



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

KLEBER ROMERO FELIZARDO

**IDENTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁLCOOL ETÍLICO E
ÁGUA COM UMA MICROBALANÇA DE QUARTZO E
REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS**

Londrina
2005

KLEBER ROMERO FELIZARDO

**IDENTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁLCOOL ETÍLICO E
ÁGUA COM UMA MICROBALANÇA DE QUARTZO E
REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Dr. Giovani Baratto.

Londrina
2005

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F316i Felizardo, Kleber Romero.

Identificação de amostras de álcool etílico e água com uma microbalança de quartzo e redes neurais artificiais / Kleber Romero Felizardo. – Londrina, 2005. 144 f. : il.

Orientador: Giovani Baratto.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2005.

Inclui bibliografia.

1. Microbalanças de quartzo – Teses. 2. Polímero – Teses. 3. Polidifenilamina – Teses. 4. Álcool etílico – Teses. I. Baratto, Giovani. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. III. Título.

CDU 519.683

KLEBER ROMERO FELIZARDO

**IDENTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁLCOOL ETÍLICO E ÁGUA
COM UMA MICROBALANÇA DE QUARTZO E REDES NEURAIAS
ARTIFICIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Dr. Giovani Baratto
Universidade Federal de Santa Maria - -UFSM

Dr. Francisco Javier Ramirez Fernandez
Universidade de São Paulo - USP

Dr. Marcelo Carvalho Tosin
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 6 de maio de 2005.

Aos meus pais Claiton e Sueli.
Aos meus irmãos Klissia, Katia, Junior,
Karin e Christopher.
À minha tia Venus Mara e ao meu avô
Horácio.

Agradecimentos

À minha família, pelo apoio durante esta jornada.

Ao Prof. Dr. Giovani Baratto, pela orientação, compreensão, idéias e tempo despendidos.

Ao Prof. Dr. Henrique de Santana, pela ajuda na confecção das microbalanças de quartzo.

Ao Prof. Msc. Olívio Fernandes Galvão, pelo fornecimento das amostras de álcool.

Aos colegas do Mestrado, André Sanches, Ana Paula, Francisco, Leandro, Nelson e Paulo, pelos muitos momentos de companheirismo, amizade e descontração.

Ao colega Douglas Bussadori, pela ajuda durante a etapa de realização dos testes.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

FELIZARDO, Kleber Toledo. **Identificação de amostras de álcool etílico e água com uma microbalança de quartzo e redes neurais artificiais**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

RESUMO

Este trabalho apresentou um sistema utilizado na identificação de níveis de água presente no álcool etílico utilizando como elemento sensor uma microbalança de quartzo, revestida com o polímero polidifenilamina, e como elemento identificador a conhecida rede neural perceptron multicamada.

Palavras-chave: Microbalanças de quartzo. Polímero polidifenilamina. Álcool etílico. Água. Rede neural artificial.

FELIZARDO, Kleber Toledo. **Identificação de amostras de álcool etílico e água com uma microbalança de quartzo e redes neurais artificiais.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2005.

ABSTRACT

In this work it was developed a system to identify water levels present in the ethyl alcohol using a quartz-crystal resonator microbalance coated with polydiphenylamine polymer to work like a sensor element and a multilayer perceptron neural network to pattern recognition.

Keywords: Quartz-crystal resonator microbalance. Polydiphenylamine polymer. Ethyl alcohol. Water. Neural network.

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 -	Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança. Nesta tabela, Δf é a diferença entre a frequência da microbalança de quartzo e o cristal de referência	83
Tabela 4.2 -	As amostras de álcool etílico e água destilada utilizadas nos experimentos	88
Tabela 5.1 -	Nova definição das classes utilizadas nos experimentos	108
Tabela 5.2 -	Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (\otimes) e número de épocas (N), para as seis topologias de rede apresentado na seção 5.2.1, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.1.1.....	111
Tabela 5.3 -	Taxas de erro obtida para as seis topologias de rede neural, apresentado na tabela 5.2, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).....	111
Tabela 5.4 -	Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (\otimes) e número de épocas (N), para as seis topologias de rede apresentada na seção 5.2.2, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.2.1.....	113
Tabela 5.5 -	Taxas de erro obtida para as seis topologias da rede neural , apresentado na tabela 5.4, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).....	114
Tabela 5.6 -	Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (\otimes) e número de épocas (N), para as seis topologias da rede apresentada na seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.1.1.....	116
Tabela 5.7 -	Taxas de erro obtida para as seis topologias da rede neural, apresentado na tabela 5.6, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).....	116

Tabela 5.8 -	Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (θ) e número de épocas (N), para as seis topologias da rede, apresentada na seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.2.1.....	117
Tabela 5.9 -	Taxas de erro obtida para as seis topologias da rede neural apresentado na tabela 5.8, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).....	117
Tabela 5.10 -	Topologia vencedora para a classificação das 11 classes	121
Tabela 5.11 -	Topologia vencedora para a classificação das 5 classes	122
Tabela D.1 -	Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 1	141
Tabela D.2 -	Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 2	142
Tabela D.3 -	Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 3	143
Tabela D.4 -	Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 4	144

Lista de Figuras

Figura 1.1 -	O densímetro [1]	18
Figura 3.1 -	A estrutura típica de um cristal de quartzo comercial de corte AT [2].....	24
Figura 3.2 -	O circuito equivalente elétrico do cristal de quartzo	25
Figura 3.3 -	Curvas de estabilidade de temperatura do cristal de quartzo de alguns tipos de corte [3]	30
Figura 3.4 -	Sistema genérico para detecção e classificação de gases, vapores, odores e aromas.....	33
Figura 3.5 -	O sistema de injeção das amostras utilizando uma microseringa [4]	34
Figura 3.6 -	Respostas típicas das microbalanças de quartzo: (a) Sinal transiente e (b) Sinal estacionário. Os gráficos estão divididos em 3 fases: (1) Ausência da amostra, (2) Injeção da amostra e sua posterior adsorção pela microbalança e (3) Desorção da amostra [5].....	38
Figura 3.7 -	Definição do parâmetro $4f_{maxi}$ extraído das respostas estacionárias das microbalanças [5].....	39
Figura 3.8 -	Definição dos quatro parâmetros mais populares de extração dos sinais transientes das microbalanças: (a) Parâmetro $4f_{maxi}$, (b) Parâmetro área total A_i , (c) Parâmetro área da fase de adsorção A_{maxi} e (d) Parâmetro T_{maxi} [5]	40
Figura 3.9 -	Respostas transientes da microbalança de quartzo para as bebidas: Saque (15% de etanol), Shouchuu (25%), Conhaque (40%), Vodka(50%) e Vodka(96%) [4].....	41
Figura 3.10 -	Os três parâmetros extraídos das curvas de resposta transientes da microbalança de quartzo mostradas na figura 3.9 [4]	41
Figura 3.11 -	Respostas transientes da microbalança de quartzo para os vinhos do tipo tinto, branco e rose [6].....	43

Figura 3.12 -	Os nove parâmetros extraídos das curvas de resposta transientes da microbalança de quartzo mostradas na figura 3.11 [6].....	44
Figura 3.13 -	Gráfico das duas primeiras componentes principais com parâmetros extraídos da resposta transiente de uma microbalança, recoberta com o filme de butil-propileno. O experimento foi repetido 10 vezes com seis tipos diferentes de gases [7].....	45
Figura 3.14 -	Modelo não-linear de um neurônio artificial.....	48
Figura 3.15 -	Ilustração das principais funções de ativação utilizadas em redes neurais artificiais.....	49
Figura 3.16 -	Uma arquitetura do tipo perceptron de múltiplas camadas contendo apenas uma única camada intermediária.....	51
Figura 4.1 -	Sistema utilizado para a identificação de misturas de álcool etílico e água.....	61
Figura 4.2 -	O sistema implementado: (a) câmara de ensaios; (b) sistema de aquisição de dados; (c) sistema de controle de temperatura; (d) cabo serial para comunicação com o computador; (e) microseringa; (f) fonte estabilizada de 12 V (para o sistema de controle de temperatura) e 5 V (para o sistema de aquisição dos dados); (g) multímetro utilizado para medir a tensão no sensor LM35 (para monitorar a temperatura no recipiente com a amostra)	62
Figura 4.3 -	O sistema de controle de temperatura	64
Figura 4.4 -	Ensaio realizado para uma temperatura de referência de 55 ^o C.....	65
Figura 4.5 -	O protótipo da câmara de ensaios	66
Figura 4.6 -	Diagrama esquemático do sistema sensor formado por: microbalança de quartzo, cristal de trabalho (referência) e circuito misturador.....	68
Figura 4.7 -	Aparência das microbalanças recobertas com quantidades diferentes do polímero polidifenilamina	69

Figura 4.8 -	O circuito oscilador do tipo <i>Pierce</i> implementado com porta lógica	72
Figura 4.9 -	O circuito misturador do tipo digital	75
Figura 4.10 -	O sistema de aquisição de dados	76
Figura 4.11 -	O microcontrolador <i>AT89C2051</i>	77
Figura 4.12 -	A interface serial entre o microcontrolador e o computador.....	78
Figura 4.13 -	O fluxograma do programa do <i>AT89C2051</i>	80
Figura 4.14 -	Exemplo ilustrando a etapa de filtragem do sinal.....	82
Figura 4.15 -	Gráfico da resposta de uma microbalança apresentando os atributos extraídos. A definição destes atributos está apresentada na tabela 4.1	84
Figura 4.16 -	Fluxograma do programa da rede neural implementada.....	87
Figura 5.1 -	Resposta da microbalança 1 para as classes C1 (100% de álcool etílico) e C11 (0% de álcool etílico).....	98
Figura 5.2 -	Resposta da microbalança 2 para as classes C1 (100% de álcool etílico) e C11 (0% de álcool etílico).....	99
Figura 5.3 -	Resposta da microbalança 3 para as classes C1 (100% de álcool etílico) e C11 (0% de álcool etílico).....	99
Figura 5.4 -	Resposta da microbalança 4 para as classes C1 (100% de álcool etílico) e C11 (0% de álcool etílico).....	100
Figura 5.5 -	Resposta da microbalança 1 para as classes C2 (90% de álcool etílico), C3 (80% de álcool etílico) e C4 (70% de álcool etílico).....	100
Figura 5.6 -	Resposta da microbalança 2 para as classes C2 (90% de álcool etílico), C3 (80% de álcool etílico) e C4 (70% de álcool etílico).....	101
Figura 5.7 -	Resposta da microbalança 3 para as classes C2 (90% de álcool etílico), C3 (80% de álcool etílico) e C4 (70% de álcool etílico).....	101
Figura 5.8 -	Resposta da microbalança 4 para as classes C2 (90% de álcool etílico), C3 (80% de álcool etílico) e C4 (70% de álcool etílico).....	102
Figura 5.9 -	Gráfico das duas primeiras componentes principais dos parâmetros da tabela D.4 para a microbalança 4.....	104
Figura 5.10 -	Gráfico das duas primeiras componentes principais dos	

	parâmetros da tabela D.3 para a microbalança 3.....	105
Figura 5.11 -	Gráfico das duas primeiras componentes principais dos parâmetros da tabela D.2 para a microbalança 2.....	106
Figura 5.12 -	Gráfico das duas primeiras componentes principais dos parâmetros da tabela D.1 para a microbalança 1.....	106
Figura 5.13 -	Taxa de erro, obtida para a classificação das 11 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.1, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.1.1	118
Figura 5.14 -	Taxa de erro, obtida para a classificação das 11 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.2, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.2.1	119
Figura 5.15 -	Taxa de erro, obtida para a classificação das 5 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.1.1	120
Figura 5.16 -	Taxa de erro, obtida para a classificação das 5 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.2.1	120

Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	21
3	REVISÃO TEÓRICA	23
3.1	A MICROBALANÇA DE QUARTZO.....	23
3.1.1	O Modelo Equivalente Elétrico da Microbalança de Quartzo	25
3.1.2	A Equação de <i>Sauerbrey</i>	26
3.1.3	Fatores que Afetam a Frequência de Ressonância da Microbalança de Quartzo	29
3.2	SISTEMAS UTILIZANDO MICROBALANÇAS DE QUARTZO PARA RECONHECIMENTO DE GASES	32
3.2.1	Sistema de Injeção das Amostras	33
3.2.2	Sistema Sensor	35
3.2.3	Sistema de Aquisição de Dados.....	36
3.2.4	Sistema de Extração de Atributos.....	36
3.2.4.1	Atributos baseado nas respostas transientes e estacionárias das microbalanças de quartzo.....	37
3.2.4.2	Análise de componentes principais	43
3.2.5	Sistema de Reconhecimento de Padrões.....	46
3.2.5.1	As redes neurais artificiais.....	47
3.2.5.2	As redes perceptron de múltiplas camadas	50
3.2.5.3	O algoritmo de retropropagação	51
3.2.5.4	Critérios de parada	56
3.3	APLICAÇÕES DAS MICROBALANÇAS DE QUARTZO	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1	O SISTEMA IMPLEMENTADO.....	60

4.1.1	O Sistema de Controle de Temperatura.....	63
4.1.2	A Câmara de Ensaios.....	66
4.1.3	O Sistema Sensor.....	67
4.1.3.1	A Microbalança de quartzo	68
4.1.3.2	O circuito oscilado.....	72
4.1.3.3	O circuito misturador	74
4.1.4	O Sistema de Aquisição de Dados	75
4.1.4.1	O microcontrolador	76
4.1.4.2	A interface serial.....	78
4.1.4.3	A medida da variação de frequência da microbalança.....	79
4.1.5	O Sistema de Extração de Atributos.....	81
4.1.5.1	Filtragem do sinal	81
4.1.5.2	Etapa de extração de atributos.....	82
4.1.5.3	Etapa de normalização dos dados.....	84
4.1.6	O Sistema de Reconhecimento de Padrões.....	85
4.2	A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	88
4.2.1	Teste do Álcool Etilico Original	88
4.2.2	Obtenção das Amostras	89
4.3	ROTEIRO EXPERIMENTAL E DE SIMULAÇÕES	90
4.3.1	O Roteiro Experimental.....	91
4.3.2	Roteiro Utilizado no Treinamento e Teste da Rede Neural	92
4.4	A BASE DE DADOS EXPERIMENTAL	94
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	96
5.1	ANÁLISE DAS RESPOSTAS DAS MICROBALANÇAS DE QUARTZO.....	96
5.1.1	Análise das Respostas no Tempo	97
5.1.2	Análise com Componentes Principais.....	103
5.2	CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS COM UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL.....	107

5.2.1	T_{max} e ΔF_{max}	108
5.2.1.1	Extração de atributos	110
5.2.1.2	Valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas	110
5.2.1.3	Resultados da classificação	111
5.2.2	Componentes Principais	112
5.2.2.1	Extração de atributos	112
5.2.2.2	Valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas.	113
5.2.2.3	Resultados da classificação	114
5.2.3	Redefinindo o Número de Classes	115
5.2.4	Discussão dos Resultados	118
5.2.4.1	Topologia vencedora na classificação das 11 classes ...	121
5.2.4.2	Topologia vencedora na classificação das 5 classes.....	121
6	CONCLUSÕES	123
6.1	CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO.....	126
6.2	TRABALHOS FUTUROS	127
	REFERÊNCIAS	128
	APÊNDICES	134
	APÊNDICE A - ALGORITMO DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	135
	APÊNDICE B - ALGORITMO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE ATRIBUTOS	137
	APÊNDICE C - ALGORITMO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL.....	138
	APÊNDICE D - ATRIBUTOS EXTRAÍDOS DAS MICROBALANÇAS.....	141

1 INTRODUÇÃO

Uma quantidade apreciável de álcool combustível, vendida em nosso país, é adulterada ou se encontra fora das especificações. Para a adulteração do álcool combustível, os fraudadores adicionam água ao álcool hidratado, ultrapassando o limite de água especificado (limite entre 7; 4% e 6; 2% de água, segundo a Portaria ANP¹ no 2 de 16=01=2002) [8]. O resultado desta adulteração implica em danos aos veículos, como a redução de potência e desgastes prematuros de peças [9].

No processo de controle de qualidade do álcool combustível, um dos procedimentos mais utilizados fundamenta-se na determinação da sua densidade (a água adicionada ao álcool provoca uma alteração em sua densidade), utilizando-se um densímetro. O densímetro, ilustrado na figura 1.1 [1], é constituído de um tubo de vidro com uma escala e um peso no fundo. Existem ainda, os densímetros digitais (custo elevado), que obedecem ao mesmo processo do densímetro comum e oferecem uma medida mais precisa da densidade.

A percentagem de álcool combustível de uma solução de álcool e água é obtida diretamente de uma tabela tendo-se como parâmetro os valores de sua densidade e temperatura. Este método, apesar de muito utilizado, não permite identificar quais substâncias foram utilizadas para adulterar o álcool, pois muitas vezes; além da água, os fraudadores utilizam outros tipos de solventes para que a densidade do álcool adulterado fique em conformidade com o valor padrão encontrado em amostras de álcool confiáveis.

¹ Agência Nacional do Petróleo

A solução para este problema é o uso dos equipamentos chamados de cromatógrafos, que detalha com precisão os elementos existentes em uma composição química. A desvantagem deste método é o custo elevado destes equipamentos e a necessidade de transportar as amostras até um laboratório credenciado, o que torna o processo de fiscalização caro e não tão efetivo.

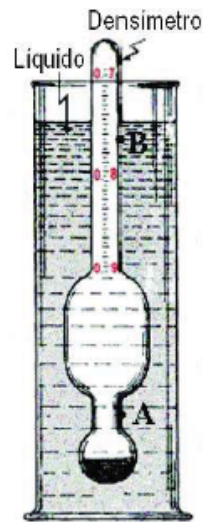


Figura 1.1 - O densímetro [1]

A motivação deste trabalho é assegurar um controle mais efetivo da qualidade do álcool combustível, a um baixo preço, podendo realizar sua fiscalização no próprio local do posto, sem a necessidade de transportar as amostras até o laboratório.

Neste projeto, procura-se iniciar uma pesquisa capaz de desenvolver um sistema de baixo custo, destinado ao controle da qualidade do álcool combustível, através da monitoração da quantidade de água presente no álcool, utilizando-se microbalanças de quartzo como dispositivos sensores. Inicialmente, este trabalho é voltado para o álcool etílico [10].

As microbalanças de quartzo são formadas por cristais osciladores de quartzo revestidos com uma camada de polímero. Quando o álcool e outras

espécies químicas são adsorvidas pelo polímero, a massa total da microbalança de quartzo aumenta, fazendo com que a sua frequência de oscilação diminua. O sinal dos cristais de quartzo é condicionado por um circuito que gera um sinal que possa ser lido de forma adequada por um circuito microcontrolador. Utilizando um algoritmo especificamente desenvolvido para esta aplicação, faz-se o reconhecimento da quantidade de água presente no álcool.

O presente trabalho está organizado em 6 capítulos, sendo que neste primeiro capítulo apresentou-se o contexto no qual o trabalho está inserido.

No Capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos para a elaboração desta dissertação.

No Capítulo 3 é apresentado uma revisão teórica sobre as microbalanças de quartzo e suas principais aplicações. O tema sobre extração de atributos baseado nas respostas das microbalanças e a análise através de componentes principais também é abordado. As redes neurais artificiais também são estudadas como ferramenta principal para o reconhecimento de padrões, tendo como foco principal a rede neural do tipo perceptron multicamada treinada com o algoritmo de retropropagação.

No Capítulo 4 apresentam-se as metodologias e ferramentas utilizadas para a implementação do sistema proposto, que envolvem vários subsistemas, dentre eles: a câmara de ensaios para os testes com as amostras, o sistema de controle de temperatura para o aquecimento controlado do recipiente onde são inseridas as amostras, o sistema sensor formado pela microbalança de quartzo, o sistema de aquisição de dados para a leitura da frequência proveniente do sensor, o sistema de extração de atributos baseado na resposta das

microbalanças e o sistema de reconhecimento de padrões através de uma rede neural artificial.

Os resultados relacionados com os testes do sistema são apresentados no Capítulo 5.

As conclusões e as principais contribuições deste trabalho, como também algumas propostas de trabalhos futuros, são apresentadas no Capítulo 6.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um sistema com as microbalanças de quartzo, recobertas com o polímero polidifenilamina, para a detecção da quantidade de água presente em amostras de álcool etílico, utilizando uma rede neural artificial no reconhecimento de padrões.

Os objetivos específicos são apresentados a seguir.

- Caracterização da microbalança de quartzo. Esta etapa foi realizada pelo Prof. Dr. Henrique de Santana do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. O sólido formado pela síntese eletroquímica da polidifenilamina foi depositado sobre a superfície do cristal de quartzo para a caracterização da microbalança de quartzo. Deste modo, foram preparadas quatro microbalanças de quartzo recobertas com quantidades diferentes do polímero polidifenilamina.
- Preparação das misturas de álcool etílico e água destilada. A preparação das amostras (álcool etílico puro, água destilada pura e misturas hidro-alcoólica com 10%; 20%; : : : ; 90% de água) foi realizada pelo Prof. Msc. Olívio Fernandez Galão do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina. Para a obtenção das misturas de álcool etílico e água destilada foi utilizado o critério de mistura INPM² (massa por massa).
- Desenvolvimento de uma câmara de ensaios para os testes com as amostras de água e álcool etílico. Esta câmara é de baixo custo (tubos de PVC comerciais) e preenche um volume de 700ml. Em seu

² Neste tipo de mistura a percentagem refere-se à quantidade em gramas de álcool etílico contido em 100 gramas de mistura hidro-alcoólica.

interior tem um recipiente aquecido mantido a 55 °C, através de um sistema de controle da temperatura, para a deposição e evaporação das amostras.

- Desenvolvimento de um sistema para a aquisição dos dados da microbalança de quartzo. O sistema realiza a leitura do desvio de frequência ocorrido na microbalança de quartzo a cada 1 s, com uma resolução de 1 Hz e limite de leitura de até 65 kHz.
- Realização de medidas com o sistema implementado.
- Tratamento dos sinais das microbalanças de quartzo que envolvem a filtragem digital do ruído, a extração de atributos e sua posterior normalização.
- Estudo das curvas de resposta das microbalanças em função do método utilizado na deposição do polímero.
- Identificação um conjunto de atributos extraídos das curvas de resposta das microbalanças nas amostras de água e álcool etílico.
- Treino e teste de uma rede neural artificial com os atributos identificados.
- Estudo da classificação em função de sua arquitetura e coeficientes para o treino. Verificação da taxa de erro na classificação dos padrões pela rede.

3 REVISÃO TEÓRICA

O propósito deste capítulo é apresentar as microbalanças de quartzo e suas principais aplicações em sistemas para detecção e classificação de aromas e gases. Desta forma, na seção 3.1 é realizado um estudo sobre as microbalanças de quartzo, mostrando o modelo elétrico equivalente, o princípio de transdução e os fatores que afetam este princípio. Na seção 3.2 é apresentada a estrutura genérica destes sistemas de detecção e classificação de gases, onde são abordados temas como a forma de coleta dos dados das respostas das microbalanças, a sua fase de extração de atributos baseado nestas respostas e o seu reconhecimento de padrões através de redes neurais artificiais. Algumas das principais aplicações das microbalanças de quartzo são mostradas na seção 3.3.

3.1 A MICROBALANÇA DE QUARTZO

Uma microbalança de quartzo é um sensor piezelétrico capaz de efetuar medidas de massa baseado na variação da sua frequência [7]. O termo microbalança é empregado pois o sensor é capaz de detectar mudanças de massa ocorrida em sua superfície na ordem de microgramas até nanogramas [11]. Já o termo quartzo refere-se ao elemento principal que constitui este sensor. A operação da microbalança de quartzo está baseada no princípio do efeito piezelétrico direto e inverso, que ocorre nos cristais de quartzo [11]. Piezelétrico significa, literalmente, eletricidade por pressão (piezo em grego significa pressão). No efeito piezelétrico direto, uma deformação mecânica ocorrida na face do cristal faz com que apareça

um potencial elétrico. No efeito piezelétrico inverso, ocorre justamente o contrário: um potencial elétrico aplicado em sua face produz uma deformação mecânica no cristal.

A microbalança de quartzo é formada por uma fina lâmina de cristal de quartzo, de corte AT, fixada por dois eletrodos de contato e revestida com uma membrana sensitiva. O corte AT proporciona um excelente coeficiente de temperatura, próximo à zero na temperatura ambiente. O uso de diversos tipos de membranas sensitivas sobre a superfície do cristal de quartzo introduz uma seletividade ao sensor de massa; sendo utilizado para induzir uma adsorção e desorção seletiva de certas substâncias de interesse quando em contato com a membrana sensitiva [2].

A figura 3.1 mostra a estrutura típica de um cristal de quartzo comercial, utilizado em osciladores eletrônicos.

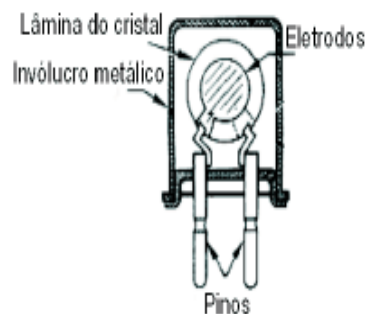


Figura 3.1 - A estrutura típica de um cristal de quartzo comercial de corte AT [2]

A adsorção de um gás ou vapor pela membrana sensitiva da microbalança de quartzo promove um aumento de massa na superfície do cristal e como conseqüência temos um decréscimo em sua freqüência de ressonância. Desta maneira é possível obter uma relação direta entre massa e freqüência.

A sensibilidade à variação de massa das microbalanças de quartzo pode ser verificada através do seu modelo equivalente elétrico.

3.1.1 O Modelo Equivalente Elétrico da Microbalança de Quartzo

O modelo equivalente elétrico da microbalança de quartzo pode ser considerado como um sistema modificado de *Butterworth-VanDyke* [12, 13, 14].

Do ponto de vista elétrico, uma microbalança de quartzo é equivalente a um circuito *RLC* série. Considerando a capacitância C_0 , associada à camada de prata depositada às faces das lâminas para colocação dos contatos, ficamos com o circuito misto da figura 3.2.

Neste modelo, a capacitância C representa a elasticidade mecânica do material, a indutância L a massa e a resistência R as perdas de energia mecânica.

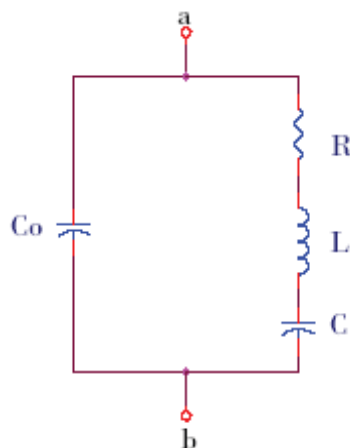


Figura 3.2 -O circuito equivalente elétrico do cristal de quartzo

Quando o cristal de quartzo é conectado em um circuito oscilador, este oscilará mecanicamente (devido ao efeito piezelétrico) na sua freqüência de ressonância f_c . Esta freqüência depende da geometria do cristal e do seu tipo de corte [15, 16, 12]. Do circuito equivalente, $f_c [Hz]$ é dado por:

$$f_c = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\frac{1}{L \cdot C}} \quad (3.1)$$

A sensibilidade à variação de massa do cristal de quartzo pode ser vista como uma perturbação da indutância dinâmica L . Uma alteração na massa do cristal é equivalente a uma alteração no valor da indutância L no modelo da microbalança. Desta forma, pode-se pensar no uso do cristal de quartzo como um sensor de massa, pois a freqüência de ressonância f_c diminui quando a indutância L aumenta, o que pode ser verificado pela equação 3.1.

A viabilidade do uso de um cristal de quartzo como sensor de massa foi explorado por *Sauerbrey* [17].

3.1.2 A Equação de *Sauerbrey*

A equação 3.2, publicado em um artigo de 1959 por *Sauerbrey*, mostra uma relação linear entre o desvio na freqüência de ressonância de uma microbalança de quartzo e sua variação de massa [17].

$$\Delta f_m = f_m - f_c = - \left(\frac{2 \cdot f_c^2}{A \cdot \sqrt{\mu_c \cdot \rho_c}} \right) \cdot \Delta m = -K \cdot (\Delta m/A) \quad (3.2)$$

Na equação 3.2, Δf_m [Hz] é o desvio de frequência ocorrido na microbalança devido à alteração em f_m [Hz], f_m simboliza a alteração que ocorre na frequência de ressonância do cristal quando ocorre variação de massa Δm [g] em sua superfície, A [cm²] é a área da face do cristal onde é feita a deposição dos filmes finos, μ_c [g/cm s²] e ρ_c [g/cm³] são, respectivamente, o módulo de cisalhamento e a densidade do cristal de quartzo e f_c é a frequência de ressonância do cristal. A sensibilidade da microbalança de quartzo é indicada pela constante K [g/cm² Hz].

O sinal negativo nos dois últimos termos da equação 3.2 indica que um aumento de massa provoca um decremento em f_m . Conseqüentemente, o valor do desvio da frequência de ressonância Δf_m torna-se mais negativo, uma vez que f_c é uma constante.

Para empregar a equação 3.2 em medidas de massa, deve-se levar em consideração alguns fatores [18]:

- Os filmes finos devem estar homogeneamente distribuídos e rigidamente ligados a superfície ativa do cristal.
- As variações de frequência devem ser menores que 2% da frequência de ressonância do cristal. Isto equivale a dizer que o depósito de filmes finos sobre a face do cristal não devem provocar desvios de frequências maiores que o limite de 2%, pois deste modo as propriedades mecânicas dos depósitos começam a influenciar na relação da variação de frequência com variação de massa.

Para o caso de um cristal de quartzo com o corte AT, temos que [2]:

$$\rho_c = 2,648 \text{ g/cm}^3$$

$$\mu_c = 2,947 \cdot 10^{11} \text{ g/cm} \cdot \text{s}^2$$

Substituindo estes valores em 3.2, chega-se em:

$$\Delta f_m = -2,26 \cdot 10^{-6} \cdot f_c^2 \cdot (\Delta m/A) \quad (3.3)$$

A sensibilidade teórica para a detecção de massa da microbalança de quartzo depende da frequência de ressonância do cristal, sendo maior para frequências maiores. Por exemplo, uma sensibilidade típica para um cristal de 5 MHz é aproximadamente $K = 56; 5 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ Hz}$. Isto significa que se for observado um deslocamento de $\Delta f_m = 1 \text{ Hz}$, houve a alteração de aproximadamente $17; 7 \text{ ng}/\text{cm}^2$. Para um cristal de 6 MHz, esta sensibilidade é aumentada para $K = 81; 3 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ Hz}$. Para o mesmo desvio de frequência citado anteriormente, houve a alteração de aproximadamente $12; 29 \text{ ng}/\text{cm}^2$.

