

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultado da análise dos componentes principais

Variáveis de dados: Ra1 | Ra2 | Ra3 | Ra4

Número completo de casos: 53

Número de componentes extraídos: 4

A Tabela 6 mostra as equações dos componentes principais.

Por exemplo, o primeiro componente principal tem a equação:

Componente Principal 1 = 0,501431 * Ra1 + 0,499193 * Ra2 + 0,501225 * Ra3 + 0,498143 * Ra4

em que os valores das variáveis e na equação são normalizados pela subtração de suas médias e dividindo pelo desvio padrão.

Tabela 6: Peso dos componentes

	<i>Componente</i>	<i>Componente</i>	<i>Componente</i>	<i>Componente</i>
	1	2	3	4
Ra1	0,501431	-0,25294	0,180181	0,807556
Ra2	0,499193	-0,615453	-0,460505	-0,399949
Ra3	0,501225	0,136567	0,736734	-0,432835
Ra4	0,498143	0,733902	-0,461187	0,0234191

Esta tabela mostra os valores dos componentes principais para cada linha do arquivo de dados. A seleção dos pesos dos componentes da lista foram tabulados para obtenção das equações para cada componente, podendo selecionar a visualização da dispersão entre 2D ou 3D na lista de opções gráficas para registrar os dados. Os dados também podem ser armazenados para futuras análises.

Tabela 7: Tabela dos componentes principais - calculados

Row	Component 1	Component 2	Component 3	Component 4					
1	-1,16741	-0,112686	0,0252145	0,0191879	33	1,99631	0,256734	0,0281729	-0,00361619
2	-1,07901	-0,117392	-0,0568069	-0,065393	34	2,46949	0,119738	0,134696	-0,0102345
3	-1,08829	-0,105948	-0,0482437	-0,0579559	35	2,67974	0,232547	0,0689388	-0,0446013
4	-1,18908	-0,170814	-0,12176	0,000714192	36	2,92439	0,0701499	0,0764101	-0,012172
5	-1,24494	-0,0960441	0,0707202	-0,0337466	37	3,33738	0,56199	-0,090388	0,0231763
6	-1,13968	-0,112085	0,00676198	-0,0257716	38	3,08448	0,697175	-0,190647	0,0063362
7					39	2,99683	0,0476218	0,260931	0,0277189
8	-0,803667	-0,0495345	-0,0217933	0,047189	40	-1,37437	0,0443866	-0,0374717	-0,0496524
9	-0,702754	-0,0665064	0,00984265	0,0142054	41	-1,46792	0,00979523	-0,038	-0,0204415
10	-0,625386	-0,0428127	0,028215	0,0223905	42	-1,38526	0,0158337	-0,117077	-0,0574156
11	-0,483977	-0,0261068	0,0254877	0,0358035	43	-1,47391	0,0158383	-0,050895	-0,0474173
12	-0,540726	-0,0440821	0,0775459	-0,0423319	44				
13					45				
14					46	-0,725932	-0,0205782	-0,0345807	0,00810564
15	-1,40761	0,00377739	-0,0215506	0,000818582	47	-0,711079	-0,0386732	0,0105546	-0,00423406
16	-1,41627	0,0152426	0,0014805	0,0170117	48	-0,82027	0,0162466	-0,0171412	-0,0229274
17	-1,26712	0,0625299	-0,00767053	0,0432161	49	-0,850415	0,0178177	0,0107111	-0,00993199
18					50	-0,937541	-0,028724	0,0198209	0,0275595
19					51	-0,992973	-0,0840666	-0,000344934	0,0491466
20	3,0585	-0,237339	-0,160631	-0,0880065	52	-0,972493	0,00354266	0,0231531	0,0311555
21	4,18661	-0,215228	-0,138014	-0,194988	53	-1,06877	-0,0141671	0,0139769	0,0325
22	6,13797	-0,314766	0,0375799	0,0513399	54	-0,871384	0,0665671	0,0618613	0,072051
23	6,54183	-0,478116	-0,0463764	0,113263	55	-0,817931	0,021496	0,0243314	0,0185672
24					56	-0,858963	-0,0312859	-0,0347464	-0,0203611
25					57	-0,914478	-0,0164626	-0,0331743	-0,00568609
26					58	-1,00787	0,00364247	-0,0508873	0,00557966
27	-0,248187	-0,0132641	-0,172212	0,211269	59	-1,06257	-0,0287256	-0,0589987	0,0312226
28	0,0443718	0,0451816	0,127232	0,0396178	60				
29	-0,00391215	0,04033	0,131555	-0,0341119	61	-1,23556	0,0155881	-0,0115949	0,024702
30	-0,0953574	0,068774	0,0696513	-0,0544445	62	-1,18363	-0,0134848	0,00787178	0,0233513
31	-0,499738	0,0581604	0,193114	-0,077488	63	-1,19103	-0,0144693	0,00420658	0,00823353
32					64	-1,25129	-0,0112105	0,00286592	-0,0293001
					65	-1,27918	-0,00613345	0,00810338	0,006797

Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais. Por exemplo, um sistema com quatro variáveis, após a transformação, terá quatro componentes principais. Cada um destes componentes principais, por sua vez, será escrito como uma combinação linear das quatro variáveis originais. Nestas combinações, cada variável terá uma importância ou peso diferente.

A verificação da importância de cada variável poderá ser vista fazendo uso do gráfico de auto valores (Figura 33), também gerado pelo *statgraphics*.

4.1.1 Gráficos de auto valores (*scree plot*)

O *scree plot* é um gráfico que exibe os autovalores de uma matriz (Figura 31). É utilizado para se descobrir o número de auto valores importantes. Este procedimento executa uma análise de componentes principais. O objetivo da análise é a obtenção de um pequeno número de combinações lineares das quatro variáveis que representam a maior parte da variabilidade dos dados. Neste caso, quatro componentes foram extraídos, conforme solicitado. Juntos, eles respondem por 100 % da variabilidade dos dados originais.

