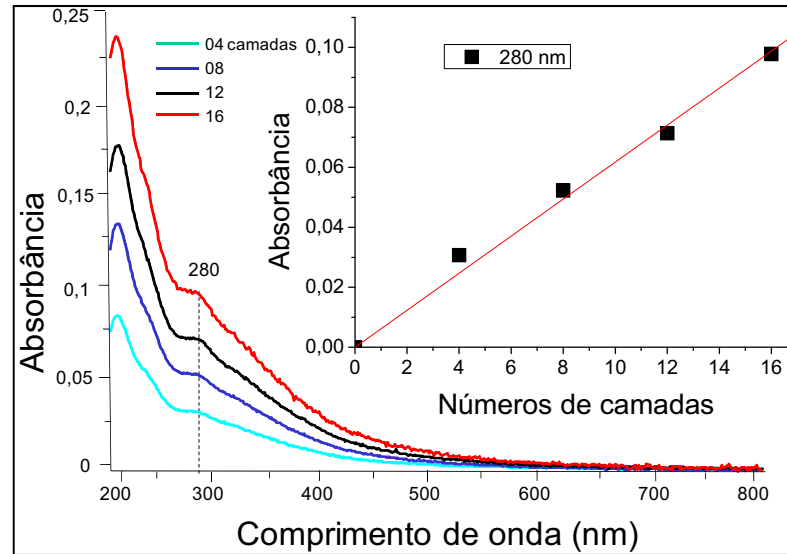


Figura 4.7. Espectros de absorção UV-vis dos filmes LB de lignina com diferentes números de camadas. No canto superior direito é a absorbância em 280 nm versus número de camadas.

Na Figura 4.8 é mostrada a absorbância em 280 nm do filme de lignina contendo quatro camadas submetido a sucessivos enxágues. É possível notar que após os dois primeiros enxágues não ocorre perda significativa de material do filme.

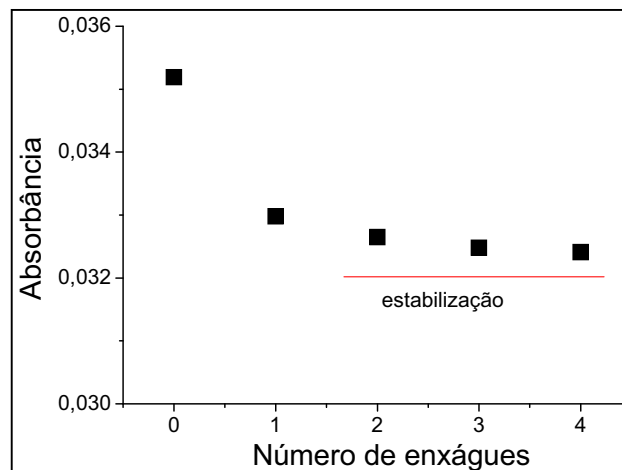


Figura 4.8. Absorbância UV-vis em 280 nm em enxágues sucessivos de um filme LB contendo 4 camadas de lignina.

4.5. FILMES PVD DE FTALOCIANINAS DE ZINCO E NÍQUEL

Na Figura 4.9 é mostrada os espectros UV-vis, na região de 190 a 800 nm, para os filmes ZnPc com 10, 20, 30 e 40 nm de espessura. É possível observar as bandas típicas da ftalocianina, a banda Soret ou banda B, na região de 340 nm,

com a presença de um ombro em 293 nm. A banda Q, em torno de 633 nm é associada à forma dimérica e a de 699 nm à forma monomérica [99]. No canto superior direito da Figura 4.9 é mostrado que a absorbância em 340 nm cresce de maneira praticamente linear com a espessura, isto indica que quantidades proporcionais de materiais são evaporadas em cada filme.

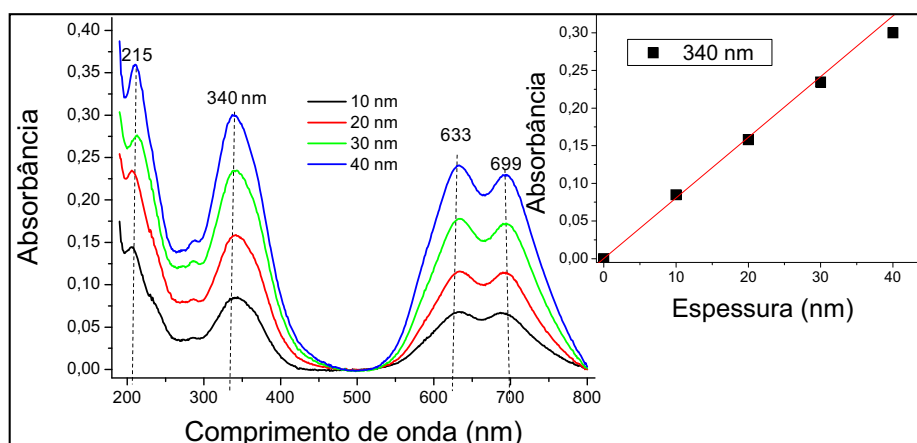


Figura 4.9. Espectros de UV-vis para filmes de ZnPc evaporados a vácuo sobre quartzo. No canto superior direito é a absorbância em 340 nm versus espessura.

Na Figura 4.10 é mostrada a absorbância do filme de ftalocianina de zinco de 10 nm durante sucessivos enxágues. É possível notar que o primeiro enxágue produz uma pequena perda de material, porém, para as lavagens seguintes nenhuma alteração é observada.

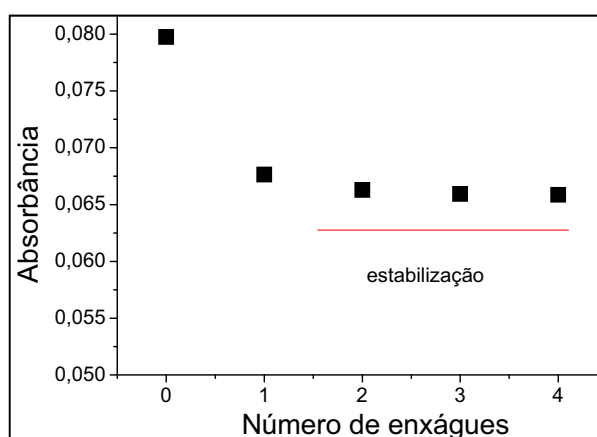


Figura 4.10. Absorbância UV-vis em 340 nm em enxágues sucessivos de um filme evaporado a vácuo de ZnPc, espessura de 10 nm.

Na Figura 4.11 são mostrados os espectros UV-vis, na região de 190 a 800 nm, para os filmes NiPc de 10, 20, 30 e 40 nm de espessura. As curvas de absorção mostram a banda Soret ou banda B, na região de 335 nm e duas outras bandas de menor comprimento de onda. A banda N em torno de 271 nm é resultante principalmente de uma transição $b_{2U}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$. A banda L em torno de 213 nm é resultante da combinação das transições $a_{2U}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ e $b_{2U}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ e a região das bandas Q em torno de 622 nm da forma dimérica e 677 nm da forma monomérica [100]. No canto superior direito da Figura 4.11 é mostrada que a absorbância em 335 nm cresce de maneira praticamente linear com a espessura, isto indica que quantidades proporcionais de materiais são evaporadas em cada filme.

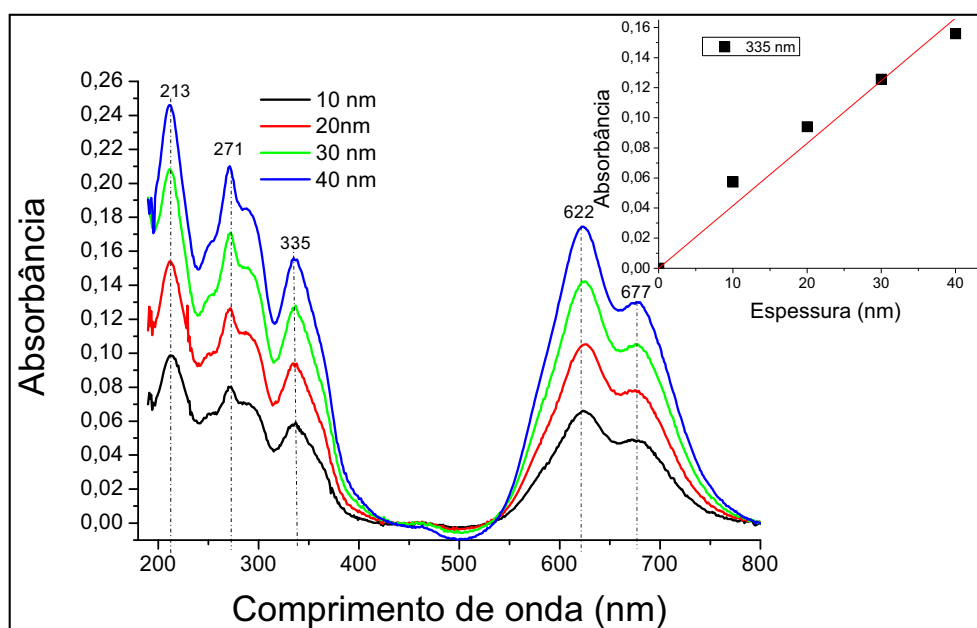


Figura 4.11. Espectros de UV-vis para filmes de NiPc evaporados a vácuo sobre quartzo. No canto superior direito é a absorbância em 335 nm versus espessura.

Na Figura 4.12 é mostrada a absorbância em 335 nm do filme de ftalocianina de níquel de 10 nm durante os sucessivos enxágues em água Milli-Q. É possível notar após os primeiros enxágues não há perda de material do filme.

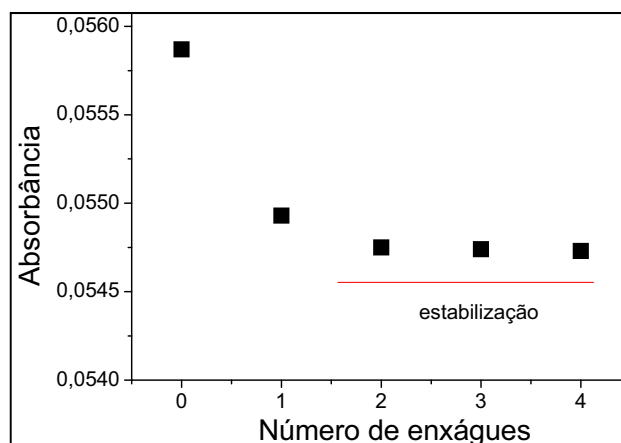


Figura 4.12. Absorvância UV-vis em 335 nm em enxágues sucessivos de um filme evaporado a vácuo de NiPc de espessura de 10 nm.

4.6. UNIDADES SENSORIAIS – CAPACITOR INTERDIGITADO

Verificamos o comportamento elétrico dos eletrodos interdigitados antes de iniciarmos a deposição dos filmes ultrafinos, para certificar que o conjunto de eletrodos escolhidos possuía características semelhantes, em virtude da dificuldade de fabricação de eletrodos idênticos, evitando que qualquer variação proveniente da geometria dos eletrodos pudesse afetar significativamente os resultados estudados. Por esse motivo, tomamos um cuidado inicial na escolha do conjunto de eletrodos (com características similares) antes de iniciarmos as simulações.

Para a análise dos refrigerantes com a língua eletrônica os eletrodos interdigitados, descritos na seção 3.1, foram recobertos com os diferentes filmes cuja preparação e caracterização foi descrita nas seções 4.1 a 4.5. Portanto, a única diferença na preparação dos filmes foi que ao invés de se depositar os filmes sobre os substratos de quartzo foi utilizado o substrato de vidro com os eletrodos interdigitados de ouro.

As espessuras dos filmes foram escolhidas buscando-se filmes mais finos e mais sensíveis, pois os mesmos permitem que a substância a ser analisada entre em contato com todo o volume do material transdutor (na forma de filme ultra-fino)

no menor tempo possível, aumentando de maneira significativa a sensibilidade dos sensores, proporcionando uma diminuição no tempo de resposta. Sabe-se que a sensibilidade nesses dispositivos diminui consideravelmente com o aumento da espessura do filme polimérico [101].

Para compor a língua eletrônica foram preparados 7 tipos de sensores, os quais são listados na Tabela 4.1, onde também se mostra as espessuras dos filmes. Por questões de facilidade de notação cada unidade sensorial utilizada será identificada através de números conforme é mostrado na Tabela 4.1.

A utilização do eletrodo sem filme depositado (para comparação de resultados).

Tabela 4.1 Unidades sensoriais utilizadas

Sensor	Tipo de filme depositado sobre os eletrodos
1	Nenhum (sem filme)
2	Lignina (4 camadas)
3	ZnPc (10 nm)
4	Quitosana/PSS (4 bicamadas)
5	CuTsPc/PAH (4 bicamadas)
6	NiPc (10 nm)
7	Polipirrol/PAH (4 bicamadas)

4.7. CONCLUSÃO

Os filmes finos CuTsPc, quitosana e PPy que foram crescidos pelo método LBL, apresentaram crescimento dentro do previsto. Análises de absorvância revelaram que a CuTsPc apresentou linearidade até 15^a bicamada depositada. No filme quitosana observa-se que houve dois comportamentos, um crescimento linear

da intensidade da banda até 4 bicamadas e depois um crescimento não tão linear até 10 bicamadas. O PPy cresceu uniformemente até a 5ª bicamada. Após três enxáguas não houve mais perda de material. O espectro de absorbância do filme de lignina, crescido pelo método LB, revelou deposições lineares de material que indicam uniformidade do filme e que as perdas de material nos primeiros enxáguas são desprezíveis. Os filmes ZnPc e NiPc, depositadas por PVD, tem seu crescimento praticamente linear com a espessura segundo revelam os espectros de absorbância, sendo que somente no primeiro enxágue há uma pequena perda de material.

Devido os resultados obtidos por UV-Vis esses filmes foram depositados sobre os capacitores interdigitados para formação da língua eletrônica.

CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Neste capítulo são apresentados os resultados de medidas de capacitância em função da frequência, obtidas por espectroscopia de impedância em um analisador de impedância Solartron descrito na Seção 3.5, utilizando-se as unidades sensoriais mergulhadas em água e refrigerantes. O objetivo das medidas de capacitância em água Milli-Q variando-se o pH e o teor de sacarose é mostrar que os sensores apresentam respostas diferentes nas soluções e para que possamos ter um parâmetro na comparação das medidas nos refrigerantes que são objetos desse estudo. Enfatiza-se que os sensores usados para obter os resultados deste capítulo são os descritos na Tabela 4.1.

Na seção 5.1 são mostradas as variações da capacitância apresentadas para cada unidade sensorial mergulhada em água Milli-Q, medidas em função dos enxágues e o tempo de estabilização necessário para haver boa reprodutibilidade nas medições. Na seção 5.2 são apresentadas as medidas de capacitância em água Milli-Q variando-se o pH e o teor de sacarose. Nas seções 5.3 e na seção 5.4 são mostradas as medidas com os sensores mergulhados no refrigerante de tubaína no qual foram variados o pH e o °Brix.

5.1. MEDIDAS PRELIMINARES

5.1.1. Comparação da resposta dos sensores em medidas de capacitância em água Milli-Q

As curvas de capacitância em função da frequência obtidas com os diferentes tipos de filmes mergulhados em água Milli-Q são mostradas na Figura 5.1.

Os resultados indicam que a presença de diferentes filmes sobre o eletrodo altera significativamente a resposta elétrica em relação à obtida com o eletrodo sem filme. Esse fato indica que há alterações nas linhas de campo elétrico nas proximidades da superfície dos eletrodos interdigitados causadas pela presença do filme [76].

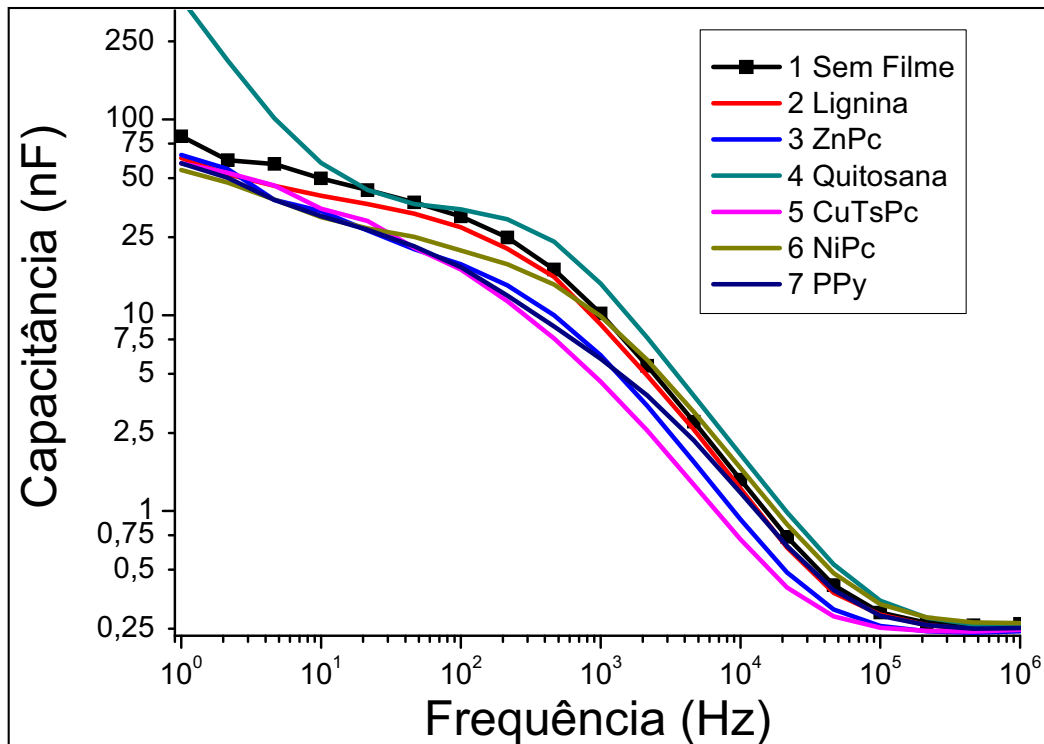


Figura. 5.1. Curvas de capacitância em função da frequência em água Milli-Q dos eletrodos sem filme e revestidos com os filmes.

Devido à presença do filme notou-se em comparação com o eletrodo sem filme:

- a) para o filme de quitosana a capacitância é maior;
- b) para os filmes de Lignina, ZnPc, CuTsPc e PPy ocorre uma diminuição da capacitância;
- c) para o filme de NiPc há uma pequena diminuição da capacitância até 500 Hz e a partir desta frequência houve um aumento na capacitância até 100 kHz e depois seu valor permanece inalterado;

Portanto, estes resultados mostram que os sensores utilizados, além de apresentarem uma resposta diferente em relação ao eletrodo sem filme, apresentam respostas distintas entre si quando mergulhados no mesmo líquido, neste caso a água Milli-Q. Este fato, como será analisado a seguir para outros líquidos, será fundamental para a escolha dos sensores mais adequados para compor a língua eletrônica.

5.1.2. Estabilidade das medidas em função dos enxágues

É importante que as medidas de capacitância se mantenham estáveis após o sensor sofrer sucessivos enxágues em água. Isso assegura a confiabilidade do sensor, pois implica na reprodutibilidade das medidas quando eles forem usados e lavados para novas medidas com o Solartron e língua eletrônica.

Na Figura 5.2(a) são mostradas as curvas de capacitância em função da frequência para o sensor com o filme de lignina mergulhado em água Milli-Q. Nota-se da figura que há uma pequena diminuição da capacitância, de 1 a 100 Hz, depois de feito o primeiro enxágue do filme e a partir dessa frequência houve um leve aumento da mesma. Os resultados mostrados para o filme de quitosana Figura 5.2(c) indicam um pequeno decréscimo na capacitância medida de 1 Hz a 1 kHz e nas demais frequências os resultados são praticamente idênticos, não havendo distinção entre a primeira medição e as obtidas para os enxágues subsequentes. Para o filme de PPy como mostrado na Figura 5.2(e) indicam um pequeno decréscimo na capacitância medida na faixa de frequência entre 1 e 100 kHz. As Figuras 5.2(b,d,f) apresentam-se em detalhe a variação das capacitâncias em 1 kHz durante os enxágues para o três filmes analisados.

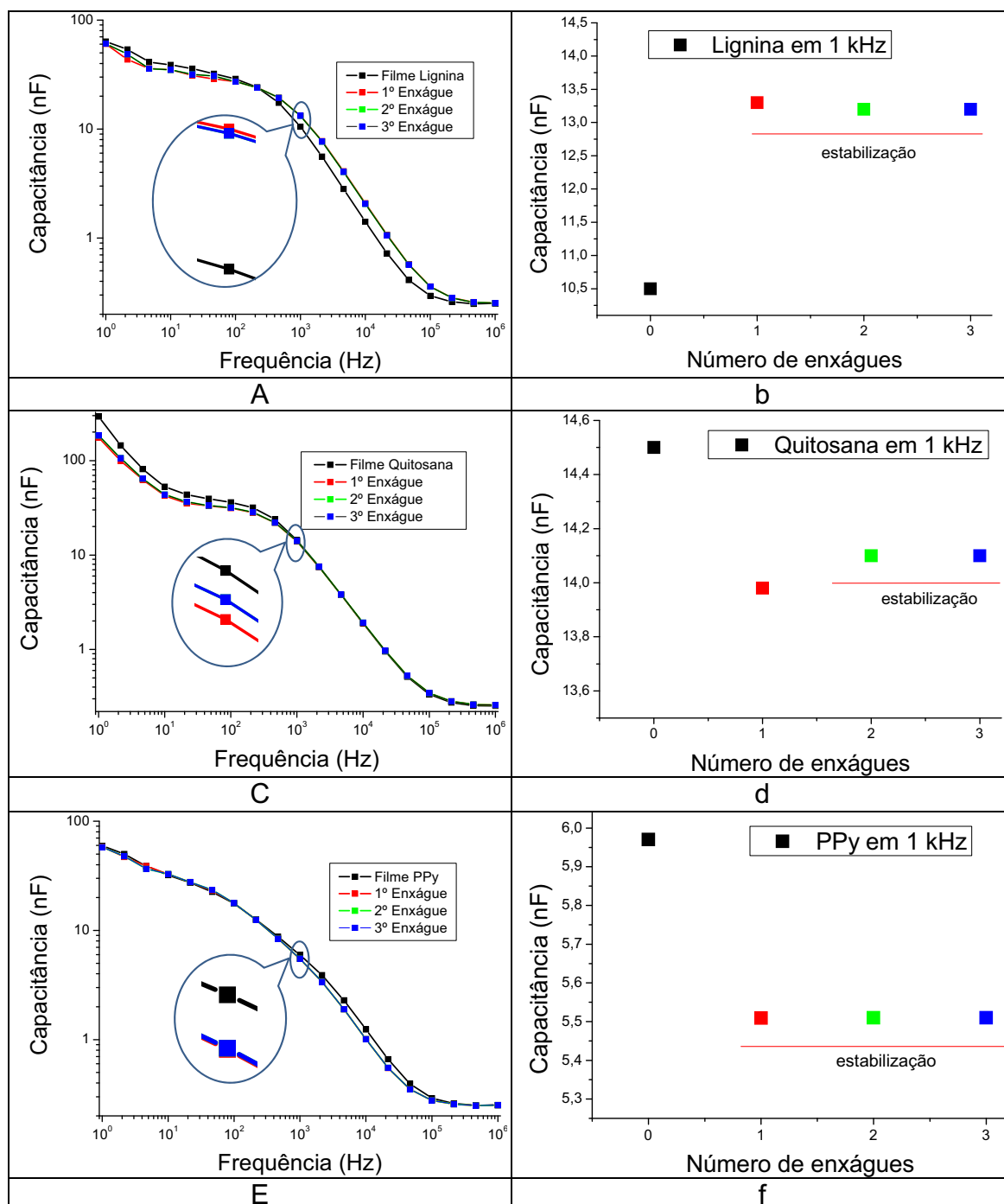


Figura. 5.2. Lado esquerdo. Curvas de capacitância em função da frequência em água Milli-Q dos eletrodos revestidos com diferentes filmes em enxágues sucessivos. Lado direito. Variação da capacitância em 1 kHz em função do número de enxágues.

