

NAYARA PENONI

***CARACTERIZAÇÃO POTENCIOMÉTRICA SIMULTÂNEA EM FLUXO,
DE ESPÉCIES ANIÔNICAS, EMPREGANDO ANÁLISE DAS
COMPONENTES PRINCIPAIS E REDES NEURAS ARTIFICIAIS***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Magister Scientiae”.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2006**

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P416c
2006

Penoni, Nayara, 1982-

Caracterização potenciométrica simultânea em fluxo,
de espécies aniônicas, empregando análise das compo-
nentes principais e redes neurais artificiais / Nayara
Penoni. – Viçosa : UFV, 2006.
xiv, 84f. : il. ; 29cm.

Orientador: Efraim Lázaro Reis.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 74-84.

1. Potenciometria. 2. Eletrodos seletivos a íons.
3. Redes neurais (Computação). 4. Análise de
componentes principais. 5. Análise por injeção de fluxo.
6. Química analítica - Métodos estatísticos. I. Universidade
Federal de Viçosa. II. Título.

CDD 22.ed. 541.3724

NAYARA PENONI

***CARACTERIZAÇÃO POTENCIOMÉTRICA SIMULTÂNEA EM FLUXO,
DE ESPÉCIES ANIÔNICAS, EMPREGANDO ANÁLISE DAS
COMPONENTES PRINCIPAIS E REDES NEURAIS ARTIFICIAIS***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Magister Scientiae”.

Aprovada: 20 de fevereiro de 2006.

Prof. César Reis
(Conselheiro)

Prof^a. Maria Eliana L. R. de Queiroz
(Conselheira)

Prof. Paulo Henrique Fidêncio

Prof. Benjamin Gonçalves Milagres

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

“O grande segredo é saber quando e qual porta deve ser aberta. A vida não é rigorosa, ela propicia erros e acertos. Os erros podem ser transformados em acertos quando com eles se aprende. Não existe a segurança do acerto eterno. A vida é generosa, a cada sala que se vive, descobre-se tantas outras portas. E a vida enriquece quem se arrisca a abrir novas portas “.

(AUTOR DESCONHECIDO)

“É melhor tentar e falhar que se preocupar e ver a vida passar. É melhor tentar, ainda que em vão, que se sentar fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver”.

(MARTIN LUTHER KING)

OFEREÇO

A Ti, Meu Deus.

DEDICO

Aos meus queridos pais e avós.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter guiado meu caminho e pela oportunidade concedida.

Aos meus pais, por serem pessoas tão especiais e importantes em minha vida. Apoio, carinho, dedicação, força, confiança, sou imensamente grata.

Aos meus queridos avós Alcides, Elzira e Natália pelo total incentivo.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química pela oportunidade da realização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pela orientação.

Aos professores Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz, César Reis, Paulo Henrique Fidêncio e Benjamin Gonçalves Milagres pelos aconselhamentos.

Ao professor Antônio Augusto Neves pelos ensinamentos.

À professora Maria Edwiges da Silva Barreira pela amizade e apoio.

Ao Clausius Duque Gonçalves Reis e Francisco Martins Moreira pela participação.

À Marisa pelo auxílio constante.

À todos os amigos do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria e de todo o Departamento de Química pelo convívio agradável.

Ao Henrique pela colaboração durante todo o trabalho.

Às minhas amigas da República “As Abafadas”, Débora, Kamilla, Fernanda e Rita pelo companheirismo, amizade, “marafas” e alegrias.

A todos meus amigos que estiveram presentes em meus vários momentos, quero que compartilhem da minha alegria. Larissa e Gustavo obrigado por tudo.

Em especial, ao Alison por ter completado minha vida e por entender que a distância é essencial neste momento.

Enfim, a todos que de alguma forma colaboraram.

BIOGRAFIA

NAYARA PENONI, filha de Edwaldo dos Santos Penoni e Rita de Cássia Horácio Penoni, nasceu em Taiobeiras, Minas Gerais, em 24 de abril de 1982.

Iniciou o Curso de Licenciatura em Química em fevereiro de 2000 no Centro Universitário de Lavras – UNILAVRAS, diplomando-se ao final de 2003.

Durante este período, realizou várias atividades acadêmicas, participando inclusive da organização de vários congressos e eventos.

Participou efetivamente de congressos nacionais e regionais, com apresentação de trabalhos.

Realizou também neste período estágios em vários Departamentos da Universidade Federal de Lavras.

Foi aluna do Programa de Iniciação Científica e Prática Profissional (PICP) no UNILAVRAS, onde desenvolveu projeto de iniciação científica.

Ingressou no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, MG, em março de 2004. No tempo hábil de dois anos defendeu tese de Mestrado.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
INTRODUÇÃO.....	1
1. Introdução.....	2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Potenciometria.....	5
2.2. Eletrodos Seletivos a Íons (ISE).....	7
2.2.1. Constituição dos eletrodos seletivos a íons.....	10
2.3. Análise em Fluxo Contínuo.....	11
2.4. Métodos Quimiométricos.....	15
2.4.1. Análise das Componentes Principais (PCA).....	17
2.4.2. Redes Neurais Artificiais (RNAs).....	20
2.5. Ambiente MatLab.....	27
PARTE EXPERIMENTAL.....	30
3. Parte Experimental.....	31
3.1. Montagem do sistema.....	31
3.2. Desenvolvimento do programa.....	34
3.3. Preparo de soluções.....	35
3.3.1. Soluções para determinação de Brometo.....	35
3.3.2. Soluções para determinação de Iodeto.....	35
3.3.3. Soluções para determinação de Nitrato.....	36
3.3.4. Soluções para determinação de Nitrito.....	36

3.3.5. Soluções para determinação de Sulfeto.....	36
3.3.6. Soluções para determinação de Cianeto.....	37
3.3.7. Outras soluções.....	38
3.4. Coleta de amostras de água.....	38
3.5. Calibração dos eletrodos.....	39
3.6. Planejamento Experimental.....	41
3.7. Utilização da PCA para estudo não-supervisionado.....	43
3.8. Utilização de Redes Neurais Artificiais.....	44
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4. Resultados e Discussão.....	47
4.1. Avaliação da montagem do sistema e do desenvolvimento do programa.....	47
4.2. Calibração dos eletrodos.....	49
4.3. Comportamento das soluções pela Análise das Componentes Principais.....	56
4.4. Aplicação das Redes Neurais Artificiais.....	63
CONCLUSÕES.....	68
5. Conclusões.....	69
RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	71
6. Recomendações Futuras.....	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
7. Referências Bibliográficas.....	74

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1:</i> Diagrama de blocos de um sistema de injeção em fluxo.....	14
<i>Figura 2</i> Representação gráfica da somatória dos produtos dos vetores “escores” e “pêsos”.....	19
<i>Figura 3:</i> Representação geométrica da primeira componente principal a partir das duas variáveis originais x_1 e x_2	20
<i>Figura 4:</i> Esquema da unidade de um neurônio proposta por McCulloch-Pitts.....	21
<i>Figura 5:</i> Modelo de um neurônio biológico e seus componentes.....	23
<i>Figura 6:</i> Representação da rede como uma caixa de processamento, mostrando a entrada e a saída de dados.....	24
<i>Figura 7:</i> Representação de uma arquitetura de rede neural artificial composta por uma camada de entrada com 3 neurônios, uma camada intermediária com 5 neurônios e uma camada de saída com 2 neurônios.....	24
<i>Figura 8</i> Representação da retropropagação para uma rede com uma camada de entrada (W1), uma intermediária (W2) e uma camada de saída (W3).....	27
<i>Figura 9:</i> Placas de acrílico utilizadas no arranjo de eletrodos.....	32
<i>Figura 10:</i> Esquema da montagem do sistema.....	32
<i>Figura 11:</i> Montagem do arranjo dos eletrodos.....	33
<i>Figura 12:</i> Montagem completa do sistema.....	34
<i>Figura 13:</i> Faixa de pH dos eletrodos.....	40
<i>Figura 14:</i> Tela para escolha dos parâmetros das amostras.....	47
<i>Figura 15:</i> Tela de visualização de aquisição de medidas.....	48
<i>Figura 16:</i> Tela para salvar os resultados.....	49

<i>Figura 17:</i> Variação do potencial de soluções de brometo em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon brometo em função das concentrações.....	50
<i>Figura 18:</i> Variação do potencial de soluções de iodeto em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon iodeto em função das concentrações	51
<i>Figura 19:</i> Variação do potencial de soluções de nitrato em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon nitrato em função das concentrações.....	52
<i>Figura 20:</i> Variação do potencial de soluções de nitrito em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon nitrito em função das concentrações.....	53
<i>Figura 21:</i> Variação do potencial de soluções de sulfeto em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon sulfeto em função das concentrações.....	54
<i>Figura 22:</i> Variação do potencial de soluções de cianeto em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon cianeto em função das concentrações.....	55
<i>Figura 23:</i> Análise das componentes principais para as 63 misturas contendo os ânions em solução.....	61
<i>Figura 24:</i> Análise das componentes principais dos conjuntos de respostas dos eletrodos para as 63 misturas, 3 testes e 8 amostras dos ânions em solução.....	62
<i>Figura 25:</i> Arquitetura típica da rede neural artificial, demonstrando a camada de entrada com potenciais dos íons e as respectivas saídas em concentrações para os mesmos.....	64
<i>Figura 26:</i> Número de neurônios na camada intermediária em relação ao RMSEP médio.....	64
<i>Figura 27:</i> Número de neurônios na camada intermediária em relação aos RMSEP das 5 misturas escolhidas aleatoriamente.....	65
<i>Figura 28:</i> Convergência do erro durante o processo de treinamento da rede neural artificial.....	66

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1:</i> Planejamento experimental cúbico de rede “simplex lattice” em que se estabelece a proporção em volume das soluções de Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ⁼ e CN ⁻ a uma concentração máxima de 10 ⁻² mol L ⁻¹	42
<i>Tabela 2:</i> Valores de concentrações dos íons Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ⁼ e CN ⁻ de cada uma das 63 misturas do planejamento cúbico de rede “simplex lattice”	57
<i>Tabela 3:</i> Valores de potenciais dos íons Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ⁼ e CN ⁻ obtidos a partir das medidas potenciométricas de cada uma das 63 soluções.....	59
<i>Tabela 4:</i> Valores de concentrações dos íons Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ⁼ e CN ⁻ de cada um dos 3 testes utilizados para validação.....	62

RESUMO

PENONI, Nayara, M. S., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2006. **Caracterização potenciométrica simultânea em fluxo, de espécies aniônicas, empregando análise das componentes principais e redes neurais artificiais.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Conselheiros: César Reis e Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

Foi montado um sistema potenciométrico composto por 6 eletrodos seletivos à íons (ISE) de brometo, iodeto, nitrato, nitrito, sulfeto e cianeto. Os seis eletrodos foram colocados em linha, permitindo fazer determinações potenciométricas em fluxo contínuo. As variáveis, o controle de fluxo e a estabilização das leituras foram verificados através de um programa computacional desenvolvido em linguagem Delphi. Com a utilização deste sistema, foram desenvolvidas técnicas instrumentais de calibração, através da quimiometria, capazes de separar as respostas dos diferentes íons. As técnicas de análise multivariada utilizadas foram a análise das componentes principais (PCA) e as redes neurais artificiais. Com o uso do planejamento experimental cúbico de rede “simplex lattice” foi possível obter 63 misturas contendo os seis ânions descritos com concentrações que variaram entre $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, outras 3 misturas foram utilizadas para validação. Foram ainda coletadas 8 amostras de águas em diferentes ambientes. Estas ficaram separadas em um grupo no gráfico da PCA, o que parece indicar a presença de íons diferentes dos seis que foram analisados. As demais misturas foram separadas pela PCA de acordo com a concentração e com os interferentes, sendo que a PC1 explicou 79,09% da variância e a PC2 explicou 10,28% da variância. A arquitetura das redes neurais artificiais foi otimizada, tendo sido obtidos os menores erros quadrado médio de previsão (RMSEP). A arquitetura utilizada foi composta por três camadas, sendo a camada de entrada com 6 neurônios, a intermediária com 13 neurônios e a de saída com 6 neurônios. Foram utilizadas como função de transferências para a camada intermediária a tangente sigmoideal e na camada de saída a linear.

O erro estimado pela rede neural foi da ordem de 10^{-3} , o que mostra uma considerável interferência dos ânions, ocasionando uma previsão inadequada pela rede. As amostras de água coletadas não puderam ser submetidas à previsão pela rede neural artificial, pois as concentrações dos ânions podem ter valores que extrapolam o intervalo de treinamento da rede neural artificial.

ABSTRACT

PENONI, Nayara, M. S., Universidade Federal de Viçosa, February 2006. **Simultaneous potentiometric characterization in flow, with anionic species, using principal components analysis and artificial neural networks.** Adviser: Efraim Lázaro Reis. Commeetee Members: César Reis and Maria Eliana Lopes Ribeiro de Queiroz.

A potentiometric system was mounted. It was composed of 6 electrodes, ion selective (ISE) of bromide, iodide, nitrate, nitrite, sulfate and cyanide. These electrodes had been placed in line, allowing it to do potentiometric determination in continuous flow. The variables, flow control, and the stabilization of readouts had been verified through a developed computational program in Delphi language. With the use of this system, instrumental techniques of calibration had been developed, through chemometric, capable to separate answers of different ions. The techniques of multivariate analysis used had been the principal components analysis (PCA) and the artificial neural networks. With the use of the cubical experimental planning of net "simplex lattice", it was possible to get 63 mixtures with the six described anions with concentrations that had varied between 10^{-2} mol L⁻¹ to $1,33 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, others 3 mixtures had been used for validation. Also, in different environments, 8 samples of water had been collected. These samples had been separated in a group in the graph of PCA, which seems to indicate the presence of different ions from the six that had been analyzed. The other mixtures had been separate by the PCA according to the concentration and the interferences. The PC1 explained 79.09% of the variance and the PC2 explained 10.28% of the variance. The architecture of the artificial neural networks was optimized, and the minors mid square-errors of forecast (RMSEP) had been obtained. The used architecture has three layers. The entrance layer has 6 neurons, the intermediate layer has 13 neurons and the exit layer has 6 neurons. As a post of transferences, the sigmoidal tangent was used for the intermediate layer, and the linear tangent was used for the exit layer. The estimate error

by the neural networks was in a order of 10^{-3} , which shows a considerable interference of anions, causing an inadequate forecast by the net. The samples of collected water could not have been submitted to the forecast by the artificial neural networks because the concentrations of anions may have values that surpass the interval of training of the artificial neural networks.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da tecnologia eletrônica, instrumental e de microcomputadores se processa velozmente, sendo difícil assimilar totalmente. Microcomputadores e microprocessadores são encontrados atualmente na maioria dos instrumentos analíticos.

A proliferação da instrumentação computadorizada e automatizada força pesquisadores a desenvolverem uma compreensão sobre as vantagens e limitações dos computadores e dos dispositivos eletrônicos modernos [1]. O desenvolvimento da microeletrônica e sistemas automatizados está mudando o modo de trabalho de muitos químicos de modo geral, fazendo com que a maior parte do tempo possa ser usado em estudo de estratégias de funcionamento mais eficientes e em planejamento de pesquisas. Além disso, a automatização permite desenvolver novas experiências, com aquisição de grandes quantidades de dados em pouco tempo e com um controle simultâneo de um elevado número de parâmetros.

Um recurso utilizado para facilitar as pesquisas foi proposto em 1975 e foi denominado Análise por Injeção em Fluxo (FIA). Baseia-se na introdução de um volume definido e reproduzível da amostra em um fluido transportador de vazão constante. A amostra ao ser introduzida forma uma zona bem definida, que é então transportada até o detector, onde o sinal é continuamente monitorado. Durante o transporte, esta zona pode receber reagentes, sofrer reações químicas, passar por etapas de separação, pré-concentração ou diluição [2].

A associação da FIA e da potenciometria é uma alternativa atraente [3], pois incorpora a combinação de duas técnicas relativamente simples e eficientes.

A potenciometria baseia-se em medidas de potencial de células eletroquímica utilizando eletrodos como peça chave. Foi estabelecida por Nernst em 1888 e tem sido amplamente utilizada como método eletroanalítico.

É fácil constatar que a detecção potenciométrica, dada principalmente à grande diversidade de eletrodos existentes, tem sido

aplicada à análise química nas mais diversas áreas, notadamente no controle químico de águas não só de consumo, como também águas do mar, de lagos, rios e águas residuais [4].

Com esse intuito, desenvolver ou modificar equipamentos e técnicas que facilitem a aquisição de dados, bem como a utilização de métodos matemáticos e estatísticos modernos e eficientes para tratamento dos mesmos se tornou de grande interesse dentro da Química Analítica.

A calibração multivariada foi proposta como uma técnica promissora para lidar com dados de difícil trato para propósitos analíticos [5]. Foi introduzida no tratamento de dados químicos, ganhando rapidamente popularidade e dando origem a Quimiometria. O modelo estatístico dos métodos multivariados correlaciona muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a aquisição de uma quantidade muito maior de informação [6].

Dentre as diversas técnicas de calibração multivariada, as Redes Neurais Artificiais (RNA) têm-se mostrado eficiente no tratamento de um grande número de dados. Trata-se de estruturas computacionais que consistem em um grande número de unidades processadoras simples, chamadas de neurônios, interconectados de forma inspirada nos neurônios do cérebro humano e suas ligações.

Este trabalho teve como proposta desenvolver um sistema potenciométrico baseado em um conjunto de eletrodos seletivos a íon (ISE), disposto em uma linha única de fluxo contínuo, bem como desenvolver em linguagem Delphi um programa computacional para monitoramento dos dados e utilizar a Análise de Componentes Principais (PCA) e Redes Neurais Artificiais (RNA) como técnicas de calibração multivariada para tratamento dos dados.

REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. 1. Potenciometria

A potenciometria é um método analítico extremamente versátil e, como o nome sugere, envolve medidas de potencial de uma cela eletroquímica [7].

A potenciometria surgiu em 1888 e foi desenvolvida por Walther Hermann Nernst, que descreveu a origem do potencial de eletrodo entre um metal e uma solução contendo íons deste metal, e o potencial redox entre um metal inerte e uma solução contendo um sistema redox. No início do século XX, em geral, era grande a necessidade de determinar o grau de acidez de soluções, o que fez com que houvesse uma corrida para o desenvolvimento da pesquisa nesta área [8, 9]. Desde então, as técnicas potenciométricas têm sido amplamente usadas como método analítico.

Os métodos potenciométricos de análise são baseados em medidas do potencial da célula eletroquímica. O potencial é medido diretamente ou após adições sucessivas de pequenos volumes do titulante, com ou sem registro automático. Este método é mais comumente aplicável para determinação de constantes de equilíbrio, pois o potencial de uma célula eletroquímica reversível está diretamente relacionado com a atividade dos íons envolvidos na reação da célula, pela equação de Nernst [10]. Esta fornece uma relação simples entre o potencial relativo de um eletrodo e a concentração das espécies iônicas correspondentes em solução. Assim, a medida do potencial de um eletrodo reversível permite calcular a atividade de um componente da solução [11]. A equação de Nernst é mostrada a seguir:

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{red}}{a_{oxi}} \quad (\text{Equação 1})$$

onde, E° é uma constante denominada potencial-padrão do eletrodo, que depende do íon em questão e da temperatura; R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta; n o número de mol de elétrons envolvidos; \ln é o logaritmo neperiano; F é a constante de Faraday, e finalmente, a_{red} é a

atividade da espécie que sofreu redução e a_{oxi} a atividade de espécie que oxidou.

A análise potenciométrica é classificada em direta e relativa. Em ambos os casos, para as medidas, é necessária a associação de duas meias células, uma correspondente ao eletrodo indicador sensível à atividade do analito e outra de potencial constante, que é conhecido como eletrodo de referência [12]

Na potenciometria direta, a concentração do analito é determinada por uma única medida da força eletromotriz. A determinação de um íon ou molécula por medida potenciométrica direta é rápida e simples, necessitando somente uma comparação do potencial desenvolvido pelo eletrodo indicador na solução-teste, com o seu potencial quando imerso em uma ou mais soluções-padrão [1].

Na potenciometria relativa, também conhecida como titulação potenciométrica, determina-se a concentração do analito por meio de medidas da força eletromotriz da célula, após adição de volumes sucessivos e conhecidos da solução titulante [12].

Todos os eletrodos devem seguir a equação de Nernst e exibe um potencial que é constante com o tempo, retornando ao seu potencial inicial depois de submetido a pequenas correntes [8]. A força iônica e o potencial de junção são mantidos constantes, assim como os valores dos coeficientes de atividade das espécies em solução.

A força iônica (I) é definida como a semi-soma dos produtos da concentração de cada íon presente no meio reacional, multiplicado pelo quadrado de sua respectiva carga [13].

O potencial de junção líquida (E_j) que se estabelece devido à difusão de íons na interface das duas soluções, uma delas pertinente ao eletrodo de referência e a outra ao eletrodo indicador, é o elemento de incerteza na medição da força eletromotriz (f.e.m.). Este potencial não pode ser eliminado, exceto se uma das soluções contiver uma concentração elevada de eletrólitos cujas condutividades iônicas do cátion e do ânion sejam quase iguais [14].

Uma outra forma de escrever a equação de Nernst é:

$$E = E^o + E_r + E_{ass} + \frac{RT}{nF} \ln a_{ion} + E_j \quad (\text{Equação 2})$$

onde E_r é o potencial do eletrodo de referência, E_{ass} é o potencial de assimetria do eletrodo indicador, a_{ion} é a atividade do íon e E_j é o potencial da junção líquida.

