

Andy Blanco Rodríguez

**CONTRIBUIÇÕES AO DESENVOLVIMENTO DE UM NARIZ
ELETRÔNICO PARA ANÁLISES DE ODORES AMBIENTAIS.**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Ambiental.

Orientador:

Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.

Coorientador:

Prof. Alejandro Durán Carrillo de Albornoz, Dr.

Coorientador:

Prof. Alejandro Rafael Garcia Ramirez, Dr.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Blanco Rodríguez, Andy
Contribuições ao desenvolvimento de um nariz
eletrônico para análises de odores ambientais / Andy
Blanco Rodríguez ; orientador, Henrique de Melo
Lisboa, coorientador, Alejandro Durán Carrillo de
Albornoz, coorientador, Alejandro Rafael Garcia
Ramirez, 2018.
187 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis,
2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. nariz eletrônico. 3.
odores. 4. olfatometria. 5. estações de tratamento
de esgoto e aterro sanitário. I. de Melo Lisboa,
Henrique . II. Durán Carrillo de Albornoz,
Alejandro. III. Garcia Ramirez, Alejandro Rafael
IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. V.
Título.



TERMO DE APROVAÇÃO

“Contribuições ao desenvolvimento de um nariz eletrônico para análises de odores ambientais”

Andy Blanco Rodríguez

A Tese foi julgada e aprovada pela banca examinadora no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

DOUTOR EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Aprovado por:

Prof. Dr. Henrique de Melo Lisboa
(Orientador)

Dr. Alejandro Durán Carrillo de Albornoz
(Coorientador)

Dr. Alejandro Rafael Garcia Ramirez
(Coorientador)

Prof. Dr. Davide Franco

Prof. Dr. Paulo Belli Filho

Prof.ª Dr.ª Jane Meri Santos
(videoconferência)

Prof. Dr. Mauro Roisenberg

Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer

Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer
(Coordenadora)

*A mis abuelas y abuelos Cira, Eloina, Celestino y Amado
(In memoriam)*

*A mi tía Fifa
(In memoriam)*

A mi madre Luisa María Rodríguez Guas

A mi padre Plácido Blanco Díaz

A mi amor Viviane da Luz Monteiro

A mi tutor y amigo Alejandro Durán

AGRADECIMENTOS

Esta Tese foi possível graças à ajuda e às contribuições de muitas pessoas, organizações e instituições. Sinto-me muito grato com todos aqueles que ao longo desta caminhada me deram seu apoio. Não sei se nestas horas conseguirei lembrar exatamente de cada pessoa, desde já peço desculpas. Mas de uma coisa sim podem ter certeza absoluta, minha eterna gratidão com todos que fizeram parte desta valiosa e inesquecível experiência profissional e pessoal, de realizar o doutorado aqui nesta maravilhosa terra do Brasil. Meus agradecimentos vão para:

- Meu orientador, o professor Henrique de Melo Lisboa. Imensos e muitos são meus agradecimentos para o senhor. Parece que serei o último dos seus discípulos em descer do navio incrível que você construiu com uma vida dedicada a ensinar a gerações de pessoas. Agradeço-lhe por ter aberto a porta do LCQAr para mim e todos meus colegas de Cuba, mesmo para tocar ficha em uma linha de pesquisa relativamente nova para todos, mesmo sem conhecermos previamente, mesmo nós sendo de outras terras. Mas você confiou na parceria. Tenho que admitir, talvez eu não tivesse tido essa ousadia. Professor, seus conhecimentos e experiência sempre foram peça chave nesta pesquisa. Os seus conselhos nas tomadas de decisões e o entusiasmo para encarar os não poucos desafios que surgiram. Sinto-me muito grato pela grande liberdade de escolha que me deu ao longo de todo este período, para a realização da pesquisa, os experimentos, tudo. Obrigado pela confiança que você depositou em mim e no meu trabalho.

- Mi tutor, amigo y hermano Alejandro Durán Carrillo de Albornoz. He tenido el privilegio de trabajar junto a ti desde que terminé la universidad. Doce años. Se dice rápido y fácil. Todo este tiempo he aprendido muchísimo contigo y gracias a ti he crecido como profesional. Hacer “cacharros”, medir, soldar, escribir textos científicos, el rigor profesional y un montón de cosas más. En la tesis también has sido fundamental, en todas sus facetas: desde el comienzo con la concepción de la investigación, los experimentos, el análisis de los resultados, la escritura del manuscrito, etc. De hecho, te considero como el fundador del desarrollo de las narices electrónicas en Cuba. Como persona eres espectacular, sensacional. Es una suerte inmensa tener un tutor y un amigo como tú.

- Meu orientador e amigo Alejandro Rafael Garcia Ramirez. Obrigado por tanta ajuda, pelos conselhos e opiniões valiosas ao longo de toda esta caminhada do doutorado. Guia fundamental em toda esta aventura maravilhosa pelo mundo dos narizes eletrônicos, nos projetos de pesquisa e primeiramente no tema de robótica móvel. Contar com você tem sido muito especial. Obrigado também pela confiança e a dedicação durante todo este tempo, que já é quase uma década. Muitos desafios tenho driblado e muitas metas atingido graças ao seu apoio, ajuda e competência profissional. Nunca esquecerei que você e sua esposa Amarilys Lima Lopez me receberam e guiaram aqui no Brasil naquela minha primeira viagem internacional. Muito grato !!!

- Meu amor da vida, Viviane da Luz Monteiro. Pode parecer brincadeira mas eu certamente acredito, e sério, que você é a única pessoa perfeita que existe no universo. Minha noiva amada. Daqui a uns dias minha esposa amada. Você é a luz da minha vida, minha maior inspiração. Graças a você este sonho de fazer o doutorado se tornou realidade. Nos momentos mais difíceis sempre estava você me apoiando, me dando amor e força para continuar o caminho. Todas minhas conquistas também serão tuas conquistas, com certeza. Obrigado infinito meu amor infinito.

- *Mi mamá Luisa María Rodríguez Guas. TODO LO QUE SOY TE LO DEBO A TI, Y TODA OBRA DE BIEN QUE HAGA EN LA VIDA SERÁ PARA TI. Gracias por la educación, por la dedicación, la comprensión y por el amor sin límites.*

- *Mi papá Plácido Blanco Díaz, TODO LO QUE SOY TE LO DEBO A TI, Y TODA OBRA DE BIEN QUE HAGA EN LA VIDA SERÁ PARA TI. Gracias por tanta comprensión, por la dedicación, por tantas y tantas enseñanzas, por la incondicionalidad constante, por el infinito amor.*

- Os colegas do LCQAr, atuais e antigos. Professor Leonardo Hoinaski, muito obrigado pelo apoio desde a primeira vez que cheguei ao laboratório, pela ajuda incondicional para tantas tarefas. Obrigado por ter acreditado no nosso trabalho. Francielle Ahmann, muito obrigado pelo suporte na pesquisa, principalmente nas primeiras medições de compostos odorantes reais com o nariz eletrônico. Vicente Camara, você é muito especial. Não existe dificuldade para ti, eu quero sempre você no meu time. Muito obrigado pela tua ajuda fundamental no artigo.

Espero irmos juntos de novo para Cuba! Thiago Vasques, obrigado pelo apoio ao longo de todo este tempo, e pelo suporte na coleta dos gases, abração. Diogo Camano, muito obrigado, você foi fundamental nas viagens de campo para coletar os gases, e para a realização das medições olfatométricas. Sem dúvida pontos essenciais deste trabalho. Marlon Brancher, certamente você foi muito relevante no meu doutorado. Contigo aprendi muito, juntos no dia a dia. Quantos pepinos tivemos que resolver ao longo desta caminhada! Eu tive a oportunidade de me nutrir da tua experiência. As nossas conversas e teus conselhos me ajudaram demais. Sinto-me muito grato pela tua grande ajuda em muitos aspectos chaves da pesquisa, mil vezes obrigado para você!!! Obrigado a todos vocês pela amizade!!!

- Fernando Campo, que juntos viemos de Cuba para realizar nossos trabalhos. Obrigado por tanto apoio sempre que eu precisei. Tua pesquisa e contribuições na etapa de pré-processamento foi chave no meu doutorado. Obrigado pela grande ajuda nas medições. Obrigado pela amizade e os momentos juntos.

- Rodolfito, muito obrigado. Teu trabalho no desenvolvimento do sistema de medição foi a base de tudo o que veio depois, sem isso nada teria dado certo. Muito grato.

- Pedro Larrea, Bradies e Liliam que formaram parte desta equipe de pesquisadores cubanos e colaboraram grandemente em diversas etapas do desenvolvimento do nosso instrumento. Pela ajuda em todos os trabalhos que encaramos juntos. Obrigado.

- *A mis colegas del IMRE, Esperanza, Yuri, Olimpia, Frank, Camilin, Mandy y Karel. Gracias por la ayuda, sobretodo en el inicio de mi carrera como Ingeniero. Gracias por la amistad y los momentos juntos.*

- *A TODA mi familia por tanto y tanto apoyo. Por la confianza. Por darme siempre ánimo para seguir adelante: mi hermana Cachita, mi sobrina Evelyn, mis queridos y bellos sobrinitos Magy y Andy, todas mis queridas y queridos primas y primos que son muchísimos, todas mis super tías y tíos. Gracias inmensas a Yeya, mis hermanos Jose y Prietico, toda mi familia de J.* Obrigado também a minha família do Brasil: minha sogra Divanir, meu sogro Elmar, meus cunhados Cleber e Emerson, as tias e tios, primas e primos, a todos obrigado!!!

- *Gracias a mis amigos, que son muchos y en diversas partes del mundo. Gracias a todos. Mis amigos del barrio “Los Pocitos”. Mis amigos sensacionales de la Lenin. Mis amigos de la universidad y del grupo de teatro Imagen. Meus amigos gringos aqui no Brasil do grupo “os sobreviventes de Floripa” (gracias, merci, grazie, obrigado). Mis amigos TODOS, ¡MUCHAS GRACIAS!*

- Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e da UFSC em geral pelas contribuições com minha formação profissional.

- Professores. Todos aqueles que tem ajudado na minha formação, desde o começo no ensino fundamental até hoje. *MUCHAS GRACIAS A TODOS MIS PROFESORES.*

- Muito obrigado à professora e aos professores da banca que gentilmente aceitaram o convite para contribuir com esta Tese: Jane Meri Santos, Waldir Nagel Schirmer, Mauro Roisenberg, Davide Franco e Paulo Belli Filho.

- Programa de Estudantes-Convênio de Pós-Graduação (PEC-PG) de CAPES/CNPq–Brasil, que forneceu apoio através de uma bolsa de doutorado para esta Tese, essencial para poder realizar esta pesquisa.

- Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES 139/11, intitulado “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” (2012-2016) que contribuiu e deu apoio a esta Tese e a outras pesquisas do nosso grupo de trabalho.

- Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MÊS, intitulado “Desenvolvimento de plataforma de robótica móvel e narizes eletrônicos para detecção de substâncias no meio ambiente 069/09” (2010-2011) que deu suporte fundamental para iniciar a pesquisa dos narizes eletrônicos e robótica móvel ao nosso grupo de trabalho.

- Mestrado em Computação Aplicada (MCA) da Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI) pelo apoio desde a minhas primeiras pesquisas no Brasil e durante o doutorado.

- Apoio a Pesquisador Visitante – AVP, Processo: 451000/2017-0, do CNPq, que possibilitou a visita ao Brasil do meu co-orientador Alejandro Durán em 2017.
- Empresa Aire Engenharia e Consultoria, que realizou a coleta dos gases e disponibilizou os dados das medições de olfatométrica para o experimento da Estação de Tratamento de Esgoto da Tese.
- Professor Davide Franco pela ajuda e as dicas para as análises de dados.
- Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água (TSGA), que ajudou no deslocamento para a coleta das amostras em campo. Muito obrigado a Paulo Belli Filho, Alexandre e Vanderson nestas tarefas.
- Engenheiro Galdino que permitiu realizar a coleta dos gases no aterro sanitário de Brusque, e esteve sempre disponível para ajudar.

“Porque los hombres podían cerrar los ojos ante la grandeza, ante el horror, ante la belleza y cerrar los oídos a las melodías o a las palabras seductoras, pero no podían sustraerse al perfume. Porque el perfume era hermano del aliento. Con él se introducía en los hombres y si éstos querían vivir, tenían que respirarlo. Y una vez en su interior, el perfume iba directamente al corazón y allí decidía de modo categórico entre inclinación y desprecio, aversión y atracción, amor y odio. Quien dominaba los olores, dominaba el corazón de los hombres”

El Perfume. Patrick Süskind.

RESUMO

A poluição atmosférica causada por odores ambientais é um problema comumente associado a atividades antropogênicas. Neste sentido, efeitos adversos à saúde, desconforto à vizinhança e frequentes reclamações têm sido registradas. No entanto, a mensuração de odores implica desafios significativos, pois estes compostos são misturas gasosas complexas, podem apresentar baixas concentrações no meio ambiente e às vezes exibem alta variabilidade espaço-temporal. Na percepção de um odor está implícita uma interpretação subjetiva. A metodologia mais utilizada para mensurar odores é a olfatosmetria dinâmica, que utiliza o nariz humano como instrumento de medição em conjunto com um olfatômetro. Este equipamento realiza diluições controladas das amostras, as conduz até o júri olfatométrico e quantifica o resultado da concentração odorante. Apesar do apropriado desempenho e as vantagens desta técnica, a olfatosmetria demanda elevados custos, e as análises são demoradas e não contínuas. Neste sentido, outra abordagem para mensurar odores que permita superar algumas destas limitações é uma opção atraente. Assim, o objetivo geral da tese é contribuir no desenvolvimento de um nariz eletrônico para caracterizar os odores emitidos por uma ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) e um aterro sanitário, reconhecidas fontes de incômodos olfativos. Para esse propósito, o nariz eletrônico foi aprimorado a partir de um sistema de aquisição de dados e uma linha de transporte de fluidos previamente desenvolvido. Desse modo, foi realizada a seleção de um arranjo de sensores de gases MOS (Semicondutor de Óxido Metálico), de seletividade cruzada na resposta; desenho e construção de uma apropriada câmara de medição; aprimoramento do *software* para a aquisição, visualização e armazenamento dos sinais elétricos; e implementação de técnicas de processamento da informação para análises qualitativas e quantitativas de odores. Na aplicação da ETE, demonstrou-se que o nariz eletrônico, através de Análises de Componentes Principais (PCA) pode discriminar seis classes de odores de acordo às etapas de tratamento da planta. Também foram analisados gráficos de *odour fingerprints*, que permitiram identificar padrões de odores, com menor precisão do que a PCA. Para estimar a concentração odorante usou-se uma regressão com Mínimos Quadrados Parciais (PLS), obtendo-se resultados satisfatórios no ajuste do modelo: coeficiente de determinação ajustado $R_{adj} = 0,9964$; erro RMSE = $1,17 \times 10^4$; e linha de ajuste com inclinação (m) e intercepta com o eixo Y (b) iguais a 0,9597 e $410,8 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$, respectivamente. Em relação às

amostras do aterro sanitário, foram identificadas com sucesso quatro classes de odores correspondentes aos cenários estudados. Salienta-se que a porcentagem de acerto alcançada nesta análise foi superior a 92%, utilizando-se uma rede neural artificial (ANN) com topologia Perceptron Multicamadas (MLP). Resultados favoráveis também foram obtidos empregando PCA e *odour fingerprints*. Ademais, verificou-se a apropriada resposta quantitativa do instrumento, principalmente através de uma regressão com MLP. O coeficiente R_{adj} foi superior a 0,99; $m \geq 0,99$; e $0 < b \leq 19,54 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$. Na implementação dos MLP foi contemplada consistência no tratamento dos dados através de validação cruzada, análise de *outliers*, 100 iterações do modelo e avaliação do desempenho das ANN. Vale frisar que a capacidade de discriminação do nariz eletrônico pode ser útil na identificação de eventos irregulares de odores. Além disso, o apropriado desempenho dos modelos de regressão evidenciou a competência do instrumento para quantificar odores de diversas origens. Verificou-se que o uso de múltiplas ferramentas de processamento favorece a interpretação dos resultados e fornece uma resposta mais representativa dos odores alvo de estudo. O nariz eletrônico proposto constitui uma ferramenta útil e abrangente na avaliação de odores ambientais, com potencial aplicação no monitoramento contínuo de substâncias odoríferas, correlação de resultados com outros instrumentos de medição e funcionamento conjunto com modelos de dispersão.