A faixa de operação dos cristais utilizados nas microbalanças de quartzo está entre 5 MHz e 10 MHz, em razão do compromisso entre a facilidade de manuseio e a sensibilidade da microbalança de quartzo. Sensibilidades maiores são atingidas com o uso de cristais de quartzo com uma frequência de ressonância maior. No entanto, a espessura das lâminas dos cristais tornam-se mais finas e delicadas para cristais cujas frequências são maiores que 10 MHz, o que dificulta o processo de deposição dos filmes finos e o seu manuseio devido a fragilidade de suas lâminas [18].

A sensibilidade teórica das microbalanças de quartzo, obtida através da equação 3.2, podem ser empregadas corretamente para medidas de massas, quando as variações em suas frequências são causadas somente pelo fator massa. Porém, outros fatores, além da massa, também contribuem na variação da sua frequência. Estes fatores são discutidos na próxima seção.

3.1.3 Fatores que Afetam a Freqüência de Ressonância da Microbalança de Quartzo

O desvio na freqüência de ressonância que ocorre em uma microbalança de quartzo não tem origem somente na variação de massa ($4f_m$). Diversos outros fatores também contribuem para que ocorra um desvio de freqüência [19]:

1. Δf_T : Os valores dos elementos do circuito elétrico equivalente *RLC* (figura 3.2) do cristal dependem da temperatura. Deste modo, a freqüência de ressonância do cristal sofrerá alterações devido a variações de temperatura, observado pela seguinte relação [19]:

$$\frac{\Delta f_T}{f_c} = \beta(T) \quad (3.4)$$

Na equação 3.4, Δf_T [Hz] é a variação na freqüência de ressonância do cristal devido a variações de temperatura e $\beta(T)$ é uma função não linear da temperatura e depende do tipo de corte do cristal. Curvas típicas da estabilidade térmica de alguns tipos de cortes de cristais estão ilustrados na figura 3.3 [3].

O desvio na freqüência de ressonância de um cristal de quartzo com corte AT na faixa de temperatura de 20°C a 40°C é normalmente negligenciável. Fora deste intervalo, a variação na freqüência de ressonância acentua-se e deve ser considerada [19].

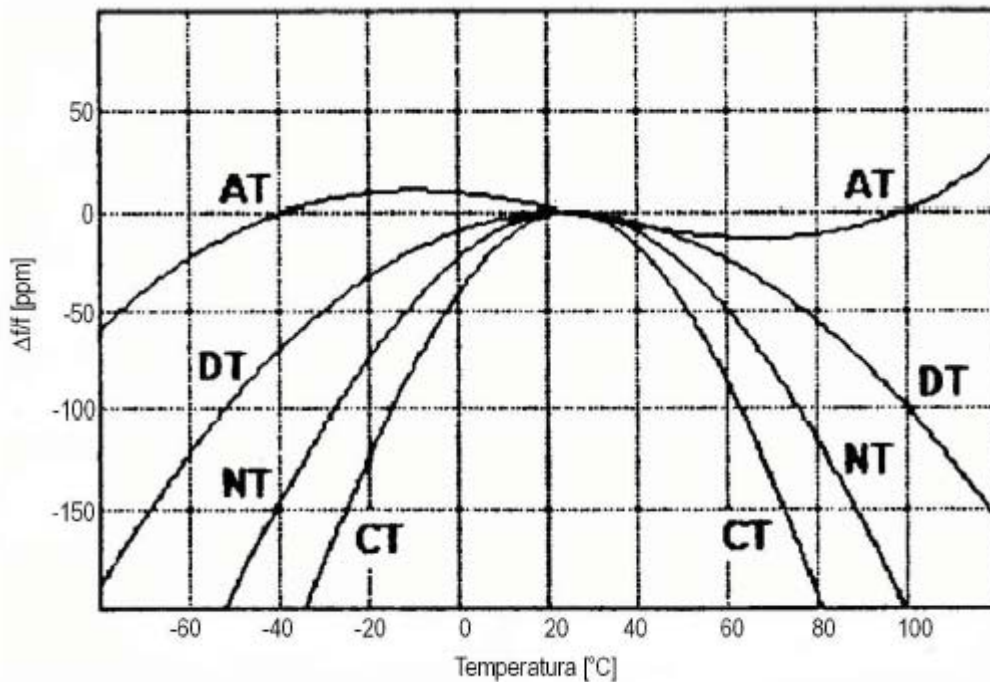


Figura 3.3 - Curvas de estabilidade de temperatura do cristal de quartzo de alguns tipos de corte [3]

2. Δf_p : Desvios de frequência nos cristais também são causados quando estes são submetidos à variações de pressão [19]:

$$\Delta f_p = \gamma \cdot f_c \cdot P \quad (3.5)$$

Na equação 3.5, Δf_p [Hz] é a variação na frequência de ressonância do cristal devido à variação na pressão P [Pa] e γ é uma constante. Note que a relação entre Δf_p e P é linear.

3. Δf_l : A influência da densidade e da viscosidade de certos tipos de líquidos na frequência de ressonância de um cristal de quartzo foram estudados por *Kanazawa* e *Gordon*. O resultado deste estudo permitiu obter a seguinte relação [19]:

$$\Delta f_l = -c \cdot n \cdot f_c^{3/2} \cdot \sqrt{\rho_l \cdot \eta_l} \quad (3.6)$$

Na equação 3.6, Δf_i [Hz] é a variação da frequência de ressonância do cristal devido as propriedades do líquido, n é o número de faces do cristal imersas no líquido, c é um coeficiente dado por $\sqrt{\pi \cdot \mu_c \cdot \rho_c}$, ρ_l [g/cm^3] e η_l [$g/cm \cdot s$] são, respectivamente, a viscosidade e a densidade do líquido.

A partir deste estudo, uma série de trabalhos foram publicados mostrando a utilidade dos cristais na detecção e reconhecimento de diversos tipos de líquidos [20, 21, 22, 23, 24].

Deste modo, o desvio de frequência total Δf_{total} [Hz] da microbalança de quartzo fica melhor caracterizado como sendo a soma dos desvios causados pelos fatores anteriormente apresentados:

$$\Delta f_{total} = \Delta f_m + \Delta f_l + \Delta f_T + \Delta f_p \quad (3.7)$$

Portanto, ao utilizar uma microbalança de quartzo como sensor de massa, deve-se ter em mente que variações na viscosidade e densidade de certos líquidos, na temperatura, nas tensões mecânicas, produzem variações na sua frequência fundamental [18]. Para experimentos onde é necessário observar variações na frequência de ressonância menor que 5Hz, é absolutamente necessário controlar a temperatura na câmara de ensaios [18]. Somente quando todas estas condições são bem estabelecidas é que as variações de frequência podem ser relacionadas as variações de massa. Neste caso, podemos utilizar as microbalanças de quartzo em sistemas para detecção e classificação de gases, vapores e aromas.

3.2 SISTEMAS UTILIZANDO MICROBALANÇAS DE QUARTZO PARA RECONHECIMENTO DE GASES

Uma grande variedade de gases e vapores precisam ser analisados em diversas aplicações, como controle de qualidade em indústrias de alimentos e bebidas, monitoramento ambiental e diagnósticos médicos. Por exemplo, em relação ao monitoramento ambiental, existe a necessidade de analisar misturas de combustíveis e detectar gases tóxicos e poluentes. Os diagnósticos médicos podem ser facilitados, uma vez que os odores da respiração representam sintomas de doenças como diabete, câncer de pulmão, problemas renais e até cardiovasculares. Já na indústria de alimentos, é possível monitorar a qualidade de alimentos e bebidas através da análise de seus odores e aromas [25].

Sendo assim, torna-se necessário um sistema capaz de detectar e classificar odores, vapores e gases automaticamente. Este sistema é um equipamento eletrônico formado por um arranjo de sensores acoplados a um sistema de aquisição de dados e a um sistema de reconhecimento de padrões. Neste trabalho, voltamos a nossa atenção para o sistema em que o arranjo sensor é formado por um conjunto de microbalanças de quartzo. Cada amostra apresentada ao sistema sensor produz uma resposta característica. Os sinais dos sensores são coletados por um sistema de aquisição de dados. Um sistema de extração de atributos extrai os atributos dos sinais das microbalanças e apresenta ao sistema de reconhecimento de padrões, que realiza o reconhecimento dos padrões destas amostras [26, 27, 28]. A estrutura genérica de um sistema para detecção e classificação de odores, vapores e gases é ilustrada na figura 3.4. Nas seções seguintes discute-se cada um dos blocos da figura 3.4.

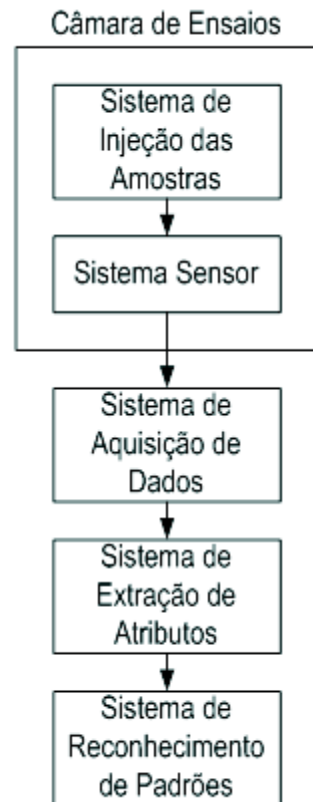


Figura 3.4 -Sistema genérico para detecção e classificação de gases, vapores, odores e aromas

3.2.1 Sistema de Injeção das Amostras

As amostras são inseridas dentro da câmara de ensaios para a sua detecção através do sistema sensor. A forma de injeção das amostras pode ser feita por dois procedimentos: por fluxo de massa [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38] ou utilizando uma microseringa [39, 6, 4, 40, 41, 42, 43, 3].

O fluxo por massa é realizado através de fluxômetros, sendo necessário a monitoração e o controle da vazão do gás no interior da câmara de ensaios.

O método mais simples de injeção das amostras é através de uma microseringa graduada. Neste caso, a amostra é inserida manualmente no interior

da câmara de ensaios. Uma aplicação deste método pode ser visto no exemplo a seguir, que retrata um sistema utilizando uma microbalança de quartzo para identificação de bebidas alcoólicas. As amostras de bebidas alcoólicas foram inseridas no interior da câmara de ensaios utilizando uma microseringa. Uma quantidade de $30 \mu\text{l}$ foi depositada sobre um recipiente mantido a 50°C , para uma rápida evaporação. A dispersão deste vapor torna-se mais homogênea com o uso de um ventilador. O diagrama esquemático deste sistema pode ser visto na figura 3.5 [4, 40].

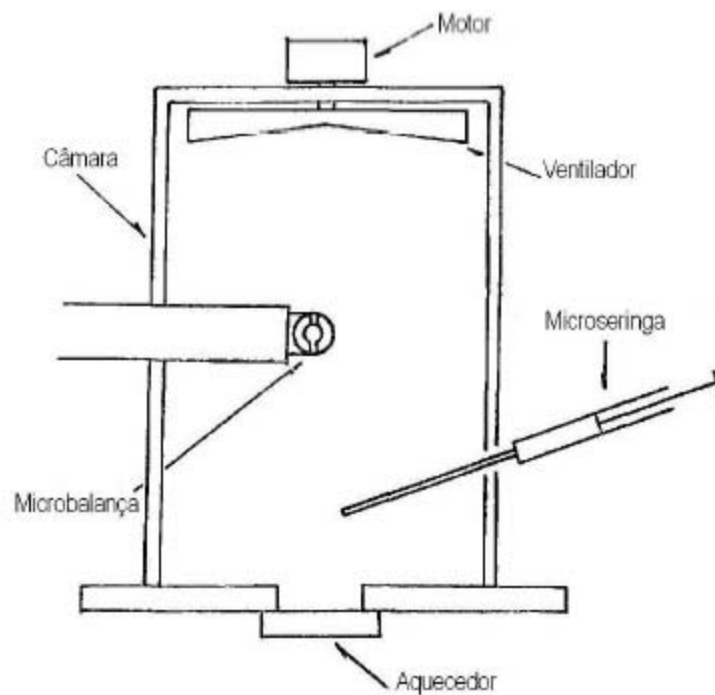


Figura 3.5 -O sistema de injeção das amostras utilizando uma microseringa [4]

Neste trabalho o sistema de injeção das amostras foi realizado utilizando uma microseringa.

3.2.2 Sistema Sensor

O sistema sensor pode ser formado por uma única microbalança de quartzo [31, 32, 39, 6, 4, 40, 41, 42, 43, 3] ou por um conjunto delas [29, 30, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Na maioria das vezes é utilizado um conjunto de microbalanças de quartzo pois estamos interessados em reconhecer uma ampla faixa de compostos e aumentar a seletividade do sistema. Nestes casos, cada microbalança de quartzo é dotada de uma seletividade para determinados grupos de substâncias de interesse.

Para minimizar o efeito da temperatura nas microbalanças de quartzo é muito comum utilizar no sistema sensor um cristal de referência. O cristal de referência é semelhante ao cristal utilizado nas microbalanças de quartzo mas não possui a membrana seletiva, não entrando em contato com a amostra e por isso geralmente se encontra encapsulado. O cristal de referência não altera a sua frequência de ressonância, pela adsorção de massa, quando a amostra é injetada no sistema com os sensores. Como o cristal de referência e as microbalanças estão nas mesmas condições de temperatura, ambos irão sofrer o mesmo desvio na frequência fundamental devido ao fator temperatura. Desta forma, o efeito da temperatura é minimizada pela subtração do sinal da microbalança de quartzo e do sinal de referência, realizada por meio de um circuito misturador [3, 44, 45, 46].

Neste trabalho, o sistema sensor foi composto por um conjunto de microbalanças de quartzo, um cristal de referência e um circuito misturador.

3.2.3 Sistema de Aquisição de Dados

O processo de coleta de dados é realizado ao longo do tempo através da leitura da diferença da frequência entre as microbalanças de quartzo e o cristal de referência. Na maioria das vezes, o sinal dos sensores é medido com freqüencímetros digitais com interface a um computador.

A utilização de sistemas microcontrolados também é uma outra alternativa mais barata e compacta. Porém, é menos utilizada, pois a sua implementação não é tão direta quanto os freqüencímetros, sendo necessários conhecimentos sobre a arquitetura de microcontroladores e linguagens de programação [47, 48, 49, 50]. Além disso, a precisão, a exatidão e a estabilidade ao longo do tempo dos freqüencímetros são normalmente maiores.

Neste trabalho, o sistema de aquisição de dados foi implementado com um microcontrolador da família 8051. As medidas da diferença de frequência entre as microbalanças e o cristal de referência foram enviadas a um computador por meio de uma porta serial (interface RS – 232).

3.2.4 Sistema de Extração de Atributos

Como os sinais provenientes das microbalanças de quartzo são compostas de muitos dados, uma etapa de extração de atributos é necessário antes de sua apresentação ao sistema de reconhecimento de padrões. A etapa de extração de atributos é um processo pelo qual um pequeno número de dados são

extraídos da resposta das microbalanças de quartzo, de modo a conter o máximo de informação para a etapa de reconhecimento de padrões.

Na próxima seção serão discutidos os atributos que normalmente são extraídos das respostas transiente e, ou, estacionárias das microbalanças de quartzo.

3.2.4.1 Atributos baseado nas respostas transientes e estacionárias das microbalanças de quartzo

Os sinais idealizados das microbalanças de quartzo possuem basicamente duas formas, tendo como diferenciais o tempo de duração do estímulo presente (sendo estímulo definido como o tempo em que a microbalança fica exposta a um determinado tipo de gás ou vapor). Quando a duração do estímulo é longa suficiente para que o sensor atinja seu regime estacionário (tipicamente da ordem de minutos), ou seja, o gás é mantido no interior da câmara de ensaios por um longo período de tempo, um sinal do tipo estacionário, cujo formato idealizado (módulo Δf_m) é mostrado na figura 3.6(b), é obtido. Porém, quando a duração do estímulo é de curta duração (tipicamente 20 – 30 s), ou seja, o gás é inserido no interior da câmara de ensaios e logo em seguida é feita a sua retirada, um sinal do tipo transiente, cujo formato idealizado (módulo Δf_m) é mostrado na figura 3.6(a), é obtido [5].

Note que ambas as respostas idealizadas das microbalanças de quartzo apresentadas nas figuras 3.6(a) e 3.6(b) possuem três fases. Na primeira fase nenhum estímulo (vapor ou gás) é apresentado a microbalança. Deste modo,

não existe um aumento de massa em sua superfície e portanto não existe alteração em sua resposta (variação em sua frequência). Na segunda fase (adsorção) o estímulo é apresentado a microbalança. Isto causa um aumento de massa na superfície do cristal, através do processo de adsorção, havendo portanto um decremento de Δf_m (lembre-se que os gráficos estão representados pelo módulo de Δf_m). Na terceira fase (desorção) a concentração do gás começa a ficar menor, seja pelo processo natural da evaporação do gás ou vapor ou pela ausência do estímulo, havendo uma diminuição de massa no cristal, através do processo de desorção, e conseqüentemente um incremento de Δf_m . Somente quando não houver mais nenhum estímulo e quando toda a superfície do cristal estiver livre do gás ou vapor é que a microbalança volta a sua primeira fase. Caso a concentração do gás permanecer constante, a microbalança irá atingir o seu ponto máximo de adsorção (Δf_{maxi}), permanecendo neste ponto de máximo ao longo (taxa de adsorção e desorção na microbalança permanecem iguais - houve um equilíbrio nestas taxas) do tempo até que o equilíbrio seja quebrado pelo aumento ou diminuição da concentração do gás [5].

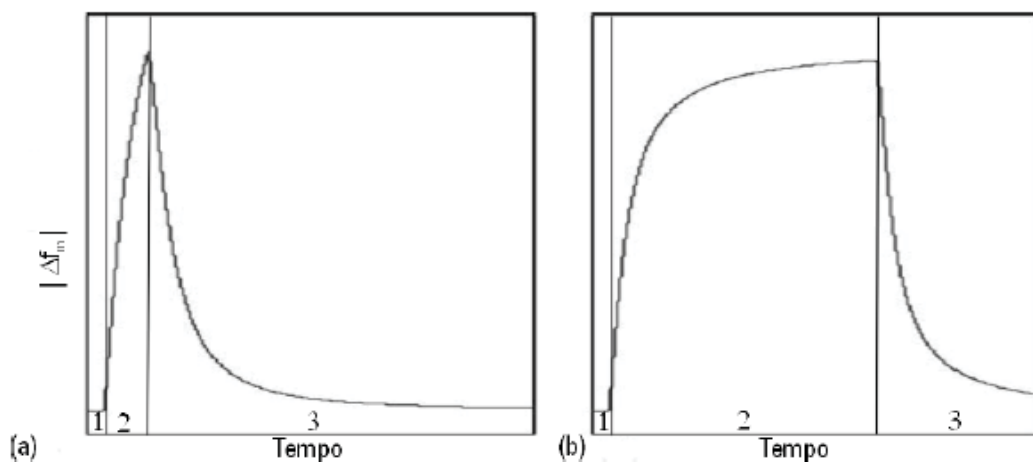


Figura 3.6 -Respostas típicas das microbalanças de quartzo: (a) Sinal transiente e (b) Sinal estacionário. Os gráficos estão divididos em 3 fases: (1) Ausência da amostra, (2) Injeção da amostra e sua posterior adsorção pela microbalança e (3) Desorção da amostra [5]

Seja $\Delta f_{m_i}(t)$ o sinal da i th microbalança de quartzo. Se o sinal é do tipo estacionário, o parâmetro a ser extraído é Δf_{maxi} , obtido da diferença entre o pico do sinal e a sua linha de base (ver figura 3.7) [5].

Para sinais com características transientes, as opções para a escolha destes parâmetros são maiores. O método mais popular da escolha do parâmetro é, novamente, a diferença entre o pico do sinal e sua linha de base, Δf_{maxi} (ver figura 3.8(a)). Outras opções envolvem o cálculo da área total A_i da fase transiente (veja figura 3.8(b)), a área A_{maxi} que envolve apenas a fase de adsorção da microbalança de quartzo (veja figura 3.8(c)) ou o tempo T_{maxi} que o sinal leva para atingir o seu pico (ver figura 3.8(d)). Em outros casos, mais do que um destes parâmetros podem ser usados, trabalhando-se com um número maior de dados (parâmetros) [5].

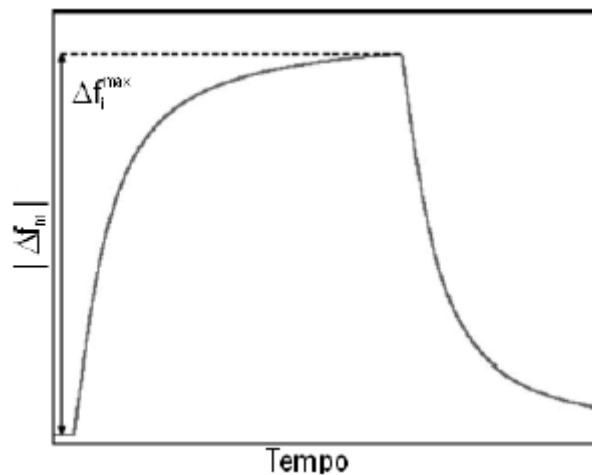


Figura 3.7 - Definição do parâmetro Δf_{maxi} extraído das respostas estacionárias das microbalanças [5]

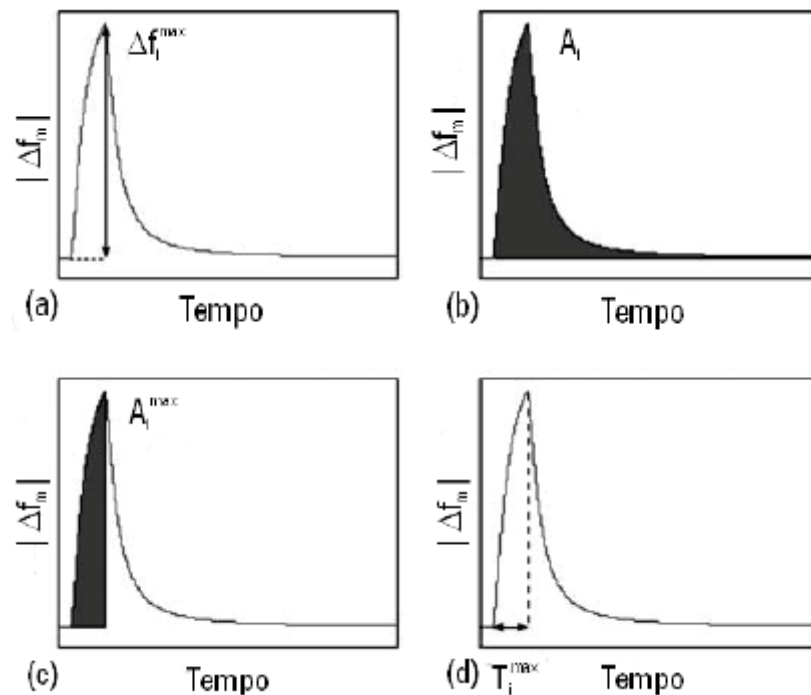


Figura 3.8 -Definição dos quatro parâmetros mais populares de extração dos sinais transientes das microbalanças: (a) Parâmetro Δf_{i}^{max} , (b) Parâmetro área total A_i , (c) Parâmetro área da fase de adsorção A_{i}^{max} e (d) Parâmetro T_{i}^{max} [5]

A grande vantagem destes dois métodos de extração é a sua simplicidade, sendo empregados na grande maioria dos sistemas [5].

Um exemplo de extração de atributos baseado nas curvas de resposta transientes das microbalanças pode ser visto a seguir. Trata-se de um sistema utilizado para detecção de bebidas alcoólicas (Vodka com 96% de etanol, Vodka com 50% de etanol, Conhaque com 40% de etanol, bebida japonesa *Shouchuu* com 25% de etanol e Saque com 15% de etanol) utilizando uma única microbalança de quartzo. Esta microbalança é formada por um cristal de quartzo de 9 MHz com corte AT. Um filme fino de $CH_3Si(OCH_3)_3$ foi depositado sobre a superfície deste cristal como elemento sensível ao etanol. O formato destas curvas, ilustradas na figura 3.9, mostraram uma forte dependência com a concentração de etanol presente nestas bebidas. Foi observado que o formato da curva na fase transiente da microbalança é diferente para cada tipo de bebida e que o parâmetro

T_{maxi} depende da concentração do etanol, sendo menor para quantidades maiores de etanol. Isto pode ser observado analisando os valores de T_{maxi} para a Vodka(96%) e para o Conhaque (40%). Baseado nestas observações, três parâmetros foram extraídos: T_{max} e os gradientes G_{t+2min} e G_{t-2min} , mostrados em detalhes na figura 3.10 [4, 40].

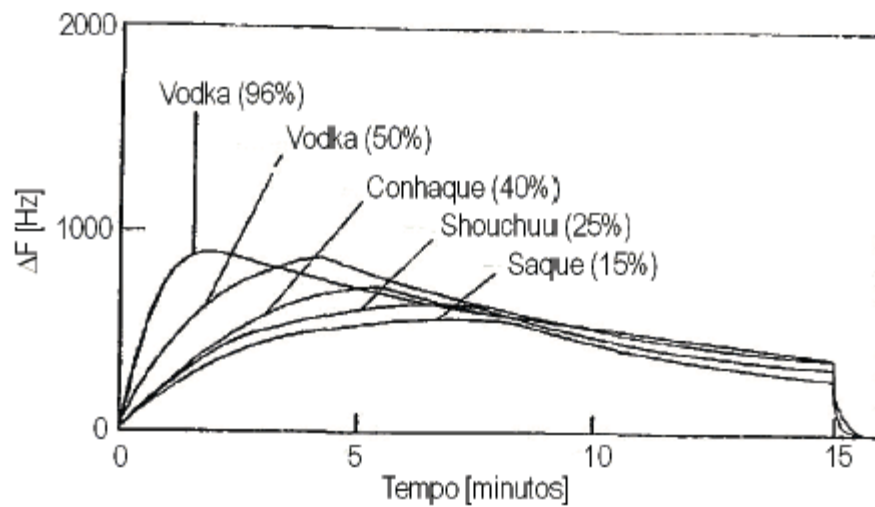


Figura 3.9 - Respostas transientes da microbalança de quartzo para as bebidas: Saque (15% de etanol), Shouchuu (25%), Conhaque (40%), Vodka(50%) e Vodka(96%) [4]

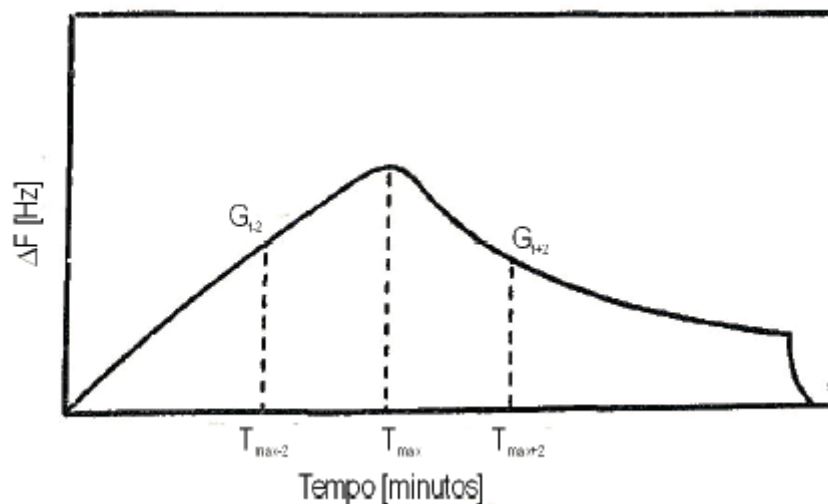


Figura 3.10 - Os três parâmetros extraídos das curvas de resposta transientes da microbalança de quartzo mostradas na figura 3.9 [4].

Um outro exemplo de aplicação da extração de atributos, baseado na análise da resposta transiente da microbalança de quartzo, foi utilizado em um sistema para identificação de tipos de vinhos (tinto, branco e rose). O sistema é formado por uma única microbalança de quartzo. Esta microbalança é formada por um cristal de quartzo de 5 MHz com corte AT. Uma fina membrana de resina de epóxi foi depositado sobre a sua superfície como elemento sensível aos vinhos. A extração de parâmetros foi baseada nas curvas de resposta transientes desta microbalança, ilustradas na figura 3.11. Foi observado que o formato e o patamar das curvas durante toda a fase transiente da microbalança era ligeiramente diferente para cada tipo de vinho. Baseado nestas observações, 09 parâmetros, ponderados pelo seu respectivo valor de pico F_{max} , foram extraídos:

- F_1/F_{max} , F_2/F_{max} , F_3/F_{max} , F_4/F_{max} , F_5/F_{max} , F_6/F_{max} , F_7/F_{max} , F_8/F_{max} e F_{14}/F_{max} .

o que pode ser visto em detalhe na figura 3.12; onde F_{max} é a máxima frequência e F_1 , F_2 , $F_3...F_8$ e F_{14} são as frequências nos instantes de tempo 1, 2, 3...8 e 14 minutos, respectivamente [6].

Quando o número de parâmetros extraídos destas respostas são muito altos e é desejado uma redução nestes parâmetros, a análise de componentes principais é um método muito utilizado.

3.2.4.2 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras originais em um sistema de coordenadas mais conveniente para a análise dos 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 são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez tem mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante [51, 52].

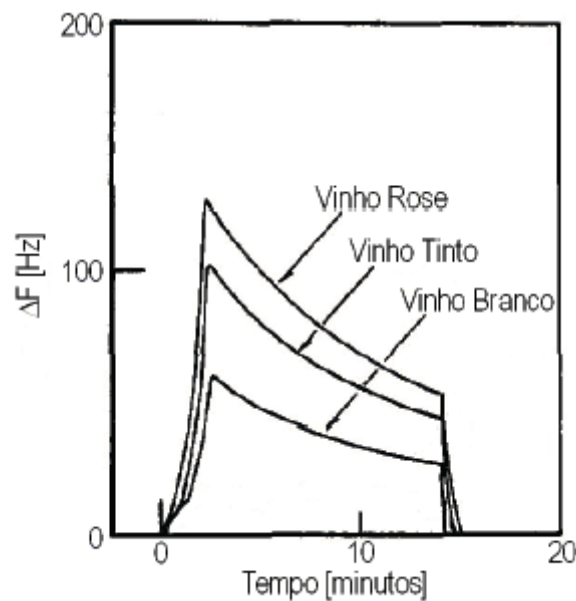


Figura 3.11 - Respostas transientes da microbalança de quartzo para os vinhos do tipo tinto, branco e rose [6]

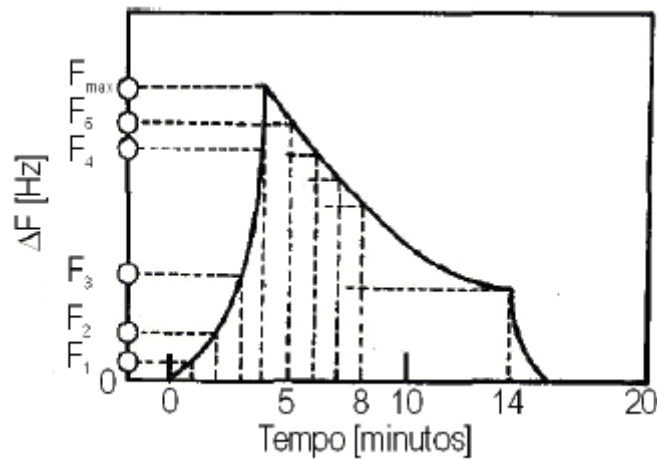


Figura 3.12 - Os nove parâmetros extraídos das curvas de resposta transientes da microbalança de quartzo mostradas na figura 3.11.

