

**GUILHERME DE SOUZA BRAGA**

**SISTEMA AUTOMATIZADO BASEADO EM LÍNGUA ELETRÔNICA  
PARA MONITORAÇÃO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO  
URBANO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Elétrica.

São Paulo  
2012

**GUILHERME DE SOUZA BRAGA**

**SISTEMA AUTOMATIZADO BASEADO EM LÍNGUA ELETRÔNICA  
PARA MONITORAÇÃO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO  
URBANO**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para a obtenção do  
título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração:  
Engenharia Elétrica

Orientador:  
Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca

Co-orientador:  
Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

São Paulo  
2012

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo, de fevereiro de 2012.**

**Assinatura do autor \_\_\_\_\_**

**Assinatura do orientador \_\_\_\_\_**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Braga, Guilherme de Souza**

**Sistema automatizado baseado em língua eletrônica para monitoração de água para abastecimento urbano / G.S. Braga. – ed.rev. -- São Paulo, 2012.**

**122 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.**

**1. Água potável 2. Eutrofização 3. 2-metilisoborneol 4. Geosmina 5. Sensores químicos 6. Língua eletrônica 7. Lógica fuzzy I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.**

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Carlos e Sandra e ao meu querido irmão, Eduardo.

## **AGRADECIMENTOS**

A minha família por todo apoio, incentivo e ajuda durante a realização deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fernando Josepetti Fonseca pela oportunidade, discussões, confiança, transmissão de conhecimento, cooperação e constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno pela confiança, discussões, transmissão de conhecimento, ajuda e constante estímulo transmitido durante todo o trabalho.

Ao Prof. Manel del Valle pelos ensinamentos, disponibilização de materiais e equipamentos, contribuição ao trabalho e oportunidade de desenvolvimento de parte da pesquisa no Grupo de Sensores e Biosensores da Universidade Autônoma de Barcelona.

Aos amigos do grupo GEM: Gerson, Nájda, John Paul, Camila, Sérgio, Roberto, Vinícius e Emerson pelo incentivo e ajuda.

Aos professores do GEM Adnei M. de Andrade e Ely Antônio Dirani.

À EMBRAPA Instrumentação Agropecuária de São Carlos pelo suporte ao trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro (processo 2008/00631-2).

## RESUMO

A presente tese trata do desenvolvimento de uma língua eletrônica (LE) e da avaliação de seu uso na detecção de 2-metilisoborneol (MIB), geosmina (GEO) e isoborneol (ISO) em amostras de água. A água abastecida à região metropolitana de São Paulo provém de mananciais, os quais estão sujeitos à proliferação de algas (eutrofização). Muitas delas podem ser tóxicas e ainda produzir compostos, como MIB e GEO, substâncias reconhecidas por provocar gosto e odor desagradáveis na água que consumimos. De fato, a presença de MIB e GEO na água é uma das maiores fontes de reclamação por parte dos consumidores junto à companhia de saneamento e abastecimento de São Paulo (SABESP). Apesar disso, ainda não existem tecnologias que possam ser aplicadas para a detecção *in locu* dessas substâncias. A LE usada nesta tese foi baseada em um arranjo de sensores químicos não-específicos, formados por microeletrodos interdigitados de ouro recobertos com filmes poliméricos nanoestruturados depositados pela técnica de automontagem e interrogados sob regime de corrente alternada. A calibração da LE foi realizada com soluções de concentração determinada de GEO, MIB e ISO preparadas em água destilada, mineral e de torneira. Foram avaliadas tanto soluções individuais contendo um único contaminante, quanto misturas contendo MIB e GEO. A resposta elétrica dos sensores (medidas de capacitância), foram interpretadas por análise das componentes principais (PCA) e por lógica *Fuzzy*, com as quais a LE consegue discriminar as diversas amostras com relativa facilidade e confiabilidade. Dentre as principais observações dessa investigação, notou-se que a LE desenvolvida consegue detectar MIB e GEO em amostras de água “reais” em concentrações tão baixas quanto  $20 \text{ ng L}^{-1}$ . Os gráficos de PCA mostram a separação das amostras em *clusters* relativamente pequenos, bem separados e sem sobreposição. A LE é capaz de identificar de forma direta, a partir de variações na primeira componente principal, variações na razão molar  $n_{\text{GEO}}/n_{\text{MIB}}$  em misturas de MIB e GEO. Em um caso mais próximo da realidade, a LE consegue discriminar com relativa facilidade, amostras de água fornecidas pela SABESP, coletadas do sistema Guarapiranga antes e após a estação de tratamento. As taxas de acerto da LE usando os controladores *Fuzzy* desenvolvidos são próximas de 100% para a maioria das amostras. A menor taxa de acerto (93,33%) ocorreu com as amostras preparadas em água de torneira. Adicionalmente, nenhuma amostra de água pura foi classificada como contendo algum contaminante, ou seja, não houve falsos positivos. Conclui-se, portanto que a LE desenvolvida, tanto em termos de sensores quanto de análise de dados, apresenta potencial