Como mostrado na Figura 5.2(b, d, f), após o primeiro enxágue do sensor, o valor da capacitância mantém-se aproximadamente constante. Isso sugere que o processo de lavagem retira o excesso de material que não foi firmemente adsorvido durante a fabricação do filme. Esses resultados são muito importantes, pois mostram

que os sensores podem ser reutilizados em medidas com grande reprodutibilidade. Estas medidas de capacitância são coerentes com os resultados obtidos através de medidas de UV-Vis, que foram mostrados no Capítulo 4.

Os resultados para os filmes de ZnPc, CuTsPc, NiPc foram muito semelhantes aos resultados obtidos com os sensores revestido com o filme de lignina e não são mostrados aqui.

5.1.3. Dependência do tempo e formação da dupla camada elétrica

Ao se mergulhar o sensor em um líquido, ocorre a migração de espécies iônicas para regiões próximas ao filme. Para que o sistema entre em equilíbrio é necessário certo intervalo de tempo, devido à formação de dupla-camada elétrica na interface líquido/eletrodo [60]. Esse tempo de espera é necessário para estabilização do sinal medido, geralmente chamado de tempo de estabilização da medida. Após esse tempo, as medidas se tornam reprodutíveis.

A investigação desse tempo foi feita no refrigerante Tubaína ($^{\circ}\text{Brix} = 10,4^{\circ}$ e $\text{pH} = 3,1$). As medidas foram feitas a cada 5 minutos. Entretanto, para não se sobrecarregar o texto, na Figura 5.3 são mostrados apenas os resultados provenientes de quatro medidas, uma para o eletrodo sem filme e para os sensores com o filme de NiPc, Quitosana e ZnPc. Nos detalhes de cada resultado são mostrados os variações de capacitância a 1 kHz em função do tempo.

É interessante notar que o valor da capacitância de cada unidade sensorial varia inicialmente, mas a partir de 25 minutos de imersão dos sensores na solução, a capacitância torna-se praticamente constante para todos os sensores estudados. Essa variação é decorrência da formação de dupla camada elétrica na interface filme/líquido [102].

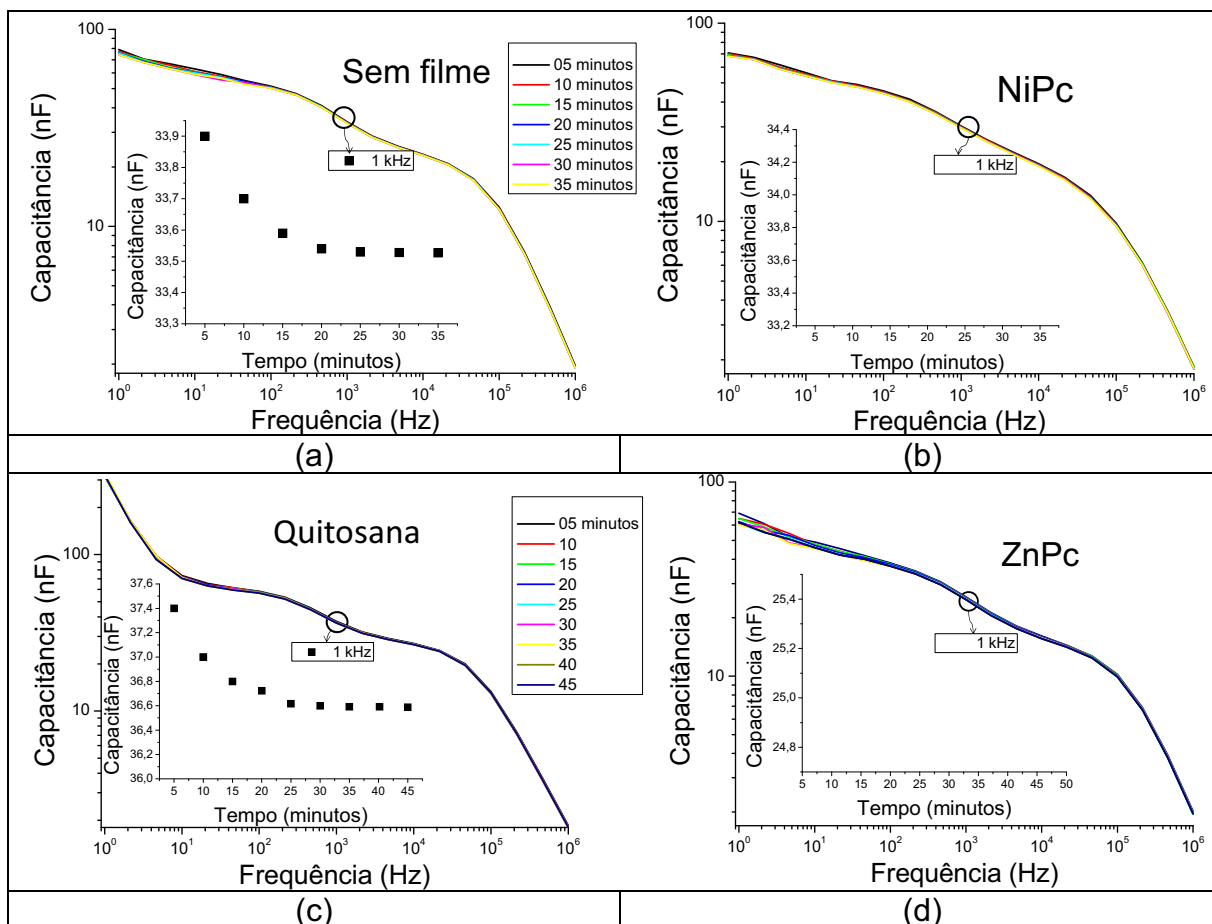


Figura 5.3. Curvas de capacitância em função da frequência em Tubaina e nos detalhes é a capacitância para 1 kHz em função do tempo (a) eletrodo sem filme, (b) NiPc, (c) quitosana e (d) ZnPc.

5.2. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM ÁGUA MILLI-Q VARIANDO PH E SACAROSE

A Figura 5.4 apresenta as curvas de capacitância em função da frequência para os eletrodos mergulhados em água Milli-Q com diferentes valores de pH. A acidez (pH) da água foi variada utilizando-se o ácido ortofosfórico. Nota-se que a partir de 200 Hz a 1 MHz os valores da capacitância das unidades sensoriais aumentou com o aumento da acidez com exceção do eletrodo com filme de PPy que no intervalo de 1 a 400 Hz os valores da capacitância são aleatórios e para frequências maiores os valores da capacitância aumentou com o aumento da acidez, devido ao fato da solução se tornar mais condutora.

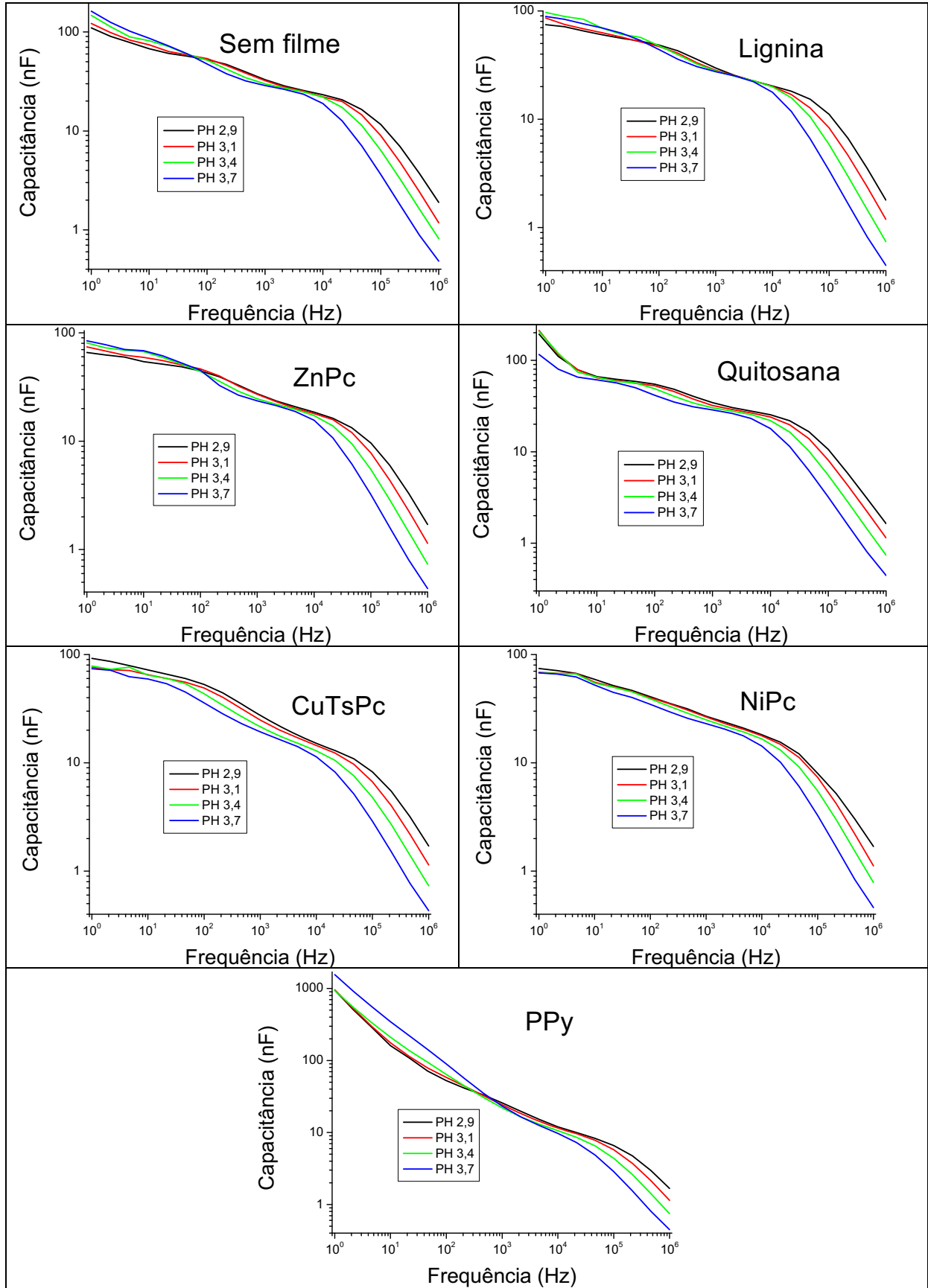
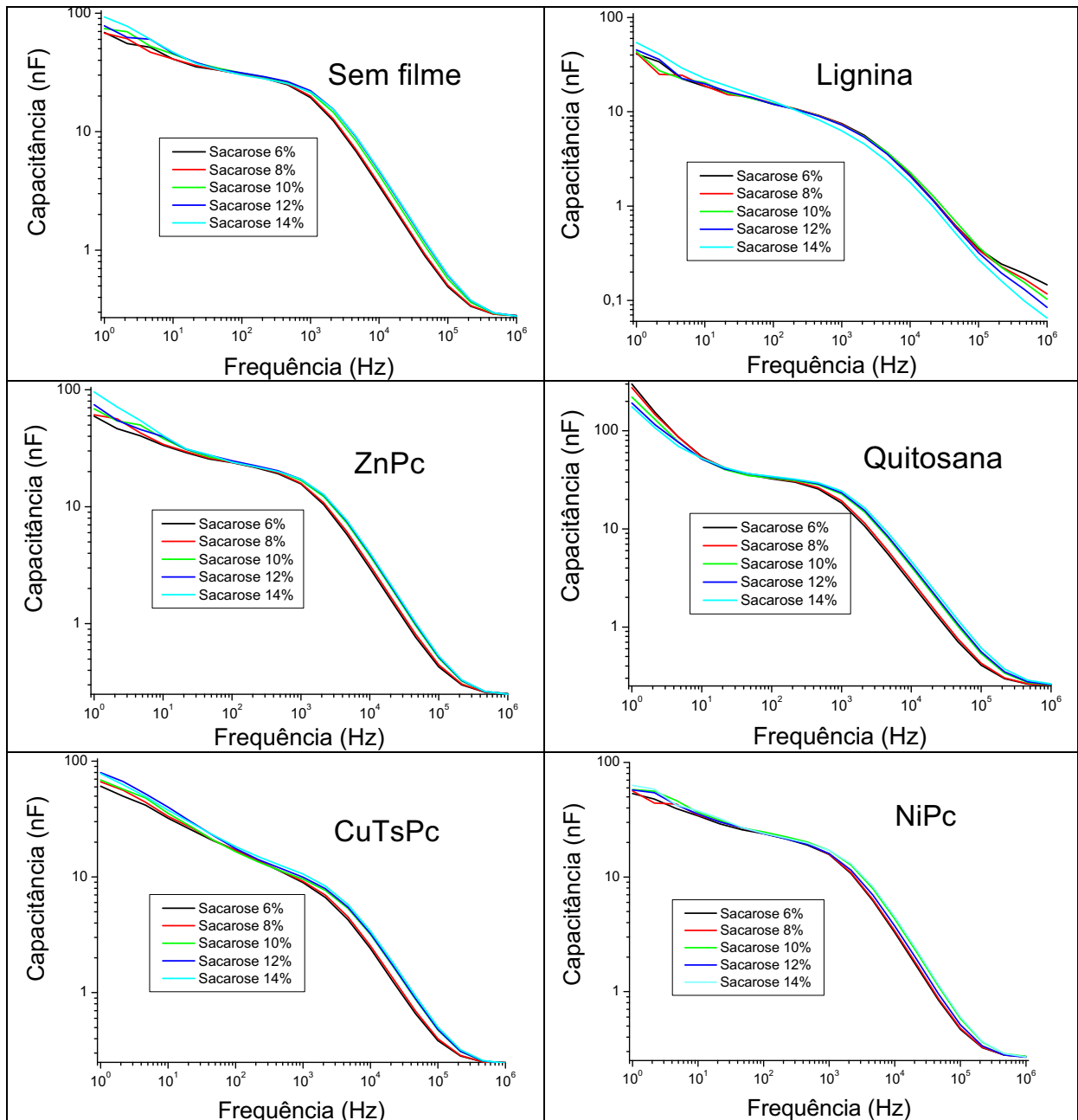


Figura 5.4. Capacitância versus a frequência para água Milli-Q variando-se o pH, sensores de 1 a 7.

A Figura 5.5 apresenta as curvas de capacitância para o conjunto de eletrodos em água Milli-Q com variação do teor de sacarose. Nota-se que de 1 a 400 Hz os valores da capacitância das unidades sensoriais são aleatórias, com exceção do eletrodo com filme de lignina que acontece no intervalo de 1 Hz a 100 kHz. Para frequências no intervalo de 400 Hz e 1 MHz os valores da capacitância aumentou com o aumento do índice de sacarose, com exceção do eletrodo com filme de lignina que no intervalo de 100 kHz a 1 MHz os valores da capacitância diminui.



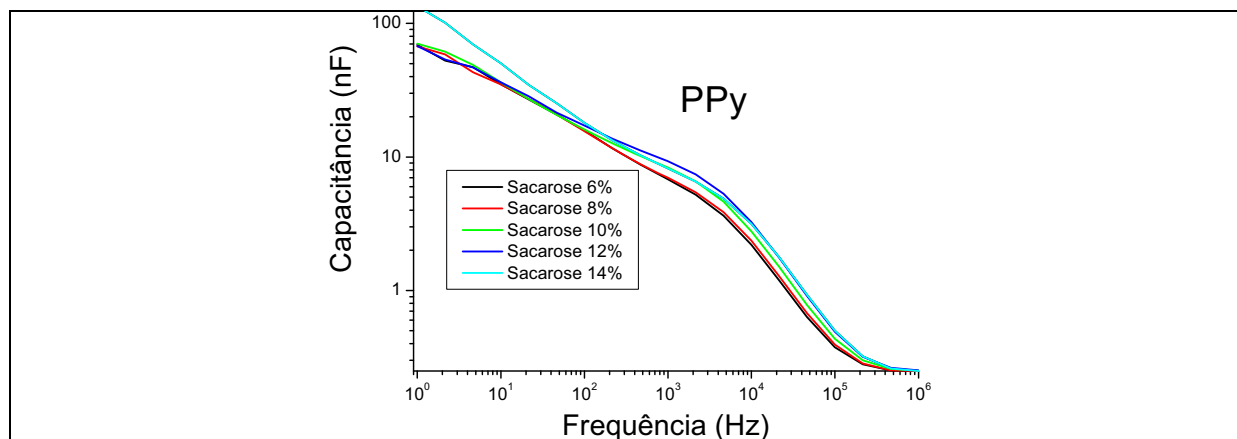


Figura 5.5. Capacitância versus a frequência para água Milli-Q variando o teor de sacarose, sensores de 1 a 7.

Para uma análise mais detalhada, foram confeccionados os gráficos, conforme mostrado nas Figuras 5.6 e 5.7, mostrando a dependência da capacitância na frequência de 1 kHz em função do pH e do teor de sacarose, respectivamente. As diferenças observadas para as capacitâncias medida para as soluções com sacarose e com o pH é devida ao fato de que a sacarose não forma um eletrólito. É interessante enfatizar que *Ezaki et al* [103] não obtiveram variações da resposta de impedância para a sacarose em filmes de ácido oleico (lipídio).

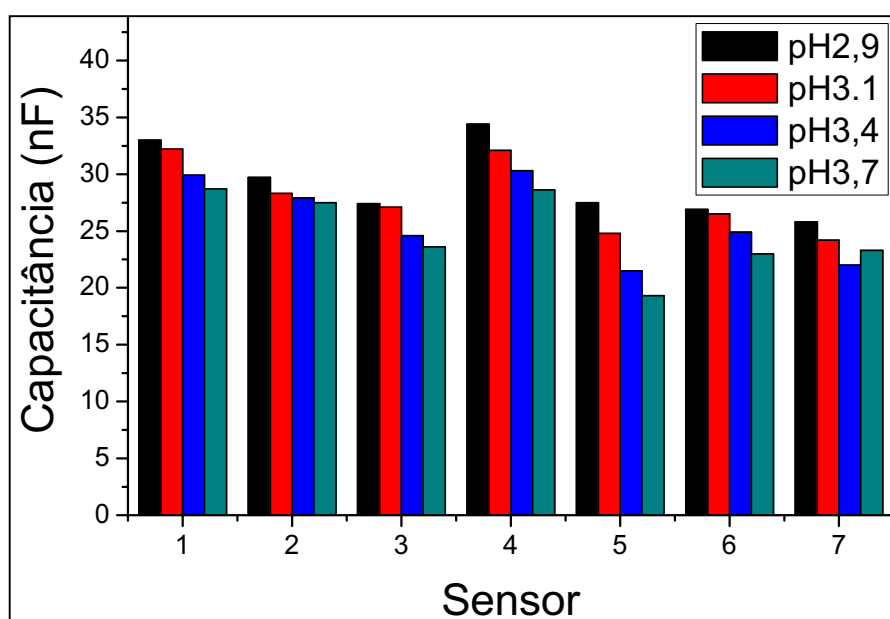


Figura 5.6. Variações na capacitância em 1 kHz para as soluções em água Milli-Q com diferentes pH, sensores de 1 a 7.

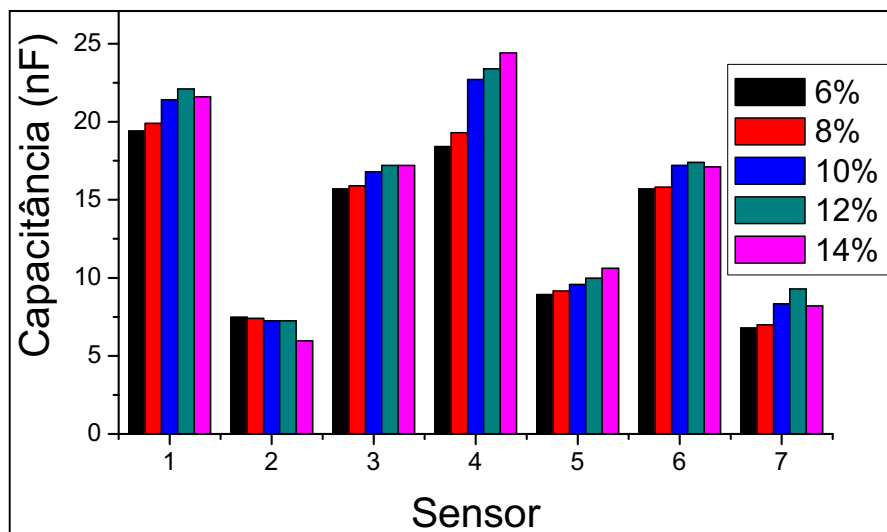


Figura 5.7. Variações na capacitância em 1 kHz para as soluções em água Milli-Q com diferentes teores de sacarose, sensores de 1 a 7.

As variações da capacitância dos sensores nas diversas soluções, tanto quanto aquelas com o ácido ortofosfórico (“sabor ácido” - variação de pH), como para as soluções com sacarose (“sabor doce”), indicam a possibilidade da identificação das soluções através da língua eletrônica composta por esses sensores. Tão importante quanto à análise das substâncias padrões é a diferenciação qualitativa de várias substâncias, o que o presente conjunto de sensores pode realizar de forma bastante satisfatória, como será mostrado no próximo capítulo.

5.3. MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM TUBAÍNA VARIANDO-SE O pH e °Brix.

A Figura 5.8 apresenta as curvas de capacitância em função da frequência para os sensores quando mergulhados no refrigerante Tubaina, com as seguintes características: °Brix = 10,4° e pH = 3,1. As curvas de capacitância revelam um padrão de resposta distinto e característico para cada filme. Isso é uma marca única de cada um, que pode caracterizar um “paladar” para identificação do

refrigerante. Também é possível observar que há um decréscimo nos valores de capacitância conforme se aumenta a frequência e para altas frequências as capacitâncias tendem a um único valor.

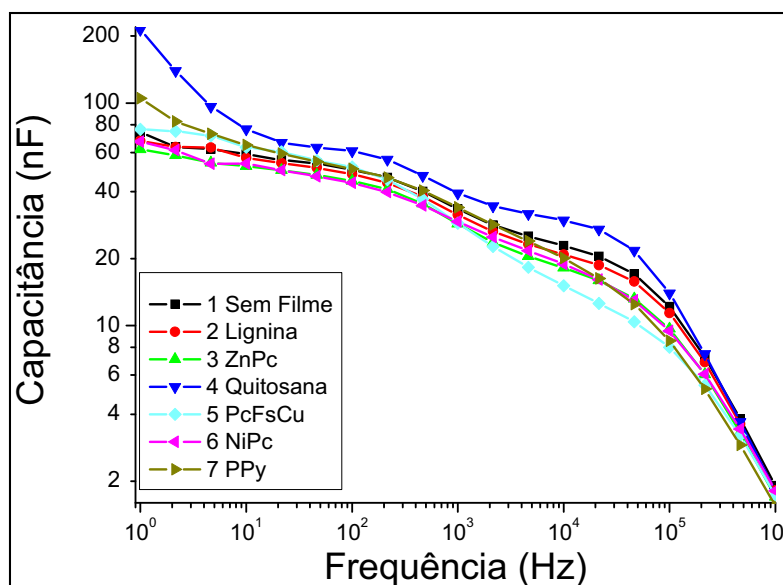


Figura 5.8. Curvas de capacitância em função da frequência para os diferentes sensores mergulhados em Tubaína $^{\circ}\text{Brix} = 10,4^{\circ}$ e $\text{pH} = 3,1$.

Os resultados da capacitância em função da frequência para cada eletrodo, medida em refrigerantes de tubaína com variação de pH e $^{\circ}\text{Brix}$, são apresentados a seguir.