Este 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 comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação [51, 52]. Deste modo, a utilização da análise de componentes principais como um pré-processamento das entradas de uma rede neural artificial é um método muito utilizado pois permite uma redução na dimensionalidade do seu vetor de entrada.

O gráfico da componente principal 1 versus a componente principal 2 fornece uma janela privilegiada (estatisticamente) para observação dos pontos no espaço n -dimensional [52]. Na figura 3.13, é apresentado um exemplo das duas primeiras componentes principais de um experimento com uma microbalança de quartzo com corte AT de 9 *Mhz*, revestida por um filme de butil-propileno. Esta microbalança foi utilizada em um experimento para a identificação de seis tipos de gases (classes): acetona, clorifórmio, éter dietílico, octano, p-xileno e tolueno.

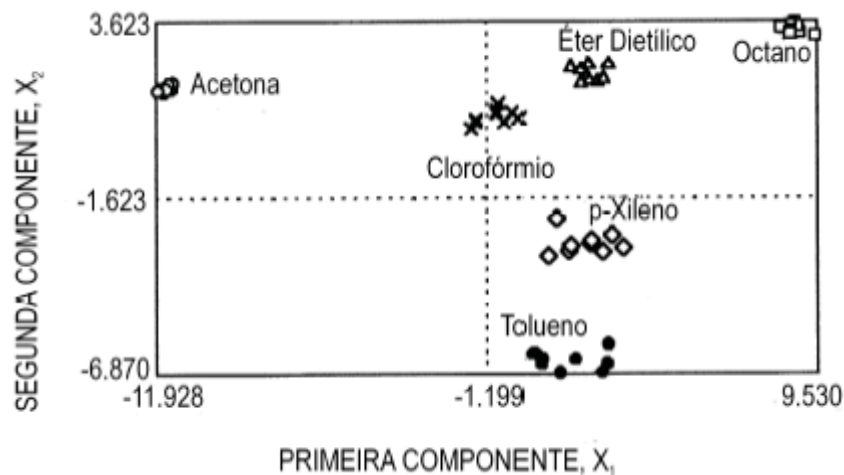


Figura 3.13 - Gráfico das duas primeiras componentes principais com parâmetros extraídos da resposta transiente de uma microbalança, recoberta com o filme de butil-propileno. O experimento foi repetido 10 vezes com seis tipos diferentes de gases [7]

Como parâmetros na análise de componentes principais, foram utilizados os valores da variação de frequência Δf da sua curva transiente da microbalança, tomados a cada 1 s. A aquisição dos dados do experimento foi realizado em 2 minutos, sendo 120 o número de parâmetros. Para verificar a repetibilidade das respostas, a microbalança foi exposta a cada tipo de gás por 10 vezes. Neste caso, o gráfico das duas primeiras componentes principais, mostrado na figura 3.13, permite visualizar a separabilidade entre estas classes, pois os parâmetros foram reduzidos para somente duas dimensões. É possível verificar, através do gráfico 3.13, que o filme depositado sobre a microbalança apresenta uma excelente seletividade (cada classe está bem separada uma da outra) e repetibilidade (observe o agrupamento de cada classe nas 10 medidas efetuadas) para estes seis tipos de gases.

3.2.5 Sistema de Reconhecimento de Padrões

O reconhecimento de padrões é formalmente definido como o processo pelo qual um padrão sinal recebido é atribuído a uma ou mais classes dentre um número predeterminado de classes (categorias).

Para reconhecer os padrões gerados pelos sensores quando em contato com os gases, têm sido amplamente utilizado as redes neurais artificiais, pois possuem uma grande habilidade em aprender relações entre entradas e saídas complexas e não lineares provenientes de sensores.

Os humanos realizam o reconhecimento de padrões através de um processo de aprendizagem (treinamento); e assim acontece com as redes neurais. O treinamento da rede neural pode ser do tipo:

- Supervisionado.
- Não supervisionado.

No treinamento supervisionado, são apresentados sucessivamente à rede um par de vetores composto do vetor de entrada e do vetor alvo que se deseja como saída. O vetor de entrada é aplicado a rede, a saída é calculada e comparada com o correspondente vetor alvo. O erro encontrado é então realimentado através da rede e os pesos sinápticos são automaticamente atualizados de acordo com uma regra de um algoritmo de treinamento.

O treinamento é repetido até que o erro tenha alcançado níveis bem baixos [53]. O treinamento não supervisionado, por sua vez, não necessita do vetor alvo para as saídas e, obviamente, não faz comparações para determinar a resposta

ideal. O conjunto de treinamento modifica os pesos sinápticos da rede neural de forma a produzir saídas que sejam consistentes com o padrão de saída [53].

Existem uma infinidade de algoritmos de treinamento supervisionado ou não supervisionado. O mais difundido é o algoritmo de treinamento supervisionado denominado retropropagação (*back-propagation*), utilizado para modelos de rede do tipo perceptron de múltiplas camadas.

3.2.5.1 As redes neurais artificiais

Existem várias famílias de redes neurais artificiais, como as [51]:

- Redes Perceptron de Camada Única.
- Redes Perceptron de Múltiplas Camadas.
- Redes de Funções de Bases Radiais.
- Redes dos Mapas Auto-Organizáveis.
- Redes de *Kohonen*.

Atualmente, 80% das redes implementadas são do tipo perceptron de múltiplas camadas. Estas redes são formadas por neurônios artificiais, que é de certa forma baseado no funcionamento de um neurônio biológico. A figura 3.14 ilustra o modelo não-linear de um neurônio [51].

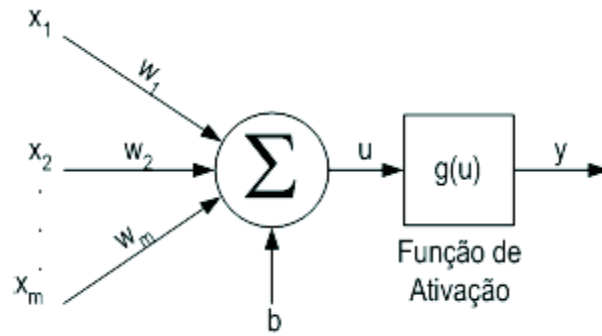


Figura 3.14 - Modelo não-linear de um neurônio artificial.

Na figura 3.14, cada neurônio tem m entradas e cada uma delas está associada com um peso sináptico, denominado w_i ($i = 1, 2, \dots, m$). Os pesos são, então, multiplicados pelo vetor de entradas e somados ao valor de polarização b de cada neurônio. Esta operação de produto e soma combinados é levada até uma função de ativação. A equação 3.8, inspirada na figura 3.14, descreve o comportamento matemático de cada neurônio [51]:

$$y = g \left(\sum_{i=1}^m w_i \cdot x_i + b \right) = g(u) \quad (3.8)$$

Na equação 3.8, w_i ($1, 2, \dots, m$) é o peso sináptico ajustável para cada uma das m entradas x_i e b é o valor de polarização. A função de ativação, especificada por g , funciona como um limitante na amplitude de saída do neurônio. As funções de ativação mais utilizadas são [51]:

1. Função Degrau Unitário:

$$g(u) = \begin{cases} 1 & \text{se } u \geq 0 \\ 0 & \text{se } u < 0 \end{cases} \quad (3.9)$$

2. Função Sigmóide: Esta função é a mais utilizada na construção das redes neurais. O formato do seu gráfico tem a forma de s:

$$g(u) = \frac{1}{1 + e^{-a \cdot u}} \quad (3.10)$$

onde a é o parâmetro da inclinação da função sigmóide. Os valores da função sigmóide possui valores contínuos no intervalo $[0; 1]$.

3. Função Tangente Hiperbólica: Algumas vezes é desejável que a função sigmóide, citada anteriormente, se estenda ao intervalo $[-1; 1]$. Neste caso, pode-se utilizar a função de ativação do tipo tangente hiperbólica, definida por:

$$g(u) = \tanh(u) = \frac{1 - e^{-u}}{1 + e^{-u}} \quad (3.11)$$

Neste caso, a função $g(u)$ possui valores contínuos no intervalo $[-1, 1]$.

A figura 3.15 mostra as funções de ativação mencionados anteriormente.

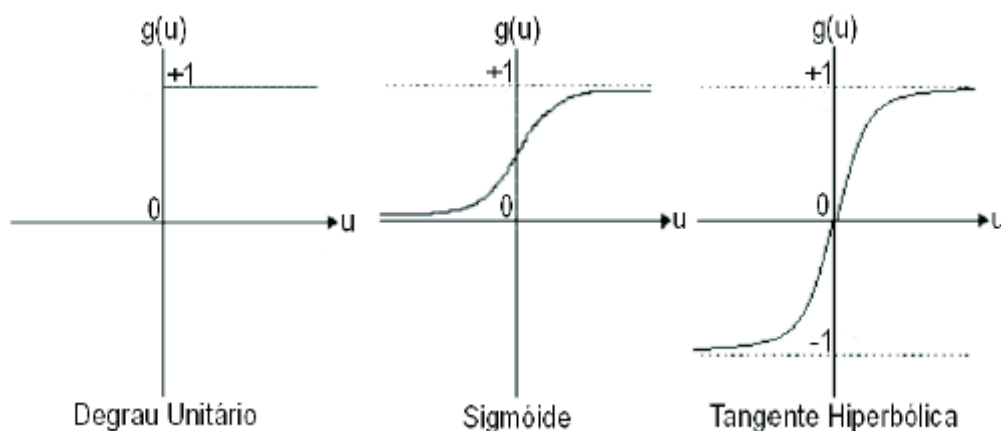


Figura 3.15 - Ilustração das principais funções de ativação utilizadas em redes neurais artificiais

Uma rede neural constituída de um único neurônio (rede perceptron de camada única), como apresentado na figura 3.14, é limitada a realizar a classificação de padrões com apenas duas classes, uma vez que possui uma única saída. Expandindo a camada de saída do perceptron para incluir mais de um neurônio, podemos correspondentemente realizar a classificação com mais de duas classes através das redes perceptron de múltiplas camadas [51].

3.2.5.2 As redes perceptron de múltiplas camadas

A estrutura de uma rede perceptron de múltiplas camadas é constituída basicamente por três partes:

- Camada de entrada: responsável pelo recebimento de informações e onde os padrões são inicialmente apresentados à rede.
- Camadas intermediárias ou ocultas: responsáveis pela extração de características do processo ao qual se está inferindo. Quase todo o processamento da rede é realizado nestas camadas.
- Camada de saída: responsável pela apresentação do resultado alcançado.

A figura 3.16 apresenta o modelo de uma rede perceptron de múltiplas camadas com $n_1 = 03$ neurônios de entrada, $n_2 = 03$ neurônios na camada intermediária e $n_3 = 02$ neurônios na camada de saída.

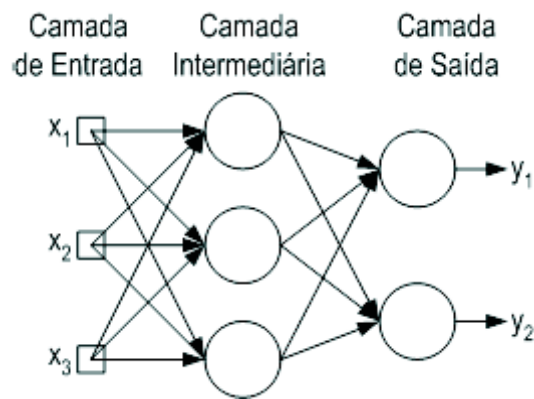


Figura 3.16 - Uma arquitetura do tipo perceptron de múltiplas camadas contendo apenas uma única camada intermediária

O número de entradas n_1 é sempre igual ao número de coordenadas do vetor padrão de entrada x e o número de neurônios na camada de saída n_3 depende do número de classes e da forma utilizada para codificá-las. O número de camadas ocultas e o número de neurônios em cada uma das camadas ocultas são determinados por experimentação.

Estas redes tem sido aplicadas com sucesso para resolver problemas difíceis, através do seu treinamento de forma supervisionada com um algoritmo muito popular, conhecido como algoritmo de retropropagação (*back-propagation*), motivo este que levou a adotá-lo neste presente trabalho. Na seção seguinte será apresentado com detalhes o roteiro do algoritmo de treinamento por retropropagação.

3.2.5.3 O algoritmo de retropropagação

O processo de treinamento da rede neural pelo algoritmo de retropropagação consiste de sucessivas apresentações de dados de entrada-saída desejada e o ajuste dos pesos sinápticos até que um critério de parada seja atingido.

O treinamento consiste de dois passos distintos de computação. O primeiro passo é conhecido como passo para frente, ou propagação, e o segundo como passo para trás, ou retropropagação. Na fase de propagação, o estímulo (padrão) é apresentado na rede, cujas informações fluem através das camadas, até alcançar a camada de saída, sem que haja alteração dos pesos sinápticos. Então, o erro é calculado na saída e propagado no sentido da camada de entrada, com a atualização dos pesos sinápticos da rede, através da fase de retropropagação [51].

A seguir será ilustrado o algoritmo de retropropagação padrão para uma rede perceptron multicamada, sendo necessário antes definir algumas notações que serão usadas [51].

- Os índices i, j, k referem-se aos neurônios diferentes na rede; com os sinais se propagando através da rede da esquerda para a direita, o neurônio j encontra-se em uma camada à direita do neurônio i , e o neurônio k encontra-se em uma camada à direita do neurônio j , quando o neurônio j é uma unidade oculta.
- O símbolo $e_j(n)$ refere-se ao sinal de erro na saída do neurônio j na iteração n , considerando que o neurônio j é um nó de saída.
- O símbolo $d_j(n)$ refere-se à resposta desejada para o neurônio j e é usado para calcular $e_j(n)$.
- O símbolo $y_j(n)$ refere-se ao sinal que aparece na saída do neurônio j , na iteração n .
- O símbolo $\xi(n)$ refere-se à soma instantânea dos erros quadráticos na iteração n :

$$\xi(n) = \frac{1}{2} \sum_{j \in C} e_j^2(n) = \frac{1}{2} \sum_{j \in C} (d_j(n) - y_j(n))^2 \quad (3.12)$$

onde C inclui todos os neurônios da camada de saída da rede.

- A média de $\xi(n)$ sobre todos os valores (i.e, o conjunto inteiro de treinamento) produz o erro quadrático médio ξ_{med} :

$$\xi_{med} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \xi(n) \quad (3.13)$$

onde N representa o número total de padrões contidos no conjunto de treinamento.

- O símbolo $w_{ji}(n)$ representa o peso sináptico conectando a saída do neurônio i à entrada do neurônio j , na iteração n . A correção aplicada a este peso na iteração n é representada por $\Delta w_{ji}(n)$.
- O campo local induzido do neurônio j na iteração n é representado por $u_j(n)$; constitui o sinal aplicado à função de ativação associada com o neurônio j .
- A função de ativação associada ao neurônio j é representada por $g_j(u_j(n))$.
- O valor de polarização aplicado ao neurônio j é representado por b_j ; o seu efeito é apresentado por uma sinapse de peso $w_{j0} = b_j$ conectada a uma entrada fixa igual a +1.
- O i -ésimo elemento do vetor (padrão) de entrada é representado por $x_i(n)$.
- O k -ésimo elemento do vetor (padrão) de saída global é representado por $o_k(n)$.
- O parâmetro da taxa de aprendizagem é representado por η e a taxa de momento por α .

- O símbolo $m_{(l)}$ representa o tamanho (i.e, o número de neurônios) da camada l do perceptron multicamadas: $l = 1, \dots, L$, onde L é a profundidade da rede. Assim, m_0 representa o tamanho da camada de entrada, m_1 representa o tamanho da primeira camada oculta e m_L representa o tamanho da camada de saída. A notação $m_L = M$ também é usada.

O algoritmo circula através da amostra de treinamento $[x(n); d(n)]_{Nn=1}$, como segue [51]:

1. Inicialização aleatória dos pesos sinápticos e dos valores de polarização com valores dentro de um determinado intervalo (entre -1 e $+1$).
2. Apresentação dos exemplos de treinamento: Apresente uma época³ de exemplos de treinamento $[(x(n); d(n))]$ a rede e realize a seqüência de computação para frente e para trás descritas nos pontos 3 e 4, respectivamente.
3. Computação para frente (propagação): Calcule os campos locais induzidos, as saídas dos neurônios e o erro gerado, prosseguindo para frente através da rede, camada por camada.

O campo local induzido $u_{(l)j}$ para o neurônio j na camada l é:

$$u_j^{(l)}(n) = \sum_{i=0}^{m_{(l-1)}} w_{ji}^{(l)}(n) \cdot y_i^{(l-1)}(n) \quad (3.14)$$

onde $y_i^{(l-1)}(n)$ é o sinal de saída do neurônio i na camada anterior $l - 1$, na iteração n , e $w_{ji}^{(l)}(n)$ é o peso sináptico do neurônio j da camada l , que é alimentado pelo neurônio i da camada $l-1$. Para $i = 0$, temos $y_0^{(l-1)}(n) = +1$ e $w_{j0}^{(l)}(n) = b_{j0}^{(l)}(n)$, que é o valor de polarização aplicado ao neurônio j na camada l .

³ Uma época de treinamento ocorre quando todas as amostras de treinamento são apresentados a rede.

O sinal de saída do neurônio j na camada l é:

$$y_j^{(l)} = g_j(u_j(n)) \quad (3.15)$$

Se o neurônio j está na primeira camada (i.e., $l = 1$), faça:

$$y_i^{(0)} = x_i(n) \quad (3.16)$$

onde $x_i(n)$ é o i -ésimo elemento de entrada $x(n)$. Se o neurônio j está na camada de saída (i.e., $l = L$), faça:

$$y_j^{(L)} = o_j(n) \quad (3.17)$$

Calcule o sinal de erro:

$$e_j(n) = d_j(n) - o_j(n) \quad (3.18)$$

onde $d_j(n)$ é o j -ésimo elemento da resposta desejada $d(n)$.

4. Computação para trás (retropropagação): Calcule os δ s (i.e., gradientes locais) da rede, definidos por:

- Para o neurônio j da camada de saída L :

$$\delta_j^{(l)}(n) = e_j^{(L)}(n) \cdot g'_j(u_j^{(L)}(n)) \quad (3.19)$$

- Para o neurônio j na camada oculta l :

$$\delta_j^{(l)}(n) = g'_j(u_j^{(l)}(n)) \cdot \sum_k \delta_k^{(l+1)}(n) \cdot w_{kj}^{(l+1)}(n) \quad (3.20)$$

onde o apóstrofo $g'_j(\cdot)$ representa a diferenciação em relação ao argumento e o valor de $\pm\delta_k(n)$ é dada pela equação 3.19, com o índice j substituído

por k . Ajuste os pesos sinápticos da rede na camada l de acordo com a regra delta generalizada:

$$w_{ji}^{(l)}(n+1) = w_{ji}^{(l)}(n) + \alpha \cdot [w_{ji}^{(l)}(n-1)] + \eta \cdot \delta_j^{(l)}(n) \cdot y_i^{(l-1)}(n) \quad (3.21)$$

A incorporação do momento no algoritmo de retropropagação representa uma modificação pequena na atualização dos pesos, contudo ela pode ter alguns efeitos benéficos sobre o comportamento de aprendizagem do algoritmo. O termo do momento pode também ter o benefício de evitar que o processo de aprendizagem termine em um mínimo local raso na superfície de erro; uma vez que o algoritmo retropropagação implementa a técnica do gradiente descendente sobre uma superfície de erro formada pelo quadrado da diferença entre a saída desejada e a saída gerada pela rede (vide equação 3.20) [51].

5. Iteração: Itere as computações para frente e para trás dos pontos 3 e 4, apresentando novas épocas de exemplos de treinamento para a rede, até que seja satisfeito o critério de parada.

3.2.5.4 Critérios de parada

Os critérios utilizados para encerrar o ajuste dos pesos sinápticos durante a fase de treinamento da rede neural são apresentados a seguir [51]:

1. Critério 1: *Considera-se que o algoritmo de retropropagação tenha convergido quando a norma euclidiana do vetor gradiente alcançar um limiar suficientemente pequeno* [51].

Este critério está baseado no comportamento do vetor gradiente \pm descendente. O gradiente é um vetor que indica a direção que uma função cresce mais rapidamente, já o gradiente descendente é o gradiente com direção oposta e indica a direção que uma função diminui de forma mais rápida. O objetivo é, a cada iteração do algoritmo, ajustar os pesos sinápticos na direção que minimize o erro mais rapidamente. Para isto, deve-se calcular a derivada do erro em relação a cada peso e alterá-los na direção oposta à derivada (vide equações 3.19 e 3.20). Assim, ocorre um deslocamento do erro no espaço dos pesos sinápticos sempre em direção a um erro menor, até que ele atinja um mínimo global.

2. Critério 2: *Considera-se que o algoritmo de retropropagação tenha convergido quando a taxa absoluta da variação do erro médio quadrado por época for suficientemente pequena [51].*

Este critério está baseado na minimização da função erro médio quadrático, ilustrado na equação 3.13. Quando a variação da taxa de ξ_{med} for suficientemente pequena com o aumento do número de épocas, considera-se encerrado o treinamento.

3. Critério 3: *Considera-se que o algoritmo de retropropagação tenha convergido quando o treinamento alcançar um número determinado de épocas [51].*

Ao invés de encerrar o treinamento baseado na variação da taxa de ξ_{med} , podemos encerrá-lo quando o treinamento atingir um número pré-estabelecido de épocas.

O treinamento da rede neural pode ser encerrado utilizando um ou mais critérios em conjunto. Deste modo, o treinamento é encerrado quando um dos critérios ocorrer primeiro.

Neste trabalho, optou-se pelo uso do critério 3 pois o comportamento da rede neural, durante a fase de treinamento, mostrou que a variação de ξ_{med} era insignificante após um determinado número de épocas.

3.3 APLICAÇÕES DAS MICROBALANÇAS DE QUARTZO

Uma das primeiras aplicações das microbalanças de quartzo foi no controle de deposição de filmes finos em semicondutores [54]. Porém, o uso das microbalanças de quartzo associado a métodos de reconhecimento de padrões permitiram ampliar suas aplicações para diversas áreas, como na área médica, no monitoramento ambiental e no controle de qualidade de bebidas e alimentos e [31, 30, 33, 35, 55, 38, 56].

Na área de monitoramento ambiental, as microbalanças permitem identificar diversos tipos de gases tóxicos, como o tolueno [43], xileno [43], éter [43], clorofórmio [31], cianeto [32], fenol [57], monóxido de carbono [29] e dióxido de nitrogênio [29].

Na área médica é possível identificar vírus [58], bactérias [59], proteínas, ácidos nucleicos e pequenas moléculas encontradas em remédios, hormônios [60] e pesticidas [61]. Uma outra aplicação nesta área é no auxílio em diagnósticos médicos, pois componentes voláteis presentes na respiração dão indícios importantes a respeito das condições do metabolismo humano [62]. Nestes

casos, as microbalanças detectam as concentrações destes tipos de componentes presentes no hálito, como a acetona encontrada em pacientes diabéticos [63], derivados de alcano e benzeno encontrados em pacientes com tumores nos pulmões [62], a ditrimetilamina encontradas em pacientes com problemas renais (uremia) [64] e a fibrina, encontrada em pacientes com problemas cardiovasculares [47].

No controle da qualidade de alimentos é possível, através do odor, monitorar a deteriorização de alimentos como a laranja [65, 66], maçã [65, 66] e o tomate [67].

Na identificação de bebidas alcoólicas, através do aroma, é possível identificar tipos de vinhos, vodka, whisky e saquê [39, 6, 4, 40].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Considerando o objetivo do trabalho, apresentado no capítulo 1, de desenvolver um sistema para a identificação de amostras com diferentes proporções de álcool etílico e água, neste capítulo serão apresentados as metodologias e ferramentas utilizadas para a implementação e validação do sistema.

Assim, na seção 4.1 serão apresentados os sistemas que integrados possibilitam a identificação das amostras. A obtenção das amostras de álcool etílico e água é mostrado na seção 4.2. O roteiro experimental utilizado para a obtenção dos dados experimentais, a partir do sistema implementado, e o roteiro utilizado para o treinamento e teste da rede neural são mostrados na seção 4.3. A base de dados experimentais utilizadas pelos sistemas de extração de atributos e reconhecimento de padrões é apresentado na seção 4.4.

4.1 O SISTEMA IMPLEMENTADO

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema para identificação de amostras com diferentes proporções de álcool etílico e água, utilizando microbalanças de quartzo revestidas com filmes finos de polidifenilamina. A discriminação das amostras é realizada com uma rede neural artificial.

Como pode ser observado no diagrama esquemático da figura 4.1, o sistema responsável pela identificação das amostras é composto pelo sistema de controle de temperatura, por uma câmara de ensaios na qual está inserido o sistema sensor, pelo sistema de aquisição de dados, pelo sistema de extração de atributos e

um sistema de reconhecimento de padrões. Na figura 4.2 é mostrado em detalhes o sistema implementado.

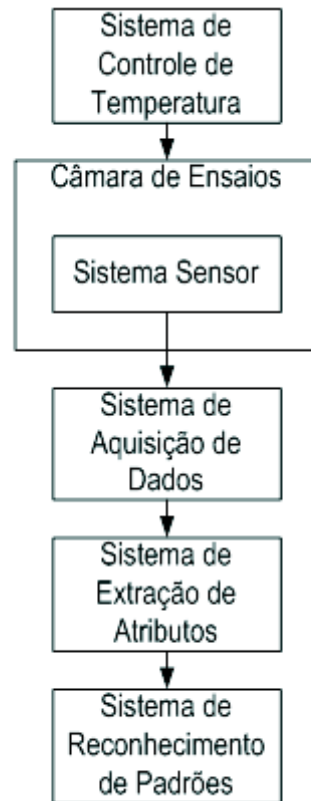


Figura 4.1 -Sistema utilizado para a identificação de misturas de álcool etílico e água

As amostras são depositadas com uma microseringa no interior de uma câmara de ensaios sobre um recipiente. Este é aquecido e mantido a uma temperatura constante de 55°C pelo sistema de controle de temperatura. Nesta temperatura, as misturas sofrem uma rápida evaporação liberando substâncias voláteis que são adsorvidas pela microbalança de quartzo. O sinal proveniente da microbalança de quartzo é enviado serialmente para um computador através do sistema de aquisição de dados. Os dados são salvos em arquivos tipo texto para posterior visualização e análise. Os arquivos são pré-processados e parâmetros de interesse são extraídos através do sistema de extração de atributos. Estes atributos

são utilizados pelo sistema de reconhecimento de padrões, na classificação das amostras de água e álcool etílico, através de uma rede neural artificial.

Na seção 4.1.1 é apresentado o sistema responsável pelo controle de temperatura da amostra no interior da câmara de ensaios. A construção da câmara de ensaios e a forma utilizada para injetar as amostras é descrita na seção 4.1.2. Na seção 4.1.3 é apresentado o sistema sensor e a coleta destes dados é descrita na seção 4.1.4. A fase de extração de atributos dos dados coletados e a fase de reconhecimento das amostras são mostradas nas seções 4.1.5 e 4.1.6.

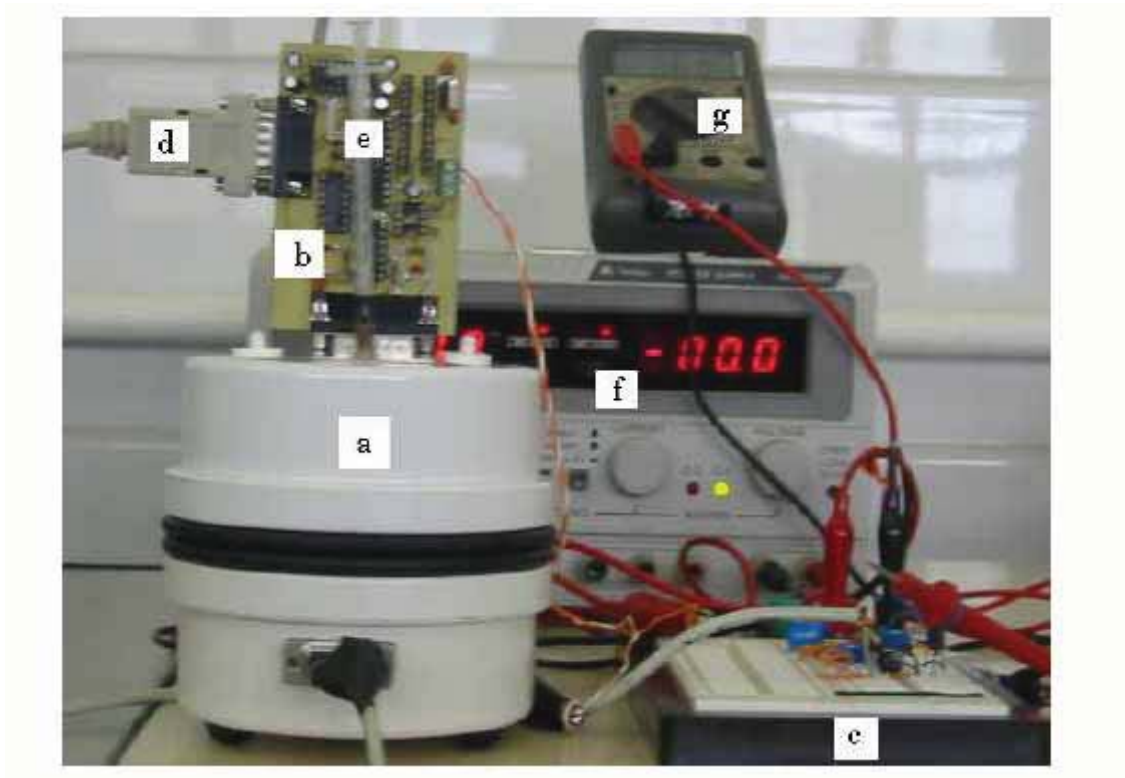


Figura 4.2 -O sistema implementado: (a) câmara de ensaios; (b) sistema de aquisição de dados; (c) sistema de controle de temperatura; (d) cabo serial para comunicação com o computador; (e) microseringa; (f) fonte estabilizada de 12 V (para o sistema de controle de temperatura) e 5 V (para o sistema de aquisição dos dados); (g) multímetro utilizado para medir a tensão no sensor *LM35* (para monitorar a temperatura no recipiente com a amostra).