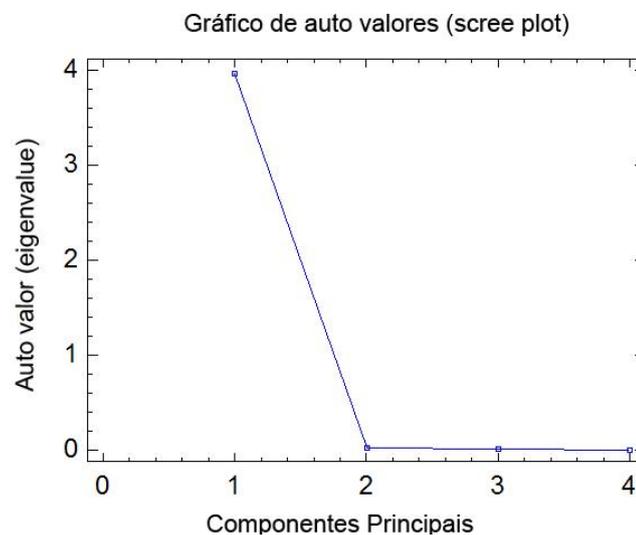


Figura 31: Gráfico dos auto valores

Tabela 8: Porcentagem de variância			
Número de componentes	Auto valor (Eigenvalue)	Porcentagem de variância	Porcentagem acumulativa
1	3,96079	99,020	99,020
2	0,0290538	0,726	99,746
3	0,00702938	0,176	99,922
4	0,00312674	0,078	100,000

A PCA mostrou que a PC1 explica 99,02 % da variância total dos dados e a PC2 explica 0,726 %.

4.2 Discussões dos gráficos obtidos

Após tratamento estatístico dos dados por PCA - Análise dos componentes principais é plotado um gráfico (Figura 32) com os dados relativos das medidas realizadas pelo nariz eletrônico das dez resinas, o qual pode ser monodimensional, bidimensional ou tridimensional.

Na abscissa temos os valores do componente principal 1 e na ordenada os valores do componente principal 2. Estes pontos correspondem à “impressão digital” do odor liberado pelo polímero quando aquecido a 257°C. Sabendo que determinado polímero tem seus dados localizados em uma determinada área, quando desejamos caracterizar uma determinada amostra de um polímero deste grupo, basta testá-lo no nariz eletrônico e a localização dos dados no gráfico, indicarão de que polímero se trata.

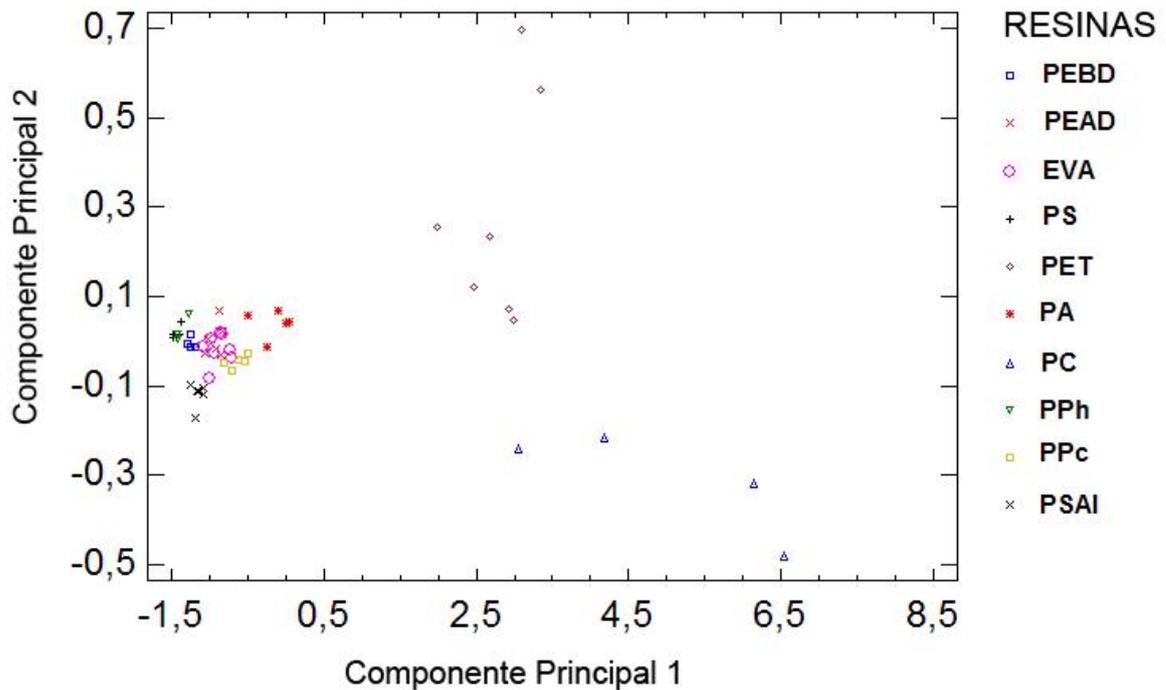


Figura 32. Gráfico bidimensional dos componentes principal 1 vs. componente principal 2 das dez resinas testadas.

Observa-se na Figura 32 que visualizamos dois grupos distintos de dados onde os pontos do PET e do policarbonato (PC) se destacam das demais resinas. Para uma melhor visualização dos dados, é possível utilizar o recurso da representação dos círculos de destaque de Mahalanobis. Esta representação gráfica serve somente para facilitar a visualização, portanto não obedece uma distância euclidiana (Figura 33).