Palavras-chave: Nariz eletrônico, odores, olfatomетria, Estação de Tratamento de Esgoto, aterro sanitário, poluição do ar.

ABSTRACT

Atmospheric pollution caused by environmental odours is a problem commonly associated with anthropogenic activities. Adverse effects on human health, nuisance to the community and frequently neighbourhood complaints have been related. However, odours measurements imply significant challenges, due to these are complex compounds, they can present low concentrations at environment conditions and sometimes exhibit high spatio-temporal variations. Indeed, smell perception involves a subjective interpretation. For odour measurements, the dynamic olfactometry is the more applied methodology, which employs the human nose as measurement instrument in conjunction with an olfactometer. This equipment performs controlled dilutions of a gaseous sample, then exposing them to the assessors panel and compute de results. Despite the proper performance and advantages of this technique, olfactometry is expensive, time-consuming and it doesn't support continuous measurements. Then, another approach to measure odours that overcoming the olfactometry limitations is an attractive option. The main objective of this thesis is contributing to the development of an electronic nose (e-nose) in order to characterize odours emitted from a WWTP (Wastewater Treatment Plant) and a landfill, which are relevant sources of odour nuisance. For this purpose, the e-nose was improved from a previous data acquisition system and fluid transportation line. Hence, was performed the selection of a MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) sensor array, with cross-sensitivity response; design and built of a proper measurement chamber; improvement of the software to acquire, visualize and store the electrical signals; and to perform various processing techniques for qualitative and quantitative odours analysis. To the application on WWTP, was demonstrated that the e-nose, through Principal Component Analyses (PCA) can discriminate six odours classes according to the treatment stages of the facility. Moreover, was employed graphical analysis from odour fingerprints, which allowed identifying odour patterns, although with less precision than PCA. To predict the odour concentration, Partial Least Squares (PLS) was used and successful outputs from the fitting model was achieved: adjusted determination coefficient $R_{adj} = 0,9964$; error RMSE = $1,17 \times 10^4$; and fitting line with slope (m) and intercept with the Y-axis (b) equals to 0,9597 and 410,8 UO_E m⁻³, respectively. Regarding landfill samples, four odours classes according to the studied scenarios were successfully identified. Highlighting that the output

accuracy was greater than 92% by using an Artificial Neural Network (ANN) with Multilayer Perceptron (MLP) topology. Suitable results were also achieved from PCA and odour fingerprints analysis. An appropriate quantitative response of the instrument was verified, mainly by an MLP regression. The coefficient R_{adj} was greater than 0.99; $m \geq 0.99$; and $0 < b \leq 19.54 \text{ UOE m}^{-3}$. By MLPs a consistent data treatment was carried out through cross-validation, outliers analysis, 100 model' iterations and evaluations of the ANNs performances. It is worth noting that the e-nose' discrimination capability can be useful to identify odours irregular events. In addition, satisfactory performance of the regression models showed the instrument ability to quantifying odours from different sources. The use of multiple processing tools aids the results interpretation and provides a more representative response of the odours studied. The proposed e-nose constitutes a useful tool for environmental odour assessments in a comprehensive way, with potential for continuous monitoring applications, results correlations with another measurement instruments and operating coupled to odour dispersion models.

Keywords: electronic nose, odours, olfactometry, Wastewater Treatment Plant, landfill, atmospheric pollution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura básica do sistema olfativo humano.	44
Figura 2 – Principais etapas de funcionamento dos narizes biológicos e eletrônicos.....	46
Figura 3 – Diagrama em blocos dos narizes eletrônicos.....	47
Figura 4 – Curvas de sensibilidades relativas de um sensor TGS826.....	53
Figura 5 – Diagrama ilustrativo de uma matriz de sensores não seletivos.....	54
Figura 6 – Estrutura dos sensores MOS.....	56
Figura 7 – Modelo da barreira de potencial entre os cristais de SnO ₂ : a) Em presença de ar; e b) Em presença de um gás redutor.....	56
Figura 8 – Circuito básico de um divisor de tensão para um sensor MOS.....	58
Figura 9 – Perfil típico de um odorante.	61
Figura 10 – Sensibilidades cruzadas dos sensores de gases em um nariz eletrônico.	63
Figura 11 – Esquema das técnicas mais utilizadas para análises de dados multivariados aplicadas nos narizes eletrônicos.	72
Figura 12 – Dendograma horizontal gerado no programa Statistica 8.0.....	76
Figura 13 – Estrutura de uma rede SOM com três neurônios na camada de entrada e nove neurônios na camada competitiva.....	78
Figura 14 – Arquitetura ANN MLP com três neurônios na camada de entrada, quatro neurônios na camada escondida e um neurônio na camada de saída. .81	
Figura 15a e 15b – Protótipo de <i>hardware</i> do nariz eletrônico desenvolvido: a) Esquema geral; e b) Fotografia do instrumento: 1- Filtro de carvão ativado, 2- Válvulas de solenoide, 3- Câmara de medição, 4- Bomba de vácuo, 5- Placa condicionadora, 6- Placa de controle, 7- Placa Arduino Mega 2560 e 8- Fonte de alimentação de tensão elétrica.....	90
Figura 16 – Fotografia do filtro de carvão ativado construído: a) Vista lateral; e b) Vista frontal.....	91
Figura 17a e 17b – Fotografia da placa com o arranjo de sensores MOS, as conexões elétricas e a adaptação para a passagem dos gases. Esta placa se coloca dentro da câmara de medição: a) Vista frontal; e b) Vista aérea.	93
Figura 18 – Painel frontal do IV desenvolvido em LabVIEW 2013. Exemplo de uma medição com uma amostra de uma ETE.....	98
Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental das análises de odor com o nariz eletrônico para amostras oriundas de uma ETE.	100
Figura 20 – Etapas de tratamento da ETE e pontos de amostragem dos compostos gasosos (sinalizados em quadros vermelhos).....	101
Figura 21 – Fluxograma do procedimento experimental das análises de odor com o nariz eletrônico para amostras oriundas de um aterro sanitário.	108
Figura 22a, 22b e 22c – Local da amostragem dos odorantes: a) Mapa do Brasil e do estado de Santa Catarina; b) Mapa do estado de Santa Catarina e do município de Brusque; e c) Vista aérea do aterro sanitário onde as amostras odorantes foram coletadas. A linha amarela delimita a área do aterro. Os números em vermelho indicam os quatro pontos de amostragem: 1-	

Lixo fresco, 2- Cobertura do lixo, 3- Lagoa de lixiviado e 4- Lagoa de tratamento de lixiviado.....	109
Figura 23a, 23b, 23c e 23d – Fotografias da amostragem dos odorantes usando o método da câmara de fluxo para a coleta dos compostos gasosos emitidos no aterro sanitário: a) Lixo fresco; b) Cobertura do lixo; c) Lagoa de lixiviado; e d) Lagoa de tratamento de lixiviado.....	110
Figura 24 – Resposta do arranjo de sensores MOS ante os compostos gasosos emitidos na ETE durante a Campanha 1.	119
Figura 25 – Resposta do arranjo de sensores MOS ante os compostos gasosos emitidos na ETE durante a Campanha 2.	121
Figura 26a e 26b – Tendência de V_{MAX} ao longo das etapas de tratamento da ETE: a) Campanha 1; e b) Campanha 2.....	122
Figura 27a e 27b – Gráficos polares da resposta dos sensores MOS para as amostras coletadas na ETE: a) Campanha 1; e b) Campanha 2.	125
Figura 28a e 28b – PCA a partir de V_{MAX} para identificar padrões de odores conforme a etapa de tratamento da ETE: a) Campanha 1; e b) Campanha 2.	126
Figura 29a e 29b – Concentração de odor estimada através de uma regressão PLS implementada com o nariz eletrônico para um intervalo de confiança de 95% (IC95%): a) Conjunto total dos dados com três <i>outliers</i> , representados por círculos pretos; e b) eliminados os três <i>outliers</i>	128
Figura 30 – <i>Box Plot</i> da tensão máxima dos perfis elétricos, V_{MAX} , obtida a partir da resposta dos sensores MOS ante as amostras coletadas no aterro sanitário.....	133
Figura 31 – Gráfico polar da resposta dos sensores MOS para as amostras coletadas no aterro sanitário.....	136
Figura 32a, 32b e 32c – Análises com PCA para identificar padrões de odores conforme os cenários de amostragem do aterro sanitário. Análise a partir das características dos perfis elétricos: a) V_{MAX} ; b) Inclinação da subida; e c) Tempo da subida.	138
Figura 33 – Características e desempenho do MLP.	142
Figura 34a, 34b, 34c e 34d – Matrizes de confusão obtidas com o MLP através de validação cruzada dos dados V_{MAX} : a) Conjunto de treinamento (140 exemplos de entrada); b) Conjunto de validação (30 exemplos de entrada); c) Conjunto de teste (30 exemplos de entrada); e d) Total. As siglas LTL, LL, LF e CL representam as classes das correspondentes amostras odorantes: LagoaTratLixiviado, LagoaLixiviado, LixoFresco e CoberturaLixo, respectivamente.	143
Figura 35a e 35b – Concentração de odor estimada através de uma regressão PLS implementada com o nariz eletrônico para a faixa odorante 1, de 0 a 2500 $UO_E m^{-3}$. Intervalo de confiança de 95% (IC95%): a) Conjunto total dos dados com três <i>outliers</i> , representados por círculos pretos; e b) eliminados os três <i>outliers</i>	148

Figura 36 – Concentração de odor estimada através de uma regressão PLS implementada com o nariz eletrônico para a faixa odorante 2, de concentração maior do que 2500 UO _E m ⁻³ . Intervalo de confiança de 95% (IC95%).....	149
Figura 37a, 37b, 37c e 37d – Concentração de odor estimada com o nariz eletrônico através de uma regressão MLP, com validação cruzada dos dados V _{MAX} : a) Conjunto de treinamento (28 exemplos de entrada); b) Conjunto de validação (6 exemplos de entrada); c) Conjunto de teste (6 exemplos de entrada); e d) Total.....	150
Figura A1 – Veiculo de Braitenberg baseado em LEGO, com os sensores de etanol.	181
Figura A2 – Plataforma de robótica móvel desenvolvida, baseada em um microcontrolador ATMEL e sensores MOS.	181
Figura A3 – Nariz eletrônico de laboratório (Versão1). IMRE.	185
Figura A4 – Registrador portátil de odorantes. IMRE.	185
Figura A5 – Nariz eletrônico de laboratório IMRE-UNIVALI-UFSC.	186
Figura A6 – Nariz eletrônico portátil IMRE-UNIVALI-UFSC.....	186

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 – Conteúdo e contribuições do Capítulo 4 da tese.	41
Quadro 2 – Conteúdo e contribuições do Capítulo 5 da tese.	42
Quadro 3 – Principais características dos sensores de gases utilizados nos narizes eletrônicos.	52
Quadro 4 – Sensibilidade do arranjo de sensores MOS utilizado no nariz eletrônico.	94
Quadro 5 – Tratamento dos dados nas etapas de medição e pré-processamento da informação pelo nariz eletrônico.	104
Quadro 6 – Variável independente X, utilizada como entrada ao modelo de regressão PLS.	107
Quadro 7 – Tratamento dos dados nas etapas de medição e pré-processamento da informação pelo nariz eletrônico.	112
Quadro 8 – Parâmetros da rede neural artificial MLP para as análises qualitativas dos odores.	114
Quadro 9 – Variável independente X, utilizada como entrada ao modelo de regressão PLS.	115
Quadro 10 – Parâmetros da rede neural artificial MLP para as análises quantitativas dos odores.	117
Tabela 1 – Parâmetros calculados a partir dos vetores V1 e V2.	123
Tabela 2 – Autovalores e variância das análises com PCA.	127
Tabela 3 – Autovetores das análises com PCA para a Componente 1 e Componente 2.	127
Tabela 4 – Autovalores e variância das análises com PCA.	140
Tabela 5 – Autovetores das análises com PCA para a Componente 1 e Componente 2.	141
Tabela 6 – Porcentagem de acerto (X) na classificação das amostras odorantes utilizando MLP. Resultados obtidos através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 140, 30 e 30 exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes ($N = 100$).	144
Tabela 7 – Porcentagem de acerto (X) na classificação das amostras odorantes utilizando MLP. Resultados obtidos através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 135, 30 e 30 exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes ($N = 100$). Foram excluídos os cinco pulsos elétricos do saco de amostragem A31-C2-CL, considerados previamente como possíveis <i>outliers</i>	145
Tabela 8 – Desempenho do MLP conforme o Erro Quadrático Médio (MSE), tempo de execução (Tempo) e épocas utilizadas durante o treinamento (Épocas). Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). Características da análise idem à Tabela 3.	146
Tabela 9a e 9b – Resultados obtidos com o MLP através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 28, 6 e 6	

exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes (N = 100): a) Coeficiente de determinação ajustado da regressão (R_{adj}); e b) Inclinação da linha de ajuste (m), e intercepta com o eixo Y da linha de ajuste (b).	151
Tabela 10a e 10b – Resultados obtidos com o MLP através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 28, 6 e 6 exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes (N = 100): a) Coeficiente de determinação ajustado da regressão (R_{adj}); e b) Inclinação da linha de ajuste (m), e intercepta com o eixo Y da linha de ajuste (b). Foram excluídos os cinco pulsos elétricos do saco de amostragem A31-C2-CL, considerados previamente como possíveis <i>outliers</i>	153
Tabela 11 – Desempenho do MLP para o 95% dos dados do Erro Quadrático Médio (MSE), tempo de execução (Tempo) e épocas utilizadas durante o treinamento (Épocas). Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). Características da análise idem às Tabelas 7a e 7b.....	154
Quadro A1 – Publicações e participações em congressos do grupo de pesquisa, no marco do Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MÊS “Desenvolvimento de plataforma de robótica móvel e narizes eletrônicos para detecção de substâncias no meio ambiente 069/09” (2010-2011).	180
Quadro A2 – Publicações e participações em congressos do grupo de pesquisa, no marco do Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES 139/11, “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” (2012-2016).	183
Quadro A3 – Trabalhos de Conclusão de Cursos (TCC) e Dissertações de Mestrado desenvolvidos no âmbito do Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES 139/11, “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” (2012-2016).	184