4.1.1 O Sistema de Controle de Temperatura

Este sistema é o responsável pelo controle do aquecimento do recipiente onde são depositadas as amostras. O recipiente é mantido numa temperatura constante de $55^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, através de um controle do tipo liga-desliga. O diagrama esquemático do circuito é apresentado na figura 4.3.

O sensor *LM35* [68] monitora a temperatura na superfície do recipiente. Este sensor possui três terminais, sendo dois para alimentação ($V_{cc} = 12\text{ V}$ e terra) e um para a saída, cujo valor V_{out} é de $10\text{ mV}^{\circ}\text{C}$, linear em toda a faixa de operação [69, 70].

Para aumentar a faixa de tensão na saída do *LM35* de 0 V - 1 V para 0 V - 10 V , utilizou-se um amplificador operacional na configuração não-inversor com ganho igual a 10 [71].

O circuito integrado *LM339* compara os valores de tensões nos terminais de entrada inversora $V_{(-)}$ e não-inversora $V_{(+)}$. Para $V_{(-)} > V_{(+)}$, a saída do comparador é 0 V , caso contrário, será de 12 V . Em sua saída, foi utilizado um amplificador operacional na configuração *buffer*.

teremos potência na carga (transistor em saturação), fazendo com que a temperatura no recipiente aumente.

O gráfico da figura 4.4 mostra o resultado obtido de um ensaio de 40 minutos para uma temperatura desejada de 55°C . O tempo necessário para que o sistema entre em regime permanente na temperatura de 55°C fica em torno de 4 minutos.

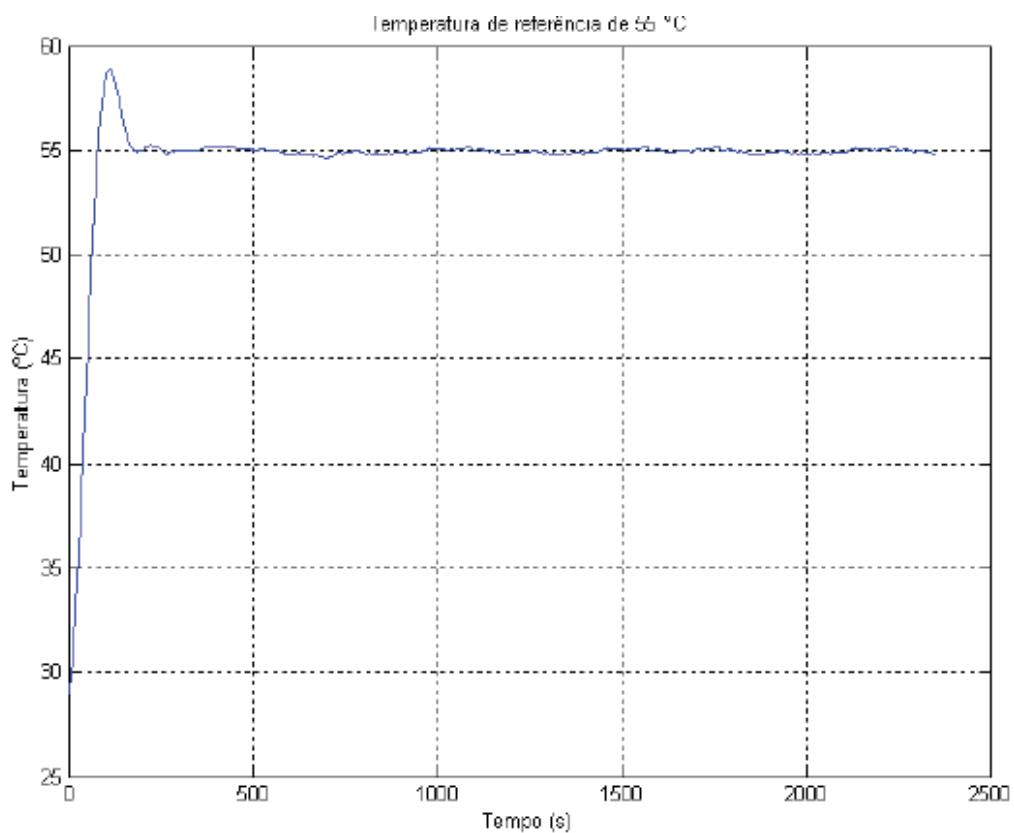


Figura 4.4 -Ensaio realizado para uma temperatura de referência de 55°C

Na figura 4.4 existe um pico de temperatura de aproximadamente $\pm 4^{\circ}\text{C}$ antes da estabilização da temperatura. Para este sistema estes picos de temperatura não interfere na resposta da microbalança de quartzo, uma vez que a amostra é inserida após a temperatura entrar em regime permanente.

4.1.2 A Câmara de Ensaio

A câmara de ensaios foi construída utilizando duas tampas de plástico de tubos de PVC comercial, preenchendo um volume de aproximadamente 700 ml. O diagrama esquemático deste sistema pode ser visto na figura 4.5.

A câmara possui 03 entradas como pode ser visto na figura 4.5.

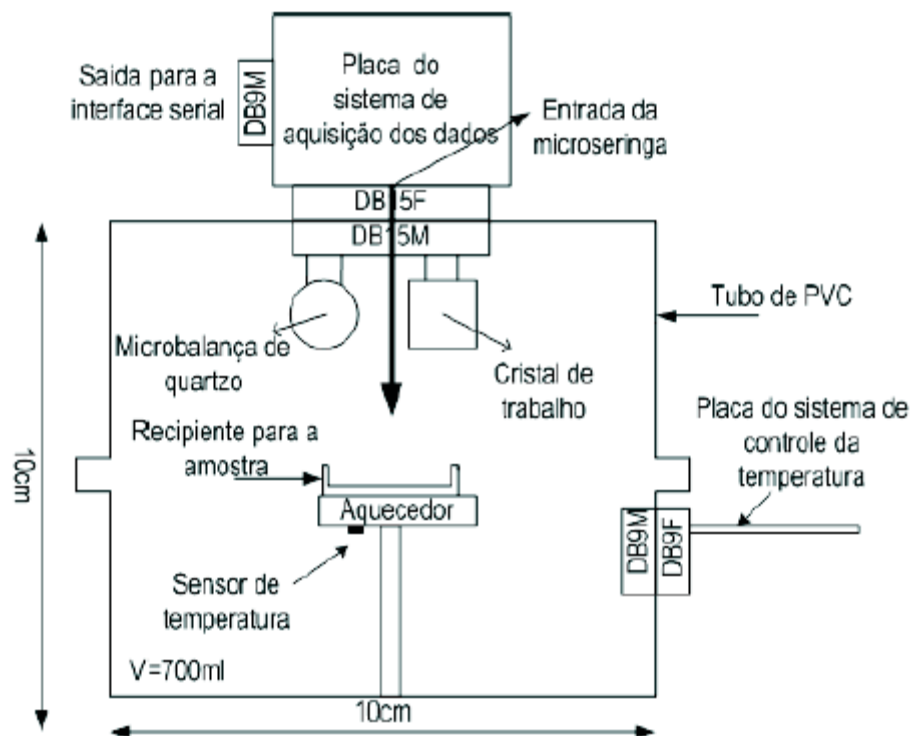


Figura 4.5 -O protótipo da câmara de ensaios

1. Entrada para a microseringa. As amostras foram inseridas no interior da câmara de ensaios utilizando uma microseringa (fundo de escala de 1 ml e resolução de 20¹ l). Uma quantidade de 60 μl foi depositada sobre um recipiente mantido a 55°C, para uma rápida evaporação da mistura no interior da câmara de ensaios.

2. Entrada para um conector *DB9F*, cuja finalidade é levar alimentação ao sensor de temperatura e ao elemento aquecimento (resistores de potência).

3. Entrada para um conector *DB15F*, para realizar as conexões da microbalança e do cristal de trabalho contidos no interior da câmara.

4.1.3 O Sistema Sensor

O sistema sensor é composto por uma microbalança de quartzo e um cristal de referência, ambos conectados a um circuito oscilador. Para minimizar o efeito da temperatura sobre a microbalança utilizou-se um circuito misturador digital, que realiza a subtração de frequência entre o sinal da microbalança de quartzo e o sinal do cristal de referência. O resultado desta subtração é coletado pelo sistema de aquisição de dados. A figura 4.6 mostra o diagrama esquemático do circuito implementado.

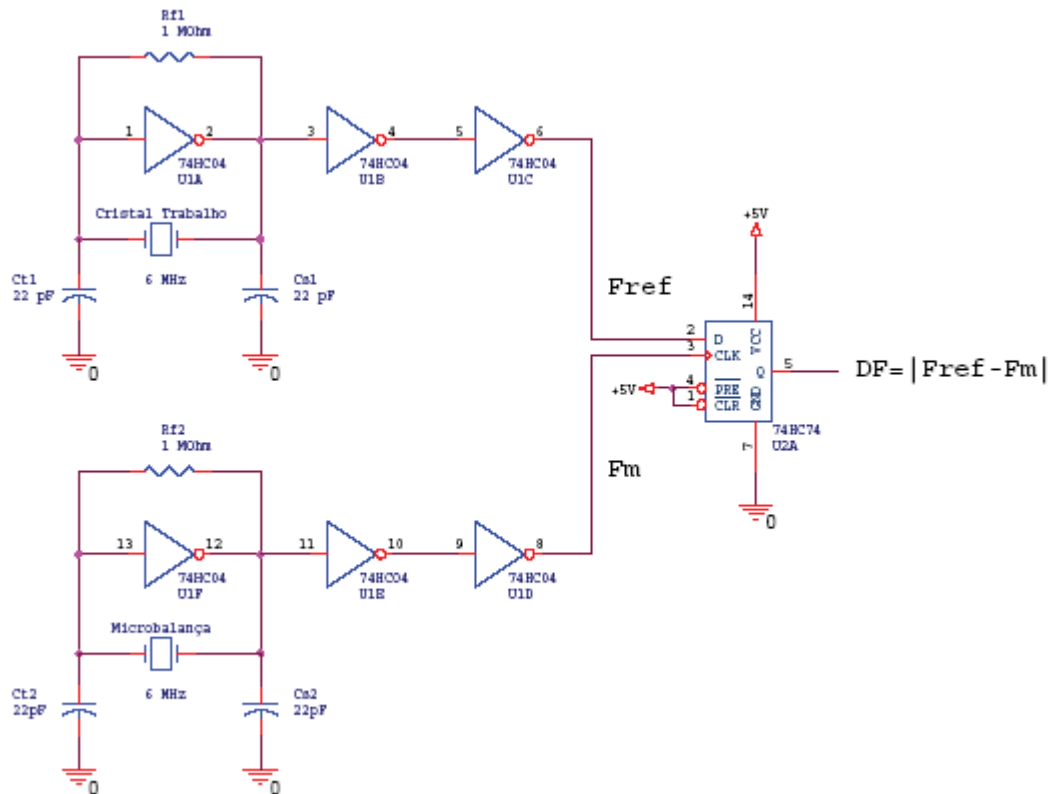


Figura 4.6 -Diagrama esquemático do sistema sensor formado por: microbalança de quartzo, cristal de trabalho (referência) e circuito misturador

A seguir é discutido o processo de fabricação das microbalanças de quartzo e os circuitos oscilador e misturador.

4.1.3.1 A Microbalança de quartzo

Neste trabalho utilizou-se microbalanças de quartzo, manufaturadas com cristais comerciais de 6MHz, de corte AT, recobertas com quantidades diferentes do polímero polidifenilamina.

Na figura 4.7, apresenta-se uma fotografia com as 4 microbalanças de quartzo recobertas com o polímero polidifenilamina. Diferentes quantidades de polímero foi depositado nas microbalanças, o que resultou em membranas de

desigual espessura. A microbalança indicada com o número 1 (veja a figura 4.7), recebeu a maior quantidade do polímero. As outras microbalanças, na ordem crescente de numeração, receberam quantidades cada vez menor. Nas microbalanças 2 a 4 o polímero foi depositado em somente uma das faces do cristal de quartzo. A microbalança 1 teve as suas duas faces recobertas pelo polímero.

O motivo de diferentes deposições é verificar a influência da espessura do polímero na adsorção de água e álcool etílico.

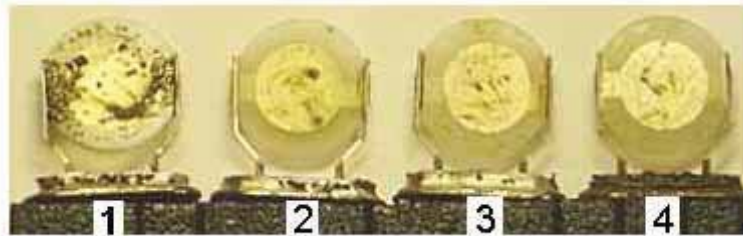


Figura 4.7 - Aparência das microbalanças recobertas com quantidades diferentes do polímero polidifenilamina

Um aspecto importante a ressaltar na construção dos sensores refere-se ao método empregado para a deposição do polímero na superfície do cristal de quartzo. No método empregado, o polímero possui uma boa aderência somente nas superfícies metálicas. Motivo este da alta concentração do polímero na região do eletrodo de prata do cristal de quartzo. O ideal seria que o polímero fosse depositado de forma uniforme ao longo de toda a superfície do cristal.

A fabricação das microbalanças de quartzo foi possível graças a uma parceria entre o Departamento de Química, com a colaboração do Prof. Dr. Henrique de Santana e o Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina. Apresento aqui a descrição da metodologia adotada pelo Prof. Dr. Henrique de Santana para a deposição do polímero polidifenilamina sobre os cristais de quartzo; fundamentada nos trabalhos [72, 73, 74, 75].

Materiais Utilizados: Reagentes e Soluções

- Difenilamina.
- Acetonitrila (CH_3CN).
- Tetraflúorborato de tetraetilamônio (Et_4NBF_4).
- Dimetilsulfóxido.
- Éter de petróleo.

Equipamentos Utilizados

- Potenciostato Microquímica modelo *MQPG* - 01 acoplado ao microcomputador.
- Espectrofotômetro *FTIR* da *Shimadzu*, resolução 4 cm^{-1} .

Recristalização da Difenilamina

Foi adicionado aproximadamente 10 ml de éter de petróleo em um béquer de 25 ml e aquecido µa uma temperatura próxima a 40°C, acompanhada por um termômetro. Após, foi acrescentado por partes a difenilamina sólida e homogeneizado a solução através de agitação magnética. Após total dissolução, esperou a solução esfriar e observou o aparecimento de cristais. A solução foi filtrada em papel de filtro *INLAB* de grau 10 com porosidade de 3 µm e o sólido puro foi colocado sobre o vidro de relógio a 40°C em uma estufa, para completa evaporação do solvente. O sólido apresentou, após a purificação, uma coloração branca intensa.

Preparação dos Filmes Poliméricos

Os filmes de polidifenilamina (*PDFA*) foram preparados eletroquimicamente sobre eletrodo sólido, sendo realizadas as sínteses em cela de um compartimento com capacidade de 200 mL. O eletrodo de trabalho utilizado foi o vidro condutor de SnO_2 dopado com índio (*ITO*) e como eletrodos de referência e auxiliar, os de Ag/AgCl e platina, respectivamente. Como eletrólito de suporte foi utilizado Et_4NBF_4 e como solvente acetonitrila (*ACN*). Foi utilizado um capilar de *Luggin* de vidro preenchido com o eletrólito de suporte para evitar contaminação direta no eletrodo de referência. Os potenciais de formação dos filmes foram ajustados previamente entre 0,4 V a 1,5 V, sendo efetuado cerca de 300 ciclos de varreduras durante a formação dos filmes. Após a formação do filme o eletrodo de trabalho recoberto foi retirado no potencial de equilíbrio do sistema, cerca de 0,25 V – 0,30 V. Os filmes preparados sobre o eletrodo de trabalho, secos por passagem de ar frio, foram raspados e armazenados em recipientes fechados.

Caracterização

Foram obtidos os espectros infravermelhos (*FT - IR*) das diferentes amostras dos sólidos da *PDFA*, prensados em pastilhas de *KBr*. Os espectros foram tratados e analisados em programas apropriados.

Aplicação do Filme Polimérico Sobre a Superfície do Cristal de Quartzo Comercial de 6MHz

O sólido formado pela síntese eletroquímica da *PDFA* foi parcialmente dissolvido em dimetilsulfóxido e depositado sobre a superfície do

quartzo com o auxílio de bastão de vidro. Após, esta superfície foi tratada a 40°C por 15 minutos em uma mufla para completa evaporação do solvente.

4.1.3.2 O circuito oscilador

Para que se possam converter variações de massa adsorvidas pela face do cristal em variações de freqüência, é necessária a construção de um oscilador estável para a microbalança de quartzo. Um oscilador muito utilizado devido a sua fácil implementação (com poucos componentes) e alta estabilidade em uma ampla faixa de freqüências (até aproximadamente 30 MHz) é o oscilador do tipo *Pierce* com portas lógicas [54, 76].

O oscilador *Pierce* é um circuito ressonante série e sua topologia é mostrada na figura 4.8⁴.

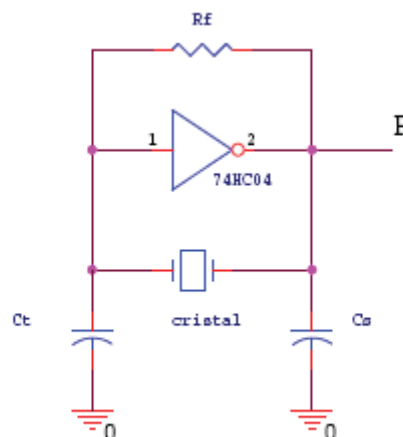


Figura 4.8 -O circuito oscilador do tipo *Pierce* implementado com porta lógica

⁴ Outras topologias de circuitos osciladores utilizados nas microbalanças de quartzo podem ser vistas em [30, 76, 46, 44, 48, 77]

Para que ocorra a oscilação, o circuito da figura 4.8 deve obedecer ao critério de *Barkhausen* [15, 16]:

1. O ganho total do circuito deve ser maior ou igual a 1.
2. O desvio de fase total do circuito deve ser de 360° .

O amplificador inversor proporciona um desvio de fase de 180° . A rede integradora, formada pelo cristal (microbalança de quartzo ou o cristal de referência)⁵ e pelo capacitor C_t , gera um desvio de fase de 90° . A outra rede, formada pelo cristal e pelo capacitor C_s , dá origem a uma nova rede integradora, gerando um desvio de fase de 90° . Desta maneira, o desvio de fase total do circuito é de 360° , satisfazendo a condição (2). O resistor R_f (valor típico de $1M\ \Omega$) polariza o inversor na sua região de transição, fazendo com que este se comporte como um amplificador inversor. O ganho deste amplificador é suficientemente elevado para satisfazer a condição (1).

Os osciladores mostrados na figura 4.6 permitem que a microbalança de quartzo e o cristal de referência oscilem em sua frequência fundamental. Na saída de cada um dos osciladores, foram incluídos dois inversores cascadeados atuando como *buffer* de sinal.

No momento em que um gás é adsorvido pelo polímero depositado na face do cristal da microbalança de quartzo, existe um incremento de massa em sua superfície, fazendo com que ocorra um decremento na frequência fundamental do mesmo. O desvio na frequência está relacionado com a massa do gás adsorvido pelo polímero, como pode ser visto pela equação 3.2.

⁵ Quando o cristal opera no modo de ressonância série, comporta-se como um elemento puramente resistivo.

4.1.3.3 O circuito misturador

O circuito misturador digital da figura 4.9 é composto de um *flip-flop* tipo D, da família CMOS 74HC74. Sua finalidade é obter diretamente o valor da diferença de freqüências entre dois sinais digitais [3, 44, 46]:

$$\Delta f = |F_1 - F_2| \quad (4.1)$$

O cristal de referência possui a mesma freqüência fundamental da microbalança de quartzo (6 MHz) e encontra-se nas mesmas condições ambientais. A diferença entre ambos é que o cristal de referência está encapsulado, não entrando em contato com a amostra injetada na câmara. Portanto, não sofre variações em sua freqüência de ressonância devido ao fator massa.

Os cristais de quartzo tem a sua freqüência fundamental alterado com a mudança de temperatura. Se ambos, a microbalança de quartzo e o cristal de referência estão nas mesmas condições de temperatura, ambos irão sofrer o mesmo desvio na freqüência fundamental, devido ao fator temperatura. Este desvio de freqüência causado pela temperatura será eliminado pelo circuito misturador. Em sua saída a diferença da freqüência de ressonância da microbalança e do cristal de referência, deve-se somente a variação da massa depositada no polímero da microbalança de quartzo. Deste modo, o efeito de temperatura é minimizado.

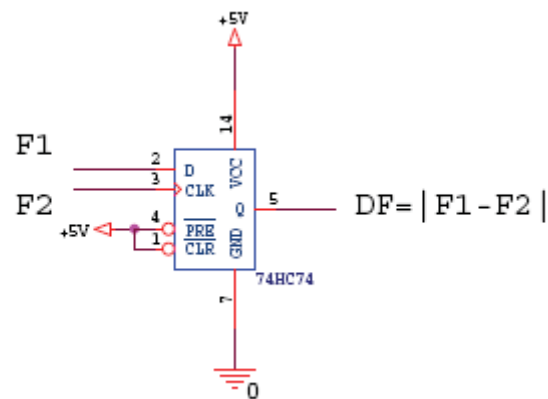


Figura 4.9 -O circuito misturador do tipo digital

O uso deste misturador também torna mais simples a transmissão do sinal e a implementação de um contador de pulsos, já que a faixa de valores da diferença de frequência não ultrapassa algumas dezenas de *KHz*.

4.1.4 O Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados da figura 4.10 é o responsável por toda à parte de aquisição e controle dos dados. As funções do sistema de aquisição de dados são as seguintes:

- Leitura do desvio de frequência Δf entre a microbalança de quartzo e o cristal de trabalho.
- Envio dos dados para um computador por meio de uma interface serial.

A seguir, são discutidos os principais blocos mostrados na figura 4.10

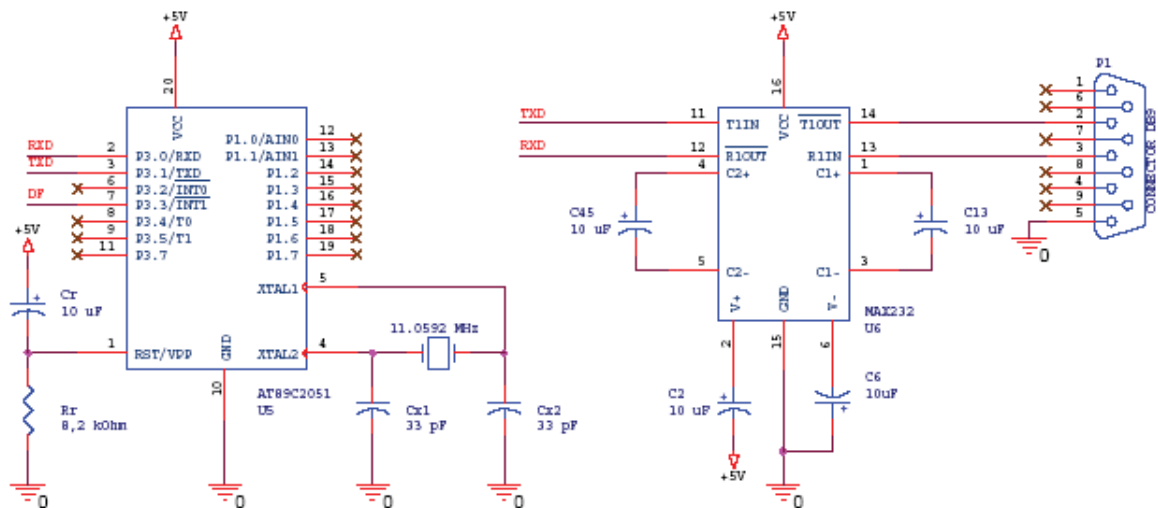


Figura 4.10 -O sistema de aquisição de dados

4.1.4.1 O microcontrolador

O AT89C2051 é o microcontrolador usado pelo sistema de aquisição de dados [78, 79, 80]. Este microcontrolador pertence a família *ATMEL* 8051 e possui em um único chip a maioria dos periféricos dos sistemas microprocessados (embora com baixo custo) como interrupções, canal serial, temporizadores/contadores, memória *RAM* e *ROM*, registradores, sendo extremamente versátil para a construção do sistema de aquisição e controle de dados do projeto. Sua estrutura é mostrada na figura 4.11.

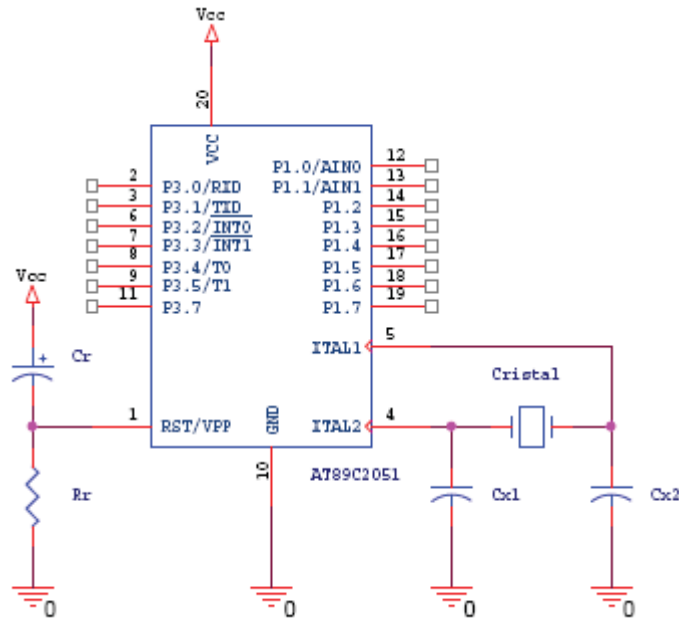


Figura 4.11 - O microcontrolador AT89C2051

É um microcontrolador de 8 *bits*, possui memória de programa *flash* de 2 *Kbytes* e uma memória de dados de 128 *bytes*. Possui 15 portas de entrada/saída, 2 contadores/temporizadores de 16 *bits*, interrupção com estrutura *nesting*⁶ com 05 fontes mascaráveis (pelas interrupções externas *INT0* e *INT1*, pelos temporizadores/contadores internos *TIMER0* e *TIMER1* e pelo canal da comunicação serial); oscilador de clock interno (até 24 *MHz*), bastando um cristal e dois capacitores; e também um canal de comunicação serial do tipo *UART full-duplex* (que consiste num modo pelo quais os sistemas podem transmitir e receber dados simultaneamente). A descrição dos pinos do microcontrolador é apresentado em [78, 79, 80].

⁶ A interrupção de maior prioridade pode interromper a de menor prioridade.

4.1.4.2 A interface serial

A comunicação entre o microcontrolador e o computador é feita através da comunicação serial *RS232* (protocolo *8N1*: 1 *bit* de *start*, 8 *bits* de dados, sem paridade, 1 *bit* de *stop* e *baud-rate* de 9600). Para isto; utilizou-se o canal de comunicação serial do microcontrolador.

Para transformar os níveis *TTL/CMOS* do canal serial do microcontrolador nos níveis *RS232* é necessário um conversor *RS232*. Para isto, foi utilizado o conversor *MAX232*, apresentado na figura 4.12.

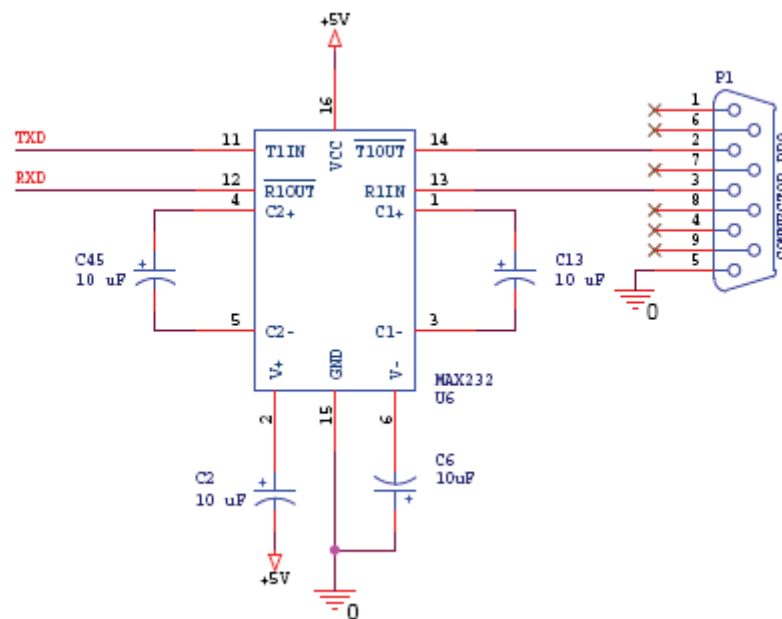


Figura 4.12 -A interface serial entre o microcontrolador e o computador.

Os pinos *RXD* e *TXD* são os pinos do canal serial do microcontrolador. O conector *DB9F* é conectado diretamente em uma das portas seriais do computador, tendo agora seus níveis de tensão no padrão *RS232*.

A taxa de transmissão escolhida para a comunicação foi de 9600 *bps* e o envio e recebimento de caracteres (formato hexadecimal no padrão *ASCII*) é

feito através do software *Hyperterminal*, disponível em qualquer sistema operacional *Windows*. Os dados recebidos pela porta serial foram salvos em um arquivo do tipo texto, através do modo de captura de texto do software *Hyperterminal*.

4.1.4.3 A medida da variação de frequência da microbalança

Para realizar a rotina de leitura da diferença de frequência entre a microbalança e o cristal de referência, Δf , e seu envio pela porta serial do microcontrolador, foi escrito um programa na linguagem *Assembler* para o microcontrolador *AT89C2051*. O código-fonte deste programa encontra-se no apêndice A e sua estrutura é mostrada no fluxograma da figura 4.13.