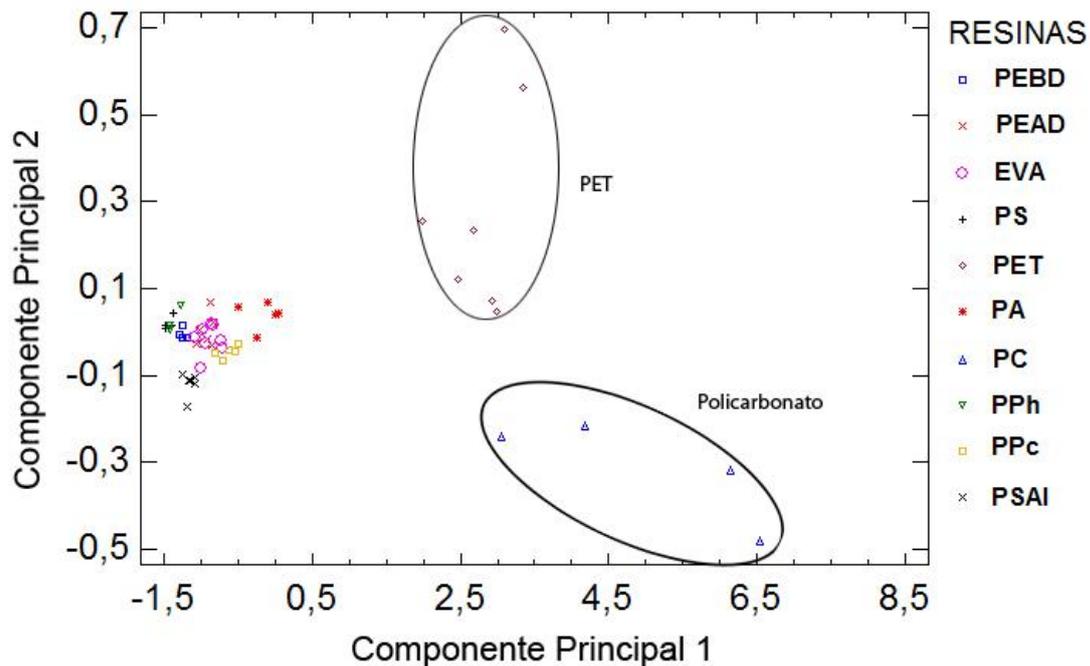


Figura 33. Componente principal 1 vs. componente principal 2 com scores de dez resinas com uso de círculos de Mahalanobis.

O policarbonato e o PET são identificados com precisão por que os gases gerados promoveram respostas dos sensores muito diferentes das 08 demais resinas, ou seja, os gases liberados por estes materiais interagem com os sensores de maneira muito diferente das demais resinas.

No caso do PET o gráfico mostra que a variabilidade dos pontos é grande no componente principal 2, para este caso específico, sensores diferentes responderam de forma diferente dos demais polímeros usados nesta amostragem.

O PET é susceptível à degradação térmica, especialmente na presença de água e/ou ar (oxigênio). Um produto comum da degradação térmica do PET é o acetaldeído. A presença do oxigênio induz a um processo de degradação oxidativa e a degradação térmica com umidade, provoca a quebra de cadeias, reduzindo o peso molecular do polímero, também podemos considerar a existência de resíduos de ácido tereftálico e monoetileno glicol não reagido.

Já o policarbonato poderá ter como gases liberados a 257°C, resíduos de bisfenol A, pois o polímero só se degrada acima de 400°C originando a formação de ácidos fenoxibenzóicos e fenilsalicilatos. Reações subseqüentes envolvendo a perda de CO ou CO₂ podem levar a formação de diversos éteres, fenóis, xantonas, fenil-fenóxibenzoatos e dibenzofuranos (RUFUS; et al., 1994; ROVERE; et al., 2008; PEACOCK, 2000).

Deste grupo de dez resinas o PET e o PC, são os materiais mais fáceis de caracterizar por nariz eletrônico com os sensores que utilizamos.

Também é possível plotar o gráfico usando três componentes principais e assim ter uma visão tridimensional da dispersão dos pontos, conforme Figura 34. O *software* utilizado permite a plotagem tridimensional e também possibilita a rotação do conjunto de dados do gráfico, sendo possível visualizar a distribuição dos pontos sob vários ângulos, tornando possível observar a melhor posição onde os pontos da mesma resina encontram-se mais separados dos pontos de outra resina. Assim aumentam as possibilidades de encontrar pontos no espaço que nos permitem separar as diferentes resinas.

Dez resinas representadas num gráfico tridimensional.

