

GILMARE ANTÔNIA DA SILVA

**DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA SIMULTÂNEA DE ESPÉCIES
ANIÔNICAS EM ÁGUA, EMPREGANDO REDES NEURAIAS 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
2003**

GILMARE ANTÔNIA DA SILVA

DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA SIMULTÂNEA DE ESPÉCIES ANIÔNICAS
EM ÁGUA, EMPREGANDO 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”.

APROVADA: 14 de fevereiro de 2003.

Prof. César Reis
(Conselheiro)

Prof. Benjamin Gonçalves Milagres
(Conselheiro)

Prof. Paulo Henrique Fidêncio

Prof. Antônio Augusto Neves

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar mais esta realização pessoal.

À minha mãe, pessoa indispensável em minha vida, já que dela vem toda a minha força.

Ao meu querido pai, pois sinto todo o seu apoio e presença, apesar de não estar fisicamente entre nós.

À minha família que sempre acreditou e incentivou todas as minhas decisões.

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Departamento de Química, pela valiosa oportunidade concedida.

Ao professor Efraim Lázaro Reis, pela confiança, orientação, e pelo apoio de um verdadeiro amigo.

Aos professores César Reis e Benjamin Gonçalves, pelas importantes participações.

Aos professores da Universidade Federal de São João Del Rei, em especial, aos professores José Mauro, Valdir Mano e Fátima Gorgulho, por todo apoio, confiança e amizade.

A todos os funcionários da UFV, especialmente ao Chiquito e Pedro, pessoas fundamentais no auxílio à montagem do instrumento utilizado neste trabalho.

A todos os meus amigos do Departamento de Química e do Mestrado em Agroquímica, em especial a Flaviana e o Onofre.

Aos meus queridos amigos de São João Del Rei e Viçosa, Mônica Costa, Raquel Rossetti, Eni Guimarães, Andréa Sacramento, Flávia Santos, Karine Faêda, Juarez Ribeiro, Inácio Neves e Ricardinho por todo companheirismo.

À Jerusa Garcia, uma amiga muito especial, a qual tenho muito a agradecer, além de desejar que sua vida seja plena em realizações.

À Viviane Griep e ao Paulo Fidêncio, cujas colaborações tornaram possível o resultado final deste trabalho.

Ao Reinaldo Teófilo, que foi um companheiro essencial, pois além de muito contribuir para a realização do meu trabalho, tornou minha estadia em Viçosa uma das etapas mais importantes da minha vida.

Ao CNPq, pela bolsa e auxílios concedidos.

Enfim, a todos não citados, mas que de alguma forma participaram deste trabalho.

BIOGRAFIA

GILMARE ANTÔNIA DA SILVA, filha de Gil Cassimiro da Silva e Maria Antônia Idalino Andrade, nasceu em 03 de junho de 1977, em São João Del Rei, MG.

Em março de 1996 iniciou o Curso de Ciências na Fundação de Ensino Superior de São João Del Rei, atual Universidade Federal de São João Del Rei, diplomando-se em 1998 em Ciências – Licenciatura Curta e, em janeiro de 2001 em Química – Licenciatura Plena.

Durante este período, realizou várias atividades acadêmicas como Monitoria de várias disciplinas da área de Química, tendo ainda executado projetos de iniciação científica, sendo um deles financiado pela FAPEMIG.

Participou de congressos nacionais apresentando trabalhos em painel e em sessão coordenada. Realizou também neste período estágios em escolas estaduais de São João Del Rei, e em um laboratório químico industrial da Companhia Industrial Fluminense (CIF), também em São João Del Rei.

Em abril de 2001 iniciou o Programa de Pós-Graduação, em nível de mestrado, em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, MG, submetendo-se à defesa de tese em fevereiro de 2003.

Conteúdo

RESUMO	VI
ABSTRACT	VIII
INTRODUÇÃO.....	1
1. Introdução	2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2. Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. POTENCIOMETRIA	6
2.2. ELETRODOS SELETIVOS A ÍONS (ISEs)	9
2.3. ANÁLISE MULTIVARIADA	13
2.4. REDES NEURAS ARTIFICIAIS (ANNs).....	17
PARTE EXPERIMENTAL	23
3. Parte Experimental.....	24
3.1. MONTAGEM DO SISTEMA	24
3.2. CALIBRAÇÃO DOS ELETRODOS.....	27
3.3. UTILIZAÇÃO DOS RECURSOS QUIMIOMÉTRICOS E TREINAMENTO DAS REDES NEURAS ARTIFICIAIS	30
RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4. Resultados e Discussão.....	36
4.1. CALIBRAÇÃO DOS ELETRODOS.....	36
4.2. ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA).....	39
4.3. APLICAÇÃO DOS MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS POLINOMIAL (POLIPLS) E TREINAMENTO DAS REDES NEURAS ARTIFICIAIS.....	46
4.3.1. MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS	46
4.3.2. REDES NEURAS ARTIFICIAIS.....	47
CONCLUSÕES.....	53
5. Conclusões	54
5.1. RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
6. Referências Bibliográficas.....	58
APÊNDICE	62
Apêndice A.....	63

RESUMO

Silva, Gilmar Antônia da, M.S., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2003.
Determinação potenciométrica simultânea de espécies aniônicas em água, empregando redes neurais artificiais. Orientador: Efraim Lázaro Reis. Conselheiros: César Reis e Benjamin Gonçalves Milagres.

O propósito deste estudo foi fazer determinações potenciométricas simultâneas das espécies aniônicas cloreto, brometo, iodeto e nitrato. O interesse nessas determinações vem principalmente do fato de que estes constituem fortes interferentes entre si, comprometendo e dificultando a análise dos mesmos em efluentes industriais, águas naturais, dentre outros. Além disso, estes íons podem se tornar bastante prejudiciais quando suas concentrações alcançam determinados valores, por causarem danos graves ao ecossistema aquático. Assim, com a utilização de um multiplexador e de um arranjo de eletrodos seletivos a íons foram desenvolvidas técnicas instrumentais de calibração, através de quimiometria, capazes de separar as respostas dos diferentes íons interferentes. Os métodos de calibração multivariada utilizados foram o método dos mínimos quadrados parciais polinomial (PLS polinomial) e o de redes neurais artificiais pois a relação entre as respostas não é linear, tendo-se ainda estudado os potenciais fornecidos pelos eletrodos através da análise das componentes principais (PCA). Foram feitos dois conjuntos de soluções com concentrações variadas dos ânions descritos, de acordo com um planejamento experimental cúbico de rede "simplex lattice", com a adição de cinco pontos de verificação, tendo os conjuntos como diferencial, as concentrações de iodeto utilizadas. Para uma maior concentração de iodeto, a componente principal 1, que explicou 90,61 % da variância, separou completamente as respostas provenientes das soluções que possuíam tal ânion, já a componente principal 2, que explicou 6,42 % da variância, agrupou as amostras que continham as maiores concentrações para todos os íons. Em contrapartida, sob concentrações mais baixas de

iodeto, a componente principal 1, que explicou 92,39 % da variância, separou todas as respostas oriundas das soluções que possuíam o íon brometo; e a componente principal 2, que explicou 7,20 % da variância, separou as amostras que continham as maiores concentrações dos íons cloreto, iodeto e nitrato. Tais observações proporcionaram a verificação dos efeitos das interferências, além de possibilitarem o estudo das respostas para a utilização do PLS polinomial e o treinamento das redes. O PLS polinomial apresentou valores de erros quadráticos médios de previsão (RMSEP) para o cloreto de 10^{-3} mol L⁻¹ e para o brometo de 10^{-4} mol L⁻¹, para concentrações de ambos os íons da ordem de 10^{-2} mol L⁻¹; em relação ao iodeto, o RMSEP foi de 10^{-7} mol L⁻¹, para concentrações 10^{-6} mol L⁻¹; e, finalmente, o RMSEP para nitrato foi de 10^{-4} mol L⁻¹, para concentrações da ordem de 10^{-3} mol L⁻¹. A arquitetura das redes neurais foi otimizada tendo sido obtidos os menores valores de RMSEP, utilizando-se como função de transferência a função tangente sigmoideal e uma arquitetura de três camadas, sendo a primeira e a última camadas constituídas de quatro neurônios, e a camada intermediária constituída de dez. Os valores de RMSEP foi para o cloreto e brometo de 10^{-6} mol L⁻¹, para concentrações de 10^{-2} mol L⁻¹; para o iodeto, o RMSEP foi de 10^{-10} mol L⁻¹, para concentrações de 10^{-6} mol L⁻¹; e, por último, o nitrato apresentou um RMSEP de 10^{-6} mol L⁻¹, para concentrações de 10^{-3} mol L⁻¹. Através dos recursos quimiométricos utilizados foi possível otimizar o uso dos eletrodos seletivos a íons, o que facilitou sobremaneira as diversas aplicações.

ABSTRACT

Silva, Gilmare Antônia da, M.S., Universidade Federal de Viçosa, February 2003.
Simultaneous potentiometric determination of anionic species in water, applying artificial neural networks. Adviser: Efraim Lázaro Reis. Commeetee Members: César Reis e Benjamin Gonçalves Milagres.

The purpose of this study was to carry out simultaneous potentiometric determination of anionic species, more specifically, the chloride, bromide, iodide and nitrate anions. The interest in their determinations is due to the fact that these anions are strong interferents with respect to each other, jeopardizing and making difficult their analysis in industrial effluents and nature waters. Moreover, these ions can become quite prejudicial when their concentrations reach certain values, because they can cause serious damages to the aquatic ecosystem. Therefore, using a multiplex and a selective ion electrode array, instrumental calibration techniques were developed with quimiometric resources, to be able to separate the responses of the different interfering ions. The multivariate calibration methods utilized were the partial least square polynomial method (polynomial PLS) and the artificial neural networks since the relation between the responses is not linear, being also studied the potential values provided by the electrodes through the principal components analysis (PCA). Two sets of various solutions were prepared containing different concentrations of the anions described, according to the array "simplex lattice" net experimental planning, with the addition of more five verifying points, and the groups differential being the concentration values of the ion iodide. For a higher iodide concentration, the first major component, that explained 90,61 % of the variance, completely separated the solution responses which contained this ion, and the second major component, that explained 6,42 % of the variance, bracketed the samples which contained the higher concentrations for all the ions. Whereas, with the lower iodide concentrations, the first major component, that explained 92,39 % of the variance, isolated all the responses of the

solutions which contained the bromide ion, and the second major component, that explained 7,20 % of the variance, separated the samples which contained the higher concentration of the chloride, iodide and nitrate ions. Such observations allowed to verify the interference effects besides enabling the study of the responses and consequently allowing the using of the polynomial PLS and the neural artificial networks training. The polynomial PLS presented root mean square error prediction (RMSEP) values for chloride was 10^{-3} mol L⁻¹ and for bromide was 10^{-4} mol L⁻¹ to concentrations of both ions in orders of 10^{-2} mol L⁻¹. In relation to the iodide, the RMSEP was 10^{-7} mol L⁻¹ to concentrations of 10^{-6} mol L⁻¹ and finally, the nitrate RMSEP was 10^{-4} mol L⁻¹, to concentration orders of 10^{-3} mol L⁻¹. The neural network architecture was optimised obtaining smaller RMSEP values by using the sigmoid tangent function as the transference function, and using a three layer architecture where the first and the last ones had both four neurons and the intermediary layer had ten neurons. The RMSEP values to chloride and bromide were 10^{-6} mol L⁻¹ to concentrations of 10^{-2} mol L⁻¹ and to iodide was 10^{-10} mol L⁻¹ to concentrations of 10^{-6} mol L⁻¹ and, at last, the nitrate presented a RMSEP value of 10^{-6} mol L⁻¹ to concentrations of 10^{-3} mol L⁻¹. By the quimiometric resources used, it was possible to optimise the ion selective electrode use and getting more facilities in applications.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A água é essencial para a manutenção da vida. Uma pessoa adulta necessita consumir cerca de 1,5 L/dia para a realização de suas atividades bioquímicas e biológicas. Podemos sobreviver 50 dias sem comer, mas, em média, morremos após quatro dias sem água [1]. Além da necessidade de ingestão, somos ainda dependentes da água em vários outros aspectos tais como para limpezas em geral, em processos industriais, na agricultura, para cozinhar alimentos, como meio de transporte, levando também em consideração a utilização por plantas e animais, entre outros. Com esse breve histórico, denota-se a importância da presença da água em todos os compartimentos do ecossistema, como também da sua distribuição entre todos os componentes desses compartimentos.

Existe ainda um ponto crucial quando nos referimos à água; a necessidade de que ela seja apropriada para o fim a qual se destina, ou seja, que não esteja poluída. Dentre as três categorias de poluição ambiental, poluição das águas, poluição do ar e poluição do solo, talvez a poluição das águas seja a mais preocupante, pois além de dependermos criteriosamente da água, todos os corpos d'água constituem o destino final de todo o poluente solúvel em água que tenha sido lançado no ar ou no solo e ainda, vem o fato de que, excluindo-se as águas salinas usadas para recreação, a água disponível para os usos do dia-a-dia é relativamente escassa.

Várias formas de poluição afetam as reservas d'água, mas a poluição química é considerada, por muitos, o tipo mais preocupante de contaminação já que os efeitos nocivos podem ser sutis e levar muito tempo para serem sentidos [1].

A quantidade de contaminantes existentes é enorme especialmente com o crescente aumento da população, da industrialização e com o desenvolvimento tecnológico, principalmente a partir da Revolução Industrial.

Assim, tem-se uma necessidade cada vez maior da manutenção da qualidade da água, para sua aplicação nos mais diversos fins, através de maiores investimentos e atenção em estudos e pesquisas a fim de tratar, minimizar e mesmo erradicar a poluição que, infelizmente, tem comprometido cada vez mais os corpos d'água.

A alteração da concentração de determinados compostos dissolvidos na água, como por exemplo, dos sais, pode ocasionar vários distúrbios no meio aquoso, como a morte de seres aquáticos. Íons provenientes dos halogênios (Cl^- , Br^- , I^-) merecem especial atenção, pois por possuírem propriedades muito semelhantes, os efeitos de interferência nas análises individuais são bastante pronunciados e determinar suas concentrações se torna uma tarefa complexa. Além disso, esses ânions, especialmente o cloreto e o brometo, podem reagir com

as substâncias húmicas naturalmente presentes nos mananciais resultando na formação de compostos chamados trihalometanos, que possuem uma correlação direta com os casos de desenvolvimento de câncer [2].

Outros íons, tal como nitrato (NO_3^-), atuam como interferentes e também sofrem interferências comprometendo a análise de efluentes industriais ou residenciais, como ainda águas naturais. Este ânion promove alterações bastante prejudiciais no meio aquático. Elevações das quantidades de nitrato provocam o desequilíbrio de um processo chamado eutrofização.

A eutrofização é um mecanismo de fertilização, que em certas proporções, pode ser benéfica ao ecossistema, pois aumenta a produtividade primária a níveis desejáveis. No entanto, quando há um excesso de nutrientes, ocorre um desenvolvimento inadequado de certas espécies animais, como algas microscópicas, promovendo uma redução da concentração de oxigênio dissolvido, comprometendo todo o ecossistema.

Um outro ponto importante acerca do nitrogênio refere-se ao fato de que certas formas do mesmo são fundamentais para a avaliação da qualidade da água e, entre estas, estão o nitrato e o nitrito. O nitrato indica uma poluição antiga, visto que houve tempo suficiente para a transformação do nitrogênio para a sua forma mais oxidada; já o nitrito, que corresponde a uma forma intermediária de oxidação, demonstra que a matéria orgânica pode ainda estar no processo de estabilização [3].

Assim, conhecer e compreender os mecanismos acerca dos contaminantes se tornou praticamente indispensável para se propor soluções viáveis e eficazes na contenção dos efeitos desses poluentes.

Nesse sentido, uma técnica instrumental de calibração utilizando a quimiometria para separar as respostas dos íons citados anteriormente poderia constituir um dos caminhos mais eficazes para o desenvolvimento de condições apropriadas para a determinação das concentrações dessas espécies. Tem-se assim, a aplicação da quimiometria em determinações ambientais. A quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para obter o máximo de informação a partir da análise de dados químicos [4]. Essas respostas são obtidas a partir de uma técnica de calibração que seja capaz de separar as respostas dos diferentes íons interferentes em um arranjo de eletrodos seletivos a íons sem qualquer conhecimento teórico das respostas dos eletrodos. Tal técnica poderá ajudar a otimizar o uso dos eletrodos seletivos a íons na indústria e em aplicações ambientais, através do uso simultâneo de vários eletrodos e da possibilidade de interpretação das respostas fornecidas por estes.

O método dos mínimos quadrados parciais é uma ferramenta quimiométrica muito útil na calibração de dados, mas o principal objetivo deste trabalho é utilizar um método de calibração multivariada constituído pelas redes neurais artificiais que apresentam vantagens tanto no que se refere à confiabilidade dos dados como das respostas. Por exemplo, quando a interferência ocorre, a relação pode não ser linear e a calibração por redes neurais é então preferida.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Potenciometria

A base da potenciometria foi estabelecida por Nernst, em 1888, descrevendo 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 quantificar o grau de acidez de soluções, o que fez com que houvesse uma corrida para o desenvolvimento da pesquisa nesta área [5].