Em relação aos parâmetros da expressão acima, o potencial de junção líquida E_j , que se estabelece devido à difusão de íons na interface das soluções (do eletrodo de referência e do indicador), depende da concentração do íon. Os termos $\frac{RT}{F}$ e E_r são constantes. Já o potencial de assimetria (E_{ass}), não depende da concentração dos íons, mas varia com o tempo, à medida que o eletrodo é usado [15].

A potenciometria oferece várias vantagens em termos de simplicidade, rapidez, e precisão relativamente a muitos métodos analíticos [16], e os instrumentos vêm sendo adaptados e controlados por microcomputadores, possibilitando o armazenamento de uma maior quantidade de dados gerados nas análises. O equipamento requerido para os métodos potenciométricos é simples e de baixo custo. A peça chave da potenciometria são os eletrodos, pois são eles os responsáveis pela conversão da atividade iônica em potencial de cela.

Os métodos potenciométricos baseados em elétrodos seletivos a íons (ISEs) oferecem grandes vantagens em relação a outras técnicas analíticas, tais como a velocidade e facilidade na preparação e nos procedimentos, a resposta é relativamente rápida, apresenta seletividade razoável, uma escala dinâmica linear larga e custo baixo [17].

2. 2. Eletrodos Seletivos a Íons (ISE)

Os eletrodos seletivos a íons é uma parte importante da potenciometria. Sabe-se que é uma ferramenta excelente e de baixo custo para a determinação seletiva, sensível e rápida de uma variedade de análises em campos de diferentes aplicações [18, 19].

O ISE consiste de uma membrana seletiva à íons, uma solução de preenchimento interna, e um eletrodo interno da referência ou uma membrana seletiva do íon; tal eletrodo permite a determinação seletiva da atividade de determinados íons na presença de outros íons; a amostra sob teste é geralmente uma solução aquosa [20].

Apesar da potenciometria ter surgido no final do século XIX, a era de ouro do ISE ocorreu a partir de 1957, com os trabalhos teóricos de Eisenman e Nikolski [9].

A primeira grande revolução dos ISE pode ser atribuída a Ross, que em 1966, trabalhando para a empresa Orion, propôs um novo conceito de eletrodo para cálcio, o eletrodo de membrana líquida. Desenvolveu posteriormente o eletrodo de fluoreto baseado no cristal de fluoreto de lantânio (LaF_3), que seria depois do eletrodo de vidro, um dos ISE mais empregados mundialmente até hoje [9].

Durante quase um século, desde o aparecimento do eletrodo de vidro, surgiram muitas controvérsias para explicar o mecanismo de funcionamento dos ISE baseados em membranas. Inicialmente, o mecanismo mais difundido era baseado no potencial de Donnan, onde uma distribuição desigual de íons entre duas fases separadas por uma membrana semi-permeável ocorria quando os íons eram capazes de permear a membrana, provocando assim, um equilíbrio eletroquímico e conseqüentemente, um potencial elétrico era estabelecido entre os dois lados da membrana. Contudo, o mecanismo mais difundido para explicar o funcionamento do eletrodo de vidro foi baseado na teoria de troca iônica entre os íons Na^+ na camada de gel da membrana de vidro com os íons H^+ na solução [9].

Atualmente, o conceito da dupla-camada elétrica e duplo capacitor, com ênfase na interface eletrodo-solução tem sido a proposta mais recente para explicar o desenvolvimento do potencial elétrico nos ISE. Assim, os princípios básicos de funcionamento de um ISE estão diretamente associados, com o que ocorre na interface eletrodo-solução [9].

Os eletrodos seletivos a íons funcionam da seguinte maneira: o íon em análise migra através de uma membrana seletivamente permeável de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. A

migração do íon provoca um desenvolvimento de carga que se opõe a migrações posteriores de íons. A magnitude da diferença de potencial elétrico traduz as concentrações relativas do constituinte em análise dos dois lados da membrana [21].

No início do surgimento dos eletrodos potenciométricos, a comunidade científica considerou que eles eram específicos. Contudo, com o passar do tempo, os pesquisadores começaram a descobrir que a especificidade dos sensores potenciométricos não era tão grande como se imaginava e o termo seletivo foi consagrado, em substituição ao específico [22].

A utilização de eletrodos seletivos a íons como recurso analítico apresenta vantagens tais como o custo reduzido do equipamento e, na maioria dos casos, um tempo de resposta muito curto dos sensores. Uma outra importante vantagem é o fato do método não ser destrutivo possibilitando medidas *in situ* [23]. Assim, conveniências como confiabilidade, robustez, seletividade e sensibilidade fazem dos ISE uma importante ferramenta que pode ser aplicada diretamente a ensaios clínicos e industriais [24].

O grande problema que envolve a técnica é o fato de que a resposta dos sensores não é totalmente seletiva, assim são obtidas respostas tanto para o íon de interesse como para outros íons, normalmente presentes em intensidades menores, ocorrendo a interferência. Assim, desde que estejam presentes na solução várias espécies iônicas, além do íon primário, e levando em conta que todos podem interagir com o sensor empregado, a resposta obtida pode se tornar bastante complexa [25].

Em potenciometria é bem conhecido o estudo de interferentes através da determinação dos coeficientes de seletividade potenciométrica (K^{POT}), onde estes coeficientes são obtidos pela equação de Nicolsky-Eisenman:

$$K_{A,B}^{POT} = \frac{a_A}{(a_B)^{\frac{z_A}{z_B}}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde a_A é a atividade do íon primário, a_B a atividade do íon interferente, Z_A a carga do íon primário e Z_B a carga do íon secundário [26].

O coeficiente de seletividade potenciométrica expressa seletivamente até que ponto o eletrodo é mais seletivo ao íon A que ao íon B; é uma medida de interferência do íon B na determinação do íon A.

Os ISE respondem de uma maneira linear e nernstiana ao logaritmo da atividade do constituinte sobre uma faixa de atividade com ordem de magnitude de quatro a seis [21].

O tempo de resposta de um eletrodo, da ordem de segundos a minutos [21], é definido pelo tempo que a força eletromotriz (f.e.m.) desenvolvida leva para atingir um valor que está a 1 mV do valor final do equilíbrio. O tempo de resposta é influenciado pelo tipo de eletrodo, pela presença de íons interferentes à solução analisada e pela variação da temperatura [27].

Quando se utiliza um eletrodo seletivo a íons é conveniente que eventuais variações de pH não afetem o valor do potencial quando imerso em solução de concentração constante de íon livre, pois na maioria das vezes é inconveniente proceder o tamponamento das soluções, sendo desejável então que a resposta do eletrodo seja independente do pH num intervalo tão amplo quanto possível [28].

Um outro aspecto relevante refere-se à influência da força iônica sobre os valores da atividade; por isso é interessante que a força iônica seja mantida constante durante todo o processo para garantir que as atividades não variem e para isso usa-se uma solução denominada “solução tampão ajustadora da força iônica total” [8].

2.2.1. Constituição dos eletrodos seletivos a íons

Os eletrodos seletivos a íons têm funcionamento parecido com o eletrodo de vidro [22], no entanto a membrana de vidro pode ser substituída ou modificada. Monocristais, discos prensados de materiais cristalinos ou até mesmo trocadores de íons líquidos contidos em membranas poliméricas podem ser usados [29].

O eletrodo seletivo para iodeto, por exemplo, é composto por um disco de polímero impregnado com iodeto de prata que é utilizado para selar a parte inferior de um tubo de vidro que é cheio parcialmente com o

iodeto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e no qual é colocado um fio de prata que mergulha na solução. Quando a extremidade coberta pela membrana mergulha em uma solução que contém íons iodeto, as partículas de iodeto de prata entram em equilíbrio com a solução em ambos os lados da membrana. No interior do eletrodo, a concentração de íons iodeto é constante e o sistema é estável. Na parte exterior, a posição de equilíbrio depende da concentração de íons iodeto da solução e de um potencial entre as duas faces da membrana que varia com a concentração de íons iodeto da solução-teste [29].

O eletrodo para sulfeto é um exemplo de eletrodo de membrana de disco prensado, uma pastilha de sulfeto de prata, na qual os íons prata podem migrar. Uma pastilha é selada na base de um vaso de plástico e o contato é feito por um fio de prata que penetra a pastilha. Este fio entra em equilíbrio com os íons prata da pastilha e funciona como um eletrodo de referência interno. Quando colocado em uma solução que contém íons prata, o eletrodo assume um potencial proporcional à atividade dos íons prata na solução-teste. Quando colocado em uma solução que contém íons sulfeto, o eletrodo assume um potencial que depende da atividade dos íons prata em solução que por sua vez, depende da atividade dos íons sulfeto em solução e do produto de solubilidade do sulfeto de prata. Se a pastilha contém uma mistura de sulfeto de prata e cloreto de prata (ou brometo, ou iodeto), o eletrodo assume um potencial que é determinado pela atividade do halogeneto apropriado na solução-teste [29].

Os eletrodos de nitrato e nitrito são eletrodos formados por membranas líquidas. O eletrodo de nitrato pode ser preparado com nitrato de hexadecil-tridodecilamônio disperso na membrana [29]

2. 3. Análise em Fluxo Contínuo

A mecanização de análises seja de maneira discreta ou em fluxo tem sido conduzida de forma cada vez mais freqüente.

A Análise em Fluxo Contínuo é um sistema segmentado com aspiração de amostras-teste ou reagentes, utilizando uma bomba

peristáltica como unidade propulsora. Este tipo de análise contribui para minimizar erros devido à contaminação da amostra, admissão de reagentes, seleção de volumes por recipientes volumétricos mal aferidos, práticas incorretas dos laboratoristas, entre outras. Nestes sistemas, a amostra líquida é bombeada juntamente com os reagentes confluentes através de tubulações finas. A admissão de um fluxo de ar resulta no estabelecimento de bolhas no canal principal, as quais têm por funções principais evitar a intercomunicação entre amostras, melhorar as condições de mistura e limitar a dispersão da amostra. As bolhas são em geral eliminadas antes da amostra atingir a unidade de detecção [30].

Na década de 70, foram introduzidas profundas modificações conceituais [31], sendo a introdução da amostra por injeção e a ausência de segmentação as mais importantes. O sistema resultante passou a operar sem a presença de bolhas de ar, simplificando a instrumentação utilizada e ampliando a sua versatilidade [30]. Estes sistemas foram denominados de análises por injeção em fluxo (FIA).

A Análise por Injeção em Fluxo (FIA) é uma metodologia relativamente recente e importante em Química Analítica [32]. A automatização da maioria dos procedimentos analíticos é feita mais facilmente com o uso de sistemas em fluxo [33].

A designação de Análise por Injeção em Fluxo (Flow Injection Analysis) foi proposta em 1975 por Ruzicka e Hansen [34], quando utilizaram seringa hipodérmica para injetar amostras em um circuito hidráulico que conduzia a um detector. Naturalmente, a altura e a forma dos picos registrados através de tal modo de introdução da amostra, sofrem certa influência da velocidade e da uniformidade da injeção. Por essa razão, durante a evolução da Análise por Injeção em Fluxo, a injeção manual com seringa cedeu lugar a outras formas de introdução de amostras (e reagentes) que apresentaram repetibilidade maior por serem menos dependentes do operador [35].

Os sistemas FIA constituem um poderoso aliado para o gerenciamento e automação de procedimentos analíticos, e envolve a injeção rápida de uma amostra em um fluxo contínuo de carregador não-segmentado. Uma ou mais soluções contendo reagentes confluem

continuamente com o carregador, anteriormente à detecção. A zona de amostra injetada sofre dispersão, sendo misturada com as soluções carregadora e reagente. O produto resultante é transportado em direção a um detector no qual ocorrerão as medidas e, daí então, para o descarte [36]. Durante o transporte, a zona de amostra pode receber reagentes, sofrer reações químicas, passar por etapas de separação, pré-concentração ou diluição [2], tamponação e extração [4].

Os sistemas FIA caracterizam-se por elevadas freqüências analíticas (60 a 300 determinações por hora), excelentes exatidão e precisão, baixo consumo de reagentes e amostras [2], tempo de resposta de 3 a 60 s, baixo custo de investimentos e manutenção [34]. Entretanto, a simplicidade operacional e a versatilidade, tanto na concepção dos diagramas quanto na facilidade de acoplamento a diferentes sistemas de detecção, foram as características que mais contribuíram para a sua aceitação.

O sistema FIA é constituído por uma válvula de injeção, em que a comutação entre os canais é feita através de rotação (*rotary valves*). Nestas, uma alça tubular (ou *loop*) de volume fixo é preenchida com a amostra e, após a rotação da válvula, a alça é intercalada no circuito de fluxo e descarregada por deslocamento em direção à bobina de reação e/ou outros dispositivos que precedem o detector [35]. Um micro reator formado a partir dos condutores por onde passam os fluidos a serem transportados, e uma unidade para detecção [37] constituem as demais partes do equipamento em questão.

Os componentes básicos de um sistema para Análise por Injeção em Fluxo podem ser visualizados na figura 1, na qual é mostrado um diagrama de blocos.

De um modo geral, a unidade propulsora é uma bomba peristáltica operando com intensidade de fluxo na faixa de 0,1 a 10 mL min⁻¹. A unidade de comutação e reação, de fabricação muito simples, inclui um injetor ou comutador, bobinas de homogeneização e/ou desenvolvimento de reações químicas e, eventualmente, conectores para a adição de fluidos confluentes. Colorímetros, espectrofotômetros, espectrômetros de absorção/emissão atômica, pontenciômetros, fluorímetros, entre outros, têm sido empregados nos detectores de sistemas FIA [38]. Os sinais

tipicamente obtido em sistemas FIA são os chamados fiagramas. A altura está relacionada com a concentração da amostra. O tempo de residência, decorrido entre o ponto de inserção da amostra e o máximo do pico, é o tempo transcorrido entre a inserção e a detecção do pico transiente. Como a resposta é geralmente, rápida, na maioria dos casos, é possível realizar duas ou mais determinações por minuto [32].

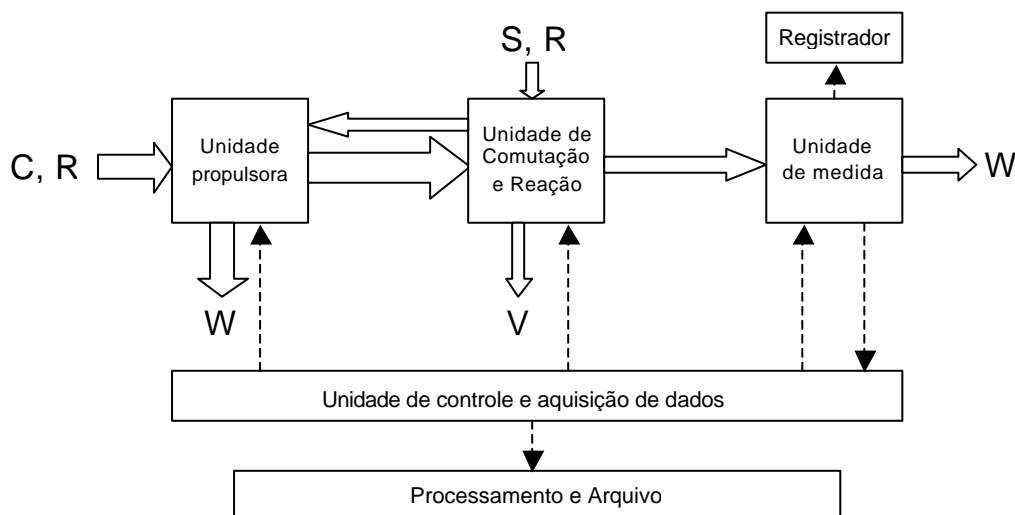


Figura 1: Diagrama de blocos de um sistema de injeção em fluxo. C: uma ou mais soluções carregadoras de amostras ou reagentes; R: um ou mais reagentes; S: amostras; W: descarte; V: recuperação de amostra ou reagentes.

Os fundamentos físicos da FIA estão relacionados com a “dispersão”, que pode ser definida como a diluição pela qual o volume da amostra injetada passa em um fluxo, em determinado sistema. A análise por injeção em fluxo é definida também como uma combinação de três princípios básicos: injeção da amostra, dispersão controlada da amostra injetada e reprodutibilidade no tempo dos eventos que ocorrem desde a injeção até a chegada ao detector [32].

Ruzicka e Hansen em 1977 utilizaram o sistema de injeção em fluxo em medidas potenciométricas, usando eletrodos seletivos a íons. Realizaram a determinação potenciométrica de nitrato e potássio em amostras de solo. Os sinais eram medidos com potenciômetro provido de registrador, e a velocidade analítica foi de 125 amostras por hora com desvio padrão de 0,8% [39]. A partir de então, aliar a FIA conjuntamente

com a detecção potenciométrica, sugerindo desenvolvimento dos sistemas denominados FIP (Flow Injection Potenciometry), ficou cada vez mais usual.

Desde a sua introdução, a versatilidade dos sistemas FIA permite que o método seja adaptado a diferentes detectores e técnicas, e usado em numerosas montagens de tubulações [32].

A análise por injeção em fluxo permite minimizar erros decorrentes da manipulação de soluções, diminuir custos e aumentar a frequência de análise, sobretudo quando um grande número de amostras deve ser analisado [40]. A automação de técnicas de injeção de fluxo é particularmente atraente devido ao largo campo de aplicações [33], podendo ser aplicada, por exemplo, na determinação de manganês em plantas [41], em determinações enzimáticas [42], na indústria farmacêutica [40, 43], entre outras.

2.4. Métodos Quimiométricos

A quimiometria (do inglês, *chemometric*) evoluiu como uma subdisciplina da química [44]. Foi proposta no final dos anos 70, para descrever as técnicas e operações associadas com a manipulação matemática e interpretação de dados químicos.

Como definiu Massart e colaboradores [44, 45], “quimiometria é uma disciplina química que utiliza lógica matemática e estatística para designar ou selecionar ótimos procedimentos experimentais; prover o máximo de informação química pertinente por dados químicos analisando; e obter conhecimento sobre sistemas químicos”.

Bruns e Faigle em 1985 relatavam que com a crescente sofisticação das técnicas instrumentais de análise química, impulsionada pela facilidade do uso de microprocessadores e microcomputadores no laboratório, técnicas de tratamentos de dados mais complexas do ponto de vista matemático e estatístico tornaram-se necessárias [6].

A quimiometria deve ser compreendida como ajuda fundamental à prática laboratorial mais do que um desenvolvimento de métodos

estatísticos. A quimiometria é uma coleção de métodos para delineamento e análise de experiências laboratoriais [46], utilizando-se de ferramentas que provêm principalmente da matemática, estatística e computação [47].

Parte substancial das atividades em Quimiometria está voltada à resolução de sinais sobrepostos, tanto na análise de substâncias puras como na de misturas. No caso de substâncias puras, são utilizados diferentes tipos de funções matemáticas para representar os sinais principais, cuja resultante fornece um conjunto de sinais sobrepostos, do tipo que costuma preocupar os químicos analíticos [37].

O procedimento adequado para as análises quimiométricas consiste em determinar quais são os resultados desejados e as variáveis (fatores) que podem afetar a resposta dos experimentos que estão sendo avaliados; selecionar um planejamento adequado para resolver o problema; executar o trabalho experimental e examinar os resultados obtidos, separando as variáveis importantes das não significativas; e decidir se outras técnicas podem dar informações relevantes [27].

Entre as áreas de maior interesse em quimiometria, estão a calibração e a resolução de sistemas multicomponentes [48].

A calibração é o processo pelo qual a resposta de um sistema de medida é transformada (ou expressada em termos de) em uma qualidade ou em uma quantidade de interesse [49].

A calibração multivariada estende a idéia básica de modelagem e previsão, que são usadas na calibração univariada para diversas variáveis dependentes e independentes [50]. É empregada de forma bastante efetiva nos casos onde os componentes presentes numa mistura necessitam ser determinados, mas a informação analítica disponível não apresenta seletividade [37], ou ainda onde existe o problema da sobreposição de sinais analíticos e para determinações simultâneas. Um modelo é produzido, baseado em todas as informações disponíveis, que consegue fazer uma relação entre todo o sinal analítico e a propriedade de interesse (concentração em muitos casos).

Vários métodos foram desenvolvidos, visando à determinação do número de espécies presentes em misturas, à identificação e à estimativa da concentração dessas espécies. A aplicabilidade de cada método

depende da informação experimental disponível e do objetivo da análise [51].

Dentre estes métodos desenvolvidos, vários deles são bem conhecidos dentro da quimiometria, tais como regressão linear múltipla (RLM), filtro de Kalman, método de matriz k, método de matriz p, regressão nas componentes principais (PCR, "*principal component regression*"), regressão por mínimo quadrado parcial (PLS, "*partial least squares*"), análise das componentes principais (PCA, "*principal components analysis*"), redes neurais artificiais (RNA), análise de fatores evoluíntes (EFA, "*evolving factor analysis*"), análise multivariada por auto modelagem interativa (SIMPLISMA, "*interactive self modeling multivariate analysis*") [51], algoritmo genético [44], entre outros.

A aplicação de quimiometria para dados eletroanalíticos pode ser feita em etapas ou alvos diferentes do processo analítico. Entre as diferentes atividades que podem ser de interesse ou útil, pode-se mencionar: (a) desígnio experimental e otimização; (b) preparação de dados e transformação (usados mais adiante em tratamentos de dados); (c) exploração de dados e classificação de amostra; e, (d) determinação de concentração, calibração, e identificação de modelo [45].