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ADC	Conversor análogo digital
ANN	Redes Neurais Artificiais (<i>Artificial Neural Networks</i>)
ASCII	Código Estadunidense <i>Standard</i> para o Intercâmbio de Informação
baudio	bits/segundos
CA	Análises de Agrupamento (<i>Clustering Analyses</i>)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
€	Euro
ENS	Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
<i>et al.</i>	<i>Et alii</i> (e outros, e colaboradores)
<i>etc.</i>	<i>Et cetera</i> (e outras coisas, e assim por diante)
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FPGA	Arranjo de Portas Reprogramáveis (<i>Field Programmable Gate Array</i>)
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
Hz	Hertz
<i>in-situ</i>	No lugar, no local
IoT	Internet das coisas (<i>Internet of things</i>)
IV	Instrumento Virtual
IMRE	Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales
kΩ	quilo-ohm
LabVIEW	<i>Laboratory Virtual Instrument Electronic Workbench</i>
LCQAr	Laboratório de Controle da Qualidade do Ar
MCA	Mestrado em Computação Aplicada
MES	Ministerio de Educación Superior (Cuba)
MLP	Perceptron Multicamadas (Multilayer Perceptron)
MLR	Regressão Linear Multivariada (Multivariate Linear Regression)
MOS	Semicondutor de Óxido Metálico (Metal-Oxide-Semiconductor)
MOSFET	Transistor de Efeito de Campo de Semicondutor de Óxido Metálico (<i>Metal-oxide Semiconductor Field-effect Transistor</i>)

ms	mili segundo
MSE	Erro Quadrático Médio
mV/bit	mili Volts por bit
NH ₃	Amônia
PCA	Análises de Componentes Principais (<i>Principal Component Analyses</i>)
PCR	Regressão por Componentes Principais (<i>Principal Component Regression</i>)
PDF	Função densidade de probabilidade
PEC-PG	Programa de Estudantes-Convênio de Pós-Graduação
PIBIDI	Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação
PLS	Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (<i>Partial Least Squares</i>)
ppb	partes por bilhão
PPGEA	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
ppm	partes por milhão
QCM	Microbalança de cristal de quartzo (<i>Quartz Crystal Microbalance</i>)
R _{adj}	Coefficiente de determinação ajustado
RMSE	Raiz Quadrada dos Erros Quadráticos Médios (<i>Root Mean Square Error</i>)
RS232	Interfase que designa uma norma para o intercambio serial de dados binários
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SAW	Ondas Acústicas de Superfície (<i>Surface Acoustic Wave</i>)
SnO ₂	Dióxido de estanho
SOM	Mapas Auto-Organizados (<i>Self-Organizing Maps</i>)
SVM	Máquina de Vetores de Suporte (<i>Support Vector Machine</i>)
μA	micro Ampere
UART	Transmissor-Receptor Assíncrono Universal
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UH	Universidad de la Habana
UNIVALI	Universidade do Vale do Itajaí
UO _E m ⁻³	Unidade de odor europeia por metro cúbico
USB	Bus Serie Universal
V	Volt

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	31
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
2.1.	GENERALIDADES DOS NARIZES ELETRÔNICOS	43
2.1.1.	Fundamentação biológica do sistema olfativo humano	43
2.1.2.	Definição e estrutura do nariz eletrônico. Analogia biológica	45
2.1.3.	Diagrama em blocos.....	46
2.1.4.	Vantagens e limitações no uso dos narizes eletrônicos.....	49
2.2.	SENSORES DE GASES NOS NARIZES ELETRÔNICOS ..	51
2.2.1.	Sensores de gases não específicos.....	51
2.2.2.	Sensores semicondutores de óxido metálico (MOS)	55
2.2.3.	Condicionadores de sinais para sensores MOS	57
2.3.	LINHA DE TRANSPORTE DE FLUIDOS	58
2.4.	CÂMARA DE MEDIÇÃO	59
2.5.	MEDIÇÕES ESTACIONÁRIAS E TRANSITÓRIAS DA RESPOSTA DOS SENSORES.....	60
2.6.	ARRANJO DE SENSORES NÃO SELETIVOS.....	62
2.7.	PRÉ-PROCESSAMENTO DA INFORMAÇÃO.....	65
2.7.1.	Técnicas de alisamento	66
2.7.2.	Tratamento com relação à linha base.....	67
2.7.3.	Extração de características dos perfis elétricos	68
2.7.4.	Normalização.....	69
2.7.5.	Seleção de características dos perfis elétricos	71
2.8.	PROCESSAMENTO DA INFORMAÇÃO	71
2.8.1.	Análises de Componentes Principais (Principal Component Analyses, PCA).....	74
2.8.2.	Análises de Agrupamento (Clustering Analyses, CA)	75
2.8.3.	Mapas Auto-Organizados (Self-Organizing Maps, SOM). 77	
2.8.4.	Regressão Linear Multivariada (Multivariate Linear Regression, MLR)	79

2.8.5.	Regressão por Componentes Principais (Principal Component Regression, PCR)	80
2.8.6.	Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares, PLS)	80
2.8.7.	Perceptron Multicamadas (Multilayer Perceptron, MLP) .	80
2.9.	NARIZES ELETRÔNICOS PARA ANÁLISES DE ODORES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E ATERROS SANITÁRIOS.	83
2.9.1.	Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Uso de narizes eletrônicos para análises de odores emitidos.	84
2.9.2.	Aterros sanitários. Uso de narizes eletrônicos para análises de odores emitidos.	86
3.	MATERIAIS E MÉTODO	89
3.1.	PROTÓTIPO DE NARIZ ELETRÔNICO DESENVOLVIDO	89
3.1.1.	Esquema geral	89
3.1.2.	Filtro de carvão ativado	91
3.1.3.	Câmara de concentração	91
3.1.4.	Válvulas de solenoide e bomba de vácuo	92
3.1.5.	Câmara de medição	92
3.1.6.	Arranjo de sensores não específicos	93
3.1.7.	Placa de controle	95
3.1.8.	Sistema de aquisição de dados	96
3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	98
3.3.	DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO I: ANÁLISES DE ODORES DE UMA ETE	100
3.3.1.	Amostragem de odores de uma ETE	101
3.3.2.	Medição e pré-processamento da informação	102
3.3.3.	Processamento da informação	105
3.4.	DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO II: ANÁLISES DE ODORES DE UM ATERRO SANITÁRIO	107
3.4.1.	Amostragem de odorantes de um aterro sanitário	108

3.4.2.	Medição e pré-processamento da informação	111
3.4.3.	Processamento da informação	112
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: EXPERIMENTO I, ANÁLISES DE ODORES DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)	119
4.1.	RESPOSTA DO ARRANJO DE SENSORES DO NARIZ ELETRÔNICO.....	119
4.2.	<i>FEATURES VECTORS</i>	122
4.3.	<i>ODOURS FINGERPRINTS</i>	124
4.4.	DISCRIMINAÇÃO DOS ODORES COM PCA	125
4.5.	ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO ODORANTE COM UMA REGRESSÃO PLS	128
4.6.	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	130
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO: EXPERIMENTO II, ANÁLISES DE ODORES DE UM ATERRO SANITÁRIO.....	133
5.1.	RESPOSTA DO ARRANJO DE SENSORES DO NARIZ ELETRÔNICO E ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS DADOS	133
5.2.	<i>ODOUR FINGERPRINTS</i>	136
5.3.	DISCRIMINAÇÃO DOS ODORES COM PCA	137
5.4.	CLASSIFICAÇÃO DE ODORES COM UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL MLP	142
5.5.	ANÁLISE QUANTITATIVA DE ODORES COM UMA REGRESSÃO PLS.....	147
5.6.	ANÁLISE QUANTITATIVA DE ODORES COM UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL MLP	150
5.7.	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	155
6.	CONCLUSÕES.....	157
7.	TRABALHOS FUTUROS	159
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161
9.	APÊNDICE A - Projetos de colaboração que viabilizaram e apoiaram o desenvolvimento da tese.....	179

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população e produção industrial tem acarretado desafios sociais, econômicos e também ambientais. Este último aspecto, tem gerado um interesse crescente na comunidade científica internacional em termos de análise e avaliação do impacto de poluentes antropogênicos sobre o meio ambiente. Neste sentido, existem diferentes pesquisas voltadas ao estudo e controle da poluição atmosférica através das medições de compostos gasosos emitidos tanto pelas indústrias, quanto aqueles localizados em centros urbanos, comunidades e ambientes internos (VALLERO, 2008b; KJÆR JENSEN, 2016).

Dentre as fontes de poluição atmosféricas, as emissões de gases odoríferos de origem antrópica também são relevantes. Os odores ambientais podem provocar incômodo à população e, conseqüentemente, reclamações às autoridades (BRANCHER *et al.*, 2017). Os gases odoríferos são citados como o principal vilão dos conflitos relacionados à qualidade do ar. Como agravante desta situação, se conhece que devido à expansão das áreas urbanas existe a tendência de aproximação das fontes de odores e comunidades. Diferentes efeitos adversos à saúde, tais como dor de cabeça, vômito, irritação nos olhos, e estresse têm sido associados à exposição de odores oriundos de atividades antropogênicas (SHUSTERMAN, 1992; ROSENKRANZ; CUNNINGHAM, 2003; SUCKER; BOTH; WINNEKE, 2009; CAPELLI *et al.*, 2012). As fontes odoríferas são diversas, destacando-se a criação confinada de animais, indústrias alimentícias, fábricas de papel ou de subprodutos de origem animal, estações de tratamento de esgoto (ETE) e aterros sanitários.

Mensurar odores não é uma tarefa trivial, principalmente pela própria natureza subjetiva do odor. Em consequência, controlar suas emissões, mitigar o impacto e estabelecer legislações para a devida regulamentação também não é simples. Somado a isto, quando se trata de um odor ambiental, existem as dificuldades associadas às baixas concentrações odorantes e à ocorrência de eventos críticos em intervalos curtos de tempo. Neste âmbito, são conhecidas várias técnicas para medir odores ambientais, sendo que, a mais frequentemente utilizada é a olfatométrie, envolvendo painéis de jurados olfatométricos (júri) com o uso dos olfatômetros fixos e de campo (*Scentometers*) (SCHAEFFER, 1977; POWERS, 2004). Também podem ser utilizados na estimativa de potenciais compostos odorantes os cromatógrafos gasosos e, como opção menos favorável, os

analisadores de gases. Posteriormente também foi reportado o emprego de instrumentos analíticos, chamados narizes eletrônicos, que imitam o sentido olfatório dos mamíferos, tanto em nível sensorial quanto em nível de processamento (DE MELO LISBOA; PAGÉ; GUY, 2009b; MUÑOZ *et al.*, 2010; CAPELLI; SIRONI; DEL ROSSO, 2014). Estes sistemas, geralmente são formados por um arranjo de sensores não específicos e ferramentas de reconhecimento de padrões (GARDNER; BARTLETT, 1994).

Entre as vantagens dos narizes eletrônicos, com respeito aos instrumentos analíticos tradicionais de laboratórios e a outros instrumentos de medições de gases específicos, destaca-se que podem medir de forma simultânea compostos gasosos individuais e odores, além de proporcionar as análises em tempo real. Na versão portátil, estes instrumentos realizam as medições fora do laboratório (*in-situ*), podendo ser posicionados em lugares de difícil acesso para realização de medições contínuas. Além disso, podem ser mantidos por longos períodos em atmosferas tóxicas (STETTER; PENROSE, 2002). Usualmente, os narizes eletrônicos são sistemas menos custosos por estarem baseados em sensores e ferramentas de processamento computacionais. De forma geral, o nariz eletrônico já é comercializado, mas na maioria das opções o custo é elevado (MORENO *et al.*, 2009; SCHWARZBÖCK; BERLIN, 2012; GEBICKI, 2016). Vale frisar que os resultados dos narizes eletrônicos também podem ser integrados/comparados com outros instrumentos de medição. Esta combinação de elementos, proporciona resultados mais completos e profundos na avaliação do impacto odorante (LITTARRU, 2007; SOHN *et al.*, 2008; DE MELO LISBOA; PAGÉ; GUY, 2009b; MUÑOZ *et al.*, 2010; BRATTOLI *et al.*, 2011; ABDULLAH *et al.*, 2012). A resposta do nariz eletrônico, inclusive, pode ser utilizada junto a outros parâmetros meteorológicos e topográficos nos modelos de dispersão de odores. Assim, estes instrumentos podem contribuir, por exemplo, com a estimativa do impacto odorante de uma fonte emissora em uma área determinada e com as avaliações do nível de incômodo odorante na vizinhança de diversas fontes (PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007; SNIDAR *et al.*, 2008; ROMAIN *et al.*, 2013; CARRERA-CHAPELA *et al.*, 2014).

Os primeiros trabalhos referidos a sistemas de narizes eletrônicos, segundo Moreno *et al.* (2009), são da década dos anos sessenta do século passado. Contudo, não foi até os anos oitenta que apareceram os primeiros sistemas inteligentes de olfato eletrônico (PERSAUD; DODD, 1982), e o interesse por este tipo de instrumento

aumentou a partir da primeira metade dos anos noventa (MORENO *et al.*, 2009). Os narizes eletrônicos continuaram evoluindo, por exemplo incorporando o uso de plataformas de *software* livre (MACÍAS *et al.*, 2013; GĖBICKI; DYMERSKI; NAMIEŚNIK, 2014; GIUNGATO *et al.*, 2016; SANTOS GUIMARÃES *et al.*, 2016; MENEGUZZI *et al.*, 2017) e também com a recente possibilidade de embarcar no sistema a concepção de internet das coisas (*Internet of Things*, IoT) (SETHI; SARANGI, 2017).

Em geral, para o desenvolvimento de um nariz eletrônico exige-se um *hardware*, formado por uma câmara de medição com um arranjo de sensores não específicos; e um dispositivo inteligente, baseado em um computador e/ou microcontrolador, para o controle, aquisição e a análise dos dados. Além disso, usa-se um sistema ou linha de transporte de fluidos para a manipulação das amostras gasosas. Este sistema geralmente é composto por válvulas, um elemento impulsor para a mistura de ar limpo e o odorante, assim como os componentes eletrônicos para o controle dos dispositivos do sistema. Com o nariz eletrônico, são obtidos/medidos os sinais (elétricos) transitórios e estacionários do gás odorante, contendo as informações de interesse. Posteriormente, esta informação é filtrada e tratada digitalmente na etapa de pré-processamento do instrumento. Finalmente, realiza-se o processamento dos dados com auxílio de ferramentas de reconhecimento de padrões ou regressões multivariadas. Desse modo, obtêm-se um resultado analítico, seja qualitativo (característica do odor) ou quantitativo (concentração do odor), dependendo da aplicação (DURÁN, 2008).