Os métodos de análise potenciométrica são baseados nas medidas dos potenciais de celas eletroquímicas na ausência de correntes apreciáveis. Como já citado nos primeiros estudos, quando um metal M está imerso em uma solução que contém os seus próprios íons M^{n+} , instala-se um potencial no eletrodo que pode ser medido com auxílio de um referencial [6].

Desde o começo do século XX, técnicas potenciométricas têm sido amplamente usadas como método analítico, por exemplo, nos procedimentos de titulação potenciométrica. Conforme implica o nome, este é um procedimento titrimétrico em que são feitas medidas potenciométricas visando a determinação de pontos finais, ou seja, pontos nos quais a taxa de variação do potencial é máxima. Neste procedimento, a preocupação é com as variações do potencial do eletrodo e não com o seu valor exato numa dada solução; nestas condições, a variação da força eletromotriz (f.e.m.) da célula ocorre mais rapidamente nas vizinhanças do ponto final, podendo-se aplicar vários métodos já desenvolvidos para identificar o ponto final da titulação [6, 7].

Mais recentemente estão sendo apresentados métodos em que as concentrações dos íons são obtidas diretamente do potencial de um eletrodo seletivo a íons. Tais eletrodos provêm um meio rápido e conveniente para a estimativa quantitativa de numerosos e importantes ânions e cátions [5].

A potenciometria pode ser definida como o conjunto de métodos quantitativos instrumentais destinado à determinação de concentrações ($[x]$) e atividades ($a_x = \gamma_x \cdot [x]$) (onde γ_x é denominado *coeficiente de atividade*, quantidade adimensional que varia de acordo com a concentração de espécies iônicas em solução), sobre as medidas das diferenças de potenciais (E) entre os eletrodos empregados no sistema, que são os eletrodos de referência e indicadores, quando imersos na solução em estudo [8, 9].

No caso de solução diluída, a atividade iônica medida será praticamente a mesma que a concentração iônica, já quando as soluções forem mais concentradas, dado o valor do coeficiente de atividade, será possível converter a atividade iônica medida na concentração correspondente [9].

O procedimento que usa uma única medida do potencial do eletrodo para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução, é conhecido como *potenciometria direta*. O eletrodo cujo potencial depende da concentração do íon a ser determinado é o eletrodo indicador ou de trabalho. Dizemos o eletrodo ser de *primeira espécie*, se o íon a ser determinado está diretamente envolvido na reação eletródica. É possível também medir por potenciometria direta, a concentração de íons que não estão diretamente envolvidos na reação do eletrodo. Neste caso, utiliza-se um eletrodo de *segunda espécie*, tendo-se como exemplo o eletrodo de prata-cloreto de prata, formado pelo recobrimento de um fio de prata por cloreto de prata. Este eletrodo pode ser usado para medir a concentração dos íons cloreto em solução [6].

O eletrodo indicador é aquele cujo potencial é dependente da concentração de um determinado íon, a qual deve ser especificada. Para se ter o potencial desse eletrodo indicador, deve-se combiná-lo com um eletrodo de referência, o que resulta em uma pilha cuja força eletromotriz (E) pode ser medida [8]. Na maioria das aplicações eletroanalíticas, é desejável que o potencial de meia-cela de um eletrodo seja conhecido, constante, e completamente insensível à composição da solução sobre estudo; daí a necessidade do eletrodo de referência.

Todos os potenciais de eletrodo, incluindo os eletrodos de referência, são registrados em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, sendo este então considerado como o eletrodo primário de referência. Comumente, costuma-se empregar os eletrodos de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) ou o de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl), como eletrodos de referência, que apresentam potenciais exatamente conhecidos em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio a 25 °C, de 0,2444 e 0,199 volts, respectivamente [10].

O eletrodo de referência ideal é reversível e obedece a equação de Nernst (1):

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

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 ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); T é a temperatura absoluta (K); n o número de elétrons envolvidos, ln é o logaritmo natural; F é a constante de Faraday (96485 C), e finalmente, a_{red} é a atividade da espécie que sofreu

redução e a_{oxid} a atividade de espécie que oxidou [10]. Na verdade, todos os eletrodos devem obedecer à equação de Nernst.

Como pode ser percebido, o termo $\frac{RT}{nF}$ envolve constantes conhecidas e, utilizando o fator de conversão dos logaritmos naturais a logaritmos decimais (2,302) e, a uma temperatura correspondente a 25 °C, tem-se o valor de $\frac{RT}{nF}$ igual a 0,0591 V, quando n for igual à unidade. Assim, para um íon M^+ , uma variação de 10 vezes na atividade iônica provocará uma alteração de 59,1 mV no potencial do eletrodo, enquanto para um íon M^{2+} , a mesma variação de atividade provocará modificação de aproximadamente 30 mV no potencial do eletrodo [5].

Esta equação fornece uma relação simples entre o potencial relativo de um eletrodo e as atividades das espécies iônicas correspondentes em solução. Além disso, exibe um potencial que é constante com o tempo, retornando ao seu potencial inicial depois de sujeito a pequenas correntes. Esse eletrodo exibe ainda pequena histerese com o ciclo de temperatura. Embora nenhum eletrodo de referência siga completamente esses parâmetros, muitos surpreendentemente chegam a valores bastante próximos [5]. A força iônica (I) e o potencial de junção (E_j) são mantidos constantes assim como os valores dos coeficientes de atividades das espécies em solução.

A força iônica é definida como a semi-soma dos produtos da concentração de cada íon presente no meio reacional, multiplicado pelo quadrado de sua respectiva carga. Matematicamente, a força iônica é expressa da seguinte forma (2):

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2)$$

onde c_i é a concentração do i -ésimo componente, e z_i é a sua carga [9].

O potencial de junção líquida 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 um 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 forem quase iguais [6, 8, 11]. Este potencial, como já dito, é consequência das junções líquidas formadas pela ponte salina pertinente às duas soluções; e esta ponte salina, por sua vez, previne os componentes da solução e da espécie de interesse de se misturarem com aquelas do eletrodo de referência [10].

O equipamento requerido para os métodos potenciométricos é simples, de baixo custo e inclui o eletrodo de referência, um ou mais eletrodos indicadores e um dispositivo para medida de potencial. A peça chave da potenciometria é o eletrodo, pois ele é o responsável pela conversão da atividade iônica em potencial da cela [6].

Atualmente, 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, mas também águas do mar, de lagos, rios e águas residuais; controle de alimentos; amostras biológicas (sangue, soro, urina, saliva etc); produtos farmacêuticos; assim como à área ambiental [12, 13].

Nos dias atuais muitas técnicas instrumentais, notadamente a potenciométrica, vêm sendo adaptadas e controladas por microcomputadores promovendo grandes vantagens tanto para a análise quanto para o operador. Com essa automação, muito se ganha em tempo, precisão dos resultados, economia no consumo de reagentes, além de possibilitar o armazenamento de maior quantidade de dados gerados nas análises, como também autonomia ao operador na obtenção dos mesmos, fazendo com que a potenciometria passe a ser uma técnica muito mais vantajosa.

2.2. Eletrodos Seletivos A Íons (ISEs)

A potenciometria é uma técnica bem conhecida dos químicos, sendo os eletrodos seletivos a íons (ISEs) somente uma pequena parte deste campo da eletroanalítica. Apesar da potenciometria ter surgido no final do século XIX, a era de ouro dos ISEs ocorreu a partir de 1957, com os trabalhos teóricos de Eisenman e Nikolski [14].

A primeira grande revolução na construção dos ISEs 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, e desenvolvendo posteriormente o eletrodo de fluoreto baseado no cristal de fluoreto de lantânio (LaF_3), que seria depois do eletrodo de vidro, um dos ISEs mais empregados mundialmente até hoje [14].

Na mesma época, outros pesquisadores descobriram a possibilidade de utilizar polipeptídeos como materiais eletroativos, denominados carregadores neutros, culminando na construção de um eletrodo seletivo ao íon potássio, o qual apresentava uma impressionante seletividade para este íon, frente aos outros íons de metais alcalinos ou amônio [14].

A segunda revolução dos ISEs ocorreu em 1970, onde foi usado pela primeira vez eletrodos de membrana líquida à base do polímero PVC. A introdução do PVC como material de membrana, simplificou bastante a construção dos eletrodos seletivos a íons.

Neste contexto, o desenvolvimento dos ISES-enzimáticos, causou a terceira grande revolução nos ISEs, permitindo que os sensores potenciométricos pudessem ser utilizados na medida de substâncias biológicas não iônicas. Estes dispositivos, comumente designados como biossensores, se baseiam na imobilização de um material biologicamente ativo, em geral enzimas, sobre a superfície de um transdutor, sendo neste caso, um ISE que responde à espécie formada na reação enzimática [14].

Por último, pode-se considerar que a última revolução no campo dos ISEs se deu com o desenvolvimento do transistor de efeito de campo sensível à íon (ISFET). A importância dos ISFETs pode ser atribuída à sua capacidade de miniaturização e a possibilidade de usar processos da microeletrônica na sua microfabricação. Isto permitiria a produção em massa destes sensores, os quais poderiam ser empregados na monitoração de espécies de interesse *in vivo* [14].

Após a descoberta dos ISFETs poderia se imaginar que a era dos eletrodos seletivos a íons tivesse chegado ao fim. No entanto, ainda hoje, os ISEs têm sido extensivamente estudados, indicando que esse recurso não pode ser considerado inteiramente esgotado. Mesmo porque, a utilização de microeletrodos, como por exemplo em medidas *in situ*, apesar de antiga, ainda não se cumpriu totalmente, existindo muita pesquisa ativa nesta área [14, 15].

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 [14, 16].

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 as já mencionadas medidas *in situ* [17, 18]. Assim, conveniências como confiabilidade, robustez, seletividade e sensibilidade fazem dos ISEs uma importante ferramenta que pode ser aplicada a ensaios clínicos e industriais diretamente [14, 19].

O eletrodo de vidro, para íons hidrogênio (H^+), é o mais comum dos eletrodos seletivos a íons usados graças à baixa interferência observada. No que se refere aos outros tipos de eletrodos seletivos a íons, os efeitos de interferência são bastante significativos, o

que de certo modo dificulta o uso destes tanto em processos industriais, como em análises ambientais.

Desde o aparecimento do eletrodo de vidro, muitas foram as controvérsias para explicar o mecanismo de funcionamento dos ISEs baseados em membranas. Inicialmente, o mecanismo mais difundido era aquele que justificava o aparecimento do potencial no eletrodo devido à ocorrência de uma distribuição desigual de íons entre duas fases separadas por uma membrana semipermeável, que 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 [14].

Contudo, o mecanismo mais difundido foi o baseado na teoria de troca iônica entre os íons sódio (Na^+) na camada de gel da membrana de vidro com os íons hidrogênio (H^+) na solução. No entanto, entre 1935 e 1936, foi provado que o mecanismo de troca iônica não poderia explicar o desenvolvimento do potencial num eletrodo seletivo a íon, sendo então proposto o potencial de fase-limite ("boundary-potential"), sendo, contudo mantido os conceitos teóricos de membrana porosa contendo cargas em sítios ativos [14].

Posteriormente, Pungor e Tóth assumiram que o potencial se desenvolvia somente na superfície do eletrodo. Atualmente, o conceito de 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 ISEs. Assim, os princípios básicos de funcionamento de um eletrodo seletivo a íon estão diretamente associados com o que ocorre na interface eletrodo-solução [14].

O primeiro modelo para descrever o comportamento na interface eletrodo-solução foi sugerido por Helmholtz, onde as cargas positivas e negativas estavam ordenadas de um modo rígido nos dois lados da interface, o que deu origem à designação de camada compacta. Este modelo foi desenvolvido paralelamente por Perrin, e sua análise é comparável ao funcionamento de um capacitor de placas paralelas. Mas este modelo não levava em consideração as interações que ocorriam além da primeira camada de íons adsorvidos e não previa a variação da capacitância diferencial (C_d) com o potencial, nem a dependência do potencial com a concentração [14].

Entre 1910 e 1913, foi desenvolvido por dois pesquisadores, independentemente, um modelo de dupla camada onde consideravam que o potencial e a concentração influenciavam a capacitância da dupla camada; assim, esta não seria compacta como na descrição de Helmholtz-Perrin, mas de espessura variável, estando os íons livres para se movimentarem.

Já em 1924, Stern combinou o modelo da camada compacta de íons com o modelo acima proposto, resultando em contribuições individuais combinadas para a explicação do

que ocorre na interface eletrodo-solução. Outro modelo proposto em 1947 designava três regiões e a principal diferença entre este modelo e o desenvolvido por Stern refere-se à adsorção específica de um determinado íon [14].

Os modelos até aqui apresentados dão ênfase às considerações eletrostáticas, no entanto, os mais recentes levam também em consideração a distribuição eletrônica dos átomos do eletrodo, relacionando com a sua função de trabalho. Os modelos de interface eletrodo-solução, apesar de não estarem inteiramente elucidados, contribuem para a compreensão do mecanismo de funcionamento dos eletrodos seletivos a íons [14].

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 [20].

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 (3):

$$K_{A,B}^{\text{POT}} = \frac{a_A}{(a_B)^{Z_A/Z_B}} \quad (3)$$

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 [14, 21].

O coeficiente de seletividade é uma medida da interferência do íon B na determinação do íon A, mas o seu valor depende de diversas variáveis, como a concentração iônica total da solução e da razão, como explicitado pela equação acima (3), entre a atividade do íon a ser determinado e a atividade do íon interferente. Um coeficiente de seletividade pequeno indica que o eletrodo não é muito sensível à interferência pelo íon determinado.

Existem ainda duas considerações importantes acerca do uso de eletrodos seletivos a íons: a observação da faixa sobre a qual opera o eletrodo e o tempo de resposta. 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 [22].

O tempo de resposta de um eletrodo 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 na solução analisada e pela variação da temperatura [6].

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” [5].

2.3. Análise Multivariada

Com o intenso desenvolvimento das técnicas instrumentais, principalmente pela utilização cada vez mais acentuada de microcomputadores e microprocessadores, que permitem o armazenamento de um grande volume de dados, torna-se necessário, e praticamente indispensável, o uso de tratamentos mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de se obter respostas mais precisas e interpretações mais completas. Sistemas multivariados são amplamente preferidos e utilizados, pois através dos mesmos, podem-se medir muitas variáveis simultaneamente, sendo então necessários vários recursos matemáticos.

A quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos, como aqueles baseados em lógica matemática, aplicados a problemas de origem química para definir ou selecionar as condições de medidas e experiências, e permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise dos dados químicos [4].

A extração de informações dos resultados de um experimento muito freqüentemente envolve a análise de um considerável número de variáveis. Assim, a calibração multivariada torna-se um instrumento indispensável, pois tem como princípio básico a utilização de muitas variáveis instrumentais independentes x_1, x_2, \dots, x_n . Essas variáveis podem ser valores de absorvância frente a vários comprimentos de onda, valores de absorvância à vários tempos, ou ainda, diferentes espectros de determinadas regiões espectrais, obtidos simultaneamente, para quantificar uma ou mais variáveis dependentes y . As variáveis dependentes correspondem aos valores de cada constituinte de interesse sendo analisado, como por exemplo, valores de concentração [23 - 25]. Em eletroanalítica, por exemplo, têm-se valores de potenciais ou intensidades de correntes frente a valores de concentrações de várias espécies iônicas.

Um dos métodos comumente usados para a calibração multivariada, o qual tem sido aplicado a um grande número de determinações e com excelentes resultados, é o método

dos mínimos quadrados parciais (“Partial Least Squares” - PLS). Esse método pode ser atualmente considerado como um dos métodos padrões em calibração multivariada [26].

Para se compreender e aplicar o PLS é necessário definir um outro modelo matemático denominado análise das componentes principais (“Principal Components Analysis” – PCA). A PCA é um dos métodos mais freqüentemente utilizados na extração e interpretação de informações de dados multivariados, proporcionando resultados que seriam impossíveis com o uso da estatística univariada. A PCA é uma técnica que visa transformar um conjunto original de variáveis em um outro conjunto, as componentes principais, de dimensões reduzidas equivalentes, porém com propriedades importantes [4].

Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais, sendo independentes entre si e estimadas com o propósito de reter, em ordem de importância, o máximo de informação, em termos de variação total contida nos dados iniciais [4].

A PCA é uma ferramenta útil que possibilita encontrar similaridades em amostras de origens desconhecidas. Foi originalmente descrita por Karl Pearson em 1901 e posteriormente consolidada por Hotelling em 1931 e 1936, com o propósito particular de analisar estruturas de correlações. Aproximadamente 30 anos mais tarde, essa análise foi introduzida na Química por Malinowski, com o nome de “análise de fatores”, e a partir da década seguinte várias aplicações foram desenvolvidas [4].

A técnica consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para análise de dados. Em outras palavras, as n -variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n -componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que elas são obtidas em ordem decrescente de máxima variância.

Assim, a primeira componente principal detém mais informação estatística do que a segunda, que por sua vez tem mais informação estatística que a terceira componente principal, e assim por diante [4].

De modo específico, pode-se resumir da seguinte maneira as aplicações da PCA: examinar as correlações entre dados estudados; resumir um grande conjunto de dados em um conjunto menor, detectando amostras anômalas, promovendo a eliminação dos dados que pouco contribuem em termos de variação; permitir o agrupamento de dados similares mediante exames visuais em dispersões gráficas no espaço bi ou tridimensional (PCA “Multiway”); transformar as variáveis originais em novos eixos (componentes principais), que são ortogonais, de tal maneira que os dados expressos naqueles eixos não apresentem correlação entre si [4].