Dos métodos citados acima, dar-se-á maior atenção à Análise das Componentes Principais e Redes Neurais Artificiais.

2. 4. 1. Análise das Componentes Principais (PCA)

A PCA é uma das técnicas de redução de dados bem conhecida na literatura de quimiometria [52], e trata de reduzir a dimensionalidade de um conjunto de dados constituídos de um grande número de variáveis interrelacionadas [53].

A Análise das Componentes Principais (PCA, "Principal Components Analysis") é um dos métodos mais freqüentemente utilizados na extração e interpretação de informações de dados multivariados. O conjunto de dados consiste de muitas variáveis ou quantidades de diferentes constituintes em amostras para análise [37]. É um método exploratório, pois ajuda na elaboração de hipóteses gerais a partir dos dados coletados, contrastando

com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias são testadas. Ela é capaz de separar a informação importante da redundante [6].

A base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados é a PCA, que consiste numa manipulação da matriz de dados com objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de “fatores” [47].

Os métodos de componentes principais datam de 1901 e foi originalmente descrita por Karl Pearson e consolidada por Harold Hotelling em 1933 [54], com o propósito particular de analisar estruturas de correlações [55]. Aproximadamente 30 anos mais tarde, esta análise foi introduzida na química, com o nome de “Análise de Fatores”, e a partir da década seguinte, várias aplicações foram desenvolvidas [56].

A análise das componentes principais possui os seguintes propósitos: (a) examinar as correlações entre dados estudados; (b) resumir grande conjunto de dados em um conjunto menor, ou seja, detectar amostras anômalas, que não devem pertencer a nenhuma das categorias conhecidas; (c) promover a eliminação dos dados que pouco contribuem em termos de variação, o que é muito útil quando grandes quantidades de informações necessitam ser manipuladas; (d) permitir o agrupamento de dados similares, mediante exames visuais em disposições gráficas no espaço bi ou tridimensional [55].

De acordo com Smith [37, 57], a PCA trabalha da seguinte maneira: (a) transforma as variáveis originais em novos eixos (componentes principais), que são ortogonais, de tal maneira que os dados expressos como os “scores” naqueles eixos não apresentam correlação entre si; (b) expressa tanto quanto possível a variação total dos dados em poucas componentes principais; (c) cada componente principal derivada sucessivamente, expressa quantidades decrescentes de variação.

A PCA tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. A PCA decompõe uma matriz de dados X (onde as m linhas são as amostras e as n colunas, as variáveis) de posto h , em uma soma de h matrizes de posto igual a 1, como na equação:

$$X = M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_h \quad (\text{Equação 4})$$

onde o posto expressa o número de vetores linearmente independente de uma matriz [6].

Essas matrizes de posto 1 são produtos de vetores chamados “escores”, t_h , e “pêsos”, p_h . Estes “scores” e “loadings” podem ser calculados por um ajuste de mínimos quadrados. A operação é equivalente ao cálculo de autovetores e autovalores de uma matriz pela Decomposição em Valores Singulares (SVD, de “*Singular Value Decomposition*”). A equação pode ser representada na forma vetorial,

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_h p'_h \quad (\text{Equação 5})$$

na forma matricial,

$$X = TP' \quad (\text{Equação 6})$$

ou ainda, graficamente como mostra a figura 2.

$$\begin{matrix} & n \\ & \boxed{\mathbf{X}} \\ m & \end{matrix} = \begin{matrix} & 1 & n \\ & \boxed{t_1} & \boxed{\mathbf{P}'_1} \\ m & \end{matrix} + \begin{matrix} & 1 & n \\ & \boxed{t_2} & \boxed{\mathbf{P}'_2} \\ m & \end{matrix} + \dots + \begin{matrix} & 1 & n \\ & \boxed{t_h} & \boxed{\mathbf{P}'_h} \\ m & \end{matrix}$$

Figura 2: Representação gráfica da somatória dos produtos dos vetores “escores” e “pêsos”.

A derivação das componentes principais é feita considerando um conjunto de dados onde x_1, x_2, \dots, x_p são as p variáveis. A primeira Componente Principal é dada pela combinação linear de todas elas, com um peso a_p a cada um respectivamente, como abaixo:

$$CP_1 = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_p x_p \quad (\text{Equação 7})$$

No exemplo mostrado na figura 3, as duas variáveis são substituídas pela primeira componente principal, CP_1 , cuja direção está naquela de maior variância dos dados. A primeira componente principal é a combinação linear das variáveis para as quais os dados das novas coordenadas definidas pelos novos eixos, chamados de “escores”, têm a máxima variação. A segunda componente principal é a combinação linear, ortogonais à primeira componente principal, sujeita à mesma restrição, dos “escores” não correlacionados com os “escores” de maior variação.

Sucessivamente, as componentes principais de maiores ordens são derivadas no mesmo caminho com a requisição de serem ortogonais a todas as outras componentes principais anteriores [58].

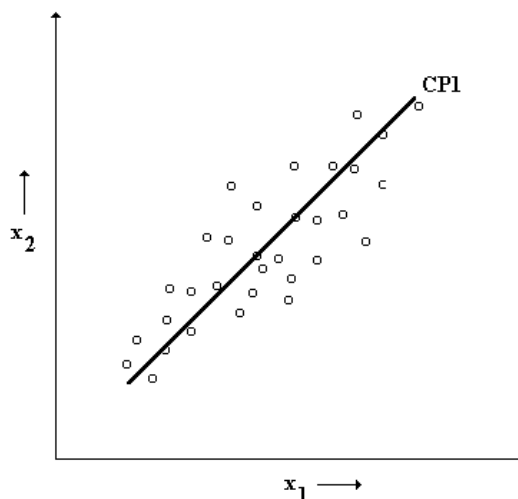


Figura 3: Representação geométrica da primeira componente principal a partir das duas variáveis originais x_1 e x_2 .

A PCA tem importantes aplicações dentro da química, como análise de misturas, reconhecimento de padrões e calibração multivariada. A primeira destas aplicações tenta determinar o número de componentes presentes em uma amostra desconhecida. Na aplicação desta técnica no reconhecimento de padrões, faz-se uso dos “pêso”, o que constitui a orientação dos novos eixos no espaço dos eixos originais e dos “escores”, que são coordenadas dos pontos originais no novo espaço definido pelas componentes principais, indexando diferenças entre classes [37].

2. 4. 2. Redes Neurais Artificiais (RNAs)

As primeiras informações sobre neuro computação, relatadas na literatura, datam de 1943. São encontradas em artigos de autoria de McCulloch e Pitts, que sugeriam a construção de uma máquina baseada ou inspirada no cérebro humano, com o objetivo de criar um modelo matemático para este. Os referidos pesquisadores concluíram que a

atividade do neurônio é “tudo ou nada”; e que a atividade de qualquer sinapse inibitória previne a excitação do neurônio naquele instante [59]

Na figura 4 encontra-se esquematizada uma unidade de processamento proposta por McCulloch e Pitts. Os sinais, apresentados à entrada são multiplicados por um número, ou peso, que indica a sua influência na saída da unidade. Em seguida é realizada a soma ponderada dos sinais que produzem um nível de atividade. Finalmente, se este nível de atividade exceder um certo limite (“threshold”), a unidade produz determinada resposta de saída [60].

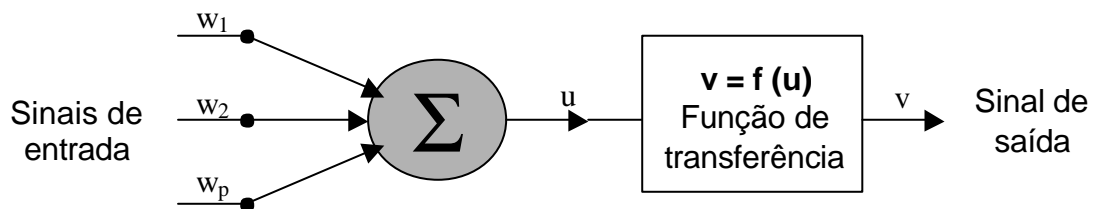


Figura 4: Esquema da unidade de um neurônio proposta por McCulloch - Pitts

Em 1949, Donald Hebb propôs uma lei de aprendizagem específica para as sinapses dos neurônios. Este primeiro e corajoso passo serviu de inspiração para que muitos outros pesquisadores perseguissem a mesma idéia [60].

O primeiro modelo de rede neural implementado foi o *perceptron*, de autoria de Frank Rosenblatt, em 1958. O perceptron é uma rede neural simples, que constitui-se de uma camada de entrada e uma camada de saída. Existe um peso relacionado a cada entrada, sendo o valor de saída a soma dos produtos de cada entrada, pelo seu respectivo peso [59].

Porém, apesar de todos os estudos feitos até então, os anos seguintes foram marcados por um entusiasmo exagerado de muitos pesquisadores, que passaram a publicar mais e mais artigos e livros que faziam uma previsão pouco confiável para a época, sobre máquinas tão poderosas quanto o cérebro humano que surgiriam em um curto espaço de tempo. Isto tirou quase toda a credibilidade dos estudos desta área e causou grandes aborrecimentos aos técnicos de outras áreas [59].

A partir de meados dos anos 80 é que houve uma explosão de interesse pelas RNAs, marcando assim o ressurgimento da área, também conhecida como *conexionismo* ou sistemas de processamentos paralelos e distribuídos [61].

As redes neurais artificiais são uma forma de inteligência artificial que simulam matematicamente um sistema nervoso biológico e são empregados em Química desde 1960 [62].

O cérebro humano é um computador altamente complexo, não-linear e paralelo. Possui a capacidade de organizar seus constituintes estruturais, conhecidos por neurônios, de forma a realizar certos processamentos muito mais rapidamente do que o mais rápido computador digital hoje existente [63].

Um cérebro humano contém aproximadamente 100 bilhões de neurônios, dos quais cada um tem 1000 a 10.000 conexões com outros neurônios [64]. Os neurônios são divididos em três seções: o corpo da célula, os dendritos e o axônio, cada um com funções específicas, porém complementares. Os dendritos têm por função receber as informações, ou impulsos nervosos, oriundos de outros neurônios e conduzi-las até o corpo celular. Aqui, a informação é processada, e novos impulsos são gerados. Estes impulsos são transmitidos a outros neurônios, passando através do axônio até os dendritos dos neurônios seguintes. O ponto de contato entre a terminação axônica de um neurônio e o dendrito de outro é chamado de sinapse. É pelas sinapses que os nodos se unem funcionalmente, formando redes neurais. As sinapses funcionam como válvulas, e são capazes de controlar a transmissão de impulsos entre os nodos na rede neural. O efeito das sinapses é variável, e é esta variação que dá ao neurônio capacidade de adaptação [61].

A figura 5 ilustra, de forma simplificada, os componentes do neurônio biológico, que age como mensageiro, recebendo e enviando impulsos. O resultado é um cérebro inteligente, capaz de realizar aprendizagem, predição e reconhecimento.

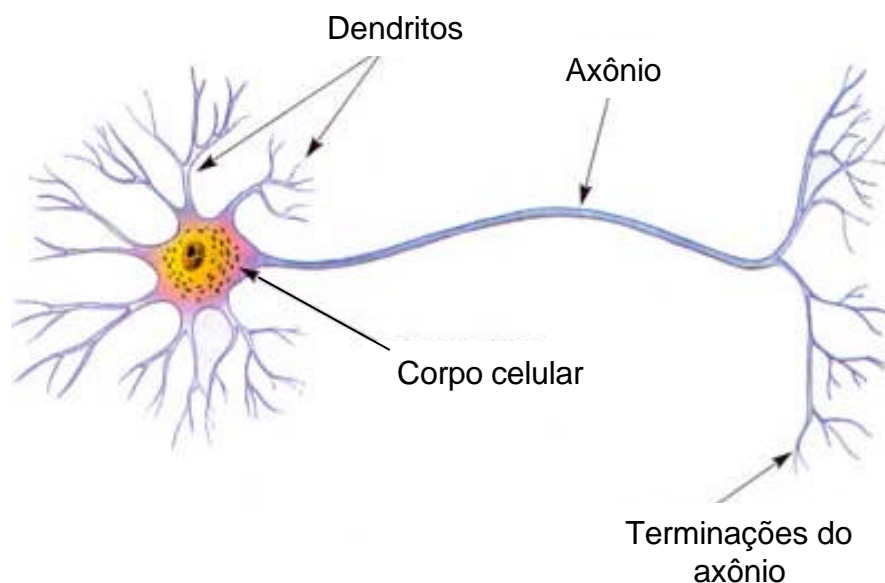


Figura 5: Modelo de um neurônio biológico e seus componentes.

De forma análoga, as redes neurais artificiais também possuem terminais de entrada, centro de processamento e terminais de saída.

O funcionamento de uma rede neural artificial pode ser considerado algo bastante simples. Ela é composta por várias unidades de processamento, que são, geralmente, conectadas por canais de comunicação, os chamados nós, que estão associados a um determinado peso [65].

Por definição, redes neurais é o nome dado a um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano [66, 67].

A rede neural pode ser considerada como uma “caixa de processamento”, que aceita uma série de dados de entrada (“*inputs*”) e produz uma ou mais saídas (“*outputs*”) [67]. A figura 6 mostra uma representação de uma rede como uma caixa de processamento, mostrando a entrada e a saída de dados.

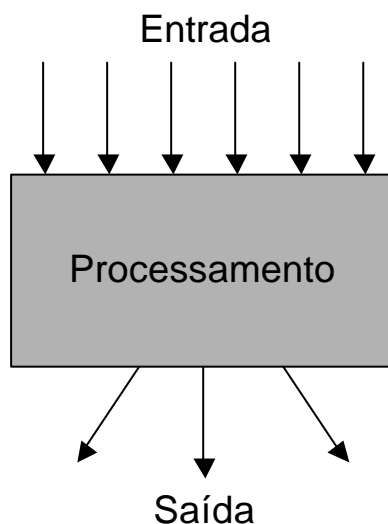


Figura 6: Representação da rede como uma caixa de processamento, mostrando a entrada e a saída de dados.

Entre as camadas de entrada e de saída, existe um número variável de camadas intermediárias. A esta disposição das camadas e número de neurônios por camada, dá-se o nome de arquitetura da rede neural [66]. A figura 7 mostra o esquema da organização em camadas de uma rede neural artificial.

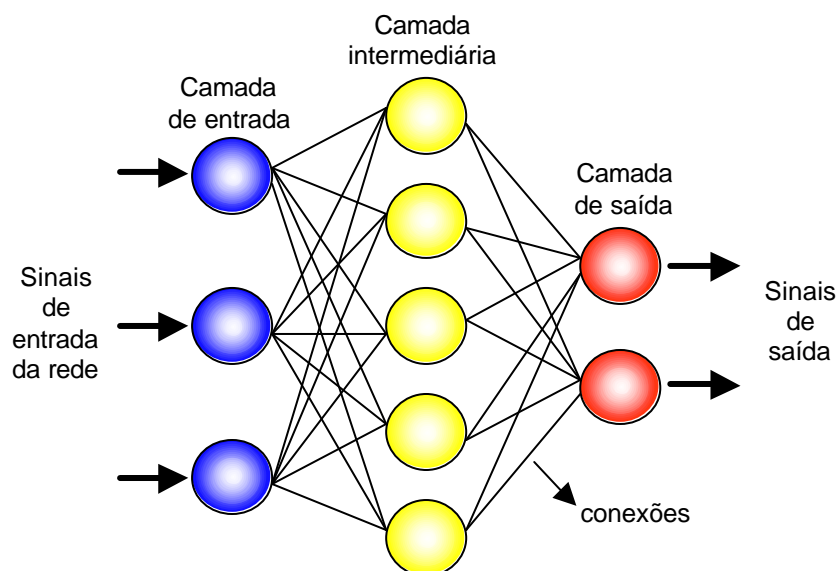


Figura 7: Representação de uma arquitetura de rede neural artificial composta por uma camada de entrada com 3 neurônios, uma camada intermediária com 5 neurônios e uma camada de saída com 2 neurônios.

Na camada de entrada, os padrões são apresentados à rede. Nas camadas intermediárias, é realizada a maior parte do processamento, através das conexões ponderadas. Essas camadas podem ser consideradas como extratoras de características. Finalmente, na camada de saída, o resultado final é concluído e apresentado [68].

Para que uma rede neural execute tarefas como reconhecimento de padrões ou modelagem de dados (calibração), deve-se treiná-la. Os pesos w são escolhidos inicialmente de modo aleatório, a fim de se ter uma rede inicial a ser treinada, ou seja, otimizada para as entradas e saídas da etapa de treinamento. Nesta fase do processamento, várias entradas são apresentadas e propagadas pela rede neural. Uma vez propagados os dados de entrada através da rede neural, pode-se calcular a saída. Obtidos os valores previstos pela rede neural, pode-se calcular um erro de previsão [66].

Os dados de entrada x são multiplicados pelos respectivos pesos w . A função

$$Net_j = \sum x_i w_{ij} \quad (\text{Equação 8})$$

é o somatório de todos os dados de entrada x , multiplicado pelos seus respectivos pesos w . A saída do neurônio é obtida a partir de uma função de transferência aplicada sobre a Net_j , que pode ser:

linear

$$saída = a(net) + b \quad (\text{Equação 9})$$

sigmoidal

$$saída = f(net) = \frac{1}{1 + e^{-(net)}} \quad (\text{Equação 10})$$

tangente hiperbólica

$$saída = f(net) = \begin{cases} 1, & \text{se } net > \text{valor limite} \\ 0, & \text{se } net < \text{valor limite (arbitrário)} \end{cases} \quad (\text{Equação 11})$$

ou ainda, qualquer outra função que possa ser criada, dependendo do comportamento dos dados [68].

A propriedade mais importante das redes neurais é a habilidade de aprender de seu ambiente, e com isso melhorar seu desempenho. São fornecidos os dados de entrada e, inicialmente, os pesos são estabelecidos

aleatoriamente, sendo posteriormente corrigidos através de métodos de otimização, para que as saídas encontradas apresentem um erro mínimo global, quando comparadas com a resposta esperada. O processo de treinamento termina quando o nível desejado de precisão entre a saída esperada e a saída da rede é alcançado [69].

Na etapa de treinamento, várias entradas são apresentadas e propagadas pela rede neural. Uma vez propagados os “*inputs*”, calcula-se a saída. Obtidos os valores previstos pela rede neural, pode-se calcular um erro de previsão (E), o qual pode ser definido, em princípio, como o somatório do quadrado da diferença entre o valor previsto, y_p , pela rede (saída) e o valor real, y_r , (*target*), como se segue:

$$E = \sum_{k=1}^n (y_r - y_p)^2 \quad (\text{Equação 12})$$

Uma vez fixada a arquitetura da rede neural, os únicos parâmetros passíveis de correção são os pesos, dado que não há outros parâmetros. Existem alguns métodos para se fazer tal correção, entretanto somente dois são usados com freqüência: a retropropagação de erros e o método de Marquardt-Levenberg [66].

No método da retropropagação de erros, o processo de correção de pesos é iniciado na última camada, e prossegue em direção à primeira camada, daí o nome retropropagação [64]. Este processo pode ser visualizado na figura 8.

O método de Marquardt-Levenberg tem como característica ser mais rápido na convergência da rede e apresentar maior robustez. Este método está baseado na modificação do algoritmo de Gauss-Newton, no qual usa-se uma expansão da série de Taylor da função erro. Assim, é feita uma ligação nos termos de segunda ordem [70].

Uma vez treinada, a rede passa a responder aos novos estímulos sem interferências externas, e a cada processamento, evolui em seu conhecimento, tornando-se mais especialista naquele tema, e fornecendo saídas cada vez mais precisas, com os pesos dos nós apresentando esta evolução [71].

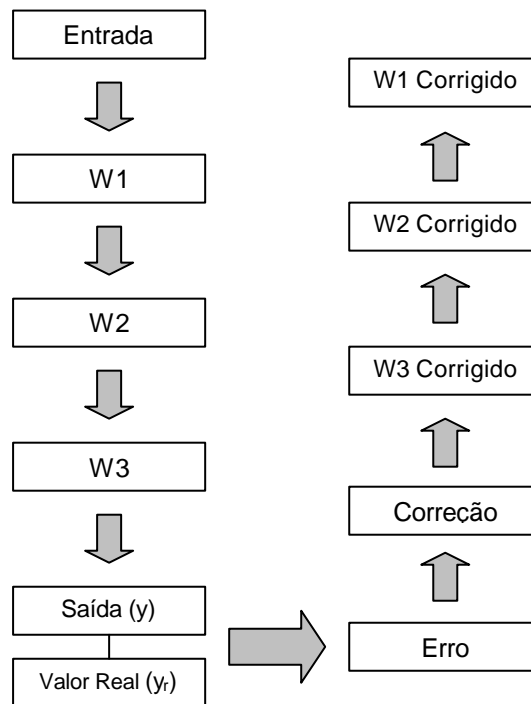


Figura 8: Representação da retropropagação para uma rede com uma camada de entrada ($W1$), uma intermediária ($W2$) e uma camada de saída ($W3$).

Em uma rede neural com várias camadas, a saída de uma camada será a entrada da camada seguinte. Portanto, para calcular a saída final de uma rede neural basta calcular sequencialmente as entradas e saídas por toda a rede neural. Este cálculo, que conceitualmente é muito simples, pode se tornar tedioso e complexo se a rede possuir várias camadas e muitos neurônios nestas camadas. Uma maneira mais simples e computacionalmente mais eficiente de se fazer isto é “escrever” a rede neural de modo matricial. Assim, uma camada com n neurônios, cada um com m pesos, é representada por uma matriz W com n linhas e m colunas ($W_{n,m}$) [66].