A Figura 5.9 exibe as curvas de capacitância obtidas para o refrigerante Tubaína para diferentes valores de pH. Os detalhes da figura mostram as ampliações para as frequências de 1 e 10 kHz nesta faixa de frequência aparecem os efeitos devido à presença do filme sobre os eletrodos [104]. Nota-se que de 1 a 100 Hz os valores da capacitância das unidades sensoriais são aleatórias, com exceções dos eletrodos com filme de lignina e PPy que acontece no intervalo de 1 a 470 Hz. Nas demais frequências o valor da capacitância das unidades sensoriais cresce com o aumento da acidez com exceção da lignina que na faixa de 2 kHz a 75 kHz houve uma inversão retomando novamente no intervalo de 75 kHz a 1 MHz.

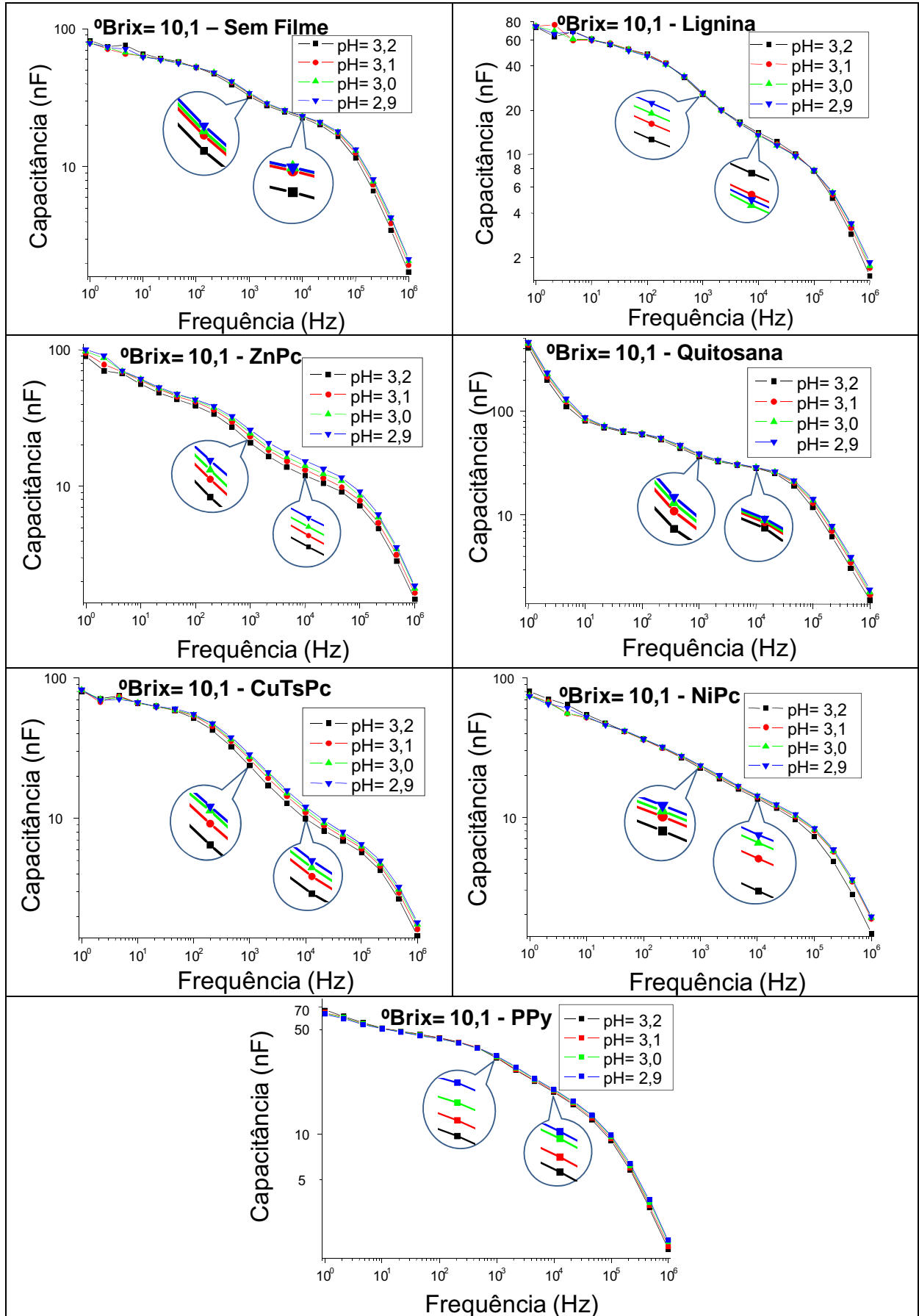
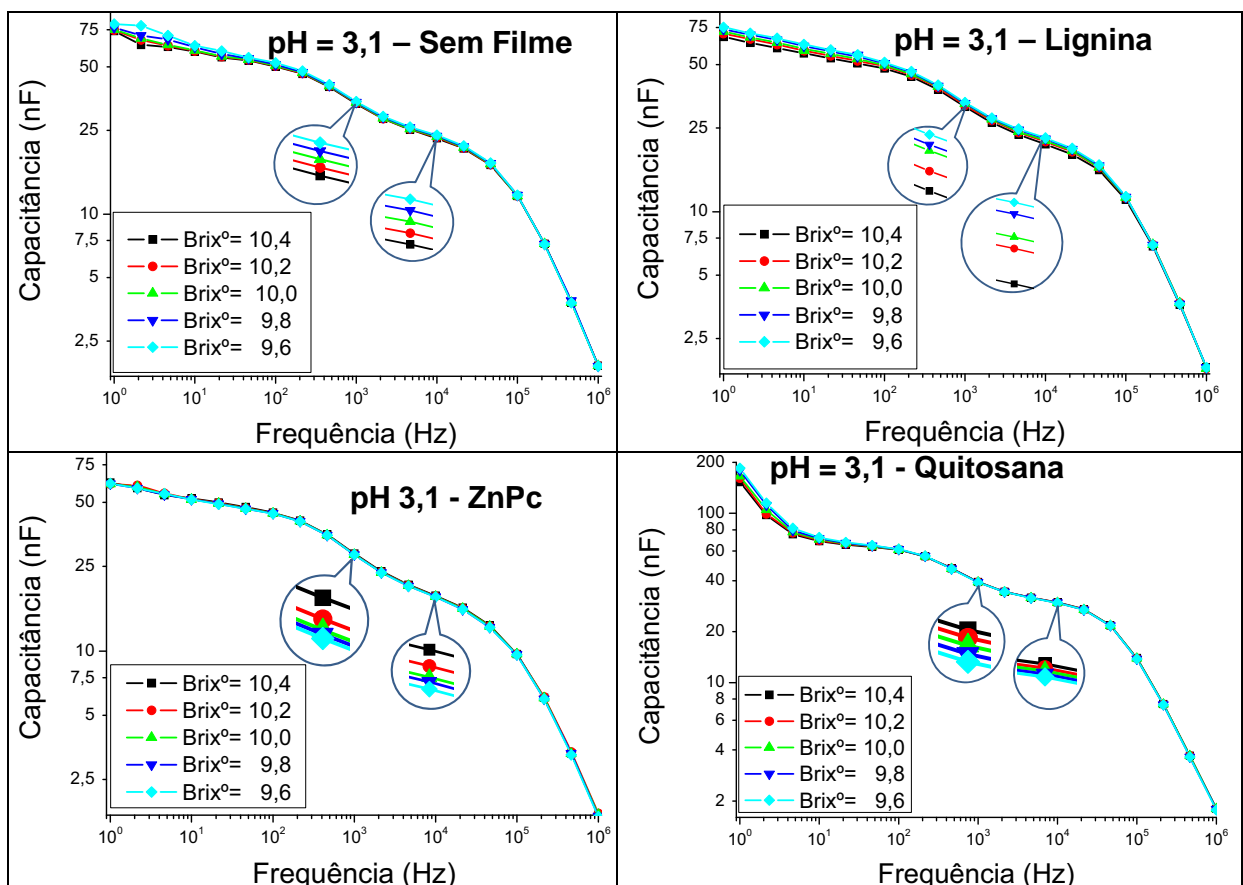


Figura 5.9. Capacitância medida versus a frequência para o refrigerante Tubaina, variando-se o pH, sensores de 1 a 7.

Na Figura 5.10 são mostradas as curvas de capacitância obtidas em função da frequência para os eletrodos mergulhados em refrigerante Tubaina com variação do °Brix. Nos detalhes das figuras são mostradas as ampliações para as frequências de 1 e 10 kHz nesta faixa de frequência aparecem os efeitos devido à presença do filme sobre os eletrodos [104]. Foi observado que a capacitância de cada sensor é proporcional ao teor de sacarose presente no refrigerante. Nota-se que de 1 a 100 Hz os valores da capacitância das unidades sensoriais são aleatórias, e na faixa de frequência de 100 Hz até 100 kHz o valor da capacitância aumentou com o aumento do °Brix, com exceções dos eletrodos sem filme e com filme de lignina que no intervalo de 1 a 100 kHz o valor da capacitância diminui com o aumento do °Brix. No intervalo de 100 kHz a 1 MHz praticamente não houve variação na capacitância em relação ao índice de °Brix em todas unidades sensoriais.



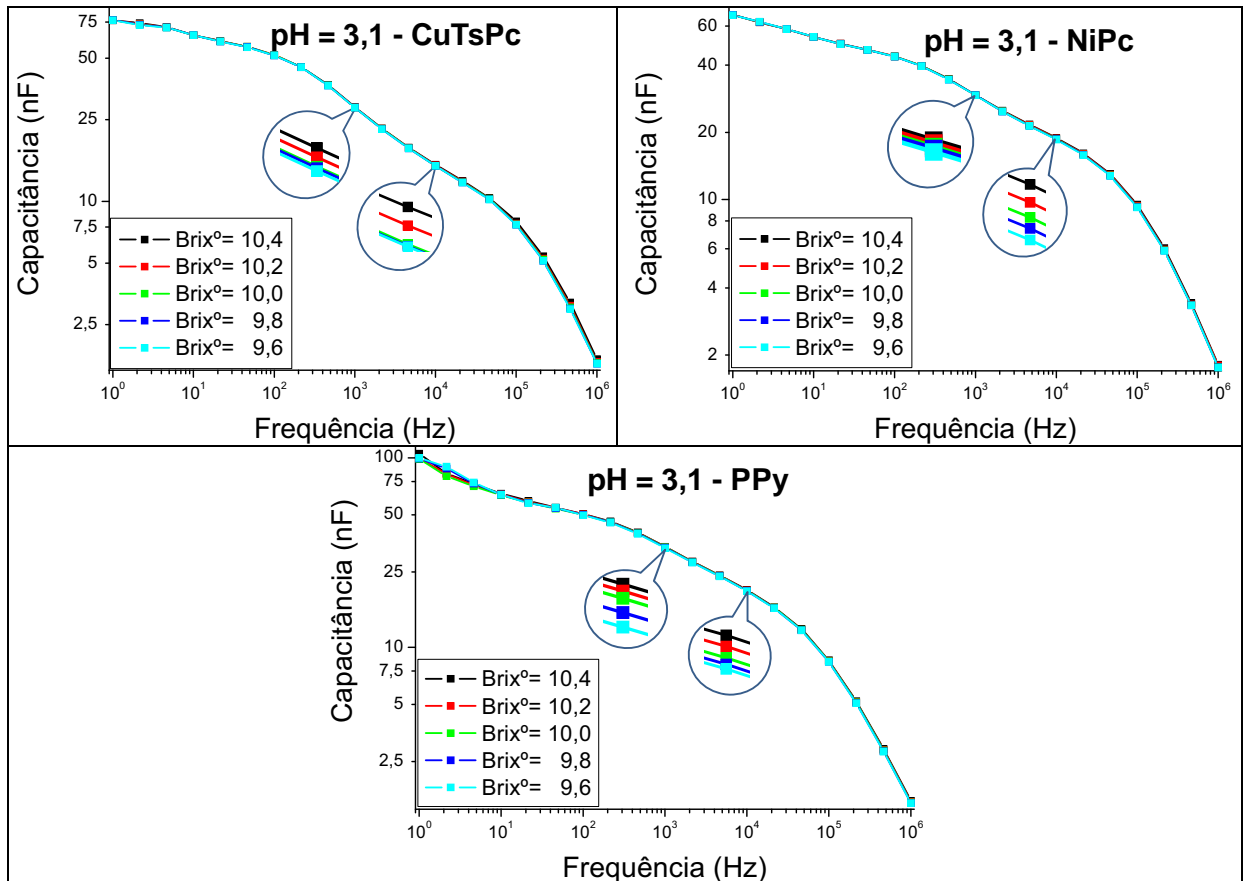


Figura 5.10. Capacitância medida versus a frequência para o refrigerante Tubaina, variando-se o °Brix, sensores de 1 a 7.

Para uma análise mais detalhada foram confeccionados os gráficos mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12, da capacitância na frequência de 1 kHz em função do pH e do teor de °Brix, respectivamente.

Na Figura 5.11 é mostrado que o aumento da acidez do refrigerante produz um acréscimo na capacitância, sendo que para os sensores com filme de ZnPc e CuTsPc este acréscimo é mais acentuado. Na Figura 5.12 é mostrado que o aumento do °Brix do refrigerante produz para os sensores sem filme e com filme de lignina um pequeno decréscimo na capacitância, para as demais unidades sensoriais produz um acréscimo na capacitância, sendo que para os sensores com filme de quitosana e PPy este acréscimo é mais acentuado.

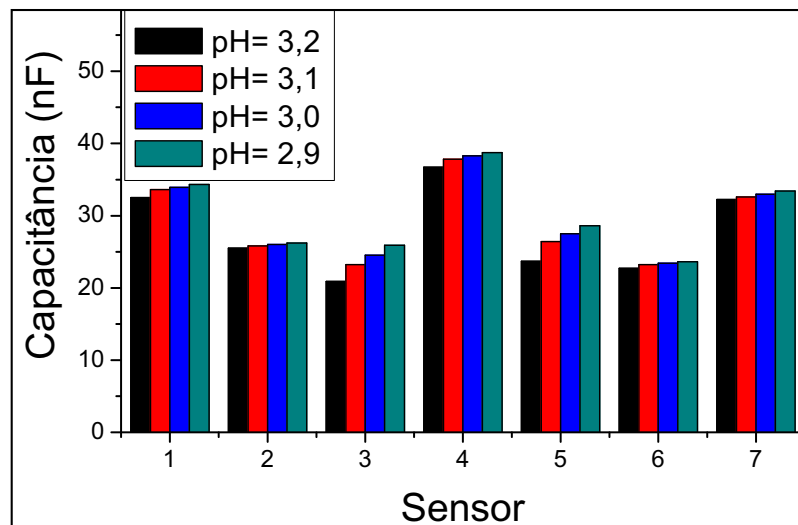


Figura 5.11. Variações da capacitância em 1 kHz para a Tubaína variando o pH. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.9.

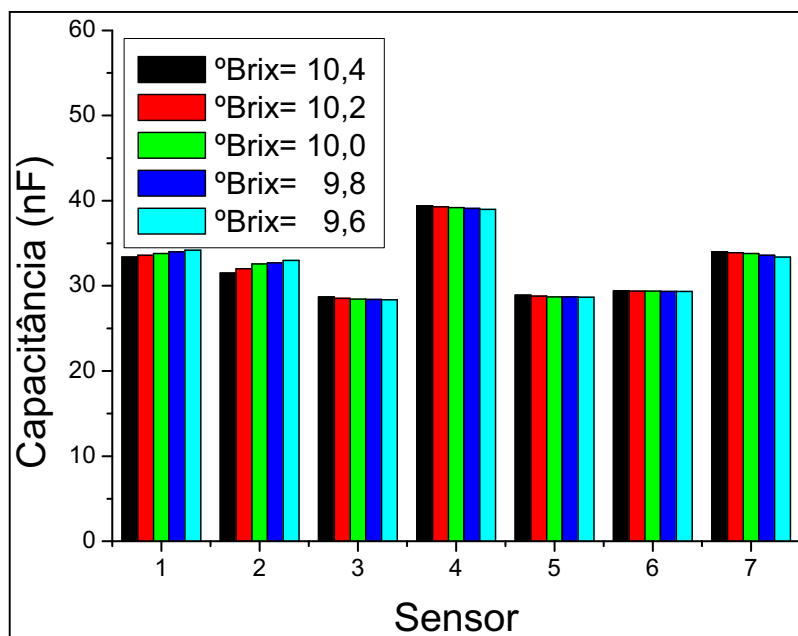


Figura 5.12. Variações da capacitância em 1 kHz para a Tubaína variando o °Brix. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.10.

Foram também analisados os resultados da capacitância para a frequência de 10 kHz em função do pH e do teor de °Brix. Conforme é mostrado na Figura 5.13 que o aumento da acidez do refrigerante produz um acréscimo na capacitância, sendo que para os sensores com filme de ZnPc e CuTsPc este acréscimo é mais acentuado, e para o sensor com filme de lignina a variação foi aleatória.

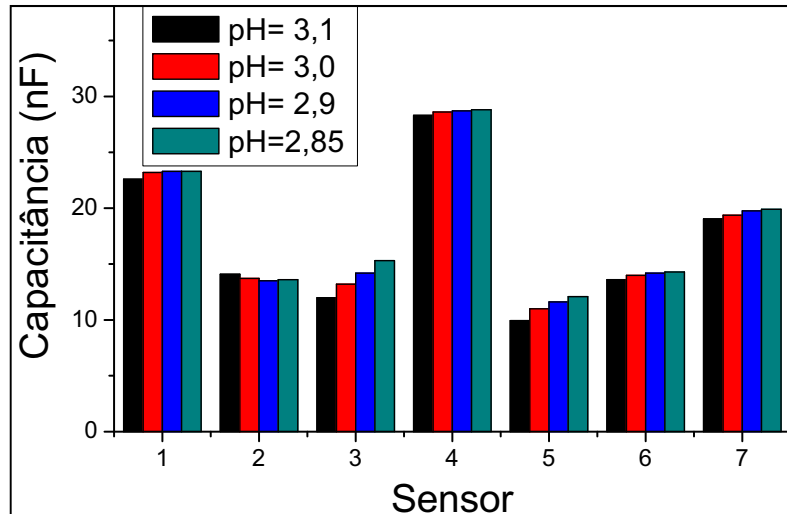


Figura 5.13. Variações da capacitância em 10 kHz para a Tubaína variando o pH. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.9.

Na Figura 5.14 é mostrado que o aumento do °Brix do refrigerante produz para os sensores sem filme e com filme de lignina um pequeno decréscimo na capacitância, para as demais unidades sensoriais produz um pequeno acréscimo na capacitância.

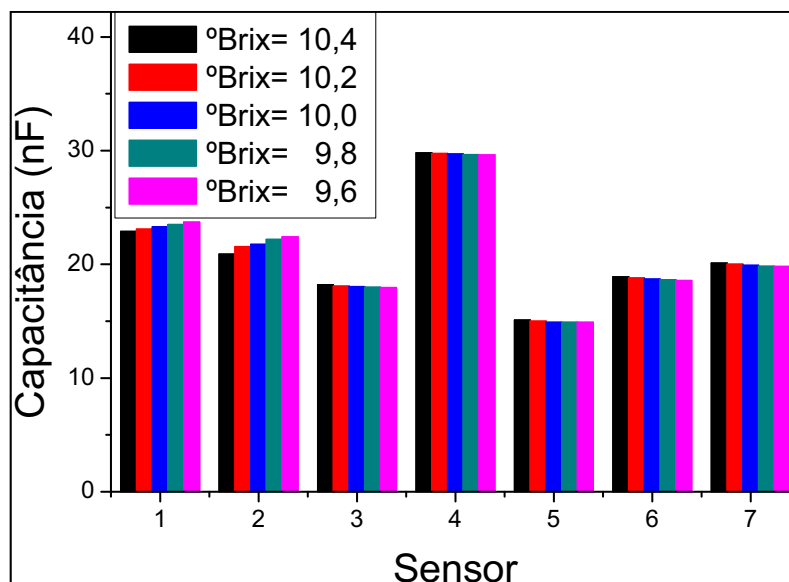


Figura 5.14. Variações da capacitância em 10 kHz para a Tubaína variando o °Brix. Resultados obtidos das curvas da Figura 5.10.

É importante observar que os sensores apresentam respostas distintas, quando comparados entre si. Nesse sentido, os sensores utilizados são adequados

para compor a língua eletrônica e uma análise quantitativa adequada da resposta das unidades sensoriais deve ser realizada com a ferramenta estatística PCA [76,77]. Essa análise será o assunto do próximo capítulo.

5.4. CONCLUSÃO

As curvas de capacitância em função da frequência, obtidas com os diferentes tipos de filmes depositados sobre os capacitores interdigitados e mergulhados em água Milli-Q, indicam que as presenças dos diferentes filmes sobre o eletrodo altera a resposta elétrica em relação à obtida com o eletrodo sem filme e apresentam respostas distintas entre eles.

Foi constatado que a estabilização da medida se dá depois de 25 minutos que o sensor estava mergulhado no líquido a ser analisado e que as medidas de capacitância realizadas após vários enxágues se mantêm praticamente constantes, sendo importante esse resultado porque mostra que os sensores podem ser reutilizados com grande reprodutibilidade.

Os resultados indicam a possibilidade da identificação das soluções através da língua eletrônica composta pelos sensores, mesmo em diferentes concentrações molares, pois houve variações únicas da capacitância dos sensores para cada uma das diversas soluções medidas, tanto aquelas com o ácido ortofosfórico (“sabor ácido” - variação de pH), como para as soluções com sacarose (“sabor doce”). Tão importante quanto à análise das substâncias padrões é a diferenciação qualitativa entre várias substâncias, o que o presente conjunto de sensores poderá realizar de forma bastante satisfatória, diferenciando também Tubáinas com variações de pH e °Brix.

CAPÍTULO 6 - ANÁLISE PCA

Neste capítulo será apresentada a análise das componentes principais (PCA) para determinar estatisticamente as diferenças e/ou semelhanças entre os resultados experimentais de capacitâncias com os sensores mergulhados em refrigerante e água. Os resultados foram obtidos utilizando-se o programa MatLab 7.0 e serão apresentados através de tabelas e dos gráficos PCA (“scores”).

As medidas de capacitância que geraram os gráficos PCA, foram realizadas com o analisador de impedância Solartron descrito na seção 3.10. Também foi utilizado o aparelho denominado “*Língua eletrônica*”, descrito na seção 3.9, que possibilita repetir as medidas várias vezes com grande rapidez. A utilização desses dois aparelhos permitiu que comparações pudessem ser feitas entre os resultados da análise PCA, tanto para diferenciar soluções quanto para seleção de sensores.

Na seção 6.1 é apresentado o procedimento para se realizar a análise PCA dos resultados obtidos experimentalmente mostrando principalmente o procedimento para a escolha dos sensores mais adequados. Na seção 6.2 são apresentados os resultados da análise PCA de medidas de capacitância realizadas com o Solartron, em água Milli-Q os quais foram apresentados no capítulo 5. Na seção 6.3 é apresentado como se pode escolher o conjunto sensorial através da análise PCA para a identificação de °Brix e acidez em refrigerantes, cujos dados foram extraídos dos resultados apresentados no capítulo 5. Os resultados da análise PCA de medidas realizadas com o aparelho da língua eletrônica são descritos na seção 6.4 e na seção 6.5 apresenta-se a conclusão.

6.1. A ANÁLISE PCA

A análise estatística das componentes principais (PCA) envolve a determinação de uma matriz de dados (linhas: capacitância para diferentes líquidos e colunas: unidades sensoriais) da qual é obtida a matriz de correlação desses dados. Calculando-se os autovalores e autovetores dessa matriz de correlação, têm-se a variância de cada componente principal que é dada pelos autovalores. A combinação linear dos autovetores com a matriz de dados relativos à média com variância 1, fornecem os valores que geram a matriz das componentes principais (PCs). Para a visualização dos resultados, os valores das componentes são mostrados em um gráfico PCA, que permite “identificar” os diferentes líquidos a partir das capacitâncias dos sensores.