Conhece-se que os narizes eletrônicos “aprendem” a partir das informações fornecidas pelos sensores analíticos. Ou seja, a partir de um histórico de dados armazenados e um modelo matemático relacionado, os narizes eletrônicos são capazes de generalizar ou prever novos cenários. Por isso, pode-se afirmar que são instrumentos “inteligentes”, entendendo a inteligência como a capacidade de adquirir habilidades a partir de exemplos, de modo a solucionar um determinado problema analítico (ISASI VIÑUELA; GALVÁN LEÓN, 2004).

As aplicações dos narizes eletrônicos são abundantes, conforme apontam alguns trabalhos que sintetizam o estado da arte destes instrumentos (ALAM; SAEED, 2013; DESHMUKH *et al.*, 2015; AELOOR; PATIL, 2017). Na indústria alimentícia os narizes eletrônicos contribuem para o controle de qualidade e autenticidade tanto de alimentos quanto de bebidas (LOUTFI *et al.*, 2015; BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2016; GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO;

CHMIELEWSKI, 2017). Na medicina, entretanto, auxiliam na detecção não invasiva de doenças mediante os odores emitidos pelos pacientes ou a partir de amostras exaladas pelo sangue, urina ou suor (PERSAUD, 2005; D'AMICO *et al.*, 2012; TAN; HALIM, 2012; FITZGERALD *et al.*, 2017). Neste ramo, são promissores os narizes eletrônicos que apoiam o diagnóstico de câncer de pulmão (GREGIS *et al.*, 2018), bexiga (VAN DE GOOR *et al.*, 2017) e próstata (ASIMAKOPOULOS *et al.*, 2014). Ademais, estes instrumentos podem ser úteis na detecção de tuberculose (BRUINS *et al.*, 2013) e diabete (SIYANG; WONGCHOOSUK; KERDCHAROEN, 2012). Os narizes eletrônicos também são usados em aplicações aeroespaciais (RYAN, 2001), para a detecção de explosivos (BRUDZEWSKI; OSOWSKI; PAWLOWSKI, 2012; RAHMAN; USMANI; SAEED, 2013; ASKIM *et al.*, 2016) e drogas (HADDI *et al.*, 2011; VOSS *et al.*, 2014). Nos setores doméstico e industrial, realizam a detecção de gases tóxicos, fumaça, e fugas de gás (SAWADA *et al.*, 2008; DE MELO LISBOA; PAGÉ; GUY, 2009a; HARIDAS; GUPTA, 2012; TIAN *et al.*, 2012; CAPELLI; SIRONI, 2017).

Os narizes eletrônicos têm inúmeras aplicações na área ambiental, pois estes instrumentos podem realizar análises de vapores oriundos de misturas de combustíveis, detecção de vazamentos de óleo e a verificação da contaminação da água pelos odores emitidos (BOURGOIS *et al.*, 2003; DE MELO LISBOA; PAGÉ; GUY, 2009a; CAPELLI; SIRONI; DEL ROSSO, 2014). Outros usos destes sistemas incluem a identificação de resíduos tóxicos, monitoramento da qualidade do ar e de emissões industriais (KELLER *et al.*, 1995; DENTONI *et al.*, 2012; POGFAY *et al.*, 2012; WILSON, 2012). Têm sido desenvolvidos narizes eletrônicos para a identificação e classificação de odores produzidos pela criação de aves, suínos e outros animais (SOHN *et al.*, 2008; BLANES-VIDAL *et al.*, 2009; ABDULLAH *et al.*, 2012; ROMAIN *et al.*, 2013; BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2015).

Dois aplicações dos narizes eletrônicos para o meio ambiente são consideradas relevantes, os sistemas voltados à medição de odores oriundos de ETE (STUETZ; FENNER; ENGIN, 1999b; a; BOURGOIS; STUETZ, 2002; CAPELLI, SIRONI, CÉNTOLA; *et al.*, 2008; CAPELLI, SIRONI, GRANDE; *et al.*, 2008; GEBICKI; BYLIŃSKI; NAMIEŚNIK, 2015; GUZ *et al.*, 2015) e aqueles projetados para análises de substâncias odoríferas de aterros sanitários (CAPELLI, SIRONI, DEL ROSSO; *et al.*, 2008; ROMAIN; DELVA; NICOLAS, 2008; DELGADO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2012; GIULIANI

et al., 2012; NICOLAS *et al.*, 2012; GĒBICKI; DYMERSKI; NAMIEŚNIK, 2014; GIUNGATO *et al.*, 2016).

O propósito da atual pesquisa é contribuir ao desenvolvimento de um nariz eletrônico para a caracterização de odores ambientais através de análises qualitativas e quantitativas de substâncias potencialmente odoríferas. Desse modo, almeja-se que o instrumento poderá colaborar com estudos relativos à qualidade do ar. Portanto, o trabalho visa apoiar a recuperação e preservação da qualidade de vida através da proteção da saúde humana, segurança e bem-estar da população.

O atual projeto de tese encontra-se diretamente vinculado ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no âmbito do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA). Cabe salientar que a pesquisa tem suporte material e humano do Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE) da Universidade de Havana (UH) e do Mestrado em Computação Aplicada (MCA) na Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI). O trabalho se enquadra na linha de pesquisa do LCQAr voltada à avaliação e monitoramento da qualidade do ar, e contribui para a formação de recursos humanos especializados em poluição atmosférica. Do mesmo modo, a pesquisa está envolvida com instrumentação eletrônica, inteligência artificial e sistemas embarcados para medições, linhas de pesquisa no IMRE e do MCA respectivamente.

No contexto supracitado, o **problema da investigação** da atual tese surge a partir de diferentes pontos críticos associados à problemática dos odores ambientais:

- Para medir odores ambientais a técnica mais usada é a olfatométrica, que emprega um júri em conjunto com um olfatômetro de diluição dinâmica. Os resultados alcançados através da olfatométrica são utilizados como base para as legislações de odores em diferentes regiões no mundo (BRANCHER *et al.*, 2017). Porém, no contexto brasileiro a disponibilidade deste tipo de equipamento é consideravelmente limitada, o que restringe os estudos associados às emissões de odores. Apesar das vantagens da olfatométrica na mensuração de substâncias odoríferas, esta técnica tem uma alta componente subjetiva, apresenta baixa precisão, e as análises são onerosas e demoradas. Além disso, os olfatômetros são caros, volumosos, pesados e não realizam medições contínuas ou *in-situ*. Este

último aspecto envolve a coleta de amostras nas fontes e o transporte ao laboratório, o que implica demora, uso de equipamentos e materiais, além do risco de contaminação, degradação ou perda de volume das amostras (CAPELLI, SIRONI, DEL ROSSO; *et al.*, 2008; MUÑOZ *et al.*, 2010; BRATTOLI *et al.*, 2011).

- A utilização de analisadores de gases, que proveem os resultados de concentração de gases específicos (ppm por exemplo), não se recomenda para análises de odores, mesmo sendo instrumentos com preços acessíveis, alta disponibilidade no mercado e fácil uso. Pois não são favoráveis os resultados das correlações na estimativa de um odor a partir das concentrações dos gases predominantes de uma mistura gasosa (SCHAEFFER, 1977; HOBBS; MISSELBROOK; CUMBY, 1999; GRALAPP; POWERS; BUNDY, 2001; BUNTON *et al.*, 2007; QU *et al.*, 2008).

- Efeitos adversos à saúde devido à exposição de odores ambientais. Os incômodos olfativos afetam a qualidade de vida e podem causar efeitos físicos, mentais e sociais, o que se enquadra como um problema de saúde pública. As queixas mais comuns são: dor de cabeça, tosse, vômito, náusea, irritação nos olhos, desconforto, estresse, entre outras alterações fisiológicas e psicológicas (SHUSTERMAN, 1992; CHROSTOWSKI; FOSTER; PARK, 2003; AATAMILA *et al.*, 2011). Os efeitos adversos podem acontecer mesmo sob exposição a baixas concentrações de odores (efeito crônico). Também são reconhecidos os danos causados pela exposição a altas concentrações odorantes (efeito agudo) (SCHIFFMAN; WILLIAMS, 2005; BRANCHER, 2017).

- Limitadas regulações de odores no Brasil, sendo que não existem legislações federais específicas para odores. No âmbito internacional, as normas em diversos países, que reconhecem os odores como um poluente atmosférico, não são padronizadas. Salienta-se, inclusive, que não existe um acordo estabelecido enquanto à unidade de medição padrão para a concentração de odor (BRANCHER, 2017; BRANCHER *et al.*, 2017). E sobre os sistemas eletrônicos baseados em sensores de gases para monitorar odorantes, recentemente iniciaram discussões no Comitê Europeu de padronização (*European Committee for Standardization*, CEN) para propor as respectivas regulações, CEN/TC 264/WG 41 e CEN/TC 264/WG 42 (BELIS, 2015).

- Entre os odores ambientais mais frequentemente citados como fontes de incômodos olfativos encontram-se os provenientes das ETE (BELGIORNO; NADDEO; ZARRA, 2012; DELGADO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2012; CARRERA-CHAPELA *et al.*, 2014; GIUNGATO *et al.*, 2016; LUCERNONI *et al.*, 2016) e dos aterros

sanitários (CAPELLI, SIRONI, DEL ROSSO; *et al.*, 2008; AATAMILA *et al.*, 2011; BELGIORNO; NADDEO; ZARRA, 2012; YING *et al.*, 2012; CARRERA-CHAPELA *et al.*, 2014; RAJBANSI; SARKAR; HOBBS, 2014; GIUNGATO *et al.*, 2016). Nas ETE o principal composto odorífero emitido é o sulfeto de hidrogênio (H_2S) que tem propriedades corrosivas e tóxicas. Outros gases relevantes nestes cenários são os compostos nitrogenados, álcoois, ácidos, aldeídos e cetonas (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). Episódios de incômodos odorantes provocados pelas ETE são frequentes. Por exemplo, o caso da ETE na entrada de Florianópolis que vem provocando reclamações durante mais de 15 anos (MARTINS, 2011). Nos aterros sanitários, entretanto, são emitidos compostos odoríferos como H_2S , etanol, ácido acético e mercaptanas. Também são gerados grandes volumes de biogás, contendo principalmente metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), que são gases de efeito estufa (GEE) (DAVOLI *et al.*, 2003; ZOU *et al.*, 2003; ROMAIN; DELVA; NICOLAS, 2008; FANG *et al.*, 2012). No contexto brasileiro é conhecido que o destino final dos resíduos sólidos urbanos (RSU) encontra-se associado a distintos problemas ambientais. Isto se deve ao incremento no consumo de bens descartáveis, aumento da renda populacional e insuficientes planos de gestão e educação, o que provoca o crescimento no volume de resíduos. Além das frequentes reclamações pela vizinhança devido aos odores, às emissões não controladas de gases a partir de locais com alto volume de RSU podem causar, inclusive, explosões. Salienta-se que a maioria dos estudos de qualidade do ar (não só) de ETE e aterros sanitários se reduzem a medições de gases específicos como H_2S e CH_4 e não de odores propriamente.

O campo de ação desta pesquisa envolve temas relacionados com amostragem e medição de odores, instrumentação eletrônica, física, química analítica, informática, sensoriamento, processamento de sinais, reconhecimento de padrões, regressões multivariadas e técnicas olfatométricas.

Como **viabilidade da pesquisa**, vale frisar que esta tese teve o apoio do Programa de Estudantes-Convênio de Pós-Graduação (PEC-PG) de CAPES/CNPq-Brasil, através de uma bolsa de doutorado e de um projeto de colaboração internacional entre as instituições supracitadas, CAPES-MES 139/11 intitulado “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” (Apêndice A). A tese também recebeu a contribuição do projeto Apoio a Pesquisador Visitante – AVP, Processo: 451000/2017-0, do CNPq.

Para a realização da amostragem em campo e as medições olfatométricas, esta pesquisa se beneficiou da ajuda do LCQAr, o MCA da UNIVALI, o Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água (TSGA) e o suporte da empresa Aire Engenharia e Consultoria (AIRE, 2018).

Esta tese tem como **objetivo geral** contribuir ao desenvolvimento de um nariz eletrônico para caracterizar odores ambientais. Os **objetivos específicos** da pesquisa são:

1. Aprimorar o *hardware* e o *software* do nariz eletrônico para medições de odores de uma ETE e um aterro sanitário. Seleção do arranjo de sensores conforme as aplicações projetadas. Desenho e construção da câmara de medição. Aprimoramento do *software* para a aquisição, visualização e armazenamento dos sinais dos sensores;
2. Calibrar o nariz eletrônico com olfatometria dinâmica, a partir de amostras oriundas de uma ETE e um aterro sanitário;
3. Realizar análises qualitativas de odores com o nariz eletrônico, a partir de amostras de uma ETE e um aterro sanitário;
4. Propor o nariz eletrônico para estimar a concentração da mistura gasosa em diferentes etapas de tratamento de uma ETE;

Na presente tese se assumem como respostas tentativas ao problema da investigação as seguintes **hipóteses**:

Hipótese 1: Com o nariz eletrônico desenvolvido (*hardware* e *software*) é possível mensurar odores ambientais de diferentes atividades antropogênicas como ETE e aterro sanitário;

Hipótese 2: A resposta do nariz eletrônico permite estimar uma tendência da concentração da mistura gasosa nas etapas de um processo de tratamento de águas residuais;

Hipótese 3: As análises qualitativas implementadas com o nariz eletrônico possibilitam a identificação de padrões de odores conforme suas fontes emissoras, a partir de amostras representativas do processo de tratamento de uma ETE e de diferentes cenários de um aterro sanitário;

Hipótese 4: Através da implementação de regressões multivariadas é possível calibrar o nariz eletrônico com olfatiometria dinâmica, para obter uma resposta em termos de concentração odorante dos odores alvo de estudo.

A atual tese, tem uma **justificativa**, que visa demonstrar a utilidade do trabalho e suas possíveis contribuições científicas, sociais, econômicas, entre outras. Pois são conhecidos os problemas associados à poluição ambiental que enfrenta a população mundial e o desafio que implica solucioná-los, incluindo os odores emitidos por fontes antropogênicas.

No contexto supracitado, a proposição de um nariz eletrônico especializado em odores de ETE e aterros sanitários torna-se útil porque este instrumento tem a capacidade de reconhecer padrões de odores e também de fornecer uma resposta quantitativa da concentração odorante. Esses padrões, inclusive, podem se estabelecer conforme à aplicação desejada. Por exemplo, podem ser criados padrões de odores associados a cada etapa de tratamento dentro da ETE. Isto ajudaria na identificação de: possíveis falhas nas etapas da ETE; emissões de odores fora do padrão e situações de emergência por emissões de substâncias perigosas ou outras circunstâncias anômalas no funcionamento da planta. Para esta função, que visa o reconhecimento de eventos irregulares de forma rápida e proativa, não seria preciso o uso de outros instrumentos de medição de odores.

No caso do aterro sanitário, o nariz eletrônico teria a capacidade de identificar os odores segundo o tipo de fonte dentro do aterro. Esta ferramenta seria útil para registrar e comparar as diversas fontes odorantes do aterro, e conseqüentemente estabelecer estratégias de controle, conforme o caso. Além disso, o nariz eletrônico pode prever a concentração odorante dos cenários estudados através de uma calibração previa com olfatiometria.