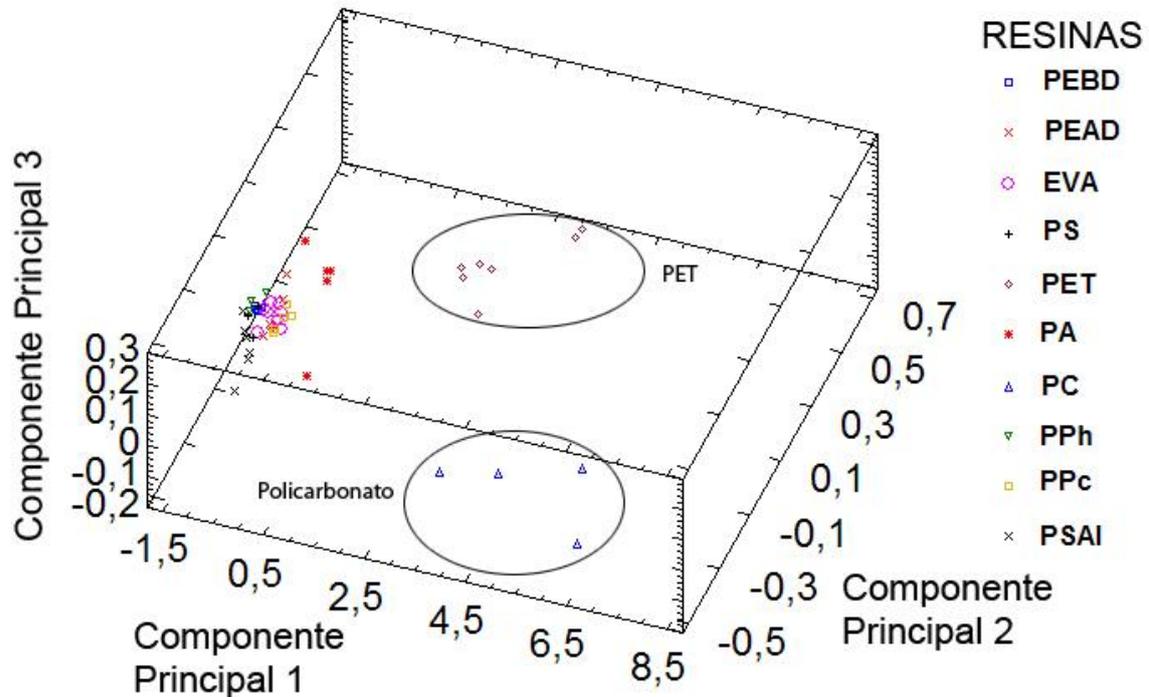


Figura 34. Dez resinas apresentadas num gráfico tridimensional com três componentes principais.

Portanto, das dez resinas testadas foi possível identificar duas delas, o PET e o PC. Restam 08 resinas para caracterização e para facilitar a visualização dos pontos em uma escala mais homogênea é possível eliminar os pontos das componentes principais relativas aos dois polímeros já identificados e plotar o gráfico novamente com oito resinas.

Plotado novo gráfico em escala bidimensional considerando as oito resinas restantes com componente principal 1 vs. componente principal 2, Figura 35, torna-se possível fazer uma análise mais detalhada e concluir que nesta nova situação é possível identificar as posições bem distintas ocupadas por três diferentes polímeros: PSAI, PA e PEBD. Mas este gráfico bidimensional neste caso específico, não permite a caracterização de mais de 3 resinas diferentes. E portanto muito limitado.

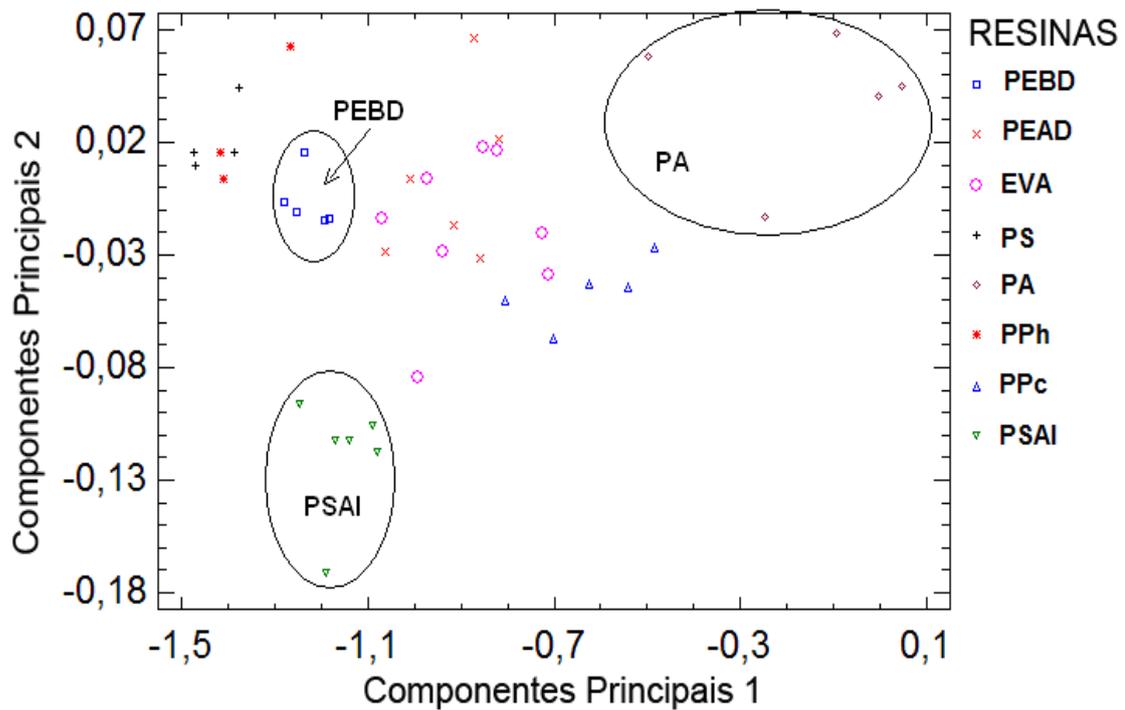


Figura 35. Gráfico bidimensional de oito resinas a serem caracterizadas.

Para melhorar a visualização é possível representar os dados por meio de um gráfico tridimensional, com o uso dos três componentes principais podendo rotacioná-lo com o uso do *software* estatístico e buscar a melhor visualização dos dados (Figura 36).

Observa-se na Figura 36 que foi possível por meio de rotação e 3D, encontrar uma posição no espaço onde pode-se separar claramente os sete polímeros de um universo de oito.

Portanto, o uso do nariz eletrônico permitiu a separação e identificação de nove polímeros de um universo de dez.

São sete polímeros com posições específicas de seus pontos que permitem identificar amostras de polímeros desconhecidas dentro deste universo de amostras uma vez que cada um ocupa posições específicas dos componentes principais.