O procedimento descrito acima é habitualmente usado para a língua eletrônica. Entretanto, nesse trabalho mostra-se que os dados de capacitância podem ser reorganizados para obter outros parâmetros do experimento. A transposta da matriz original de dados revela informações sobre a importância de cada sensor, isto é, permite a escolha dos sensores mais adequados para a análise de um determinado analito presente em um líquido. Esse procedimento é explicado em maiores detalhes a seguir.

Seja a matriz de dados $[X_{mp}]$, formada pela (linhas: medidas da capacitância para diferentes líquidos e colunas: unidades sensoriais) utilizados nas medidas e seja a matriz transposta $Y = [X_{mp}]^T$ (linhas: unidades sensoriais e colunas: medidas da capacitância para diferentes líquidos). O gráfico PCA com os valores das componentes de maior porcentagem obtidos da matriz transposta Y permite “identificar” (no gráfico PCA) os diferentes sensores a partir das medidas de capacitância.

É interessante lembrar que, quando os autovalores na matriz de correlação forem iguais a zero, para qualquer valor do vetor das variáveis originais, as respectivas componentes principais não são informativas [105]. Então, essas informações podem ser eliminadas sem prejuízo para a interpretação dos resultados. Esse fato é de fundamental importância, pois permite selecionar quais os sensores são mais adequados para a distinção de diferentes líquidos (aqueles que fornecem valores mais distintos no gráfico PCA).

Como será mostrado a seguir, a análise da matriz transposta proporciona um método de classificação de sensores para identificar quais sensores fornecem a melhor distinção de analitos ou quais podem ser descartados. Saliencia-se que os resultados apresentados nos itens 6.2 e 6.3 foram analisados impondo-se que as componentes principais apresentem o valor de variância $\geq 95\%$ (95% da informação original).

6.2. ANÁLISE PCA DAS MEDIDAS REALIZADAS COM O SOLARTRON EM ÁGUA MILLI-Q

A partir dos valores mostrados nas curvas de capacitância *versus* frequência, apresentadas no Capítulo 5, foram feitas análises PCA para a frequência de 1 kHz, na qual os valores de capacitâncias dos sensores dependem da presença dos filmes finos sobre os eletrodos interdigitados [36].

Nessas análises são apresentados os gráficos PCA usando-se diferentes soluções e também a análise da relevância dos sensores, usando o método discutido na introdução desse capítulo, podendo-se escolher apenas os sensores que produzem gráficos PCA que são muito parecidos quando todos os sensores são

utilizados. Nas Tabelas os valores de capacitância apresentados, são múltiplos de 10^{-8} F.

Todo procedimento matemático e detalhes para interpretação dos resultados foi colocado no apêndice A.

6.2.1. PCA: Variação de pH em água Milli-Q

A Tabela 6.1 apresenta os resultados da matriz de capacitância em 1 kHz para as soluções de água Milli-Q e ácido ortofosfórico em várias concentrações. Essas informações são provenientes das curvas de capacitância mostradas na Figura 5.4.

Tabela 6.1. Estatísticas descritivas da capacitância ($*10^{-8}$ F) em 1 kHz da Figura 5.4.

Variável	1	2	3	4	5	6	7	Média
pH = 2,9	3,30	2,97	2,74	3,44	2,75	2,69	2,58	2,92
pH = 3,1	3,22	2,83	2,71	3,21	2,48	2,65	2,42	2,79
pH = 3,4	2,99	2,79	2,46	3,03	2,15	2,49	2,20	2,59
pH = 3,7	2,87	2,75	2,36	2,86	1,93	2,30	2,33	2,49
D. Padrão	0,19	0,09	0,19	0,25	0,36	0,18	0,16	
Média	3,09	2,83	2,57	3,13	2,33	2,53	2,38	

A Tabela 6.2, na parte (a), apresenta os autovalores e os dois primeiros autovetores da matriz de correlação retirada da Tabela 6.1. Esses dados correspondem aos resultados para as medidas da capacitância variando-se o pH da água (variação da concentração de ácido ortofosfórico). Na parte (b) da Tabela 6.2, que corresponde à matriz transposta da Tabela 6.1, têm-se os autovalores e os dois primeiros autovetores da matriz de correlação.

Tabela 6.2. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação

Autovalores		Autovetores		Autovalores		Autovetores	
(a)				(b)			
6,4197	-0,3907	-0,1787	3,7472	-0,4931	0,6100		
0,4235	-0,3723	0,3091	0,2003	-0,5091	0,2648		
0,1568	-0,3838	-0,2340	0,0397	-0,5113	-0,1579		
0	-0,3916	-0,0259	0,0128	-0,4861	-0,7300		
0	-0,3941	-0,0541					
0	-0,3749	-0,4802					
0	-0,3351	0,7639					

Na Figura 6.1(a) é mostrado o gráfico da análise PCA para diferentes valores de pH e na Figura 6.1(b) o gráfico da análise PCA dos sensores, conforme os dados apresentados nas Tabelas 6.1 e 6.2.

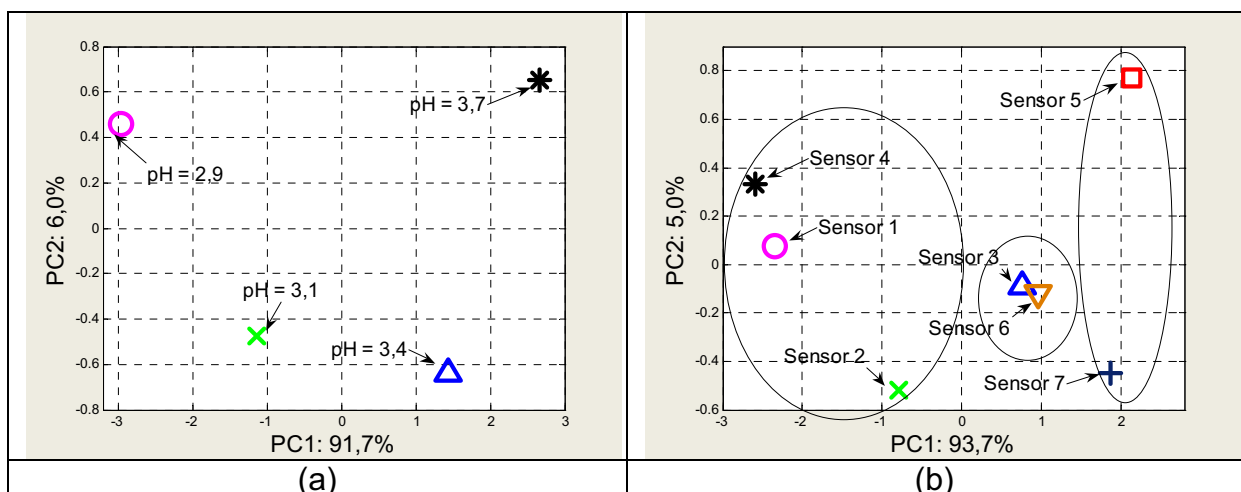


Figura 6.1. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz (a) variando-se o pH da solução e (b) para cada sensor. Resultados coletados da Figura 5.4.

Analisando a Tabela 6.2 (a,b) em relação aos autovalores, nota-se que as duas primeiras componentes representam em torno 98% da variância total. Portanto, as informações mais relevantes dos dados originais estão contidas na primeira e na segunda componentes principais.

De acordo com os valores numéricos dos respectivos coeficientes na combinação linear a análise do primeiro autovetor na Tabela 6.2 (a,b), revela que a

componente principal PC1 pode ser interpretada como basicamente um índice de desempenho global dos sensores em relação à acidez e das soluções em relação aos sensores, todas as variáveis são importantes neste índice. Para a segunda componente principal PC2, analisando-se os valores do segundo autovetor na Tabela 6.2(a), tem-se na combinação linear uma comparação entre as variáveis correspondentes aos sensores (2 e 7) e os demais sensores, sendo dominada pela variável sensor 7 (coeficiente de maior valor absoluto), e na Tabela 6.2(b) os sinais do segundo autovetor revela uma comparação entre o índice de pH = 2,9 e pH = 3,1 com um índice referente a pH = 3,4 e pH = 3,7, sendo dominada pela variável pH = 3,7.

O procedimento matemático com os dados da Tabela 6.2 levou as interpretações anteriores, as quais podem ser mais bem visualizadas através dos gráficos PCAs das Figuras 6.1(a,b). Também foi possível fazer uma correlação dos dados originais com a primeira componente principal e foi possível notar que, conforme mostrado na Figura 6.1(a), o coeficiente de menor grandeza numérica desta componente é relativo ao pH = 2,9, variável de maior média amostral. O coeficiente de maior grandeza é relativo ao pH = 3,7, variável de menor média amostral. Em relação à Figura 6.1(b), o coeficiente de menor grandeza numérica é o sensor 4, variável de maior média amostral. O coeficiente de maior grandeza é relativo ao sensor 5, variável de menor média.

No entanto, observa-se que os quatro últimos autovalores da Tabela 6.2(a) são iguais a zero indicando que as quatro últimas componentes principais não são informativas [105], pois é zero para qualquer que seja o valor do vetor das variáveis originais. Para que seja possível ter uma matriz de correlação positiva, basta eliminar quatro variáveis. Teoricamente se pode eliminar qualquer variável da

análise, sendo escolhidas em relação à Figura 6.1(b) onde cada elipse corresponde os grupos de sensores semelhantes. Por exemplo, primeiro se elimina as variáveis dos sensores (1, 2, 3 e 5) e também as variáveis dos sensores (1, 2, 5 e 6), isto é, trocando o sensor 3 pelo 6. Então, toda a análise anterior foi refeita, mas usando apenas os sensores (4, 6, 7) e (3, 4 e 7). Esses resultados comparativos são apresentados na Figura 6.2, sendo que as respectivas tabelas (autovalores e autovetores) foram omitidas para não sobrecarregar o texto (Ver apêndice B). Então, analisando-se os autovetores tem-se que, na primeira componente todas as três variáveis são importantes neste índice. A segunda componente da Figura 6.2(a) é uma comparação entre os sensores 4 e 6 o sensor 7 e na Figura 6.2(b) é uma comparação entre os sensores 3, 4 e o 7, isto ocorre em relação aos sinais do segundo autovetores das matrizes de correlação (Apêndice B).

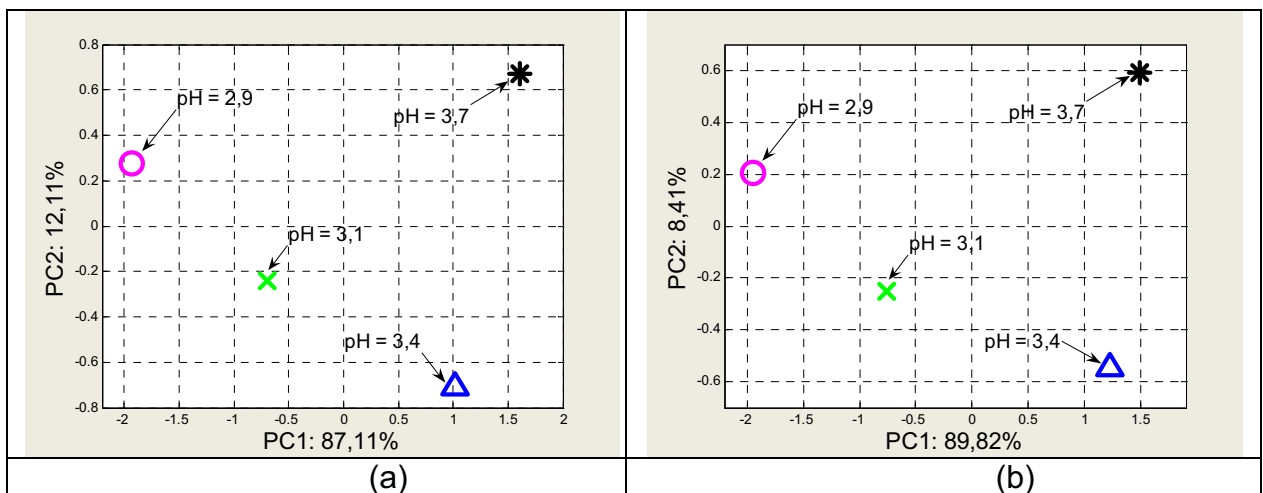


Figura 6.2. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se o pH (a) conjunto de sensores (4, 6 e 7) e (b) conjunto de sensores (3, 4 e 7).

Ainda com relação os gráficos PCAs das Figuras 6.1(a) e 6.2 (a,b), pode-se notar que, em relação a primeira componente PC1, os pontos que representam cada solução estão bem separados, o que indica que a língua consegue distinguir bem entre essas soluções, fazendo ainda a ordenação, em função do seu grau de

acidez, da esquerda para a direita, conforme há um aumento na acidez. A segunda componente PC2 é dominada pelo sensor 7 (ver segundo autovetor da Tabela 6.2(a) e apêndice B) Nas medidas de capacitância do sensor 7 houve uma mudança na ordem de valores em relação aos pH = 3,4 e 3,7 (ver Tabela 6.1), os pontos que representam cada solução exceto o pH = 3,7 apresentam uma ordenação, em função do seu grau de acidez.

6.2.2. PCA: Variação de sacarose em água Milli-Q

A Tabela 6.3 apresenta os resultados da capacitância em 1 kHz para soluções de água Milli-Q e sacarose em várias concentrações. Esses resultados foram obtidos a partir das curvas de capacitância mostradas na Figura 5.5.

Tabela 6.3. Estatísticas descritivas capacitância ($*10^{-8}F$) em 1 kHz da Figura 5.5.

Variável	1	2	3	4	5	6	7	Média
6%	1,94	0,75	1,57	1,84	0,89	1,57	0,68	1,32
8%	1,99	0,74	1,59	1,93	0,92	1,58	0,70	1,35
10%	2,14	0,73	1,68	2,27	0,96	1,72	0,83	1,48
12%	2,21	0,72	1,72	2,34	0,99	1,74	0,93	1,52
14%	2,16	0,69	1,72	2,44	1,06	1,71	0,94	1,53
D. Padrão	0,12	0,02	0,07	0,26	0,07	0,08	0,12	
Média	2,09	0,73	1,66	2,16	0,97	1,66	0,82	

A Tabela 6.4 na parte (a) apresenta os autovalores e os dois primeiros autovetores da matriz de correlação retirada da Tabela 6.3. Esses dados correspondem à variação do índice de sacarose nas amostras estudadas. Na parte (b) da Tabela que corresponde à matriz transposta da Tabela 6.3, são mostrados os autovalores e os dois primeiros autovetores da matriz de correlação.

Tabela 6.4. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
6,4564	0,3782	0,3799	4,9486	-0,4455	-0,6036
0,4924	-0,3468	0,6612	0,0492	-0,4475	-0,4241
0,0430	0,3911	0,1550	0,0015	-0,4492	0,1400
0,0083	0,3925	0,0079	0,0005	-0,4484	0,2962
0	0,3732	-0,4365	0,0001	-0,4455	0,5903
0	0,3712	0,4492			
0	0,3907	0,0462			

Nas Figuras 6.3 (a,b) são mostrados, respectivamente, a análise PCA dos sensores para cada solução e das soluções para cada sensor, conforme os dados apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.4.

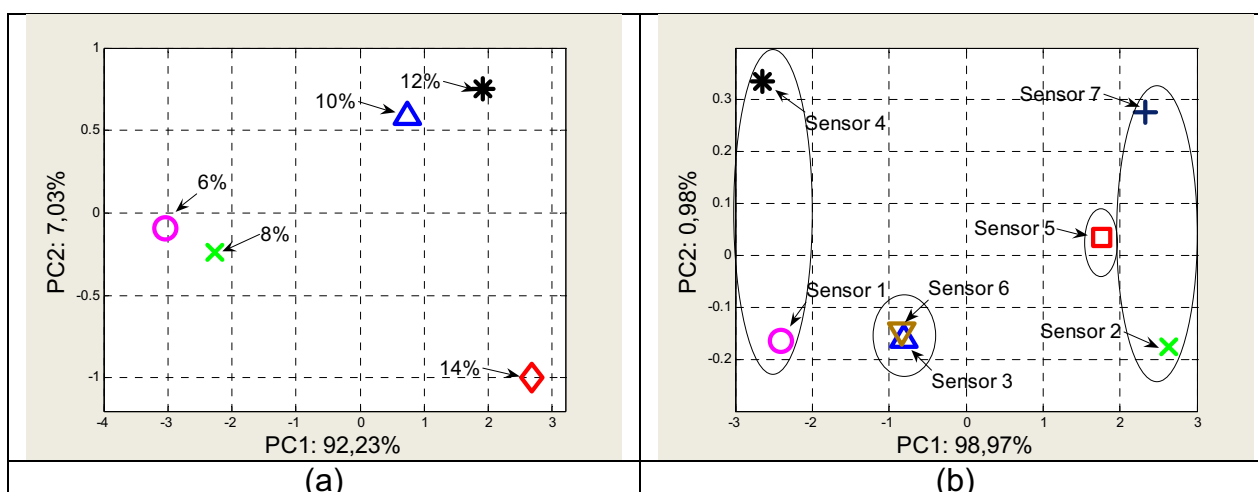


Figura 6.3. Gráficos PCA das variações na capacitância em 1 kHz (a) soluções de sacarose e (b) para cada sensor.

Analisando a Tabela 6.4(a,b) em relação aos autovalores, as porcentagens das duas componentes principais são 92,23 e 7,03%, para a variação do teor sacarose e 98,97 e 0,98%, para os sensores, que somadas dão próximo de 100% da variância total, sendo elas, portanto, as componentes principais que descrevem as medidas.

De acordo com os valores numéricos dos respectivos coeficientes na combinação linear em relação as análises dos gráficos PCAs das Figuras 6.3(a,b),

no primeiro autovetor da Tabela 6.4(a), revela que na componente principal PC1, houve uma comparação do sensor 2 com os demais sensores, pois no sensor 2 houve uma inversão na ordem dos valores da capacitância em relação às outras unidades sensoriais (Ver Tabela 6.3) e para a análise do primeiro autovetor na Tabela 6.4(b), revela que pode ser interpretada como basicamente um índice de desempenho global das soluções em relação aos sensores, todas as variáveis são importantes neste índice. Para a segunda componente principal PC2, analisando-se os sinais do segundo autovetor na Tabela 6.4(a) tem-se na combinação linear uma comparação entre o sensor 5 e os demais sensores, e na Tabela 6.4(b) os sinais do segundo autovetor revela uma comparação entre o índice de 6, 8% com um índice referente a 10, 12, 14%, sendo dominada pela variável 6%.(coeficiente de maior valor absoluto)

O procedimento matemático com os dados da Tabela 6.4 levou as interpretações anteriores, as quais podem ser melhor visualizadas através dos gráficos PCAs das Figuras 6.3(a,b). Também foi possível fazer uma correlação dos dados originais com a primeira componente principal e foi possível notar que, conforme mostrado na Figura 6.3(a), o coeficiente de menor grandeza numérica desta componente é relativo a 6%, variável de menor média amostral, e o de maior grandeza é relativo a 14%, variável de maior média amostra. Em relação à Figura 6.3(b), o coeficiente de menor grandeza numérica é o sensor 4, variável de maior média amostral. O coeficiente de maior grandeza é relativo ao sensor 2, variável de menor média.

No entanto, observa-se que os três últimos autovalores na Tabela 6.4(a) são iguais a zero, o que implica que as três últimas componentes principais não são informativas [105], pois é zero para qualquer que seja o valor do vetor das variáveis

originais. Para que seja possível ter uma matriz de correlação positiva, basta eliminar três variáveis. Teoricamente se pode eliminar qualquer variável dos sensores da análise, mas se forem eliminadas primeiro as variáveis dos sensores: (1, 6 e 7) (Figura 6.4(a)) e também as variáveis dos sensores: (1, 3 e 7) (Figura 6.4(b)) isto é, trocando o sensor 3 pelo 6, escolhidas em relação a Figura 6.3(b), onde cada elipse corresponde os grupos de sensores semelhantes. Refazendo a análise, com a exclusão dos sensores conforme mostrado nas Figuras 6.4(a,b). As duas componentes principais explicam quase 100% da variância total, conforme os autovalores. A primeira componente pode ser interpretada como um índice de desempenho global do sensor em relação ao nível de sacarose, tendo a comparação do sensor 2 com os demais, conforme primeiro autovetor das matrizes de correlação (Ver Apêndice B). A segunda componente das Figuras 6.4(a,b) é uma comparação entre o sensor 5 e os demais sendo dominado pelo sensor 2, conforme segundo autovetor das matrizes de correlação (Ver Apêndice B).

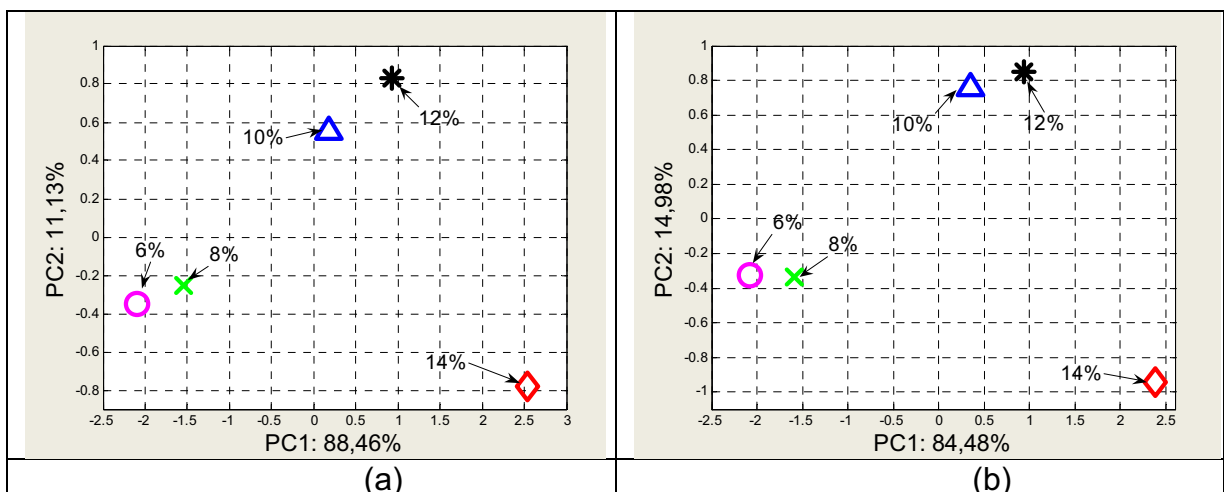


Figura 6.4. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se sacarose (a) conjunto de sensores (2, 3, 4 e 5) e (b) conjunto de sensores (2, 4, 5 e 6). Resultados coletados da Figura 5.5.

Ainda com relação os gráficos PCAs das Figuras 6.3(a) e 6.4(a,b), se pode notar que, em relação a primeira componente PC1, os pontos que representam

cada solução estão bem separados, o que indica que a língua consegue distinguir bem essas soluções, fazendo ainda ordenação em função do aumento do grau de teor de sacarose, da esquerda para a direita.

A segunda componente na Figura 6.3(a) é dominada pelo sensor 2 (ver segundo autovetor da Tabela 6.4(a)), sendo que em 12 e 14% no sensor 2 houve maior variação das medidas e nos sensores (1 e 6) houve uma mudança na ordem de valores de capacitância (ver Tabela 6.3), logo na PC2, não se observa o padrão de variação do índice de sacarose como foi visto para a PC1, os pontos que representam cada solução exceto o 6% e 14% apresentam uma ordenação, em função do seu grau de sacarose. Na Figura 6.4(a,b), em relação ao índice de sacarose 12 e 14%, nos sensores (2, 3 e 6) houve mudanças no valor da capacitância, comparando com os demais sensores (ver Tabela 6.3), logo na PC2, não se observa o padrão de variação da acidez como foi visto para a PC1, os pontos que representam cada solução exceto o 14% apresentam uma ordenação, em função do seu grau de sacarose.