2. 5. Ambiente MatLab

O MatLab é um ambiente computacional poderoso, de fácil uso, executado dentro do ambiente Windows. Fornece a engenheiro, cientistas e

outros profissionais um sistema simples e interativo que integra computação numérica e visualização científica.

MATLAB é um "software" interativo de alto desempenho voltado para o cálculo numérico. O MATLAB integra análise numérica, cálculo com matrizes, processamento de sinais e construção de gráficos em ambiente fácil de usar [72].

O nome "MatLab" é um acrônimo para "MATrix LABoratory". Ele foi originalmente desenvolvido para fornecer acesso fácil ao desenvolvimento de "software" que trabalha com matrizes. É um sistema interativo, cujo elemento básico é uma matriz, permitindo a resolução de muitos problemas numéricos numa fração de tempo bem menor do que em um programa em linguagem de programação tradicional [57].

Matrizes podem ser reais ou complexas, e o MatLab as usa para reunir objetos tão variados quanto sinais (simples vetores), imagens, polinômios, dados estatísticos multivariados e sistemas lineares. A notação é natural, não existindo comandos complicados para aprender, o que transmite segurança nas respostas. As técnicas numéricas são baseadas em algoritmo robusto bem estabelecido e fortalecidas com os anos de uso por milhares de pessoas em várias aplicações.

Os comandos do MATLAB são muito próximos da forma como escrevemos expressões algébricas, tornando mais simples o seu uso. Podem ser incorporados às rotinas pré-definidas, pacotes para cálculos específicos [73].

O MatLab apresenta uma família de aplicações específicas denominadas "caixa de ferramentas" (Toolboxes). Caixas de ferramentas são bibliotecas de funções do MatLab que são utilizadas para solucionar classes particulares de problemas [74].

O MatLab fornece gráficos avançados e visualização, alto nível de linguagem de programação, grande coleção de caixas de ferramentas para aplicação em campos especializados, poderoso ambiente para simulação de sistemas dinâmicos não-lineares, extensiva arquitetura que suporta técnicas de computação de padrão industrial [57].

O MatLab, portanto, integra alta qualidade de visualização de dados com alta eficiência em computação numérica, como também fornece um

grande ambiente flexível para escrever e testar novos métodos numéricos e novos algoritmos.

A aplicação desses pacotes denominados “Toolboxes” no ambiente MatLab é fruto do esforço de pesquisadores no campo de processamento de sinais, controle automático, redes neurais e outros.

PARTE
EXPERIMENTAL

3 . PARTE EXPERIMENTAL

3. 1. Montagem do sistema

As determinações potenciométricas foram realizadas utilizando um sistema baseado em um conjunto de eletrodos seletivos a íons (ISE), dispostos numa linha de fluxo contínuo, ligados a um multiplexador potenciométrico, com o controle e aquisição de dados feitos de forma automática por programas computacionais comercial e desenvolvido na linguagem Delphi.

O multiplexador é um dispositivo que permite fazer a transmissão de mais de um sinal utilizando o mesmo meio físico [75]. Um multiplexador pode se comportar como um gerador de funções, pois tendo várias entradas, pode-se colocar várias funções, uma em cada linha, assim alternando a chave em função do tempo, consegue-se ter funções específicas, de acordo com a entrada [76].

O sistema dispõe de 6 eletrodos seletivos a íons, sendo o de Br^- , I^- , S^{2-} e CN^- , da Cole-Parmer, modelo 27502 e para NO_3^- e NO_2^- da Orion, modelo 93-07. Como referência foram utilizados os eletrodos de Ag/AgCl , disponíveis nos eletrodos da Cole-Parmer. O sistema pode ser utilizado para até um total de oito eletrodos.

Os eletrodos foram dispostos em uma base comum construída em acrílico (figura 9), sendo a primeira placa (a) com pequenos furos, por onde passa o fluxo; a segunda (b) contendo furos com o diâmetro dos eletrodos. Estas duas são unidas por parafusos; e entre elas encontra-se um separador flexível de borracha, no qual os eletrodos se apoiam. Uma terceira placa (c) com o mesmo formato da segunda foi colada na segunda placa com ajuda de pequenos tubos de acrílico a fim de que os eletrodos se encaixassem nos orifícios, ficando imóveis. E por último a quarta placa (d), posicionada ao final do eletrodo, prendendo os cabos e sendo aplicada sobre ela uma pequena pressão para que todos os eletrodos permanecessem fixos, evitando assim, o vazamento dos líquidos.

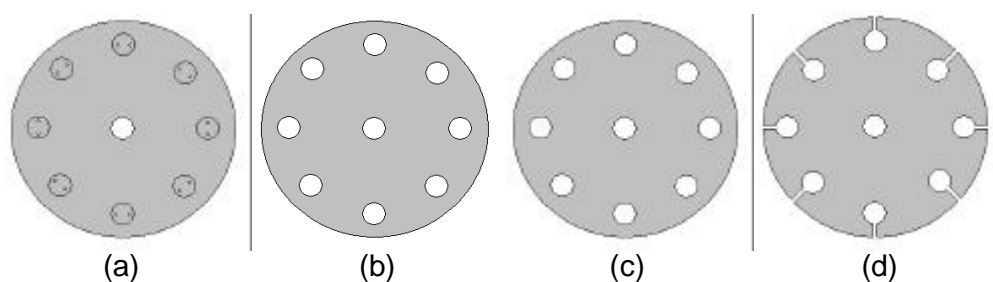


Figura 9: Placas de acrílico utilizadas no arranjo de eletrodos. (a) primeira placa, (b) segunda placa, (c) terceira placa e (d) quarta placa.

As 4 placas foram fixadas em uma haste de metal, posicionada sobre um suporte de madeira. A montagem deste sistema está ilustrado na figura 10.

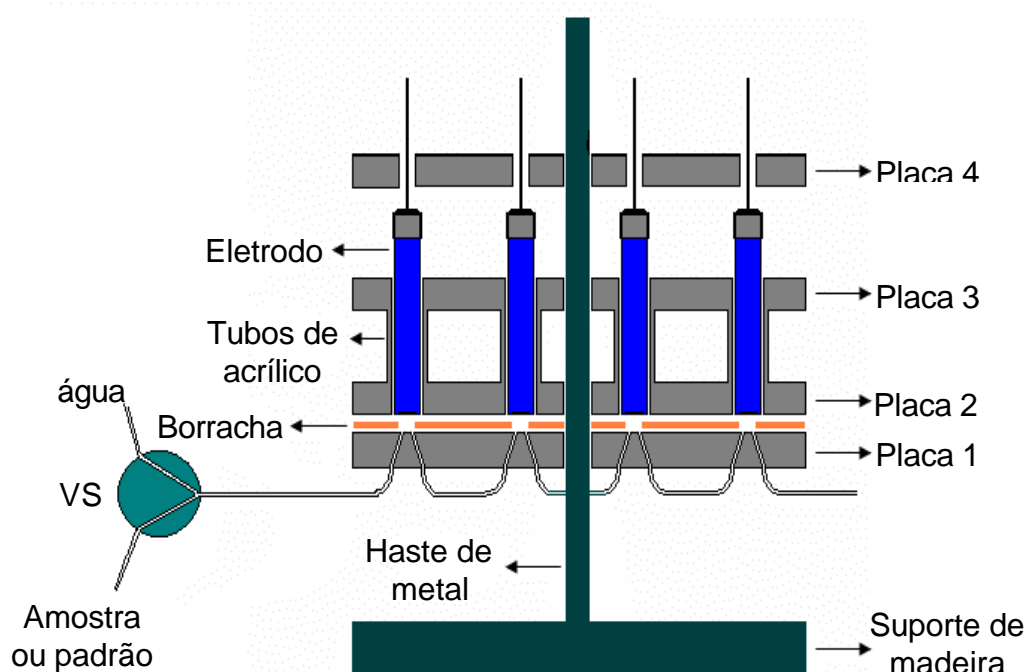


Figura 10: Esquema da montagem do sistema.

Ao conjunto de eletrodos, acrescentou-se um multiplexador PROBER – PH8 da Erlich Industrial Development (EID), totalmente operado por software. Este instrumento permite a medida multiplexada dos sinais potenciométricos provenientes de até oito eletrodos de forma seqüencial com um tempo mínimo de 1 segundo para a leitura dos eletrodos.

O multiplexador é ligado a um microcomputador e a comunicação é feita através de uma interface serial padrão RS232C, sendo assim, é

realizado todo o processo de gerenciamento instrumental e aquisição dos dados potenciométricos.

Um único canal de fluxo foi utilizado para as soluções padrões ou amostras e solução de lavagem. A troca pela solução de lavagem foi executada de forma automática pelo sistema, através de uma válvula solenóide de teflon, acionada com sinal proveniente da saída paralela padrão Centronic (saída de impressora). O sinal proveniente desta interface apresenta nível compatível com sinais de circuitos digitais (TTL). A válvula solenóide é acionada com uma diferença de potencial de 12 volts, desta forma foi necessário potencializar o sinal TTL da saída de impressora com um circuito baseado em um transistor de potência.

A condução dos líquidos foi feita através de tubos de polietileno com 0,8 mm de diâmetro interno e para bombeamento foi utilizado uma bomba peristáltica IZMATEC.

A montagem do arranjo de eletrodos é mostrada na figura 11 e a montagem do sistema completo é apresentada na figura 12.

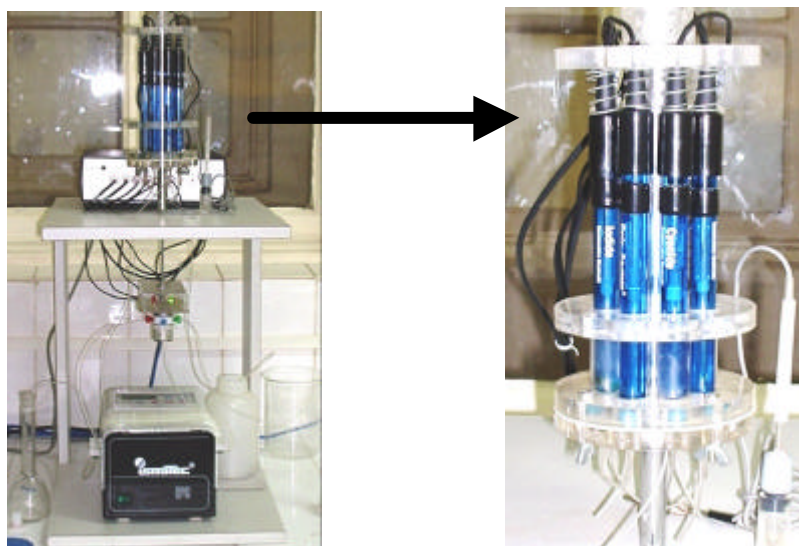


Figura 11: Montagem do arranjo dos eletrodos.



Figura 12: Montagem completa do sistema.

3. 2. Desenvolvimento do programa

Um programa comercial em ambiente Windows denominado PROBER – PH8, desenvolvido pela EID, foi utilizado para a aquisição dos dados. O programa permite a obtenção das medidas em valores de potenciais em milivolts ou volts, sendo possível escolher a precisão das leituras para até três casas decimais e definir o intervalo de tempo com o qual se deseja registrar as medidas obtidas, com um registro mínimo de um segundo entre cada leitura dos oito eletrodos. Os registros são salvos em um arquivo no formato ASCII (de “American Standard Code for Interchange Information” – Código-Padrão Americano para Troca de Informações). Esse formato de arquivo padrão, para o armazenamento de dados, permite o tratamento posterior em outros programas gráficos ou de textos.

Para o controle do sistema em fluxo e verificação da estabilização das leituras potenciométricas, foi desenvolvido um programa na linguagem gráfica Delphi, denominado MULTIPLEX. Este lê o arquivo gerado pelo programa comercial e cria um arquivo idêntico, com outro nome. As médias aritméticas são efetuadas para os sinais analíticos de todos os canais.

Após a estabilização das medidas dos oito eletrodos, verificada pela variância de cinco medidas consecutivas com intervalos de cinco segundos, o programa Multiplex salva as médias dos dados potenciométricos de cada um dos eletrodos e aciona a válvula solenóide para lavagem do sistema.

3. 3. Preparo de soluções

Todos os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram de grau analítico, não tendo sido submetidos a qualquer tratamento adicional.

As soluções foram preparadas com água deionizada.

Toda vidraria foi devidamente limpa com detergente, água, água destilada e água deionizada.

Todo o preparo das soluções foi realizado de acordo com os catálogos dos fabricantes dos eletrodos [77-82].

3. 3. 1. Soluções para determinação de Brometo

Foi preparada uma solução de brometo de sódio $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$, diluindo-se 10,30 g de NaBr em um balão volumétrico de 1000 mL, aferindo-se o volume com água deionizada. A partir desta, preparou-se as diluições para as demais soluções.

Solução de nitrato de sódio $5,000 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada para ajustar a força iônica. Para o preparo desta, diluiu-se 425,00 g de NaNO_3 em um balão volumétrico de 1000 mL e aferiu-se o volume com água deionizada. Para cada 100 mL de solução-padrão ou amostra foram adicionados 2,00 mL desta solução.

3. 3. 2. Soluções para determinação de Iodeto

Uma solução padrão de iodeto de sódio $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada, pesando-se 14,98 g de NaI em um béquer, dissolvendo com água deionizada e completando o volume em um balão volumétrico de 1000 mL. As demais soluções de iodeto de sódio foram preparadas diluindo-se a solução-padrão.

A solução usada para ajustar a força iônica do brometo foi utilizada para o iodeto.

3. 3. 3. Soluções para determinação de Nitrato

A solução de nitrato de sódio 0,1000 mol L⁻¹ foi preparada pesando-se em um béquer 8,50 g de NaNO₃. Esta massa foi dissolvida em água e transferida para um balão volumétrico de 1000 mL. Aferiu-se o volume. Demais diluições foram feitas.

Para um balão volumétrico de 1000 mL, pesaram-se 264,14 g de (NH₄)₂SO₄ dissolveu-se e completou-se o volume. Esta solução foi usada para ajustar a força iônica. A cada 100 mL de solução-padrão ou amostra foram utilizados 2,00 mL desta solução.

3. 3. 4. Soluções para determinação de Nitrito

Foi preparada uma solução de nitrito de sódio 0,1000 mol L⁻¹, diluindo-se 6,90 g de NaNO₂ para um balão volumétrico de 1000 mL, aferindo-se o volume com água deionizada em seguida. As demais soluções de nitrito de sódio foram preparadas diluindo-se a solução-padrão.

O mesmo ajustador de força iônica do nitrato foi utilizado para ajustar a força iônica do nitrito.

3. 3. 5. Soluções para determinação de Sulfeto

Foi preparada uma solução de sulfeto de sódio a 0,1000 mol L⁻¹, diluindo-se 22,30 g de Na₂S para balão volumétrico de 1000 mL e aferiu-se o volume com água deionizada.

Esta solução de sulfeto de sódio deve ser padronizada, portanto foram preparadas soluções de dicromato de potássio 0,01000 mol L⁻¹, de ácido clorídrico 1:1 e de iodeto de potássio 5% (m/v). Foram adicionados 10,00 mL da solução de K₂Cr₂O₇, 5,0 mL da solução de HCl e 5,0 mL da solução de KI em um erlenmeyer. Esta mistura foi utilizada para padronizar o tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) 0,0250 mol L⁻¹. Ao aparecimento de uma cor amarelo-claro, adicionou-se aproximadamente 10 gotas de uma solução de amido. Essa titulação foi realizada por três vezes.

Da mesma forma, procedeu-se para a padronização do iodo. Em um erlenmeyer foram colocados 25,00 mL da solução de iodo (I_2), 5,0 mL da solução de HCl 1:1. Titulou-se o iodo com o tiosulfato de sódio já padronizado usando amido como indicador. Este procedimento foi feito em triplicata.

Finalmente, feita a padronização da solução de tiosulfato de sódio e do iodo, pode-se padronizar a solução de sulfeto. Para isso, adicionou-se a um erlenmeyer 25,00 mL da solução de iodo já padronizada, 5,0 mL da solução de HCl 1:1 e 1,0 mL da solução de sulfeto de sódio a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Esta foi titulada com o tiosulfato e usou-se o amido como indicador. A titulação foi repetida por três vezes e em seguida, feito os cálculos.

A solução de sulfeto apresentou uma concentração de $0,168 \text{ mol L}^{-1}$.

Foi ainda preparada em balão volumétrico de 1000 mL uma solução contendo 200 mL de solução de NaOH a 10 mol L^{-1} , 35 g de ácido ascórbico e 67 g de EDTA bi-sódico. Esta solução foi utilizada como anti-oxidante e também como ajustadora de força iônica.

3.3. 6. Soluções para determinação de Cianeto

Foram obedecidos todos os cuidados necessários para o preparo das soluções para determinação de cianeto.

Uma solução de cianeto de sódio $0,01000 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se 0,49 g de NaCN em um béquer, dissolvendo-se com água deionizada e completando-se o volume em um balão volumétrico de 1000 mL. A partir desta, prepararam-se as diluições para as demais soluções.

Preparou-se uma outra solução de hidróxido de sódio 10 mol L^{-1} . Em um béquer, com um pouco de água acrescentou-se lentamente 400 g de NaOH diluindo-se em um banho de gelo. Transferiu-se quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 1000 mL e aferiu-se o volume. Esta solução foi utilizada tanto para ajustar a força iônica, quanto para manter o pH da solução acima de 10, tendo em vista que o cianeto em meio ácido gera cianeto de hidrogênio, que é altamente tóxico. Adicionaram-se 10,00 mL desta solução em cada 100,0 mL de solução-padrão.

3. 3. 7. Outras soluções

Foram ainda preparadas soluções de nitrato de potássio $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, diluindo $5,0550 \text{ g}$ de KNO_3 para um balão volumétrico de $50,0 \text{ mL}$, aferindo-se o volume com água deionizada em seguida.

Uma solução de cloreto de potássio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada diluindo-se $0,3730 \text{ g}$ de KCl para um balão volumétrico de $50,0 \text{ mL}$, aferindo-se o volume com água deionizada em seguida.

Estas duas soluções foram misturadas em uma proporção de 1:1, e usadas como soluções de preenchimento interno dos eletrodos.

Para manter a força iônica das misturas do planejamento em um valor constante, foi preparada solução de fosfato ácido de sódio de concentração 1 mol L^{-1} pesando-se 71 g de Na_2HPO_4 em um béquer, dissolvendo-se com água deionizada e completando-se o volume em um balão volumétrico de 500 mL . Esta foi usada como ajustadora de força iônica comum para todos os íons.

3. 4. Coleta de amostras de água

As amostras de água foram coletadas da maneira mais diversificada possível e armazenada em frascos de polietileno devidamente lavados e secos.

As coletas foram feitas no Rio Pomba, a montante daquele município; na lagoa de entrada do campus da UFV; na Estação de Tratamento de água da UFV em várias etapas do processo de tratamento, água não tratada, água do tanque de floculação e água tratada; no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria da UFV, água deionizada e destilada; e por fim em efluente de uma indústria papeleira do município de Ponte Nova - MG. Totalizando 8 amostras.

Nenhum tratamento foi realizado nestas amostras.

3. 5. Calibração dos eletrodos

A calibração dos eletrodos foi feita seguindo os catálogos dos fabricantes dos eletrodos [77 – 82].

Os eletrodos foram lavados internamente com água deionizada, com o auxílio de uma seringa. Somente os eletrodos para $S^{=}$ e CN^{-} foram completados com a solução de preenchimento interno até a parte inferior do orifício. Esta solução é constituída de $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de potássio (KNO_3) com $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de potássio (KCl).

Em seguida, os eletrodos de Br^{-} , I^{-} , $S^{=}$ e CN^{-} foram polidos usando papel de polimento, com granulometria de $0,1 \mu\text{m}$, disponibilizado pelo próprio fabricante. Para o polimento, um pequeno pedaço do papel foi cortado e umedecido com água deionizada. Apoiando-se o papel sobre uma superfície plana, com cuidado, fizeram-se movimentos de translação e rotação com o eletrodo contra a superfície do papel.

Os eletrodos de NO_3^{-} e NO_2^{-} dispensam polimento, pois possuem um módulo com membrana líquida, onde se encontra a parte sensível; este módulo é conectado ao corpo do eletrodo.

O polimento foi realizado outras vezes durante a execução do trabalho.

Após o processo de polimento, os seis eletrodos foram então lavados externamente com água deionizada; secos, com exceção das pontas, para evitar ranhuras e contaminações; encaixados no suporte de acrílico e conectados ao multiplexador.

A construção das curvas analíticas para cada eletrodo é necessária. Fez-se então, um conjunto de soluções para cada ânion pretendido, num intervalo de concentrações definido, sendo que estas variam por um fator de 10. Assim para os íons Br^{-} , I^{-} , NO_3^{-} , NO_2^{-} e $S^{=}$ as concentrações variavam de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Com o íon CN^{-} a faixa de concentração variou de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, obteve-se o potencial para cada solução que foi posteriormente disposto no eixo das ordenadas contra o respectivo logaritmo da concentração no eixo das abscissas. Foi verificada a linearidade entre os valores através do gráfico (log da concentração *versus* potencial).