Desde o ponto de vista científico, o desenvolvimento de narizes eletrônicos, suas aplicações ao meio ambiente, e as correlações das suas respostas com painéis olfatométricos ou instrumentos tradicionais de análise, encontram-se no estado de arte da instrumentação química-analítica. Desse modo, a presente proposta visa contribuir em uma área que recentemente começou a ser explorada no país, promovendo o desenvolvimento científico e tecnológico de novas soluções aos problemas ambientais. Neste sentido, os resultados alcançados foram (e estão sendo) publicados em congressos e revistas qualificadas da área de atuação.

No que tange aos aspectos sociais, esta pesquisa poderia contribuir aos estudos, análises e avaliações do impacto de odorantes em comunidades. Isso teria a finalidade de elevar o conforto e a qualidade do ar, reconhecido problema em diferentes regiões dentro e fora de Santa Catarina, assim como em Havana, Cuba. Aliado a isso, o instrumento proposto ajudaria a aumentar a resolução espacial das medições de odores.

A **estrutura da tese**, consta de sete capítulos e outras seções. Inicialmente, no **Capítulo 1**, apresenta-se a introdução, onde são descritas as características gerais do trabalho desenvolvido e também é proposta a metodologia da pesquisa. No **Capítulo 2** realiza-se a revisão bibliográfica a fim de expor os antecedentes e o estado da arte que precedem este trabalho. Além disso, expõem-se as principais ferramentas tanto de *hardware* quanto de *software*, que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de um nariz eletrônico, assim como suas principais vantagens e desvantagens. Também se apresenta, sucintamente, as principais características dos cenários onde foi aplicado o instrumento: ETE e aterro sanitário. No **Capítulo 3**, é descrito o nariz eletrônico desenvolvido na pesquisa, os principais equipamentos e materiais empregados nas medições e o procedimento experimental. Os resultados da pesquisa são apresentados no **Capítulo 4** e **Capítulo 5**. O primeiro explora os resultados do nariz eletrônico aplicado às análises de odores de uma ETE. Neste caso, os dados discutidos são baseados na seção de “resultados e discussão” de um artigo científico recentemente publicado. O **Capítulo 5**, entretanto, apresenta os resultados do instrumento a partir das medições de amostras de um aterro sanitário. No **Capítulo 6** e **Capítulo 7** são indicadas as conclusões e os trabalhos futuros, respectivamente. Em seguida, colocam-se as referências bibliográficas consultadas e no final é apresentada a seção dos apêndices.

Na continuação, no Quadro 1 e 2, são apresentados sinteticamente os principais conteúdos e **contribuições** científicas da atual pesquisa.

Quadro 1 – Conteúdo e contribuições do Capítulo 4 da tese.

Hipóteses	Objetivos específicos	Materiais e Método	Principais contribuições
<p>Com o nariz eletrônico desenvolvido (<i>hardware e software</i>) é possível mensurar odores ambientais de diferentes atividades antropogênicas (Hipótese 1, para ETE).</p> <p>A resposta do nariz eletrônico permite estimar uma tendência da concentração da mistura gasosa nas etapas de um processo de tratamento de águas residuais (Hipótese 2).</p> <p>As análises qualitativas implementadas com o nariz eletrônico possibilitam a identificação de padrões de odores conforme suas fontes emissoras, a partir de amostras representativas de diferentes etapas de tratamento de uma ETE (Hipótese 3, para ETE).</p> <p>Através da implementação de regressões multivariadas é possível calibrar o nariz eletrônico com olfatosmetria dinâmica para obter uma resposta em termos de concentração de odor (Hipótese 4, para ETE).</p>	<p>Calibrar o nariz eletrônico com olfatosmetria dinâmica, a partir de amostras oriundas de uma ETE (Objetivo específico 2, para ETE).</p> <p>Realizar análises qualitativas de odores com o nariz eletrônico, a partir de amostras de uma ETE (Objetivo específico 3, para ETE).</p> <p>Propor o nariz eletrônico para estimar a concentração da mistura gasosa em diferentes etapas de tratamento de uma ETE (Objetivo específico 4).</p>	<p>Instrumentos de medição: -Nariz eletrônico. -Olfatômetro de diluição dinâmica Odile 3500 com júri olfatosmétrico.</p> <p>Fonte de odor: -ETE.</p> <p>Etapas de tratamento estudadas da ETE (6): -Entrada do Biofiltro, Saída do Biofiltro, Flotador, Flare, Decantador e Adensador.</p> <p>Análise qualitativa: - Discriminar as fontes de odores da ETE através de padrões de dados (nariz eletrônico - <i>odour fingerprints</i> e PCA).</p> <p>Análise quantitativa: -Vetores (<i>features vectors</i>) representativos da mistura gasosa em cada etapa da ETE (nariz eletrônico). -Predição da concentração de odor (nariz eletrônico e olfatosmetria dinâmica - PLS).</p>	<p>-Proposta do nariz eletrônico como um instrumento de identificação/reconhecimento de eventos irregulares de odores aplicado a uma ETE.</p> <p>-Cálculo de vetores a partir da respostas dos sensores, que representam quantitativamente a mistura gasosa emitida em cada etapa da ETE.</p> <p>-Estimativa da eficiência no tratamento dos compostos gasosos, no biofiltro e entre a entrada/saída da planta.</p> <p>-Estabelecimento de padrões de odores segundo a origem das amostras.</p> <p>-Predição da concentração de odor na ETE.</p>

Fonte: próprio autor.

Quadro 2 – Conteúdo e contribuições do Capítulo 5 da tese.

Hipóteses	Objetivos específicos	Materiais e Método	Principais contribuições
<p>Com o nariz eletrônico desenvolvido (<i>hardware</i> e <i>software</i>) é possível mensurar odores ambientais de diferentes atividades antropogênicas (Hipótese 1, para Aterro sanitário).</p> <p>As análises qualitativas implementadas com o nariz eletrônico possibilitam a identificação de padrões de odores conforme suas fontes emissoras, a partir de amostras representativas de diferentes cenários de um aterro sanitário (Hipótese 3, para Aterro sanitário).</p> <p>Através da implementação de regressões multivariadas é possível calibrar o nariz eletrônico com olfatosmetria dinâmica para obter uma resposta em termos de concentração de odor (Hipótese 4, para Aterro sanitário).</p>	<p>Calibrar o nariz eletrônico com olfatosmetria dinâmica, a partir de amostras oriundas de um aterro sanitário (Objetivo específico 2, para Aterro sanitário).</p> <p>Realizar análises qualitativas de odores com o nariz eletrônico, a partir de amostras de um aterro sanitário (Objetivo específico 3, para Aterro sanitário).</p>	<p>Instrumentos de medição: -Nariz eletrônico. -Olfatômetro de diluição dinâmica Odile 3500 com júri olfatométrico.</p> <p>Fonte de odor: -Aterro sanitário.</p> <p>Cenários estudados dentro do aterro sanitário (4): -Lixo fresco, Cobertura do Lixo, Lagoa de Lixiviado e Lagoa de tratamento de lixiviado.</p> <p>Análise qualitativa: - Discriminar as fontes de odores do aterro sanitário através de padrões de dados (nariz eletrônico - <i>odour fingerprints</i> e PCA). -Discriminar classes de odores do aterro (nariz eletrônico - MLP)</p> <p>Análise quantitativa: -Predição da concentração de odor (nariz eletrônico e olfatosmetria dinâmica - PLS e MLP).</p>	<p>-Análise exploratória dos dados antes e durante a etapa de processamento dos dados.</p> <p>-Estabelecimento de padrões de odores segundo a origem das amostras em cada cenário do aterro sanitário.</p> <p>-Predição da concentração de odor no aterro sanitário.</p> <p>-Análise consistente dos dados com MLP, através de validação cruzada dos dados, análise de <i>outliers</i>, 100 iterações do modelo e avaliação do desempenho da rede.</p>

Fonte: próprio autor.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo, se expõem os principais aspectos teóricos e práticos para o desenvolvimento de narizes eletrônicos. Também se descreve os antecedentes e estado da arte deste tipo de instrumento. Nesta seção da tese, apresenta-se as características dos narizes eletrônicos conforme a ordem das etapas de funcionamento, começando na amostragem e sensoriamento até o processamento da informação.

2.1. GENERALIDADES DOS NARIZES ELETRÔNICOS

2.1.1. Fundamentação biológica do sistema olfativo humano

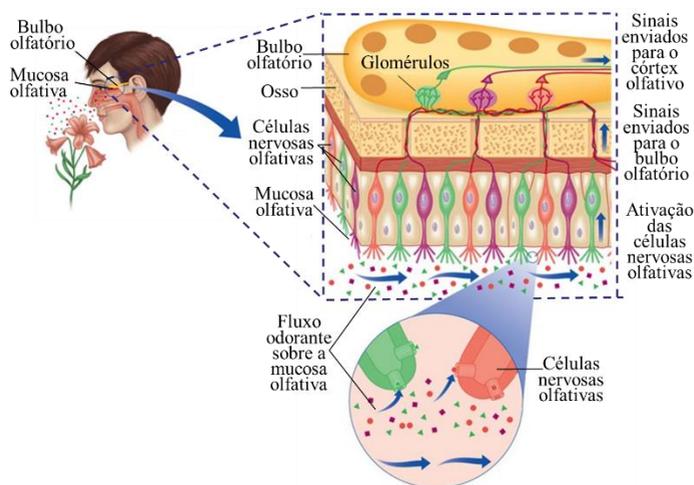
Os narizes eletrônicos, também conhecidos como sistemas de olfato eletrônicos, são instrumentos para análises qualitativas e quantitativas de amostras gasosas, que imitam em maior ou menor alcance os sistemas de olfato biológico dos mamíferos superiores (ARSHAK *et al.*, 2004). Por esse motivo, é conveniente conhecer o funcionamento básico do sentido olfativo nos animais antes de adentrar-se no princípio de funcionamento dos narizes eletrônicos.

Basicamente, o sistema olfativo humano é formado por três subsistemas ou etapas: as células nervosas olfativas ou células receptoras; o bulbo olfatório; e o córtex olfativo no cérebro (GOLDSTEIN, 2014). Na Figura 1 são apresentados estes elementos com mais detalhes.

O processo de detecção e reconhecimento de um odor é um mecanismo complexo, e vale ressaltar que ainda na atualidade não tem sido entendido plenamente (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; GERKIN; CASTRO, 2015). Este processo começa quando as moléculas odorantes se misturam com o ar no meio ambiente. Em seguida, esta mescla gasosa penetra pelo nariz, direcionada por uma corrente de ar até a cavidade nasal, onde entra em contato com a mucosa olfativa. Nessa superfície epitelial, encontram-se os dendritos das células nervosas olfativas, que quando estimulados pela mistura odorante, geram impulsos nervosos até o bulbo olfatório. Isso acontece através das ligações físicas entre os axônios das células nervosas olfativas e uns agrupamentos de neurônios, chamadas glomérulos. Cada um destes agrupamentos (identificadas com cores diferentes na Figura 1) é constituído por células receptoras do mesmo tipo, existindo tantos tipos de glomérulos como tipos de células receptoras. Os glomérulos, também apresentam conexões com as células mitrales, onde é

desenvolvido o processamento primário dos sinais elétricos. Nesta etapa, o sistema olfativo analisa os diferentes compostos químicos do odorante, fornecendo a ativação de localizações específicas no bulbo olfatório (GOLDSTEIN, 2014).

Figura 1 – Estrutura básica do sistema olfativo humano.



Fonte: Adaptado de Goldstein (2014).

Os glomérulos e as células mitraes contêm a informação olfatória e os axônios destas células a transportam até o córtex olfativo no cérebro. Nesta etapa, acontece o processamento da informação (ou síntese) a partir dos dados fornecidos pelo bulbo olfatório. Desse modo, forma-se um padrão que o cérebro é capaz de interpretar e reconhecer. A esta sensação produzida pelo estímulo de um odorante se conhece como odor. Esta síntese da informação no processo olfativo envolve aprendizado e memorização (NAGLE; SCHIFFMAN; GUTIERREZ-OSUNA, 1998; GOLDSTEIN, 2014).

Estima-se que o sistema olfativo humano contém entre 10 e 100 milhões de receptores de aproximadamente 400 tipos diferentes, que fornecem múltiplas respostas de entrada. Por sua vez, cada tipo de célula receptora responde a uma determinada família de odorantes. No entanto, outros dados relativos ao nariz humano ainda não tem sido determinados claramente (GERKIN; CASTRO, 2015). Por exemplo, comumente é reportado que a quantidade de odores que o olfato

humano pode identificar é aproximadamente 10000, mas essa cifra não tem um sólido embasamento científico (MEISTER, 2015). Inclusive, em um trabalho (BUSHDID *et al.*, 2014) foi estimado que os seres humanos são capazes de detectar até um trilhão de odores, mas posteriormente outros pesquisadores rebateram essa informação (GERKIN; CASTRO, 2015; MEISTER, 2015). Aqui vale observar, que essa estimativa não é trivial pela complexidade do mecanismo do nosso nariz. Por exemplo, dois estímulos odorantes mesmo sendo fisicamente diferentes podem provocar semelhantes respostas, fato que impede identificá-los (MEISTER, 2015).

2.1.2. Definição e estrutura do nariz eletrônico. Analogia biológica

A definição de nariz eletrônico adotada pela maioria dos pesquisadores e especialistas da área foi a proposta por Gardner e Bartlett (1994). Estes se referem ao nariz eletrônico como um instrumento formado por um arranjo de sensores não específicos e ferramentas de reconhecimento de padrões, capaz de distinguir odores simples ou complexos.

Como apontado anteriormente, o funcionamento do nariz eletrônico está baseado nos narizes dos mamíferos superiores. Na Figura 2, se apresenta um esquema simplificado da analogia entre ambos os sistemas (ARSHAK, K. *et al.*, 2003; DESHMUKH *et al.*, 2015). Nos dois casos, identificam-se três etapas principais, que em termos eletrônicos podem ser chamadas de sensoriamento, pré-processamento dos sinais e processamento da informação.

Conforme citado previamente, no nariz humano as células receptoras (células nervosas olfativas) reagem ao entrar em contato com os odorantes e produzem múltiplos sinais, correspondentes a essa interação. Um processo equivalente acontece no nariz eletrônico, pois os sensores de gases não específicos também são capazes de responder ante uma variedade de gases, fornecendo sinais característicos para cada mistura odorante (GUALDRÓN, 2006).

Figura 2 – Principais etapas de funcionamento dos narizes biológicos e eletrônicos.



Fonte: Adaptado de Arshak (2004).

Assim como acontece o processamento primário da informação no bulbo olfatório do nariz humano, nos narizes eletrônicos é desenvolvido o condicionamento e pré-processamento dos sinais. Esta etapa abrange desde a conversão analógica-digital dos sinais dos sensores e filtragem, até o uso de ferramentas de pré-processamento, como filtro de média móvel e Transformada de Fourier. Normalmente, a finalidade nesta etapa é obter a informação mais significativa das medições para seu posterior processamento.