Dez resinas representadas num gráfico tridimensional.

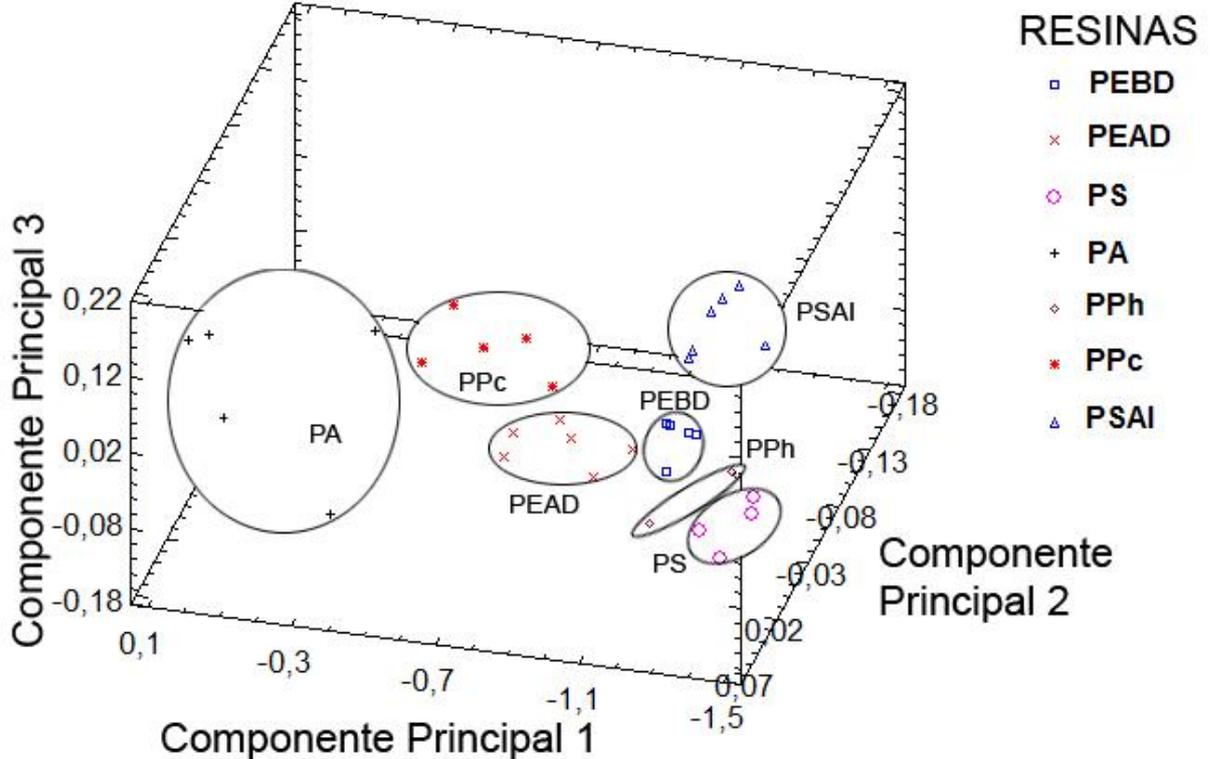


Figura 36. Gráfico tridimensional de sete resinas separadas

O número de pontos dentro da circunferência é o que atendeu à premissa inicial de cálculo da média de dez medidas, considerando somente os pontos que estavam dentro dos limites da média \pm o desvio padrão.

O sistema permitiu outras separações igualmente importantes e até surpreendentes.

Podemos analisar o desempenho do nariz eletrônico como ferramentas de caracterização de plásticos com relação a polímeros da mesma família.

Por exemplo: Poliestireno de alto impacto e Poliestireno de uso geral;

Polietileno de alta densidade e Polietileno de baixa densidade;

Polietileno de alta densidade e EVA, PP homopolímero e PP copolímero.

Separação do Poliestireno de uso geral do Poliestireno de alto impacto.