A frequência lida é proporcional a contagem do número de pulsos na saída do circuito misturador. Utilizou-se um tempo de porta de 1s, permitindo que a leitura e envio pela porta serial ocorra a cada 1s, com uma resolução de 1 Hz. Para gerar a base de tempo de 1s, foi utilizado o temporizador *TIMER0* do microcontrolador. Durante este intervalo de tempo era monitorada a ocorrência de pulsos na saída do circuito misturador, através do uso da interrupção *INT1* acionada por detecção de bordas de descida no pino *P3:3*. Deste modo, a cada borda de descida detectada, uma rotina de interrupção era chamada e um contador de 16 bits (armazena até $2^{16} = 65535$ contagens) era incrementado, o que torna possível a leitura de frequência até 65535 Hz.

Após o reset do microcontrolador, todos os registradores internos do microcontrolador são configurados para desempenhar suas funções corretamente. Neste caso, o *TIMER0* é configurado para gerar uma base de tempo de 1s, o *INT1* é

configurado para gerar interrupções a cada borda de descida e o *TIMER1* é configurado para gerar uma taxa da serial de 9600 *bps*. Após isto, é feita a leitura da diferença de frequência da microbalança e do cristal de quartzo, Δf , na saída do circuito misturador, contando o número de pulsos ocorridos no pino *INT1* durante 1s. Esta contagem é armazenada no registrador *DPTR* (16 *bits*). O valor de *DPTR* é exatamente o valor da frequência do sinal do circuito misturador lido no pino *P3:3* do microcontrolador. Após isto, o resultado de *DPTR* é convertido para o formato hexadecimal no padrão *ASCII* e é enviado da porta serial do microcontrolador para uma porta serial do computador, na taxa de 9600 *bps* e utilizando o protocolo 8N1.

Os dados enviados pela porta serial, são salvos como um arquivo tipo texto para posterior análise através do sistema de extração de atributos.

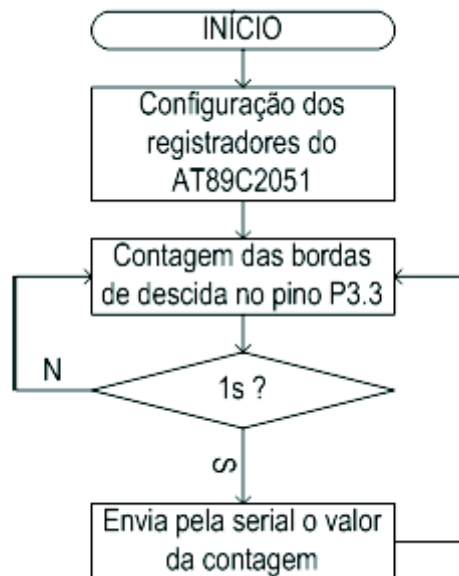


Figura 4.13 -O fluxograma do programa do AT89C2051

4.1.5 O Sistema de Extração de Atributos

Realizou-se uma etapa de pré-processamento dos sinais gerados pelos sensores antes de apresentá-los ao sistema de reconhecimento de padrões.

Neste trabalho foram realizadas 03 etapas de pré-processamento:

1. Filtragem dos dados adquiridos nos experimentos, isto é, da diferença entre a resposta da microbalança e o cristal de referência.

2. Extração dos atributos do sinal filtrado.

3. Normalização dos dados extraídos.

As etapas 1 e 2 foram executadas através de um programa implementado no *Matlab*. O código-fonte pode ser vistos no apêndice B. A etapa 3 foi realizada em uma planilha de cálculo do programa *Excel*. A seguir, é discutida cada uma das etapas citadas anteriormente.

4.1.5.1 Filtragem do sinal

A etapa de filtragem digital é necessária para que o ruído presente no sinal seja minimizado; suavizando deste modo a curva de resposta da microbalança.

O filtro utilizado é um filtro de média móvel de ordem 3 atuando como um filtro passa-baixa. Este filtro realiza uma média ponderada a cada 180 amostras (janela) e faz uma interpolação desta janela através de um polinômio de ordem 3. A listagem do programa está no apêndice B. O resultado da filtragem pode ser visto no exemplo da figura 4.14.

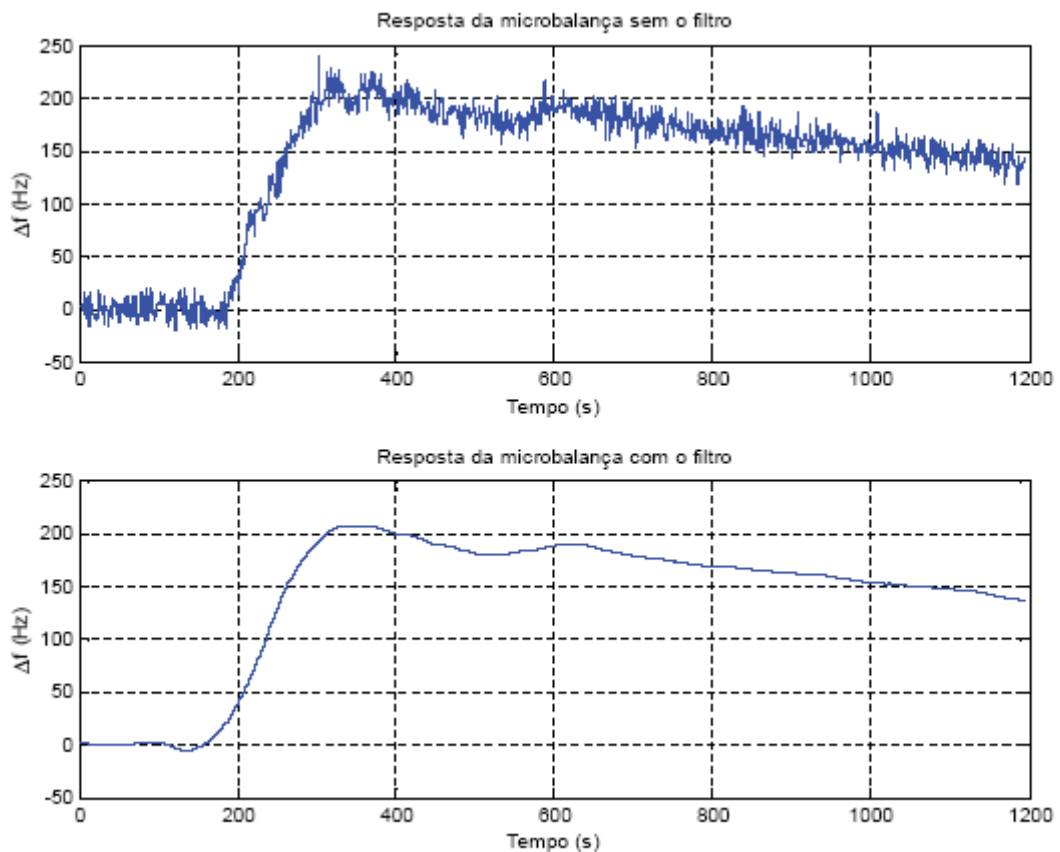


Figura 4.14 -Exemplo ilustrando a etapa de filtragem do sinal

A curva da resposta da microbalança ficou suavizada, permitindo assim detectar com maior precisão o pico máximo de frequência presente no sinal, tarefa esta realizada pela etapa de extração de atributos.

4.1.5.2 Etapa de extração de atributos

Após a etapa de filtragem dos dados, são extraídos os parâmetros de interesse da curva de resposta das microbalanças de quartzo.

Para caracterizar a fase de adsorção das microbalanças, foram escolhidos os parâmetros clássicos Δf_{max} e T_{max} , discutidos na seção 3.2.4.1. Para caracterizar o formato das curvas de resposta das microbalanças ao longo do tempo, que envolve as fases de adsorção e desorção, escolheu-se os valores do desvio da frequência Δf nos instantes de tempo $t(s) = 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900$ e 1000 .

O programa implementado (apêndice B) permite extrair das curvas da microbalança os 11 atributos citados acima, apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança. Nesta tabela, Δf é a diferença entre a frequência da microbalança de quartzo e o cristal de referência.

Parâmetro	Detalhes sobre este parâmetro
Δf_{max}	Valor de pico de Δf
T_{max}	Instante de tempo onde $\Delta f = \Delta f_{max}$
Δf_{200}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 200$ s
Δf_{300}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 300$ s
Δf_{400}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 400$ s
Δf_{500}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 500$ s
Δf_{600}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 600$ s
Δf_{700}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 700$ s
Δf_{800}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 800$ s
Δf_{900}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 900$ s
Δf_{1000}	Valor de Δf no instante de tempo $t = 1000$ s

Os atributos extraídos nesta etapa estão indicados com marcadores quadrados, no exemplo da figura 4.15.

No apêndice D são mostrados os valores destes 11 parâmetros para cada uma das microbalanças de quartzo.

4.1.5.3 Etapa de normalização dos dados

Todo o conjunto de dados extraídos é normalizado, ficando os valores dos atributos dos vetores padrão, de treino e teste da rede neural, compreendidos ou entre os valores 0 e 1 (caso as funções de ativação da rede neural forem do tipo sigmóide) ou -1 e +1 (caso as funções de ativações da rede neural forem do tipo tangente hiperbólica).

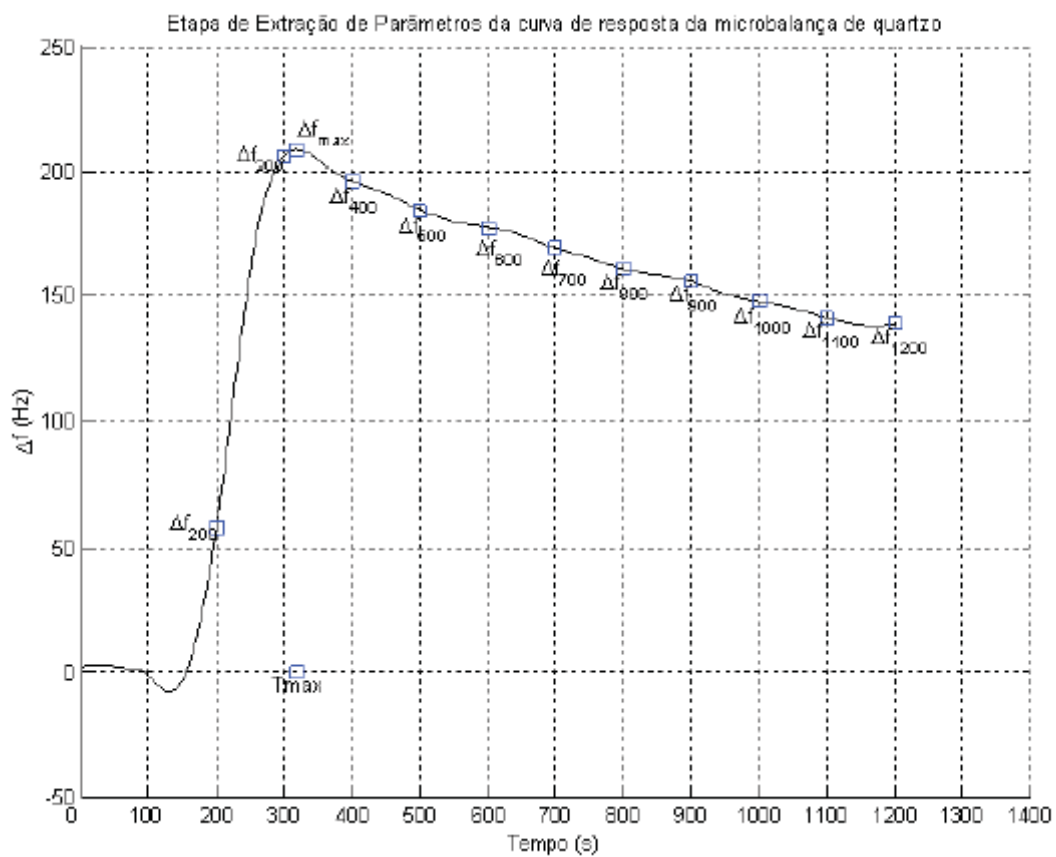


Figura 4.15 -Gráfico da resposta de uma microbalança apresentando os atributos extraídos. A definição destes atributos está apresentada na tabela 4.1

Para que os valores dos atributos dos vetores padrões de treino e teste na etapa de reconhecimento de padrões estejam entre [0,1], a seguinte função de normalização é empregada:

$$x_{norm} = \frac{(x - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})} \quad (4.2)$$

Para valores entre [-1,1], a função de normalização é dada por:

$$x_{norm} = \frac{(2 \cdot x - x_{max} - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})} \quad (4.3)$$

Nas duas equações anteriores, x é o valor original, x_{max} e x_{min} são, respectivamente, os valores máximo e mínimo encontrados em todo o conjunto de dados.

Uma vez que os sinais das microbalanças já estão filtradas e os parâmetros extraídos e normalizados, estes estão prontos para serem utilizados pelo sistema de reconhecimento de padrões.

4.1.6 O Sistema de Reconhecimento de Padrões

O reconhecimento dos padrões das amostras de álcool etílico e água foi realizado através do uso de uma rede neural artificial [51]. Trata-se de uma rede perceptron multicamadas, treinada com o algoritmo de retropropagação. Para a correta classificação das amostras de álcool etílico e água, a rede neural precisa ser treinada e depois testada de forma correta. Foi criado um programa utilizando o programa *Matlab* e um pacote (*Toolbox*) de redes neurais artificiais. O código-fonte pode ser visto no apêndice C.

Para a simulação e teste da rede neural é necessário entrar com as informações da estrutura e dos parâmetros de aprendizado da rede neural:

- Número de padrões para treinamento.
- Número de padrões para teste.
- Número de camadas ocultas.
- Número de neurônios na camada de entrada.
- Número de neurônios em cada camada oculta.
- Número de neurônios na camada de saída.
- Função de ativação.
- Número de épocas.
- Taxa de aprendizagem.
- Taxa de *momentum*.

O número de padrões para treinamento e teste referem-se ao número de dados contidos nos arquivos de teste e treinamento que serão apresentados à rede neural. O número de neurônios na camada de entrada refere-se ao número de atributos extraídos das respostas das microbalanças de quartzo. O número de neurônios na camada de saída refere-se a quantidade de classes para classificação. Neste caso, as 11 amostras de álcool etílico e água apresentados na tabela 4.2. A função de ativação utilizada pela rede neural, o número de camadas ocultas e a quantidade de neurônios em cada uma destas camadas, assim como os valores da taxa de aprendizagem, momento e o número de épocas são escolhidos através do roteiro experimental apresentado na seção 4.3.2.

O fluxograma do programa utilizado para o treino e teste da rede neural artificial na etapa de reconhecimento dos padrões das amostras e álcool etílico e água é apresentado na figura 4.16.

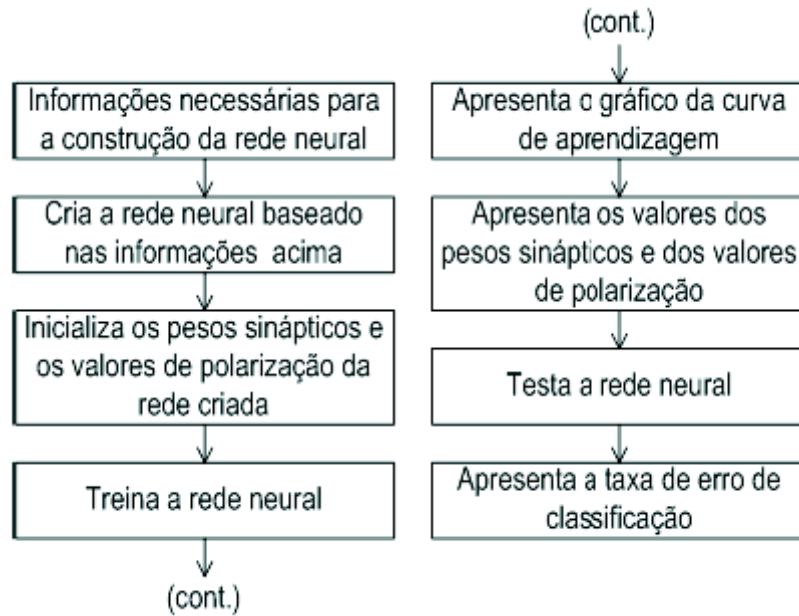


Figura 4.16 -Fluxograma do programa da rede neural implementada

Deste modo, a estrutura da rede neural é criada baseado nas informações da lista apresentada anteriormente. Antes do início da fase de treino, os valores dos pesos sinápticos e dos seus valores de polarização são inicializados com valores aleatórios entre 0 e 1.

Em seguida, a rede neural é treinada (baseada nos arquivos de treino) com as taxas de aprendizagem e momento pré-definidas anteriormente durante o número de épocas escolhido. Para verificar o comportamento da rede durante a fase de treino é gerado o gráfico da curva de aprendizagem (erro versus número de épocas). Os valores ajustados dos pesos sinápticos e dos valores de polarização, após a fase de treinamento, são gravados para uma futura utilização desta rede neural. Em seguida é realizado o teste da rede neural, baseado nos arquivos de teste, e ao final é mostrado o erro de classificação para o conjunto de testes.

4.2 A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para os testes realizados foram utilizadas onze diferentes amostras. Estas onze amostras tinham de 0% à 93; 6% de álcool etílico como mostrado na tabela 4.2.

Tabela 4.2: As amostras de álcool etílico e água destilada utilizadas nos experimentos.

Amostra/Classe	Álcool etílico (%)
1/C ₁	93:6
2/C ₂	90
3/C ₃	80
4/C ₄	70
5/C ₅	60
6/C ₆	50
7/C ₇	40
8/C ₈	30
9/C ₉	20
10/C ₁₀	10
11/C ₁₁	0

Para obtenção destas amostras de álcool etílico e água destilada seguiu-se o critério de mistura INPM (massa por massa). Neste tipo de mistura a percentagem refere-se à quantidade em gramas de álcool etílico contido em 100 gramas de mistura hidro-alcoólica.

4.2.1 Teste do Álcool Etílico Original

Este teste foi feito no Departamento de Química da Universidade de Londrina pelo Prof. Msc. Olívio Fernandes Galvão. Para execução do teste, primeiro coloca-se o álcool a ser examinado em uma proveta de dimensões tais que permita

que o densímetro flutue livremente sem tocar no fundo ou nas paredes da proveta. Em seguida, mergulhou-se o densímetro rigorosamente limpo e desengordurado. Atingida a posição de equilíbrio verificou-se tangencialmente o ponto de afloração da haste. Feito isso anotou-se o valor de massa específica indicada pelo densímetro e mediu-se a temperatura da solução. Estes dados são necessários para se encontrar o valor do teor alcoólico na tabela da norma brasileira (*NBR 5992*) de março de 1980. Nesta tabela observou-se que o teor alcoólico do álcool etílico apresentava 93,6% de pureza. A partir desta matriz é que foram obtidas todas as amostras.

4.2.2 Obtenção das Amostras

Para se determinar a quantidade de água destilada acrescentada ao álcool etílico para obtenção de cada amostra, partiu-se do princípio que o título em massa (τ) de uma solução é a relação entre a massa do soluto (m_1) e a massa da solução (m).

$$\tau = \frac{m_1}{m} \quad (4.4)$$

O título é um número puro menor que a unidade. Pode ser expresso em porcentagem. Assim, τ é igual a % em massa de soluto.

Como, diluir uma solução significa acrescentar apenas solvente (água destilada) a essa solução, a quantidade de soluto (álcool etílico) permanece constante. Logo, a concentração final é necessariamente menor que a inicial.

Desta forma temos que antes da diluição:

$$\tau = \frac{m_1}{m} \implies m_1 = \tau \cdot m \quad (4.5)$$

E depois,

$$\tau' = \frac{m_1}{m'} \implies m_1 = \tau' \cdot m' \quad (4.6)$$

Portanto temos que no final,

$$\tau \cdot m = \tau' \cdot m' \quad (4.7)$$

Com isso, para o preparo das misturas, adotou-se uma massa total de 20 gramas de mistura, utilizado também para as amostras de 0% e 93; 6%.

Assim, por exemplo, utilizando a equação 4.7 para a mistura de álcool etílico 90% temos uma quantidade de massa de álcool etílico (m_a):

$$93,6 \cdot m_a = 90 \cdot 20 \therefore m_a = 19,2307 \text{ gramas}$$

Portanto, a massa de água destilada (m_d) é:

$$m_d = 20 - m_a = 0,7693 \text{ gramas}$$

4.3 ROTEIRO EXPERIMENTAL E DE SIMULAÇÕES

O roteiro experimental utilizado para a obtenção dos dados experimentais das microbalanças de quartzo, através do sistema implementado na figura 4.2, é mostrado na seção 4.3.1. A metodologia utilizada nas simulações de treino e teste da rede neural é apresentado na seção 4.3.2.

4.3.1 O Roteiro Experimental

Para obtenção dos dados experimentais das microbalanças de quartzo, através do sistema implementado na figura 4.2, utilizou-se o roteiro experimental apresentado a seguir.

1. Escolher uma microbalança de quartzo.
2. Escolher a amostra para o teste.
3. Ligar o sistema de controle de temperatura e o sistema de aquisição de dados.
4. Esperar 10 minutos. Este tempo é necessário para haja a estabilização dos osciladores e para que o sistema alcance a temperatura de referência (55°C) e entre em regime permanente.
5. Abrir o programa do *Hyperterminal* e capturar o texto. Neste ponto, o sistema começa a coletar e salvar os dados.
6. Esperar 3 minutos e então inserir $60\ \mu\text{l}$ da amostra escolhida no ítem 2.
7. Aguardar mais 17 minutos.
8. Desligar o sistema de controle de temperatura e o sistema de aquisição de dados e encerrar o programa do *Hyperterminal*.
9. Abrir a tampa da câmara de ensaios e aguardar 20 minutos. Este tempo é necessário para que não haja vestígios de amostras nas superfícies das microbalanças e na câmara de ensaios, de um teste para o outro.
10. Realizar mais dois testes com a amostra escolhida no ítem 2, realizando novamente as etapas de 3 até 9.

11. Voltar para o passo 2 e realizar as etapas de 3 até 10 até que todas as amostras tenham sido testadas utilizando-se a microbalança de quartzo escolhida no ítem 1.

12. Para um novo teste utilizando uma nova microbalança, volte ao passo 1.

O número de dados coletados ao final de cada teste é de 1200 amostras (20 minutos de coleta de dados a uma taxa de 1 dado por segundo).

4.3.2 Roteiro Utilizado no Treinamento e Teste da Rede Neural

O método utilizado para o treinamento e teste da rede neural seguiu o roteiro apresentado a seguir. Neste experimento, o algoritmo de treinamento será o de retropropagação. A rede neural será testada inicialmente com uma única camada oculta.

Posteriormente, serão testadas outras topologias de redes, contendo duas e três camadas ocultas, sendo variável também o número de neurônios em cada camada. O número de neurônios na camada de saída será sempre igual ao número total de classes (foi utilizada uma codificação 1 de M, onde M é o número de classes). O critério de parada do treino da rede, será baseado no número total de épocas. A seguir é apresentado o roteiro de treino e teste da rede neural:

1. Escolha de um conjunto de atributos extraídos das respostas das microbalanças de quartzo (vide apêndice D). A entrada da rede neural será formada pelos componentes principais, obtidos através da análise de componentes principais, que tiverem uma variância maior do que 1%. Deste modo, será possível

reduzir a dimensionalidade do vetor de entrada da rede neural, sem conseqüente perda na quantidade de informação disponível.

2. Uma vez definidos o conjunto destes atributos, estes serão divididos em dois conjuntos. Um conjunto para o treino da rede, formado por 2=3 das amostras e um conjunto para o teste da rede, formado pelos 1=3 das amostras restantes. A escolha destes conjuntos serão feitas de forma aleatória num total de 05 pares de conjuntos de teste e treino (a rede neural será treinada e testada 05 vezes, de modo a ter uma média e um desvio-padrão).

3. Definir o número de camadas ocultas da rede neural. Neste experimento a rede neural será implementado com 1, 2 e 3 camadas ocultas. O objetivo é verificar o que ocorre com a taxa de erro quanto o número de camadas ocultas é aumentada.

4. Escolher a função de ativação da rede neural. Neste experimento serão utilizadas as funções de ativação do tipo sigmóide e tangente hiperbólica. O objetivo é verificar a influência da função de ativação sobre a taxa de erro.

5. Escolha dos parâmetros ótimos da taxa de aprendizagem η da taxa de momento α e do número de épocas N . A escolha dos parâmetros η , α e N seguem a metodologia adotada em [51]:

(a) Fixar o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s). Neste experimento será fixado em 04, pois este será o número mínimo de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).

(b) Fixar N . Neste experimento será fixado em 5000.

(c) Variar η e α conforme listagem abaixo.

i. Grupo 01: fixar $\alpha = 0:01$ e variar $\eta = 0:1; 0:5$ e $0:9$

ii. Grupo 02: fixar $\alpha = 0:1$ e variar $\eta = 0:1; 0:5$ e $0:9$

iii. Grupo 03: fixar $\alpha = 0:5$ e variar $\eta = 0:1; 0:5$ e $0:9$

iv. Grupo 04: fixar $\alpha = 0:9$ e variar $\eta = 0:1; 0:5$ e $0:9$

(d) Será selecionado as melhores curvas de aprendizagem para cada grupo, para determinar a melhor curva de aprendizagem global; melhor sendo definido no próximo ítem.

(e) Os valores ótimo de α e η serão aqueles que convergem para o mínimo global na superfície de erro com o menor número de épocas (valor ótimo da quantidade de épocas). A superfície de erro deverá estar bem comportada (i.e, relativamente suave).

6. Fixar o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s). A rede neural será testada com 04, 08, 12, 16, ..., 32 neurônios em cada camada oculta. O objetivo é verificar o que acontece com a taxa de erro a medida que o número de neurônios é aumentado.

7. Treinar e testar a rede neural com o número de camadas ocultas definido no ítem 3, com a função de ativação escolhida no ítem 4 e os parâmetros ótimos encontrados no ítem 5, para os 5 conjuntos de treino e teste, alterando o número da neurônios na(s) camada(s) oculta(s), como estabelecido no item 6.

4.4 A BASE DE DADOS EXPERIMENTAL

Os dados experimentais utilizados pelo sistema de extração de atributos e pelo sistema de reconhecimento de padrões foram obtidos através do sistema implementado na figura 4.2, seguindo o roteiro experimental apresentado na seção 4.3.1.

Para cada microbalança de quartzo foram realizadas três repetições sucessivas para cada uma das amostras apresentadas na tabela 4.2. Cada uma das medidas era formada por 1200 amostras da diferença entre a frequência da microbalança e o cristal de referência, amostradas a taxa de 1 amostra/s.

Deste modo, cada microbalança possui 1200 valores registrados para cada uma das 11 classes da tabela 4.2, lembrando que para cada classe foram realizadas três medidas consecutivas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o sistema proposto. Na seção 5.1 são analisadas as respostas no tempo das quatro microbalanças de quartzo na presença das amostras apresentadas na tabela 4.2. Na seção 5.2, são apresentados os resultados obtidos com as diversas topologias de redes neurais para a classificação destas amostras.

5.1 ANÁLISE DAS RESPOSTAS DAS MICROBALANÇAS DE QUARTZO

Como explicado na seção 4.1.3.1, as microbalanças de quartzo foram recobertas com diferentes quantidades do polímero polidifenilamina, resultando em membranas de desigual espessura. Deste modo, a microbalança indicada com o número 1 (veja a figura 4.7), recebeu a maior quantidade do polímero. As outras microbalanças, na ordem crescente de numeração, receberam quantidades cada vez menor. Nas microbalanças 2 a 4 o polímero foi depositado em somente uma das faces do cristal de quartzo. A microbalança 1 teve as suas duas faces recobertas pelo polímero. O resultado de diferentes deposições permitiu verificar a influência da espessura do polímero na adsorção das amostras de água e álcool etílico. O resultado desta análise pode ser visto na seção 5.1.1.

Uma análise através do gráfico das duas primeiras componentes principais (para cada respectiva microbalança, foram considerados os seus respectivos 11 parâmetros apresentados nas tabelas de D.1 a D.4) permitiu verificar o comportamento de cada uma das quatro microbalanças perante as 11 classes

estudadas. Deste modo, foi possível analisar a separabilidade entre as classes e encontrar quais as classes que não estavam bem definidas. Os resultados são apresentados na seção 5.1.2.

5.1.1 Análise das Respostas no Tempo

O polímero polidifenilamina possui uma maior afinidade à água do que ao álcool etílico. Observe as respostas de cada uma das microbalanças para as amostras de água pura (classe C_1) e álcool etílico puro (classe C_{11}) mostradas nas figuras de 5.1 a 5.4. Os desvios de frequência na presença da água são maiores que na presença do álcool etílico. A maior variação na frequência de ressonância da microbalança na presença de água indica que uma massa maior de água foi adsorvida pelo polímero. A água possui um peso molecular menor que o peso molecular do álcool etílico. Isto sugere uma maior afinidade da microbalança à água do que ao álcool etílico.

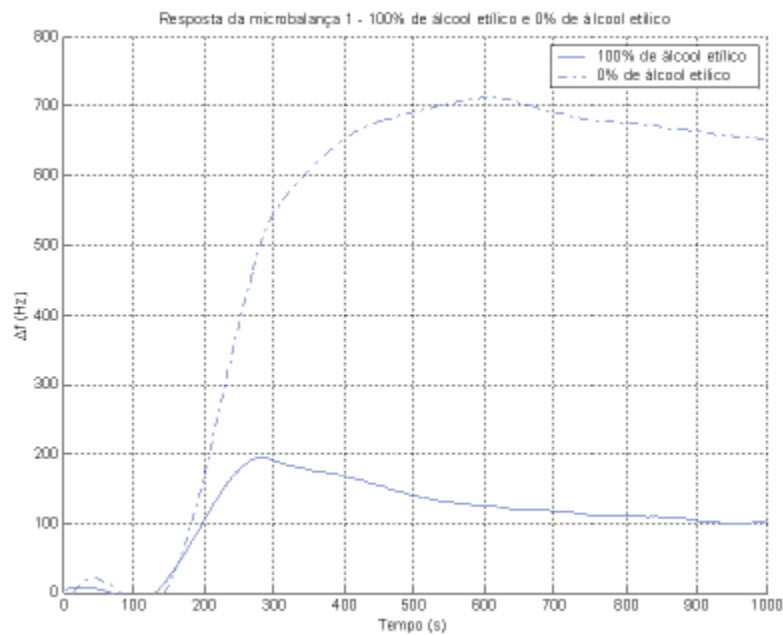


Figura 5.1 -Resposta da microbalança 1 para as classes C1 (100% de álcool etílico) e C11 (0% de álcool etílico)

A conclusão do parágrafo anterior fica ainda mais evidente analisando as respostas das microbalanças na presença das amostras de álcool etílico com água, o que pode ser visto nas figuras de 5.5 a 5.8. Os desvios de frequência para a amostras com 70% de álcool etílico (classe C₄) são maiores do que as amostras com 80% (classe C₃). Por sua vez, a amostra com 80% de álcool etílico produz um desvio de frequência maior que a amostra com 90% de álcool etílico (classe C₂). Como a microbalança possui maior afinidade a água, classes cujas misturas possuem um maior percentual de água terão conseqüentemente maiores desvios de massa e deste modo, maiores desvios de frequência.