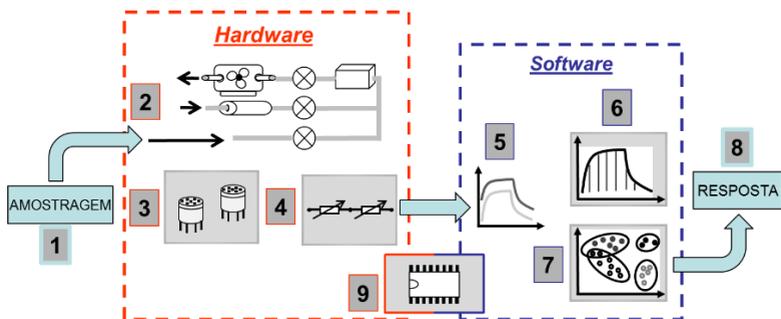
Na última etapa, a função tanto do sistema olfativo humano quanto dos narizes eletrônicos é prover uma resposta qualitativa ou quantitativa do odorante medido. Para essas tarefas de processamento da informação, nos narizes eletrônicos podem ser utilizados algoritmos de reconhecimento de padrões e regressões multivariadas, tais como: Redes Neurais Artificiais (ANN); Análises de Agrupamento (CA); Análises de Componentes Principais (PCA); Lógica *Fuzzy*; Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS); dentre outras (BREZMES, 2001; MARCO; GUTIÉRREZ-GÁLVEZ, 2012).

2.1.3. Diagrama em blocos

Segundo a literatura consultada e os narizes eletrônicos comerciais reportados, é conhecido que as configurações, tamanhos, regimes de trabalho, aplicações e desenhos destes instrumentos são diversos. Além disso, é manifesto que o nível de reprodutibilidade dos narizes eletrônicos não é alto, e para seu desenvolvimento pode ser usada uma ampla gama de ferramentas tanto de *hardware*, quanto de *software* (ROCK; BARSAN; WEIMAR, 2008; MUÑOZ *et al.*, 2010;

BRATTOLI *et al.*, 2011; SCHWARZBÖCK; BERLIN, 2012; GUTIÉRREZ; HERRILLO, 2014). Contudo, na maioria destes sistemas são identificados alguns blocos funcionais comuns, apresentados na Figura 3. Estes elementos são: amostras odorantes (1); linha de transporte de fluidos (2); arranjo de sensores não específicos (3); condicionamento eletrônico (4); aquisição dos sinais eletrônicos (5); pré-processamento (6); processamento (7); resposta do instrumento (8); e um microcontrolador, um computador ou ambos (9).

Figura 3 – Diagrama em blocos dos narizes eletrônicos.



Fonte: próprio autor.

Para o desenvolvimento e compreensão dos sistemas de medições eletrônicas é útil associar seus elementos ou blocos funcionais ao suporte físico (*hardware*) ou à programação (*software*) do instrumento, Figura 3.

A primeira etapa no processo de medição com um nariz eletrônico é a preparação/obtenção das amostras gasosas (1), que pode ser de forma controlada em laboratório ou através de amostragem em ambiente real. Geralmente, é utilizada uma câmara de concentração para obter/transportar as amostras, visando interação mínima com o meio ambiente, para diminuir a perda das propriedades da amostra. No caso das amostras controladas, normalmente é necessário um sistema de diluição de gases para gerar as misturas e as concentrações desejadas. Neste sentido, as diluições podem ser realizadas a partir de mesclas de gases contidas em cilindros (VERGARA *et al.*, 2010; CAMPO GARCÍA *et al.*, 2016; SANTOS GUIMARÃES *et al.*, 2016; MENEGUZZI *et al.*, 2017), volatilizando líquidos (EL BARBRI *et al.*, 2008; BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013; BLANCO-RODRÍGUEZ

et al., 2016) ou através de sistemas para gerar fluidos gasosos de compostos como cafés (BRUDZEWSKI; OSOWSKI; DWULIT, 2012), chás (BHATTACHARYYA *et al.*, 2008) e outros (KONDURU; RAINS; LI, 2015). O caso da amostragem em ambiente real, usualmente demanda um desafio maior, pois os odorantes podem ter baixas concentrações (na ordem de ppm ou inclusive ppb), além da incidência de variáveis ambientais nas amostras, como a temperatura, umidade relativa, velocidade e direção do vento, radiação solar, entre outras. Também influencia notavelmente na qualidade da amostragem o tempo de transporte das amostras, o método de coleta aplicado e o material do saco de amostragem (VALLERO, 2008a; CAPELLI; SIRONI; DEL ROSSO, 2013).

A linha de transporte de fluidos (2) tem a função de conduzir o odorante e o gás de referência pelo nariz eletrônico, para obter/medir os sinais elétricos. Com este sistema de transporte, executa-se uma sequência de ações, de modo a garantir um adequado fluxo do odorante ou do gás de referência através da câmara de medição, que contém o arranjo de sensores no seu interior. A linha de transporte pode ser mais ou menos complexa, contendo em alguns casos válvulas para gases e um elemento propulsor, como uma bomba de vácuo.

Uma vez que a amostra atinge o interior da câmara de medição, o gás entra em contato com o arranjo de sensores (3) e estes produzem as respostas correspondentes em forma de sinais elétricos analógicos. Posteriormente, através do condicionamento eletrônico (4), estes sinais podem ser amplificados, atenuados e/ou filtrados. Em geral, utiliza-se um conversor analógico-digital para capturar os sinais e codificá-los a números binários, o que facilita seu posterior processamento mediante os sistemas digitais. Desse modo, são adquiridos os sinais elétricos (5), correspondentes ao tipo e concentração das amostras em análise. Nas etapas de pré-processamento (6) e processamento (7), conforme explicado anteriormente, os dados são tratados aplicando algoritmos matemáticos para melhorar a qualidade do sinal, extrair a informação mais significativa e obter a resposta do instrumento (8).

Em todo o processo de medição descrito previamente está envolvido o microcontrolador ou o computador (inclusive também pode ser usado um FPGA, *Field Programmable Gate Array*) (9), pois estes dispositivos têm a função de adquirir, processar, armazenar e visualizar os dados, além de comandar outros elementos do instrumento.

2.1.4. Vantagens e limitações no uso dos narizes eletrônicos

Existem algumas vantagens dos narizes eletrônicos que os distinguem do resto dos medidores de odores e compostos gasosos. É conhecido que estes instrumentos podem proporcionar medições de gases e odores concomitantemente. Outras variáveis também podem ser registradas como temperatura, umidade relativa, velocidade do vento, dentre outras (ABDULLAH *et al.*, 2012; DENTONI *et al.*, 2012). Os narizes eletrônicos também podem realizar monitoramento contínuo de odores. Através desta característica, em conjunto com um modelo de dispersão de odores, é possível estimar o impacto odorante sobre uma comunidade em tempo real, fornecer informação rápida à população, registrar dados relacionados a picos de concentração odorante em pequena escala de tempo e capturar eventos extremos ocasionados pelos odores. O monitoramento contínuo da concentração odorante pode ser útil, inclusive, para um propósito proativo na detecção de odores antes de acontecer o seu impacto nas áreas circundantes às fontes (BOURGEOIS; STUETZ, 2002; PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007; CAPELLI, SIRONI, CÉNTOLA; *et al.*, 2008). A resposta de um nariz eletrônico pode, ainda, ser integrada a um sistema de controle automático de odores para fornecer sinais de controle ou acionar alarmes conforme as variações da concentração odorante (PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007). Uma potencialidade atrativa dos narizes eletrônicos é que estes podem operar em modo *on-line* e sob a moderna concepção de conectividade de internet das coisas (*Internet of Things*, IoT), o que facilita o acesso à informação, através de *tablets* ou telefones celulares (SETHI; SARANGI, 2017).

Mais benefícios dos narizes eletrônicos, com respeito aos instrumentos analíticos tradicionais de laboratórios e a medidores de gases, é a possibilidade de realizar análises qualitativas e quantitativas das amostras, sem a necessidade de pessoal especializado para seu manuseio, além de consumir pouca quantidade de amostras. Estes instrumentos também admitem análises de tendências, podendo ser mantidos por longos períodos de tempo sob funcionamento e expostos repetidamente a atmosferas tóxicas. Somado a isso, os custos de manutenção são menores e alguns aparelhos podem ser portáteis o que permite realizar medições *in-situ* (STETTER; PENROSE, 2002; PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007; CAPELLI, SIRONI, CÉNTOLA; *et al.*, 2008; SNIDAR *et al.*, 2008; GIULIANI *et al.*, 2012; NICOLAS *et al.*, 2012).

Em geral, os narizes eletrônicos são menos custosos quando comparados com os olfatômetros ou os cromatógrafos gasosos, pois estão baseados em sensores e ferramentas de processamento computacionais. Mesmo assim, a faixa de preços no mercado oscila entre 12.000 € e 48.000 € dependendo da configuração e dos dispositivos adicionais (SCHWARZBÖCK; BERLIN, 2012; CHIU; TANG, 2013).

Mais uma utilidade interessante dos narizes eletrônicos é a calibração/integração com distintos instrumentos de medições de gases e odores. Nesse contexto, quando se utilizam correlações olfatométricas na estimativa dos odores, a resposta do nariz eletrônico tem um componente do olfato humano. No processo, como o instrumento é integrado com as medições do olfatômetro somente na etapa de calibração, nas análises posteriores se eliminam alguns inconvenientes associados à olfatometria como o tempo de análise e custo das medições. O nariz eletrônico também pode ser correlacionado com instrumentos de medição de gases específicos e com cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Nesse âmbito de integração das análises, inclusive com instrumentos de diferentes princípios de funcionamentos, é possível atingir resultados mais abrangentes e profundos que usando somente o nariz eletrônico ou alguns dos outros instrumentos de forma isolada (SOHN *et al.*, 2008; MUÑOZ *et al.*, 2010; BRATTOLI *et al.*, 2011).

Entre as limitações dos narizes eletrônicos para medições de odorantes do meio ambiente, é conhecido que os sensores podem reagir tanto a compostos odorantes como não odorantes. Devido à esta baixa seletividade dos sensores, misturas gasosas com baixas concentrações de odorantes podem provocar uma elevada resposta do instrumento. De forma semelhante, os narizes eletrônicos podem fornecer baixas respostas ante misturas gasosas potencialmente odorantes. Esta possível desvantagem relacionada à seletividade odorante dos sensores, requer uma cuidadosa seleção do arranjo de sensores conforme o cenário de aplicação do instrumento. Outra limitante é a instabilidade que podem apresentar os sensores ante variáveis como a temperatura e umidade relativa. Os narizes eletrônicos também podem ser sensíveis a interferências de outros gases poluentes não contemplados nas análises (*environmental background*). Além disso, estes instrumentos apresentam baixa sensibilidade quando comparado com o nariz humano. Também vale salientar que a reprodutibilidade dos resultados entre os narizes eletrônicos é baixa (MICONE; GUY, 2007; HAAS *et al.*, 2008; BOEKER, 2014).

2.2. SENSORES DE GASES NOS NARIZES ELETRÔNICOS

2.2.1. Sensores de gases não específicos

Conforme as aplicações relatadas na literatura, existem diversos tipos de sensores de gases usados nos narizes eletrônicos. Estes dispositivos podem ser comerciais ou protótipos desenvolvidos em centros de pesquisas e universidades (GARCÍA-GONZÁLEZ; APARICIO, 2002).

Entre as principais características dos sensores de gases destacam-se: alta sensibilidade, rapidez e estabilidade da resposta, elevado tempo de vida útil, baixo consumo de energia, facilidade de conexão com outros elementos, pequenas dimensões, baixo custo, dentre outras. Neste sentido, é comum que os mais recentes avanços tecnológicos estejam incorporados a sensores ainda em fase de desenvolvimento, utilizados em testes de laboratórios e não sob condições ambientais reais, aplicados em pequena escala ou restritos ao uso específico do grupo de pesquisa que desenvolve o dispositivo. Isto não favorece o acesso massivo aos sensores desenvolvidos com tecnologia de ponta, que usualmente têm alta capacidade de detecção, pequenas dimensões e baixo consumo de energia. Por exemplo, os sensores fabricados com modernos materiais, micro e nanotecnologia, ou sob o conceito de *system on a chip* (SoC) e *micro total analytical system* (μ TAS) geralmente não estão disponíveis comercialmente ou às vezes seu custo é elevado (KINKELDEI *et al.*, 2012; CHIU; TANG, 2013; MARCO *et al.*, 2013; SAMPHAO; KALCHER, 2014; RANFT *et al.*, 2015).

No Quadro 3, apresenta-se os sensores mais frequentemente utilizados, suas principais características, vantagens e desvantagens. Estes dispositivos são agrupados conforme o método físico/químico de transdução do sinal e ao seu princípio de operação. Entre esses sensores, encontram-se os baseados em polímeros condutores e semicondutores, os sensores mássicos do tipo micro-balanças de cristal de quartzo (QCM) e principalmente, os sensores semicondutores de óxidos metálicos (MOS) (ARSHAK *et al.*, 2004; FIGARO, 2004a; JAMES *et al.*, 2005; BRATTOLI *et al.*, 2011; SCHWARZBÖCK; BERLIN, 2012; GUTIÉRREZ; HORRILLO, 2014; PATEL, 2014; DESHMUKH *et al.*, 2015; GEBICKI, 2016; ESFAHANI; COVINGTON, 2017).

Quadro 3 – Principais características dos sensores de gases utilizados nos narizes eletrônicos.

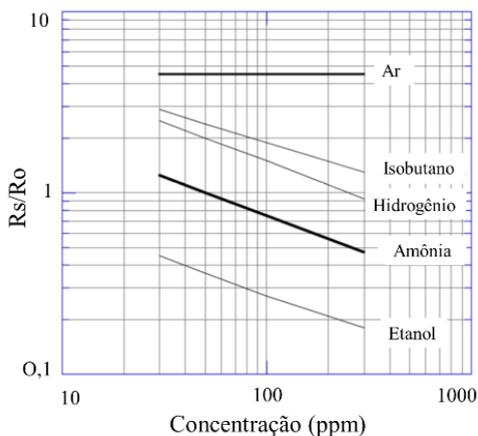
Transdução	Princípio de operação	Tipo de sensor	Vantagens	Desvantagens
Condutimétrico	Condutividade elétrica	Polímeros condutores	Opera a temperatura ambiente	Sensível à temp. e umidade
			Alta reprodutibilidade	Não tem alta disponibilidade comercial
			Relativamente rápida resposta temporal	Curto tempo de vida útil (9 -18 meses)
		MOS	Alta sensibilidade	Baixa seletividade
			Tempo de resposta rápido	Sensível à temp. e umidade
			Condicionamento eletrônico simples	Baixa reprodutibilidade
			Disponível comercialmente	Pode apresentar alto consumo de energia
		Nanométricos	Baixos custos	Precisa de oxigênio nas amostras
			Muito alta sensibilidade	Baixa disponibilidade comercial
Muito baixas dimensões				
Alta seletividade				
MOSFET	Acoplamento de capacidade de carga	Transistores MOSFETs	Baixas dimensões	Desvio da linha base
			Baixo custo	Condicionamento eletrônico complexo
			Alta reprodutibilidade	
Ultrassônico, mecânico ou acústico	Piezeletricidade	SAW	Alta sensibilidade a compostos de N e sulfurosos	Complexa interconexão
			Rápida resposta	Sensível à temp. e umidade
		QCM	Alta seletividade	Baixa relação sinal-ruído
			Tempo de resposta rápido (<10 s)	Sensível à temp. e umidade
Fotoelétrico	Absorção, emissão fluorescência	Fibra óptica	Opera em ambientes de alta radiação	Trabalha com determinadas fontes de luz
			Alta disponibilidade tecnológica	Complexa interconexão
Eletroquímico	Condutividade iônica	Amperométrico, potenciométrico, etc.	Deteção de gases específicos como H ₂ S e NH ₃	

Fonte: Adaptado de Schwarzböck (2012).