6.2.3. Discussão sobre o método na variação do pH e sacarose em água Milli-Q

O método proposto na introdução deste capítulo para análise da relevância dos sensores em um experimento apresentou-se adequado. Revelou, por exemplo, que para analisar a variação do pH em água Milli-Q foram necessários um mínimo de três sensores, sendo os mais adequados os sensores (4, 6 e 7), podendo-se ainda fazer certas substituições, isto é, o sensor 1 poderia ser trocado pelo 4, o 6 pelo 3 e o 7 pelo 5, que os resultados seriam semelhantes, conforme foi visto na seção.6.2.1. Em relação aos gráficos da análise PCAs para variação do pH,

na primeira componente PC1, os pontos que representam cada solução apresenta uma ordenação, em função do seu grau de acidez, da esquerda para a direita, conforme há um aumento na acidez, pode-se dizer que as PC1s são interpretadas basicamente um índice de desempenho global dos sensores em relação à acidez e que todas as variáveis são importantes neste índice, de acordo com os valores numéricos dos respectivos coeficientes na combinação linear. Nas componentes principais PC2, não se observa o padrão de variação da acidez como foi visto para a PC1, nas combinações lineares temos a comparação entre sensores, por exemplos, quando são utilizados os sensores (1, 5 e 6), entre os sensores (1, 5) com 6, sendo dominado pelo sensor 6, os pontos que representam cada solução exceto o pH = 3,7 apresentam uma ordenação, em função do seu grau de acidez. Se for usado os sensores (3, 4, e 5), é a comparação dos sensores (4, 5) com 3, sendo dominado pelo sensor 3, os pontos que representam cada solução exceto o pH = 3,1 apresentam uma ordenação, em função do seu grau de acidez e sensores (4, 5, e 6) é a comparação dos sensores (4, 5) com 6, sendo dominado pelo sensor 6, os pontos que representam cada solução exceto o pH = 2,9 apresentam uma ordenação, em função do seu grau de acidez. Em relação aos sensores (3 e 6) os (pH = 2,9 e pH = 3,1), e no sensor 1 (pH = 3,4 e pH = 3,7), houve um pequeno aumento da capacitância, comparados com os demais sensores (ver Tabela 6.1, os gráficos e as tabelas relativos a estes três PCAs não foram colocados no texto).

Para analisar variação de sacarose em água Milli-Q, foram necessários um mínimo de quatro sensores, sendo os melhores os sensores (2, 3, 4 e 5), Podendo-se ainda fazer certas substituições, como por exemplo, o sensor 1 pelo 4, o 3 pelo 6 e o 2 pelo 7, por exemplo, quando usamos os sensores (1, 3, 5 e 7), neste caso, as componentes principais PC1 é interpretada basicamente um índice de

desempenho global dos sensores em relação ao teor de sacarose e que todas as variáveis são importantes neste índice, de acordo com os valores numéricos dos respectivos coeficientes na combinação linear, os pontos que representam cada solução estão bem separados da esquerda para a direita, conforme há um aumento no índice de sacarose. Nas componentes principais PC2, não se observa o padrão de variação do índice de sacarose como foi visto para a PC1, nas combinações lineares temos a comparação entre sensores (1, 3) com (5, 7), sendo dominado pelo sensor 5, os pontos que representam cada solução exceto o 14% apresentam uma ordenação, em função do seu grau de sacarose, o gráfico e as tabelas relativos a esta análise de PCA não foram colocados no texto.

6.3. ESCOLHA DE UM CONJUNTO SENSORIAL ATRAVÉS DA ANÁLISE PCA PARA A IDENTIFICAÇÃO DE ACIDEZ E °BRIX EM REFRIGERANTES

Foram mergulhados diversos sensores em amostras de refrigerantes, com variação de °Brix e acidez, sendo efetuadas medidas de capacitância, conforme foi visto no capítulo 5. Para não haver redundância dos dados, foi feita a análise PCA modificada, conforme discutida no item 6.1, para classificar os sensores e otimizar o uso da “*língua eletrônica*”. As tabelas e análises relativas a essa seção foram colocadas no apêndice B, para simplificação do texto.

6.3.1. Classificação dos sensores para distinção do nível de acidez em refrigerantes em 1 KHz.

Para refrigerantes com diferentes níveis de acidez, a Tabela 6.5 apresenta os resultados da matriz de capacitância em 1 kHz. Esses resultados foram provenientes das curvas de capacitância mostradas na Figura 5.9.

Tabela 6.5. Estatísticas descritivas capacitância em 1 kHz da Figura 5.9. Os valores da capacitância são múltiplos de 10^{-8} F.

Variável	1	2	3	4	5	6	7	Média
pH = 2,9	3,43	2,62	2,59	3,87	2,86	2,36	3,34	3,01
pH = 3,0	3,39	2,6	2,45	3,83	2,75	2,34	3,30	2,95
pH = 3,1	3,36	2,58	2,32	3,78	2,64	2,32	3,26	2,89
pH = 3,2	3,25	2,55	2,09	3,67	2,37	2,27	3,22	2,77
D. Padrão	0,08	0,03	0,21	0,09	0,21	0,04	0,05	
Média	3,36	2,59	2,36	3,79	2,65	2,32	3,28	

A Tabela 6.6, na parte (a), apresenta os autovalores e os dois primeiros autovetores da matriz de correlação retirada da Tabela 6.5. Esses dados correspondem aos resultados para as amostras medidas variando-se o pH dos refrigerantes. Na parte (b) da Tabela 6.6, que corresponde à matriz transposta da Tabela 6.5, têm-se os autovalores e os dois primeiros autovetores da matriz de correlação.

Tabela 6.6. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
6,90917	-0,3772	-0,4230	3,94841	-0,4986	-0,5965
0,08881	-0,3795	0,2380	0,05085	-0,5025	-0,2441
0,00203	-0,3802	0,1285	0,00072	-0,5031	0,0864
0	-0,3793	-0,2354	0,00002	-0,4958	0,7597
0	-0,3796	-0,2210			
0	-0,3795	-0,2378			
0	-0,3704	0,7663			

Como os quatro últimos autovalores são iguais a zero (Tabela 6.6(a)), se pode eliminar até quatro variáveis, como pode ser visto no gráfico da análise PCA apresentado nas Figuras 6.5(a) e (b), que se referem à análise PCA dos sensores para cada solução e das soluções para cada sensor, respectivamente, em conformidade com os dados das Tabelas 6.5 e 6.6.

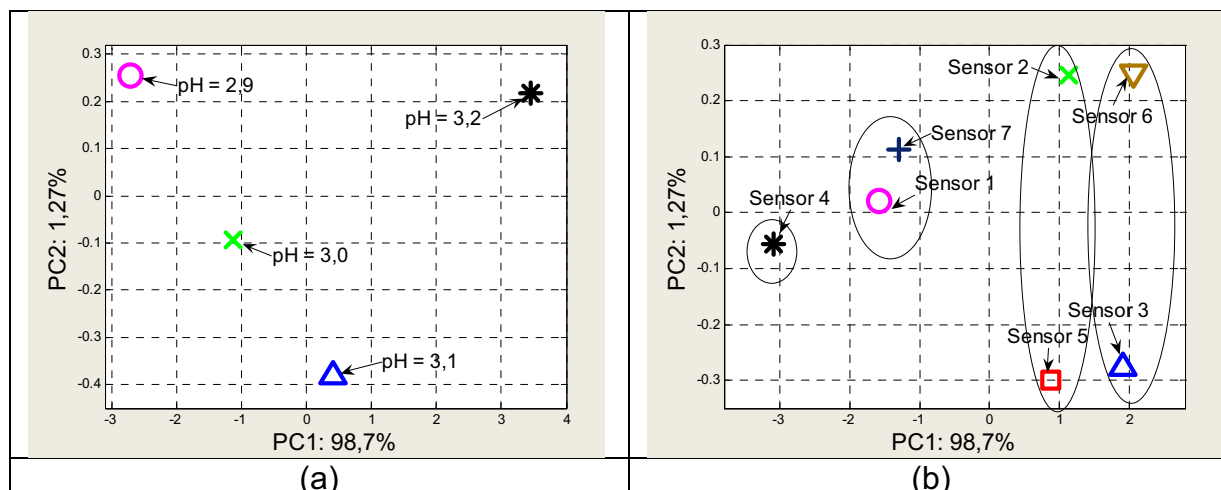


Figura 6.5. Variações na capacitância em 1 kHz (a) pH e (b) para cada sensor. Resultados coletados da Figura 5.9.

A Figura 6.6(a,b) mostra os resultados de algumas opções que se pode ter analisando-se a Figura 6.5(b), onde se pode verificar a semelhança dos gráficos PCAs. Então, a partir desses resultados, vê-se que qualquer um dos conjuntos reduzidos de sensores pode ser utilizado, não havendo necessidade do uso de todos os sensores, ou seja, a escolha de um desses conjuntos elimina aqueles que provocariam dados redundantes. Teoricamente pode-se eliminar qualquer variável da análise, mas se forem utilizadas as variáveis: sensores (3, 4, 7) (Figura 6.6(a)), (4, 6, 7) (Figura (b)), podendo se trocar o sensor 1 pelo 7, o sensor 3 pelo 6 e o sensor 2 pelo 5, como mostrado na Figura 6.5(b), onde cada elipse corresponde os grupos de sensores semelhantes.

Nos gráficos PCAs das Figuras 6.5(a) e 6.6(a,b), se pode notar que, em relação a primeira componente PC1, os pontos que representam cada solução estão bem separados, o que indica que a língua consegue distinguir bem entre essas soluções, fazendo ainda uma ordenação delas em função do seu grau de acidez, da esquerda para a direita, conforme há um aumento na acidez. A componente principal PC2 é pouco informativa, pois a componente principal PC1 apresenta mais de 95% da variabilidade dos dados em todas as figuras. A segunda componente da

Figura 6.6(a,b) é uma comparação entre o sensor 7 e os demais, sendo dominada pelo sensor 7

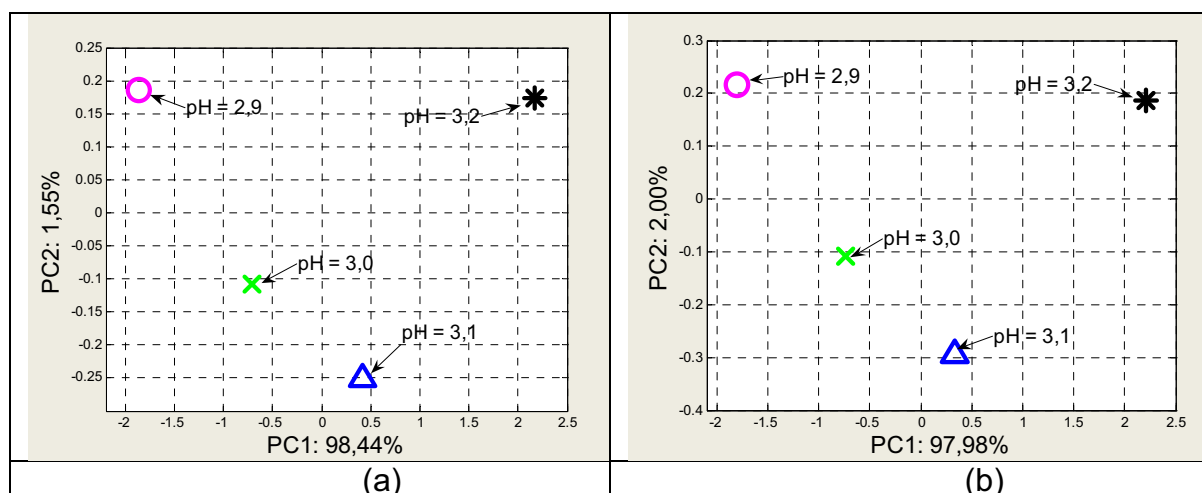


Figura 6.6. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se o pH (a) conjunto de sensores(3, 4 e 7), (b) (4, 6 e 7). Resultados coletados da Figura 5.9.

6.3.2. Classificação dos sensores para distinção do nível de °Brix em refrigerantes em 1 KHz.

Para refrigerantes com diferentes níveis de °Brix, a Tabela 6.7 apresenta os resultados da matriz de capacitância em 1 kHz. Esses resultados foram provenientes das curvas de capacitância mostradas na Figura 5.10.

Tabela 6.7. Estatísticas descritivas capacitância em 1 kHz da Figura 5.10. Os valores da capacitância são múltiplos de 10^{-8} F.

Variável	1	2	3	4	5	6	7	Média
°Brix: 9,6	3,42	3,30	2,84	3,90	2,87	2,93	3,34	3,228
°Brix: 9,8	3,40	3,27	2,84	3,91	2,87	2,93	3,36	3,227
°Brix: 10,0	3,38	3,26	2,84	3,92	2,87	2,94	3,38	3,227
°Brix: 10,2	3,36	3,20	2,85	3,93	2,88	2,94	3,39	3,222
°Brix: 10,4	3,34	3,15	2,87	3,94	2,89	2,94	3,40	3,219
D. Padrão	0,03	0,06	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	
Média	3,38	3,24	2,85	3,92	2,88	2,94	3,37	

A Tabela 6.8 na parte (a) apresenta os autovalores e os dois primeiros autovetores da matriz de correlação retirada da tabela 6.7. Esses dados

correspondem a variação °Brix nas amostras estudadas. Na parte (b) da Tabela são mostrados os autovalores e os dois primeiros autovetores matriz de correlação retirada da matriz transposta da Tabela 6.7.

Tabela 6.8. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
6,2412	-0,39763	0,11218	4,9745	-0,44566	0,69168
0,6617	-0,39475	-0,17524	0,024868	-0,44784	0,30206
0,0816	0,35992	0,51453	5,8647e-5	-0,4482	-0,12229
0,0154	0,39763	-0,11218	1,8653e-5	-0,44786	-0,29842
0	0,37159	0,44046	9,7123e-6	-0,4465	-0,57126
0	0,33587	-0,62348			
0	0,3841	-0,31088			

No entanto, observa-se que os três últimos autovalores são iguais a zero Tabela 6.8(a), o que implicam que somente as quatro primeiras componentes principais são informativas [105]. Para que seja possível ter uma matriz de correlação positiva, basta eliminar três das variáveis.

Na Figura 6.7(a) é mostrado o gráfico do PCA dos sensores para cada refrigerante com diferentes °Brix e na figura 6.7(b) é mostrado o PCA dos refrigerantes para cada sensor (ver Tabela 6.7 e 6.8).

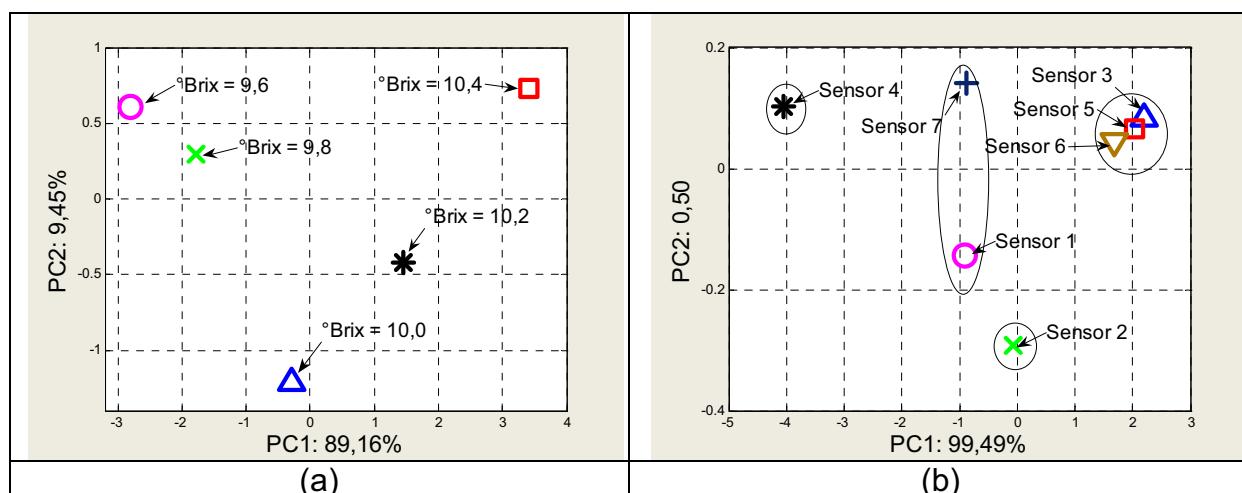


Figura 6.7. Variações na capacitância em 1 kHz (a) °Brix e (b) Sensor, da Figura 5.10.

A Figura 6.8(a,b) mostra alguns resultados das opções que podemos ter analisando-se a Figura 6.7(b), onde se pode verificar a semelhança dos gráficos PCAs. Então, a partir desses resultados, vê-se que qualquer um dos conjuntos reduzidos de sensores pode ser utilizado, não havendo necessidade do uso de todos os sensores, ou seja, a escolha de um desses conjuntos elimina aqueles que provocariam dados redundantes. Teoricamente podemos eliminar qualquer variável dos sensores da análise. Se forem utilizados os quatro sensores: (1, 2, 4, 5) Figura 6.8(a) e (2, 3, 4, 7) Figura 6.8(b), os PCA continuam semelhantes, isto é, trocando o sensor 1 pelo 7 e o sensor 3 pelo 5 e também se podendo fazer a substituição do sensor 3 pelo 6, conforme mostrado na Figura 6.7(b).

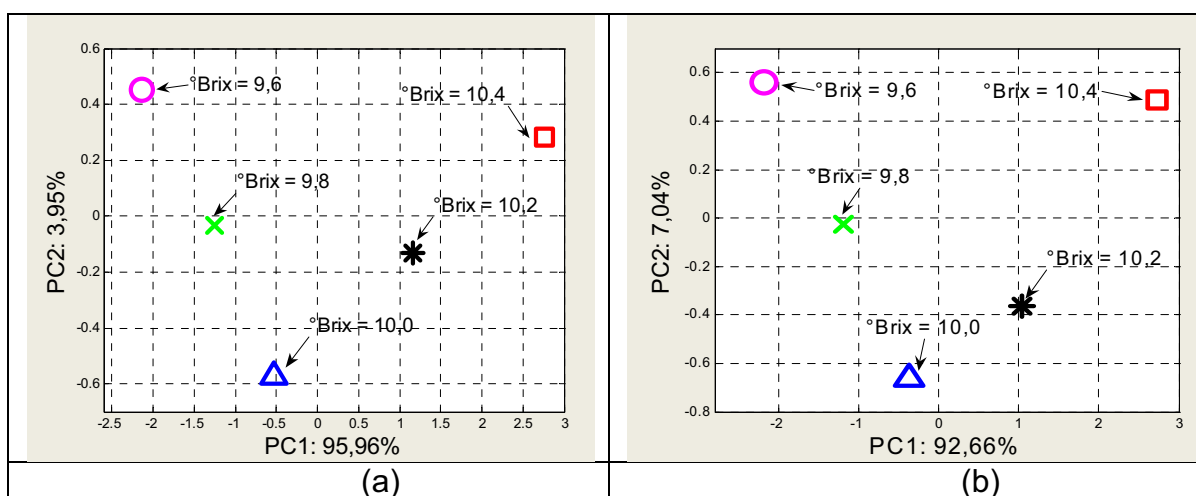


Figura 6.8. Gráficos PCA para as capacitâncias em 1 kHz variando-se °Brix (a) conjunto de sensores (1, 2, 4, 5) e (b) conjunto de sensores (2, 3, 4, 7). Resultados coletados da Figura 5.10.

Ainda com relação os gráficos PCAs das Figuras 6.7(a) e 6.8(a,b), podemos notar que, em relação a primeira componente PC1, os pontos que representam cada solução medida estão bem separados, o que indica que a língua consegue distinguir bem entre essas soluções, fazendo ainda uma ordenação delas em função do seu grau de teor de °Brix do refrigerante, da esquerda para a direita, conforme há um aumento. A segunda componente é pouco informativa,

apresentando uma ordenação nas soluções, mas deslocando um pouco as soluções com °Brix: 10 e °Brix: 12.

6.3.3. Classificação dos sensores para distinção do nível de acidez em refrigerantes em 10 kHz.

Com a finalidade de ampliar a análise, foi aplicada a análise PCA também para os resultados de capacitância obtidos na frequência de 10 kHz, para as soluções de refrigerantes, variando-se a acidez. Os dados para essa análise foram obtidos da Figura 5.9. O procedimento para os cálculos foi o mesmo para a frequência de 1 kHz discutido no item 6.3.1 e os resultados finais de todos os cálculos são mostrados nos gráficos PCAs das Figuras 6.9(a,b), onde se tem a análise PCA dos sensores para cada solução e das soluções para cada sensor, respectivamente, em conformidade com os dados das tabelas de autovalores e autovetores que foram geradas a partir dos dados experimentais da Figura 5.9 (por questão de simplificação essas tabelas foram colocadas no Apêndice B).

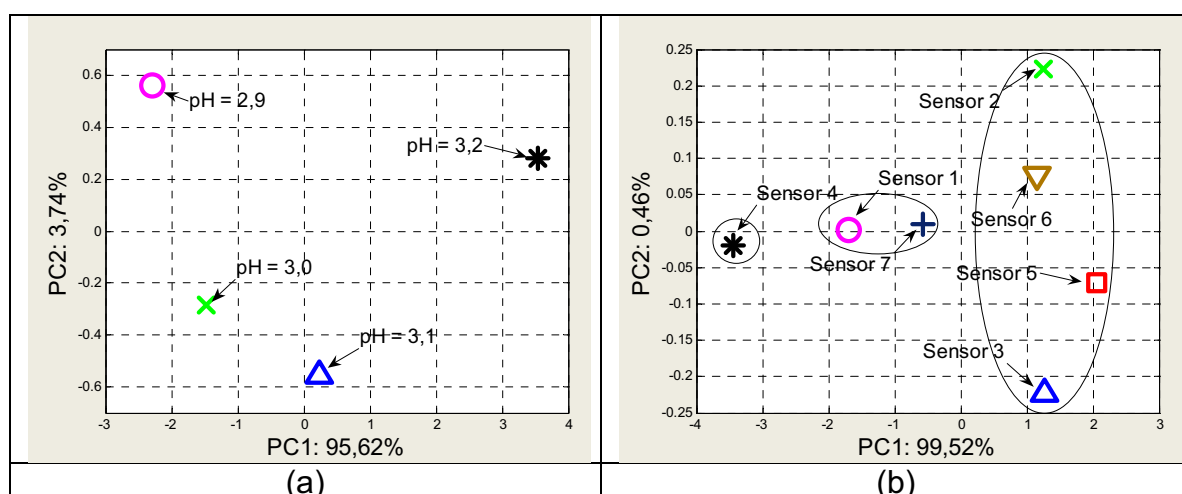


Figura 6.9. Variações na capacitância em 10 kHz (a) pH e (b) Sensor, da Figura 5.9.

Nas Figuras 6.10(a,b) são mostrados os gráficos PCA utilizando-se o conjunto de três sensores, reduzidos conforme pode ser deduzido da Figura 6.9 (b)

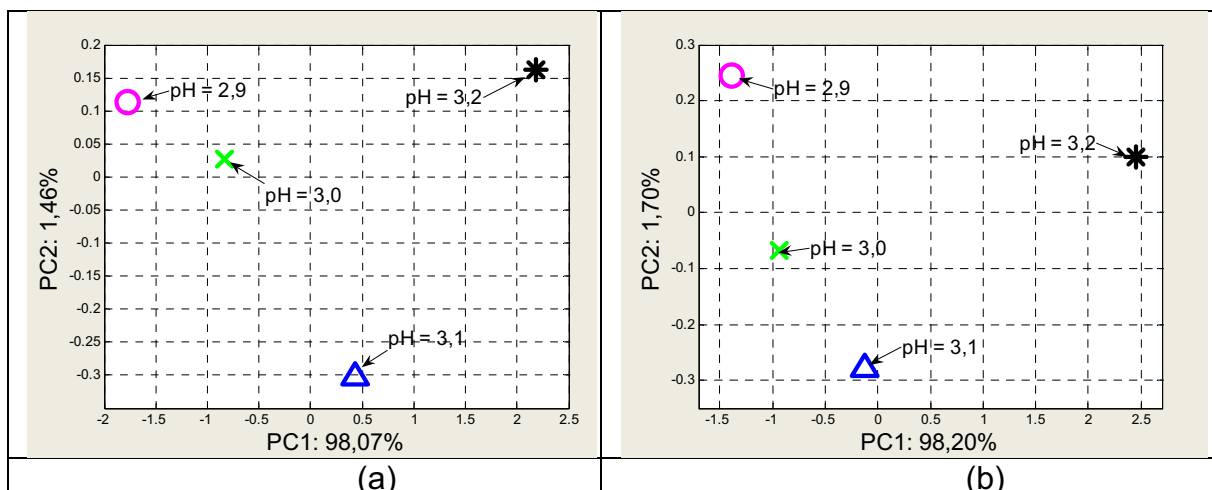


Figura 6.10 Gráficos PCA para as capacitâncias em 10 kHz variando-se o pH (a) conjunto de sensores (3, 4 e 7) e (b) (1, 4 e 6). Resultados coletados da Figura 5.9.