Esse método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras, pois, embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n -componentes principais, é muito comum obter em apenas duas ou três das primeiras componentes principais mais que 90 % dessa informação [4].

Considerando a observação de duas variáveis em certo número de objetos e a sua representação no plano onde a correlação entre x_1 e x_2 não seja completa, como na figura 01, pode-se considerar uma mudança de eixos, bem como determinar as novas coordenadas dos pontos do novo eixo.

Nesse caso, pode-se constatar que a informação adicional relativa ao eixo PC2, é menor em relação à PC1, ou seja, considerando apenas uma variável PC1, reduz-se a dimensão do espaço sem grande perda de informação [4].

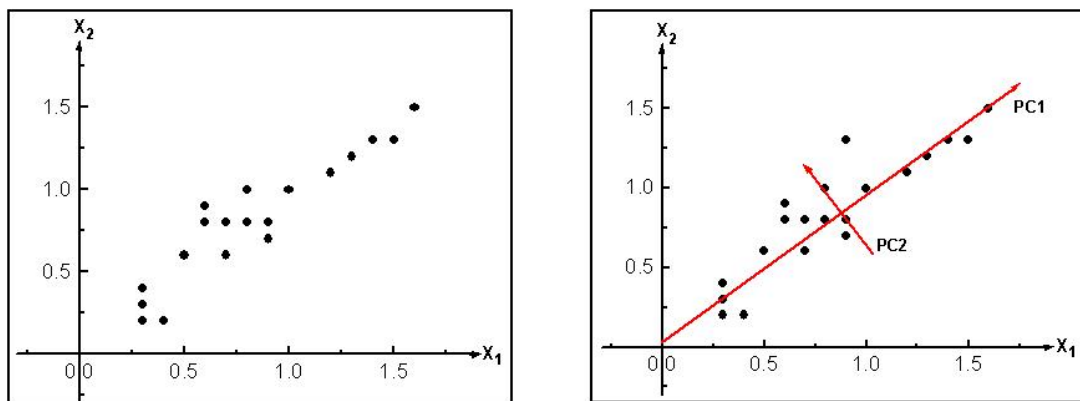


Figura 01 – Transformação das variáveis originais em novos eixos ortogonais.

Os pontos na PCA são analisados de acordo com a posição espacial entre eles, ocorrendo agrupamento ou exclusão, em função do distanciamento. É possível ainda, em função da observação da direção de máximo espalhamento dos pontos, determinar quais são as variáveis, ou qual a composição de variáveis, que melhor explicam a variância dos dados.

Matematicamente, a análise das componentes principais consiste na decomposição de uma matriz de dados \mathbf{X} de posto r , ou "rank", em termos da soma de várias matrizes \mathbf{M}_i , de posto igual a 1, como demonstrado abaixo (4):

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \dots + \mathbf{M}_i \quad (4)$$

onde o posto é um número que expressa a verdadeira dimensão de uma matriz. As matrizes \mathbf{M}_i constituem as chamadas *componentes principais* e são formadas pelo produto de dois vetores denominados escores \mathbf{t} e pesos \mathbf{p} . Os escores são as projeções das amostras na direção da componente principal e os pesos são os cossenos dos ângulos do vetor de direção.

Estes escores e pesos podem ser calculados par a par por um processo iterativo, como se segue (5):

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1\mathbf{p}_1' + \mathbf{t}_2\mathbf{p}_2' + \dots + \mathbf{t}_i\mathbf{p}_i' \quad (5)$$

ou de forma geral equivalente (6):

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' \quad (6)$$

Como já mencionado, em síntese, a análise das componentes principais é um método que tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais [26].

O método dos Mínimos Quadrados Parciais vem sendo constantemente utilizado no modelagem de dados. O PLS pode ser usado na modelagem de sistemas que possuem comportamento linear (PLS-linear) ou não linear (PLS polinomial - POLIPLS). Existem ainda algumas extensões do PLS para os casos não-lineares, como uma combinação muito eficiente entre as redes neurais e o PLS, o PLS redes neurais (NNPLS) [27].

O método PLS consiste em montar a matriz \mathbf{X} a partir dos dados (variáveis independentes) e a matriz \mathbf{Y} , a partir das propriedades de interesse (variáveis dependentes); em seguida, elimina-se as informações que não são relevantes ao sistema, através da PCA e, por fim, obtém-se a relação entre as matrizes \mathbf{X} e \mathbf{Y} (reduzidas pela PCA), sendo que esta última possui a propriedade de interesse [28].

O PLS polinomial é basicamente idêntico ao PLS linear, com a única diferença de que a relação entre os escores da matriz das variáveis independentes (u) e os escores da matriz das variáveis dependentes (t), é feita por um polinômio de grau variável, o que nos permite modelar relações não lineares entre t e u , como se segue (7):

$$T = a_0 + a_1u + a_2u^2 + a_3u^3 + \dots + a_nu_n \quad (7)$$

No PLS rede neural, a relação entre os escores da matriz das variáveis independentes (u) e os escores da matriz das variáveis dependentes (t) é feita por uma rede neural artificial, de arquitetura variável. Assim sendo, é possível modelar os casos lineares, bem como aqueles não-lineares [27].

Os dados mais comumente tratados por este método de calibração são os obtidos instrumentalmente. O PLS é muito empregado na análise de dados químicos por ser um método de resposta rápida e por apresentar facilidade de entrada e processamento dos dados para a obtenção da resposta desejada [28, 29].

Novamente, no método dos mínimos quadrados parciais, tanto a matriz das variáveis independentes dos dados instrumentais \mathbf{X} , como a matriz das variáveis dependentes dos valores das concentrações \mathbf{Y} , são representadas pela análise das componentes principais.

Dessa forma, obtêm-se inicialmente os escores e os pesos das duas matrizes \mathbf{X} (8) e \mathbf{Y} (9), de acordo com o que se segue:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}' + \mathbf{E} = \sum t_i p_i' + \mathbf{E} \quad (8)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}' + \mathbf{F} = \sum u_i q_i' + \mathbf{F} \quad (9)$$

onde \mathbf{T} e \mathbf{U} são as matrizes de escores da matriz \mathbf{X} e \mathbf{Y} respectivamente, \mathbf{P} e \mathbf{Q} são as matrizes de pesos da matriz da matriz \mathbf{X} e \mathbf{Y} respectivamente e \mathbf{E} e \mathbf{F} são os resíduos ou erros experimentais [23]. A correlação entre \mathbf{X} e \mathbf{Y} é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão como apresentado a seguir (10):

$$\mathbf{U} = \mathbf{b}_i \mathbf{T}_i \quad (10)$$

onde \mathbf{b}_i é um vetor de coeficientes de regressão entre a matriz escores \mathbf{U} de \mathbf{Y} e a matriz escores \mathbf{T} de \mathbf{X} (11):

$$\mathbf{b}_i = \frac{u_i t_i}{t_i t_i} \quad (11)$$

para $i = 1, 2, \dots, b$ componentes principais.

Esse algoritmo \mathbf{U} usualmente converge muito rapidamente, realizando pequenas rotações das componentes principais de \mathbf{X} e \mathbf{Y} , para que se obtenha a melhor relação linear possível entre os escores de \mathbf{X} e \mathbf{Y} [23].

Tanto a PCA quanto o PLS operam no ambiente MATLAB, que é essencialmente um ambiente de computação e uma linguagem de programação com comandos que podem ser desenvolvidos para executar processamento de dados, álgebra matricial e análise numérica [30].

O nome MATLAB é um acrônimo para MATrix LABoratory. A força real no uso do MATLAB está nos "Toolbox" que podem ser adicionados. "Toolbox" para MATLAB estão disponíveis para redes neurais, estatística, processamento de sinais, otimização, entre outros [30].

2.4. Redes Neurais Artificiais (ANNs)

Apesar de eficiente, o método dos mínimos quadrados parciais possui inconvenientes. Isso porque a análise das componentes principais é realizada em cada matriz separadamente podendo resultar numa relação não muito satisfatória, ou seja, não-linear, entre os escores de \mathbf{X} e \mathbf{Y} . Nesse sentido, deve-se buscar um modelo onde as matrizes de resíduos \mathbf{E} e \mathbf{F} sejam as menores possíveis e, ao mesmo tempo, conseguir uma relação linear entre \mathbf{t} e \mathbf{u} . Isto pode

ser realizado por uma leve mudança nos valores dos escores, de forma a se obter a melhor relação possível.

O desenvolvimento e a aplicação de metodologias para calibração multivariada não-linear são temas recentes em quimiometria e vários estudos vêm sendo então realizados nessa área. Novos algoritmos para o método dos mínimos quadrados parciais têm sido propostos, mas o que tem despertado grande interesse é a utilização das chamadas *redes neurais artificiais* na modelagem de sistemas não-lineares [26, 31, 32].

As redes neurais artificiais são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes, “adquirindo conhecimento” através da experiência. Uma rede neural artificial complexa pode ter centenas ou milhares de unidades de processamento; já o cérebro de um mamífero pode ter muitos bilhões de neurônios [33 - 37].

O sistema nervoso é formado por um conjunto extremamente complexo de células, os neurônios. Eles têm um papel essencial na determinação do funcionamento e comportamento do corpo humano e do raciocínio. Os neurônios são formados pelos dendritos, que são um conjunto de *terminais de entrada*, pelo *corpo central* e pelos axônios, que são longos *terminais de saída*, conforme mostrado na figura 02 [33, 38 - 41]:

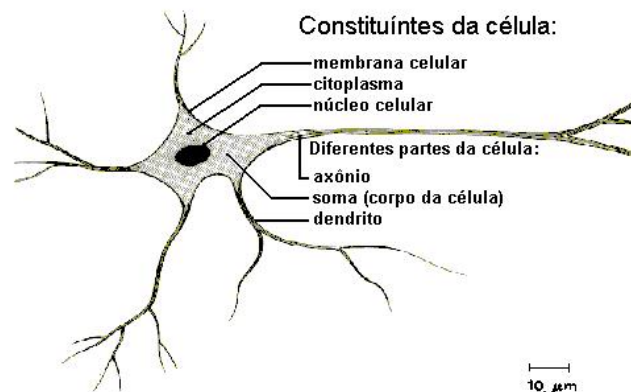


Figura 02 – Representação de um neurônio humano.

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

As três publicações iniciais mais importantes sobre as redes neurais desenvolvidas por McCulloch e Pitts (1943), Hebb (1949) e Roseblatt (1958), introduziram, respectivamente, o primeiro modelo de redes neurais simulando “máquinas”, o modelo básico de rede de auto-organização e o modelo “*perceptron*” de aprendizado supervisionado [33, 36, 40]. O “*perceptron*” é um neurônio artificial.

Alguns históricos sobre a área costumam “saltar” os anos 60 e 70 e apontar um reinício com a publicação dos trabalhos de Hopfield (1982) relatando a utilização de redes simétricas para otimização e de Rumelhart, Hinton e Williams que introduziram o poderoso método “*backpropagation*” [33].

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. As unidades fazem operações apenas sobre seus dados locais, que são as entradas recebidas pelas suas conexões. O comportamento inteligente de uma rede neural artificial vem das interações entre as unidades de processamento da rede[42].

McCullock e Pitts, em 1943, propuseram um esquema de uma unidade de processamento, demonstrado na figura 03:

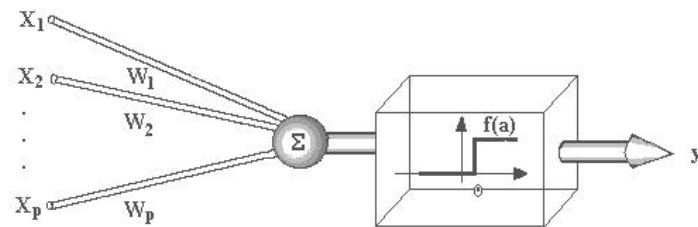


Figura 03 – Esquema de unidade McCullock - Pitts.

O funcionamento desse esquema pode ser descrito da seguinte maneira: os sinais são apresentados à entrada; cada sinal é multiplicado por um número, ou peso, que indica a sua influência na saída da unidade; em seguida é realizada a soma ponderada dos sinais que produz um nível de atividade; e, finalmente, se este nível de atividade exceder um certo limite (“threshold”), a unidade produz uma determinada resposta de saída[33].

A maioria dos modelos de redes neurais possui alguma regra de treinamento, onde os pesos de suas conexões são ajustados de acordo com os padrões apresentados. Assim, o conhecimento se propaga por toda a rede de forma a alterar os pesos. As redes neurais artificiais não estão capacitadas para tratar uma diversidade de temas, como faz o cérebro humano. Atuando sobre um tema específico, a rede assimila o conhecimento sobre este, não através de regras, como um ser humano na escola, mas através de experimentação, como um ser humano na prática. Em outras palavras, elas aprendem através de exemplos.

Uma rede neural possui sempre uma *camada de entrada* e uma *camada de saída*. Entre a camada de entrada e a de saída, existe um número variável de *camadas intermediárias ou ocultas*. A esta disposição das camadas e número de neurônios por camada dá-se o nome de *arquitetura* da rede neural [27, 43].

Arquiteturas neurais então são tipicamente organizadas em camadas, com compartimentos que podem ser conectados ou interligados, a compartimentos de camadas posteriores, como elucidado na figura 04 [26]:

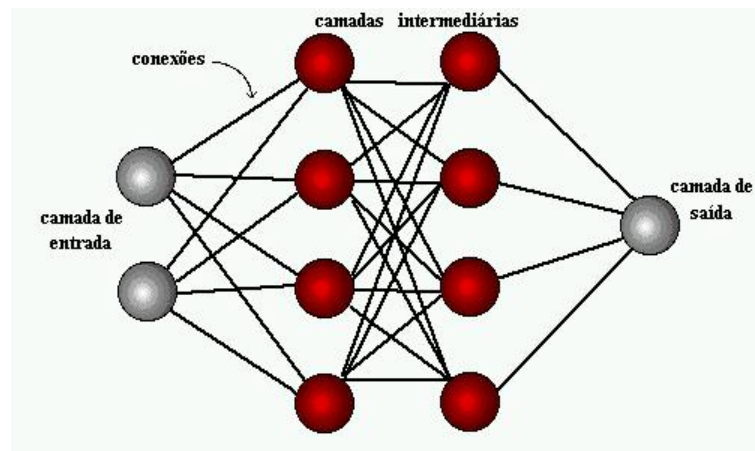


Figura 04 – Esquema da organização em camadas de redes neurais artificiais.

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 [43].

A seleção do número ótimo de neurônios na camada intermediária ou otimização da arquitetura é feita variando-se o número destes neurônios e repetindo-se o processo de correção dos pesos. Escolhe-se então, por exemplo, a configuração que apresentar os menores erros quadráticos médios de previsão (RMSEP - “Root Mean Square Error Prediction”), dados pela equação (12):

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_p}} \quad (12)$$

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 utilizado 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 [27].

Como já citado pelo esquema McCulloch - Pitts, os dados de entrada \mathbf{x} são multiplicados pelos respectivos pesos \mathbf{w} . A função (13):

$$\text{Net}_j = \sum \mathbf{x}_i \mathbf{w}_{ji} \quad (13)$$

é a somatória de todos os dados de entrada x , multiplicados pelos seus respectivos pesos w . A saída do neurônio é obtida a partir de uma função de transferência aplicada sobre a Net_j .

Esta função de transferência pode ser:

linear (14);

$$saída = a(net) + b \quad (14)$$

sigmoidal (15);

$$saída = f(net) = \frac{1}{1 + e^{-(net)}} \quad (15)$$

tangente hiperbólica (16);

$$saída = f(net) = \begin{cases} 1, & \text{se } net > \text{valor limite} \\ 0, & \text{se } net < \text{valor limite (arbitrário)} \end{cases} \quad (16)$$

ou ainda, qualquer outra função que possa ser criada, dependendo do comportamento dos dados [27, 43, 44].

Uma rede neural é especificada, principalmente, pela sua topologia, pelas características dos nós e pelas regras de treinamento.

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 [45, 46].

Numa rede neural, antes de iniciar o treinamento, deve-se definir alguns parâmetros como a função de treinamento. A função de treinamento, como o próprio nome diz, tem por finalidade treinar a rede de maneira que ela possa fazer uma previsão adequada de novas amostras. O treinamento é processado pela correção dos pesos, feito através de métodos de otimização como a retropropagação dos erros ("backpropagation") e o método de Marquardt-Levenberg. Nesses métodos, procura-se minimizar a função erro dada por (17):

$$E = \sum (y_r - y_p)^2 \quad (17)$$

onde y_r é o valor real e y_p é o valor previsto pela rede neural [28].

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.

Considerando w_{i-1} o peso estimado anteriormente, na iteração $i - 1$, a função erro pode ser aproximada por (18):

$$E(w) = E(w_{i-1}) + \delta E(w_{i-1}) \Delta w + \frac{H}{2} (\Delta w)^2 \quad (18)$$

onde $\Delta w = w - w_{i-1}$, $\delta E(w_{i-1})$ é o gradiente da função erro, H (Hessiana) é a derivada segunda da função erro, sendo dada por $\frac{\delta^2 E(w_{i-1})}{\delta w^2}$ [28,43].

Uma vez treinada, a rede passa a responder aos novos estímulos sem interferência externa 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 [47, 48].