A característica comum da maioria dos sensores utilizados nos narizes eletrônicos é que estes dispositivos são capazes de reagir ante uma família de compostos gasosos e não somente ante um único gás. Ou seja, estes sensores apresentam baixa seletividade, por isso são chamados de sensores não seletivos ou não específicos. O uso dos sensores não seletivos nos narizes eletrônicos justifica-se porque as células receptoras olfativas (em um nível de complexidade maior) também são de baixa seletividade. Os sensores não específicos, mesmo com a capacidade de reagir ante vários compostos gasosos, apresentam respostas (tensão elétrica, frequência, *etc.*) de magnitudes diferentes para distintos gases, o que favorece a posterior identificação dos gases/odores.

Na Figura 4, apresenta-se um gráfico com as curvas de sensibilidades do sensor não específico TGS 826 (FIGARO, 2004b). Observa-se, conforme explicado anteriormente, que este sensor é capaz de reagir ante distintos compostos gasosos com respostas diferentes.

Figura 4 – Curvas de sensibilidades relativas de um sensor TGS826.



Fonte: Adaptado de Figaro (2004b).

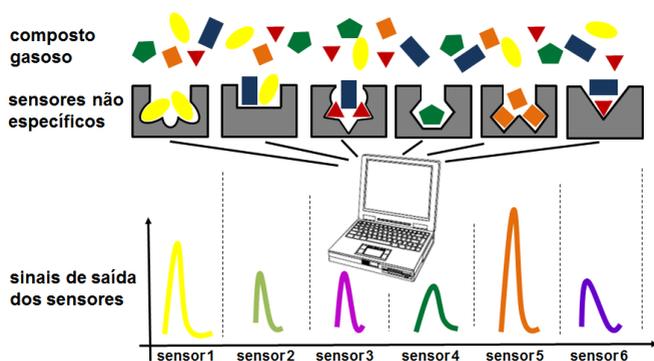
Na figura anterior, o eixo “Y” representa a relação entre R_S e R_0 , sendo R_S o valor da resistência sensora para vários gases e R_0 a resistência sensora para uma concentração de 50 ppm de amônia. Usualmente, o fabricante representa a sensibilidade dos sensores MOS dessa forma relativa, relacionando R_S e R_0 , para estabelecer uma referência (neste caso a resposta do sensor para 50 ppm de amônia) que

permita reportar valores de R_S mais repetíveis. Isto é devido ao fato do sensor TGS826 (comum aos sensores deste tipo) apresentar uma baixa reprodutibilidade, e através da representação relativa da sensibilidade pode ser corrigida sua resposta de resistência elétrica. O eixo “X”, entretanto, representa a concentração dos compostos gasosos em ppm. A partir dessa figura, percebe-se que o sensor não específico TGS826 pode reagir ante diferentes gases, sendo mais sensível a vapores de amônia.

Nos sensores não específicos, a interação entre as moléculas dos gases e o material sensor geralmente ocorre devido a processos de adsorção ou absorção, detectados através das mudanças físicas e/ou químicas do material sensor. Estas variações, tipicamente são registradas em forma de sinais elétricos (ARSHAK *et al.*, 2004).

A seguir, na Figura 5, é didaticamente apresentado um diagrama de uma matriz com diferentes sensores não seletivos. Observa-se que os sensores podem reagir a diferentes compostos de entrada, representados por figuras geométricas e cores distintas. Por exemplo, cada um dos sensores 1, 4 e 5 detectam um tipo de molécula e, em consequência, proveem uma resposta da mesma cor da entrada. Além disso, a amplitude da resposta se corresponde com a quantidade de moléculas detectadas. Ao mesmo tempo, os sensores 2, 3 e 6 reagem a diferentes tipos de moléculas. Desse modo, cada resposta é representada conforme a mistura das cores de entrada.

Figura 5 – Diagrama ilustrativo de uma matriz de sensores não seletivos.



Fonte: Adaptado de Lieberzeit (2009).

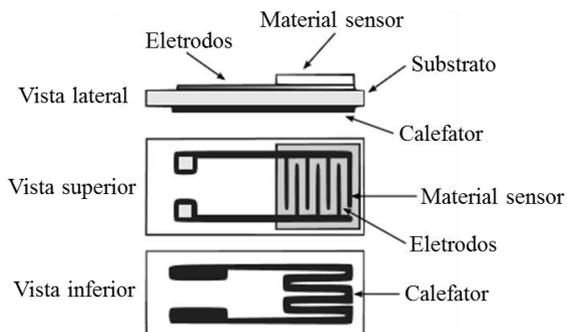
2.2.2. Sensores semicondutores de óxido metálico (MOS)

Conforme referido na literatura, os sensores de gases mais frequentemente utilizados nos narizes eletrônicos são os semicondutores de óxidos metálicos, MOS (LIEBERZEIT; DICKERT, 2009; SCHWARZBÖCK; BERLIN, 2012; GUTIÉRREZ; HERRILLO, 2014). Esta preferência se deve à alta sensibilidade destes dispositivos ante diversos compostos gasosos, suas pequenas dimensões e por apresentar tempos de resposta relativamente baixos (BREZMES, 2001). Além disso, os sensores MOS não requerem complexos circuitos de condicionamento eletrônico, têm um tempo de vida útil elevado e encontram-se disponíveis comercialmente a custos moderados (NAGLE; SCHIFFMAN; GUTIERREZ-OSUNA, 1998; ARSHAK *et al.*, 2004). Porém, este tipo de sensor tem as desvantagens de ser sensível a outros gases não desejados e apresentar desvios com respeito à umidade relativa e à temperatura. Também podem ser “envenenados” ou saturados por alguns gases (DURÁN, 2008), e para seu adequado funcionamento precisam de um elemento calefator, o que aumenta o consumo elétrico e a temperatura de trabalho.

Os sensores de gases MOS são de princípio resistivo, pois transformam as variações da concentração dos compostos gasosos em uma variação da sua resistência elétrica de saída. Estes sensores são compostos por cristais de óxidos metálicos, como por exemplo, o dióxido de estanho (SnO_2). Os MOS podem ser de tipo “n” (óxido de zinco, dióxido de estanho, dióxido de titânio ou óxido de ferro III), que reagem ante gases redutores, ou de tipo “p” (óxido de níquel ou óxido de cobalto) que respondem à presença de gases oxidantes (ARSHAK *et al.*, 2004; YAMAZOE; SHIMANOE, 2008). Na Figura 6, são apresentados os principais elementos que integram os sensores MOS.

Basicamente, os sensores MOS estão constituídos por uma película semicondutora de óxido metálico, que realiza a função de material sensor e se encontra depositada sobre um substrato de cerâmica. Nessa superfície sensora estão conectados os eletrodos, que fornecem as variações da resistência elétrica do material sensor segundo a reação com o gás. Além disso, o sensor também dispõe de um filamento aquecedor (calefator), impresso sobre a outra superfície do substrato, pois para seu adequado funcionamento estes dispositivos precisam operar em altas temperaturas, na faixa entre 200 e 500 °C (FIGARO, 2004a; JAMES *et al.*, 2005; YAMAZOE; SHIMANOE, 2008).

Figura 6 – Estrutura dos sensores MOS.

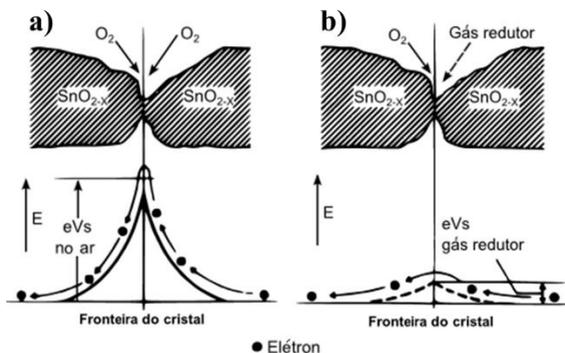


Fonte: Adaptado de Arshak (2004).

Para o caso dos sensores MOS tipo “n”, o oxigênio do ar em elevadas temperaturas é adsorvido na superfície do cristal de óxido metálico. Os elétrons livres sobre a superfície são transferidos ao oxigênio adsorvido, formando-se barreiras de potencial nas fronteiras dos cristais do óxido. Isto dificulta a mobilidade dos portadores de carga e provoca um aumento da resistência elétrica do material (YAMAZOE; SHIMANOE, 2008). Este processo está representado em forma simplificada na Figura 7 (a).

Figura 7 – Modelo da barreira de potencial entre os cristais de SnO_2 :

a) Em presença de ar; e b) Em presença de um gás redutor.



Fonte: Adaptado de Figaro (2004a).

Ante um gás redutor, como o monóxido de carbono (CO), ocorre uma reação redox com o oxigênio adsorvido na superfície do cristal, o que favorece a formação de dióxido de carbono (CO₂) mais um elétron livre. Desse modo, é reduzida a barreira de potencial, e diminui a resistência elétrica do material - Figura 7 (b).

De acordo com Yamazoe e Shimano (2008), sob determinadas condições de trabalho, o comportamento do sensor segue uma relação potencial entre a resistência elétrica do material sensor (R_S) e a concentração do gás medido (C). Esta relação se expressa através da Equação (1).

$$R_S = k \cdot (C)^{-\alpha} \quad (1)$$

Onde R_S é o valor da resistência do material para uma concentração determinada, k é uma constante própria do sensor de gás, α é uma constante que representa a sensibilidade e C é a concentração do odorante.

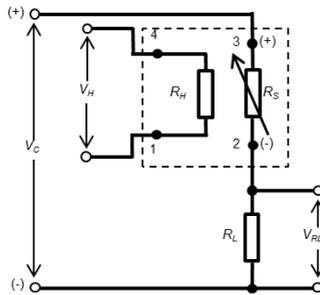
2.2.3. Condicionadores de sinais para sensores MOS

Para conseguir o desempenho ótimo de um nariz eletrônico é fundamental uma apropriada seleção do circuito de condicionamento eletrônico (CASTRO, 2005). Este deve ser desenhado levando em conta os requisitos do sistema de medição para obter a maior informação possível de cada sensor do arranjo. O condicionamento abrange tarefas como a amplificação e filtragem do sinal, polarização de entrada, ajuste de *offset*, linearização, entre outras (ARSHAK, K. I. *et al.*, 2003). Neste contexto, são conhecidas diversas configurações de circuitos eletrônicos para adequar os sinais de saída dos sensores de gases, como os divisores de tensão, pontes de Wheatstone, amplificadores ajustáveis, conversores Resistência-Tempo e os conversores generalizados de impedância com conversão de frequência (ARSHAK, K. *et al.*, 2003).

Na Figura 8, apresenta-se o esquema elétrico de um circuito divisor de tensão acoplado a um sensor MOS, que é a configuração mais utilizada com este tipo de sensores, em virtude da sua eficiência, simplicidade e baixo custo (DURÁN, 2008; BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013).

No interior das linhas pontilhadas é representado o sensor MOS, que contém R_S , R_H e os quatro conectores do sensor sinalizados com números. A resistência variável R_S , representa a mudança da resistência elétrica do material sensor, de acordo com a concentração e tipo de gás. Entretanto, R_H e V_H são a resistência e a tensão do filamento, respectivamente, utilizadas para fornecer a temperatura de operação ao sensor. Assim, através destas duas variáveis é provida a excitação de entrada do sensor. R_L e V_{RL} são a resistência condicionadora ou de carga e a tensão de saída, respectivamente. V_C , entretanto, representa a tensão de alimentação.

Figura 8 – Circuito básico de um divisor de tensão para um sensor MOS.



Fonte: Adaptado de Figaro (2005a).

Na Equação 2 apresenta-se a relação, não linear, entre V_{RL} e R_S .

$$V_{RL} = \frac{R_L}{R_S + R_L} \cdot V_C \quad (2)$$

Tipicamente, R_L e V_C são valores conhecidos e constantes. De tal modo, através da medição de V_{RL} e utilizando a Equação 2 é possível calcular as variações de R_S .

2.3. LINHA DE TRANSPORTE DE FLUIDOS

Para conduzir adequadamente o odorante e o gás de referência pela câmara de medição é necessário uma linha ou sistema de transporte de fluidos. Este sistema, junto aos sensores de gases, são elementos imprescindíveis para que ocorra a obtenção/medição dos perfis

odorantes, pois o processo de reação entre o material sensor e o odorante depende de ambos (WILSON; BAIETTO, 2009).

Nos narizes eletrônicos são conhecidas diversas configurações para a linha de transporte de fluidos, que podem ser do tipo manual ou automática. Em geral, procura-se adaptar o sistema às condições experimentais, às necessidades da aplicação e também aos recursos disponíveis.

Nos sistemas de transporte manuais, mesmo sendo simples, precisa-se de um operador para introduzir a amostra odorante diretamente na câmara de medição, o que provoca um significativo gasto de tempo, além de ser um método com baixa precisão (BREZMES, 2001). No entanto, nos sistemas automatizados, é frequente usar bombas de vácuo, ou bombas propulsoras, ventiladores e válvulas eletromagnéticas para conduzir o fluxo do odorante ou do gás de referência pelo instrumento. Estes elementos podem ser controlados através de um *software*, desde um computador ou um microcontrolador (ARSHAK, K. *et al.*, 2003). Em geral, nos sistemas automatizados consegue-se maior quantidade de análises em menor tempo e com maior precisão quando comparados com os sistemas manuais (CASTRO *et al.*, 2003).

2.4. CÂMARA DE MEDIÇÃO

A câmara de medição é um elemento essencial da linha de transporte de fluidos nos narizes eletrônicos, sendo que, dentro desta é localizado o arranjo de sensores de gases. A função da câmara de medição é prover uma adequada interação entre o fluxo da amostra/gás de referência e os sensores. Para isso, a câmara deve ser hermética, além de minimizar os espaços onde o fluxo seja zero ou muito pequeno. Conhece-se, sobretudo, que o fluxo dentro da câmara deve ser turbulento, de modo a garantir uma alta interação das moléculas da amostra/gás de referência com o material sensor. Porém, quando não é atingido esse regime turbulento é comum utilizar o método de “*sniff and hold*”. Este consiste em tomar uma pequena quantidade do gás e mantê-lo preso na câmara durante um intervalo de tempo da medição, e repetir o processo sequencialmente. As conexões elétricas, entretanto, também não devem interferir no fluxo dos gases (CAVANAUGH, 2002).