Obtendo-se todas as medidas, estas foram salvas pelo programa e os dados tratados no Origin, versão 5.0. Assim obtiveram-se as curvas analíticas.

Considera-se que o eletrodo está devidamente calibrado através da observação de dois fatores inerentes à curva analíticas: o valor da inclinação e a linearidade ou não-linearidade da curva. A inclinação é definida como a mudança de potencial observada quando a concentração das soluções varia por um fator de 10. Em uma temperatura variando de 20 a 25 °C, uma diferença de 56 ± 2 mV ou submúltiplos deste valor, indica que o eletrodo está operando corretamente.

A temperatura e o pH das soluções podem afetar a estabilidade dos eletrodos e conseqüentemente os resultados. Logo as análises foram executadas a uma temperatura de 25 ± 1 °C, com variação máxima de 1 °C. Os eletrodos operam sob uma ampla faixa de pH, como pode ser observado através da figura 13, não havendo necessidade de correções, já que todas as soluções utilizadas possuem valores de pH que se situam nessas faixas.

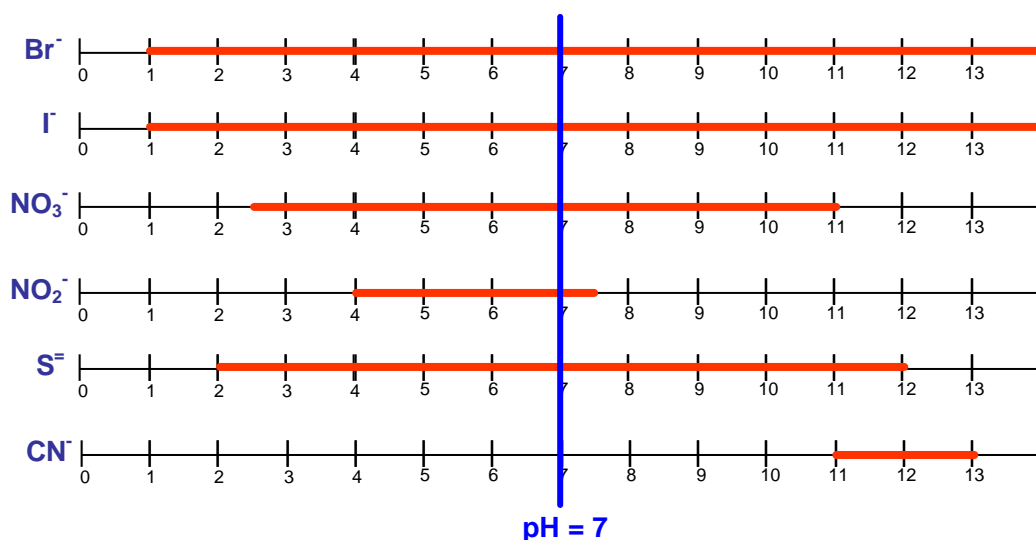


Figura 13: Faixa de pH dos eletrodos.

Para garantir uma força iônica constante durante toda a análise e conseqüentemente uma atividade iônica também constante, essencial para confiabilidade das respostas, utilizou-se uma solução ajustadora de força iônica ("Ionic Strength Adjuster" – ISA) adequada para cada um dos

eletrodos. Entretanto, para as misturas das soluções do planejamento foi usada uma ISA de fosfato ácido de sódio (Na_2HPO_4), a uma concentração de $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, pois adicionando esta solução às demais certificou-se através dos catálogos dos eletrodos de que não haveria nenhum interferente aos mesmos. Assegurou-se também que o pH desta solução se encontrava em aproximadamente 9,0, pois para se trabalhar com soluções de cianeto, o meio tem que ser básico; e como verificado na figura 13 os eletrodos para brometo, iodeto, nitrato e sulfeto respondem bem a um pH igual a 9,0. Os eletrodos de nitrito e cianeto também respondem bem ao pH neste valor, porém não uma resposta ótima.

Foram feitas várias curvas analíticas durante todo o experimento, devido à necessidade de observação do funcionamento apropriado de cada eletrodo.

Tendo em mãos as curvas analíticas dos eletrodos, deu-se início ao planejamento experimental, a utilização do PCA e ao processo de treinamento das redes neurais artificiais.

3. 6. Planejamento Experimental

O sistema utilizado é complexo, não só pelo número de espécies presentes no meio, como também pelo fato de que os ânions em questão são fortes interferentes entre si, fazendo com que os eletrodos respondam tanto para seus respectivos íons primários como também para íons secundários. Por este motivo, é necessário certo número de dados experimentais. As redes neurais artificiais necessitam de um número maior de soluções para poder trabalhar interferências e correlacionar as respostas.

Assim, misturas das soluções aquosas dos ânions estudados no presente trabalho foram utilizadas em várias concentrações, preparadas de acordo com o planejamento experimental cúbico de rede “simplex lattice”, com a adição extra de alguns pontos de verificação, conforme mostrado na tabela 1.

O planejamento “simplex lattice” é usado para fazer referência a um arranjo ordenado de pontos espalhados no espaço e pode ter correspondência especial a uma equação polinomial específica [83].

Tabela 1: Planejamento experimental cúbico de rede “simplex lattice” em que se estabelece a proporção em volume das soluções de Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, S⁼ e CN⁻ a uma concentração máxima de 10⁻² mol L⁻¹.

Número do ensaio	X1 Br ⁻	X2 I ⁻	X3 NO ₃ ⁻	X4 NO ₂ ⁻	X5 S ⁼	X6 CN ⁻
1	1	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	0	0
3	0	0	1	0	0	0
4	0	0	0	1	0	0
5	0	0	0	0	1	0
6	0	0	0	0	0	1
7	2/3	1/3	0	0	0	0
8	2/3	0	1/3	0	0	0
9	2/3	0	0	1/3	0	0
10	2/3	0	0	0	1/3	0
11	2/3	0	0	0	0	1/3
12	1/3	2/3	0	0	0	0
13	0	2/3	1/3	0	0	0
14	0	2/3	0	1/3	0	0
15	0	2/3	0	0	1/3	0
16	0	2/3	0	0	0	1/3
17	1/3	0	2/3	0	0	0
18	0	1/3	2/3	0	0	0
19	0	0	2/3	1/3	0	0
20	0	0	2/3	0	1/3	0
21	0	0	2/3	0	0	1/3
22	1/3	0	0	2/3	0	0
23	0	1/3	0	2/3	0	0
24	0	0	1/3	2/3	0	0
25	0	0	0	2/3	1/3	0
26	0	0	0	2/3	0	1/3
27	1/3	0	0	0	2/3	0
28	0	1/3	0	0	2/3	0
29	0	0	1/3	0	2/3	0
30	0	0	0	1/3	2/3	0
31	0	0	0	0	2/3	1/3
32	1/3	0	0	0	0	2/3
33	0	1/3	0	0	0	2/3
34	0	0	1/3	0	0	2/3
35	0	0	0	1/3	0	2/3
36	0	0	0	0	1/3	2/3
37	1/3	1/3	1/3	0	0	0
38	1/3	1/3	0	1/3	0	0
39	1/3	1/3	0	0	1/3	0
40	1/3	1/3	0	0	0	1/3
41	1/3	0	1/3	1/3	0	0
42	1/3	0	1/3	0	1/3	0
43	1/3	0	1/3	0	0	1/3

Continuação Tabela 1						
44	1/3	0	0	1/3	1/3	0
45	1/3	0	0	1/3	0	1/3
46	1/3	0	0	0	1/3	1/3
47	0	0	0	1/3	1/3	1/3
48	0	0	1/3	0	1/3	1/3
49	0	1/3	0	0	1/3	1/3
50	0	0	1/3	1/3	0	1/3
51	0	1/3	0	1/3	0	1/3
52	0	1/3	1/3	0	0	1/3
53	0	0	1/3	1/3	1/3	0
54	0	1/3	0	1/3	1/3	0
55	0	1/3	1/3	0	1/3	0
56	0	1/3	1/3	1/3	0	0
57	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6
58	2/6	2/15	2/15	2/15	2/15	2/15
59	2/15	2/6	2/15	2/15	2/15	2/15
60	2/15	2/15	2/6	2/15	2/15	2/15
61	2/15	2/15	2/15	2/6	2/15	2/15
62	2/15	2/15	2/15	2/15	2/6	2/15
63	2/15	2/15	2/15	2/15	2/15	2/6

Portanto, foram preparadas 63 misturas, cada uma com um volume total de 90,0 mL. Estas foram obtidas a partir de diluição das soluções-padrão contendo os seis ânions separadamente e da adição da ISA comum para todos os ânions.

Foram ainda realizadas três outras misturas de forma aleatória, no qual denominou-se de teste. Estes foram usados para validar o sistema.

Tendo estabelecido todo o planejamento experimental, iniciou-se a aquisição dos dados, para em seguida processar estes usando a PCA e treinamento com redes neurais artificiais.

3. 7. Utilização da PCA para estudo não-supervisionado

As medidas potenciométricas registradas das diferentes soluções, utilizando os seis eletrodos, foram submetidas à análise pela PCA. O procedimento consistiu em utilizar os valores de potenciais obtidos utilizando os seis eletrodos. Estes valores de potenciais foram dispostos em uma matriz de dados, que foi pré-processada utilizando um auto-

escalonamento da matriz. Após ser auto-escalada a matriz de dados foi submetida à análise pela PCA.

Foram feitas duas análises pela PCA, uma que envolvia somente os valores das sessenta e três misturas e uma outra que incluía os valores das misturas, também dos testes e das amostras. Estes procedimentos foram executados utilizando-se uma rotina do pacote quimiométrico PLS-Toolbox versão 2.0 no ambiente MatLab versão 6.1.

3. 8. Utilização de Redes Neurais Artificiais

No treinamento desenvolvido com redes neurais artificiais, foram utilizadas as concentrações das soluções padrão, estabelecidas pelo planejamento experimental, e os respectivos potenciais obtidos nas leituras dos seis eletrodos. A matriz contendo os valores dos potenciais das 63 soluções constituiu as variáveis independentes e as concentrações dos padrões as variáveis dependentes. As soluções obtidas como testes foram submetidas à previsão pelo modelo estabelecido da rede neural.

No processo de treinamento da rede neural artificial foram testadas várias arquiteturas com números diferenciados de neurônios na camada intermediária, constituindo o processo de otimização da rede.

Sabe-se que a camada de entrada tem 6 neurônios, assim como a camada de saída.

Foram testados ainda, diferentes valores na matriz, tendo sido escolhida a matriz que apresentou os melhores resultados.

Uma das maneiras de constatar um treinamento eficiente da rede é observando o erro quadrado médio de previsão (RMSEP – de “Root Mean Square Error Prediction”), dado pela equação:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_p}} \quad (\text{Equação 13})$$

onde n_p representa o número de amostras usadas na previsão, y_i é o valor real e \hat{y}_i o valor previsto pelo modelo. Para redes neurais artificiais, o

número de parâmetros utilizados no modelo não é conhecido e n_p é utilizado como uma aproximação. Assim, para construir modelos com redes neurais, o conjunto de previsão também é utilizado na escolha da arquitetura ótima [84].

Na modelagem com redes neurais utilizou-se um número de iterações (épocas) de 9, o erro quadrático médio de critério de convergência da rede foi igual a 10^{-5} . As funções de transferências utilizadas foram, na camada intermediária com 13 neurônios a tangente sigmoidal e na camada de saída com 6 neurônios a linear.

O tipo de treinamento utilizado foi o de retropropagação dos erros, utilizando o aproximador de Marquardt-Levenberg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

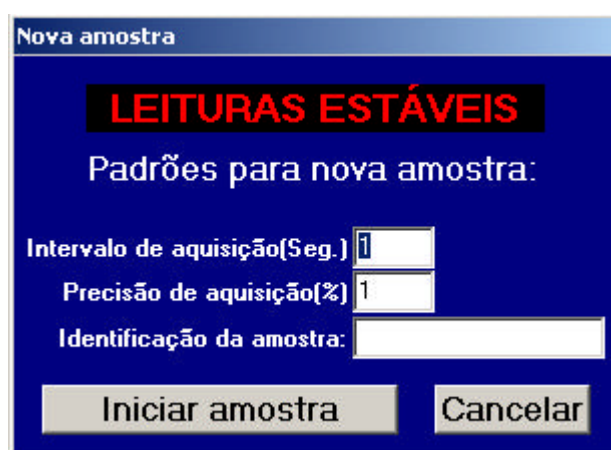
4. 1. Avaliação da montagem do sistema e do desenvolvimento do programa

Após a construção do sistema, foi necessário avaliar o desempenho do mesmo, para ser utilizado nas aplicações analíticas subseqüentes.

Primeiramente foi verificado se não havia nenhum vazamento tanto nas conexões dos tubos por onde passam as soluções, quanto nos orifícios por onde se apoiam os eletrodos. Para isso, passou-se água destilada várias vezes pelo sistema, tornando-se fácil a visualização dos vazamentos. Estes foram imediatamente tampados.

O programa desenvolvido tem como função controlar o sistema em fluxo e verificar a estabilização das leituras potenciométricas. Alguns comandos foram elaborados de maneira que a comunicação estabelecida entre o microcomputador, o multiplexador e a válvula fosse de fácil compreensão.

As medidas de potencial foram realizadas, sendo possível fazer alterações do intervalo e precisão de aquisição e nomear as amostras. A figura 14 mostra a tela que inicia o programa.



Nova amostra

LEITURAS ESTÁVEIS

Padrões para nova amostra:

Intervalo de aquisição[Seg.]

Precisão de aquisição[%]

Identificação da amostra:

Iniciar amostra Cancelar

Figura 14: Tela para escolha dos parâmetros das amostras.

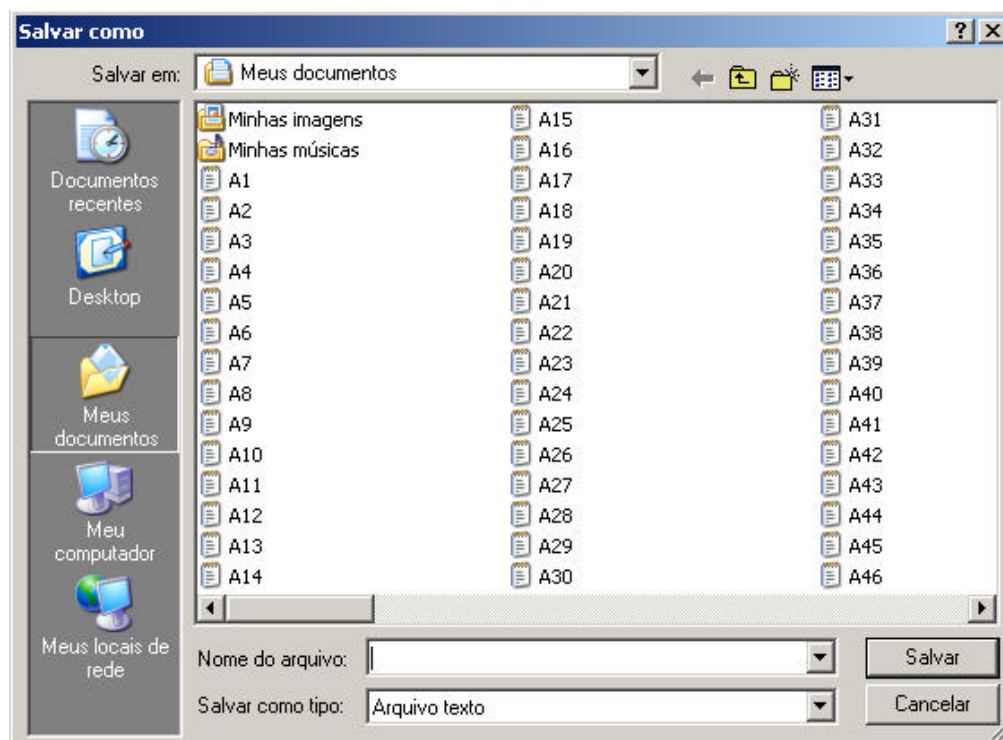


Figura 16: Tela pra salvar os resultados.

4. 2. Calibração dos eletrodos

Foi necessária a verificação do funcionamento dos eletrodos através das curvas analíticas. Desta forma, foram feitas várias curvas que mostraram a linearidade das respostas.

A estabilidade dos eletrodos foi também observada através da variação dos potenciais registrados ao longo do tempo. Foram feitas curvas de potencial *versus* tempo. Estas foram conseguidas através das medidas obtidas do programa desenvolvido de 5 em 5 segundos. Algumas soluções estabilizaram em pouco tempo, outras demoraram um pouco mais como pode ser visualizado nos quatro primeiros gráficos das figuras 17, 18, 19, 20, 21 e 22.

Ainda, nas figuras 17, 18, 19, 20, 21 e 22 têm-se as curvas analíticas para os ânions brometo, iodeto, nitrato, nitrito, sulfeto e cianeto, respectivamente, juntamente com seus devidos resultados de regressão.

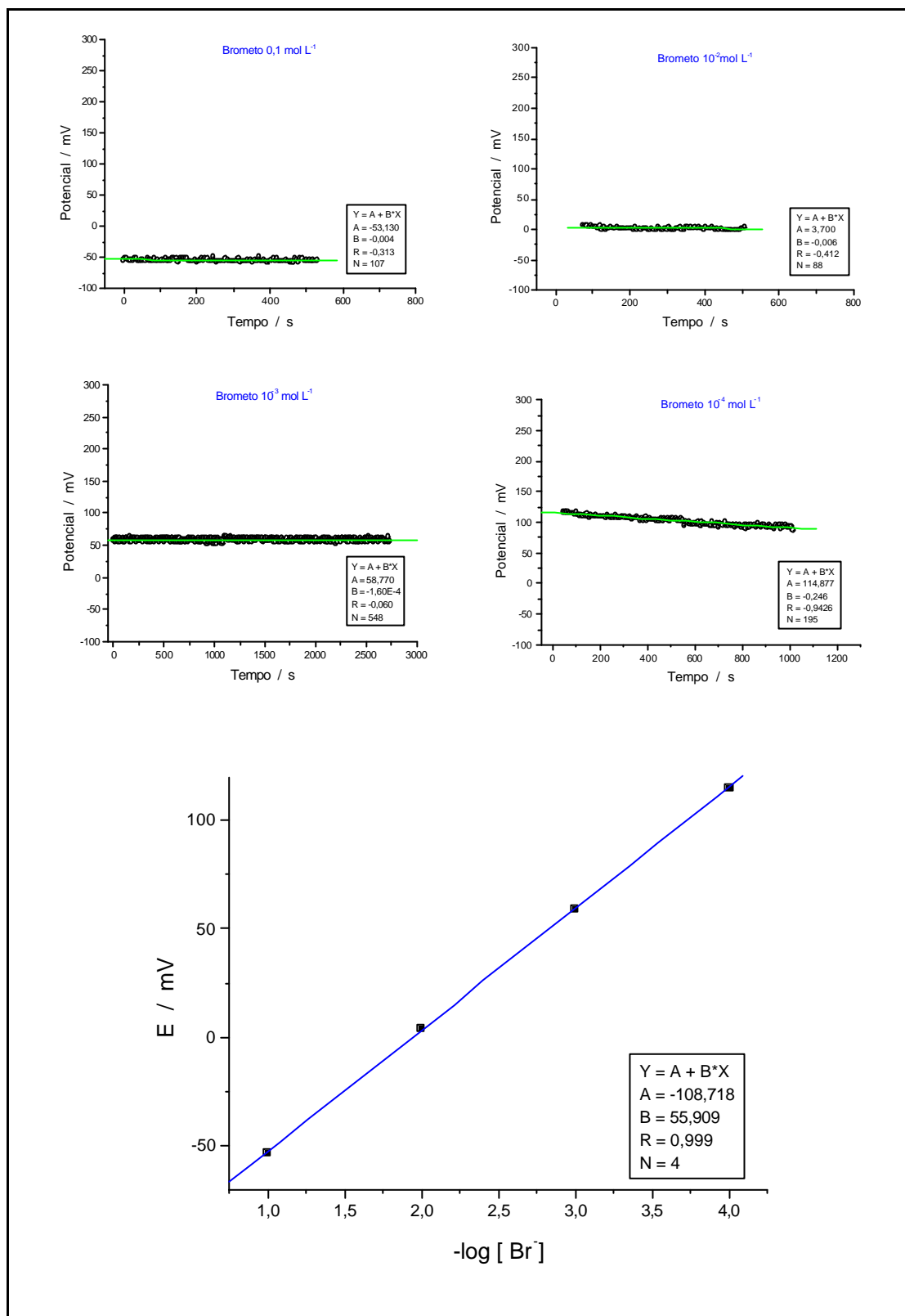


Figura 17: Variação do potencial de soluções de brometo em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon brometo em função das concentrações.