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Montagem do Sistema

O sistema utilizado no trabalho (figura 05) consistiu de eletrodos seletivos a íons para Cl^- , Br^- , I^- e NO_3^- , sendo os três primeiros da Cole-Parmer modelo 27502 e o último da Orion, modelo 93-07. Foram empregados eletrodos combinados para Cl^- , Br^- e I^- , de forma que seus eletrodos de referência eram utilizados pelo eletrodo de nitrato para a obtenção das medidas. Esses eletrodos foram dispostos de forma equidistante em um béquer de 500 mL permitindo a utilização mínima de 200 mL das soluções analisadas. Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica. O sistema era constituído ainda por um multiplexador PROBER-PH8 (figuras 05 e 06), da Erlich Industrial Development (EID). O multiplexador é um monitor com oito canais para obtenção de potenciais, tornando possível a utilização de oito eletrodos simultaneamente, sendo ligado diretamente a um microcomputador. O multiplexador foi posicionado na parte superior do suporte (figura 05).

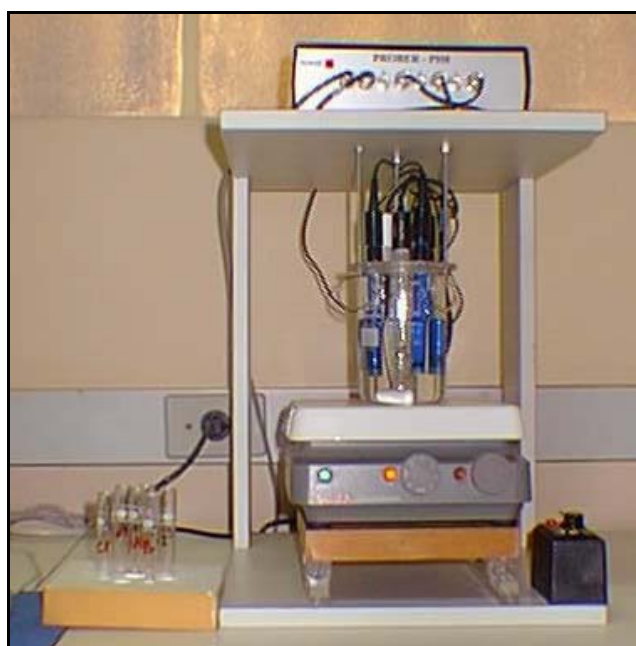


Figura 05 – Sistema utilizado no processo de obtenção das medidas potenciométricas simultâneas.

Um dispositivo auxiliar para a verificação do funcionamento do multiplexador é mostrado também na figura 05, à direita, baseado numa fonte de tensão contínua de 1,5 volts, ligada a uma resistência variável, numa disposição de divisor de tensão cujo valor de saída pode ser enviado ao multiplexador e a um multímetro, simultaneamente, para comparação dos valores de potencial.

O béquer teve sua borda lixada a fim de se poder encaixar uma tampa de acrílico que possuía orifícios com diâmetros e distâncias simétricos, onde foram colocados os eletrodos. A tampa foi fixada em um suporte de madeira de 40x30x40 cm (figura 05), de modo que os eletrodos ficaram imóveis em todos os processos que envolviam as suas utilizações.

O béquer era sustentado por um agitador magnético Corning, modelo PC – 320, que podia ser deslocado sobre a base do suporte através da utilização de rolamentos e de dois trilhos de acrílico.

Todo o conjunto foi montado para que se pudesse trabalhar de maneira prática e segura, ou seja, para que os eletrodos fossem manuseados de forma a garantir a não danificação dos mesmos e para que somente o béquer fosse retirado, quando necessário.

O multiplexador se comunica com um microcomputador através de uma interface serial padrão RS232C, e através daquele, é realizado todo o processo de gerenciamento e aquisição dos dados potenciométricos (figuras 05 e 06).



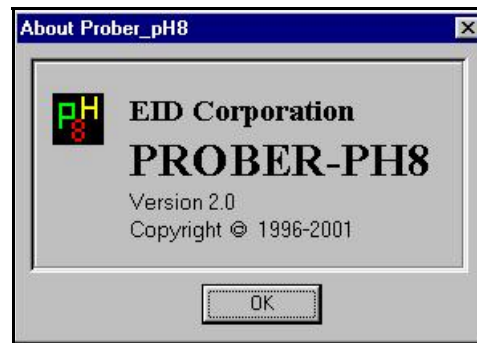
(a)



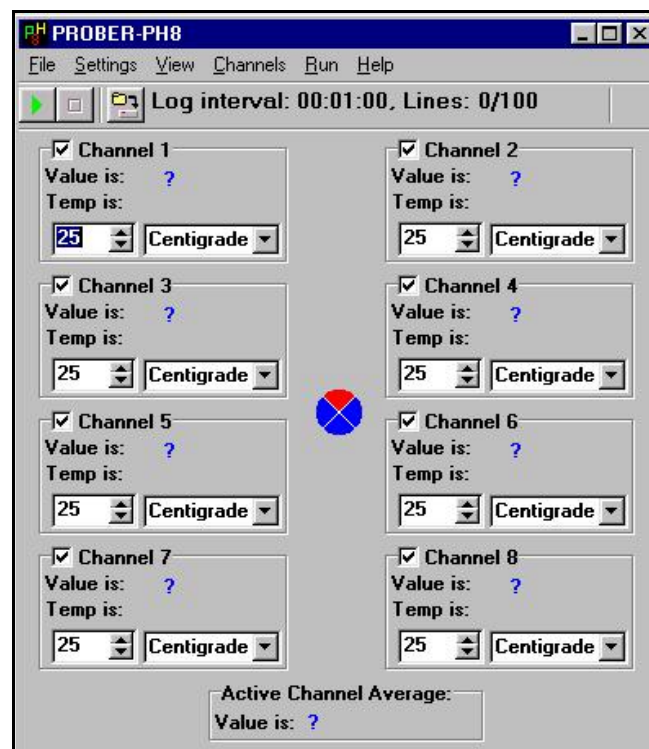
(b)

Figura 06 – (a) Multiplexador PROBER PH8. (b) Sistema automatizado para aquisição dos dados

Foi ainda utilizado um programa, cujas janelas principais são mostradas na figura 07, em ambiente Windows para a aquisição dos dados, desenvolvido pela EID.



(a)



(b)

Figura 07 – (a) Janela de abertura do PROBER PH8.
(b) Janela utilizada para a seleção de parâmetros e aquisição dos dados.

O programa permite a obtenção das medidas em valores de pH, quando se utiliza eletrodo de vidro, ou ainda, valores de potenciais em milivolts ou volts. É possível escolher entre 1 a 3 o número de casas decimais com que se deseja trabalhar e ainda definir o intervalo de tempo com o qual se deseja registrar as medidas obtidas. Por exemplo, pode-se programar o armazenamento dos valores de potencial a cada 1 s ou até, aproximadamente, no máximo, a cada 10 h. Escolhe-se ainda o número de vezes que esses registros serão feitos; ou seja, o número de linhas. Nesse sentido, se forem pedidos registros a cada 30 s com um número de 20 linhas, tem-se uma análise num tempo total de 10 min.

Os registros são salvos num arquivo onde os dados podem ser separados por vírgula ou por espaçamento, tornando fácil a utilização dos mesmos em outros programas que posteriormente foram utilizados para tratamento dos dados.

Para a estocagem dos eletrodos foram utilizados tubos de ensaio com diâmetros não muito maiores que os diâmetros dos eletrodos, garantindo assim, menores quantidades das soluções de estoque requeridas (Figura 05).

3.2. Calibração dos Eletrodos

A calibração dos eletrodos constituiu uma das etapas mais sistemáticas do trabalho. A montagem do sistema permitiu a realização de um trabalho prático e seguro para o manuseio dos eletrodos e a aquisição dos dados.

Os eletrodos seletivos a íons foram então posicionados simetricamente na tampa de acrílico e conectados ao multiplexador. Por se tratarem de eletrodos combinados, os eletrodos para Cl^- , Br^- e I^- devem ser completados com a solução de preenchimento até a parte inferior do orifício de cada eletrodo através do auxílio de seringa. Essa solução é a mesma para os três eletrodos, sendo constituída de 1 mol L^{-1} de nitrato de potássio (KNO_3) com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de potássio (KCl).

Os eletrodos em seguida são polidos, sendo esta operação indispensável no que se refere aos eletrodos de Cl^- , Br^- e I^- . Foi usado papel de polimento, com granulometria de $0,1 \mu\text{m}$, disponibilizado pelo fabricante. Esse procedimento consistiu em tomar parte, ou partes, do papel de polimento, de acordo com a necessidade; colocá-los sobre uma superfície de vidro; gotejar água deionizada sobre a superfície do mesmo e, com cuidado, iniciar movimentos circulares com o eletrodo sobre o papel. É interessante segurar o eletrodo o mais próximo da ponta para que haja menos tendência de um polimento acentuado numa parte específica deste. Pode-se também realizar o polimento dispensando o suporte de vidro, segurando o papel em uma das mãos. Dependendo da intensidade necessária do polimento, esse procedimento pode ser mais efetivo.

O eletrodo para nitrato dispensa polimento, já que possui um módulo que é conectado ao eletrodo e, no qual, está a membrana sensível do eletrodo.

Após esse processo de conexão e polimento, os eletrodos são lavados com água deionizada, secos, com exceção das pontas, para evitar ranhuras e contaminações, tornando-se necessário fazer o condicionamento dos mesmos utilizando para isso as respectivas soluções padrões. Para os eletrodos de Cl^- , Br^- e I^- utilizam-se soluções de cloreto de sódio (NaCl), brometo de sódio (NaBr) e de iodeto de sódio (NaI), respectivamente, na

concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Já para o eletrodo de NO_3^- é necessária uma solução de nitrato de sódio (NaNO_3) à concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de condicionamento deve ser de, no mínimo, cinco minutos, podendo ser estendido.

Terminada esta etapa, novamente os eletrodos são lavados, secos e imersos nas respectivas soluções de armazenamento ou estoque. Essa solução, como o próprio nome diz, é usada para se armazenar o eletrodo no período em que não estiver sendo utilizado. Recomenda-se o estoque dessa maneira para um período de no máximo duas semanas sendo necessário lavar, secar e drenar a solução de preenchimento, no caso de eletrodo combinado, para um armazenamento superior ao período citado. Qualquer reutilização do eletrodo após qualquer período de armazenamento sugere a necessidade de novos polimento e condicionamento.

Para o eletrodo de nitrato, a solução estoque é a mesma solução padrão, não havendo necessidade de troca. No que se refere aos outros eletrodos, a solução estoque constitui a solução padrão diluída por um fator de 10, ou seja, soluções de cloreto de sódio, brometo de sódio e iodeto de sódio, numa concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Os procedimentos acima descritos podem ser considerados como uma primeira etapa de trabalho com os eletrodos. Esta é uma etapa de fundamental importância, como já mencionado, pois todo o funcionamento dos eletrodos depende de um polimento e um condicionamento adequados.

Nesse ponto, é necessária a construção da curva de calibração para cada eletrodo. Faz-se então, um conjunto de soluções para cada ânion pretendido, num intervalo de concentrações definido, sendo que estas variam por um fator de 10. Em seguida, obtém-se o potencial para cada solução que é posteriormente disposto no eixo das ordenadas contra o respectivo valor logarítmico da concentração, no eixo das abscissas. Assim, para os íons cloreto e brometo, fizeram-se soluções de cloreto de sódio e brometo de sódio em concentrações que variaram de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$, e para cada ânion, obtidos os valores de potencial para cada valor de concentração e verificada a linearidade entre esses valores, através do gráfico (conc. x E). Com os íons nitrato e iodeto, prosseguiu-se da mesma maneira com o diferencial das faixas de concentração, que foram de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se notar através da variação por um fator de 10 de cada solução, que são obtidos quatro pontos nas curvas de calibração para cloreto e brometo, e três pontos nas curvas para iodeto e nitrato.

O programa salva os resultados no formato ASCII (de “American Standard Code for Interchange Information” – Código Padrão Americano para Troca de Informações), que posteriormente são tratados em programas gráficos ou que trabalhem com dados numéricos.

As curvas padrão foram então obtidas, no programa Origin, versão 6.1, obtendo-se um total de cinco curvas, referentes às quatro espécies iônicas.

Considera-se que o eletrodo está devidamente calibrado através da observação de dois fatores inerentes à curva de calibração: o valor da inclinação, e a linearidade ou a não-linearidade da curva, sendo esta característica relacionada ao intervalo de concentração escolhido. A inclinação é definida como a mudança de potencial observada quando a concentração das soluções varia por um fator de 10. Uma diferença de 56 ± 2 mV, indica que o eletrodo está operando corretamente, assumindo que a temperatura da solução esteja entre 20 e 25 °C [49 - 52].

Teoricamente, espera-se um comportamento linear das curvas padrão dos quatro eletrodos utilizados para a maioria das concentrações utilizadas. Neste trabalho, as faixas de concentração situam-se na região linear das curvas.

Para garantir medidas acuradas, todas as análises foram feitas sob uma mesma agitação constante.

Temperatura e pH das soluções podem afetar a estabilidade dos eletrodos e conseqüentemente os resultados. Logo, todas as análises foram executadas a uma temperatura de 25 °C, com uma variação máxima de 1 °C, pois uma diferença dessa ordem na temperatura resulta em cerca de 2 % de erro nas medidas [49 - 52]. A verificação da temperatura foi efetuada com o auxílio de um termômetro digital Novus, modelo Digi-Thermo, em sala com ar condicionado, que proporcionou um ambiente relativamente estabilizado. Os quatro eletrodos utilizados operam sob amplas faixas de pH, não havendo necessidade de correções já que todas as soluções utilizadas possuem valores de pH que se situam nessas faixas.

Ainda, para garantir uma força iônica constante durante todo o período da análise, que garantirá uma atividade iônica também constante, essencial para a confiabilidade das respostas, é necessário usar uma solução *ajustadora de força iônica* (“Ionic Strength Adjuster” – ISA).

Como o trabalho envolveu quatro ânions diferentes, o ISA não pode contribuir com a adição extra de ânions alvo de análise e nem representar uma espécie interferente, assim, foi utilizada uma solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4), a uma concentração de 2 mol L^{-1} , que após adicionado 2 mL do mesmo para cada 100 mL de solução, resultava em uma

concentração final de $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Esse, de fato, é o único preparo requerido para as soluções.

Definidos todos os parâmetros, inicialmente fez-se um estudo da estabilidade dos eletrodos em função do tempo, através da observação da constância, ou, repetibilidade, dos potenciais fornecidos que foram registrados a cada 30 s num total de 30 min. Para todos os ânions, os valores de potencial utilizados para a construção das curvas de calibração representaram uma média aritmética de potenciais obtidos a cada 30 s em um tempo total que inicialmente foi de 30 min, sendo reduzido para 15 min e finalmente, para 10 min.

Foi também analisado o desvio padrão, de cada média realizada, possibilitando a verificação da estabilidade das respostas. Foram feitas várias curvas de calibração durante toda a execução do trabalho, devido à necessidade da observação do funcionamento apropriado de cada eletrodo. Cabe ainda ressaltar que o tempo de estabilização teórico dos eletrodos é de 30 s [49 - 52], sendo constatado esse fato na execução das medidas.

Confirmadas a estabilidade e a calibração dos eletrodos, deu-se início à utilização dos recursos quimiométricos tais como PCA e PLS, e ao processo de treinamento das redes neurais artificiais.

3.3. Utilização dos Recursos Quimiométricos e Treinamento das Redes Neurais Artificiais

O objetivo do trabalho foi realizar medidas potenciométricas diretas simultâneas dos haletos e nitrato já descritos, processando as respostas e utilizando os recursos quimiométricos, já que este constitui um sistema complexo, não só pelo número de espécies presentes no meio, como também pelo importante fato de que os ânions em questão são *fortes interferentes entre si*, fazendo com que os eletrodos respondam não somente aos seus respectivos íons primários como também aos demais íons secundários.

Para se poder utilizar os vários recursos quimiométricos citados no item anterior, necessita-se de um certo número de dados experimentais. O PLS e as redes neurais artificiais foram utilizadas como meios de calibração do sistema, sendo mais efetiva e importante o uso da segunda. Mais uma vez, justifica-se a necessidade de um número maior de soluções já que a rede precisa de dados suficientes para poder trabalhar as interferências e correlacionar as respostas. Assim, as amostras usadas foram soluções aquosas, em várias concentrações, contendo os íons cloreto, brometo, iodeto e nitrato, preparadas de acordo com um planejamento experimental cúbico de rede "simplex lattice", com a adição extra de cinco pontos de verificação, conforme mostrado na tabela 01:

Tabela 01 – Planejamento experimental cúbico de rede “*simplex lattice*” em que se “estabelece” a proporção em volume das soluções de Cl⁻ e Br⁻ a um máximo de 0,1 mol L⁻¹ e de I⁻ e NO₃⁻ a um máximo de 0,01 mol L⁻¹.