Comparando-se agora esses resultados com os discutidos no item 6.3.1, para a frequência de 1 kHz, nota-se uma distribuição muito semelhante dos grupos de pontos representativos das medidas, em relação a cada unidade sensorial. Há uma pequena mudança nos resultados para os sensores (2 e 5) (ver 1ª componente principal das Figuras 6.5(b) e Figura 6.9(b)), então, em análises da variação do índice de acidez em refrigerantes pode-se utilizar em qualquer uma das duas frequências, 1 kHz e 10 kHz e um número mínimo de três sensores. Pode-se trocar o sensor 1 pelo 7 e fazer permutações entre os sensores (2, 3, 5 e 6), conforme a escolha feita com os dados mostrados nas Figuras 6.5(b) e 6.9(b).

6.3.4. Classificação dos sensores para distinção do °Brix em refrigerantes em 10 KHz.

Para as soluções de refrigerantes variando-se °Brix, assim como foi feito no item 6.3.3 para o pH, com a finalidade de ampliar a análise foi aplicada a análise PCA para os resultados de capacitância obtidos na frequência de 10 kHz. O procedimento para os cálculos foi o mesmo discutido anteriormente para a frequência de 1 kHz conforme se viu no item 6.3.2 e os dados para essa análise

foram obtidos da Figura 5.10. Os resultados finais de todos os cálculos são mostrados nos gráficos PCAs das Figuras 6.11(a,b), onde se tem a análise PCA dos sensores para cada solução e das soluções para cada sensor, respectivamente, em conformidade com os dados das tabelas de autovalores e autovetores que foram geradas a partir dos dados experimentais da Figura 5.10 (por questão de simplificação essas tabelas foram colocadas no apêndice B).

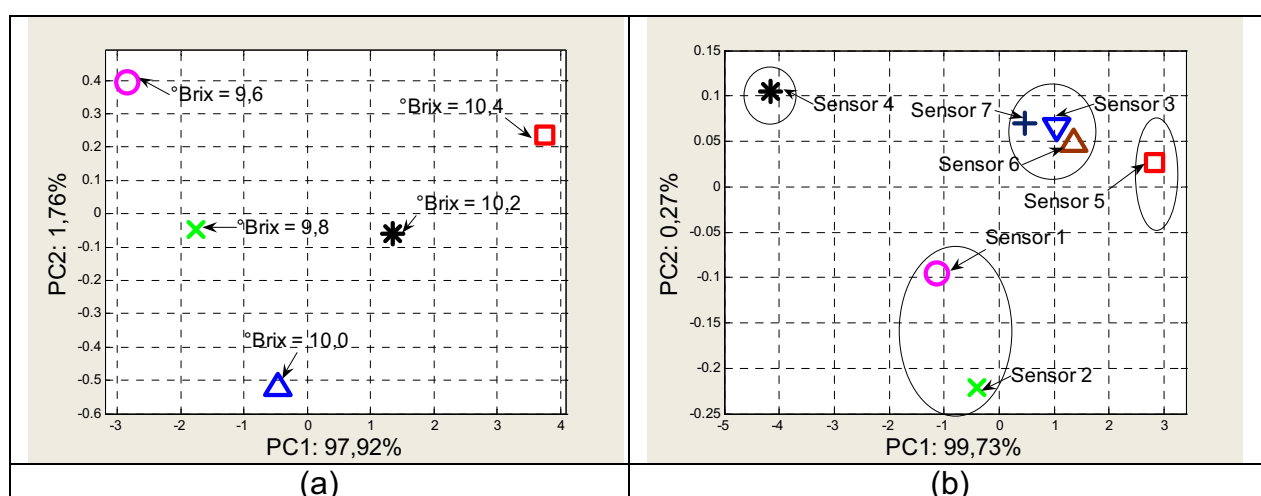


Figura 6.11. Variações na capacitância em 10 kHz (a) $^{\circ}\text{Brix}$ e (b) Sensor, da Figura 5.10.

A Figura 6.12(a,b) é o gráfico PCA utilizando-se o conjunto de quatro sensores, conforme pode ser deduzido da Figura 6.10(b).

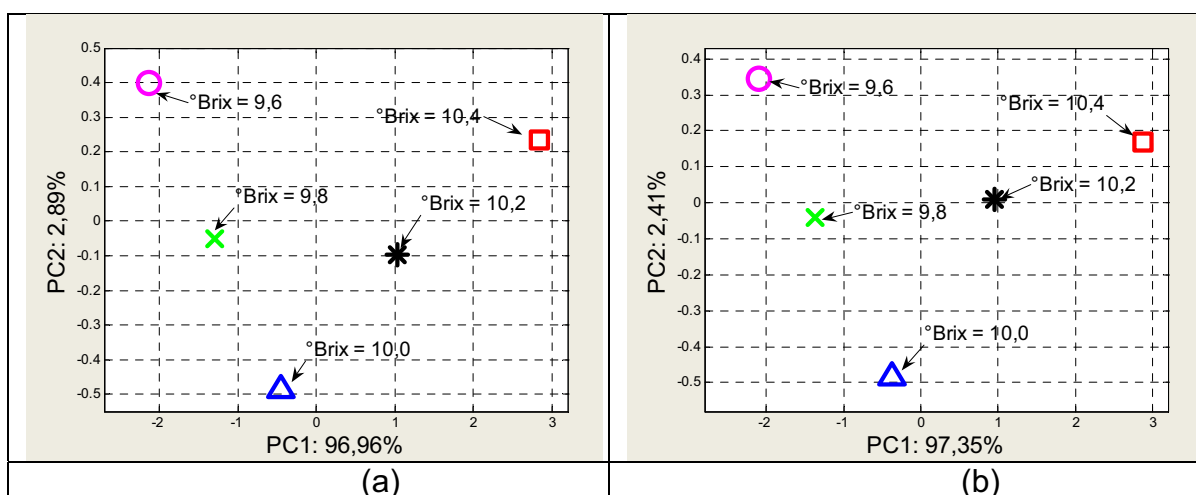


Figura 6.12. Gráficos PCA para as capacitâncias em 10 kHz variando-se $^{\circ}\text{Brix}$ (a) conjunto de sensores (1, 3, 4, 5) e (b) conjunto de sensores (2, 4, 5, 6) Resultados coletados da Figura 5.10.

Comparando-se esses resultados com os resultados da 1 kHz discutido no item 6.3.2, nota-se uma mudança na distribuição das medidas em relação a cada unidade sensorial, tendo uma pequena diferença nos resultados dos sensores (2, 5 e 7) (ver 1ª componente principal das Figuras 6.7(b) e 6.11(b)). Então, em análises da variação do °Brix em refrigerantes pode-se utilizar as duas frequências (1 kHz e 10 kHz) e um número mínimo de quatro sensores. Na frequência de 1 kHz pode-se fazer a mudança entre os sensores 1 e 7 e permutações entre os sensores (3, 5 e 6), escolhidos em relação aos dados mostrados na Figura 6.7(b). Na frequência de 10 kHz podemos fazer mudança entre os sensores 1 e 2 e permutações entre os sensores (3, 6 e 7), escolhidos em relação aos dados apresentados na Figura 6.11(b).

6.4 ANÁLISES PCA DAS MEDIDAS REALIZADAS COM O APARELHO “LÍNGUA ELETRÔNICA”

Conforme descrito na seção 3.9, foram realizadas medidas usando o aparelho da “*língua eletrônica*” e feitas as análises das componentes principais para os resultados de capacitância na frequência de 1 kHz. As medidas foram realizadas com 10 repetições para cada sensor, em soluções de teste e refrigerantes.

Os resultados apresentados a seguir são complementares aos apresentados anteriormente e procura-se mostrar a aplicabilidade do método de seleção de sensores em medidas feitas em condições mais gerais.

6.4.1. PCA: variação de pH em água Milli-Q.

Na Figuras 6.13(a) é mostrado o gráfico da análise PCA sensores de 1 a 7 e na Figura 6.13(b) sensores (3, 4 e 5), para medidas de capacitância realizadas

na frequência de 1 kHz em diferentes soluções de água Milli-Q e ácido ortofosfórico, onde a variação da concentração do ácido ortofosfórico corresponde a variações recíprocas de pH. Em relação a primeira componente (PC1), as amostras com maior acidez ficam a esquerda no gráfico PCA, sendo semelhantes aos resultados mostrados na seção 6.1.1.

Na discussão realizada na introdução desse capítulo, a respeito da nova maneira de organizar os dados para ampliar o poder de análise da técnica PCA, se pode também usar apenas três sensores, por exemplo, os sensores (3, 4 e 5) Figura 6.13(b) ou trocando o sensor 3 pelo 6 para que os resultados dos gráficos PCA sejam semelhantes. Esse fato reforça os resultados apresentados na seção 6.2.1, ou seja, as medidas com a língua eletrônica corroboram para certificar que o novo método apresentado nesse trabalho é válido.

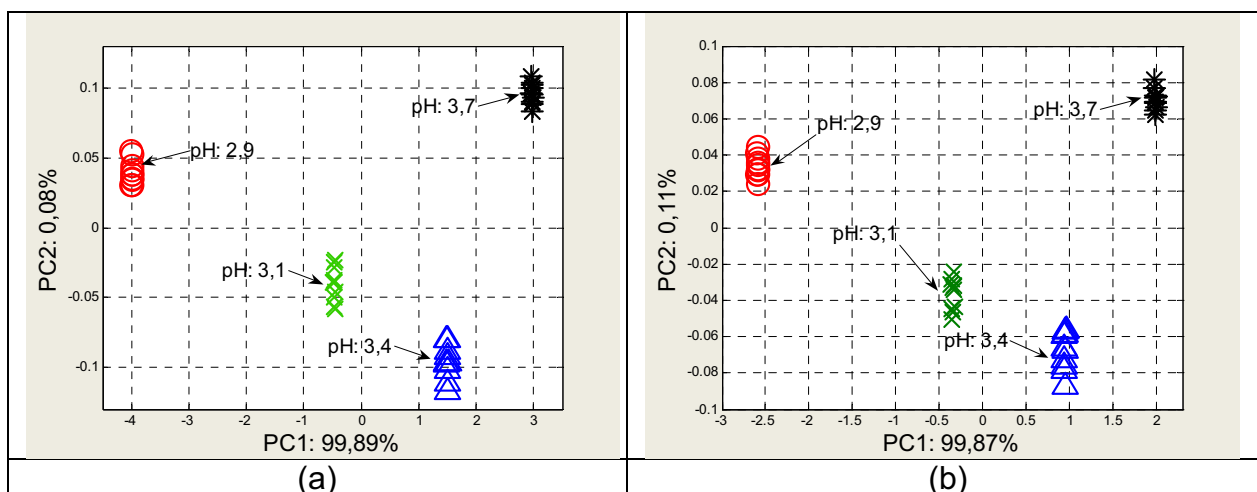


Figura 6.13. PCA variação do pH (a) sensores de 1 a 7(b) conjunto de sensores (3, 4 e 5)

6.4.2. PCA: variação de sacarose em água Milli-Q

Foram realizadas medidas na “língua eletrônica” para várias concentrações de sacarose e acidez. Para cada medida, foi fixada a acidez e variou-se o teor de sacarose da água para as concentrações de 250, 300, 350 e 400 mM.

Para não se sobrecarregar o texto, na Figura 6.14(a), é mostrado apenas a análise PCA para o pH = 3,0, pois os resultados relativos aos outros teores de acidez, em relação a separação no gráfico PCA, são semelhantes. Em relação à primeira componente, as amostras com menor teor de sacarose ficam a esquerda do gráfico PCA na segunda componente houve uma grande semelhança em relação as duas análises mostradas no gráfico PCA. Esses resultados são semelhantes aos mostrados na seção 6.2.2.

Graças a nova maneira de se utilizar a técnica PCA, tem-se que os sensores para este tipo de medida podem ser: (2, 3, 4 e 5) como mostrado na Figura 6.14(b), ou então, haver a troca do 3 pelo 6, para que os gráficos PCA sejam muito semelhantes.

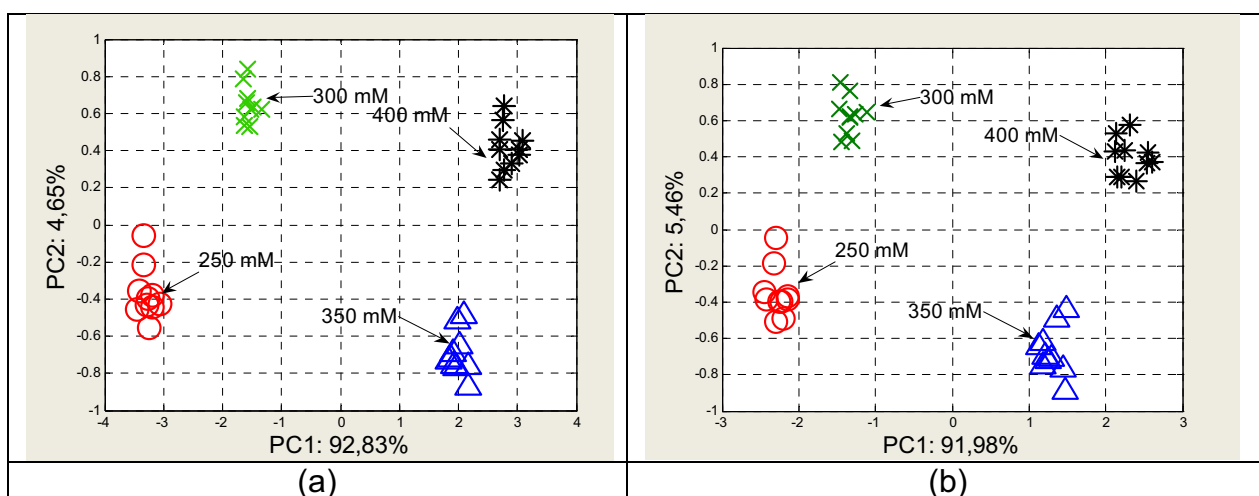


Figura 6.14. PCA pH = 3.0 com variação do teor de sacarose (a) sensores de 1 a 7 (b) conjunto de sensores (2, 3, 4 e 5).

6.4.3. PCA: variação de pH em refrigerantes

A Figura 6.15(a) mostra o gráfico PCA de medidas em refrigerante Tubaina Funada com °Brix = 10,1 com variação de acidez (pH). Observa-se que a

língua consegue separar as amostras, isto é, os resultados semelhantes ao mostrado na seção 6.2.3.

Analogamente as discussões realizadas nas seções 6.3.1 e 6.3.2, se pode também usar apenas três sensores para conseguir essa separação, como, por exemplo, (3, 4 e 5) mostrado na Figura 6.15(b) ou então, trocando o sensor 3 pelo 6, para que os gráficos PCA sejam muito semelhantes.

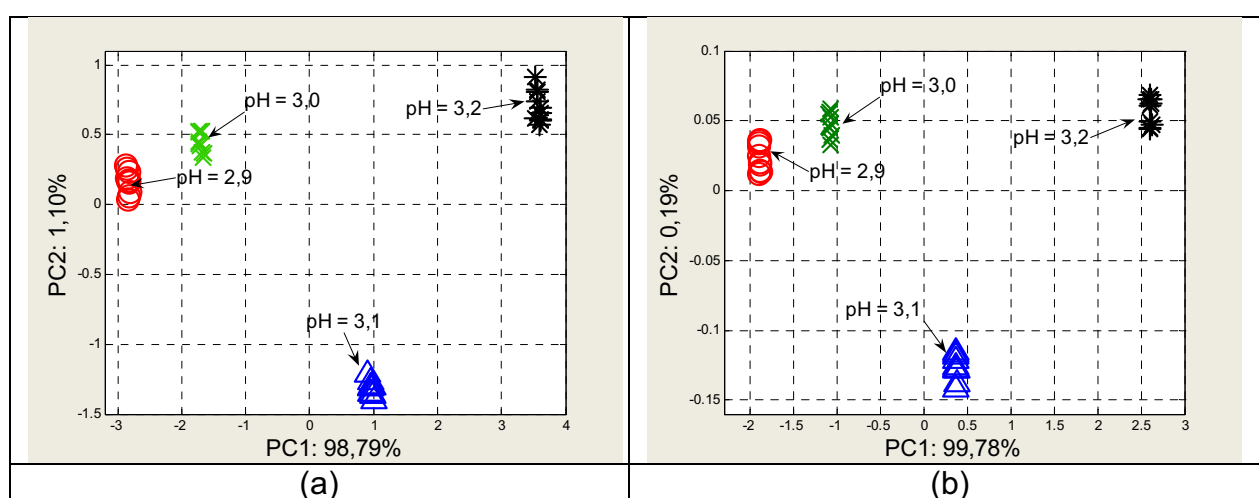


Figura 6.15. PCA variação de acidez em refrigerantes. (a) sensores de 1 a 7 (b) conjunto de sensores (3, 4 e 5).

6.4.4. PCA: variação de °Brix em refrigerantes

Na Figura 6.16(a) é mostrado a análise PCA obtida com o uso de todos os sensores, fixando-se a acidez $\text{pH} = 3,1$ e variando-se o °Brix do refrigerante Tubaina. Em relação a primeira componente as amostras com menor grau de °Brix ficam a esquerda no gráfico PCA, sendo esses resultados semelhantes aos mostrado na seção 6.1.4. Conforme discutido nas seções anteriores, se pode usar apenas quatro sensores, por exemplo: (2, 4, 5 e 6) mostrado na Figura 6.16(b), ou então, trocando o sensor 1 por 2 e 3 pelo 6, para que os gráficos PCA sejam muito semelhantes.

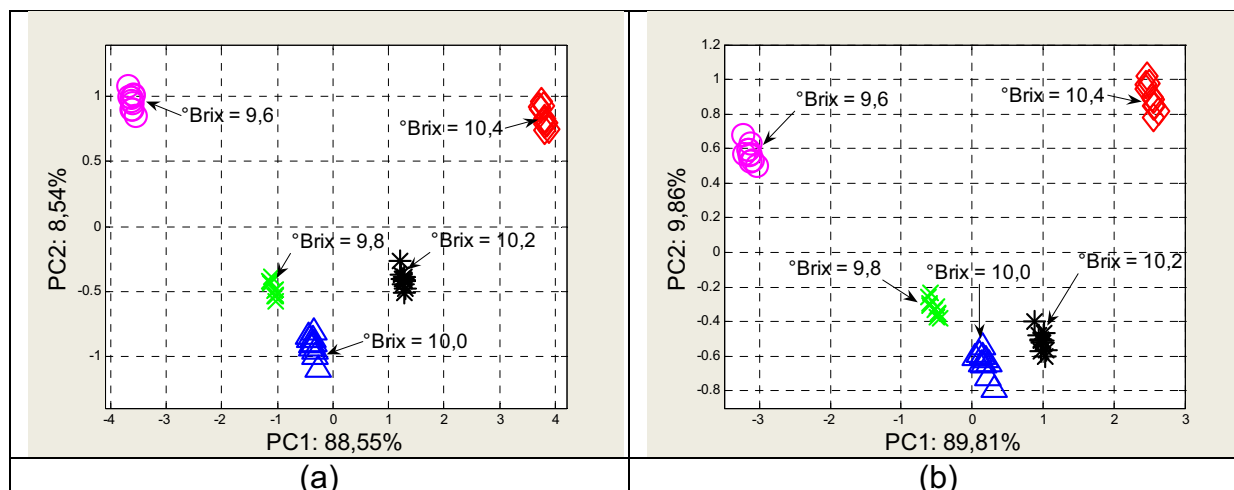


Figura 6.16. PCA variação do grau de °Brix em refrigerantes: (a) sensores de 1 a 7 e (b) conjunto de sensores (2, 4, 5 e 6).

6.4.5. Distinção entre refrigerantes com diferentes pHs e °Brix

Nesta seção são simultaneamente analisadas a variação de pH e o °Brix no refrigerante Tubaina. A Figura 6.17(a) mostra o gráfico PCA das medidas realizadas pela “língua eletrônica” com os tipos de refrigerante analisados nas seções 6.2.3 e 6.2.4. A figura mostra que as porcentagens de variância total para as duas primeiras componentes principais são aproximadamente 92%. Então, pode-se observar que o conjunto de sensores foi capaz de separar os refrigerantes em relação a variação do pH e do °Brix, de forma independente. Para manter a condição de que se deve ter pelo menos 95% para a variância foi colocado, apenas ilustrativo, a terceira componente principal (PC3), conforme é mostrado na Figura 6.17(b)

No gráfico PCA da Figura 6.17(a) em relação a primeira componente principal o grupo de valores do refrigerantes com variação do °Brix ficam localizados a esquerda numa ordem decrescente do °Brix enquanto que para o refrigerante com variação de acidez ficam a direita, em uma ordem decrescente da acidez. Para a segunda componente principal PC2, houve separação numa ordem crescente tanto para variação da acidez como para variação do °Brix

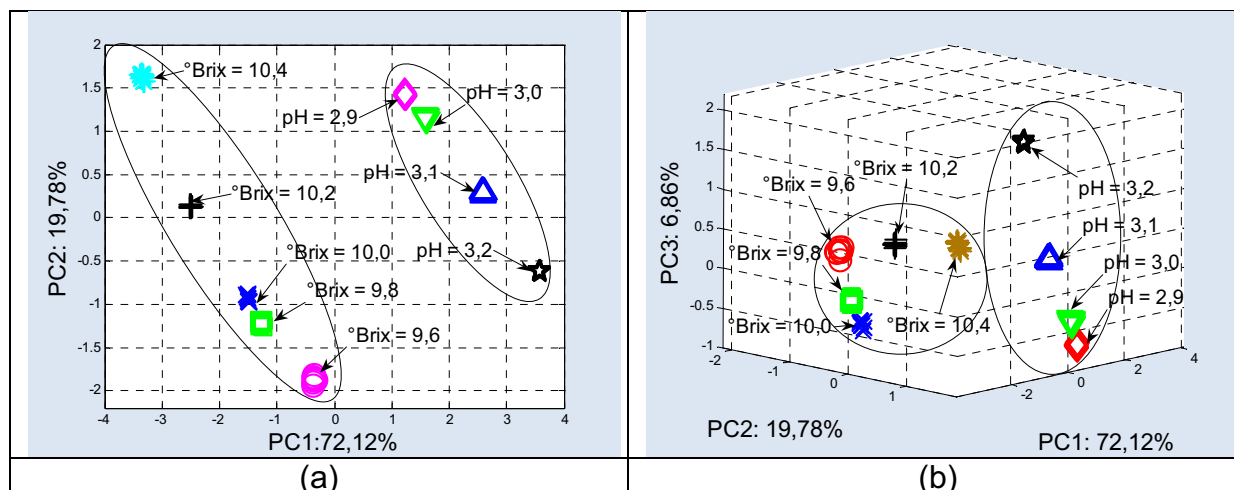


Figura 6.17. PCA para variação do grau de °Brix e acidez dos refrigerantes, sensores de 1 a 7: (a) duas dimensões (b) três dimensões.