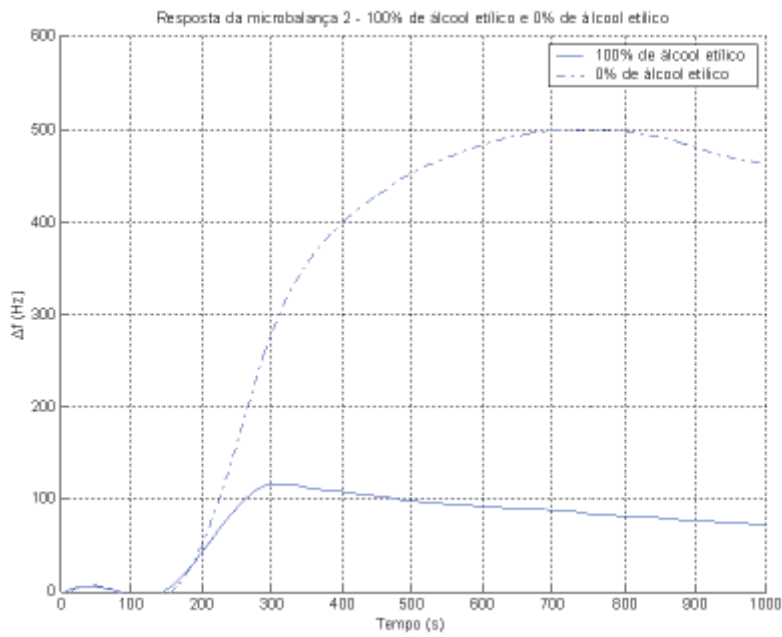


Figura 5.2 -Resposta da microbalança 2 para as classes C1 (100% de álcool etílico) e C11 (0% de álcool etílico).

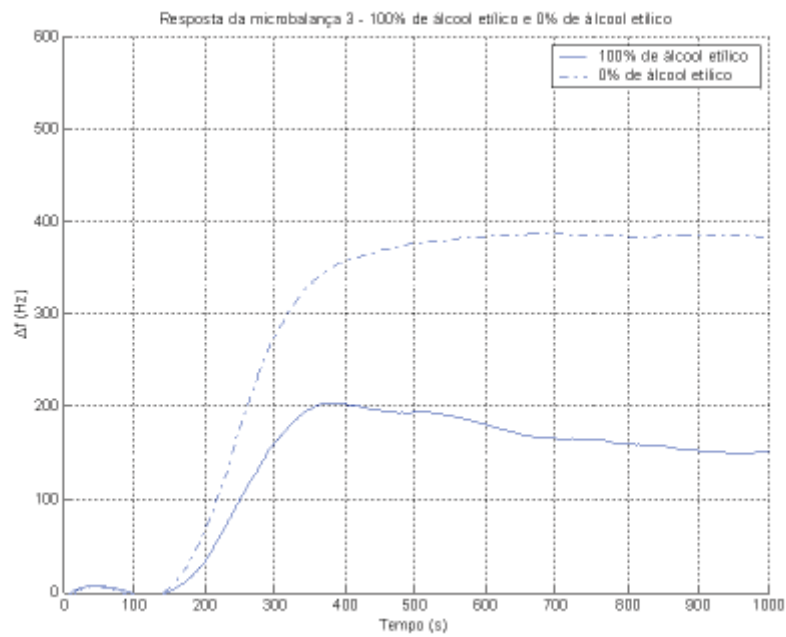


Figura 5.3 -Resposta da microbalança 3 para as classes C1 (100% de álcool etílico) e C11 (0% de álcool etílico)

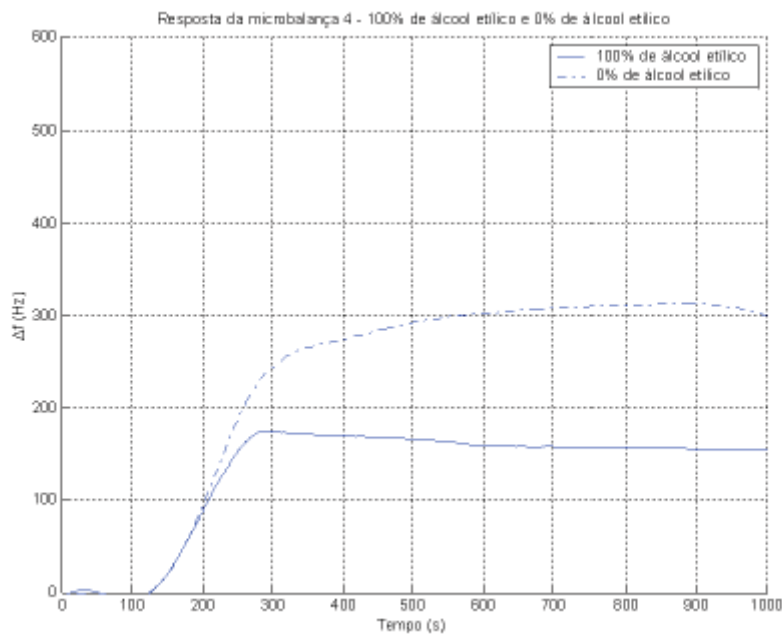


Tabela 5.4 - Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N), para as seis topologias de rede apresentada na seção 5.2.2, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.2.1

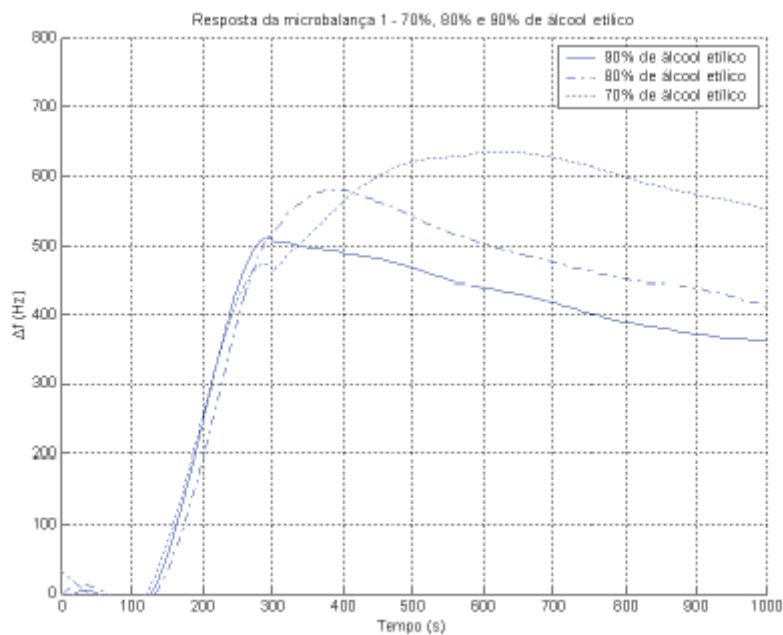


Figura 5.5 -Resposta da microbalança 1 para as classes C2 (90% de álcool etílico), C3 (80% de álcool etílico) e C4 (70% de álcool etílico)

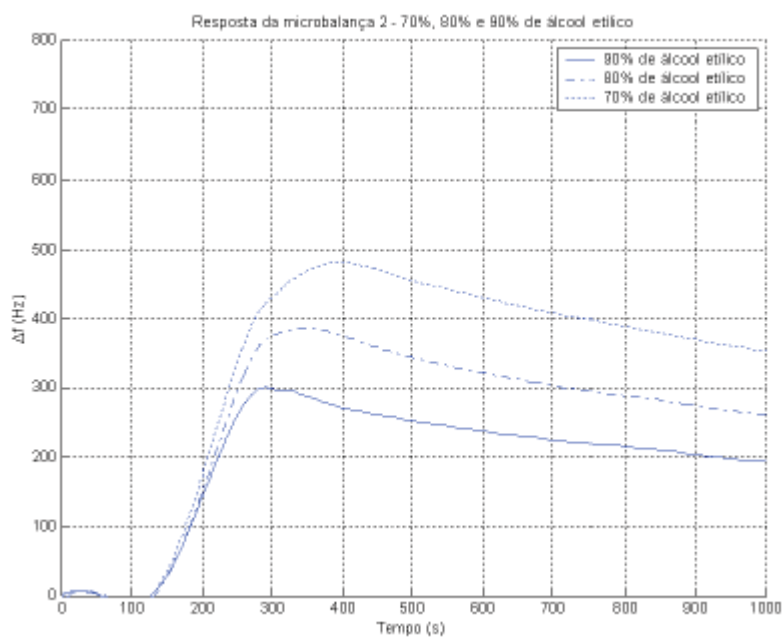


Figura 5.6 -Resposta da microbalança 2 para as classes C2 (90% de álcool etílico), C3 (80% de álcool etílico) e C4 (70% de álcool etílico)

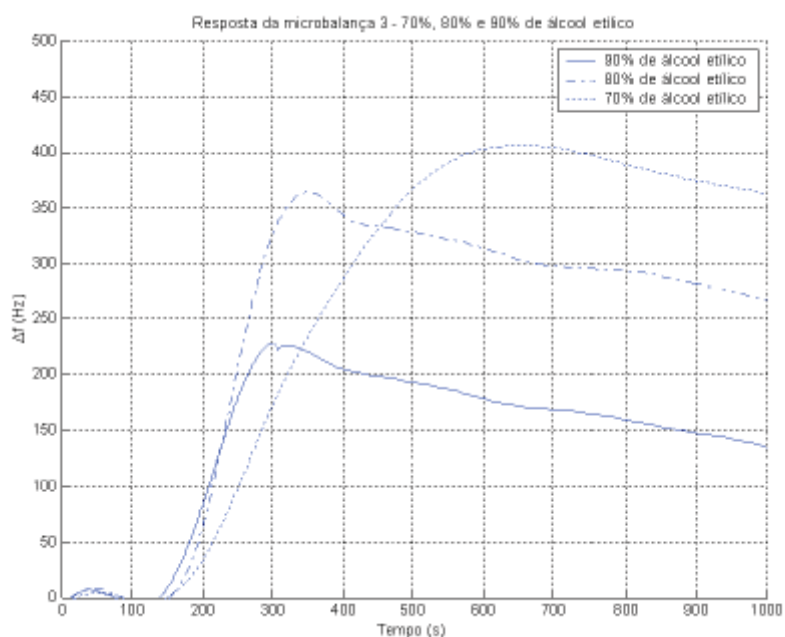


Tabela 5.7 - Taxas de erro obtida para as seis topologias da rede neural, apresentado na tabela 5.6, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s)

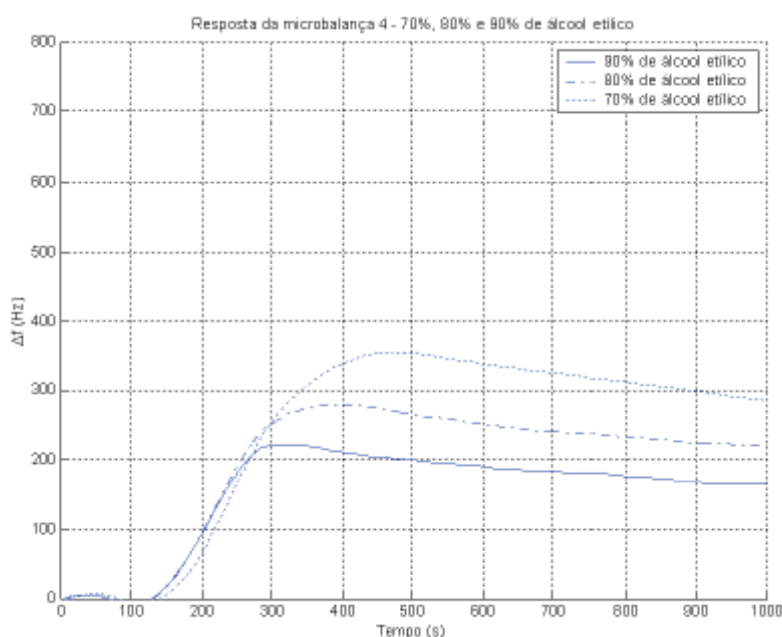


Figura 5.8 - Resposta da microbalança 4 para as classes C2 (90% de álcool etílico), C3 (80% de álcool etílico) e C4 (70% de álcool etílico)

A microbalança 1 recebeu uma camada de polímero em ambas as faces e possui os maiores desvios de frequência para todas as classes (vide figuras 5.4 e 5.8). Quanto maior for a área útil da face do cristal de quartzo (área superficial onde foi depositado o polímero polidifenilamina), maior será a área de adsorção da microbalança e portanto teremos uma maior concentração de massa por unidade de área.

O tempo na fase de adsorção é maior para as amostras que possuem uma maior quantidade de água na sua mistura. Observe as figuras já apresentadas anteriormente, o tempo de adsorção tende a ficar maior quando é adicionado água ao álcool etílico. Isto acontece porque a pressão de vapor⁷ do álcool é menor do que a água. Desta maneira, o álcool etílico da amostra evapora mais rapidamente do que a água. Quanto maior a quantidade de água na amostra,

⁷ Quanto menor for a pressão de vapor de um líquido, menores serão as forças atrativas entre suas moléculas e menor será o tempo da passagem do estado líquido para o vapor.

maior o tempo para esta evaporar e fazer com que o ambiente na câmara atinja uma condição de equilíbrio.

A taxa de desorção das microbalanças (o que pode ser observado nos gráficos já apresentados anteriormente) decrescem muito lentamente. Esta taxa é lenta porque durante todo o experimento a câmara de ensaios é mantida fechada e a pressão de vapor dos gases da amostra permanece aproximadamente constante. Com o tempo a pressão decai por existir vazamentos na câmara de ensaios.

As microbalanças que receberam uma maior quantidade de polímero sobre a superfície do cristal conseguiram discriminar melhor as 11 classes estudadas. Chegou-se a esta conclusão através da análise dos gráficos das duas primeiras componentes principais de cada microbalança de quartzo. Os resultados desta análise são apresentados a seguir, na seção 5.1.2.

5.1.2 Análise com Componentes Principais

A microbalança de quartzo 4, a qual recebeu a menor quantidade de polímero, apresentou uma boa discriminação para as classes com baixo percentual de água, ou seja, as classes C_1 , C_2 e C_3 (álcool etílico puro e álcool etílico com 10% e 20% de água) Este resultado pode ser observado no gráfico da figura 5.9. As classes cuja linha estão tracejadas indicam sobreposição entre classes.

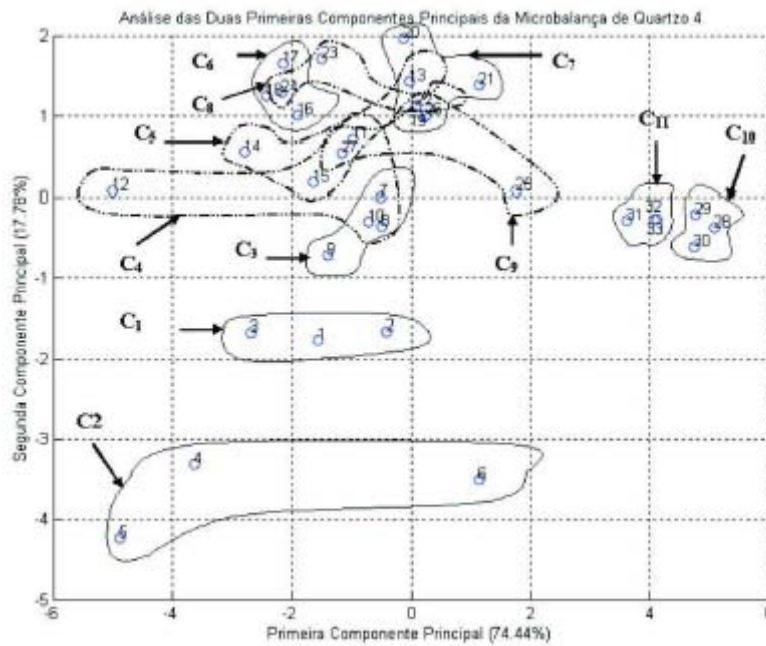


Figura 5.9 -Gráfico das duas primeiras componentes principais dos parâmetros da tabela D.4 para a microbalança 4

A baixa discriminação desta microbalança para as classes com alto percentual de água na mistura hidro-alcoólica, o que pode ser observado pela aglomeração destas classes na figura 5.9, indica que uma massa menor de água foi adsorvida pelo polímero. Esta baixa adsorção de água pelo polímero está relacionado com a quantidade de polímero depositado sobre a face do cristal. Quanto maior a quantidade de polímero depositado, maior é a sua capacidade de adsorção de água. Deste modo, melhor será a discriminação das classes com alto percentual de água. Esta conclusão fica evidente analisando os gráficos das duas primeiras componentes principais para as outras três microbalanças.

A microbalança de quartzo 3, a qual recebeu uma quantidade de polímero maior que a microbalança de quartzo 4, já apresentou uma melhor discriminação para as classes com alto percentual de água, o que pode ser visto na figura 5.10. Note que estas classes já não estão tão aglomeradas como no caso anterior, ilustrado na figura 5.9.

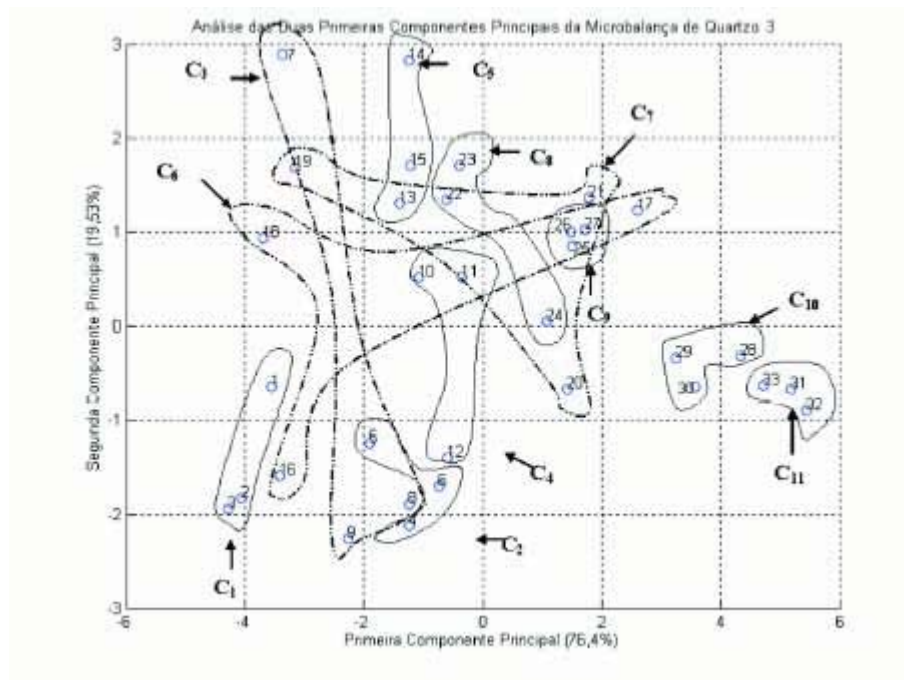


Figura 5.10 - Gráfico das duas primeiras componentes principais dos parâmetros da tabela D.3 para a microbalança 3

As classes com alto percentual de água ficam ainda mais separadas e, portanto, melhores discriminadas, quando a quantidade de polímero depositado sobre a face do cristal é ainda maior; como nos casos da microbalança 2, a qual recebeu quantidades maiores de polímero em sua face em relação as microbalanças 3 e 4 e da microbalança 1, a qual, além de receber a maior quantidade de polímero sobre a sua face, teve ambas as faces recobertas. Os gráficos das duas primeiras componentes principais das microbalanças 2 e 1 podem ser vistos, respectivamente, nas figuras 5.11 e 5.12.

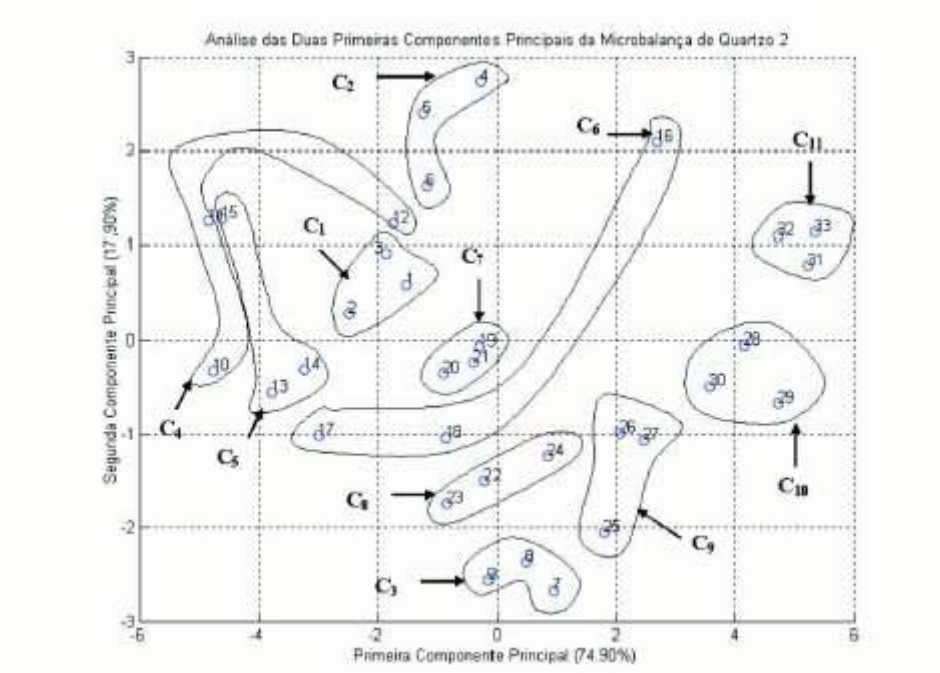


Figura 5.11 - Gráfico das duas primeiras componentes principais dos parâmetros da tabela D.2 para a microbalança 2

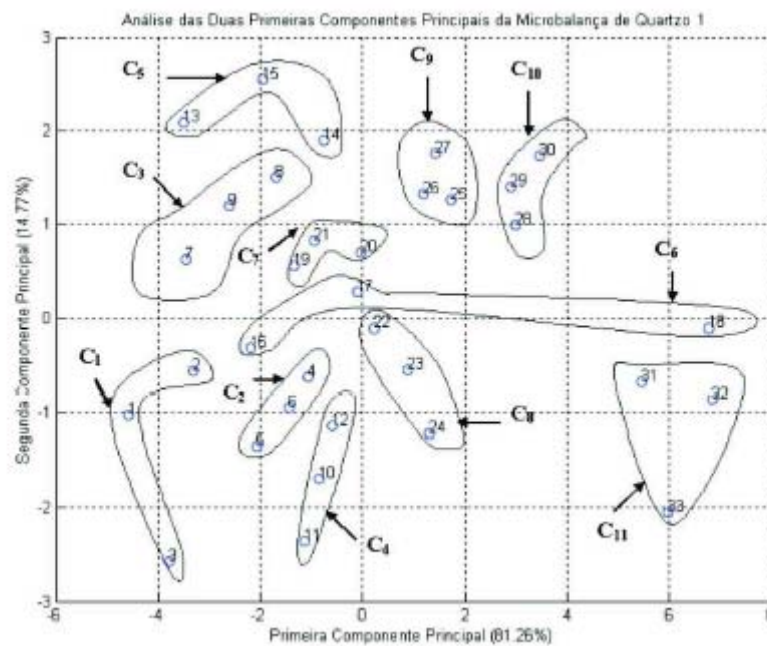


Figura 5.12 - Gráfico das duas primeiras componentes principais dos parâmetros da tabela D.1 para a microbalança 1

As microbalanças 1 e 2 conseguiram discriminar um maior grupo de classes porque suas capacidades de adsorção de água são maiores, uma vez que receberam maiores quantidades de polímero em suas faces. O melhor resultado foi

alcançado com a microbalança 1, uma vez que as classes ficaram bem definidas e separadas entre si, o que indicou uma boa discriminação entre as 11 classes estudadas.

Deste modo, pudemos verificar que a quantidade de polímero depositado sobre a face do cristal têm um papel fundamental em relação a sensibilidade da microbalança de quartzo. Esta sensibilidade é aumentada com o aumento da quantidade de polímero depositado sobre a sua face.

5.2 CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS COM UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL

Para a correta classificação das 11 classes apresentada na tabela 4.2, foram testadas duas redes neurais com diferentes atributos na camada de entrada. Numa primeira tentativa, foram escolhidos os dois atributos clássicos, T_{max} e Δf_{max} , extraídos da fase de adsorção da resposta das microbalanças de quartzo (vide seção 3.2.4.1). Numa segunda tentativa, além dos atributos T_{max} e Δf_{max} , foram também selecionados os valores dos desvios de frequência das microbalanças nos instantes de tempo $t(s) = 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900$ e 1000 . A escolha deste novo conjunto de atributos permitiu caracterizar a fase de adsorção e desorção das respostas das microbalanças de quartzo. Para reduzir a dimensionalidade deste dois conjuntos de atributos de entrada, foi utilizado a técnica de análise de componentes principais. Deste modo, as componentes principais que tiveram uma variância menor do que 1%, foram excluídas. Estas duas redes foram treinadas e testadas de acordo com os critérios apresentados no roteiro experimental da seção

4.3.2. O resultado obtido com esta duas redes neurais são apresentados nas seções 5.2.1 e 5.2.2.

Uma nova redução de classes foi realizada de maneira a aumentar a faixa de tolerância de água no álcool etílico, passando de 10% para 30%. Assim, tivemos uma redução das 11 classes, apresentadas na tabela 4.2, para somente 5. Esta nova categoria de classes é apresentada na tabela 5.1. Outras duas redes neurais também foram implementadas para a classificação destas novas classes, utilizando-se os dois conjuntos de atributos de entrada mencionados anteriormente. O resultado obtido com esta duas redes neurais são apresentados na seção 5.2.3.

A discussão dos resultados da classificação destas quatro redes neurais é apresentado na seção 5.2.4.

Tabela 5.1: Nova definição das classes utilizadas nos experimentos.

Amostras/Classe	Água destilada (%)
1/ D_1	0
2 a 4/ D_2	10 a 30
5 a 7/ D_3	40 a 60
8 a 10/ D_4	70 a 90
11/ D_5	100

5.2.1 T_{max} e ΔF_{max}

O treino e teste desta rede neural obedeceu os critérios apresentados no roteiro experimental da seção 4.3.2. A camada de entrada foi composta pelo conjunto de atributos apresentados na seção 5.2.1.1.

Como proposto no roteiro experimental da seção 4.3.2, foi utilizado inicialmente a função de ativação do tipo sigmóide. Para esta função, a rede foi

inicialmente implementada com uma única camada oculta. Os neurônios nesta camada foram variados com passos de 4, até 32 neurônios. O treinamento e teste desta rede foi realizada utilizando-se os valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas encontrados para esta topologia de rede. Depois, o número de camadas ocultas foi aumentada para duas. Novamente, os neurônios nestas duas camadas foram variados conforme mencionado acima. O treino e teste desta nova topologia foi realizado utilizando outros valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas. O mesmo processo foi realizado para outra topologia de rede contendo agora 3 camadas ocultas. Todos os passos mencionados anteriormente também foram realizados com a função de ativação do tipo tangente hiperbólica. Deste modo, 6 topologias de rede foram simuladas. Para cada topologia de rede, foram encontrados seus respectivos valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas, segundo o critério apresentado no item 5, do roteiro da seção 4.3.2. Estes valores são apresentados na tabela 5.2, da seção 5.2.1.2.

Uma vez encontrado os valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas para cada topologia de rede mencionado anteriormente, deu-se início a fase de treinamento e teste utilizando-se os cinco conjuntos de treino e teste. Assim, para cada topologia, tivemos uma taxa de erro de classificação e um desvio-padrão. Os resultados de classificação para estas topologias de rede é apresentado na seção 5.2.1.3.

5.2.1.1 Extração de atributos

Os atributos de entrada extraídos para esta rede neural são formados pelos 02 parâmetros, T_{max} e Δf_{max} , apresentados na tabela 4.1, de cada uma das quatro microbalanças de quartzo (08 parâmetros no total). Estes parâmetros foram escolhidos inicialmente porque são os parâmetros clássicos extraídos da resposta das microbalanças de quartzo, sendo suficientes para descrever o comportamento da fase de adsorção das microbalanças de quartzo.

Para reduzir a dimensionalidade do vetor de entrada da rede neural, aplicou-se o método de análise por componentes principais. A análise através de componentes principais permitiu verificar que as duas primeiras componentes principais são responsáveis por 71,33% (54,59% e 16,74%) da variância dos dados originais. O restante, 28,67%, são explicados pelas últimas seis componentes principais. Como nenhuma componente principal apresentou uma variância menor que 1%, foram utilizados os 08 parâmetros extraídos inicialmente, não havendo; neste caso, uma redução na dimensionalidade dos parâmetros de entrada.

5.2.1.2 Valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas

Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N) para as seis topologias simuladas é apresentado na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N), para as seis topologias de rede apresentado na seção 5.2.1, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.1.1.

Topologia	Camadas Ocultas	Função de Ativação	η	α	N
1	1	Sigmóide	0,9	0,9	800
2	2	Sigmóide	0,9	0,5	1000
3	3	Sigmóide	0,9	0,5	2000
4	1	Tangente Hiperbólica	0,9	0,1	800
5	2	Tangente Hiperbólica	0,9	0,5	1000
6	3	Tangente Hiperbólica	0,1	0,5	2000

5.2.1.3 Resultados da classificação

O resultado da classificação das 11 classes para as seis topologias da rede neural da seção 5.2.1 é apresentado na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Taxas de erro obtida para as seis topologias de rede neural, apresentado na tabela 5.2, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).