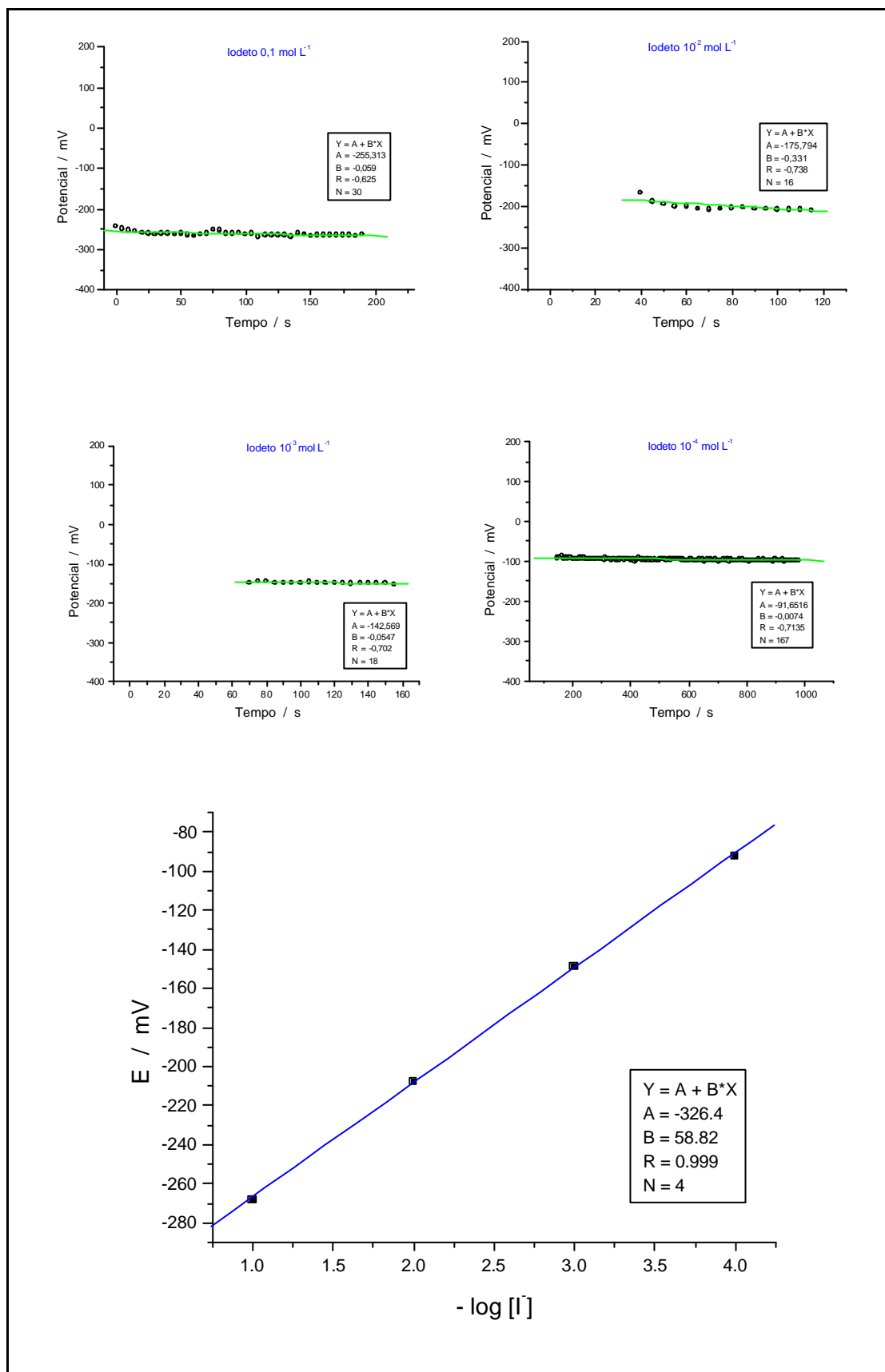


Figura 18: Variação do potencial de soluções de iodeto em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon iodeto em função das concentrações.

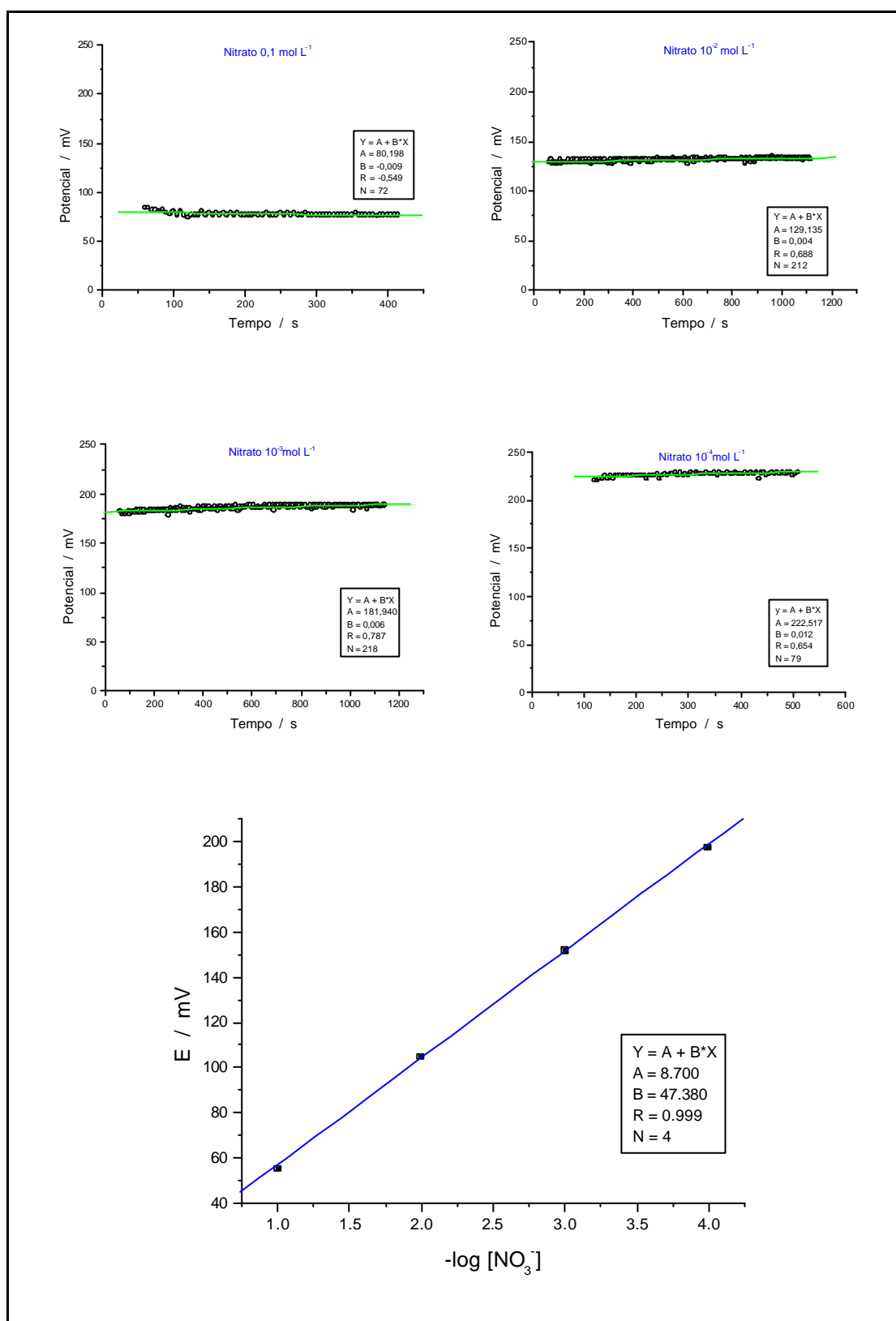


Figura 19: Variação do potencial de soluções de nitrato em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon nitrato em função das concentrações.

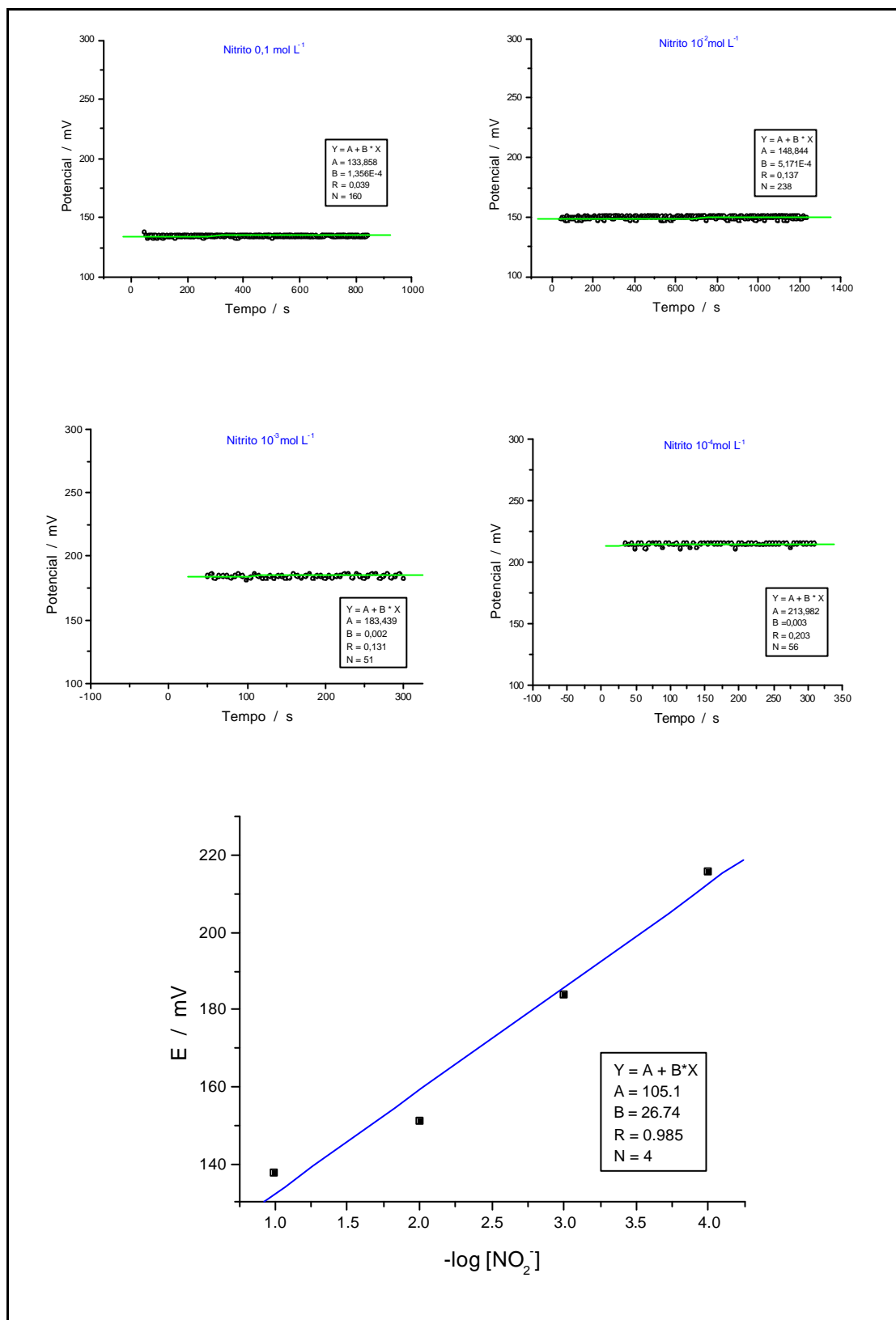


Figura 20: Variação do potencial de soluções de nitrito em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon nitrito em função das concentrações.

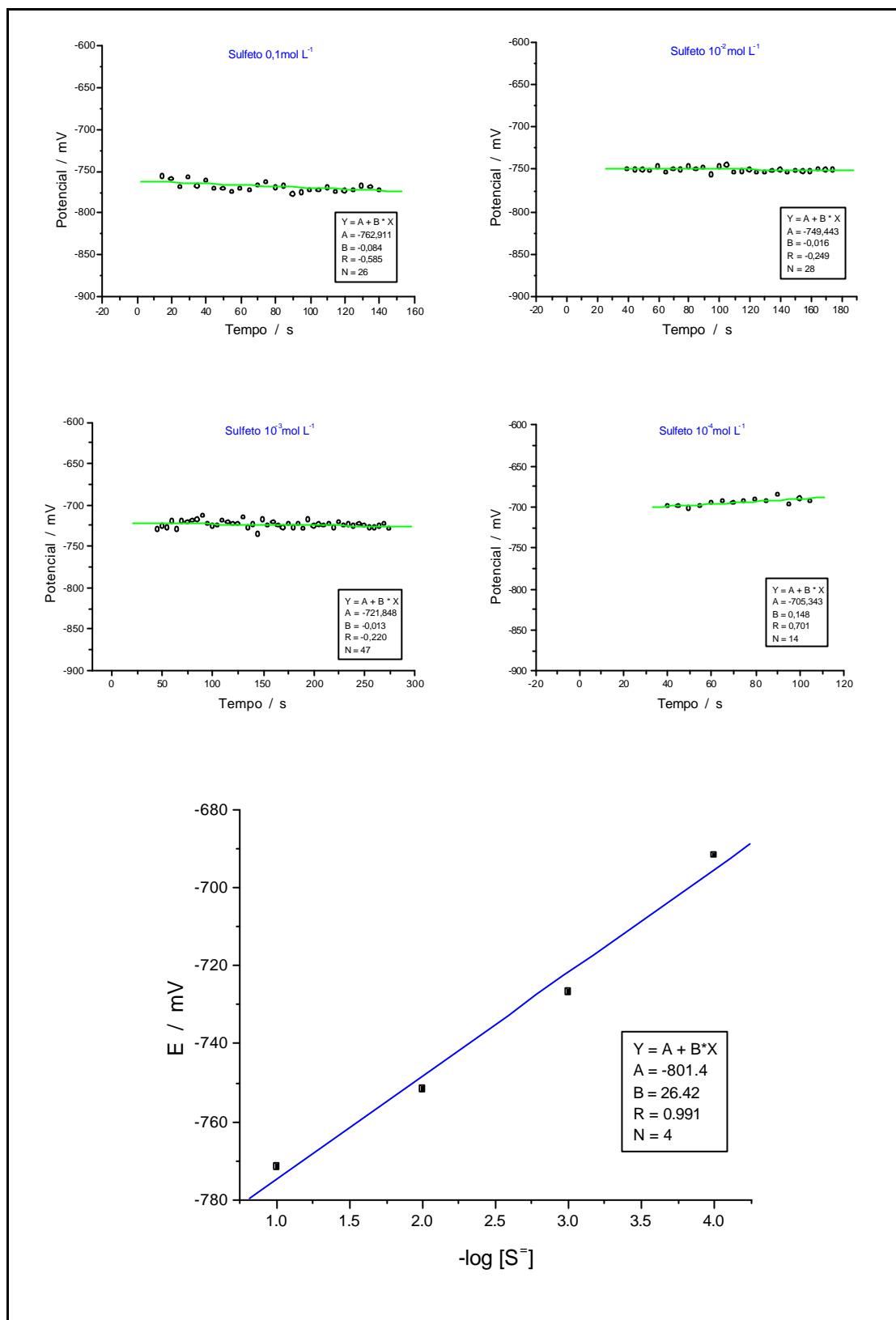


Figura 21: Variação do potencial de soluções de sulfeto em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon sulfeto em função das concentrações.

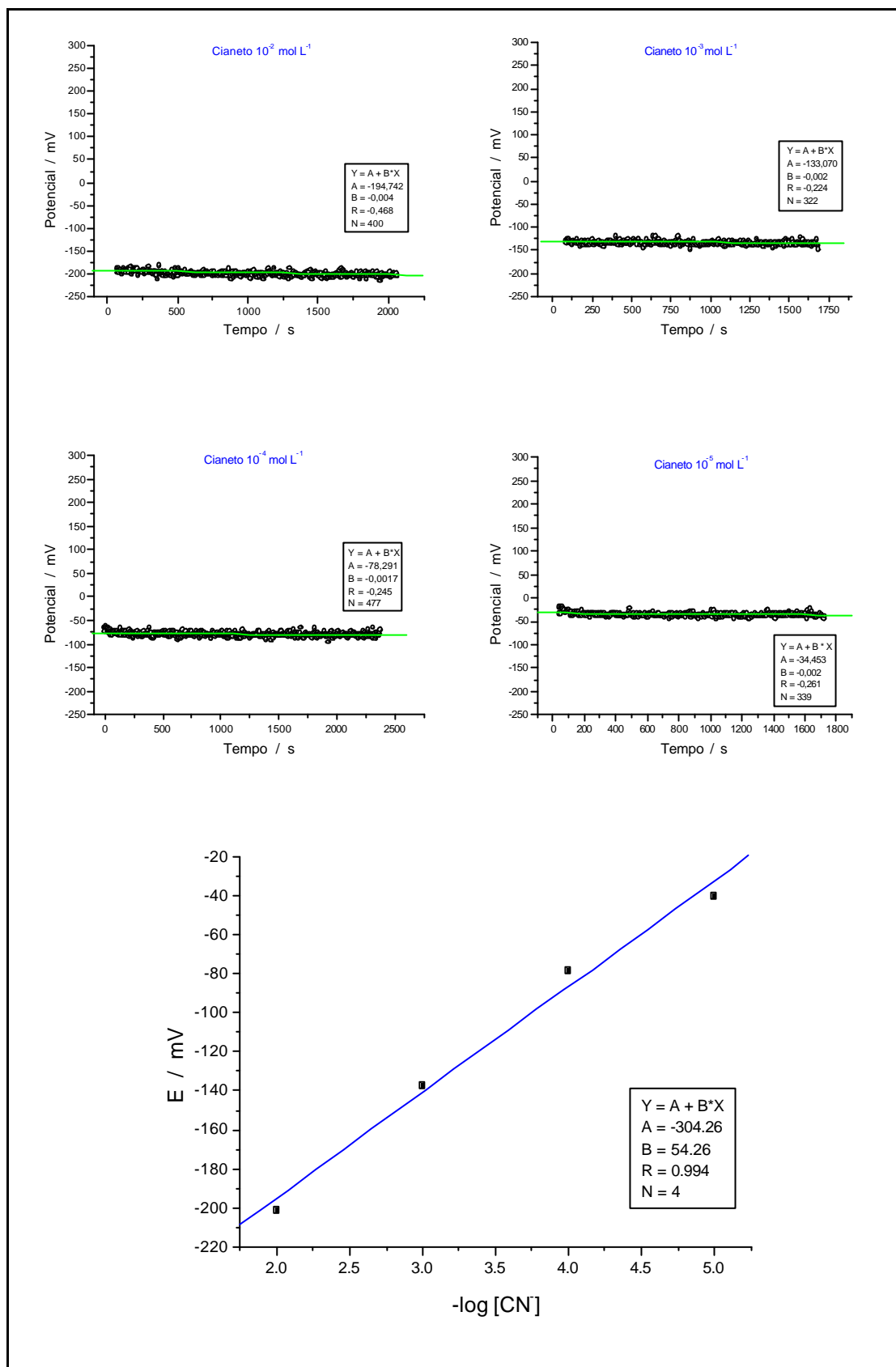


Figura 22: Variação do potencial de soluções de cianeto em diferentes concentrações em função do tempo e a curva analítica para o íon cianeto em função das concentrações.

Estas curvas demonstram as condições de linearidade e de estabilização, nas quais os eletrodos se encontravam quando foram utilizados na obtenção dos potenciais das soluções do planejamento experimental.

Nota-se que os eletrodos de brometo, iodeto e cianeto mostraram que a linearidade foi obedecida e que o valor da inclinação da reta estava de acordo com o valor teórico que se encontra na faixa de 54 a 58 mV, estabelecidos pela equação de Nernst. Os eletrodos de nitrato, nitrito e sulfeto apresentaram um valor um pouco inferior ao valor teórico, sendo considerados subnesteiano.

A resposta do eletrodo é tida como nernstiana, quando a constante $2,303 RT/nF$, para $n=1$ for igual a 59,1 mV a 25 °C, mas valores entre 55,0 mV e 60,0 mV são considerados nernstianos dependendo das condições de análise. Os termos subnesteiano e supernesteiano são utilizados quando o valor desta constante estiver abaixo de 55,0 mV ou acima de 60,0 mV, respectivamente [85].

Apesar de ter sido obtidos valores subnesteiano para alguns eletrodos, foi constatada a linearidade das curvas analíticas, o que pode ser usado para posterior análises dos ânions em questão.

Pode-se observar também, que os eletrodos estavam estabilizados, devido ao conjunto de valores de potenciais obtidos para a construção da curva.

Cabe ainda ressaltar que os pontos correspondentes às soluções utilizadas para a construção das curvas são suficientes para demonstrar que os eletrodos estão funcionando satisfatoriamente nas faixas de concentrações trabalhadas.

4. 3. Comportamento das soluções pela Análise das Componentes Principais

O conjunto de dados obtidos com as medidas potenciométricas foi submetido ao tratamento quimiométrico por PCA.

As concentrações das soluções foram obtidas a partir da concentração máxima das curvas de calibração para cada ânion. Assim, as maiores concentrações para todos os íons foram de 10^{-2} mol L⁻¹ e a menor de $1,33 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, conforme mostra a tabela 2. Todos os pontos permaneceram dentro das faixas utilizadas durante o processo de calibração dos eletrodos e foram obtidos através do planejamento experimental cúbico de rede “simplex lattice”.

Tabela 2 Valores de concentrações dos íons Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, S⁼ e CN⁻ de cada uma das 63 misturas do planejamento cúbico de rede “simplex lattice”.