Número do ensaio	X1	X2	X3	X4
	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	NO ₃ ⁻
1	1	0	0	0
2	0	1	0	0
3	0	0	1	0
4	0	0	0	1
5	1/3	2/3	0	0
6	1/3	0	2/3	0
7	1/3	0	0	2/3
8	2/3	1/3	0	0
9	2/3	0	1/3	0
10	2/3	0	0	1/3
11	0	1/3	2/3	0
12	0	1/3	0	2/3
13	0	2/3	1/3	0
14	0	2/3	0	1/3
15	0	0	1/3	2/3
16	0	0	2/3	1/3
17	1/3	1/3	1/3	0
18	1/3	1/3	0	1/3
19	1/3	0	1/3	1/3
20	0	1/3	1/3	1/3
21*	5/8*	1/8*	1/8*	1/8*
22*	1/8*	5/8*	1/8*	1/8*
23*	1/8*	1/8*	5/8*	1/8*
24*	1/8*	1/8*	1/8*	5/8*
25*	1/4*	1/4*	1/4*	1/4*

* Pontos extra de verificação.

Assim, foram preparadas vinte e cinco soluções, cada uma com um volume total de 200 mL. Estas foram obtidas através de diluições de soluções contendo os quatro ânions separadamente e em concentrações que, após a aferição dos balões volumétricos, resultariam nas soluções pretendidas do planejamento. O valor 1 corresponde a adição de 30 mL de solução; 1/3 a 10 mL; 2/3 a 20 mL; 1/4 a 7,5 mL; 1/8 a 3,75 mL; e 5/8 a 18,75 mL.

As concentrações das soluções foram obtidas utilizando-se os maiores valores de concentrações das curvas de calibração. Os demais valores de concentração trabalhados correspondiam a frações dessa concentração maior, de acordo com a designação do planejamento.

As concentrações máximas para os íons cloreto e brometo foram de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e, para nitrato, foi utilizada uma concentração máxima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. O íon iodeto teve duas situações de concentração máxima, uma de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e outra de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Desta maneira, foram obtidos dois conjuntos de soluções para o planejamento descrito, cada um utilizando um valor diferenciado para a concentração de iodeto. Foram então preparadas soluções de 250 mL de NaCl e NaBr, a $0,833 \text{ mol L}^{-1}$; de NaI, primeiramente a $0,0833 \text{ mol L}^{-1}$ e, posteriormente, a $8,333 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; e de NaNO_3 a $0,0833 \text{ mol L}^{-1}$, que como já mencionado, após as aferições nos balões de 200 mL, resultariam nas concentrações de acordo com o planejamento.

Foram utilizados dosadores automáticos Witeg, modelo Titrex-2000 (figura 08), para a adição das soluções, garantido uma exatidão nos volumes e nas concentrações resultantes.



Figura 08 – Dosador automático Witeg, modelo Titrex-2000.

O conjunto de soluções que inicialmente seria utilizado para o treinamento das redes envolvia concentrações de iodeto derivadas da concentração máxima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Como ocorreram problemas que serão posteriormente descritos e explicados, foi necessária a utilização de outro valor de concentração para o íon iodeto, resultando em valores de concentração deste íon nas soluções oriundos da concentração máxima de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Foram registradas as medidas potenciométricas simultâneas de todos os eletrodos, independente da composição das soluções, justamente para que a rede pudesse verificar as respostas de todos os eletrodos, correspondentes a cada ensaio do planejamento.

As leituras dos potenciais para cada ponto do planejamento, ou seja, para cada solução preparada, foram obtidas a cada 30 s, num total de 600 s de análise, obtendo-se 20 valores de potencial para cada ensaio, de todos os eletrodos. Assim, o potencial final foi uma média aritmética dos resultados dos vinte valores de potencial. Para cada média foi também calculado o desvio padrão, para verificar a estabilidade das leituras dos potenciais dos eletrodos.

Todas as medidas foram obtidas sob agitação constante. Cabe ressaltar que, entre cada análise, os eletrodos eram lavados com água deionizada, secos e mantidos por cinco minutos nas suas respectivas soluções estoque. Foi também usada uma solução ajustadora da força iônica de sulfato de sódio, de concentração 2 mol L^{-1} .

O procedimento inicial de tratamento dos dados é bastante semelhante ao desenvolvido durante o processo de calibração dos eletrodos. As leituras dos potenciais são salvas em arquivo, no formato ASCII, sendo posteriormente importadas para o programa Origin, versão 6.1. No Origin, são obtidas as médias e os desvios padrões dos potenciais. De posse dos valores de potencial para cada eletrodo, de cada solução, inicia-se o processamento quimiométrico destes.

Primeiramente, os dados foram analisados pela PCA e posteriormente o conjunto das amostras foi dividido em subgrupos para o treinamento das redes neurais artificiais, e para a aplicação do PLS, que operam em ambiente MATLAB, sendo neste caso utilizada a versão 5.3. No MATLAB, os dados são dispostos em forma de matrizes sendo então realizados cálculos matriciais e utilizadas rotinas específicas para o processamento dos mesmos e para o uso dos vários recursos quimiométricos, que possibilitaram observações importantes acerca dos potenciais obtidos.

Foram feitas duas análises pela PCA, já que foram utilizados dois valores de concentração máxima para o íon iodeto. Essa variação na concentração do íon iodeto propiciou respostas interessantes e distintas da análise das componentes principais. O método dos mínimos quadrados parciais e as redes neurais artificiais foram aplicados somente ao conjunto de soluções que possuíam as concentrações de iodeto oriundas da concentração máxima de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Como a relação entre as respostas é não-linear, foi utilizado um modelo de PLS que correlacionava dados não-lineares, o PLS polinomial (POLIPLS). O polinômio utilizado teve grau 5 e foram utilizadas 4 variáveis latentes, correspondentes aos quatro ânions do sistema.

Para o treinamento das redes neurais foi utilizada uma rotina desenvolvida para operar em ambiente MATLAB (Apêndice A). O tipo de treinamento utilizado foi o de retropropagação dos erros, utilizando o aproximador de Marquardt-Levenberg. Para se poder trabalhar com a rede são necessárias três etapas no processo de treinamento: a calibração, a previsão e a validação. Assim, das vinte e cinco repostas obtidas de todos os eletrodos provenientes das vinte e cinco soluções, foram escolhidos vinte pontos para o processo de calibração da rede. Nessa fase, a rotina é utilizada até que a rede alcance um erro que esteja dentro do limite estabelecido na rotina, o que é chamado *convergência do erro*. Também é nessa fase que se escolhe a arquitetura da rede e as funções de transferência, que são pré-estabelecidas na rotina.

Em seguida, os outros cinco pontos foram utilizados para a previsão na rede. Uma das maneiras de constatar um treinamento eficiente da rede é observando o erro quadrado médio de previsão (RMSEP) dos pontos usados para a previsão, que será discutido e explicitado na parte de “Resultados e Discussão”.

Finalmente, todos os vinte e cinco pontos foram usados para um novo processo de calibração da rede e os mesmos cinco pontos usados para o cálculo do RMSEP. Desse modo, como esses cinco pontos estão inclusos no grupo que foi usado no processo de calibração, fez-se a validação da rede. Esse processo é importante para que a rede não se torne especialista, ou seja, que consiga definir as concentrações que estejam na faixa de treinamento da mesma.

Nesse processo de treinamento da rede neural foram testadas várias arquiteturas com números diferenciados de neurônios na camada intermediária, constituindo o processo de otimização da rede, além de terem sido testados diferentes pontos no processo de previsão, a fim de se alcançar uma melhor resposta. Mais de um conjunto de previsão estabeleceu respostas satisfatórias, tendo sido escolhida a rede que apresentou a melhor delas.

Durante o processo de utilização do PLS polinomial, foram utilizados os mesmos conjuntos de calibração e previsão melhor definidos para o processo de treinamento das redes neurais, além de, ter-se também calculado os valores de RMSEP polinomiais.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Calibração dos Eletrodos

Antes de qualquer utilização dos eletrodos foi necessária a verificação do funcionamento dos mesmos através das curvas padrão. Assim, foram feitas várias curvas que mostraram que a linearidade foi obedecida e que o valor da inclinação da reta estava de acordo com o valor teórico, que para íons monovalentes e para soluções que variam por um fator de 10, se encontra na faixa de 54 a 58 mV, estabelecido pela equação de Nernst, demonstrada no item 2.1.

Foram observadas também as estabilidades dos eletrodos empregados através da análise da variação dos potenciais registrados ao longo do tempo, já que os potenciais utilizados para a construção das curvas provêm da média aritmética de um conjunto de valores de potencial.

Nas figuras 09, 10, 11 e 12 têm-se as curvas padrão para os ânions cloreto, brometo, iodeto e nitrato, respectivamente, com os resultados das regressões lineares. Estas curvas demonstram as condições nas quais os eletrodos se encontravam quando foram utilizados na obtenção dos potenciais das soluções do planejamento experimental.

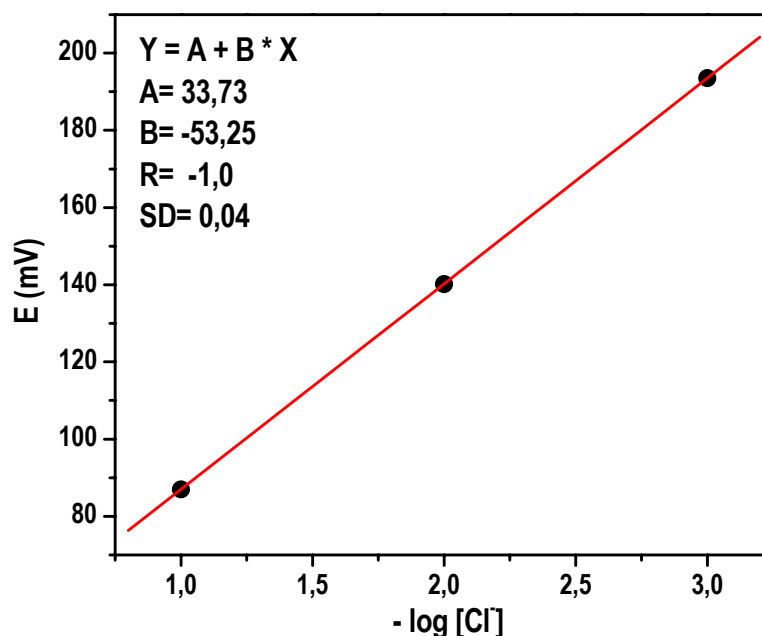


Figura 09 – Curva padrão e equação de regressão linear das respostas para o íon cloreto em função da concentração.

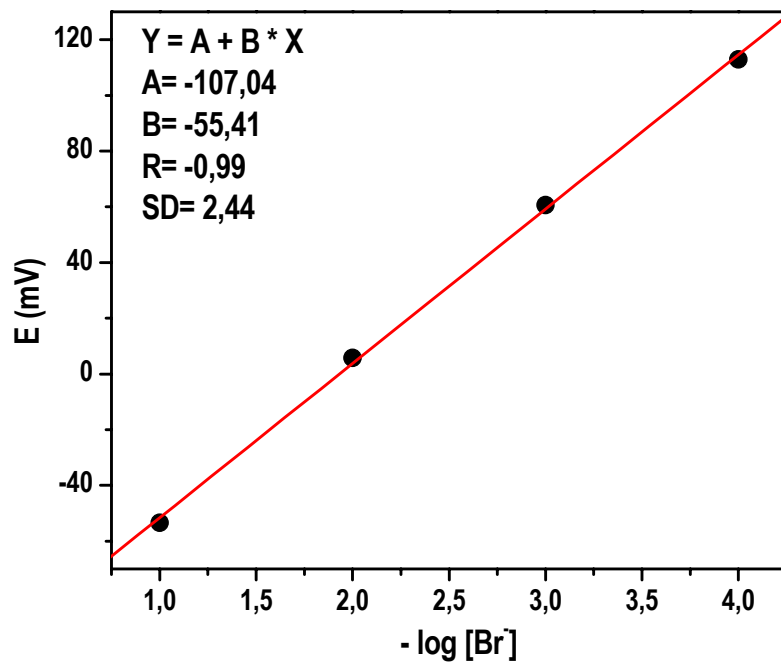


Figura 10 – Curva padrão e equação de regressão linear das respostas para o íon brometo em função da concentração.

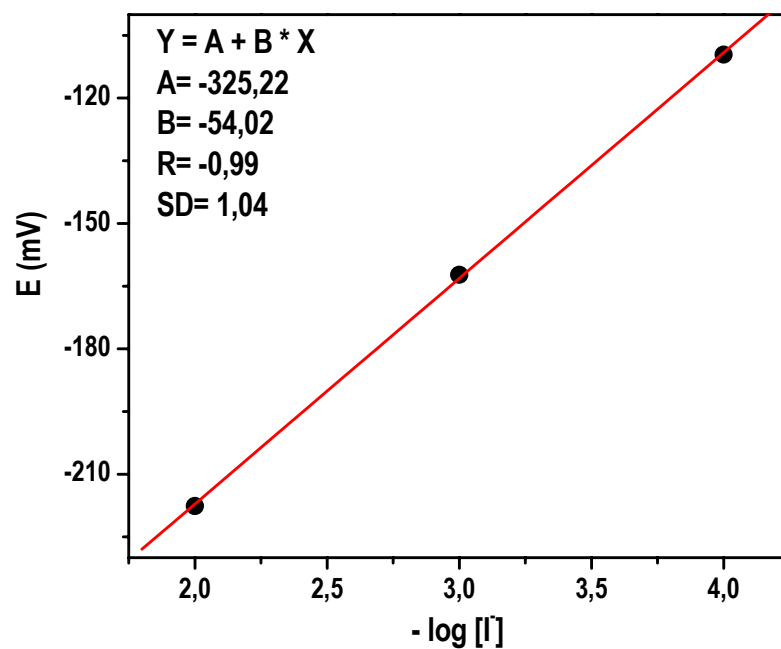


Figura 11 – Curva padrão e equação de regressão linear das respostas para o íon iodeto em função da concentração.

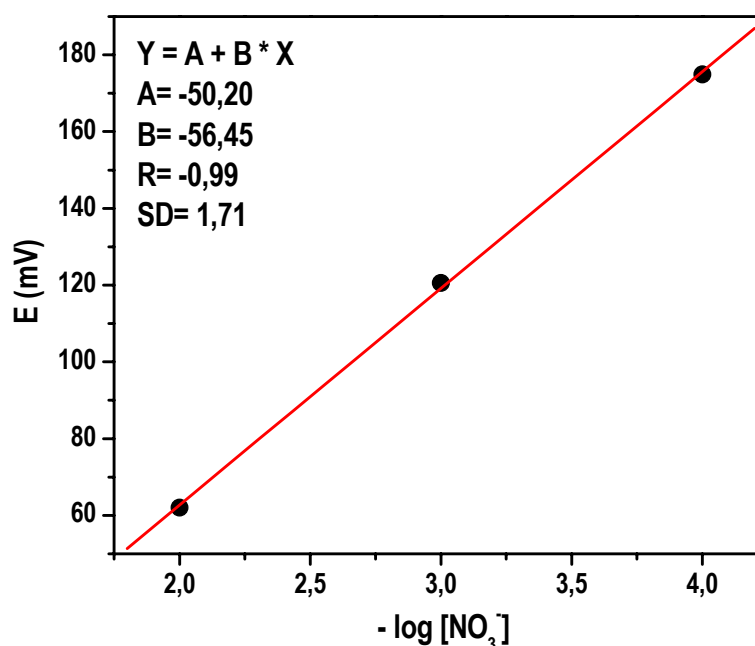


Figura 12 – Curva padrão e equação de regressão linear das respostas para o íon nitrato em função da concentração.

As curvas foram ajustadas dispondo-se graficamente os valores de potencial “versus” os respectivos valores logarítmicos das concentrações. Com uma breve visualização, observa-se que as respostas dos eletrodos, em função das concentrações, são lineares.

Quanto à inclinação da reta, considerando todos os valores apresentados como valores absolutos, o eletrodo de cloreto apresentou uma diferença de potencial entre as soluções de 10^{-3} mol L⁻¹ e 10^{-2} mol L⁻¹, de 53,30 mV, e entre as soluções de 10^{-2} mol L⁻¹ e 10^{-1} mol L⁻¹, de 53,2 mV, resultando num valor médio de inclinação de 53,25 mV, com um desvio padrão de 0,041.

Com o eletrodo de brometo foram constatados valores de inclinação de 59,24 mV, 54,80 mV e 52,40 mV, respectivamente, entre as soluções de 10^{-4} mol L⁻¹ e 10^{-3} mol L⁻¹, de 10^{-3} mol L⁻¹ e 10^{-2} mol L⁻¹ e de 10^{-2} mol L⁻¹ e 10^{-1} mol L⁻¹, resultando numa inclinação de 55,41 mV e um desvio padrão de 2,44.

Quanto ao eletrodo de iodeto, foram constatadas diferenças de potencial de 52,75 mV e 55,30 mV, entre as soluções de 10^{-4} mol L⁻¹ e 10^{-3} mol L⁻¹ e entre as soluções de 10^{-3} mol L⁻¹ e 10^{-2} mol L⁻¹, respectivamente. O valor médio da inclinação foi de 54,02 mV e o desvio padrão de 1,04.

Finalmente, para o eletrodo de nitrato, os valores da inclinação foram 54,35 mV e de 58,55 mV, sendo o primeiro, para as soluções de 10^{-4} mol L⁻¹ e 10^{-3} mol L⁻¹, e o segundo, para soluções de 10^{-3} mol L⁻¹ e 10^{-2} mol L⁻¹. Em consequência desses valores, a inclinação média foi de 56,45 mV e o desvio padrão de 1,71.