A Figura 6.18 mostra o gráfico PCA das análises dos sensores das medidas realizadas pela “língua eletrônica” com os tipos de refrigerante analisados da Figura 6.17(a). Na discussão realizada na introdução desse capítulo, a respeito da nova maneira de organizar os dados para ampliar o poder de análise da técnica PCA para a seleção de sensores, na distinção dos nove tipos de refrigerantes o melhor seria usar todos os sensores, houve uma separação nos sensores tanto para PC1 como para PC2.

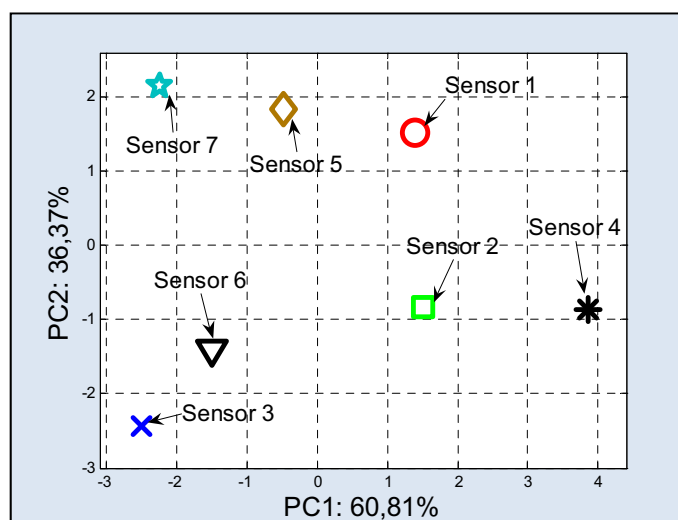


Figura 6.18. PCA para seleção de sensores da análise feita na Figura 6.17(a).

6.5. CONCLUSÃO

A maneira tradicional de se fazer a análise das componentes principais foi modificada permitindo aprimorar o poder de análise do método. Foi demonstrado que o tratamento dos dados coletados em um experimento e a constituição de matrizes mais apropriadas permitiu selecionar os sensores mais adequados para se analisar a variação de um analito em uma solução. Até o momento o procedimento da escolha de sensores é baseado no bom senso da escolha de um sensor e em métodos de tentativa e erro.

Nesse trabalho, essa nova perspectiva de aplicação do método foi aplicada a medidas de capacitância feitas com um analisador de impedância e com o aparelho denominado "*língua eletrônica*", onde foi possível reduzir o número de sensores utilizados, retirando-se aqueles sensores que apresentavam medidas redundantes, os quais foram eliminados sem prejuízo da informação. Também através da comparação dos resultados obtidos para o Solartron e para a Língua foi possível verificar a confiabilidade do método.

7. CONCLUSÕES FINAIS

A primeira parte do trabalho consistiu na preparação de filmes ultrafinos usando diferentes técnicas experimentais. A ftalocianina tetrassulfonada de cobre, a quitosana e o polipirrol são materiais muito promissores para a fabricação de filmes automontados, pois podem ser depositados com uma taxa de deposição elevada. Os filmes de ftalocianinas de zinco e de níquel foram depositados pela evaporação a vácuo e apresentaram um crescimento praticamente linear em função da espessura dos filmes depositados. O filme de lignina, crescido pelo método de Langmuir-Blodgett os resultados mostraram que o crescimento do filme ocorre de forma linear, isto é, a monocamada depositada a mesma quantidade de material é transferida. Posteriormente filmes acima mencionados foram depositados, nas mesmas condições experimentais, sobre os eletrodos interdigitados para formar seis sensores capacitivos com filmes. Estes sensores e um sensor sem filme sobre os eletrodos interdigitados foram usados para compor uma “*língua eletrônica*”

Os resultados de medidas de impedância utilizando o analisador de impedância Solartron indicaram que há grande reprodutibilidade das medidas desde que os sensores sejam mergulhados no líquido 20 minutos antes das medidas serem iniciadas. Os resultados da capacitância em função da frequência mostraram a possibilidade da identificação de diferentes líquidos, pois houve variações características da capacitância dos sensores tanto para água Milli-Q como no refrigerante Tubalina. Nessas medidas foram variadas a concentração de ácido ortofosfórico (variação de pH) e de sacarose.

Os sete sensores foram utilizados para compor a “*língua eletrônica*” e a análise dos resultados de capacitância, para a frequência de 1 kHz, foi realizada utilizando-se o método estatístico de componentes principais. Foram analisadas

amostras de água e do refrigerante Tubaína para as quais foram variados o valor de pH e o teor de sacarose.

Usando a matriz transposta de dados experimentais de capacitância para cada líquido foi possível avaliar a importância de cada sensor quando a concentração dos analitos em amostras de água e refrigerante. Este método permitiu reduzir o número de sensores utilizados para cada tipo de líquido sem prejuízo para obter a informação desejada, retirando-se os sensores que apresentam dados redundantes. Ao invés de se utilizar os sete sensores, apenas três ou quatro sensores foram suficientes para se obter com a “*língua eletrônica*” a mesma distinção da acidez e da sacarose em água Milli-Q. Um número semelhante de sensores também foi utilizado para as medidas do refrigerante Tubaína. Saliente-se que através do gráfico PCA dos sensores pode-se, de um conjunto de sensores, selecionar sem nenhuma dificuldade quais os sensores são relevantes para obter a mesma informação sobre os líquidos.

7.1. PERSPECTIVAS FUTURAS

A principal contribuição desta tese foi o método para classificar sensores o qual certamente terá de ser explorado no futuro. Acreditamos que o método possa ser utilizado para reduzir o número de sensores necessários numa “*língua eletrônica*” para se avaliar, por exemplo, um analito específico numa determinada solução. Este fato é de grande importância para a obtenção de “*línguas eletrônicas*” mais eficazes, isto é, com um número mínimo de sensores. Vislumbra-se que o método através dos “*scores*” no gráfico deva permitir uma avaliação quantificada da importância de um sensor (num conjunto de sensores), isto é, o quanto ele contribui para cada componente principal.

Acreditamos também que o método possa ser utilizado para a substituição de sensor danificado numa língua eletrônica que vinha sendo utilizada para um determinado fim. Espera-se que o novo sensor a ser utilizado tenha os mesmos “scores” do sensor que se está substituindo.

Além disso, a continuidade do estudo de refrigerantes com a “língua eletrônica” visando o seu aperfeiçoamento para poder torná-la uma ferramenta prática na avaliação da qualidade de refrigerantes. A maior aplicação seria o controle de qualidade de produção de refrigerantes nas empresas que produzem as bebidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] BERTO, D. Refrigerantes: pura efervescência em ascensão desenfreada. **Engarrafador Moderno**, São Bernardo do Campo, v.11, n.91, p.38-42, novembro, 2001.
- [2] DE MARTINO, D. B.; Fabricantes de refrigerantes regionais criam associação independente. **Engarrafador Moderno**, v.10, n.80, p.10-12, outubro, 2000.
- [3] ABIR - Associação Brasileira das Indústrias de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas. Disponível em: <http://www.abir.org.br>. Acesso em: 07 jul. 2007.
- [4] MATTOSO, L. H. C. Desenvolvimento de sensores poliméricos para aplicações na agroindústria e meio ambiente. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – **EMBRAPA**. 33 p. 2001.
- [5] RIUL Jr, A. A Ciência imitando o corpo humano. **Revista Physicae**, n. 3, p. 37-43, 2003.
- [6] FERREIRA, M. et al. High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex. **Analytical Chemistry**, v.75, p.953-955, Janeiro, 2003.
- [7] BORATO, C.E. et al. Exploiting the Versatility of Taste Sensors Based on Impedance Spectroscopy. **Instrumentation Science and Technology**, v.32, p.21-30, dezembro, 2004.
- [8] BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Decreto nº 3510, de 16 de junho de 2000. Altera dispositivos do regulamento aprovado pelo decreto no 2.314, de 4 de setembro de 1997, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 19 de jun. 2000.
- [9] BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Resolução nº 104, de 14 de maio de 1999. Aprova regulamento técnico sobre aditivos aromatizantes/aromas. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 17 de maio 1999.
- [10] HUTCHINSON, R; MCCARTHY, W. Water treatment In: MITCHELL, A J. **Formulation and Production of Carbonated Soft Drinks**. 1.ed. Blackie and Son, chap.3, 1990. p.16-36.
- [11] MITCHELL, A J. **Formulation and Production of Carbonated Soft Drinks**. Blackie and Son Ltd, 361p, 1990.

-
- [12] VARNAM, A H.; SUTHERLAND, J. P. **Beverages: Technology, Chemistry and Microbiology**. Chapman & Hall, 453p, 1994.
- [13] TAYLOR, B. Acids, colours, preservatives and other additives In: MITCHELL, A J. **Formulation and Production of Carbonated Sof Drinks**. 1.ed. Blackie and Son, chap.7: p.90-107, 1990.
- [14] GAVA, A. J. Os diabéticos e as bebidas de baixa caloria e o açúcar: o que fazer?: Ponto de vista do fabricante de refrigerantes. **Alimentação**, n.83, p.10-14, maio/ago. 1986.
- [15] CAMPOS, A. M. **Efeito de adoçantes e edulcorantes na formulação de geléias de fruta com pectina amidada**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.
- [16] BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução à química de alimentos**. Varela, 223p, 1989.
- [17] TOCCHIMI, R. P.; NISIDA, A. L. A. C.; **Industrialização de Refrigerantes, Ital/Fruthotec**, Manual, 50p,1995.
- [18] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução n. 389, de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de Aditivos Alimentares, estabelecendo, suas Funções e seus Limites Máximos para a Categoria de Alimentos 16: Bebidas – Subcategoria 16.2.2 – Bebidas Não Alcoólicas Gaseificadas e Não Gaseificadas. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/aditivos.htm>> Acesso: em 21 mai. 2008.
- [19] KEMPA A.; DOBROWOLSKI J. Palladium Phthalocyanine and Its Polymorphic Forms, **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie**. v.66, p.2553-2555, maio, 1988.
- [20] BARF, T. et al. Monolayer behavior of a rare-earth bisphthalocyanine derivative and determination of its molecular orientation in an LB film, **Supramolecular Science**, v.5, p.583-586, outubro, 1998.
- [21] LEZNOFF, C.C.; LEVER, A.B.P. **Phthalocyanines: Properties and Applications**, Edited by, Wiley-VCH, New York, v.1, 1989.
- [22] NYOKONG, T.; ISAGO, H. The renaissance in optical spectroscopy of phthalocyanines and other tetraazaporphyrins.**Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v.8, p.1083-1090, 2004.
- [23] GAFFO, L. et al. Atomic Force Microscopy and Micro-Raman Imaging of Mixed Langmuir–Blodgett Films of Ytterbium Bisphthalocyanine and Stearic Acid. **Langmuir**, v.18, p.3561-3566, abril, 2002.
- [24] ZUCOLOTTO V. et al. Unusual Interactions Binding Iron Tetrasulfonated Phthalocyanine and Poly(allylamine hydrochloride) in Layer-by-Layer Films , **Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p.3733-3737, março, 2003.

-
- [25] GAFFO, L. et al. Vibrational spectra and surface-enhanced resonance Raman scattering of palladium phthalocyanine evaporated films, **Journal of Ramans Spectroscopy**, v.33, p.833-837, julho, 2002.
- [26] TREACHER, K.E. et al. Solvent cast films derived from amphiphilic phthalocyanines: an alternative to the Langmuir- lodgett technique for the preparation of ordered multilayer films, **Chemical Communications**, p.73-75, Janeiro, 1996.
- [27] DINI, D.; HANACK, M. Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples. **Journal of porphyrins and Phthalocyanines**, Tubingen, Germany, v.8, p.915-933, 2004.
- [28] LEVER A.B.P. et al. Recent studies in phthalocyanine chemistry, **Pure & Appl. Chem.** V.58, p.1467-1476, 1986.
- [29] SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins, Ocurrence, Formation, Structure and Reactions**, John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [30] GANDINI, A. et al. Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin, **edited by Thomas.Q. Hu**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [31] CONSTANTINO, C.J.L. **Filmes de Langmuir e Langmuir Blodgett(LB) de Ligninas**. 1999. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 1999.
- [32] CIOBANU, C. et al. Properties of lignin–polyurethane films prepared by casting method. **Industrial Crops and Products**, v.20, p.231-241, Setembro, 2004.
- [33] GUNDERSEN, S. A.; SAETHER, O.; SJOBLOM, J. Salt effects on liginosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy. **Colloids and Surfaces**, v.186, v.141-153, agosto, 2001.
- [34] NORGREN, M. et al. Smooth model surfaces from lignin derivatives. Preparation and characterization. **Langmuir**, v.22, p.1209-1214. Janeiro, 2006
- [35] CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitosana: A fibra do futuro**, 2.ed. cap.3, Padetec, 2004.
- [36] RIUL Jr., A. et al. Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of Sensors Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer. **Langmuir**, v.18, p.239-245, agosto, 2002.
- [37] DOS SANTOS JR, D.S. et al. A layer-by-layer film of chitosan in a taste sensor application. **Macromolecular Bioscience**, v.3, p.591-595, outubro, 2003.

-
- [38] SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J.R. **Conjugated Polymers: Processing and Applications**. Handbook of Conducting Polymers. 3ª Edição: CRC Press, USA, 656f, 2007.
- [39] MARINAKOS, S. M. et al. Encapsulation, permeability, and cellular uptake characteristics of hollow nanometer-sized conductive polymer capsules. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, p.8872-8876, setembro, 2001.
- [40] IGNATOVA, M. et al. Immobilization of silver in polypyrrole/polyanion composite coatings: preparation, characterization and antibacterial activity. **Langmuir**, v.21, p.8971-8970, outubro, 2003.
- [41] ZENG, K. et al. Amperometric Detection of Histamine with a Methylamine Dehydrogenase Polypyrrole-Based Sensor. *Anal. Chem*, v.72, p.2211-2215, maio, 2000.
- [42] WU, J.; MULLETT, W. M.; PAWLISZYN, J. Electrochemically controlled solid-phase microextraction based on conductive polypyrrole films. **J. Anal. Chem**, v.74, p.4855-4859. setembro, 2002.
- [43] ZHENG, S. et al. Self-assembly and Characterization of Polypyrrole and Polyallylamine Multilayer Films and Hollow Shells. **Chemistry of Materials**, v.16, p.3677-3681, agosto, 2004.
- [44] DECHER, G. **Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites**. *Science*, v. 277, nº 5330, p. 1232-1237, 1997.
- [45] PATERNO, L.G; MATTOSO, L.H.C; OLIVEIRA JR, O.N. Ultrathin polymer films produced by the self-assembly technique: Preparation, properties and applications. **Química Nova**, v.24, p.228-235, março-abril, 2001.
- [46] PATERNO. L. G.; MATTOSO, L. H. C. Effect of pH on the preparation of self-assembled films of poly(*o*-ethoxyaniline) and sulfonated lignin, v.42, p.5239-5245, **Polymer**, Junho, 2001.
- [47] DURAN, N.; MATTOSO, L.H.C.; MORAIS, P.C. “**Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação**”, ArtLiber, 208p, 2006.
- [48] RIUL JR, A. et al. An artificial taste sensor based on conducting polymers. *Biosensors and Bioelectronics*, v.18, p.1365-1369, outubro, 2003.
- [49] CONSTANTINE, C. A. et al. Layer-by-layer self-assembled chitosan/poly(thiophene - 3-acetic acid) and organophosphorus hydrolase multilayers. **Journal of American Chemical Society**, V.125, p.:1805-1809, maio, 2003
- [50] PATERNO. L. et al. Self-assembled films of poly(*o*-ethoxyaniline) complexed with sulfonated lignin, **Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces**, v.23, p.257-262, **Polymer**, Fevereiro, 2002.

-
- [51] WANG, Y. et al. Self-assembled multilayer films based on a Keggin-type polyoxometalate and polyaniline, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.264, p. 176-183, agosto, 2003.
- [52] PHADTARE, S. et al. Invertase-Lipid Biocomposite Films: Preparation, Characterization, and Enzymatic Activity. **Biotechnology Progress**, v.20, p.156-161, jan-fev, 2004.
- [53] FERREIRA, M. et al. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. **Biosensors and Bioelectronics**, v.19, p.1611-1615, junho, 2004.
- [54] DAS S.; PAL A. J. Layer-by-layer self-assembling of a low molecular weight organic material by different electrostatic adsorption processes. **Langmuir**, v.18, p.458-461, janeiro, 2002.
- [55] SASAKI, T. et al. Layer-by-layer Assembly of titania Nanosheet/polycation coposite films. **Chemistry of Materials**, v.13, p. 4661-4667, novembro, 2001
- [56] FERREIRA, M. et al. Layer-by-Layer Hybrid Films of Polyaniline and Vanadium Oxide. **Synthetic Metals**, v. 137, p. 969-970, abril, 2003.
- [57] FERREIRA, M. et al. Técnicas de caracterização para investigar interações no nível molecular em filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB). **Química Nova**, v.28, p.502-510, maio/junho, 2005.
- [58] RIUL Jr, A. et al. Wine classification by taste sensors made from ultra-thin films and using neural networks. **Sensor and Actuators B**, v.98, issue1, p.77-82, março, 2004.
- [59] FERREIRA, M. et al. High-performance taste sensor made from Langmuir-Blodgett films of conducting polymers and a ruthenium complex. **Anal. Chem.**, v. 75, n.4, p.953-955, fevereiro, 2003.
- [60] PETTY, M.C. **Langmuir-Blodgett films an introduction**, 1º edição: Cambridge University Press, 246f, 1996.
- [61] MATTOX, D.M. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. Noyes Publications, 1998.
- [62] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A., **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Edição, Porto Alegre: **Bookman**, p.836, 2002.
- [63] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.; MORRIL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, p.387, 1994.
- [64] Disponível no site <http://www.gamry.com/>. Acessado em 12/07/2008.

[65] LEGIN, A. et al. Evaluation of Italian wine by the electronic tongue: recognition, quantitative analysis and correlation with human sensory perception. **Anal Chim Acta**, v.484, p.33-44, maio, 2003.

[66] ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e técnicas**: Chemkeys, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de química, Campinas, março, 2003, Disponível em: <http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/vcet_14/extras/voltametria-vf.pdf>. Acesso em 28 maio 2008.

[67] SODERSTROM, C.; WINQUIST, F.; KRANTZ-RULCKER, C. Recognition of six microbial species with an electronic tongue. **Sensor Actuat B: Chem**, v.89 (3), p.248-255, abril, 2003.

[68] HOLMIN, S. et al. Compression of electronic tongue data based on voltammetry a comparative study. **Sensos and Actuators B**, v.76, p.455-464, junho, 2001.

[69] RIUL Jr, A. et al. **Sensor à base de plásticos condutores e lipídios para avaliação de paladar de bebidas** (Língua Eletrônica), patente nacional (PI 0103502-9), depositada fev. 2001, concessão fev. 2002 no INPI.

[70] VENÂNCIO, E. C. et al. **Sensor para análise de misturas por seletividade global e seu uso em sistema sensorial**, patente nacional (PI 02 00 409-7) depositada jan. 2002, exame fev. 2002 no INPI.

[71] MATTOSO, L. H. C. et al. **Sensor for analysis of mixtures by global selectivity and its use in sensor system**, patente internacional (WO 02/066970 A1), depositada dezembro 2002.

[72] TOKO, K. et al. Detection of taste substances using impedance change in lipid/polymer membranes. **Sensors and Materials**, v.9, p.321-329, 1997.

[73] BORATO, C.E. **Estudos de filmes poliméricos ultrafinos de polianilinas para aplicações em sensores**. Dissertação (mestrado, Ciência e Engenharia de Materiais), IFSC/USP, 2003.

[74] PALADAR falso, mas apurado, dezembro, 2001. Disponível em: <http://www2.correioweb.com.br/cw/2001-12-29/mat_26487.htm> Acesso em: 15 fevereiro 2006.

[75] DEISINGH, A. K.; STONE, D. C.; THOMPSON, M. Applications of electronic noses and tongues in food analysis. **International Journal of Food Science & Technology**, v.39, n. 6, p.587-604, Junho, 2004.

[76] ROBERTSSON, L.; WIDE, P. Analyzing bacteriological growth using wavelet transform. Instrumentation and Measurement Technology Conference, **Proceedings of the 21 st IEEE**, v. 2, p. 854-859, maio, 2004.

[77] LINDQUIST, M.; WIDE, P. Virtual water quality tests with an electronic tongue. **IEEE Instrumentation and Measurement**. p.1320-1324, maio, 2001.

-
- [78] KATAOKA, M. et al. Evaluation of bottled nutritive drinks using a taste sensor. **International Journal of Pharmaceutics**, v.279, p.107-114, 2004.
- [79] WINQUIST, F.; LUNDSTROM, I.; WIDE, P. The combination of an electronic tongue and an electronic nose. **Sensors and Actuators B**, Chemical, v.58, p.512-517, 1999.
- [80] SIM, M. Y. M. et al. Monitoring of milk quality with disposable taste sensor. **Sensors**, v.3, p.340-349, setembro, 2003.
- [81] COLE, M. et. al. Development of Smart Tongue Devices for Measurement of Liquid Properties. **IEEE Sensors Journal**, v.4, n.5, p.543-550, Outubro. 2004.
- [82] CONSTANTINO, C.J.L. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas**. 1995. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 1995.
- [83] HANMING, D. et al. Ultrathin films of tetrasulfonated copper phthalocyanine-capped titaniumoxide nanoparticles: Fabrication, characterization, and photovoltaic effect. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.290, p.166-171, outubro, 2005.
- [84] SANTOS, A. C. et al. Electroactive LbL films of metallic phthalocyanines and poly(0-methoxyaniline) for sensing. **Journal of solid state electrochemistry**, v.11 1505-1510, novembro, 2007.
- [85] CLAESSION, P.M.; NINHAM, B.W. pH-dependent interactions between adsorbed chitosan layers. **Langmuir**, v.8, p.1406-1412, fevereiro, 1992.
- [86] PEREIRA, A. A. et al. Lignin from sugar cane bagasse: extraction, fabrication of nanostructured films, and application. **Langmuir**, v.23, p.6652-6659, outubro, 2007.
- [87] GAFFO L. et al. Vibrational spectra and surface-enhanced resonance Raman scattering of palladium phthalocyanine evaporated films. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.33, 10, p.833-837, outubro, 2002.
- [88] ANTUNES P.A., CONSTANTINO C.J.L., AROCA R., DUFF J. Reflection absorption infrared spectra of thin solid films. Molecular orientation and film structure. **Applied Spectroscopy**, v.55, p.1341-1346, outubro, 2001.
- [89] Disponível no site <http://www.cenpra.gov.br/>. Acessado em 20/07/2008.
- [90] CABRAL, F.P.A. **Desenvolvimento de instrumentação para uso em “língua eletrônica”**. 2006. 100f. Tese (Doutorado Ciências: Física aplicada), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.
- [91] GIACOMETTI, J. A. et al. **Instrumento para uso em língua eletrônica**, patente nacional (PI 0700292-0 A) depositada jan. 2007 concessão agosto 2008 no INPI.
- [92] Manual operacional 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer. Solartron analytical, 2001.

[93] HOTELLING, H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. **Journal of Educational Psychology**, v24, p417-441 498-520, 1933.

[94] SHLENS, J. A Tutorial on Principal Component Analysis. **Institute for Nonlinear Science**, California – USA, versão 2, dezembro, 2005.

[95] Principal Components and Factor Analysis. Disponível em: <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>. Acesso em: 29 maio de 2008.

[96] MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: Uma abordagem aplicada. Editora UFMG, Belo Horizonte (MG), 2005.

[97] SYNYTSYA, A. et al. Conjugation of kojic acid with chitosan, **Carbohydrate Polymers**, v.72, p.21-31, abril, 2008.