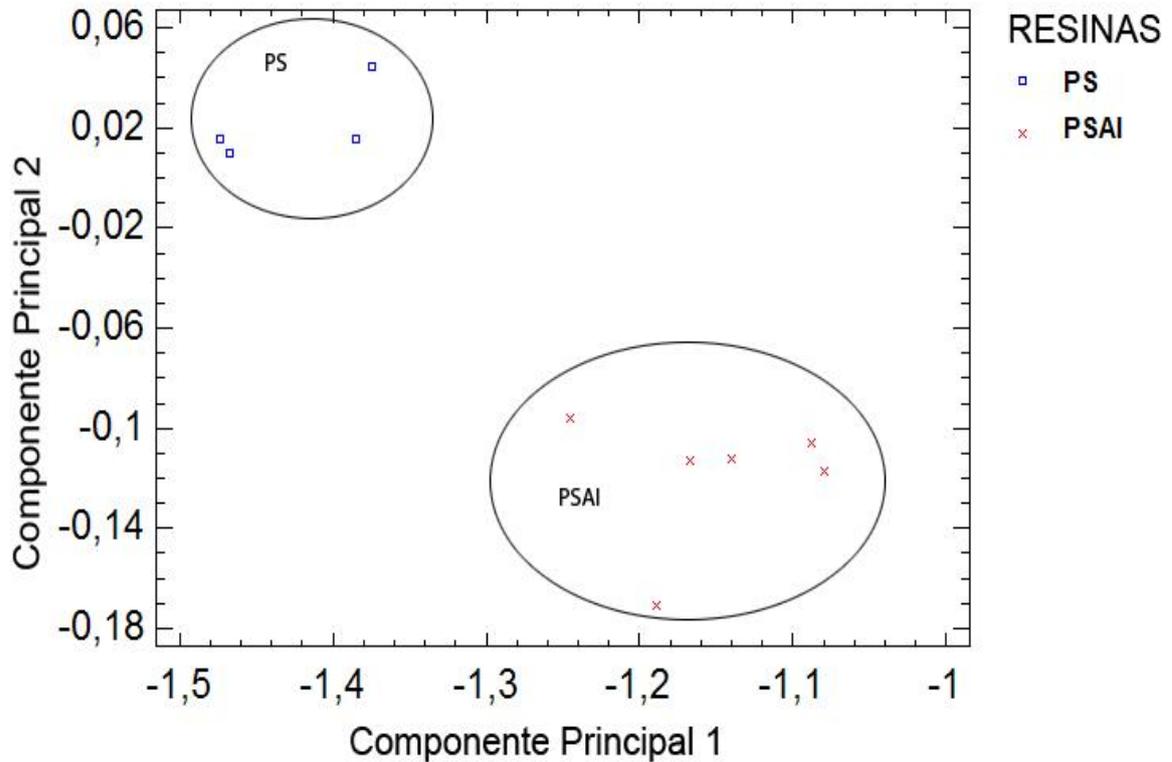


Figura 37. Poliestireno de uso geral VS. Poliestireno de alto impacto

Foi possível separar com grande precisão as amostras dos dois polímeros. A composição do poliestireno de alto impacto é diferente do poliestireno de uso geral pela copolimerização com o polibutadieno, que pode justificar a diferença dos dados provavelmente pelos gases gerados serem muito diferentes.

As evidências experimentais nos levam a conclusão de que o nariz eletrônico mostrou-se extremamente eficiente na caracterização destas duas resinas da mesma família.

Separação do Polipropileno homopolímero do Polipropileno copolímero heterofásico.

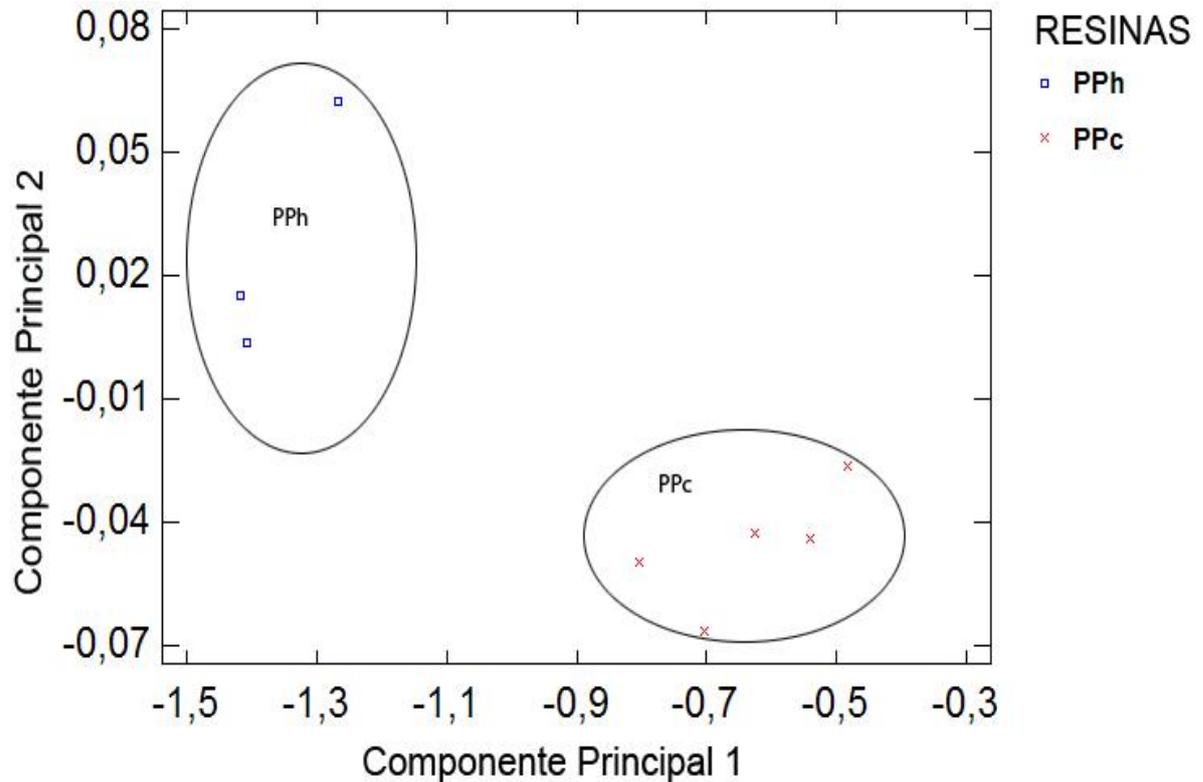


Figura 38. PP homopolímero vs. PP copolímero

O sistema mostrou-se extremamente eficiente e identificou muito bem cada um dos polímeros.

A diferença do PP homopolímero para o PP copolímero heterofásico é que o último é copolimerizado com uma borracha *EPR-Ethylen Propylen Rubber* – (Borracha de etileno propileno). Portanto os gases liberados são bem diferentes dos dois polímeros, razão pela qual torna-se possível a separação das duas amostras.

Separação de polietileno de baixa densidade e EVA.

Para plotar este gráfico foi utilizado somente uma mudança na escala de visualização dos dados.