Número do ensaio	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	S ⁼	CN ⁻
	Concentração (mol L ⁻¹)					
1	1×10^{-2}	0	0	0	0	0
2	0	1×10^{-2}	0	0	0	0
3	0	0	1×10^{-2}	0	0	0
4	0	0	0	1×10^{-2}	0	0
5	0	0	0	0	1×10^{-2}	0
6	0	0	0	0	0	1×10^{-2}
7	$6,67 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0	0
8	$6,67 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0
9	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0
10	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0
11	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$
12	$3,33 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	0	0
13	0	$6,67 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0
14	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0
15	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0
16	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$
17	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	0
18	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	0
19	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0
20	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0
21	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$
22	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0
23	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0
24	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$	0	0
25	0	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0
26	0	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$
27	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0
28	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0
29	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$6,67 \times 10^{-3}$	0
30	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$	0
31	0	0	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$
32	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$
33	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$
34	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$6,67 \times 10^{-3}$

Continuação Tabela 2						
35	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$6,67 \times 10^{-3}$
36	0	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$
37	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0
38	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0
39	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0
40	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$
41	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0
42	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0
43	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$
44	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0
45	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$
46	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$
47	0	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$
48	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$
49	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$
50	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$
51	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$
52	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$
53	0	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0
54	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0
55	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	$3,33 \times 10^{-3}$	0
56	0	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	0	0
57	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$
57	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$
58	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
59	$1,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
60	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
61	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
62	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$
63	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$	$3,33 \times 10^{-3}$

Os valores de potenciais conseguidos através das medidas potenciométricas das 63 soluções podem ser visualizados na tabela 3, sendo que estes não têm relação nenhuma com as curvas analíticas de cada íon. Estes valores, assim como os valores das concentrações, foram dispostos em forma matricial e trabalhado no MatLab.

Tabela 3: Valores de potenciais dos íons Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , S^{2-} e CN^- obtidos a partir das medidas potenciométricas de cada uma das 63 soluções.

Número do ensaio	Br^-	I^-	NO_3^-	NO_2^-	S^{2-}	CN^-
Potencial (mV)						
1	-1,4	-41,8	155,2	123	-100	-17
2	-165,4	-213,8	38,6	125,2	-227,8	-196
3	76,2	-30	106,8	125,6	-57	-4,8
4	81,8	-28,4	175,2	122,8	-41,2	7,2
5	-131,8	-276,6	115,8	116,2	-690,6	-242,4
6	-115,4	-245,2	60	55,4	-576,2	-222
7	-98	-195,4	71,8	73,6	-385	-183,8
8	-97,6	-231,6	60,8	56,2	-574	-221,6
9	-5	-84,2	145,4	110,4	-223,8	-66
10	-110,4	-251	105,6	83,6	-649	-222
11	-87	-215,4	77	72,8	-529,2	-197,2
12	-126,4	-210,8	63,8	99,6	-269,8	-200,4
13	-128,6	-210,2	62	110,4	-259	-201,2
14	-126,6	-212,8	62,4	108	-418,4	-202
15	-150	-260,4	54,4	83	-654,4	-236,2
16	-124,4	-233,6	50	85,2	-542,8	-221,4
17	-44,6	-88,4	112	96	-233	-67,8
18	-120,4	-196,8	73,2	102,4	-369,6	-186
19	-39,6	-110,6	99,8	95,4	-229,4	-83
20	-133,8	-254	91,4	83,6	-659,6	-224,4
21	-96,6	-224,6	76,4	76,8	-549	-200,8
22	-5	-99,8	144,2	104,8	-197,6	-71,4
23	-118,2	-194,6	77	107,8	-327,4	-184,6
24	65,2	-58	124	125,6	-111,4	-17
25	-133,8	-254,8	116	82	-662,8	-226
26	-104,2	-223	79,8	74	-540,2	-200
27	-144,6	-273,2	99,4	81,6	-685,8	-238
28	-137	-272,6	54,2	86,2	-670,4	-238,8
29	-135	-271,8	94,2	84,4	-663,2	-236
30	-134,6	-273,6	110,2	85,6	-676	-236,6
31	-144,2	-277,6	85,8	77,8	-692	-242,4
32	-116,8	-249,8	55	82,2	-571,4	-219,6
33	-133	-253,2	37,6	84,2	-573	-225,8
34	-111,4	-251,4	55	67,2	-580,2	-221,2
35	-120,4	-252,4	61,8	73	-581	-221,6
36	-157,2	-275,8	73,2	73,2	-685	-239,2
37	-107,8	-205,4	59,4	94,4	-416,4	-189,2
38	-108,8	-198,2	63	99,2	-374,4	-188
39	-141,2	-266,6	49	82	-652	-234,2
40	-126,6	-241	42	72,6	-549	-216,8
41	0	-108	116	115,4	-212	-84,2
42	-145,8	-267,2	91,8	92,4	-676	-231,4
43	-104,2	-237,2	61,2	78,2	-551,4	-208,6
44	-137,8	-268	105,8	87	-673,6	-231,8
45	-103,2	-238	62,6	76,6	-552	-208,6
46	-120	-267	88	76,6	-679,8	-237
47	-125,6	-271	86,2	77	-682,8	-237
48	-124	-270	76,2	78,2	-683,6	-237,6
49	-129,6	-270	44,4	77	-681,6	-240,8

Continuação Tabela 3						
50	-81,6	-235,8	63,8	74,8	-557	-210,6
51	-114	-237,8	48,6	79,8	-557	-219
52	-114,4	-237	45,4	82,8	-554,6	-218,6
53	-116,6	-265,2	90,4	85,4	-665	-230,2
54	-126,6	-264,6	50	88,6	-667,8	-233,4
55	-127,2	-264,6	48,6	91,2	-668,4	-233,6
56	-93,4	-194	60,8	110	-381,4	-185,6
57	-115,2	-252,4	57,4	82	-650,6	-226,6
57	-109,8	-249,8	61,8	82,8	-642,4	-222
58	-117,4	-244,4	48,6	86	-641,4	-225,4
59	-106,8	-247	59,8	85,4	-643	-222,4
60	-98,4	-241,2	55	86,6	-647,8	-225,2
61	-119	-256,6	56	84,4	-675,6	-237
62	-110,4	-247,8	55	82,6	-652	-228,6
63	-1,4	-41,8	155,2	123	-100	-17

Considerações importantes acerca dos resultados foram conseguidas com a PCA. Com isso, tornou-se possível o estudo dos efeitos de interferência dos ânions no sistema.

Os resultados descritos em duas componentes principais PC1 e PC2 que detinham a maior variância estão dispostos graficamente como mostrado na figura 23.

Os dados de potenciais foram inicialmente auto-escalonados, onde primeiramente, pôde-se verificar que os mesmos são explicados por 89,37% da variância.

O gráfico das componentes principais permitiu caracterizar as tendências das soluções, bem como a interferência dos ânions.

As soluções do planejamento estão representadas no gráfico da figura 23 pelos pontos enumerados de acordo com a seqüência de concentrações descritas na tabela 2.

A componente principal 1 (PC1) explicou 79,09% da variância e a componente principal 2 (PC2) explicou 10,28%.

A PC1 foi capaz de separar as soluções onde os íons brometo, nitrato, nitrito e iodeto estavam presentes em maiores concentrações, estas se encontram do lado esquerdo do gráfico. Já no lado direito encontram-se soluções com mistura de todos os ânions em diferentes concentrações.

A PC2 separou as soluções com maiores concentrações de brometo, nitrato, nitrito e sulfeto.

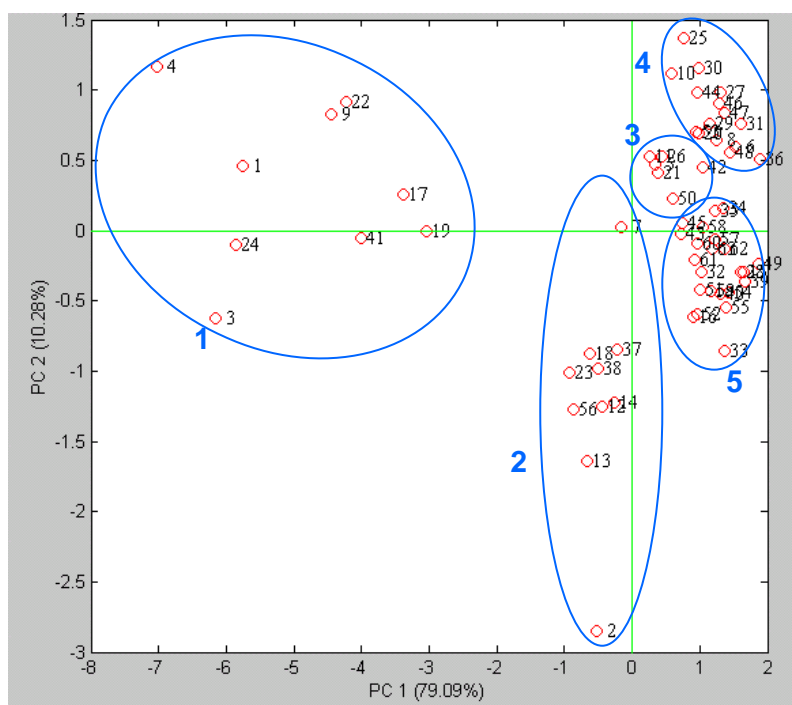


Figura 23: Análise das componentes principais para as 63 misturas contendo os ânions em solução.

Pode-se ainda observar 5 grupos distintos no gráfico acima. No grupo 1, encontram-se as misturas de maiores concentrações dos íons brometo, nitrato e nitrito. No grupo 2, pôde-se notar a presença de misturas de maiores concentrações de iodeto e brometo. No grupo 3 nota-se a presença de cianeto, porém não em maior concentração. O grupo 4 apresenta maiores concentrações de sulfeto, brometo e nitrito. Finalmente, no grupo 5 verifica-se a presença de misturas com todos os ânions, dificultando a identificação.

O que se pode observar é que os ânions nitrato e nitrito não se diferem e que interferem nos demais eletrodos, porém as concentrações iniciais utilizadas estavam de acordo com a descrita na literatura [79, 80].

Foram ainda realizadas três outras misturas, no qual denominou-se testes. Estes foram usados para validar o sistema. As concentrações dos mesmos se encontram na tabela 4.

Tabela 4: Valores de concentrações dos íons Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , $\text{S}^{=}$ e CN^- de cada um dos 3 testes utilizados para validação.

Testes	Br^-	I^-	Concentração (mol L^{-1})		$\text{S}^{=}$	CN^-
			NO_3^-	NO_2^-		
1	10^{-3}	5×10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}
2	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-3}$
3	$3,88 \times 10^{-3}$	$1,66 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$

Um segundo gráfico da PCA foi construído. Este contém as 63 misturas dos íons, os 3 testes para validação e ainda as 8 amostras de águas. O gráfico pode ser visualizado na figura 24.

As soluções do planejamento são representadas no gráfico (figura 24) da análise das componentes principais pelos pontos enumerados de acordo com a seqüência mostrados na tabela 2. A seqüência de números segue com as oito amostras e pelos três testes, totalizando 74 soluções.

A componente principal 1 (PC1) explicou 83,80% da variância e a componente principal 2 (PC2) explicou 7,66%.

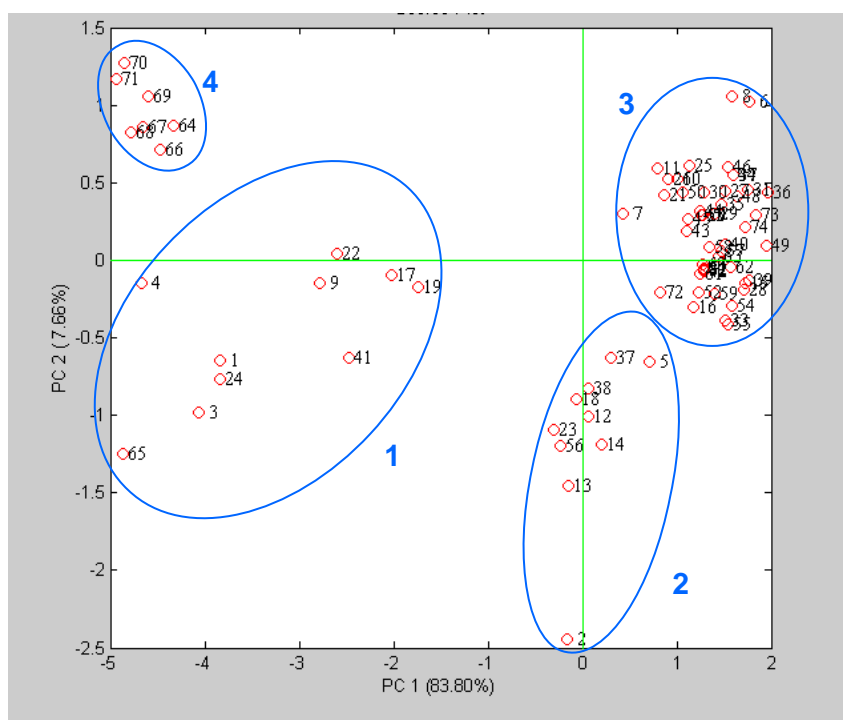


Figura 24: Análise das componentes principais dos conjuntos de respostas dos eletrodos para as 63 misturas, 3 testes e 8 amostras dos ânions em solução.

Assim como no gráfico mostrado na Figura 23, no gráfico da Figura 24 pode-se observar 4 grupos distintos, 1, 2, 3 e 4. Sendo que no grupo 1 encontram-se as misturas de maiores concentrações dos íons brometo, nitrato e nitrito e a amostra de um efluente de indústria papelreira, o que sugere que nesta amostra deve conter ânions com concentrações parecidas com aqueles presentes neste grupo. Como se encontra mais próxima da mistura 3 do planejamento, sugere-se que a amostra de número 65 tem uma considerável concentração de nitrato.

No grupo 2, pode-se notar a presença de misturas de maiores concentrações de iodeto e brometo, assim como aconteceu no primeiro gráfico da PCA.

No grupo 3 verifica-se a presença de todas as espécies, tanto ânions com maiores concentrações, como é o caso da mistura 7, que possuem um teor de brometo igual a $6,67 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e de iodeto igual a $3,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, quanto da mistura 59 que apresenta em solução todos os ânions. As misturas consideradas testes também estão presentes neste grupo.

Por último, no grupo 4 estão presentes 7 amostras, ou seja, amostras obtidas de coleta no Rio Pomba, na Estação de Tratamento da UFV, na lagoa da entrada da UFV e no Laboratório de Instrumentação em Quimiometria do Departamento de Química. O que se verifica que elas se separam das demais soluções, tendo características próprias, que na realidade deve ser referente a presença de um ânion distinto dos que estão em questão e este provavelmente deve estar em maior concentração nestas amostras.

4. 4. Aplicação das Redes Neurais Artificiais

Assim como a PCA, as redes neurais artificiais foram utilizadas como uma ferramenta quimiométrica para estabelecer um modelo e realizar previsões das concentrações das soluções iônicas.

A figura 25 mostra o esquema simplificado da arquitetura de redes neurais utilizada, onde estão dispostas a camada de entrada, a camada intermediária e a camada de saída, com suas possíveis conexões. Foram

necessários seis neurônios na camada de entrada e seis na camada de saída, pois trabalhou-se com os valores de potenciais para seis ânions.

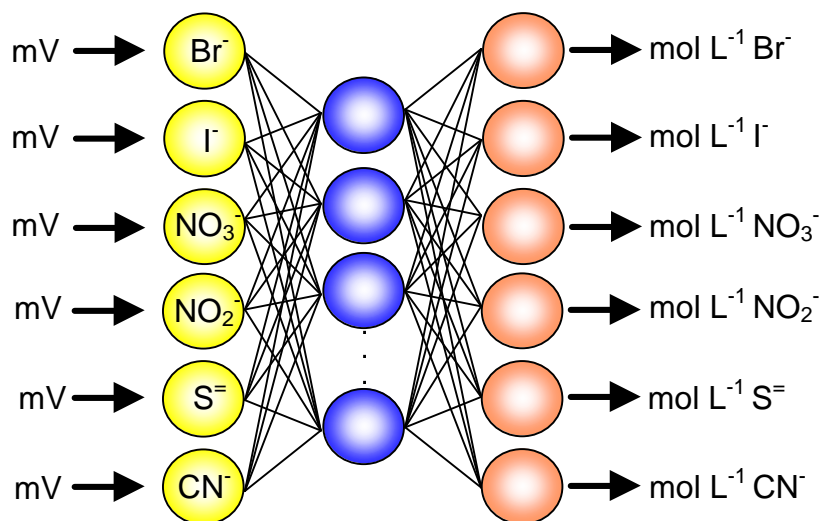


Figura 25: Arquitetura típica da rede neural artificial, demonstrando a camada de entrada com potenciais dos íons e as respectivas saídas em concentrações para os mesmos.

Para se encontrar uma melhor arquitetura de rede, com um melhor número de neurônios na camada intermediária, fornecendo um menor erro quadrático médio de previsão (RMSEP) da concentração dos íons, foram testadas algumas arquiteturas de redes, constituídas de neurônios dispostos em três camadas.

Foi encontrada o menor erro na camada intermediária com 7 e 13 neurônios, como é demonstrado na figura 26.

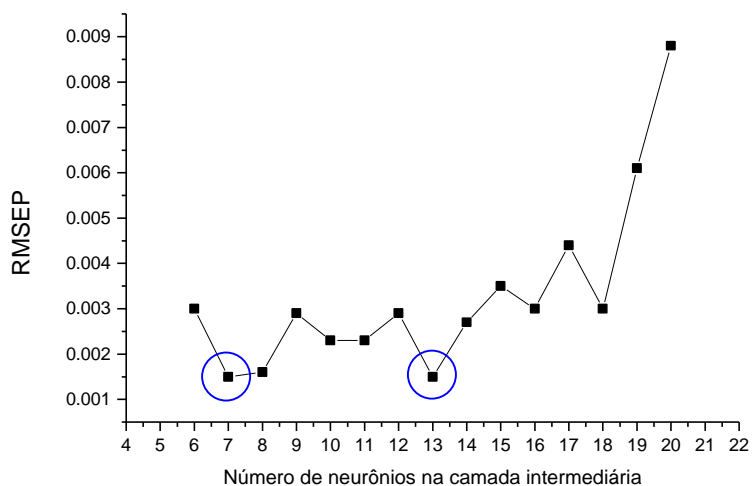


Figura 26: Número de neurônios na camada intermediária em relação ao RMSEP médio.

Para saber qual o número de neurônios que foi utilizado na camada intermediária foi necessário plotar um outro gráfico (figura 27) com os RMSEP obtidos para cada mistura utilizada na previsão da rede, já que tanto pra 7 neurônios quanto para 13 neurônios foi observado um erro médio de $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Estas misturas foram escolhidas aleatoriamente do planejamento apresentado na tabela 1, já que os 3 testes feitos para validação apresentaram valores de potenciais fora deste planejamento, não podendo ser previsto os valores de concentração. As misturas escolhidas foram 12, 27, 50, 57 e 59.

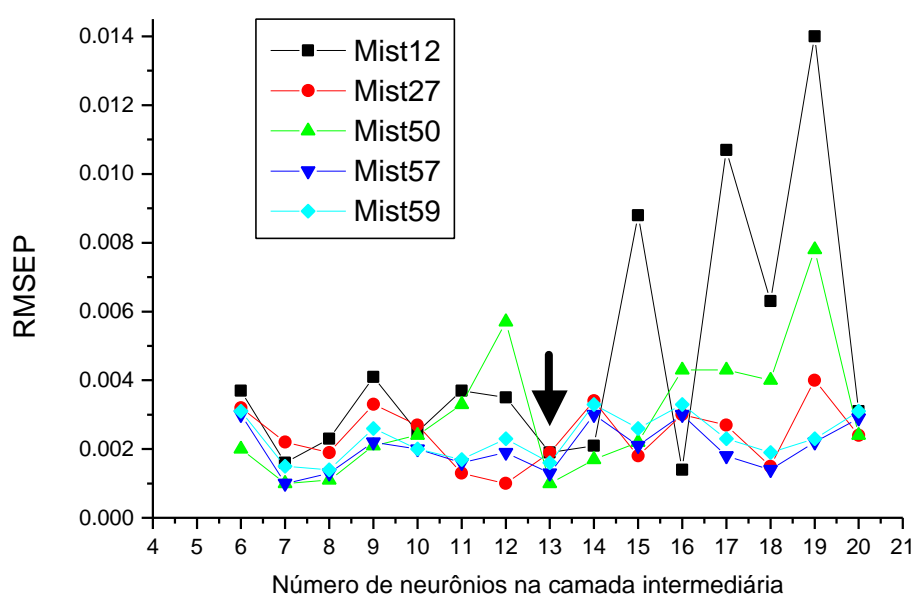


Figura 27: Número de neurônios na camada intermediária em relação aos RMSEP das 5 misturas escolhidas aleatoriamente.

Como observado no gráfico acima, a camada intermediária com 13 neurônios foi a que apresentou os menores valores de RMSEP para as cinco misturas escolhidas.

É necessário fazer com que a rede processe várias vezes os mesmos dados e parâmetros, para que o treinamento seja confiável, no entanto, é importante não realizar repetições excessivas para que a rede não se torne especialista, ou seja, só consiga prever determinadas concentrações. A partir do momento em que se conseguem os menores valores de RMSEP, considera-se que a rede está praticamente treinada, e o modelo estabelecido é bom o suficiente para realizar previsões.

Para considerar que uma rede neural artificial está apta a ser utilizada, usando como parâmetro o RMSEP, deve-se observar que este tenha uma ordem de grandeza menor que os valores das concentrações das soluções da matriz de previsão. Isso indica que a rede definiu valores de concentrações muito próximos, ou praticamente iguais, aos valores pesos que são capazes de serem usados para uma boa previsão de novas concentrações. Quanto menor a ordem de grandeza do RMSEP, menor também será o erro da rede neural em prever determinada concentração [70].