Topologia da rede	Taxa de Erro	Número de Neurônios na(s) Camada(s) Oculta(s)							
		4	8	12	16	20	24	28	32
1	Média	65,4%	41,8%	38,1%	30,9%	34,5%	34,5%	30,9%	34,5%
	Desvio	17,4%	10,3%	7,6%	8,1%	11,8%	9,9%	13,7%	4,0%
2	Média	85,4%	52,7%	34,5%	32,7%	36,3%	34,5%	32,7%	36,3%
	Desvio	8,1%	19,7%	9,9%	16,5%	11,1%	9,9%	10,3%	6,4%
3	Média	83,6%	52,7%	39,9%	34,5%	34,5%	36,3%	36,3%	39,9%
	Desvio	16,2%	11,8%	4,9%	7,6%	13,4%	14,3%	11,1%	12,1%
4	Média	67,2%	52,7%	45,4%	43,6%	36,3%	39,9%	41,8%	41,8%
	Desvio	15,2%	7,6%	6,4%	7,6%	11,1%	15,2%	15,2%	4,9%
5	Média	81,8%	63,6%	47,2%	45,4%	36,3%	36,3%	38,1%	39,9%
	Desvio	11,1%	12,8%	7,6%	6,4%	9,0%	0,0%	4,0%	8,1%
6	Média	83,6%	58,1%	47,2%	43,6%	39,9%	36,3%	38,1%	39,9%
	Desvio	9,9%	10,3%	7,6%	7,6%	4,9%	9,0%	7,6%	8,1%

Para o conjunto de atributos de entrada, apresentado na seção 5.2.1.1, a melhor topologia de rede encontrada para a classificação das 11 classes foi a topologia 1. Esta topologia possui uma única camada oculta com 16 neurônios. A função de ativação utilizada é a do tipo sigmóide. A taxa de erro de classificação foi de 30,9%, com um desvio-padrão de 8,1%.

5.2.2 Componentes Principais

O treino e teste desta rede neural foi realizado exatamente como explicado na seção 5.2.1. A camada de entrada foi composta pelo conjunto de atributos apresentados na seção 5.2.2.1.

5.2.2.1 Extração de atributos

Os atributos de entrada extraídos para esta rede neural são formados pelos 11 parâmetros, apresentados na tabela 4.1, de cada uma das quatro microbalanças de quartzo (44 parâmetros no total). Estes parâmetros foram escolhidos porque são suficientes para descrever todo o comportamento da curva característica das microbalanças de quartzo nas fases de adsorção e desorção, como pode ser visto na figura 4.15.

Para reduzir a dimensionalidade do vetor de entrada da rede neural, aplicou-se o método de análise por componentes principais. Esta análise permitiu verificar que as duas primeiras componentes principais são responsáveis por

66,59% (53,50% e 13,09%) da variância dos dados originais. O restante, 33,41%, são explicados pelas últimas 42 componentes principais. Destas 42 componentes principais restantes, apenas as 06 primeiras componentes apresentaram variância maior que 1%, contribuindo para 30,48% da variância dos dados do restante dos 33,41%. Deste modo, os parâmetros escolhidos para esta rede foram formados pelos 08 primeiros componentes principais, que representam 97,07% da variância dos dados originais, havendo; neste caso, uma redução na dimensionalidade dos parâmetros de entrada de 44 para somente 08.

5.2.2.2 Valores ótimos da taxa de aprendizado, momento e número de épocas

Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N) para as seis topologias simuladas é apresentado na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N), para as seis topologias de rede apresentada na seção 5.2.2, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.2.1.

Topologia	Camadas Ocultas	Função de Ativação	η	α	N
1	1	Sigmóide	0,9	0,1	800
2	2	Sigmóide	0,1	0,5	1000
3	3	Sigmóide	0,5	0,9	2000
4	1	Tangente Hiperbólica	0,5	0,1	800
5	2	Tangente Hiperbólica	0,9	0,1	1000
6	3	Tangente Hiperbólica	0,9	0,9	2000

5.2.2.3 Resultados da classificação

O resultado da classificação das 11 classes para as seis topologias da rede neural da seção 5.2.2 é apresentado na tabela 5.5.

Para o conjunto de atributos de entrada, apresentado na seção 5.2.2.1, a melhor topologia de rede encontrada para a classificação das 11 classes foi a topologia 4. Esta topologia possui uma única camada oculta com 20 neurônios. A função de ativação utilizada é a do tipo tangente hiperbólica. A taxa de erro de classificação foi de 16,3%, com um desvio-padrão de 4,0%.

Tabela 5.5: Taxas de erro obtida para as seis topologias da rede neural , apresentado na tabela 5.4, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).

Topologia da rede	Taxa de Erro	Número de Neurônios na(s) Camada(s) Oculta(s)							
		4	8	12	16	20	24	28	32
1	Média	61,8%	50,9%	45,4%	36,3%	38,1%	39,9%	39,9%	39,9%
	Desvio	23,5%	10,3%	15,7%	14,3%	7,6%	10,3%	10,3%	10,3%
2	Média	90,9%	54,5%	49,0%	45,4%	45,4%	41,8%	47,2%	43,6%
	Desvio	0,0%	20,3%	4,9%	6,4%	17,0%	13,7%	16,2%	16,2%
3	Média	83,6%	52,7%	45,4%	39,9%	38,1%	41,8%	39,9%	39,9%
	Desvio	11,8%	9,9%	11,1%	12,1%	13,4%	13,7%	10,3%	17,7%
4	Média	69,0%	43,6%	36,3%	25,4%	16,3%	25,4%	23,6%	25,4%
	Desvio	19,9%	7,5%	9,0%	7,6%	4,0%	7,6%	4,9%	7,6%
5	Média	74,5%	59,9%	45,4%	34,5%	29,0%	32,7%	34,5%	34,5%
	Desvio	16,2%	8,1%	9,0%	9,9%	4,0%	10,3%	9,9%	7,6%
6	Média	70,9%	59,9%	52,7%	41,8%	30,9%	32,7%	38,1%	38,1%
	Desvio	13,4%	4,9%	16,2%	10,3%	10,3%	10,3%	7,6%	7,6%

5.2.3 Redefinindo o Número de Classes

Conforme explicado anteriormente, tivemos uma redução de 11 classes para somente 5 (vide tabela 5.1), aumentando desta maneira a faixa de tolerância de 10% para 30% de água no álcool etílico. Desta maneira, duas novas redes neurais foram implementadas para a classificação desta nova categoria de classes. Para cada rede neural, foram implementadas as seis topologias mencionadas anteriormente. O treino e teste destas duas redes neurais foi realizado exatamente como explicado na seção 5.2.1.

A primeira rede utilizou os parâmetros de entrada apresentados na seção 5.2.1.1. Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N), para as seis topologias simuladas, é apresentado na tabela 5.6. O resultado da classificação das 5 classes, para as seis topologias da rede neural apresentado na tabela 5.6, é apresentado na tabela 5.7. Para o conjunto de atributos de entrada, apresentado na seção 5.2.2.1, a melhor topologia de rede encontrada para a classificação das 5 classes foi a topologia 1. Esta topologia possui uma única camada oculta com 16 neurônios. A função de ativação utilizada é a do tipo sigmóide. A taxa de erro de classificação foi de 18,1%, com um desvio-padrão de 6,4%.

Tabela 5.6: Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N), para as seis topologias da rede apresentada na seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.1.1.

Topologia	Camadas Ocultas	Função de Ativação	η	α	N
1	1	Sigmóide	0,5	0,5	1000
2	2	Sigmóide	0,5	0,5	1000
3	3	Sigmóide	0,1	0,9	5000
4	1	Tangente Hiperbólica	0,5	0,9	1000
5	2	Tangente Hiperbólica	0,9	0,9	3000
6	3	Tangente Hiperbólica	0,5	0,1	4000

Tabela 5.7: Taxas de erro obtida para as seis topologias da rede neural, apresentado na tabela 5.6, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).

Topologia da rede	Taxa de Erro	Número de Neurônios na(s) Camada(s) Oculta(s)							
		4	8	12	16	20	24	28	32
1	Média	29,0%	23,6%	21,8%	18,1%	19,9%	18,1%	19,9%	21,8%
	Desvio	4,0%	10,3%	10,3%	6,4%	4,0%	0,0%	7,6%	10,3%
2	Média	32,7%	27,2%	18,1%	19,9%	19,9%	19,9%	19,9%	19,9%
	Desvio	8,1%	6,4%	6,4%	9,9%	9,9%	7,6%	9,9%	7,6%
3	Média	34,5%	23,6%	21,8%	19,9%	23,6%	19,9%	19,9%	23,6%
	Desvio	7,6%	8,1%	4,9%	7,6%	10,3%	7,6%	9,9%	4,9%
4	Média	43,6%	27,2%	23,6%	19,9%	23,6%	25,4%	23,6%	23,6%
	Desvio	13,4%	6,4%	8,1%	6,4%	4,9%	4,0%	12,1%	4,9%
5	Média	34,5%	21,8%	21,8%	18,1%	19,9%	21,8%	21,8%	19,9%
	Desvio	7,6%	8,1%	10,3%	6,4%	9,9%	8,1%	8,2%	4,0%
6	Média	38,1%	32,7%	25,4%	21,8%	19,9%	21,8%	19,9%	23,6%
	Desvio	7,6%	4,9%	7,6%	10,3%	7,6%	4,9%	7,6%	4,9%

A segunda rede neural utilizou os parâmetros de entrada apresentados na seção 5.2.2.1. Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N), para as seis topologias simuladas, é apresentado na tabela 5.8. O resultado da classificação das 5 classes, para as seis topologias da rede neural, apresentado na tabela 5.8, é apresentado na

tabela 5.9. Para o conjunto de atributos de entrada, apresentado na seção 5.2.2.1, a melhor topologia de rede encontrada para a classificação das 5 classes foi a topologia 4. Esta topologia possui uma única camada oculta com 20 neurônios. A função de ativação utilizada é a do tipo tangente hiperbólica. A taxa de erro de classificação foi de 7,2%, com um desvio-padrão de 4,0%.

Tabela 5.8: Os valores ótimos da taxa de aprendizado (η), constante de momento (α) e número de épocas (N), para as seis topologias da rede, apresentada na seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada da seção 5.2.2.1.

Topologia	Camadas Ocultas	Função de Ativação	η	α	N
1	1	Sigmóide	0,1	0,1	1000
2	2	Sigmóide	0,9	0,9	4000
3	3	Sigmóide	0,1	0,1	5000
4	1	Tangente Hiperbólica	0,1	0,9	1000
5	2	Tangente Hiperbólica	0,9	0,5	2000
6	3	Tangente Hiperbólica	0,5	0,5	5000

Tabela 5.9: Taxas de erro obtida para as seis topologias da rede neural apresentado na tabela 5.8, alterando o número de neurônios na(s) camada(s) oculta(s).

Topologia da rede	Taxa de Erro	Número de Neurônios na(s) Camada(s) Oculta(s)							
		4	8	12	16	20	24	28	32
1	Média	32,7%	19,9%	19,9%	18,1%	14,5%	18,1%	14,5%	18,1%
	Desvio	4,9%	4,0%	7,6%	6,4%	4,9%	6,4%	4,9%	0,0%
2	Média	41,8%	30,9%	29,0%	27,2%	21,8%	21,8%	16,3%	19,9%
	Desvio	11,8%	10,3%	16,2%	0,0%	10,3%	8,1%	4,0%	9,9%
3	Média	49,0%	36,3%	21,8%	21,8%	21,8%	16,3%	19,9%	19,9%
	Desvio	12,1%	11,1%	8,1%	4,9%	4,9%	4,0%	7,6%	7,6%
4	Média	25,4%	19,9%	16,3%	12,7%	7,2%	14,5%	14,5%	14,5%
	Desvio	11,8%	4,0%	4,0%	4,9%	4,0%	4,9%	4,9%	4,9%
5	Média	34,5%	23,6%	21,8%	19,9%	16,3%	21,8%	21,8%	21,8%
	Desvio	7,6%	4,9%	10,3%	7,6%	4,0%	8,1%	8,1%	4,9%
6	Média	39,9%	32,7%	29,0%	21,8%	16,3%	19,7%	21,8%	19,9%
	Desvio	8,1%	8,1%	11,8%	15,2%	7,6%	7,6%	4,9%	7,6%

5.2.4 Discussão dos Resultados

Os gráficos das figuras 5.13 a 5.16, mostram o desempenho das quatro redes neurais apresentadas anteriormente nas tabelas 5.3, 5.5, 5.7 e 5.9. Para cada uma das redes, foi variado o número de camadas ocultas, o número de neurônios contidos nestas camadas e a função de ativação utilizada nestas camadas. Nos gráficos apresentados a seguir, a legenda FSIG1, indica que a rede neural utilizou a função de ativação do tipo sigmóide e sua topologia era formada por 1 camada oculta. Deste modo, FTANH3 significa que a rede neural utilizou a função de ativação do tipo tangente hiperbólica e sua topologia era formada por 3 camadas ocultas.

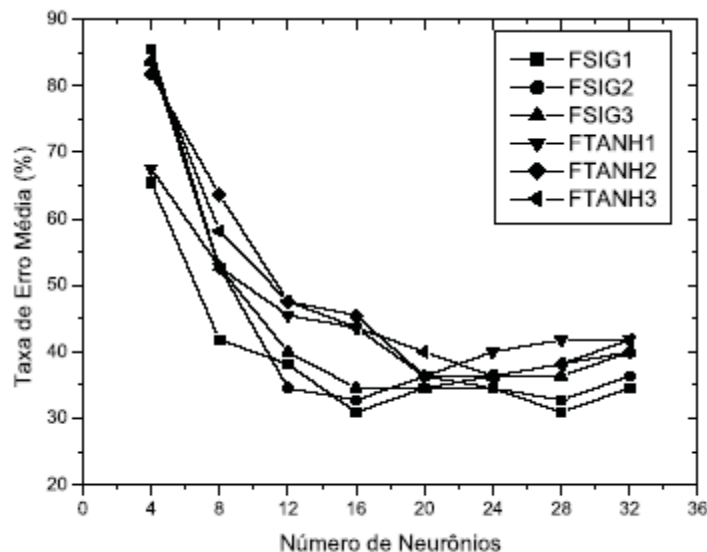


Figura 5.13 - Taxa de erro, obtida para a classificação das 11 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.1, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.1.1

Como observado nestes gráficos, a taxa de erro diminuiu com o aumento do número de neurônios. Esta relação foi válida até a quantidade de 20 neurônios na(s) camada(s) oculta(s). Após esta quantidade, a taxa de erro

apresentou um aumento em relação ao aumento do número de neurônios. Logo, o número ótimo de neurônios na(s) camada(s) oculta(s) é 20.

Aparentemente, a taxa de erro não diminuiu com o aumento do número de camadas ocultas. A taxa de erro obtida com as topologias de uma única camada ficaram próximas das topologias de duas e três camadas. Foi observado também que as menores taxas de erro foram obtidas com as topologias de rede de apenas uma única camada oculta.

As topologias de rede que utilizaram a função de ativação do tipo tangente hiperbólica apresentaram uma melhor generalização das classes estudadas, o que implicou na diminuição das taxas de erro. As duas melhores topologias de rede, encontradas para a classificação das 11 classes e das 5 classes, utilizaram a função de ativação do tipo tangente hiperbólica. Estas duas topologias são apresentadas, respectivamente, nas seções 5.2.4.1 e 5.2.4.2.

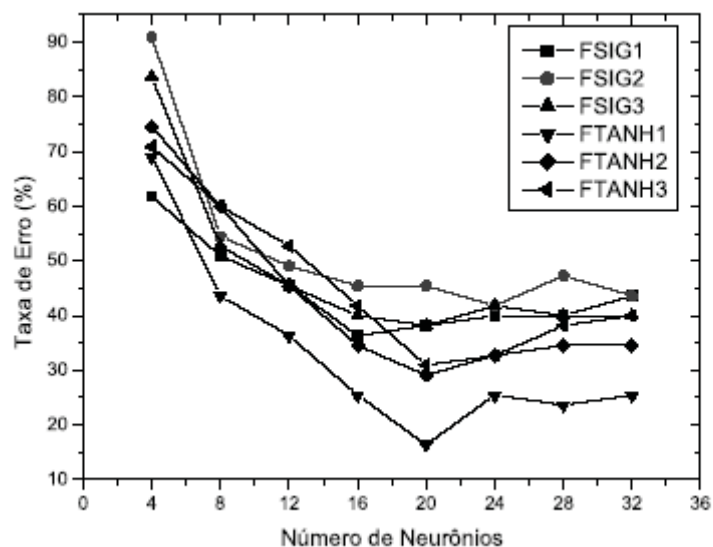


Figura 5.14 - Taxa de erro, obtida para a classificação das 11 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.2, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.2.1

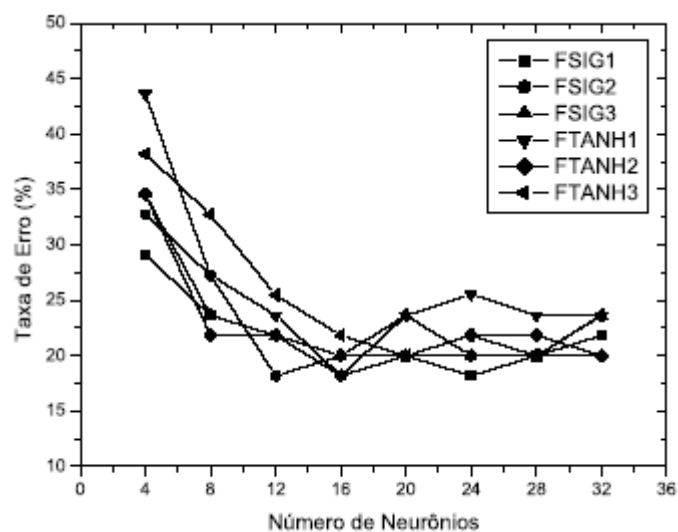


Figura 5.15 - Taxa de erro, obtida para a classificação das 5 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.1.1

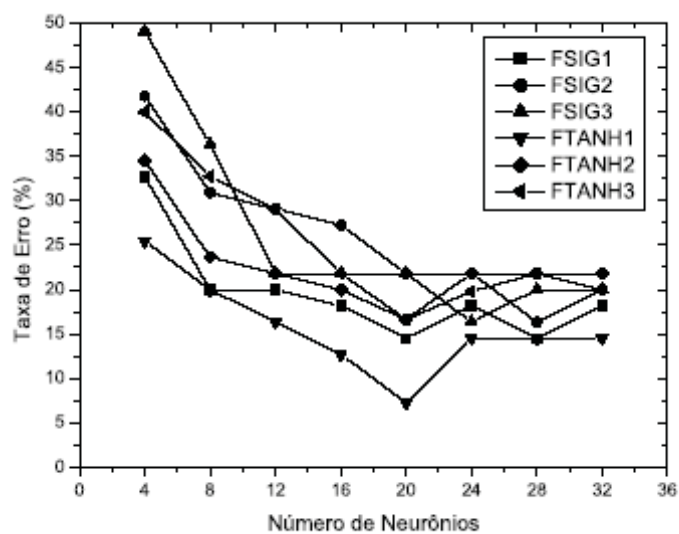


Figura 5.16 - Taxa de erro, obtida para a classificação das 5 classes, em função do número de camadas ocultas, do número de neurônios e da função de ativação utilizada, da rede neural da seção 5.2.3, utilizando os parâmetros de entrada apresentado na seção 5.2.2.1

5.2.4.1 Topologia vencedora na classificação das 11 classes

Para o critério da melhor topologia de rede, adotou-se como aquela que atingiu a menor taxa de erro, usando o menor número de camadas ocultas e o menor número de neurônios nestas camadas. Foram analisadas as taxas de erro, mostrada nas tabelas 5.3 e 5.5, para a escolha da melhor topologia na classificação das 11 classes. O resultado é apresentado na tabela 5.10.

Tabela 5.10: Topologia vencedora para a classificação das 11 classes.

Camada de entrada	8 neurônios (8 atributos de entrada, apresentado na seção 5.2.2.1)
Camada oculta	1 camada oculta, contendo 20 neurônios
Camada de saída	11 (11 classes, apresentada na tabela 4.2)
Função de ativação	Tangente hiperbólica
Taxa de erro	(16,3% \pm 4,0%)

5.2.4.2 Topologia vencedora na classificação das 5 classes

O critério adotado para a escolha da melhor topologia, na classificação das 5 classes, foi o mesmo da seção 5.2.4.1. Assim, foram analisadas as taxas de erro, mostradas nas tabelas 5.7 e 5.9. O resultado é apresentado na tabela 5.11.

Tabela 5.11: Topologia vencedora para a classificação das 5 classes.

Camada de entrada	8 neurônios (8 atributos de entrada, apresentado na seção 5.2.2.1)
Camada oculta	1 camada oculta, contendo 20 neurônios
Camada de saída	5 (5 classes, apresentada na tabela 5.1)
Função de ativação	Tangente hiperbólica
Taxa de erro	(7,2% \pm 4,0%)

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou a proposta de um sistema capaz de reconhecer níveis de água presente no álcool etílico, utilizando como elemento sensor uma microbalança de quartzo, revestida com o polímero polidifenilamina, e como elemento classificador, a conhecida rede neural do tipo perceptron multicamada, treinada com o algoritmo de retropropagação. Tendo em vista os resultados obtidos com o sistema, chegou-se as conclusões discutidas a seguir.

O sólido formado pela síntese eletroquímica da polidifenilamina, depositado sobre a superfície do cristal para a caracterização das microbalanças de quartzo, apresentou uma maior afinidade ao elemento água do que ao álcool etílico, como pode ser observado nas figuras 5.1 a 5.4. Para as classes formada pela mistura destes dois elementos, ilustrado na tabela 4.2, pelos índices C_2 a C_{10} , foi verificado que a seletividade destas microbalanças para estas classes dependeu da quantidade (espessura) do polímero depositado sobre suas faces. Uma maior quantidade do polímero representou um aumento da seletividade para estas classes, principalmente para as classes com maior quantidade de água na mistura. Esta característica pode ser observado através dos agrupamentos entre as classes, através dos gráficos das duas primeiras componentes principais, mostrados nas figuras 5.9 a 5.12. Deste modo, a microbalança 1, a qual recebeu, além da maior quantidade de polímero, a deposição sobre ambas as faces, apresentou a melhor seletividade para as 11 classes estudadas.

O sistema de controle de temperatura, responsável pelo aquecimento do recipiente, apresentou um bom desempenho durante toda a etapa de realização dos testes. Este sistema foi capaz de manter a temperatura do recipiente sempre a

55°C, com uma precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$, durante toda a duração dos testes. Isto foi importante para manter constante a taxa de evaporação das amostras durante sucessivos testes.

O sistema de aquisição de dados, responsável pela leitura do desvio de frequência entre a microbalança de quartzo e o cristal de referência, foi capaz de realizar a coleta de dados a cada 1s, mantendo a precisão de 1Hz em suas medidas. O limite da leitura de frequência de até 65kHz foi mais do que suficiente, uma vez que o desvio de frequência entre a microbalança de quartzo e o cristal de referência não ultrapassou 1kHz.

Foi possível também identificar um conjunto de atributos extraídos da resposta das microbalanças de quartzo às amostras de água e álcool etílico. Foi verificado, através dos gráficos apresentado nas figuras 5.5 a 5.8, que as respostas às 11 classes apresentaram características diferentes durante as fases de adsorção e desorção. Baseado nesta fato, foram estudados dois conjuntos de atributos, discutidos nas seções 5.2.1.1 e 5.2.2.1. O primeiro conjunto caracterizou somente a fase de adsorção das microbalanças de quartzo. Já o segundo conjunto permitiu caracterizar ambas as fases (adsorção e desorção). Dos dois conjuntos estudados, o que melhor caracterizou estas respostas foi o segundo conjunto de atributos, formado pelas oito primeiras componentes principais, de um total de 44 parâmetros (11 atributos, mostrados na tabela 4.2, para cada uma das quatro microbalanças).

Verificou-se também que a análise de componentes principais é uma excelente ferramenta na redução da dimensionalidade, uma vez que permitiu a redução do segundo conjunto de atributos, de 44 parâmetros para somente 8, sem perda significativa de informações.

Foi realizado também um estudo referente a classificação das classes, através das redes neurais artificiais do tipo perceptron multicamadas, treinada com o algoritmo de retropropagação. Várias topologias de rede foram estudadas (24 topologias no total, sendo seis topologias para cada uma das quatro redes), variando-se o conjunto de atributos de entrada (dois conjuntos de atributos mostrados nas seções 5.2.1.1 e 5.2.2.1), o número de camadas ocultas (até 3 camadas), o número de neurônios nestas camadas (até 32 neurônios), a função de ativação utilizada (sigmóide e tangente hiperbólica) e o número de classes (11 classes - tabela 4.2 e 5 classes - tabela 5.1). Este estudo permitiu verificar a influência destes parâmetros na taxa de erro de classificação. As menores taxas de erro foram obtidas com a topologia de uma única camada oculta, com até 20 neurônios. Após 20 neurônios, a taxa de erro começou a aumentar. O aumento do número de camadas ocultas, de uma para duas ou três camadas, não apresentou uma melhora na taxa de erro (desempenho da rede). Ao contrário do esperado, o desempenho da rede, ou manteve-se próximo das topologias de uma única camada, ou piorou, o que pôde ser observado nos gráficos das figuras 5.13 a 5.16. Este fato pode ser explicado através do conceito *overfitting*. O uso de muitas camadas ocultas, ou o uso de muitos neurônios nestas camadas, pode levar a rede a memorizar os padrões de treinamento, em vez de extrair as características gerais que permitirão a generalização ou o reconhecimento de padrões não visto durante o treinamento, ocorrendo desta maneira o *overfitting*. O uso da função do tipo tangente hiperbólica nestas topologias apresentou melhores resultados em relação a função de ativação do tipo sigmóide.

Baseado nos resultados obtidos com as quatro redes neurais, apresentados nas seções 5.2.1 a 5.2.3, sendo duas redes estudadas para a

classificação das 11 classes, e outras duas redes para a classificação das 5 classes, foi possível encontrar as duas melhores topologias de rede na classificação destas duas categorias de classes. A topologia destas duas redes foram apresentadas nas seções 5.2.4.1 e 5.2.4.2. Deste modo, o sistema proposto conseguir classificar as 11 classes com uma taxa de erro de 16,3%. A topologia desta rede foi formada por uma única camada oculta contendo 20 neurônios. A função de ativação utilizada foi a tangente hiperbólica e a camada de entrada foi formado pelos 8 atributos mostrados na seção 5.2.2.1. Para a classificação das 5 classes, o sistema proposto obteve uma taxa de erro de 7,2%. A topologia desta rede foi formada por uma única camada oculta contendo 20 neurônios. A função de ativação utilizada foi a tangente hiperbólica e a camada de entrada foi formado pelos 8 atributos mostrados na seção 5.2.2.1.

6.1 CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

As principais contribuições deste trabalho foram:

- Desenvolver a primeira microbalança de quartzo recoberta com o polímero polidifenilamina como elemento sensível ao álcool etílico e a água.
- Apresentar um estudo sobre a afinidade deste polímero para misturas de álcool etílico e água.
- Definir e implementar um sistema capaz de distinguir níveis de água presente no álcool etílico.

- Possibilitar o uso do mesmo sistema para classificar outros compostos voláteis, como a gasolina, sendo necessário somente mudar o material depositado sobre a superfície do cristal de quartzo.

6.2 TRABALHOS FUTUROS

Dentre as atividades que podem ser realizadas como continuidade deste trabalho, pode-se citar:

- A utilização de outras técnicas de reconhecimento de padrões para classificar as 11 classes utilizadas neste trabalho.
- A ampliação da base de dados.
- Um estudo da resposta das microbalanças para concentrações menores da mistura de álcool e água.
- A implementação de um sistema totalmente embarcável (portátil).

REFERÊNCIAS

- [1] Luiz Roberto Cupido. **Densímetros. Website**, Outubro, 2004. <http://www.profcupido.hpg.ig.com.br/densimetros.htm>.
- [2] Sang-Mok Chang, Hiroshi Muramatsu, Chikashi Nakamura, and Jun Miyake. The principle and applications of piezoelectric crystal sensors. **Materials Science and Engineering C**, 12:111-123, 2000.
- [3] Roberto Chura Chambi. **Desenvolvimento de uma microbalança de quartzo para detectar gases**. Tese de mestrado, Escola Politécnica da USP, 1998.
- [4] H. Nanto, K. Kondo, M. Habara, Y. Douguchi, R. I. Waite, and H. Nakazumi. Identification of aromas from alcohols using a japanese-lacquer-film-coated quartz resonator gas sensor in conjunction with pattern recognition analysis. **Sensors and Actuators B**, 35-36:183-186, 1996.
- [5] L. Carmel, S. Levy, D. Lancet, and D. Harel. A feature extraction method for chemical sensors in electronic noses. **Sensors and Actuators B**, 93:67-76, 2003.
- [6] Hidehito Nanto, Shiro Tsubakino, Mitsuo Ikeda, and Fumitaka Endo. Identification of aromas from wine using quartz-resonator gas sensors in conjunction with neural-network analysis. **Sensors and Actuators B**, 24-25:794-796, 1995.
- [7] H. Nanto, Y. Yokoi, T. Mukai, J. Fujioka, E. Kusano, A. Kinbara, and Y. Douguchi. Novel gas sensor using polymer-film-coated quartz resonator for environmental monitoring. **Materials Science and Engineering C**, 12:43-48, 2000.
- [8] **Webmotors. Website**, Outubro, 2004. <http://www.webmotors.com.br>.
- [9] **Francanet. Website**, Outubro, 2004. <http://www.francanet.com.br>.
- [10] Giovani Baratto. **Microbalança de quartzo**. Website, Outubro, 2004. <http://gfbaratto.sites.uol.com.br>.
- [11] Arief Sabdo Yuwono and Peter Shulze Lammers. Odor pollution in the environment and the detection instrumentation. **Journal of Scientific Research and Development**, 6, 2004.
- [12] Der Ho Wu, Yng Jyi Tsai, and Yu Tang Yen. Robust design of quartz crystal microbalance using finit element and taguchi method. **Sensors and Actuators B**, pages 337-344, 2003.
- [13] Arnaldo Megrich. **Cristais: coração dos circuitos digitais**. Nova Eletrônica, 1984.
- [14] João Manuel Tavares and João Nunes Matos. **Osciladores para rádio frequência de elevada estabilidade**. Revista do DETUA, 02:169-173, 1998.
- [15] Joe Carr. **Crystals made clear i**. Electronics World, pages 780-783, 1999.