para monitoramento de MIB e GEO nos reservatórios de água, fornecendo em tempo real e *in loco* informações sobre a qualidade da água provinda da estação de tratamento. A tese também apresenta alguns resultados da preparação de filmes poliméricos com impressão molecular para aplicação em sensores específicos, obtidos durante o estágio na Universidade Autônoma de Barcelona.

Palavras-chave: água potável, eutrofização, 2-metilisoborneol, geosmina, sensores químicos, língua eletrônica, lógica *Fuzzy*.

## ABSTRACT

The present thesis work has focused on the development of an electronic tongue system (ET) and evaluates its performance on detecting 2-methylisoborneol (MIB), geosmin (GEO) and isoborneol (ISO) in water samples. Water from São Paulo metropolitan area comes from water reservoirs, which are prone to algae bloom (eutrophication). These algae can be toxic and produce compounds, such as MIB and GEO that give unpleasant taste and odour to the water supplied to consumers. In fact, their presence in water is one of the major complains of consumers to São Paulo's water company (SABESP). Despite that, technologies that can be applied for monitoring these substances in real time and in locu are still not available. The ET used in this thesis is based on an array of non-specific chemical sensors, which are made of gold interdigitated microelectrodes covered with nanostructured polymeric films deposited via the layer-by-layer technique and interrogated in alternate current regime. The ET calibration was conducted by analyzing distilled, mineral and tap water samples tainted with known concentrations of MIB, GEO and ISO. Samples solutions with a single tainting compound and with MIB and GEO mixed together were evaluated. The sensors' electrical response (capacitance measurements) was interpreted by principal component analysis (PCA) and *Fuzzy* logic, enabling the ET to discriminate with great easiness and confiability individual and mixture samples. Among the main features of this work, the present ET can detect MIB and GEO in real water samples in concentrations as low as 20 ng L<sup>-1</sup>. PCA plots show that samples are grouped into relatively small and well-separated clusters (no overlapping). The ET is also capable of detect, based on changes on the first principal component, changes in the  $n_{\text{GEO}}/n_{\text{MIB}}$  molar ratio of mixed samples. Also, the ET can discriminate with great easiness, water samples supplied by SABESP, collected at Guarapiranga's reservoir, before and after the water treatment plant. The hit ratios of the ET using the developed Fuzzy controllers are about 100% for most of the samples. The lowest hit ratio (93,33%) was found for tap water samples. Also, not a single pure water sample was classified as being tainted, i.e., there were no false positives. Finally, it can be concluded that the ET developed herein, when considering sensor and data analysis, shows a great potential for monitoring MIB and GEO in water reservoirs, providing in real time and in locu information about water quality in treatment stations. This thesis also presents the study on the assembly of molecularly imprinted polymeric films to be used in specif chemical sensors, carried out during the internship at the Universidade Autònoma de Barcelona.