A figura 28 mostra o gráfico da convergência do erro durante o processo de calibração para a melhor arquitetura definida. O gráfico é gerado no MatLab enquanto se faz o processo de treinamento da rede.

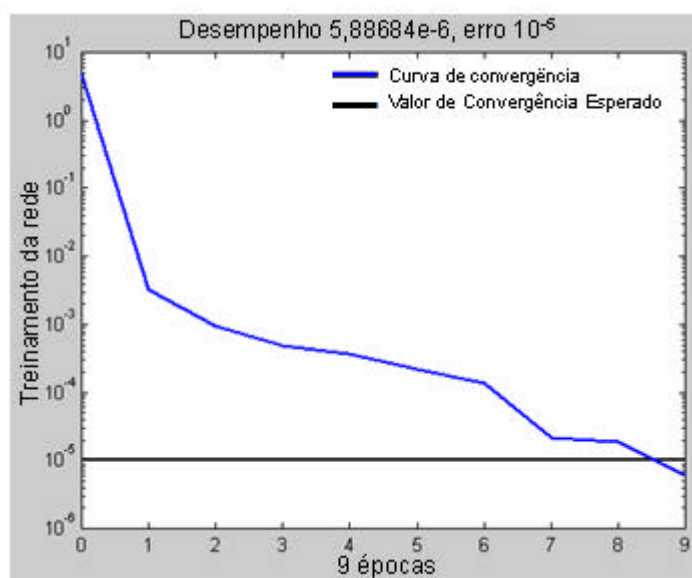


Figura 28: Convergência do erro durante o processo de treinamento da rede neural artificial.

O desempenho alcançado foi de 10^{-6} mol L⁻¹, sendo que o erro desejado era da ordem de 10^{-5} mol L⁻¹. Se a rede não consegue alcançar o erro definido, quer dizer que não convergiu, assim, não se consegue proceder o treinamento adequado.

Após a definição da arquitetura, da obtenção dos menores valores de RMSEP e da rede treinada, pode-se aplicá-la nas 5 soluções escolhidas para validação.

O erro estimado pela rede neural foi da ordem de 10^{-3} , o que mostra uma considerável interferência dos ânions entre si, diminuindo o valor de potencial. Esta interferência pode causar uma baixa relação dos valores de potenciais com as concentrações dos ânions em solução, isto conseqüentemente ocasiona uma previsão inadequada pela rede, por aumentar a não linearidade. Assim, a relação além de ser baixa, demonstra que o conjunto de treinamento deve ser mais representativo, ou seja, ser aumentado.

Uma outra explicação para essa previsão inadequada, pode ter sido pela escolha do ajustador de força iônica, já que este pode conter alguns íons que interferiu nos potenciais, ou então a força iônica não foi adequada para as leituras das misturas.

Como as amostras coletadas formaram um grupo distinto, pela possível presença de diferentes ânions dos seis que estão sendo analisado no presente trabalho, as mesmas não podem ser submetidas à previsão pela rede neural artificial, isto porque primeiramente não foi feita uma análise utilizando um método padrão para determinar as concentrações dos ânions presentes e, além disso, as concentrações dos ânions que estão sendo colocados em questão neste trabalho podem ter valores que extrapolam o intervalo de treinamento da rede neural artificial, feita com as soluções das 63 misturas, como mostrado na tabela 2.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A automação potenciométrica efetivada permitiu desenvolver novas experiências. Verificou-se que na disposição em fluxo, o consumo de reagentes é bem menor que numa montagem discreta.

Na aquisição dos dados, uma alta eficiência do programa gerenciador ficou evidenciada, permitindo que uma grande quantidade de dados potenciométricos fossem trabalhados, com um controle simultâneo dos parâmetros instrumentais. O sistema é simples de operar e pode ser usado para até um total de oito eletrodos seletivos.

A principal vantagem deste sistema é a possibilidade de se obter um grande volume de dados reprodutíveis, num espaço de tempo relativamente curto.

O processo de calibração dos eletrodos foi uma etapa importante do trabalho. Com os procedimentos descritos na parte experimental, foi possível construir as curvas analíticas, podendo-se constatar que os eletrodos estavam funcionando satisfatoriamente e que se encontravam estabilizados.

Em relação ao tratamento dos dados, considerações importantes a cerca dos resultados foram conseguidas com a utilização da PCA, permitindo caracterizar as tendências das soluções.

A primeira análise das componentes principais (figura 23) mostrou que não houve uma grande separação entre os ânions. A PC1 separou as soluções contendo os íons brometo, nitrato, nitrito e iodeto em maiores concentrações do lado esquerdo do gráfico e do lado direito encontram-se soluções com mistura de todos os ânions em diferentes concentrações. A PC2 separou as soluções com maiores concentrações de brometo, nitrato, nitrito e sulfeto.

Na segunda análise das componentes principais (figura 24) notou-se 4 regiões distintas. Em uma das regiões foram separadas as misturas de maiores concentrações dos íons brometo, nitrato e nitrito e a amostra de um efluente de indústria papeleira, o que sugere que nesta amostra deve conter ânions com concentrações parecidas com as presentes neste grupo. Na segunda região verificou-se a presença de misturas com maiores

concentrações de iodeto e brometo. Numa terceira região a presença de todas as espécies de diferentes concentrações foi observada. Finalmente na quarta região estão presentes as outras 7 amostras de águas, verificando-se que elas se separam das demais soluções, devido talvez, à presença de íons distintos em maiores concentração das que estudadas.

Quanto às redes neurais artificiais, uma arquitetura foi otimizada com 6 neurônios na camada de entrada e na camada de saída e 13 neurônios na camada intermediária. Na modelagem com redes neurais utilizou-se um número de iterações igual a 9, erro quadrático médio de critério de convergência da rede foi de 10^{-5} . As funções de transferências utilizadas foram, a tangente sigmoidal na camada intermediária e a linear na camada de saída.

Apesar do erro encontrado de previsão da rede neural artificial ser da ordem de 10^{-3} , o que está na mesma dimensão das concentrações das misturas colocadas em prova à modelagem, a rede foi capaz de convergir. Isto mostra que com a rede pode-se estabelecer condições como os pêsos, e, além disso, o método utilizado de Marquardt-Levenberg, que utiliza menor número de épocas do pré-estabelecido na convergência da rede, mostrou-se um método adequado da modelagem realizada.

Para diminuir o erro é necessário realizar modificações consideráveis no conjunto de treinamento, como um pré-processamento adequado, bem como replicar o conjunto de treinamento de forma que fique mais robusto o modelo e possa prever com menores erros as concentrações de novas misturas.

Quanto às amostras de água coletadas em diferentes locais, as mesmas apresentam características distintas, exceto a amostra de número 65, que apresentou uma tendência para um dos grupos. Desta forma a PCA serviu para mostrar que estas amostras não deveriam ser colocadas a prova pelo modelo treinado na rede neural artificial.

RECOMENDAÇÕES FUTURAS

6. RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Para facilidade de limpeza e polimento dos eletrodos, sugere-se que na montagem, os eletrodos seletivos sejam dispostos de forma que possa ser retirado um a um. Os eletrodos poderiam ser rosqueados sobre a base, por exemplo.

Cabe realizar um estudo de interferências dos ânions.

Encontrar um ajustador de força iônica adequado poderia reduzir os efeitos exercidos pela matriz estudada, ou seja, de interferência. Um estudo deveria ser realizado.

Quanto as redes, aumentar o conjunto de treinamento para que seja mais representativo, uma outra possibilidade seria testar um número de camadas intermediárias, bem como o número de neurônios nas camadas intermediárias. Além disso, novas funções de transferência também devem ser testadas.

Com estes parâmetros ajustados, tanto no que diz respeito aos eletrodos quanto a ferramenta quimiométrica de redes neurais artificiais, este sistema pode ser empregado na determinação de ânions de drogas de ação farmacológica, em produtos de laticínio, em águas de rios e mares, águas minerais, entre outras.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002. 836 p.
2. SILVA, J. B. B. DA; SOUZA, I. G. DE; GERVASIO, A. P. G. Eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo: uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas metálicas. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 244-250, 2000.
3. SILVA, I. S. da; RICHTER, E. M.; LAGO, C. L. do; GUTZ, I. G. R.; TANAKA, A. A.; ANGNES, L. FIA-potentiometry in the sub-Nernstian response region for rapid and direct chloride assays in milk and in coconut water. **Talanta**, v. 67, p. 651-657, 2005.
4. COUTO, C. M. C. M.; MONTENEGRO, C. B. S. M. Detectores potenciométricos para sistemas de análise por injeção em fluxo, evolução e aplicação. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 774-762, 2000.
5. POPPI, R. J.; PASQUINI, C. Spectrophotometric determination of a mixture of weak acids using multivariate calibration and flow injection analysis titration. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, n. 19, p. 243-254, 1993.
6. SENA, M. M. de; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.
7. EVANS, A. **Potentiometry and Ion Selective Electrodes**. New York: John Wiley & Sons, 1987. 304 p.

8. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7 ed. Orlando - EUA: Saunders College Publishing, 1996. 870 p.
9. FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T.; NETO, G. de O. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 120-130, 2001.
10. COSTA, E. D. **Estudo da influencia das estruturas dos aminoácidos na complexação com íons de importância biológica**. 1999. 137p. Dissertação (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ.
11. EWING, G. W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. vol. 1 São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1972. 514 p.
12. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606p.
13. VOGEL, A. I. **Química Analítica Quantitativa**. 5 ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 712 p.
14. SILVA JÚNIOR, A. I.; ARAÚJO FILHO, H. C. Teste de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 512-517, 2000.
15. SUYAMA, E.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, S.; COUTO, B. R. G. M. Uma abordagem robusta de cálculo aplicada a um sistema potenciométrico de medida de concentração hidrogeniônicas em soluções aquosas. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 5-12, 2001.
16. FUNASAKI, N.; NAGAOKA, M.; HIROTA, S. Competitive potentiometric determination of binding constants between α -

- cyclodextrin and 1-alkanols. **Analytica Chimica Acta**. v. 531, p. 147-151, 2005.
17. SHAHROKHIAN, S.; TAGHANI, A.; MOATTAR, F. Iodide-selective electrode based on copper phthalocyanine. **Electroanalysis** v. 14, n.23, p. 1621-1628, 2003.
18. ABBAS, M. N. e ZHRAN, E. Novel solid-state cadmium ion-selective electrodes based on its tetraiodo- and tetrabromo-ion pairs with cetylpyridinium. **Journal Electroanalytical Chemistry**. v. 576, p. 205-213, 2005.
19. MAHAJAN, R. K.; KAUR, I.; LOBANA, T. S. A mercury (II) ion-selective electrode based on neutral salicylaldehyde thiosemicarbazone. **Talanta**, v. 59, p. 101-115, 2003.
20. KELLNER, R.; MERMET, J. M.; OTTO, M., VALCÁRCEL, M.; WIDMER, H. M. **Analytical Chemistry**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004, 1181 p.
21. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001, 862 p.
22. PUNGOR, E. The theory of ion-selective electrodes. **Analytical Sciences**, v. 14, p. 249-255, 1998.
23. BARET, M.; MASSART, D. L.; FABRY, P.; CONESA, F.; EICHNER, C.; MENARDO, C. Application of neural network calibrations to an halide ISE array. **Talanta**, v. 51, p. 863-877, 2000.
24. NATALE, C. D.; DAVIDE, F.; BRUNINK, J. A. J.; AMICO, A.; VLASOV, Y. G.; LEGIN, A. V.; RUDNISTSKAYA, A. M. Multicomponent analysis of heavy metal cations and inorganic anions

- in liquids by a non-selective chalcogenide glass heavy array. **Sensors and Actuators B**, v. 34, p. 539-542, 1996.
25. VAN DER LINDER, W. E.; BOS, M.; BOS, A. Arrays of electrodes for multi-component analysis. **Analytical Proceedings**, v. 26, p. 329-331, 1989.
26. MOHAN, M. S.; RECHNITZ, G. A. Preparation and properties of the sulfate ion selective membrane electrode. **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 1323-1326, 1973.
27. JEFFERY, G. H.; BASSET. J.; MENDHAM J.; DENNEY R.C. **Vogel Análise Química Quantitativa**, 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992. 462 p.
28. MARIN, M. A. B.; SILVA, R. C. da; LEHMKUHL, A.; SILVA, J. B. B. da; GANZAROLLI, E. M.; QUEIROZ, R. R. U. de. Sistemas automáticos para determinação seqüencial de cianeto livre e total empregando eletrodo tubular íon seletivo de membrana homogênea. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 23-29, 2000.
29. MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNERS, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel – Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 426 p.
30. OLIVEIRA, C. C. de. **Digestão de amostra em sistemas de análises químicas por injeção seqüencial**. 1999. 91p. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura/Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.
31. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 78, p. 145-157, 1975.

32. BATALHA, M. C. **Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo para determinação multicomponentes e simultânea de íons metálicos em amostras sintéticas, ambientais e em ligas.** 2000. 109p. Dissertação (Mestrado Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.
33. CERDA, V.; RAMIS, G. **An introduction to laboratory automation.** Vol 110. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore: A Wiley-Interscience Publication. 1990. 321p.
34. CERDA, V.; ESTELA, J. M.; FORTEZA, R.; CLADERA, A.; BECERRA, E.; ALTIMIRA, P.; SITJAR, P. Flow techniques in water analysis. **Talanta**, v. 50, p. 695-705, 1999.
35. PALGROSSI, F. S.; PEDROTTI, J. J.; GUTZ, I. G. R. Injetor multicanal com válvulas de estrangulamento para análise em fluxo. **Química Nova**, v. 24, n. 5, p. 689-692, 2001.
36. ARRUDA, M. A. Z.; COLLINS, C. H. Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 739-742, 2005.
37. REIS, E. L. **Voltametria multielementar em fluxo. Aplicação de técnicas de calibração multivariada.** 1997. 192p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
38. KRUG, F. J. **A determinação de sulfato em águas naturais e digeridos de vegetais por turbidimetria empregando sistema de injeção em fluxo.** 1984. 97p. Dissertação (Doutorado Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo, Piracicaba - SP.
39. NEPOMUCENO, N. **Determinação espectrofotométrica de urânio em rochas e águas naturais empregando sistema de injeção em**

- fluxo.** 1982. 58 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Piracicaba - SP.
40. PEREIRA, A. V.; PENCKOWSKI, L.; VOSGERAU, M.; SASSÁ, M. F. Determinação espectrofotométrica de dipirona em produtos farmacêuticos por injeção em fluxo pela geração de íons triiodeto. **Química Nova**, v. 25, n.4, p. 553-557, 2002.
41. SMIDERLE, M.; TOMAZZINI, M. C.; REIS, B. F. Desenvolvimento de um micro-aquecedor para sistemas de análise química em fluxo. Determinação espectrofotométrica de manganês em plantas. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 50-54, 2004.
42. LUPETTI, K. O.; RAMOS, L. A.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistema de análise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate (*Persea americana*). **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 197-201, 2003.
43. VIEIRA, H. J. e FATIBELLO-FILHO, O. Determinação indireta de n-acetil-l-cisteína por injeção em fluxo empregando Ce(IV) e ferroína. **Química Nova**, v. 28 n. 5 p. 797-800, 2005.
44. HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, p. 365-377, 2003.
45. ESTEBAN, M.; ARIÑO, C.; DÍAZ-CRUZ, J. M. Chemometrics for the analysis of voltammetric data. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 10, p. 1-7, 2005.
46. GUIMARÃES, C. R. **Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de**

- padrões**. 2000. 163 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.
47. FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p 724-731, 1999.
48. SCARMINIO, I. S.; ISHIKAWA, D. N.; BARRETO, W. J.; PACZKOWSKI, E. L.; ARRUDA, I. C. Calibração multivariada para sistemas com bandas sobrepostas através da análise de fatores do tipo Q. **Química Nova**, v. 21, n.5, p. 590-596, 1998.
49. SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. **Chemometrics**. Vol. 82. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/ Singapore: A Wiley-Interscience Publication, 1986. 332p.
50. BROWN, S. D.; BEAR, R. S. J. Chemometric in electrochemistry: A critical review. **J. Anal. Chem.**, v. 24, n. 2, p. 99-131, 1993.
51. SENA, M. M.; COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E. Aplicação de métodos quimiométricos na especiação de Cr (VI) em solução aquosa. **Química Nova**, v. 24. n. 3, p. 331-338, 2001.
52. EINAX, J. **Chemometrics in Environmental Chemistry – Statistical Methods**. Vol. 22. Berlin: Spring, 1995. 330 p.
53. BARCELLOS, E. S. **Quimiometria aplicada à poluição atmosférica: uma metodologia para identificação de fontes**. 2003. 488 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
54. JACKSON, J. E. **A User's guide to principal components**. New York: John Wiley, Wiley-Interscience Publications, 1991, 569 p.

55. LIBERATO, J. R.; CRUZ, C. D.; VALE, F. X. R.; ZAMBOLIM, L. **Revisão Anual de Patologia de Plantas**. Viçosa, MG: UFV, 1995. v. 3, 403p.
56. MALINOWSKI, E. R. **Factor analysis in chemistry**. 2 ed. New York: John Wiley, Wiley-Interscience Publications, 1991, 350 p.
57. MAYRINK, M. I. C. B. **Avaliação voltamétrica de metais pesados através de calibração multivariada**. 1999. 133 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.
58. SMITH, G. L. Principal component analysis: an introduction. **Analytical Proceedings**. V. 28, n. 5, p. 150-151, 1991.
59. CARDON, A.; MÜLLER, D. N. **Introdução às Redes Neurais Artificiais**. 2004. [on-line]. Disponível em: <www.ulbra.tche.br/~danielnm/ia/rna/rna.html>. Acesso em: 24/08/05.
60. TATIBANA, C. Y.; KAETSU, D. Y. **Redes Neurais**. [on-line]. Disponível em: <<http://www.din.uem.br/ia/neurais/#neural>>. Acesso em: 24/08/05.
61. BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. C. P. L. F.; LUDEMIR, T. B. **Redes Neurais Artificiais. Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 262 p.
62. XING, W.; HE, X. Prediction of the selectivity coefficients of a berberine selective electrode using artificial neural networks. **Analytica Chimica Acta**. v. 349. p. 283-286, 1997.
63. HAYKIN, S. **Redes Neurais. Princípios e Práticas**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 900p.

64. AGATONOVIC-KUSTRIN S.; BERESFORD, R. Basic concepts of artificial neural network (ANN) modeling and its applications in pharmaceutical research. **Journal of Pharmaceutical and biomedical analysis**. v. 22. p. 717-727, 2000.
65. DESPAGNE, F.; MASSART, D. L. Neural networks in multivariate calibration. **The Analyst**, v. 123, p. 157R-178R, 1998.
66. CERQUEIRA, E. O. de; ANDRADE, J. C. de; POPPI, R. J. Redes Neurais e suas aplicações em calibração multivariada. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 864-873, 2001.
67. SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; POPPI, R. J. Aplicações de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-x de energia dispersiva. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 949-956, 2002.
68. ZUPAN, J.; GASTEIGER, J. **Neural Network for chemists: an introduction**, New York: VHC, 1993.
69. BESSANT, C.; SAINI, S. Simultaneous determination of ethanol, fructose and glucose at an unmodified platinum electrode using artificial neural networks. **Analytical Chemistry**, v. 71, p. 2806-2813, 1999.
70. SILVA, G. A. da. **Determinação potenciométrica simultânea de espécies aniônicas em água, empregando redes neurais artificiais**. 2003. 63p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.
71. STEINMETZ, J. E.; GLUCK, M. A.; SOLOMON, P. R. Model systems and the neurobiology of associative learning. **Neural Networks**, v. 15, p. 147-149, 2002.

72. Grupo PET – Engenharia Elétrica. Curso de Matlab. [on-line]. Disponível em: <<http://www.del.ufms.br/tutoriais/matlab/apresentacao.htm>>. Acesso em : 29/08/05.
73. SANTOS, R. J. Introdução ao MatLab. 1998. [on-line]. Disponível em: <<http://www.mat.ufmg.br/~regi/topicos/intmatl.html>>. Acesso em: 29/08/05.
74. FIDÊNCIO, P. H. **Avaliação potenciométrica de misturas de ácidos fracos através de calibração multivariada**. 1998. 116 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.
75. Wikipédia – A enciclopédia livre. [on-line]. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Multiplexador>>. Acesso em: 31/03/2006.
76. Multiplexador – MUX. [on-line]. Disponível em: <<http://www.inf.ufsc.br/ine5365/mux.html>>. Acesso em: 31/03/06.
77. COLE-PARMER. Bromide electrodes operating instructions. 27502 - 04, -05.
78. COLE-PARMER. Iodide electrodes operating instructions. 27502 - 22, -23.
79. ORION. Nitrate electrode instruction manual. Beverly: Orion Research, 1996. 66 p.
80. ORION. Nitrite electrode instruction manual. Beverly: Orion Research, 1996. 68 p.
81. Cole-Parmer. Silver/Sulfide electrodes operating instructions. 27502 – 40 & 41.

82. COLE-PARMER. Cyanide electrodes operating instructions. 27502 - 16, -17.
83. CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures**. 2 ed. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/ Singapore: A Wiley-Interscience Publication, 1990. 632p.
84. MELLO, C. A. **Redes neurais e técnicas de pré-processamento de sinais em espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo**. 1998. 147p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
85. DIAS, I. L. T.; OLIVEIRA NETO, G. de; MARTINS, J. L. S. Análises farmacêuticas com eletrodos íon-seletivos. **Lecta**, v. 22, n.1/2, p. 11-18, 2004.