- [16] Joe Carr. **Crystals made clear ii**. Electronics World, pages 849-853, 1999.
- [17] G. Z. Sauerbrey. Use of quartz vibration for weighing thin films on a microbalance. **Journal of Physik**, 155:206 -212, 1959.
- [18] Hamilton Varela, Marcos Malta, and Roberto M. Torresi. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalanço a cristal de quartzo. **Química Nova**, 23-25:664-676, 1999.
- [19] Kwangheon Park, Moonsung Kob, Chunghyn Yoon, Hakwon Kim, and Hongdoo Kim. The behavior of quartz crystal microbalance in high pressure CO_2 . **The journal of Supercritical Fluids**, 29:203-212, 2004.
- [20] Erich Uttenthaler, Michael Schraml, Johannes Mandel, and Stephan Drost. Ultrasensitive quartz crystal microbalance sensors for detectin of m13-phages in liquids. **Biosensors and Bioelectronics**, 16:735-743, 2001.
- [21] C.K. O. Sullivan and G.G. Guilbault. Review: Commercial quartz crystal microbalances: theory and applications. **Biosensors and Bioelectronics**, 14:663-670, 1999.
- [22] Jorg Auge, Peter Hauptmann, Jens Hartmann, Steffen Rosler, and Ralf Lucklum. New design for qcm sensors in liquids. **Sensors and Actuators B**, 24-25:43-48, 1995.
- [23] Jorg Auge, Peter Hauptmann, Frank Eichelbaum, and Steffen Rosler. Quartz crystal microbalance sensor in liquids. **Sensors and Actuators B**, 18-19:518-522, 1994.
- [24] Peter Hauptman, Ralf Lucklum, Jens Hartmann, and Jorg Auge. Using the quartz microbalance principle for sensing mass changes and damping properties. **Sensors and Actuators A**, 37-38:309-316, 1993.
- [25] Akio Yamazaki. **Reconhecimento de padrões em um nariz artificial**. Tese de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Junho 2001.
- [26] A. Yamazaki and T.B. Ludermir. Classificação de safras de vinho por um nariz artificial com redes neurais. **Encontro Nacional de Inteligência Artificial (ENIA 2001)**, pages 1518-1527, 2001.
- [27] A. Yamazaki and T.B. Ludermir. Classification of vintages of wine by an artificial nose with neural networks. **8th International Conference on Neural Information Processing (ICONIP 2001)**, pages 184-187, 2001.
- [28] A. Yamazaki and T.B. Ludermir. Classification of vintages of wine by an artificial nose with neural networks. **IEE Electronics Letters**, 37:1466-1467, 2001.
- [29] Chia-Wen Kuo and Jeng-Shong Shih. Cryptand-metal in coated piezoelectric quartz crystal sensors with artificial back propagation neural network analysis for nitrogen dioxide and carbon monoxide. **Sensors and Actuators B**, Outubro 2004.

- [30] Rong Ni, Xiao-Bing Zhang, Wen Liu, Guo-Li Shen, and Ru-Qin Yu. Piezoelectric quartz crystal sensor array with optimized oscillator circuit for analysis of organic vapor mixtures. **Sensors and Actuators B**, 88:198-204, 2003.
- [31] Abdolreza Mirmohseni and Ali Oladegaragoze. Determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons in air using a polymer coated quartz crystal microbalance sensor. **Sensors and Actuators B**, 102:261-270, 2004.
- [32] A. Mirmohseni and A. Alipour. Construction of a sensor for the determination of cyanide in industrial effluents: a method based on quartz crystal microbalance. **Sensors and Actuators B**, 84:245-251, 2002.
- [33] Takamichi Nakamoto, Katsufumi Fukunishi, and Toyosaka Morizumi. Identification capability of odor sensor using quartz-resonator array and neural-network pattern recognition. **Sensors and Actuators B1**, pages 473-476, 1990.
- [34] Junichi Ide, Takamichi Nakamoto, and Toyosaka Moriizumi. Discrimination of aromatic optical isomers using quartz-resonator sensors. **Sensors and Actuators A**, 49:73-78, 1995.
- [35] R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K. D. Schierbaum, and W. Gopel. Quartz microbalance sensor for gas detection. **Sensors and Actuators A**, pages 705-710, 1991.
- [36] Xi-Wen He, Wan-Li Xing, and Yan-Hong Fang. Identification of combustible material with piezoelectric crystal sensor array using pattern-recognition techniques. **Talanta**, 44:2033-2039, 1997.
- [37] J. Bargon, S. Brascholz, J. Florke, U. Hermann, and L. Kleini. Determination of the ripening state of emmental cheese via quartz microbalances. **Sensors and Actuators B**, 95:6-19, 2003.
- [38] Tim Hamacher, J. Niess, P. Schulze Lammers, B. Dieckmann, and P. Boeker. Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a qmb sensor system with an integrated preconcentration unit. **Sensors and Actuators B**, 95:39-45, 2003.
- [39] Hidehito Nanto, Takaaki Kawai, Hideki Sokooshi, and Takayuki Usuda. Aroma identification using a quartz-resonator sensor in conjunction with pattern recognition. **Sensors and Actuators B**, 13-14:718-720, 1993.
- [40] Hidehito Nanto, Shiro Tsubakino, Masaaki Habara, Kouichi Kondoa, Takashi Morita, Yoshiteru Douguchi, Hiroyuki Nakazumi, and Ruth I. Waite. A novel chemical sensor using $\text{ch}_3\text{si}(\text{och}_3)_3$ sol-gel thin film coated quartz-resonator microbalance. **Sensors and Actuators B**, 34:312-316, 1996.
- [41] K. Nakamura, T. Nakamoto, and T. Moriizumi. Prediction of qcm gas sensor responses and calculation of electrostatic contribution to sensor responses using a computational chemistry method. **Materials Science and Engineering C**, 12:3-7, 2000.

- [42] K. Nakamura, T. Nakamoto, and T. Moriizumi. Classification and evaluation of sensing films for qcm odor sensors by steady-state sensor response measurement. **Sensors and Actuators B**, 96:295-301, 2000.
- [43] H. Nanto, N. Dougami, T. Mukai, E. Kusano, A. Kinbara, T. Ogawa, and T. Oyabu. A smart gas sensor using polymer-film-coated quartz resonator microbalance. **Sensors and Actuators B**, 66:1-18, 2000.
- [44] Chao Zhang, Guanping Feng, and Zhixian Gao. Development of a new kind of dual modulated qcm biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, 12:1219-1225, 1997.
- [45] Masayuki Nakamura, Iwao Sugimoto, and Hiroki Kuwano. Application of plasma-polymer-film-coated sensors to gas identification using linear filters. **Sensors and Actuators B**, 33:122-127, 1996.
- [46] Dosil P. de Jesus, Gilberto A. de Medeiros, and Claudimir L. do Lago. Desenvolvimento de um detector piezoelétrico para cromatógrafo a gás interfaceado a microcomputador. **Química Nova**, 22:151-155, 1999.
- [47] Hidenobu Aizawa, Shigeru Kurosawa, Mitsuhiro Tozuda, and Jong-Won Park. Rapid detection of fibrinogen and fibrin degradation products using a smart qcm-sensor. **Sensors and Actuators B**, 101:150-154, 2004.
- [48] R. Boufenar, T. Boudjerda, and F. Benmakroha. Anaesthetic gas monitoring and control using coated piezoelectric crystals. **Analytica Chimica Acta**, 264:31-42, 1992.
- [49] Jorg Auge, Peter Hauptmann, Jens Hartmann, Steffen Rosler, and Ralf Lucklum. Versatile microcontrolled gas sensor array system using the quartz microbalance principle and pattern recognition methods. **Sensors and Actuators B**, 26-27:181-186, 1995.
- [50] Krishna C. Persaud, Anna Maria Pisanelli, Stefan Szysko, and Marcus Reichl. A smart gas sensor for monitoring environmental changes in closed system: results from the mir space station. **Sensors and Actuators B**, 55:118-126, 1999.
- [51] Simon Haykin. *Redes Neurais - Princípios e prática*. Bookman, 2001.
- [52] José Machado Moita Neto and Graziella Ciaramella Moita. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, 21:467-469, 1998.
- [53] Charlie Williams Rengifo Bocanegraa. **Procedimento para tornar mais efetivo o uso das redes neurais artificiais em planejamento de transportes**. Tese de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, 2002.
- [54] Ramon Pallpas-Areny and John G. Webster. **Sensors and signal conditioning**. 2000.
- [55] P. Boeker, G. Horner, and S. Rosler. Monolithic sensor array based on quartz microbalance transducer with enhanced sensitivity for monitoring agricultural emissions. **Sensors and Actuators B**, 70:37-42, 2000.

- [56] P. Boilot, E. L. Hines, M. A. Gongora, and R. S. Folland. Electronic noses inter-comparison, data fusion and sensor selection in discrimination of standard fruit solutions. **Sensors and Actuators B**, 88:80-88, 2003.
- [57] Abdolreza Mirmohseni and Ali Oladegaragoze. Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution. **Sensors and Actuators B**, 98:28-36, 2004.
- [58] Xiaodi Su, Sharon Low, Jimmy Kwang, Veronica H. T. Chew, and Sam F. Y. Li. Piezoelectric quartz crystal based veterinary diagnosis for salmonella enteritidis infection in chicken and egg. **Sensors and Actuators B**, 75:29-35, 2001.
- [59] C. M. McEntegart, W. R. Penrose, S. Strathmann, and J. R. Stetter. Detection and discrimination of coliform bacteria with gas sensor arrays. **Sensors and Actuators B**, 70:170-176, 2000.
- [60] Corrado di Natali, Giorgio Pennazza Antonella Macagnano, Eugenio Martinelli, Roberto Paolesse, and Arnaldo Damico. Thickness shear mode resonator sensor for the detection of androstenone in pork fat. **Sensors and Actuators B**, 91:169-174, 2003.
- [61] Petr Skládal. Piezoelectric quartz crystal sensor applied for bioanalytical assays and characterization of affinity interactions. **J. Braz. Chem. Soc.**, 14:491-503, 2003.
- [62] Corrado Di Natale, Antonella Macagnano, Eugenio Martinelli, Roberto Paolesse, Giuseppe D. Arcangelo, Claudio Roscioni, Alessandro Finazzi Agro, and Arnaldo D. Amico. Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of non-selective gas sensors. **Biosensors and Bioelectronics**, 18:1209-1228, 2003.
- [63] Honghu Huang, Jia Zhou, Shengyu Chen, Lei Zeng, and Yiping Huang. A highly sensitive qcm sensor coated with ag+-zsm-5 film for medical diagnosis. **Sensors and Actuators B**, 101:316-321, 2004.
- [64] Yuh-Jiuan Lin, Hong-Ru Guo, Yung-Hsien Chang, and Min-Tsung Kao. Application of the electronic nose for uremia diagnosis. **Sensors and Actuators B**, 76:177-180, 2001.
- [65] Corrado di Natali, Antonella Macagnano, and Roberto Paolesse. Artificial olfaction system: principles and applications to food analysis. **Biotechnol. Agron. Soc. Environ.**, 05:159-165, 2001.
- [66] Corrado di Natali, Antonella Macagnano, Eugenio Martinelli, and Emanuela Proietti Arnaldo Damico. The evaluation of quality of post-harvest oranges and apples by means of an electronic nose. **Sensors and Actuators B**, 78:26-31, 2001.
- [67] Amalia Z. Berna, Jeroen Lammertyn, Stijn Saevels, Corrado Di Natale, and Bart M. Nicolai. Electronic nose system to study shelf life and cultivar effect on tomato aroma profile. **Sensors and Actuators B**, 97:324-333, 2004.

- [68] Jonas Gruber, Rosamaria Wu Chia, and Mary Sanae Nakamura. Termômetro digital multicanal empregando Im35 como sensor de temperatura. **Saber Eletrônica**, pages 8-11, 1999.
- [69] Precision temperature control. **Electronics World**, pages 52-56, 1998.
- [70] Sensing temperature. **Electronics World**, pages 52-56, 1998.
- [71] Antonio Pertence Junior. **Amplificadores operacionais e filtros ativos**. 1998.
- [72] Wen TC, Chen JB, and Gopalan A. Soluble and methane sulfonic acid doped poly(diphenylamine) - synthesis and characterization. **Materials Letters**, 57:280-290, 2002.
- [73] Henrique de Santana and M. Temperini. Characterization of polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. **Polymer Journal**, 30:315-321, 1998.
- [74] Henrique de Santana and M. Temperini. The spectroscopic characterization of polydiphenylamine and one of its oligomeric fractions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 7:485-490, 1996.
- [75] Henrique de Santana and F. C. Dias. Characterization and properties of polydiphenylamine electrochemically modified by iodide species. **Materials Chemistry and Physics**, 82:882-886, 2003.
- [76] Shu-Fen Chou, Win-Lin Hsu, Jing-Min Hwang, and Chien-Yuan Chen. Development of an immunosensor for human ferritin, a nonspecific tumor marker. based on a quartz crystal microbalance. **Analytica Chimica Acta**, 453:181-189, 2002.
- [77] Hamid Mustafa. Pic crystal tester and frequency counter. **Electronic World**, pages 37-42, Outubro 2004.
- [78] Vidal Pereira da Silva Jr. **Aplicações práticas do microcontrolador 8051**. Érica, 2003.
- [79] Denys E. C. Nicolosi. **Laboratório de microcontroladores FAMÍLIA 8051**. Érica, 2002.
- [80] Denys E. C. Nicolosi. **Microcontrolador 8051 detalhado**. Érica, 2001.

APÊNDICES

APÊNDICE A - ALGORITMO DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

```

;Algoritmo do Sistema de Aquisição de Dados
;Leitura da frequência em p3.3 a cada 1s e envio pela serial a
9600bps ;Autor: Kleber Romero Felizardo (UEL-CTU-DEEL)

$mod51 ;inclusão de mod51 e declaração das variáveis
conth   data    60h           ;high frequência
contl   data    61h           ;low frequência

;reset:vetor de interrupção do reset
        org     0000h         ;vetor de interrupção reset
        sjmp    inicio

;inti:vetor de interrupção do pino inti(p3.3)
        org     0013h         ;vetor de interrupção do inti
        mov     dpl,contl     ;conteúdo contl
        mov     dph,conth     ;conteúdo conth
        inc     dptr          ;incrementa dptr
        mov     contl,dpl     ;8 bits low dptr
        mov     conth,dph     ;8 bits high dptr
        reti

;inicio:configuração dos registradores do at89c2051
inicio: mov     psw,#00h      ;banco 00 de registradores
        mov     tcon,#05h     ;borda de descida e timers off
        mov     tmod,#21h     ;timer1(mod02) e timer0(mod01)
        mov     pcon,#00h     ;smod=0
        mov     th1,#0fdh     ;baudrate de 9600bps
        mov     t1l,#0fdh
        mov     th0,#4bh      ;overflow do timer0(50ms)
        mov     t1o,#0ffh
        mov     scon,#40h     ;serial(mod01) e ti=ri=ren=0
        sjmp    leit

;leit:faz a leitura da frequência do sensor
leit:   mov     contl,#00h    ;condições iniciais

```

```

        mov     conth,#00h           ;condições iniciais
        mov     dptr,#0000h        ;condições iniciais
        setb    ea

;leitura da frequência das mbqs no pino p3.3
        mov     r2,#20              ;20 em decimal
        setb    ex1                 ;habilito a interrupção inti
delay:   mov     th0,#4bh           ;recarga do timer0
        mov     tl0,#0ffh          ;recarga do timer0
        clr     tf0                 ;limpo o flag de overflow
        setb    tr0                 ;ligo o timer0
        jnb    tf0,$               ;espera pelo overflow do timer
        clr     tf0                 ;limpo o flag de overflow
        clr     tr0                 ;desligo o timer0
        djnz   r2,delay            ;gero 1s (20x50ms)
        clr     ex1                 ;desabilito inti
        setb    tr1                 ;ligo timer1 baudrate
        setb    ren                 ;habilito serial
        setb    ti                  ;faço sbuf ficar vazio
        mov     r0,#60h            ;frequência da microbalança
        acall   envia              ;conth
        inc     r0
        acall   envia              ;cont1
        mov     a,#09h             ;tab
        jnb    ti,$
        clr     ti
        mov     sbuf,a
        mov     a,#0ah             ;enter
        jnb    ti,$
        clr     ti
        mov     sbuf,a
        mov     a,#0dh             ;retorno linha
        jnb    ti,$
        clr     ti
        mov     sbuf,a
        clr     tr1
        ljmp   leit                ;retorno para leit
envia:   mov     a,@r0
        swap    a
        anl     a,#0fh
        mov     dptr,#binhex
        movc   a,@a+dptr
        jnb    ti,$
        clr     ti
        mov     sbuf,a
        mov     a,@r0
        anl     a,#0fh
        mov     dptr,#binhex
        movc   a,@a+dptr
        jnb    ti,$
        clr     ti
        mov     sbuf,a
        ret

;binhex:tabela de conversão de bin para hex em ascii
binhex: db '0123456789ABCDEF'
        end

```

APÊNDICE B - ALGORITMO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE ATRIBUTOS

```

%Algoritmo de pré-processamento dos sinais provenientes do sensor
%Software Matlab
%Autor: Kleber R. Felizardo (UEL-CTU-DEEL)

cd C:\Testes
teste = fopen('Teste01.txt','r');
dadoshex = fscanf(teste,'%x');

%Converte o dado de hexadecimal para decimal
dadosdec = hex2dec(dadoshex);

%Seleciona as 180 primeiras amostras e realiza uma média
dadosdecmed = dadosdec(1:180);
mediadados = round(mean(dadosdecmed));

%Seleciona os dados a serem filtrados
dadosselec = dadosdec - mediadados;

%Filtro Média Móvel-Polinômio ordem3 e janelamento=180 amostras.
dadosfilt = SGOLAYFILT(dadosselec,3,181);

%Identifica o valor máximo da frequência e seu instante de tempo
[Fmax,Tmax]=max(dadosfilt);
Fmax=round(Fmax);

%Identifica os valores das frequências em t=200,300,...,1000
f1=round(dadosfilt(200));
f2=round(dadosfilt(300));
f3=round(dadosfilt(400));
f4=round(dadosfilt(500));
f5=round(dadosfilt(600));
f6=round(dadosfilt(700));
f7=round(dadosfilt(800));
f8=round(dadosfilt(900));
f9=round(dadosfilt(1000));

```

APÊNDICE C - ALGORITMO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL

```

%Algoritmo do Sistema de Reconhecimento de Padrões
%Treina e testa uma rede neural do tipo multicamada
%Software Matlab
%Autor: Kleber R. Felizardo (UEL-CTU-DEEL)

%Diretorio dos arquivos Teste.txt e Treinamento.txt
cd c:\Rna

%Informacoes sobre a rede neural
numEntradas = 8;           %Neuronios da camada de entrada
numEscondidos = 24;       %Neuronios da camada oculta
numSaidas = 11;           %Neuronios da camada de saida
numTr = 22;                %Numero de padroes de treinamento
numTeste = 11;            %Numero de padroes de teste

%Parametros do treinamento
rede.trainParam.epochs = 1000; %Maximo numero de iteracoes (epocas)
rede.trainParam.show = 100;    %Iteracoes (passos de epocas)
rede.trainParam.lr = 0.9;      %Taxa de aprendizado
rede.trainParam.lm = 0.9;      %Taxa de momentum

%Abrindo os arquivos de teste e treinamento
arquivoTreinamento = fopen('Treinamento.txt','rt');
arquivoTeste = fopen('Teste.txt','rt');

%Lê arquivo de treinamento e grava em matrizes
dadosTreinamento = fscanf(arquivoTreinamento,'%f',
    [(numEntradas + numSaidas), numTr]);

%Matriz dos neuronios de entrada de treinamento
entradasTreinamento = dadosTreinamento(1:numEntradas,1:numTr);

%Matriz dos neuronios de saida de treinamento
saidasTreinamento = dadosTreinamento((numEntradas + 1):
    (numEntradas + numSaidas), 1:numTr);

%Lê arquivo de teste e grava em e matrizes
dadosTeste = fscanf(arquivoTeste,'%f',
    [(numEntradas + numSaidas), numTeste]);

```

```

%Matriz dos neuronios de entrada de teste
entradasTeste = dadosTeste(1:numEntradas, 1:numTeste);

%Matriz dos neuronios de saida de teste
saidasTeste = dadosTeste((numEntradas + 1):(numEntradas +
                        numSaidas), 1:numTeste);

%Fechando os arquivos de teste e treinamento
fclose(arquivoTreinamento);
fclose(arquivoTeste);

%Cria 'matrizFaixa', que possui 'numEntradas' linhas,
%cada uma sendo igual a [0 1].
for entrada = 1 : numEntradas;
    matrizFaixa(entrada,:) = [0 1];
end

%Criando a rede neural MPL
rede = newff(matrizFaixa,[numEscondidos numSaidas],
            {'logsig','logsig'},'traingd','learngd','mse');

% matrizFaixa:valores de entradas entre 0 e 1
% [numEscondidos numSaidas]:número neuronios nas camadas
% {'logsig','logsig'}:funcao de ativacao sigmoide
% 'traingdm','learngdm': treinamento e teste com gradiente
% descendente (backpropagation)
% 'mse':função erro MSE (soma dos erros quadraticos medios)

% Inicializa aleatoriamente os pesos sinapticos e os bias
rede = init(rede);

fprintf('\nFase de treinamento da rede neural...\n')

%Treinando a rede
[redeNova,tr] = train(rede,entradasTreinamento,saidasTreinamento);
% redeNova : rede apos treinamento
% tr       : desempenho da rede após o treinamento
epoca      = tr.epoch;    %Número de épocas
erro       = tr.perf;     %Erro medio quadrado

%Gráfico da curva de aprendizagem da rede neural
plot(epoca,erro,'k');
title ('Curva de aprendizagem');
xlabel ('Número de épocas');
ylabel ('Erro médio quadrado');
grid;

%Visualiza os valores dos pesos sinápticos e dos biases
IW11 = redeNova.IW{1,1}
B1    = redeNova.b{1}
LW21 = redeNova.LW{2,1}
B2    = redeNova.b{2}

fprintf('\nFase de teste da rede neural...\n')

%Testando a rede

```

```

[saidasRedeTeste] = sim(redeNova,entradasTeste);
% saidasRedeTeste : matriz contendo as saidas da rede para
% cada padrao de teste

%Calculando o erro de classificacao
[maiorSaidaRede,nodoVencedorRede] = max(saidasRedeTeste);
[maiorSaidaDesejada,nodoVencedorDesejado] = max(saidasTeste);

%Obs: O comando 'max' aplicado a uma matriz gera dois vetores:
%um contendo os maiores elementos de cada coluna
%e outro contendo as linhas onde ocorreram os maiores
%elementos de cada coluna.

classificacoesErradas = 0;
for padrao = 1 : numTeste;
    if nodoVencedorRede(padrao)~=nodoVencedorDesejado(padrao),
        classificacoesErradas=classificacoesErradas+1;
    end
end

erroClassifTeste=100*(classificacoesErradas/numTeste);

fprintf('Erro de classificacao para o conjunto de teste:%6.5f\n',
        erroClassifTeste);

```

APÊNDICE D - ATRIBUTOS EXTRAÍDOS DAS MICROBALANÇAS

As tabelas D.1, D.2, D.3 e D.4 apresentam, respectivamente, os 11 parâmetros extraídos das respostas das microbalanças de quartzo 1, 2, 3 e 4.

As 03 primeiras linhas de cada tabela correspondem a classe C₁, as próximas 03 linhas correspondem a classe C₂; e assim sucessivamente, até as 03 últimas linhas que correspondem a classe C₁₁.

Tabela D.1: Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 1.

T_{max}	Δf_{max}	Δf_{200}	Δf_{300}	Δf_{400}	Δf_{500}	Δf_{600}	Δf_{700}	Δf_{800}	Δf_{900}	Δf_{1000}
887	752	182	570	680	719	737	736	742	752	735
616	713	154	538	653	689	713	690	677	663	654
866	751	79	422	586	665	706	734	747	749	731
649	722	218	588	687	709	720	716	713	697	684
707	630	125	458	575	605	623	629	621	599	589
572	593	116	468	582	587	592	582	574	569	557
560	703	219	629	699	700	702	696	664	647	628
366	580	259	576	576	554	554	519	495	492	480
413	502	209	462	499	497	489	496	482	470	456
572	652	95	390	526	601	639	582	569	564	534
704	626	86	317	441	528	594	625	608	592	571
528	585	95	415	529	583	570	545	523	496	480
496	737	336	660	719	737	710	664	640	618	602
393	648	301	554	646	571	511	484	475	459	454
630	637	267	467	563	620	634	629	600	573	557
442	673	117	525	662	658	640	624	607	587	583
413	557	175	485	556	539	516	495	475	458	445
320	208	184	207	197	159	127	102	86	70	59
489	618	234	488	599	615	597	578	544	526	510
377	581	187	517	578	541	503	477	453	438	413
582	587	285	503	543	570	584	536	521	487	461
571	494	203	457	478	489	493	480	465	457	446
458	510	97	399	499	503	475	460	446	430	415
450	489	78	347	459	481	463	440	411	394	376
337	463	259	459	453	433	414	392	369	348	324
317	501	245	500	489	469	437	417	388	373	359
291	542	271	540	526	510	475	446	428	412	399
326	485	227	483	457	429	397	476	401	380	360
253	462	277	397	358	328	337	336	323	305	291
258	492	290	457	444	415	404	398	403	386	375
266	239	121	231	230	220	210	208	202	195	193
262	196	106	185	168	139	124	118	110	104	100
492	191	72	146	178	190	177	173	167	161	150

Tabela D.2: Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 2.

T_{max}	Δf_{max}	Δf_{200}	Δf_{300}	Δf_{400}	Δf_{500}	Δf_{600}	Δf_{700}	Δf_{800}	Δf_{900}	Δf_{1000}
680	468	79	342	431	452	463	467	454	430	398
786	501	40	284	398	454	484	500	500	481	464
860	514	70	260	377	451	488	506	512	511	488
935	381	90	186	261	316	350	366	374	380	380
730	392	46	301	362	378	389	391	390	369	353
708	358	32	221	311	343	352	358	342	320	306
292	502	234	501	470	457	440	407	379	366	357
1019	359	96	226	291	325	342	352	356	357	359
990	419	78	211	303	362	394	410	414	418	419
512	373	124	349	362	373	367	336	309	295	285
452	347	129	308	345	345	318	300	287	281	273
780	340	102	209	270	308	328	336	340	339	335
324	384	151	380	381	381	377	359	327	314	304
259	446	252	432	378	341	325	313	304	296	290
327	391	185	388	385	355	343	331	322	312	303
621	504	48	233	368	456	502	485	461	442	424
258	281	163	263	233	205	180	170	161	155	153
441	494	127	412	488	483	450	434	421	412	403
396	482	172	428	482	456	430	408	389	370	353
424	316	26	215	313	296	264	238	216	196	179
259	300	172	286	260	241	224	210	199	191	180
342	387	145	373	374	345	322	304	289	275	261
326	380	177	376	359	331	311	293	277	262	250
373	316	71	267	312	282	263	247	235	221	212
293	273	145	273	263	259	248	238	225	214	203
297	300	139	300	272	253	238	226	216	204	196
297	296	139	296	267	246	230	216	202	190	179
280	171	68	168	148	140	134	124	121	113	107
319	209	58	206	196	184	177	169	161	156	148
293	138	18	137	115	109	102	94	85	79	70
287	137	46	135	117	107	98	94	86	80	76
294	115	37	115	108	98	91	88	81	77	72
311	151	50	150	136	129	118	111	105	98	91

Tabela D.3: Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 3.

T_{max}	Δf_{max}	Δf_{200}	Δf_{300}	Δf_{400}	Δf_{500}	Δf_{600}	Δf_{700}	Δf_{800}	Δf_{900}	Δf_{1000}
649	170	71	162	162	162	169	168	161	160	168
904	303	84	221	275	280	289	290	283	303	290
786	361	66	270	325	340	350	357	360	352	350
679	388	61	276	356	376	384	388	384	386	383
1000	437	24	196	353	408	418	426	434	436	437
896	281	28	130	226	256	268	275	279	280	280
623	299	89	295	294	297	298	296	287	270	260
561	315	63	281	307	311	313	306	282	261	249
629	322	66	298	312	319	321	319	314	303	312
484	323	56	280	318	323	317	299	280	277	272
384	326	83	291	325	325	322	307	279	274	270
526	420	76	366	411	420	414	408	398	375	368
311	309	93	308	304	297	290	282	249	243	241
465	374	81	341	365	371	366	339	325	320	307
564	334	80	331	331	330	332	321	297	297	286
340	360	76	340	356	351	343	315	293	294	286
328	380	89	372	368	348	343	308	295	285	280
330	378	77	367	372	363	352	320	325	301	275
324	316	74	309	305	286	273	261	252	250	245
292	341	100	340	310	290	271	260	246	237	247
302	296	86	296	280	269	248	236	223	219	220
313	367	62	363	291	274	265	256	253	246	246
306	383	88	382	337	316	298	290	287	285	280
315	400	71	393	353	336	324	315	307	301	296
328	291	38	272	269	253	241	235	228	219	208
320	338	63	331	308	288	267	259	251	239	231
332	365	51	337	339	328	314	297	294	282	265
364	209	40	154	201	174	163	152	146	144	135
355	208	39	189	200	181	188	179	169	163	151
368	203	33	161	201	191	180	167	159	151	149
406	252	35	152	251	195	173	145	131	98	94
418	242	46	168	238	210	183	172	158	165	134
406	243	50	156	242	186	166	174	185	151	151

Tabela D.4: Os atributos extraídos da curva de resposta da microbalança 4.

T_{max}	Δf_{max}	Δf_{200}	Δf_{300}	Δf_{400}	Δf_{500}	Δf_{600}	Δf_{700}	Δf_{800}	Δf_{900}	Δf_{1000}
730	296	73	186	244	277	289	295	294	292	281
886	312	91	247	273	293	303	309	312	312	303
813	313	70	184	229	270	295	309	313	307	297
964	262	37	117	181	225	243	256	258	261	261
979	284	35	140	215	257	272	278	282	282	283
890	286	55	164	213	252	269	280	285	286	285
259	268	154	255	237	234	225	216	212	209	206
613	237	37	144	207	226	237	237	226	217	210
315	286	129	282	265	259	253	242	238	237	234
566	402	47	235	344	392	402	389	373	362	351
606	425	25	167	285	379	425	414	396	376	361
533	335	28	160	267	330	321	299	282	265	252
525	376	53	238	335	374	365	354	341	329	318
531	367	51	223	322	365	355	336	322	307	296
673	406	28	172	286	366	402	404	389	375	362
501	190	19	110	164	190	179	165	158	158	147
474	355	58	256	339	353	338	325	312	299	286
384	310	52	256	308	281	267	255	244	233	224
447	273	44	214	269	267	254	244	236	232	223
448	292	50	224	284	286	272	263	255	246	238
447	284	46	220	278	274	258	247	236	227	216
392	281	91	252	281	266	252	241	235	226	220
384	311	132	287	311	297	284	277	267	260	252
368	199	46	181	196	180	173	166	160	156	152
263	241	131	239	220	210	202	193	184	181	172
319	222	90	220	210	200	190	183	178	167	162
297	212	102	211	198	188	181	174	167	161	154
262	160	89	156	147	139	136	130	126	121	117
261	134	75	128	122	117	114	110	108	103	93
323	188	93	187	177	184	183	180	174	169	166
258	126	73	119	112	110	107	100	97	95	94
354	171	88	171	170	167	160	158	156	155	156
267	117	57	115	109	105	100	96	94	91	90