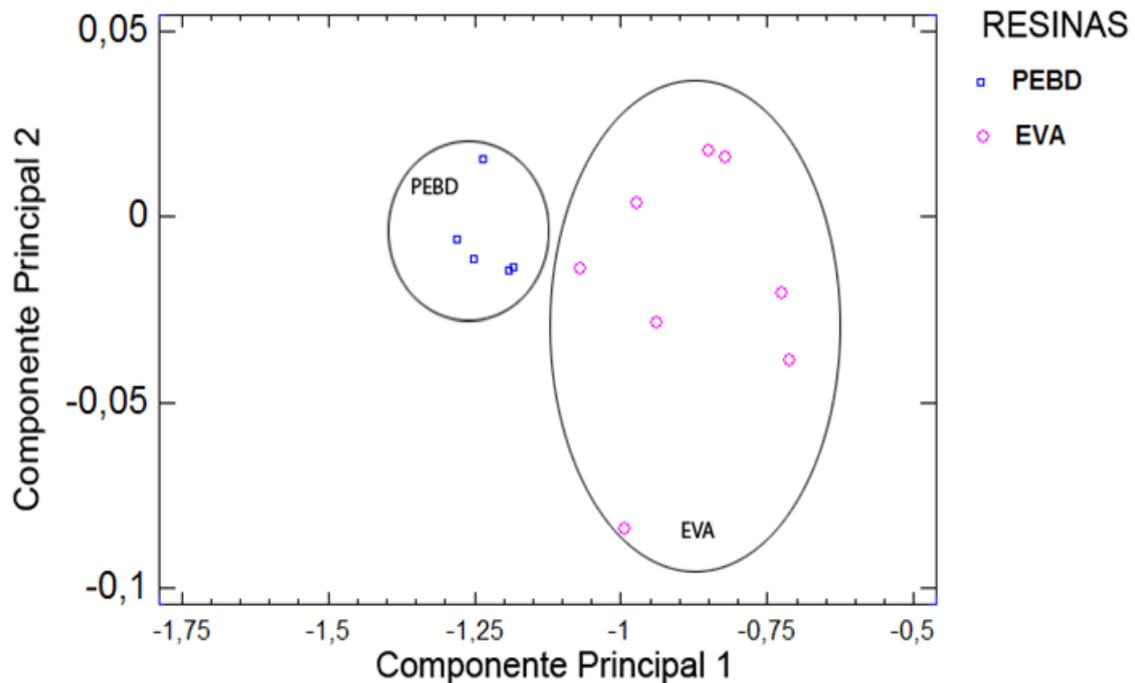


Figura 39. Embora ambos os polímeros sejam olefínicos, porém o EVA quando aquecido libera grande quantidade de ácido acético que o diferencia do PEBD.

Como visto no capítulo 2.2 o polietileno quando exposto a temperatura elevadas tem a tendência de liberar formaldeído e acroleína. Já o EVA que é um copolímero de etileno mais acetato de vinila, quando aquecido a temperaturas elevadas, tende a liberar teores altos de ácido acético. Esta diferença pode ser a razão para diferença de resultados da ação de seus vapores quando exposto aos sensores do nariz eletrônico.

Em futuros trabalhos iremos analisar a possibilidade de separação (caracterização) de amostras de EVA com diferentes teores de acetato de vinila.

Separação de Polietileno de alta densidade e de baixa densidade.

Para plotar este gráfico foi utilizado somente uma mudança na escala de visualização dos dados.

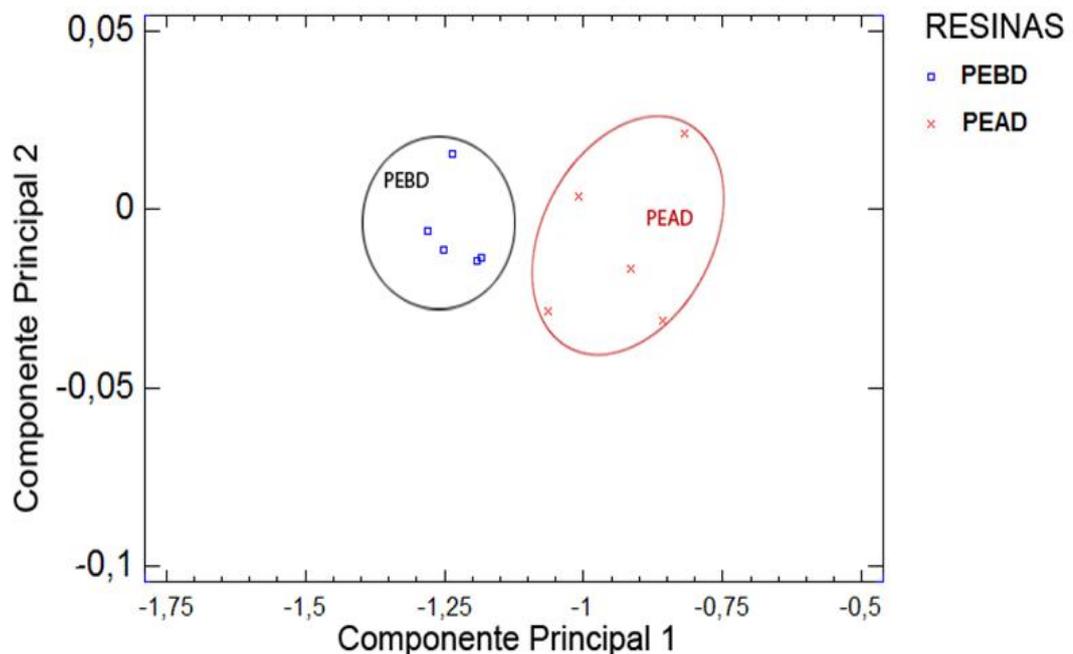


Figura 40. Separação de polímeros da família das olefinas PEBD e PEAD

Os dois polímeros são da família das olefinas (parafina), ambos partem do mesmo monômero, o gás etileno, porém a diferença fundamental entre eles é que na polimerização do PEBD não é usado catalisador, mas sim um iniciador geralmente um peróxido orgânico e nem aditivos antioxidantes. Já na obtenção do PEAD na sua polimerização usa-se um catalisador organometálico clorado. Podemos concluir que a resposta diferente dos sensores a estes dois polímeros, pode ser devido a estes outros ingredientes liberados durante o aquecimento.