Nota-se que esses resultados são satisfatórios e garantem a calibração dos eletrodos, já que foi constatada a linearidade das curvas e que os valores de inclinação estão de acordo com o valor teórico, de acordo com a equação de Nernst.

Pode-se também dizer, sob essas condições, e observando o conjunto de valores de potenciais obtidos para a construção das curvas de calibração, que os eletrodos estão estabilizados.

Todas essas medidas foram realizadas a uma temperatura de 25 ± 1 °C, correspondendo a um erro máximo de 2 % nos valores de potencial.

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 concentração trabalhadas.

4.2. Análise das Componentes Principais (PCA)

A primeira análise das componentes principais foi obtida com o conjunto de soluções do planejamento que continham concentrações de iodeto derivadas da concentração máxima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (figura 13).

Cabe novamente ressaltar que as concentrações das soluções do planejamento foram obtidas a partir da concentração máxima das curvas de calibração para cada ânion. Assim, todos os pontos permaneceram dentro das faixas utilizadas durante o processo de calibração dos eletrodos.

A tabela 02 mostra todos os valores de concentrações obtidos através do planejamento experimental de rede "simplex lattice", utilizando-se $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como valor máximo da concentração de iodeto.

Tabela 02 – Valores de concentração dos íons Cl^- , Br^- , I^- , e NO_3^- de cada uma das vinte e cinco soluções do planejamento cúbico de rede "simplex lattice", com uma concentração máxima de iodeto de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Número do ensaio	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-
1	$1,000 \times 10^{-1}$	0	0	0
2	0	$1,000 \times 10^{-1}$	0	0
3	0	0	$1,000 \times 10^{-2}$	0
4	0	0	0	$1,000 \times 10^{-2}$
5	$3,333 \times 10^{-2}$	$6,667 \times 10^{-2}$	0	0
6	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$6,667 \times 10^{-3}$	0
7	$3,333 \times 10^{-2}$	0	0	$6,667 \times 10^{-3}$
8	$6,667 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-2}$	0	0
9	$6,667 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-3}$	0
10	$6,667 \times 10^{-2}$	0	0	$3,333 \times 10^{-3}$
11	0	$3,333 \times 10^{-2}$	$6,667 \times 10^{-3}$	0
12	0	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$6,667 \times 10^{-3}$
13	0	$6,667 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-3}$	0
14	0	$6,667 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-3}$
15	0	0	$3,333 \times 10^{-3}$	$6,667 \times 10^{-3}$
16	0	0	$6,667 \times 10^{-3}$	$3,333 \times 10^{-3}$
17	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-3}$	0
18	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-3}$
19	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-3}$	$3,333 \times 10^{-3}$
20	0	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-3}$	$3,333 \times 10^{-3}$
21	$6,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-3}$	$1,250 \times 10^{-3}$
22	$1,250 \times 10^{-2}$	$6,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-3}$	$1,250 \times 10^{-3}$
23	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-2}$	$6,250 \times 10^{-3}$	$1,250 \times 10^{-3}$
24	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-3}$	$6,250 \times 10^{-3}$
25	$2,500 \times 10^{-2}$	$2,500 \times 10^{-2}$	$2,500 \times 10^{-3}$	$2,500 \times 10^{-3}$

A PCA propiciou considerações importantes acerca dos resultados, tornando possível o estudo dos efeitos de interferência dos ânions no sistema.

Os dados de potenciais foram inicialmente auto-escalonados, ou seja, representados numa faixa de -1 a 1, onde primeiramente, pôde-se verificar que os mesmos são explicados por 97,03 % da variância, como mostrado na figura 13.

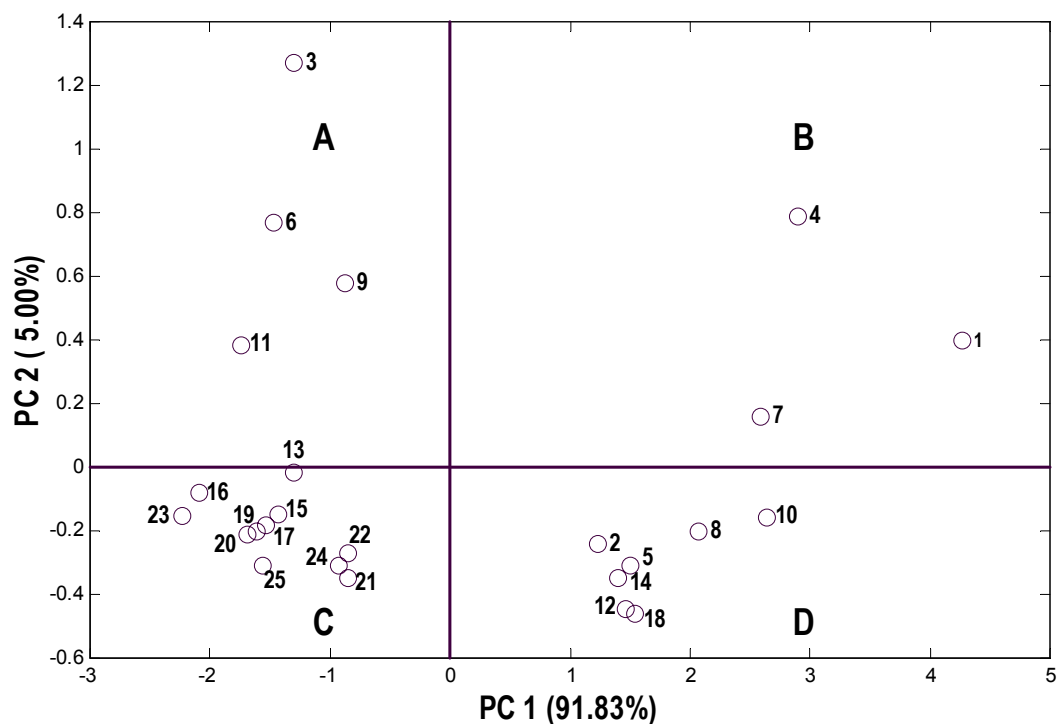


Figura 13 – Gráfico da análise das componentes principais mostrando a distribuição das amostras contendo os ânions em solução.

As soluções do planejamento estão representadas no gráfico da análise das componentes principais pelos pontos enumerados que estão de acordo com a seqüência das concentrações descritas na tabela 02.

A componente principal 1 (PC 1), que explica 90,61 % da variância, foi capaz de separar completamente as amostras onde o íon iodeto estava presente, mesmo quando este estava em concentrações inferiores ou iguais aos demais íons nas misturas. Já a componente principal 2 (PC 2), separou as amostras que continham as maiores concentrações tanto para cloreto, brometo, iodeto ou nitrato.

Em resumo, a figura 13 mostra quatro regiões distintas, A, B, C e D, obtidas de acordo com a separação feita pela PCA. Na região A, encontram-se as misturas de maiores concentrações do íon iodeto; na região B, nota-se a presença das misturas de maiores concentrações dos íons cloreto e nitrato; já na região C, verifica-se a presença das misturas que sofreram maiores níveis de interferência, ou seja, maior número de íons, prevalecendo a interferência do iodeto; e finalmente, na região D, pôde-se notar que as misturas que continham cloreto, brometo e nitrato comportaram-se semelhantemente às amostras que possuíam somente íons cloreto, brometo ou nitrato em concentrações baixas.

Estas verificações concordam com os valores máximos das taxas das relações entre a molaridade do íon interferente e a molaridade do íon que está sofrendo a interferência descritas na literatura [49 – 52], a partir das quais pode-se calcular a concentração dos íons

secundários, ou mesmo verificar a qual concentração os efeitos da presença desses íons começam a ser percebidos.

A tabela 03 mostra os valores máximos das relações entre os principais íons interferentes e os íons cloreto, brometo e iodeto. Desse modo, sabendo-se as concentrações dos íons primários é possível calcular a qual concentração determinado íon interferente compromete as leituras dos potenciais. A tabela 04 mostra as concentrações do íon nitrato em relação às concentrações dos principais íons interentes, onde estes começam a influenciar as respostas do eletrodo para nitrato.

Tabela 03 – Taxas máximas aceitáveis dos íons interferentes em relação aos íons Cl⁻, Br⁻ e I⁻.

A \ I	OH ⁻	NH ₃	S ₂ O ₃ ⁻	Br ⁻	S ²⁻	I ⁻	CN ⁻	Cl ⁻
Cl ⁻	80	1,2x10 ⁻¹	1,0x10 ⁻²	3,0x10 ⁻³	1,0x10 ⁻⁶	5,0x10 ⁻⁷	2,0x10 ⁻⁷	-
Br ⁻	30.000	2	20	-	1,0x10 ⁻⁶	2,0x10 ⁻⁴	8,0x10 ⁻⁵	400
I ⁻	-	-	1,0x10 ⁵	5,0x10 ³	1,0x10 ⁻⁶	-	4,0x10 ⁻¹	1,0x 10 ⁶

Tabela 04 – Níveis de concentração do íon nitrato frente as concentrações dos possíveis interferentes.

Interferentes (mol L ⁻¹)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
ClO ₄ ⁻	1,0 x 10 ⁻⁸	1,0 x 10 ⁻⁷	1,0 x 10 ⁻⁶
I ⁻	5,0 x 10 ⁻⁷	5,0 x 10 ⁻⁶	5,0 x 10 ⁻⁵
ClO ₃ ⁻	5,0 x 10 ⁻⁶	5,0 x 10 ⁻⁵	5,0 x 10 ⁻⁴
CN ⁻	1,0 x 10 ⁻⁵	1,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻³
Br ⁻	7,0 x 10 ⁻⁵	7,0 x 10 ⁻⁴	7,0 x 10 ⁻³
NO ₂ ⁻	7,0 x 10 ⁻⁵	7,0 x 10 ⁻⁴	7,0 x 10 ⁻³
HS ⁻	1,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻³	1,0 x 10 ⁻²
HCO ₃ ⁻	1,0 x 10 ⁻³	1,0 x 10 ⁻²	0,1
CO ₃ ²⁻	2,0 x 10 ⁻³	2,0 x 10 ⁻²	0,2
Cl ⁻	3,0 x 10 ⁻³	3,0 x 10 ⁻²	0,3
H ₂ PO ₄ ⁻	5,0 x 10 ⁻³	5,0 x 10 ⁻²	0,5
HPO ₄ ²⁻	5,0 x 10 ⁻³	5,0 x 10 ⁻²	0,5
PO ₄ ³⁻	5,0 x 10 ⁻³	5,0 x 10 ⁻²	0,5
Oac ⁻	2,0 x 10 ⁻²	0,2	2
F ⁻	6,0 x 10 ⁻²	0,6	6
SO ₄ ²⁻	0,1	1,0	10

Mais uma vez, confirma-se a interferência acentuada do iodeto que mesmo sob concentrações mais baixas ou iguais aos dos outros íons foi separado completamente pela análise das componentes principais.

Infelizmente, esses valores de concentração de iodeto utilizados causaram não só uma interferência muito acentuada nas respostas dos outros eletrodos, como constatado pela análise das componentes principais, como também começaram a comprometer o funcionamento dos eletrodos de cloreto e brometo.

A faixa de concentração mínima de iodeto onde começa a interferência é muito baixa, como pode ser verificado pela tabela 03.

As concentrações iniciais de iodeto utilizadas estavam de acordo com o descrito na literatura para a construção da curva de calibração na faixa da linearidade. Mas com a constante obtenção das medidas potenciométricas, começou a formação de um precipitado amarelo na superfície dos eletrodos de cloreto e brometo.

Desse fato, foi constatado que a quantidade de iodeto presente nos meios reacionais eram excessivas, já que o iodeto estava reagindo com as superfícies dos eletrodos formando os precipitados em suas superfícies.

Assim, para solucionar o problema, os eletrodos foram devidamente polidos, condicionados, e foram usadas soluções de iodeto em concentrações menores. Uma nova faixa de concentração para calibração do eletrodo de iodeto foi então definida, com concentrações de 10^{-5} mol L⁻¹, 10^{-6} mol L⁻¹ e 10^{-7} mol L⁻¹, ainda na região de linearidade de resposta do eletrodo.

Com o uso desses novos valores de concentração foram outra vez obtidas as respostas das soluções do planejamento (tabela 05) e aplicados os recursos quimiométricos descritos e, principalmente, foi treinada a rede neural artificial.

Tabela 05 – Valores de concentração dos íons Cl^- , Br^- , I^- , e NO_3^- de cada uma das vinte e cinco soluções do planejamento cúbico de rede “simplex lattice”, com uma concentração máxima de iodeto de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Número do ensaio	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-
1	$1,000 \times 10^{-1}$	0	0	0
2	0	$1,000 \times 10^{-1}$	0	0
3	0	0	$1,000 \times 10^{-5}$	0
4	0	0	0	$1,000 \times 10^{-2}$
5	$3,333 \times 10^{-2}$	$6,667 \times 10^{-2}$	0	0
6	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$6,667 \times 10^{-6}$	0
7	$3,333 \times 10^{-2}$	0	0	$6,667 \times 10^{-3}$
8	$6,667 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-2}$	0	0
9	$6,667 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-6}$	0
10	$6,667 \times 10^{-2}$	0	0	$3,333 \times 10^{-3}$
11	0	$3,333 \times 10^{-2}$	$6,667 \times 10^{-6}$	0
12	0	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$6,667 \times 10^{-3}$
13	0	$6,667 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-6}$	0
14	0	$6,667 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-3}$
15	0	0	$3,333 \times 10^{-6}$	$6,667 \times 10^{-3}$
16	0	0	$6,667 \times 10^{-6}$	$3,333 \times 10^{-3}$
17	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-6}$	0
18	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-3}$
19	$3,333 \times 10^{-2}$	0	$3,333 \times 10^{-6}$	$3,333 \times 10^{-3}$
20	0	$3,333 \times 10^{-2}$	$3,333 \times 10^{-6}$	$3,333 \times 10^{-3}$
21	$6,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,2500 \times 10^{-6}$	$1,250 \times 10^{-3}$
22	$1,250 \times 10^{-2}$	$6,250 \times 10^{-2}$	$1,2500 \times 10^{-6}$	$1,250 \times 10^{-3}$
23	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-2}$	$6,2500 \times 10^{-6}$	$1,250 \times 10^{-3}$
24	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,250 \times 10^{-2}$	$1,2500 \times 10^{-6}$	$6,250 \times 10^{-3}$
25	$2,500 \times 10^{-2}$	$2,500 \times 10^{-2}$	$2,500 \times 10^{-6}$	$2,500 \times 10^{-3}$

Uma situação muito diferente foi então observada na análise das componentes principais das soluções do planejamento que continham concentrações de iodeto derivadas da concentração máxima de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (tabela 05), como mostrado a seguir na figura 14:

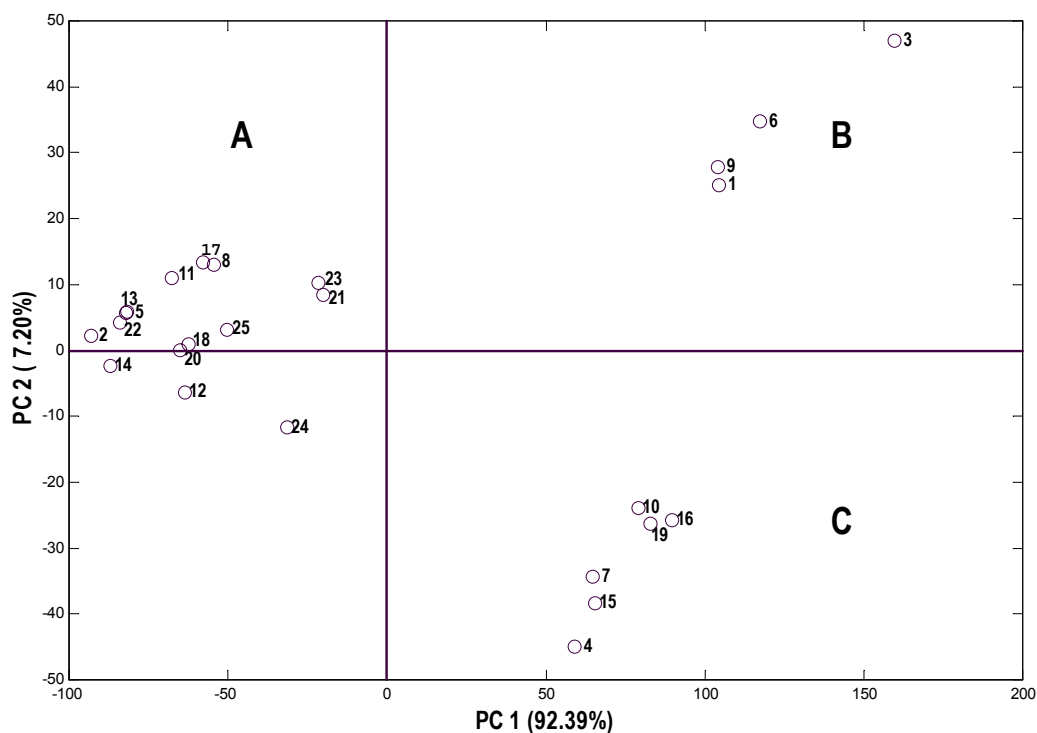


Figura 14 – Análise das componentes principais dos conjuntos de respostas dos eletrodos para o conjunto de soluções contendo os íons Cl^- , Br^- , I^- e NO_3^- , sob uma concentração máxima de iodeto de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Aqui também, as soluções do planejamento são representadas no gráfico da análise das componentes principais pelos pontos enumerados que estão de acordo com a seqüência das concentrações descritas na tabela 05.