[98] CONSTANTINO, C.J.L. **Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Ligninas**. 1995. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) - IFSC/USP, São Carlos, São Paulo, 1995.

[99] BANFI, S. et al. Zinc phthalocyanines-mediated photodynamic therapy induces cell death in adenocarcinoma cells, **Journal of Organo metallic Chemistry**, Varese, v.692, p.1269-1276, fevereiro, 2007.

[100] EL-NAHASS, M.M.; Abd-El-Rahman, K.F; Darwish, A.A.A. Fourier-transform infrared and UV–vis spectroscopies of nickel phthalocyanine thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v.92, p185–189, Julho, 2005.

[101] STUSSI, E. et al. Chemoresistive conducting polymer-based odour sensors: influence of thickness changes on their sensing properties. **Sensors and Actuators B**, v.43, p.180-185, setembro, 1997.

[102] TAYLOR, D.M.; MACDONALD, A.G. AC Admittance of the Metal/Insulator/electrolyte Interface. **Journal of Physics D-applied Physics**, v. 20, p.1277-1283, outubro, 1987.

[103] EZAKI, S.; KUNIHIRO, H. Detection of mutual interaction between taste substances by impedance measurements of lipid/polymer membranes. **Sensors and Materials**, v.11, p.447-456, 1999.

[104] RIUL Jr, A. et al. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, v.132, issue2, p.109-116, janeiro, 2003.

[105] MINGOTI, S. A.; SILVA, A. F. Um exemplo de aplicação de técnicas de estatística multivariada na construção de índices de preços, **Nova Economia**, Economics Department, Universidade Federal de Minas Gerais (Brazil), v. 7, p. 203-212, dezembro, 1977.

APÊNDICE

APÊNDICE A - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

A.1. Definições

Suponha que dispomos de uma amostra aleatória de tamanho p , onde, para cada elemento da amostra, tenha se observado os valores de n medidas aleatórias, temos p vetores aleatórios independentes,

$$X_1 = \begin{bmatrix} X_{11} \\ X_{21} \\ \vdots \\ X_{n1} \end{bmatrix}, X_2 = \begin{bmatrix} X_{12} \\ X_{22} \\ \vdots \\ X_{n2} \end{bmatrix}, \dots, X_p = \begin{bmatrix} X_{1p} \\ X_{2p} \\ \vdots \\ X_{np} \end{bmatrix}.$$

Assim, tem-se uma matriz de dados X $n \times p$ que é formada por n medidas diferentes de p

$$\text{variáveis, } X_{n \times p} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \vdots & X_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{bmatrix}.$$

Algebricamente, componentes principais são combinações lineares particulares das “ p ” variáveis aleatórias X_1, X_2, \dots, X_p . Geometricamente, essas combinações lineares representam a relação de um novo sistema de coordenadas obtido por deslocamento e rotação do sistema original com X_1, X_2, \dots, X_p como eixos. Os novos eixos representam as direções com variabilidade máxima e fornecem uma descrição mais simples e mais parcimoniosa da estrutura de covariância. Isto é, transformar um conjunto de variáveis X_1, X_2, \dots, X_p , que apresente uma estrutura de

interdependência, em um conjunto de variáveis Y_1, Y_2, \dots, Y_p , não correlacionadas e suas variâncias ordenadas para que seja possível comparar os tratamentos usando apenas as que apresentam a maior variância, tal que:

$$a) Y_i = e_{i1}X_1 + e_{i2}X_2 + \dots + e_{ip}X_p = \sum_{j=1}^p e_{ij}X_j \quad [1]$$

$$\text{com } i = 1, 2, \dots, p \text{ e } \|e_i\| = (e_{i1}^2 + e_{i2}^2 + \dots + e_{ip}^2)^{\frac{1}{2}} = 1$$

$$b) \text{Var}(Y_1) \geq \text{Var}(Y_2) \geq \dots \geq \text{Var}(Y_p) \quad [2]$$

$$c) \text{Cov}(Y_i Y_j) = 0 \text{ para } i \neq j \quad [3]$$

$$d) \sum_{i=1}^p \text{Var}(Y_i) = \sum_{i=1}^p \text{Var}(X_i) \quad [4]$$

O vetor de médias μ será denotado pelo vetor de médias amostrais \bar{X}

$$\text{definido por: } \mu = \bar{X} = \begin{bmatrix} \bar{X}_1 \\ \bar{X}_2 \\ \vdots \\ \bar{X}_p \end{bmatrix} \text{ com } \bar{X}_j = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ij}}{n} \text{ para } j=1, 2, \dots, p.$$

A variância é uma medida do espalhamento dos dados em torno do centro ou da média e sua raiz quadrada é o desvio padrão.

A matriz de covariância $S_{n \times n}$ de X é definida por:

$$S_{n \times n} = \text{Cov}(X) = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \dots & S_{1p} \\ S_{21} & S_{22} & \vdots & S_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ S_{p1} & S_{p2} & \dots & S_{pp} \end{bmatrix}, \text{ Sendo } S_{ij} = S_{ji}, j \neq i \text{ e } S_{ii}, \text{ definidos por:}$$

$$S_{ii} = S_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ii} - \bar{X}_i)^2}{n-1}, \text{ que é a variância amostral da } i\text{-ésima variável,} \quad [5]$$

$$S_{ij} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - \bar{X}_i)(X_{ij} - \bar{X}_j)}{n-1}, \text{ que é a covariância amostral entre a } i\text{-ésima e } j\text{-ésima variáveis.} \quad [6]$$

ésima variáveis.

A matriz de covariância pode ser definida por: $S = \frac{1}{n-1} \text{*centerx*}' \text{*centerx}$,

sendo centerx a matriz com média zero.

A matriz de correlação apresenta o coeficiente de correlação entre pares de variáveis. O coeficiente de correlação mede a similaridade entre dois conjuntos de dados numéricos sobre uma escala absoluta de [-1,1]. É calculado através da divisão do valor de covariância pela raiz quadrada do produto dos desvios padrão dos conjuntos dos dados i e j.

$$\text{A matriz de correlação de } X \text{ é: } R_{n \times n} = \text{Corr}(X) = \begin{bmatrix} 1 & R_{12} & \dots & R_{1p} \\ R_{21} & 1 & \vdots & R_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ R_{p1} & R_{p2} & \dots & 1 \end{bmatrix},$$

Sendo $R_{ij} = \frac{S_{ij}}{\sqrt{S_{ii}S_{jj}}}$, que é o coeficiente de correlação amostral entre a i-ésima e j-

ésima variáveis.

Quando as variáveis são medidas em unidades muito diferentes entre si, é conveniente padronizar X_j ($j = 1, 2, \dots, p$).

Padronização com média zero:

$$Z_{ij} = X_{ij} - \bar{X}_j, \quad i=1,2,\dots,n \text{ e } j=1,2,\dots,p \quad [7]$$

Padronização com média zero e variância 1:

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij} - \bar{X}_j}{s(X_j)}, \quad i=1,2,\dots,n \text{ e } j=1,2,\dots,p \quad [8]$$

Padronização com variância 1:

$$Z_{ij} = \frac{X_{ij}}{s(X_j)}, \quad i=1,2,\dots,n \text{ e } j=1,2,\dots,p \quad [9]$$

$s(X_j)$ é o desvio padrão da variável X_j dado por: $s(X_j) = \sqrt{\text{Var}(X_j)}$

A.2. Obtenção das componentes

As componentes principais dependem da matriz de covariâncias (S) ou da matriz de correlação (R) dos dados originais.

A.2.1 A partir da matriz de covariância

As componentes principais obtidas a partir da matriz de covariância são influenciadas pelas variáveis de maior variância.

Para determinar as componentes principais a partir da matriz S, é dado o seguinte procedimento:

a) A solução é obtida resolvendo-se a equação característica da matriz, ou seja, $\det[S - \lambda I] = 0$, isto é, $|S - \lambda I| = 0$.

Se o posto S é igual a p, a equação $S - \lambda I = 0$ terá p raízes chamadas autovalores ou raízes características de S ou R.

Sejam $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_p$, a cada autovalor λ_i corresponde um autovetor ou vetor característico normalizado e_i , a partir da solução do sistema de equações $|S - \lambda I| e_i = 0$, sendo:

$$S_{p \times p} e_i = \lambda_i e_i, \text{ para todo } i=1,2,\dots,p, \text{ onde } e_i = \begin{bmatrix} e_{i1} \\ e_{i2} \\ \vdots \\ e_{ip} \end{bmatrix} \quad [10]$$

b) As Componentes Principais têm variâncias iguais aos autovalores, sendo as variâncias iguais à porcentagem de explicação retida por esses fatores [94].

A variância da componente Y_i é: $\text{Var}(Y_i) = e_i' S_{n \times n} e_i = \lambda_i$ e $\text{Cov}(Y_i, Y_j) = 0, i \neq j$.

Como os autovetores estão ordenados em ordem decrescentes, a primeira componente é a de maior variabilidade e a n -ésima é a menor.

A contribuição de cada componente principal Y_i é medida em termos de variância. Portanto o quociente (expresso em porcentagem) é dado por:

$$\frac{\text{Var}(Y_i)}{\sum_{i=1}^p \text{Var}(X_i)} \cdot 100 = \frac{(\lambda_i)}{\text{traço}(S)} \cdot 100 = \frac{(\lambda_i)}{\sum_{i=1}^p (\lambda_i)} \cdot 100 \quad [11]$$

O “*screen plot*” é um teste no qual os autovalores são mostrados em um gráfico simples em termos de seus valores, segundo uma ordem de grandeza. A quantidade k , ($k < p$) de Componentes Principais mantida no sistema que conjuntamente representem uma porcentagem γ da variância total, onde γ é um valor pré-determinado pelo pesquisador. Portanto na prática, busca-se o valor de k tal que $\gamma \geq 90\%$:

$$\frac{\sum_{i=1}^k \lambda_i}{\sum_{j=1}^p \lambda_j} = \gamma \quad [12]$$

Devemos calcular para cada indivíduo os seus valores (escores) para cada componente principal que será utilizada na análise. Isso equivale a substituir a

matriz dos dados originais X pela matriz Z_{ij} de média zero (Equação 7). Tomando-se os elementos do vetor e_i normalizado, como o coeficiente de Y_i , tem-se que a i -ésima componente principal é dada por:

$$Y_i = e_{i1}Z_1 + e_{i2}Z_2 + \dots + e_{ip}Z_p, \quad i=1,2,\dots,p. \quad \text{ou seja } Y_{ij} = Y_{pj} = (e_{pp}^T * Z_{jp}^T)^T. \quad [13]$$

A interpretação de cada componente principal é feita verificando-se o grau de importância ou influência que cada variável X_j , $j=1,2,\dots,p$ possui sobre a componente. Essa importância é dada pela correlação entre cada X_j e a componente Y_i que está sendo interpretada.

$$\text{Corr}(X_j, Y_i) = r_{X_j, Y_i} = e_{ij} \sqrt{\frac{\lambda_i}{S_{jj}}} \quad [14]$$

Analisar através de gráfico de dispersão dos escores das k componentes escolhidas.

A.2.2. A partir da matriz de correlação

Nos casos em que existe uma discrepância muito acentuada entre as variâncias das variáveis. A discrepância é muitas vezes causada pela diferença das unidades de medidas das variáveis. Esse problema pode ser amenizado se uma transformação for efetuada nos dados originais, de modo a equilibrar os valores das variâncias. A transformação mais comum é aquela em que cada variável é padronizada pela sua média e desvio padrão (Equação 8), sendo a técnica de componentes principais aplicada à matriz de covariância das variáveis padronizadas ou através da matriz de correlação das variáveis originais [95].

Para determinar as componentes principais a partir da matriz R , é dado o seguinte procedimento:

Encontrar os autovalores ($\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_p$) e autovetores normalizados (e_1, e_2, \dots, e_p) da matriz correlação de X ou matriz covariância de Z matriz média zero e variância um (equação 8), sendo que $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p = p$.

As Componentes Principais têm variâncias iguais aos autovalores e a contribuição de cada componente principal Y_i é medida em termos de variância. Portanto o quociente (expresso em porcentagem) é dado por:

$$\frac{\text{Var}(Y_i)}{\sum_{i=1}^p \text{Var}(Z_i)} \cdot 100 = \frac{(\lambda_i)}{\text{traço}(R)} \cdot 100 = \frac{(\lambda_i)}{\sum_{i=1}^p (\lambda_i)} \cdot 100 = \frac{(\lambda_i)}{p} \cdot 100 \quad [15]$$

Devemos calcular para cada indivíduo os seus valores (escores) para cada componente principal que será utilizada na análise. Isso equivale a substituir a matriz dos dados originais X pela matriz Z_{ij} (Equação 8), tem-se que a i-ésima componente principal é dada pela Equação 13.

A quantidade k, ($k < p$) de Componentes Principais mantida no sistema, pode utilizar o mesmo critério da matriz covariância, em geral, quando são extraídas da matriz correlação, necessita-se de um número maior de componentes para se alcançar o valor de γ (Equação 12) [95].

A interpretação de cada componente principal é feita verificando-se o grau de importância ou influência que cada variável X_j , $j=1,2,\dots,p$ possui sobre a componente. Essa importância é dada pela correlação entre cada X_j e a componente Y_i que está sendo interpretada [95].

$$\text{Corr}(X_j, Y_i) = r_{X_j, Y_i} = e_{ij} \sqrt{\lambda_i} \quad [16]$$

Analisar através de gráfico de dispersão dos escores das k componentes escolhidas.

APÊNDICE B – TABELAS E ANÁLISES DE MEDIDAS DE CAPACITÂNCIA – CAPÍTULO 6

B.1. Tabela de autovalores e autovetores para variação de pH e sacarose em água Milli-Q

Tabela B.1. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.2(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
(a)			(b)		
2,9407	-0,5722	0,7948	2,9349	-0,5790	-0,4888
0,0591	-0,5776	-0,5657	0,0623	-0,5815	-0,3135
0,0002	-0,5823	-0,2198	0,0028	-0,5715	0,8141

Tabela B.2. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.4(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
(a)			(b)		
3,538492	-0,4509	0,7917	3,379187	-0,4484	0,7257
0,445221	0,5020	0,4916	0,59918	0,5342	0,2394
0,015478	0,5161	0,3407	0,019664	0,5351	-0,1821
8,08E-04	0,5275	-0,1243	1,97E-03	0,4768	0,6188

B.2. Análise PCA para identificação de acidez e °Brix em refrigerantes

Na seção 6.3.1 as duas componentes principais explicam quase 100% da variância total tanto para diferenciação de pHs quanto para sensores. Para a 1ª componente todas as variáveis são importantes neste índice, de acordo com os valores dos respectivos coeficientes na combinação linear. Na Figura 6.5(a), tem-se o pH = 3,2 como variável de menor média e o pH = 2,9 como a variável de maior média (ver Tabela 6.5). Aumentando-se a acidez aumenta-se o valor numérico da componente. É o sensor 4 a variável de maior média e o sensor 6 a variável de menor média amostral (ver Tabela 6.5). Isso na Figura 6.5(b).

Em relação a 2ª componente tem-se: Na Figura 6.5(a) uma comparação entre os sensores, 1, 4, 5, 6 e os sensores 2, 3 e 7 e na Figura 6.5(b) é uma

comparação entre o índice de pH = 2,9 e pH = 3,0 com um índice referente a pH = 3,1 e pH = 3,2, sendo dominada pela variável pH = 3,2 (ver segundo autovetor Tabela 6.6).

Tabela B.3. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.6(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
2,9532	-0,5817	-0,1212	2,9395	-0,5803	-0,4071
0,0466	-0,5764	-0,6363	0,060173	-0,5804	-0,4009
0,0002	-0,5740	0,7618	3,72E-04	-0,5713	0,8207

Na seção 6.3.2 as duas componentes principais explicam quase 99% da variância total para diferenciação de °Brix e para a comparação de sensores quase 100%. Para a primeira componente, Figura 6.7(a), °Brix: 9,6 é a variável de maior média amostral, (ver Tabela 6.7) temos a comparação entre os sensores 1 e 2 com os demais (ver Tabela 6.8(a)), Em relação à Figura 6.7(b) todas as variáveis são importantes neste índice, o sensor 4 vem como a variável de maior média amostral, (ver Tabela 6.7).

Para a 2ª componente se observa na Figura 6.7(a) a comparação entre os sensores, 1, 3, 5 e os sensores 2, 4, 6, 7 e na Figura 6.7(b) a comparação entre os índices °Brix: 9,6 e 9,8 com os demais, (ver Tabela 6.8).

Tabela B.4. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.8(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
3,838447	-0,5024	0,4422	3,706547	-0,5159	0,1416
0,157859	-0,5089	-0,1402	0,281524	0,4759	-0,7495
0,003694	0,5024	-0,4422	0,011641	0,5138	0,2741
3,87E-30	0,4859	0,7676	2,88E-04	0,4933	0,5858

Na seção 6.3.3 as duas componentes principais explicam quase 100% da variância total tanto para diferenciação de pH quanto para a comparação de sensores. Para a Figura 6.9(a), o pH = 3,2 é a variável de menor média amostral e o pH = 2,9 é a variável de maior média amostral (ver Tabela B.5). O sensor 4 é variável de maior média e o sensor 5 é a variável de menor média amostral (ver Tabela B.5 e Figura 6.9(b)). Isso para a primeira componente onde todas as variáveis são importantes com exceção do sensor 2 que houve uma inversão nas medidas de capacitância nos pH = 2,9 e pH = 3,0.

Para a 2ª componente observa-se na Figura 6.9(a) a comparação entre os sensores, 1, 4, 6 e os sensores 2, 3, 5, 7 e na Figura 6.9(b) é uma comparação entre o índice de pH = 2,9 e pH = 3,0 com um índice referente a pH = 3,1 e pH = 3,2, sendo dominada pela variável pH = 3,2 (ver segundo autovetor da Tabela B.6).

Na Tabela B.6(a) temos que os quatro últimos autovalores são iguais a zero, logo, podemos eliminar quatro das variáveis. Eliminamos em primeiro as variáveis dos sensores 1, 2, 5 e 6 (Figura 6.10(a)) e também as variáveis dos sensores 2, 3, 5 e 7 (Figura 6.10(b)), isto é, trocando o 3 pelo 6 e 1 pelo 7, escolhidas em relação a (Figura 6.9(b)). Refazendo a análise, mas excluindo as variáveis dos sensores como pode ser observado na Figura 6.10, as duas componentes principais explicam quase 100% da variância total, sendo que a segunda componente contribui muito pouco. A primeira componente pode ser interpretada como um índice de desempenho global do sensor em relação à acidez do refrigerante, todas as três variáveis são importantes neste índice. A segunda componente da Figura 6.10(a) é uma comparação entre o sensor 4 e os sensores 3, 7 e na Figura 6.10(b) entre 1 e 4, 6. (Ver Tabela B.7).

Tabela B.5. Estatísticas descritivas capacitâncias em 10 kHz da Figura 5.9. Os valores da capacitância devem ser multiplicados por $10^{-8} F$.

Variável	n	1	2	3	4	5	6	7	Média
pH = 2,9	1	2,33	1,36	1,53	2,88	1,21	1,43	1,99	1,73
pH = 3,0	1	2,33	1,35	1,42	2,87	1,16	1,42	1,98	1,70
pH = 3,1	1	2,32	1,37	1,32	2,86	1,10	1,40	1,94	1,67
pH = 3,2	1	2,26	1,41	1,20	2,83	0,99	1,36	1,91	1,62
D. Padrão	4	0,034	0,026	0,141	0,022	0,095	0,031	0,037	
Média	4	2,310	1,373	1,368	2,860	1,115	1,403	1,955	

Tabela B.6. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.9(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
6,6934	-0,3706	-0,5307	3,9809	-0,4993	-0,6294
0,2615	0,3682	0,5465	0,0185	-0,5009	-0,2515
0,0451	-0,3732	0,5059	0,0006	-0,5010	0,1656
0	-0,3851	-0,0005	5,9E-5	-0,4897	0,7163
0	-0,3843	0,2013			
0	-0,3865	-0,0017			
0	-0,3774	0,3511			

Tabela B.7. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.10(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
2,941954	-0,5790	0,3819	2,946074	-0,5726	-0,8193
0,043925	-0,5744	-0,8181	0,050879	-0,5800	0,3789
0,014121	-0,5787	0,4299	0,003047	-0,5794	0,4303

Na seção 6.3.4 as duas componentes principais explicam próximo de 100% da variância total. De acordo com os valores numéricos dos respectivos coeficientes na combinação linear em relação as análises dos gráficos PCAs das Figuras 6.12(a), no primeiro autovetor da Tabela B9(a), revela que na componente principal PC1, houve uma comparação dos sensores 1 e 2 com os demais sensores, o °Brix: 9,6 e 10,4 são as variáveis de maior e menor média amostral e na Figura 6.12(b) todas as variáveis são importantes neste índice, de acordo com os valores dos respectivos coeficientes na combinação linear (ver Tabela B9(b)), os sensores 4 e 5 vem como variável de maior e menor média amostral (ver Tabela B8). Para a 2ª

componente se observa na Figura 6.12(a) a comparação entre os sensores 4, 6 e os demais e na Figura 6.12(b) a comparação entre o índice °Brix: 9,6 e 9,8 com os demais (ver Tabela B9).

Tabela B.8. Estatísticas descritivas capacitância em 10 kHz da Figura 5.10. Os valores da capacitância devem ser multiplicados por 10^{-8} F.

Variável	N	1	2	3	4	5	6	7	Média
°Brix: 9,6	1	2,37	2,24	1,80	2,97	1,49	1,86	1,98	2,10
°Brix: 9,8	1	2,35	2,22	1,80	2,97	1,49	1,86	1,98	2,10
°Brix: 10,0	1	2,33	2,18	1,80	2,97	1,49	1,87	1,99	2,09
°Brix: 10,2	1	2,31	2,15	1,81	2,97	1,50	1,88	2,00	2,09
°Brix: 10,4	1	2,29	2,09	1,82	2,98	1,51	1,89	2,01	2,08
D. Padrão	5	0,03	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
Média	5	2,33	2,17	1,81	2,97	1,50	1,87	1,99	

Tabela B.9. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.11(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
	(a)			(b)	
6,8546	-0,3769	0,4289	4,9863	-0,44625	0,71784
0,1230	-0,3790	0,1702	0,013553	-0,44767	0,21503
0,0171	0,3805	0,1740	8,9818e-5	-0,44782	-0,018448
0,0053	0,3798	-0,3002	5,8713e-6	-0,44744	-0,35409
0	0,3664	0,8036	1,018e-6	-0,44687	-0,55924
0	0,3815	-0,1256			
0	0,3814	0,0719			

Como os três últimos autovalores são iguais a zero Tabela B9(a), podemos utilizar quatro sensores. Vamos utilizar os sensores 1, 3, 4 e 5 Figura 6.13(a) e também os sensores 2, 4, 5 e 6 Figura 6.13(b) isto é, trocando o 1 por 2 e 3 pelo 6, escolhidas em relação a Figura 6.12(b), onde cada elipse corresponde os grupos de sensores semelhantes.

As duas componentes principais explicam quase 100% da variância total, na Figura 6.13(a) a primeira componente, é uma comparação entre o sensor 1 e os demais e a segunda componente é uma comparação entre os sensor 4 e os demais, na Figura 6.13(b) a primeira componente, é uma comparação entre os sensores: 2 e

6 com os demais e a segunda componente é uma comparação entre os sensor 6 com os demais. Isto ocorre devido aos sinais dos autovetores das matrizes de correlação (Ver Tabela B10).

Tabela B.10. Autovalores e dois primeiros autovetores das matrizes de correlação da Figura 6.12(a,b)

Autovalores	Autovetores		Autovalores	Autovetores	
(a)			(b)		
3,8782	-0,49971	0,50986	3,89382	-0,50329	-0,27528
0,11575	0,50655	0,12392	0,09634	0,502924	0,382554
0,00514	0,50368	-0,36625	0,00979	0,488227	-0,86353
0,000898	0,48991	0,76847	4,05E-05	0,505368	0,179388