Fica evidente a sensibilidade dos sensores neste caso específico, porque mesmo técnicas analíticas muito apuradas apresentam dificuldade de caracterizar estes dois materiais.

O único caso que não foi possível separar as resinas foi o Polietileno de alta densidade do EVA, as razões que podem ser apontadas são que ambos os gases liberados durante o aquecimento influenciam os sensores da mesma forma.

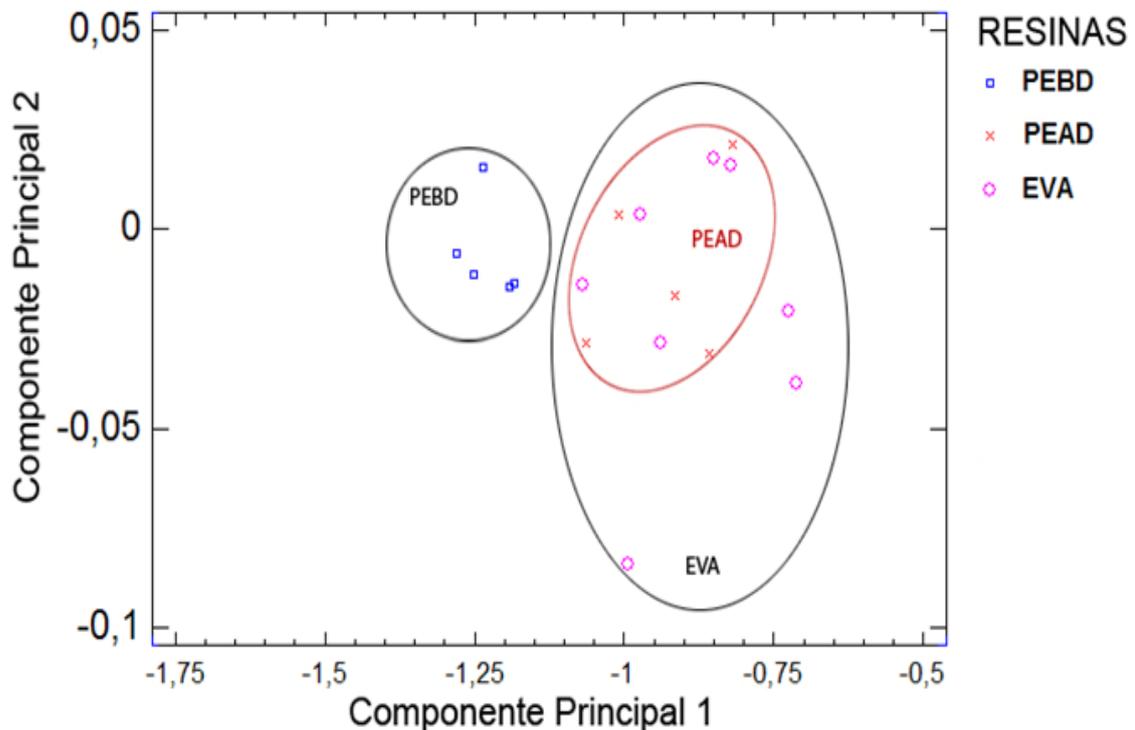


Figura 41. Gráfico dos dados do PEAD, EVA e PEBD

Embora o Polietileno de alta densidade seja bem diferente quimicamente do EVA ambos tiveram respostas dentro do mesmo conjunto de dados.

Como poderíamos melhorar a performance neste caso? No caso em questão usamos quatro sensores diferentes. Uma opção seria trocar os sensores ou acrescentar mais sensores ao conjunto, por exemplo oito sensores diferentes. Tendo mais sensores aumentam as probabilidades de que um sensor seja mais sensível do que o outro, emitindo respostas diferentes, tornando assim possível a sua separação.

4.3 Análise comparativa de custos

4.3.1 Sensores comerciais - custos

Sensores de gas comerciais variam muito de preço, abaixo apresentamos alguns valores para simples comparação (VIVEK, 2010).

- VERNIER O₂ sensor – U\$ 186,00.
- MINIMAX Pro H₂ sensor – U\$ 199,00.
- Gás Alert Micro 3 H₂S sensor – U\$ 612,00.

Sensor usado em nosso trabalho custa R\$10,00/unidade.

4.3.2 Narizes eletrônicos comerciais - preços

Estes equipamentos tem preços muito variados dependendo da tecnologia envolvida. Buscamos na literatura algumas referências de preços de narizes eletrônicos simples comercializados no mercado americano (VIVEK, 2010).

- pp RAE Plus U\$ 6215,00.
- Cyranose U\$ 7995,00.

Os modelos não incluem: computador.

Nosso sistema: Os custos não incluem o computador.

- Sensores: R\$ 40,00 (4 sensores).
- Placa de aquisição de dados (micro controlador): R\$200,00.
- Câmara de combustão: R\$150,00.
- Soprador térmico: R\$150,00.
- Outros: R\$100,00.

Custo total: R\$640,00.

O nosso sistema custa R\$640,00 enquanto os narizes eletrônicos comerciais mais simples custam de U\$ 6.000,00 a U\$ 8.000,00, ou seja próximo de 5% do valor do equipamento mais barato do mercado americano. Portanto, o sistema desenvolvido neste trabalho mostrou que pode vir a ser de baixíssimo custo. É uma excelente opção para pequenas e médias empresas, universidades, etc.

Para transformar o equipamento atual em um equipamento comercial é necessário adequações ao projeto, porém nada que inviabilize ou que aumente muito o custo.