Inicialmente, os dados de potencial foram auto-escalados sendo possível constatar que os mesmos são explicados por 99,59 % da variância.

Dessa vez, a componente principal 1 (PC 1), que explica 92,39 % da variância, separou totalmente as amostras que continham o íon brometo, mesmo quando este se encontrava em concentrações inferiores ou iguais aos demais íons nas misturas. Como na primeira análise das componentes principais, a constatação aqui feita está em concordância com o descrito na literatura [49 – 52] sobre a taxa da relação entre a concentração do íon interferente e a concentração do íon que está sofrendo a interferência.

No que se refere ao cloreto, esta taxa é $3,0 \times 10^{-3}$; para o íon iodeto é de $5,0 \times 10^3$, e para o nitrato, tem-se a interferência, por exemplo, a um valor de $7,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de brometo, para uma concentração de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato (tabelas 03 e 04) [49 - 52].

A interferência de brometo no eletrodo de iodeto foi observada, pois como as concentrações de iodeto utilizadas eram muito baixas, como descrito anteriormente, quaisquer outras concentrações dos demais ânions eram essencialmente muito maiores.

A componente principal 2 (PC 2), separou as amostras que continham as maiores concentrações dos demais ânions, ou seja, cloreto, iodeto e nitrato.

Assim, pode-se notar na figura 14 três regiões distintas A, B e C, resultantes da separação feita pela PCA. Na região A, encontram-se todas as soluções que possuíam brometo, independente da concentração do mesmo. Observa-se ainda nesta região a presença dos pontos que representam as soluções que possuíam todos os ânions, ou seja, onde ocorriam os maiores níveis de interferência; mas a presença do brometo fez com estas soluções fossem agrupadas com as soluções que possuíam somente brometo ou brometo e outro ânion.

Na região B, foram separadas as misturas que possuíam as maiores concentrações de cloreto e iodeto. E, por fim, na região C, verifica-se a presença das misturas que possuíam as maiores concentrações de nitrato, e das misturas que continham juntamente com o nitrato os outros ânions, exceto brometo.

O fato da concentração de iodeto ter sido alterada mudou completamente o perfil do gráfico da análise das componentes principais.

Neste caso, a PCA não separou as amostras que continham iodeto, como aconteceu anteriormente, demonstrando que a baixa concentração de iodeto utilizada não causou interferência a ponto de se sobrepor e criar grupos à parte, durante a análise das componentes principais.

Além disso, foi possível constatar o destaque de outro ânion como o interferente que se sobrepôs aos outros. No caso do brometo, não houve sequer separação de soluções que possuíam maiores concentrações. Bastava a presença do brometo na composição da solução para que esta fosse separada no grupo A.

A análise das componentes principais propiciou a verificação do quanto pode ser acentuada a interferência, e o quanto ela está ligada com a concentração e, obviamente, com a composição do sistema.

4.3. Aplicação dos Mínimos Quadrados Parciais Polinomial (POLIPLS) e Treinamento das Redes Neurais Artificiais

4.3.1. Mínimos Quadrados Parciais

O PLS polinomial foi um método quimiométrico utilizado para estabelecer um modelo e proceder previsões das concentrações dos ânions estudados nas soluções.

Para a utilização do PLS polinomial foram usados os mesmos conjuntos de dados melhor definidos para o treinamento das redes neurais. Assim, foram mantidos os mesmos valores de potencial usados nos processos de calibração e previsão.

Como no processo de treinamento das redes, aqui também é calculado o RMSEP das cinco amostras estabelecidas para a previsão, sendo este o principal parâmetro utilizado para verificação da possibilidade de utilização do método quimiométrico.

Foram obtidos valores de RMSEP muito satisfatórios já que tiveram ordens de grandeza menores que as ordens dos valores de concentração da matriz de previsão.

Para o íon cloreto o RMSEP foi de $4,06 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e para o íon brometo foi de $5,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para valores de concentração da ordem de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os íons. O iodeto teve o RMSEP de $4,56 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para concentrações da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e finalmente, o íon nitrato apresentou o RMSEP de $3,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para concentrações com ordem de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Dessa forma, o PLS polinomial pode também ser utilizado para a determinação simultânea das concentrações dos íons cloreto, iodeto, brometo e nitrato em soluções aquosas, obtendo-se um outro importante recurso quimiométrico para análise.

4.3.2. Redes Neurais Artificiais

Assim como o PLS, as redes neurais foram também utilizadas como ferramenta quimiométrica para estabelecer um modelo e realizar previsões das concentrações das soluções iônicas.

Primeiramente, foram definidos parâmetros tais como as funções matemáticas a serem utilizadas, que foram a função linear para a camada de saída e a função tangente sigmoidal:

$$f(\text{Net}, b) = \frac{1}{1 + \exp[-(\text{Net} + b)]}$$

para a camada intermediária; o erro, que foi considerado a partir da sétima casa decimal, já que a mínima concentração utilizada era da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; e a arquitetura da rede, que consiste no número de camadas que a rede possuirá e o respectivo número de neurônios em cada uma delas [34,35].

A função tangente sigmoidal foi utilizada por relacionar dados que tem relação não-linear e por ter proporcionado os resultados desejados neste trabalho. Ainda assim, várias outras funções podem ser testadas e utilizadas.

A figura 15 mostra um esquema simplificado de uma arquitetura de redes neurais, onde estão dispostas a camada de entrada, a camada intermediária e a camada de saída, com algumas de suas possíveis conexões. Como foram trabalhados valores de potencial para os quatro íons, foram necessários quatro neurônios na camada de entrada e quatro na camada de saída.

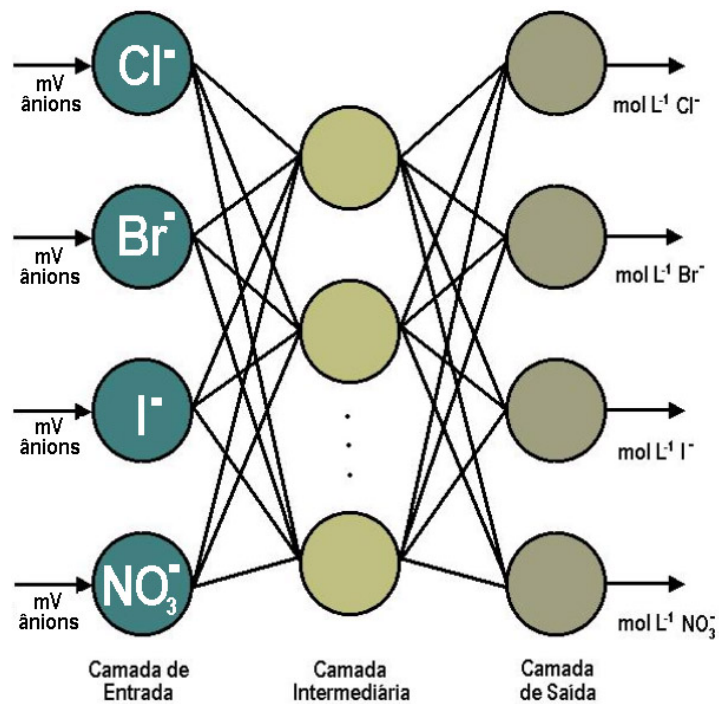


Figura 15 – Arquitetura típica de uma rede neural artificial, demonstrando as entradas como os potenciais dos íons cloreto, brometo, iodeto e nitrato, e as respectivas saídas em concentrações para os íons.

Para se encontrar uma melhor arquitetura de rede, a fim de definir um melhor número de neurônios na camada intermediária ou oculta, que fornece um menor erro quadrático médio de previsão (RMSEP) da concentração dos íons (figura 16), foram testadas três arquiteturas de redes, constituídas de neurônios dispostos em três camadas.

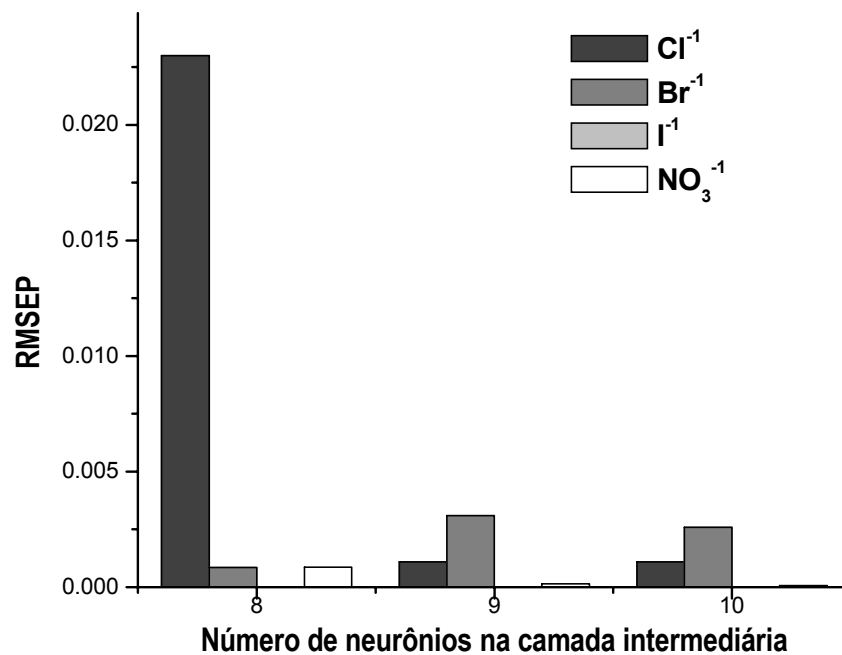


Figura 16 - Estudo da otimização da arquitetura da rede neural artificial.

Desse modo, em relação ao íon cloreto, pôde-se notar que a pior resposta apareceu com a rede que possuía oito neurônios na camada intermediária; sendo a melhor resposta obtida da arquitetura que consistia de dez neurônios.

Para o íon brometo, a melhor resposta foi obtida com a rede que possuía oito neurônios na camada oculta, sendo a pior resposta notada na arquitetura de nove neurônios.

Já com o íon iodeto, devido à baixa concentração, não é possível a visualização de seu RMSEP no gráfico, mas analisando os valores numéricos, expressos na tabela 06, a pior resposta foi obtida com oito neurônios na camada intermediária, sendo que as outras arquiteturas testadas apresentaram um pequeno erro na previsão da concentração.

Enfim, para o íon nitrato, o menor erro foi conseguido com a utilização de dez neurônios na camada intermediária e o maior erro obtido quando eram empregados oito neurônios na mesma camada.

Assim, para cada variação de neurônios na camada intermediária, fez-se oito repetições, expressas na tabela 06, de onde foi possível escolher os menores valores dos erros padrões de previsão e fazer o gráfico da figura 16.

Quando se faz um treinamento de redes neurais ou mesmo quando se está testando arquiteturas, é interessante e mesmo necessário fazer com que a rede processe várias vezes os mesmos dados e parâmetros.

À medida que a rede processa os mesmos dados, os valores dos pesos são alterados, proporcionando respostas diferenciadas e fazendo com que a rede tenha a possibilidade de encontrar melhores pesos, conseqüentemente melhores resultados, através da repetição.

É importante não realizar repetições excessivas para que a rede não se torne especialista, ou seja, só consiga prever determinadas concentrações. É sugerido um mínimo de cinco repetições e um máximo de vinte para se obter os efeitos desejados [17].

Na verdade, a partir do momento que se consegue os menores valores de RMSEP, considera-se a rede praticamente treinada.

Tabela 06 – Valores dos erros padrões de previsão (mol L^{-1}) para várias arquiteturas de redes neurais artificiais e suas repetições.

¹ Nn \ ² Ra	RMSEP Cl ⁻	RMSEP Br ⁻	RMSEP I ⁻	RMSEP NO ₃ ⁻
8 \ 1	4,200 x 10 ⁻²	5,000 x 10 ⁻³	3,280 x 10 ⁻⁶	4,400 x 10 ⁻⁴
8 \ 2	2,800 x 10 ⁻²	2,400 x 10 ⁻³	2,290 x 10 ⁻⁶	3,000 x 10 ⁻⁴
8 \ 3	2,500 x 10 ⁻²	7,600 x 10 ⁻³	1,430 x 10 ⁻⁶	3,800 x 10 ⁻⁴
8 \ 4	2,300 x 10 ⁻²	8,500 x 10 ⁻⁴	3,120 x 10 ⁻⁶	8,700 x 10 ⁻⁴
8 \ 5	4,300 x 10 ⁻²	1,300 x 10 ⁻²	5,930 x 10 ⁻⁶	2,900 x 10 ⁻³
8 \ 6	3,000 x 10 ⁻²	8,300 x 10 ⁻³	3,000 x 10 ⁻⁶	7,900 x 10 ⁻⁴
8 \ 7	2,800 x 10 ⁻¹	1,100 x 10 ⁻²	3,090 x 10 ⁻⁶	1,800 x 10 ⁻³
8 \ 8	5,200 x 10 ⁻²	4,300 x 10 ⁻³	5,950 x 10 ⁻⁶	1,100 x 10 ⁻³
9 \ 1	4,100 x 10 ⁻²	3,600 x 10 ⁻⁴	4,670 x 10 ⁻⁶	5,000 x 10 ⁻⁴
9 \ 2	1,100 x 10 ⁻³	3,200 x 10 ⁻³	2,830 x 10 ⁻⁷	1,400 x 10 ⁻⁴
9 \ 3	2,300 x 10 ⁻²	1,600 x 10 ⁻³	2,690 x 10 ⁻⁶	2,600 x 10 ⁻⁴
9 \ 4	8,400 x 10 ⁻²	5,400 x 10 ⁻³	9,440 x 10 ⁻⁶	5,400 x 10 ⁻⁴
9 \ 5	2,200 x 10 ⁻²	5,100 x 10 ⁻³	2,840 x 10 ⁻⁶	1,600 x 10 ⁻⁴
9 \ 6	1,200 x 10 ⁻²	7,000 x 10 ⁻³	1,560 x 10 ⁻⁶	3,200 x 10 ⁻⁴
9 \ 7	2,800 x 10 ⁻²	1,300 x 10 ⁻³	2,740 x 10 ⁻⁶	4,110 x 10 ⁻⁵
9 \ 8	3,900 x 10 ⁻²	1,800 x 10 ⁻³	4,480 x 10 ⁻⁶	3,000 x 10 ⁻⁴
10 \ 1	1,100 x 10 ⁻³	2,600 x 10 ⁻³	2,300 x 10 ⁻⁷	7,170 x 10 ⁻⁵
10 \ 2	3,400 x 10 ⁻²	1,100 x 10 ⁻²	3,950 x 10 ⁻⁶	6,400 x 10 ⁻⁴
10 \ 3	3,800 x 10 ⁻²	8,800 x 10 ⁻³	4,060 x 10 ⁻⁶	1,100 x 10 ⁻³
10 \ 4	1,300 x 10 ⁻²	8,600 x 10 ⁻⁴	1,280 x 10 ⁻⁶	1,100 x 10 ⁻⁴
10 \ 5	2,500 x 10 ⁻²	7,200 x 10 ⁻³	2,920 x 10 ⁻⁶	3,300 x 10 ⁻⁴
10 \ 6	2,100 x 10 ⁻²	1,000 x 10 ⁻³	2,230 x 10 ⁻⁶	2,600 x 10 ⁻⁴
10 \ 7	2,500 x 10 ⁻²	6,800 x 10 ⁻³	2,710 x 10 ⁻⁶	4,900 x 10 ⁻⁴
10 \ 8	2,100 x 10 ⁻²	5,900 x 10 ⁻³	2,530 x 10 ⁻⁶	3,700 x 10 ⁻⁴

¹Número de neurônios na camada oculta. ²Repetições da arquitetura.

Para se 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 reais contidos nas soluções. Deve-se então considerar o conjunto de valores do RMSEP que satisfazem a todos os íons. Quanto menor a ordem de grandeza do RMSEP, menor também será o erro da rede neural em prever determinada concentração.

A matriz de previsão consistia de cinco soluções do planejamento. Várias soluções foram testadas mas as que possibilitaram os menores valores de RMSEP foram a quinta, a

décima, a décima segunda, a vigésima segunda e a vigésima quinta soluções, de acordo com a ordem das soluções do planejamento experimental descrita na tabela 01.

Desse modo, escolheu-se a arquitetura de três camadas, sendo a camada de entrada constituída de quatro neurônios, a camada intermediária com dez neurônios e a camada de saída com quatro neurônios. Esta arquitetura de rede forneceu um menor erro de previsão global.

Apesar da melhor resposta para o íon brometo não ter sido obtida da arquitetura escolhida, preferiu-se a utilização da mesma devido às respostas dos outros íons e também ao fato do erro exibido para o brometo nesta arquitetura não ser significativo em relação ao menor erro encontrado na previsão do íon brometo.

Arquiteturas com mais de uma camada intermediária foram testadas, mas os erros de previsão foram maiores. Além disso, quando se utilizou menos de oito neurônios na camada oculta, a rede não convergiu limitando o número de neurônios a serem utilizados. A não convergência se deve à complexidade do sistema.

A figura 17 mostra o gráfico da convergência do erro durante o processo de calibração para a melhor arquitetura definida.