Key-words: potable water, eutrophication, 2-methylisoborneol, geosmin, chemical sensors, electronic tongue system, Fuzzy logic.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural dos compostos geosmina (GEO) e 2-metilisoborneol (MIB). .....	21
Figura 2. Função de pertinência ( $\mu$ ) de um ar-condicionado em função da temperatura (T).....	29
Figura 3. Ilustração do procedimento de fabricação de filmes ultrafinos automontados via atração eletrostática. A) esquema utilizando béqueres, sendo as etapas 1 e 3 correspondentes a adsorção das soluções poliméricas de poliânion e polication, respectivamente, e etapas 2 e 4 correspondentes a limpeza do substrato nas soluções de lavagem; B) Ilustração molecular simplificada das duas etapas de adsorção a partir de um substrato polarizado positivamente.....	32
Figura 4. Equipamento dedicado para deposição dos filmes nanoestruturados pela técnica de automontagem. ...	33
Figura 5. Estrutura química dos materiais utilizados como polications. ....	36
Figura 6. Estrutura química dos materiais utilizados como poliânions. ....	36
Figura 7. Ilustração esquemática simplificada dos microeletrodos interdigitados usados na fabricação dos sensores. ....	38
Figura 8. Estrutura química do composto isoborneol (ISO).....	39
Figura 9. Funcionalização do eletrodo de ouro com ácido 3-mercaptopropiônico (3-MPA).....	40
Figura 10. Sistema de medidas usado na análise das amostras (acima) e seu respectivo diagrama de blocos (abaixo).....	42
Figura 11. Equipamento automatizado para realizar as medidas das amostras. ....	44
Figura 12. Vista frontal do equipamento mostrando o braço para fixação da língua eletrônica. ....	44
Figura 13. Função de pertinência ( $\mu$ ) do sensor 2 em função da capacitância (F) para soluções diluídas de GEO.....	48
Figura 14. Circuito elétrico equivalente para um sistema representando um eletrodo metálico coberto por um filme semiconductor imerso em uma solução eletrolítica <sup>16</sup> . ....	51
Figura 15. Resposta elétrica dos sensores (eletrodos de 02 dígitos) com e sem filmes poliméricos em soluções aquosas de GEO e MIB em uma concentração fixa de 100 ng.L <sup>-1</sup> em função da frequência. ....	52
Figura 16. Resposta elétrica dos sensores (eletrodos de 50 dígitos) com e sem filmes poliméricos em soluções aquosas de GEO e MIB em uma concentração fixa de 100 ng.L <sup>-1</sup> em função da frequência. ....	53
Figura 17. Diagramas de Nyquist obtido com os sensores com eletrodos de 02 dígitos imersos em soluções de MIB e GEO em uma concentração fixa de 100 ng.L <sup>-1</sup> .....	56
Figura 18. Diagramas de Nyquist obtido com os sensores com eletrodos de 50 dígitos imersos em soluções de MIB e GEO em uma concentração fixa de 100 ng.L <sup>-1</sup> .....	57
Figura 19. Resposta elétrica (capacitância) dos sensores com microeletrodos de 50 e 2 dígitos, como indicado, em termos de sua sensibilidade ( $\Delta C$ ) à 2-Metilisoborneol e geosmina medidos em 1 kHz. Intervalo da concentração de MIB: 50 a 1000 ng.L <sup>-1</sup> . Obs: BRANCO 1 – sensores 01 e 02; BRANCO 2 – sensores 13 e 14; PAH/PPI 1 – sensores 03 e 04; PAH/PPI 2 – sensores 06 e 07. ....	59
Figura 20. Resposta elétrica (resistência) dos sensores com microeletrodos de 50 e 2 dígitos, como indicado, em termos de sua sensibilidade ( $\Delta R$ ) à 2-Metilisoborneol e geosmina medidos em 1 kHz. Intervalo	

## Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