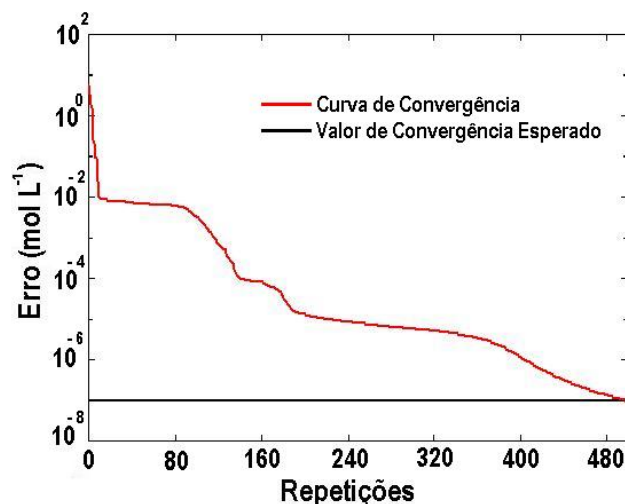


Figura 17 – Gráfico da convergência do erro durante o processo de calibração da rede neural artificial.

O gráfico da figura 17 é gerado no ambiente MATLAB enquanto se faz o processo de calibração da rede. A desempenho alcançado foi de 10^{-8} mol L⁻¹ sendo que o erro desejado era da ordem de 10^{-7} mol L⁻¹. Se a rede não consegue atingir o erro definido, diz-se que não convergiu e assim, para aquela arquitetura, não se conseguiu proceder ao processo de calibração.

Para a aplicação da rede a amostras naturais, após a definição da arquitetura e a obtenção dos menores valores de RMSEP, faz-se uma nova calibração utilizando todas as

soluções do planejamento. Após esse procedimento, utiliza-se o mesmo conjunto de previsão com as cinco soluções melhor definidas e obtêm-se novamente os valores de RMSEP. Como o conjunto de previsão fez parte do conjunto de calibração, os valores dos erros são muito pequenos, já que as ordens de grandeza ficaram muito menores que as ordens das concentrações das soluções. Após essa nova calibração, a “rede final” está apta a ser utilizada.

Nesse treinamento, utilizando todo o conjunto de soluções do processo de calibração, os valores do RMSEP para os íons cloreto e brometo foram de $4,419 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e de $1,470 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, sendo a ordem dos valores das concentrações das soluções de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Para o íon iodeto, o RMSEP foi de $5,760 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$, com uma ordem das concentrações de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e por fim, o íon nitrato teve um valor de RMSEP de $1,165 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, para uma ordem das concentrações de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Desse modo, com a definição da melhor arquitetura, a rede neural artificial foi treinada, onde foi possível conseguir um importante recurso para a obtenção simultânea de concentrações dos íons cloreto, brometo, iodeto e nitrato em soluções aquosas, e que podem ser aplicadas em pesquisas ambientais ou análises industriais, independente das interferências causadas pelos ânions estudados no sistema.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Através da utilização dos vários recursos quimiométricos foi possível estudar e calibrar sistemas multivariados obtendo-se importantes ferramentas para a determinação simultânea das concentrações dos íons cloreto, brometo, iodeto e nitrato em sistemas aquosos, através da utilização de um arranjo de eletrodos seletivos a íons.

O processo de calibração dos eletrodos foi uma etapa sistemática do trabalho, revelando a importância da utilização de soluções preparadas diariamente, além da fundamental necessidade do polimento a cada novo uso dos eletrodos para cloreto, brometo e iodeto. Com tais procedimentos, foi possível obter curvas padrão lineares e com valores de inclinação em torno em 55 mV, que é o esperado para soluções constituídas por íons monovalentes e cujas concentrações variam por um fator de 10.

A primeira análise das componentes principais feita com concentrações de iodeto derivadas da concentração máxima de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, mostrou a influência deste ânion frente aos demais, com a separação de duas regiões dentre as quatro geradas, pela componente principal 1, cuja interferência do iodeto foi predominante. Em uma delas, prevaleceram as misturas que possuíam as maiores concentrações de iodeto e na outra, foram separadas as soluções que possuíam o maior número de ânions, ou seja, onde os efeitos de interferência eram mais acentuados, sendo o iodeto o íon dominante em todas. Em uma das duas outras regiões foram notadas as maiores concentrações para os íons cloreto e nitrato; e na outra, foi constatado que as misturas que continham cloreto, brometo e nitrato comportaram-se semelhantemente às amostras que possuíam somente íons cloreto, brometo ou nitrato em concentrações baixas.

A segunda análise das componentes principais foi feita com soluções que possuíam concentrações de iodeto oriundas da concentração máxima de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Dessa vez, notou-se uma separação completamente diferente da ocorrida no primeiro caso. A interferência aqui predominante deu-se ao íon brometo, notando-se três regiões distintas no gráfico da PCA. Em uma única região foram separadas todas as misturas que possuíam o íon brometo, independente da concentração do mesmo. Em outra região, foram isoladas as soluções que continham as maiores concentrações de cloreto e iodeto; já na outra, verificou-se a presença das misturas que possuíam as maiores concentrações de nitrato e das misturas que continham juntamente com o nitrato os outros ânions, exceto brometo.

A rede neural artificial foi um importante recurso quimiométrico utilizado que propiciou a obtenção de uma ferramenta valiosa na separação e conseqüente obtenção dos valores de concentração dos íons do sistema, independente das interferências. Após um estudo de

otimização da arquitetura, estabeleceu-se que uma rede neural com três camadas, sendo a primeira e a última constituída de quatro neurônios, correspondentes a cada ânion, com a camada intermediária possuindo dez neurônios, e utilizando-se como função de transferência a função tangente hiperbólica e para a saída a função linear, a que apresentou os menores valores do RMSEP, garantindo a calibração da rede. Utilizando-se todos os pontos durante o processo de calibração, obteve-se para os íons cloreto e brometo valores do RMSEP de $4,419 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e de $1,470 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, sendo a ordem dos valores das concentrações das soluções de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Para o íon iodeto, o RMSEP foi de $5,760 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$, com uma ordem das concentrações de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e para o íon nitrato, o valor do RMSEP foi de $1,165 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, para uma ordem das concentrações de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. O processo de treinamento foi o "backpropagation" com o aproximador Marquardt-Levenberg.

O método dos mínimos quadrados parciais polinomial constituiu um outro importante recurso quimiométrico de calibração, onde foi possível obter também valores de RMSEP que garantiram sua utilização. Para o íon cloreto o RMSEP foi de $4,06 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e para o íon brometo foi de $5,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para valores de concentração da ordem de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para ambos os íons. O iodeto teve o RMSEP de $4,56 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para concentrações da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e o íon nitrato apresentou o RMSEP de $3,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para concentrações com ordem de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Com esses dois recursos quimiométricos têm-se condições de determinar as concentrações dos ânions estudados tanto em amostras ambientais quanto industriais, independente das interferências causadas pelos demais íons secundários no sistema.

5.1. Recomendações Futuras

O primeiro passo seria utilizar a rede treinada e o PLS polinomial obtidos em aplicações práticas, ou seja, utilizá-los para a determinação simultânea dos ânions estudados em amostras naturais, sejam elas ambientais e/ou industriais.

Cabe ainda realizar estudos de interferência dos ânions variando-se os valores de concentração das faixas de calibração dos eletrodos. Assim, outras análises das componentes principais poderão ser efetuadas, até para soluções muito diluídas ou muito concentradas.

Novas redes poderão ser treinadas fazendo-se diversas variações dos parâmetros envolvidos, além de se tentar também a calibração utilizando o método dos mínimos quadrados parciais, explorando as outras possibilidades do método.

É interessante também aumentar o número de espécies, com novos sensores sendo adicionados ao sistema, tornando o mesmo mais complexo e os métodos de análise estudados mais amplos.

Tendo em vista a relevância da utilização das redes neurais em métodos potenciométricos, sugere-se a aplicação de tal ferramenta quimiométrica no estudo de interferências em outras áreas da eletroanalítica, como a voltametria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AZEVEDO, E. B. Poluição vs. Tratamento de Água: duas faces da mesma moeda. *Química Nova na Escola*, p. 21-25, n 10, 1999.
 2. CARLOS, E. A. *Formação de Thialometanos em Águas*. UFV. 2001. Dissertação como parte das exigências da disciplina QUI 673.
 3. GUIMARÃES, J. R.; NOUR, E. A. A. Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, p. 19-30, n 1, 2001.
 4. BRIGUENTHI, C. R. G. *Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões*. Viçosa, MG: UFV, 2000. 163 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2000.
 5. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7 ed. Saunders College Publishing, Orlando, Flórida, E.U.A. 1991.
 6. JEFFERY, G.H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. *Análise Química Quantitativa*. Livros Técnicos e Científicos. 5 ed., Rio de Janeiro. 1992.
 7. PARCZEWSKI, A. Signal processing with a summing operational amplifier in multicomponent potentiometric titrations. *Talanta*, v. 34, p. 586-588, n 4, 1987.
 8. SUYAMA, E.; PANIAGO, E. B.; CARVALHO, S.; COUTO, R. G. M. Uma abordagem robusta de cálculo aplicada a um sistema potenciométrico de medida de concentrações hidrogeniônicas em soluções aquosas. *Química Nova*, v. 24, p. 5-12, n 1, 2001.
 9. VOGEL, A. I. *Química Analítica Quantitativa*. 5 ed – São Paulo: Mestre Jou, 1981.
 10. BELATO, C. R.; REIS, E. L.; REIS, C.; MILAGRES, B. G.; QUEIROZ, M. E. L. R. DE; JORDÃO, C. P.; NEVES, A. A.; KIMO, J. W. Caderno Didático – *Laboratório de Química Analítica*. Viçosa: UFV, 103 p., 2000.
 11. JÚNIOR, A. I. DA S.; FILHO, H. DA C. A.; SILVA, R. C. Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. *Química Nova*, v. 23, p. 512-517, n 4, 2000.
 12. COUTO, C. M. C. M.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M. Detectores potenciométricos para sistemas de análise por injeção em fluxo, evolução e aplicação. *Química Nova*, v. 23, p. 774-784, n 6, 2000.
 13. BAKKER, E.; PRETSCH, E. Potentiometry at trace levels. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 20, p. 11-19, n 1, 2001.
 14. 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, p. 120-130, n 1, 2001.
 15. GLASS, R. S.; PERONE, S. P.; CIARLO, D. R. Application of information theory to electroanalytical measurements using a multielement, microelectrode array. *Analytical Chemistry*, v. 62, p. 1914-1918, 1990.
-

16. PUNGOR, E. The theory of ion-selective electrodes. *Analytical Sciences*, v. 14, p. 249-255, 1998.
 17. 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.
 18. BEEBE, K.; UERZ, D.; SANDIFER, J.; KOWALSKI, B. Sparingly selective ion-selective electrode arrays for multicomponent analysis. *Analytical Chemistry*, v. 60, p. 66-71, 1988.
 19. NATALE, C. DI; 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.
 20. VAN DER LINDER, W. E.; BOS, M.; BOS, A. Arrays of electrodes for multi-component analysis. *Analytical Proceedings*, v. 26, p. 329-331, 1989.
 21. MOHAN, M. S.; RECHNITZ, G. A. Preparation and properties of the sulfate ion selective membrane electrode. *Analytical chemistry*, v. 45, p. 1323-1326, n 8, 1973.
 22. MARIN, M. A. B.; SILVA, R. C. DA; LEHMKUHL, A.; SILVA, J. B. B. DA; GANZAROLLI, E. M.; QUEIRÓZ, R. R. U. DE. Sistema automático para determinação seqüencial de cianeto livre e total empregando eletrodo tubular íon-seletivo de membrana homogênea. *Química Nova*, v. 23, p. 23-29, n 1, 2000.
 23. ZAMPONIO, C. G. *Determinação simultânea de ácidos fracos, em análise por injeção em fluxo, empregando calibração multivariada não linear, por treinamento de redes neurais artificiais*. Campinas, SP: UNICAMP, 1998. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1998.
 24. BROWN, S. D.; BEAR, Jr. R. S. Chemometric techniques in electrochemistry: a critical review. *Critical Review in Analytical Chemistry*, v. 24, p. 99-131, n 2, 1993.
 25. SCHECHTER, I. Information theory approach to underdetermined simultaneous multicomponent analysis. *Analytical Chemistry*, v. 68, p. 170-175, n 1, 1996.
 26. POPPI, R. J. *Métodos de calibração multivariada em determinações quantitativas no infravermelho próximo*. UNICAMP. Parte do memorial para concurso no Instituto de Química. 2000.
 27. MELLO, C. A. *Redes neurais e técnicas de pré-processamento de sinais em espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo*. Campinas, SP: UNICAMP, 1998. 147 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1998.
 28. FIDÊNCIO, P. H. *Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos*. Campinas, SP: UNICAMP, 2001. 138 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 2001.
 29. HASWELL, S. J.; WALMSLEY, A. D. Chemometrics – the key to sensor array development. *Analytical Proceedings*, v. 28, p. 115-117, 1991.
-

30. REIS, E. L. *Voltametria multielementar em fluxo – Aplicação de técnicas de calibração multivariada*. Campinas, SP: UNICAMP, 1997. 192 p. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.
31. 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.
32. CLADERA, A.; ALPÍZAR, J.; ESTELA, J. M.; CERDÀ, V.; CATASÚS, M.; LASTRES, E.; GARCÍA, L. Resolution of highly overlapping differential pulse anodic stripping voltammetric signals using multicomponent analysis and neural networks. *Analytica Chimica Acta*, v. 350, p. 163-169, 1997.
33. <http://www.icmsc.sc.usp.br/~andre/neural1.html> -Redes Neurais Artificiais. (Verificado na Internet em 31/10/2001).
34. <http://www2.unifor.br/ia/neural.htm> - Redes Neurais (Verificado na Internet em 31/10/2001).
35. <http://www.nib.unicamp.br/slides/rneurais/sld004.htm> - Redes Neurais Artificiais (Verificado na Internet em 31/10/2001).
36. <http://www.ulbra.tche.br/~danielnm/ia/defbas/de.html> - Definições Básicas - O que é IA? (Verificado na Internet em 31/10/2001).
37. <http://ulcar.uml.edu/~iag/CS/Intro-to-ANN.html> - Crash Introduction to Artificial Neural Networks (Verificado na Internet em 31/10/2001).
38. <http://black.rc.unesp.br/ccomp/ia/ia2000/alife/rna.htm> - Redes Neurais (Verificado na Internet em 31/10/2001).
39. <http://www.zemoleza.com.br/trabalho.asp?cod=405> - Redes Neurais (Verificado na Internet em 31/10/2001).
40. <http://epub.org.br/cm/n05/tecnologia/plasticidade2.html> - As Redes Neurais Artificiais: Aprendizado e Plasticidade (Verificado na Internet em 31/10/2001).
41. <http://www.zsolutions.com/light.htm> - Light Description of Neural Networks (Verificado na Internet em 31/10/2001).
42. DESPAGNE, F.; MASSART, D. L. Neural networks in multivariate calibration. *The Analyst*, v. 123, p. 157R-178R, 1998.
43. ZUPAN, J.; GASTEIGER, J. *Neural Network for Chemists: An Introduction*, VCH, New York, 1993.
44. SARAIVA, S. H. *Aplicação de redes neurais na predição da eficiência de uma coluna de discos rotativos perfurados em função de variáveis operacionais e geométricas*. Viçosa, MG: UFV, 1999. 102 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.
45. 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.
-

-
46. SYU, M.; LIU, J. Neural network signal detection of an SO₂ electrode. *Sensors and Actuators B*, v. 49, p. 186-194, 1998.
 47. GONZÁLEZ-GARCIA, R.; RICO-MARTÍNEZ, R.; WOLF, W.; LÜBKE, M.; EISWIRTH, M.; ANDERSON, J. S.; KEVREKIDIS, I. G. Characterization of a two-parameter mixed-mode electrochemical behavior regime using neural networks. *Physica D*, v. 151, p. 27-43, 2001.
 48. 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.
 49. COLE-PARMER. Chloride electrode operating instructions. 27502 - 12, -13.
 50. COLE-PARMER. Bromide electrode operating instructions. 27502 - 04, -05.
 51. COLE-PARMER. Iodide electrode operating instructions. 27502 - 22, -23.
 52. ORION. *Nitrate electrode instruction manual*. Bervely: Orion Research, 1996a. 67p.
-

APÊNDICE

APÊNDICE A

ROTINA UTILIZADA PARA O TREINAMENTO DAS REDES NEURAS ARTIFICIAIS

PROCESSO DE TREINAMENTO DA REDE

```
[xn,minxn,maxxn,yn,minyn,maxyn]=premnmx(x1,y1);  
net=newff(minmax(xn),[10,4],{'tansig','purelin'},'trainlm');  
net.trainParam.show=25;  
net.trainParam.epochs=1000;  
net.trainParam.goal=1e-7;  
net1=init(net);  
net2=train(net1,xn,yn);
```

PROCESSO DE PREVISÃO DA REDE

```
pnewn=tramnmx(x1,minxn,maxxn);  
anewn=sim(net2,pnewn);  
anew=postmnmx(anewn,minyn,maxyn);
```

CÁLCULO DO ERRO DE PREVISÃO (RMSEP) – Feito para cada coluna da matriz de previsão

```
yk=yp(:,n);  
tr=anew';  
tk=tr(:,n);  
rmsep=sqrt((mean(tk-yk).^2); (onde k=a, b, c, ... e n=1, 2, 3, ..., respectivamente)
```