Recomenda-se que o material da câmara de medição tenha propriedades inertes, para manter baixa reação com as moléculas dos gases, por exemplo, aço inoxidável ou teflon (politetrafluoretileno,

PTFE). O material também deve proporcionar uma estrutura estável à câmara (CAVANAUGH, 2002).

O volume interno da câmara é outra característica importante no desenho. As suas dimensões dependem das características próprias do nariz eletrônico e do critério do pesquisador, não existindo valores pré-estabelecidos. No caso dos sensores MOS, o tamanho da câmara não deve ser muito grande, pois isso implica altos volumes da amostra/gás de referência passando pela linha de transporte de fluidos. Ao mesmo tempo, o tamanho não deve ser muito pequeno, pois isso pode provocar aumento da temperatura no interior da câmara (CAVANAUGH, 2002).

2.5. MEDIÇÕES ESTACIONÁRIAS E TRANSITÓRIAS DA RESPOSTA DOS SENSORES.

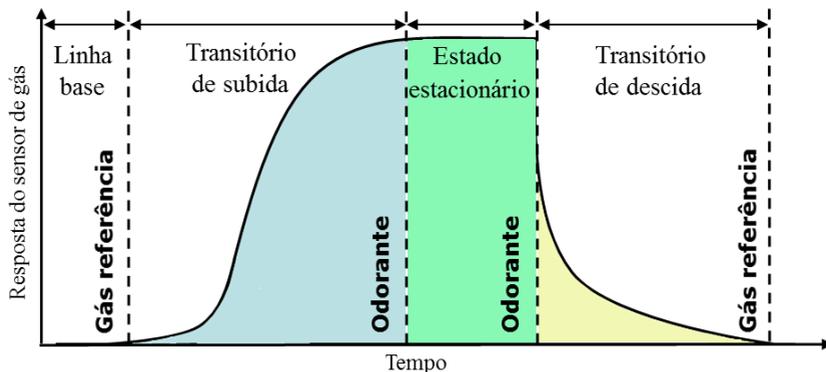
Os narizes eletrônicos, funcionam em regime de medição estacionário e/ou transitório no tempo. A primeira tendência no desenvolvimento destes instrumentos foi utilizar somente a informação da resposta do estado estacionário, geralmente associada à concentração do gás. Esse estado é atingido quando se estimula o sensor com uma concentração estável do composto (GARDNER; BARTLETT, 1994). Desse modo, é possível obter um único valor por cada mensuração, fato que limita as possibilidades das análises. Posteriormente, o uso de parâmetros dinâmicos também começou a ser utilizado, pois a resposta transitória dos sensores contém informação útil adicional, o que favorece a qualidade dos resultados (EL BARBRI *et al.*, 2008). Inclusive, é frequente utilizar ambas as respostas, estacionária e transitória, de modo a garantir suficientes dados de entrada (LLOBET *et al.*, 1997; SRIVASTAVA, 2003; KIM *et al.*, 2012). Este sinal de resposta que contém a informação de saída do sensor é conhecido como perfil ou pulso odorante (HINES; LLOBET; GARDNER, 1999; STUETZ; FENNER; ENGIN, 1999a; b).

O perfil odorante pode ser obtido por meio da modulação do fluxo de gases que entra em contato com os sensores, ou através da modulação dos sinais de entrada destes dispositivos. No primeiro caso, controla-se a passagem do odorante e do gás de referência pelo instrumento por meio da linha de transporte de fluidos. Na segunda opção, a entrada dos sensores é excitada com sinais elétricos que podem variar em amplitude, frequência, tipo de sinal, *etc.* Além de obter o perfil elétrico do odorante, o nariz eletrônico tem a função de medi-lo

com os sensores e utilizar esta informação temporal nas posteriores etapas do instrumento.

Na Figura 9 representa-se o perfil típico de um odorante, obtido/medido a partir da modulação do fluxo de gases.

Figura 9 – Perfil típico de um odorante.



Fonte: próprio autor.

O perfil elétrico de um odorante, geralmente é caracterizado por quatro fases: linha base, transitório de subida, estado estacionário e transitório de descida (ARSHAK *et al.*, 2004). Usualmente, para obter o perfil é necessário seguir uma sequência de operações, de modo a conduzir os gases pela câmara de medição que contém os sensores. Concomitantemente, as respostas dos sensores são capturadas e guardadas durante toda a sequência. Na primeira fase, o gás de referência é conduzido através da câmara de medição chegando a um estado inicial conhecido como linha base (branco da medição). Na seguinte, o odorante entra em contato com os sensores, obtendo-se uma resposta transitória como resultado dessa interação. O tempo transcorrido nesta etapa pode demorar desde escassos segundos até vários minutos (HINES; LLOBET; GARDNER, 1999). Posteriormente, no estado estacionário, a resposta se estabiliza ao redor de um determinado valor, pois o odorante permanece preso dentro da câmara. Finalmente, de modo a atingir novamente a linha base, conduz-se mais uma vez o gás de referência através da câmara, obtendo-se o transitório associado ao tempo de recuperação do sensor (NAGLE; SCHIFFMAN; GUTIERREZ-OSUNA, 1998).

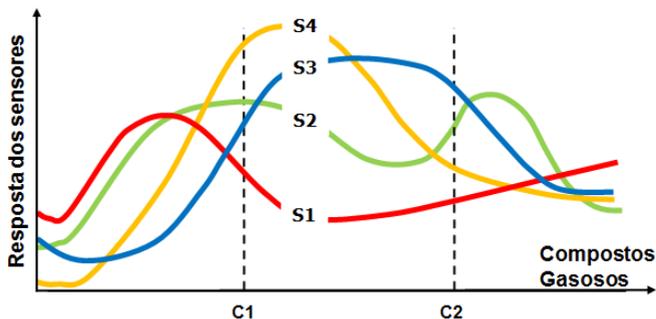
Conhece-se que os tempos de resposta e recuperação do sinal de um sensor podem depender de vários aspectos como: fluxo do odorante e do gás de referência; tipo e concentração do odorante; reação cinética entre o odorante e o material sensor; difusão do odorante dentro da câmara de medição; as propriedades físicas do material sensor como estrutura e porosidade; entre outros (GARDNER; BARTLETT, 1994).

No caso da utilização dos sensores MOS nos narizes eletrônicos, são reportados diferentes tempos nas fases do perfil (CASTRO, 2005; BHATTACHARYYA *et al.*, 2008). Aqui vale frisar que normalmente a seleção desses tempos é empírica, e baseia-se principalmente nas características da linha de transporte de fluidos (vazão das válvulas, diâmetro das mangueiras/tubulações, capacidade da bomba e volume da câmara de medição); quantidade e tipos de sensores; tipos de compostos gasosos a serem analisados; faixa de medição; possível aplicação do instrumento e também é importante a experiência do pesquisador. Assim, a duração de cada fase do perfil deve ser suficiente para que todos os sensores alcancem o estado estacionário e retornem a linha base. Além disso, quando utilizado o nariz eletrônico em conjunto com um olfatômetro, é importante consumir pouco volume da amostra pois este equipamento pode demandar o uso de dezenas de litros do composto alvo da análise.

2.6. ARRANJO DE SENSORES NÃO SELETIVOS

Conforme apontado anteriormente, os narizes eletrônicos tipicamente usam sensores de gases chamados não seletivos ou não específicos (ARSHAK *et al.*, 2004; FIGARO, 2004a; PÉREZ *et al.*, 2004). Além disso, estes sistemas utilizam os sensores do arranjo com sensibilidades cruzadas, para obter um padrão de resposta mais rico em informação (MORENO *et al.*, 2009; LUMBRERAS; SIADAT, 2014) - Figura 10. Desse modo, ante o mesmo composto gasoso vários dos sensores do arranjo podem reagir e prover diferentes respostas. Ao mesmo tempo, ante distintas substâncias cada sensor pode responder de forma diferente.

Figura 10 – Sensibilidades cruzadas dos sensores de gases em um nariz eletrônico.



Fonte: Adaptado de Ghasemi-Varnamkhasti (2014).

Na Figura 10, apresentou-se a resposta genérica de um arranjo de sensores não específicos com sensibilidades cruzadas. Percebe-se que o composto gasoso C1 gera uma “alta” resposta no sensor S4 e uma “baixa” resposta no sensor S1, enquanto o composto C2 provoca uma “baixa” resposta no sensor S4 e também gera uma “baixa” resposta no sensor S1.

Em algumas situações, dependendo da aplicação, além dos sensores não específicos, é útil incorporar um sensor específico no arranjo, de modo a conhecer a concentração do gás mais relevante da mistura.

Conforme apontado na literatura, não existe uma regra estrita para a seleção e o número ótimo de sensores no arranjo (STETTER; PENROSE, 2002; LUMBRERAS; SIADAT, 2014). Por isso, encontram-se instrumentos para análise de misturas gasosas que usam desde somente um sensor (ACEVEDO *et al.*, 2007; AMINI; BAGHERI; MONTAZER, 2013; BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013) até centenas, nos sistemas chamados de mucosas olfativas (MARCO *et al.*, 2013; GHASEMI-VARNAMKHASTI; AGHBASHLO, 2014; DESHMUKH *et al.*, 2015). Assim, na literatura são reportados narizes eletrônicos com diferentes números de sensores. Capelli, Sironi, Céntola *et al.* (2008) usaram um sistema com 6 sensores MOS para medições contínuas de odores ao redor de uma ETE e Guz *et al.* (2015) utilizaram um arranjo com 8 sensores MOS, para avaliar compostos gasosos de origem semelhante. Gębicki, Dymerski e Namieśnik (2014), entretanto, analisaram amostras de um aterro sanitário utilizando um nariz eletrônico com 6 sensores MOS, enquanto Giungato *et al.* (2016) empregaram dois destes instrumentos, com 10

sensores MOS e 32 sensores poliméricos para medir os odores de uma planta de tratamento de resíduos. A respeito dos narizes eletrônicos comerciais para aplicações no meio ambiente, conhece-se que o RQ BOX, da Alpha MOS, usa 3 sensores MOS; o OdoWatch da Odotech utiliza 16 sensores MOS; e o arranjo de sensores do Cyranose 320 contém 32 sensores de polímeros condutores (SCHWARZBÖCK; BERLIN, 2012; GEBICKI, 2016).

Uma hipótese inicial, relativa à quantidade de sensores no arranjo, era que aumentando o número destes dispositivos se garantia uma melhora da capacidade discriminativa do sistema. Porém, isso não ocorre sempre, pois utilizar grande quantidade de sensores pode provocar: aumento de ruído sem agregar informação útil, maior tempo de processamento e aumento da complexidade computacional (STETTER; PENROSE, 2002; LUMBRERAS; SIADAT, 2014).

Entre as diferentes alternativas para escolha do número de sensores, existem duas opções interessantes e menos frequentes: o uso de somente um sensor, ou utilizar um número consideravelmente elevado destes dispositivos (mucosa olfativa).

No primeiro caso, as condições de operação do único sensor do arranjo são modificadas enquanto é feita a medição, de modo a obter maior informação com apenas esse sensor. Por exemplo, nos sensores MOS, através da variação da tensão de alimentação do filamento aquecedor, conseguem-se diferentes temperaturas no material sensor e em consequência um adequado padrão de resposta. Assim, com somente um sensor pode ser “simulado” o comportamento de um arranjo de sensores, obtendo-se informação suficiente para realizar a discriminação dos compostos gasosos de interesse. Esta opção pode ser útil em aplicações portáteis considerando o consumo de energia de somente um sensor, mas ao mesmo tempo pode precisar de condicionamento eletrônico complexo. No entanto, a principal desvantagem pode ser que a resposta desse único sensor não seja suficientemente rica e abrangente para as análises (STETTER; PENROSE, 2002; ACEVEDO *et al.*, 2007; AMINI; BAGHERI; MONTAZER, 2013; BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013).

No caso da mucosa olfativa, que é uma nova abordagem dentro dos narizes eletrônicos, o número de sensores do arranjo é alto, sendo reportados sistemas que dispõem de centenas e até milhares de sensores. A mucosa olfativa, visa imitar em maior grau os narizes dos mamíferos, por isso utiliza elevadas quantidades de sensores, mesmo com informações redundantes. No entanto, vale frisar que o desempenho eficiente do nariz dos mamíferos não é devido somente à grande

quantidade de células receptoras, mas sim a sua elevada sensibilidade e apurada seletividade (ROCK; BARSAN; WEIMAR, 2008). Nos narizes eletrônicos, podem ser implementados algoritmos de reconhecimento de padrões de inspiração biológica. Porém, as mucosas olfativas geralmente demandam um alto custo computacional para o processamento da informação, além de um desenvolvimento complexo do *hardware* do sistema. (CHE HARUN; COVINGTON; GARDNER, 2009; MARCO *et al.*, 2013; GHASEMI-VARNAMKHAZI; AGHBASHLO, 2014; DESHMUKH *et al.*, 2015).

Apesar de não existir um critério universal para a eleição dos sensores nos narizes eletrônicos, uma estratégia apropriada abrange: identificação dos principais compostos gasosos emitidos nas fontes alvo de estudo; seleção do arranjo de sensores conforme os compostos identificados previamente; testar e verificar as sensibilidades cruzadas dos sensores, o que implica alta variabilidade entre: as respostas do mesmo sensor para todas as fontes odorantes medidas, e as respostas de todos os sensores dentro de cada fonte; e finalmente testar a resposta qualitativa e/o quantitativa do instrumento para confirmar a adequada seleção dos sensores (GUZ *et al.*, 2015). Esta seleção dos sensores também depende da aplicação, experiência do pesquisador e os recursos disponíveis.

2.7. PRÉ-PROCESSAMENTO DA INFORMAÇÃO

Conforme citado anteriormente, o arranjo de sensores de gases nos narizes eletrônicos fornece um conjunto de sinais que permite a posterior caracterização dos compostos gasosos sob análise. Porém, esta informação é pouco discriminativa e redundante, além de apresentar ruídos, erros e desvios. Devido a isso, antes de processar a informação com algum algoritmo de reconhecimento de padrões ou técnica de regressão, é imprescindível pré-processar os dados adquiridos. Este procedimento envolve a seguinte sequência de etapas: filtragem dos perfis elétricos adquiridos, tratamento da linha base, extração de características, normalização e seleção de características (MARCO; GUTIÉRREZ-GÁLVEZ, 2012; CAMPO GARCÍA, 2016; CAMPO GARCÍA *et al.*, 2016).

Na primeira etapa, as respostas dos sensores são filtradas para eliminar ruídos (alisamento das respostas) provocados por variações aleatórias. Em seguida, é aplicado o tratamento da linha base, que permite adequar a resposta de cada sensor em relação ao seu valor de linha base ou branco, para eliminar a ocorrência de erros aditivos e multiplicativos. Estes desvios de tipo sistemáticos podem afetar a linha base, e são produzidos pela permanência de moléculas gasosas dentro da câmara de medição ou no material sensor. Também pode influenciar nestes erros as variações de temperatura e umidade relativa. Posteriormente, é realizada a extração de características dos perfis elétricos para determinar os parâmetros mais representativos dos odorantes sob análise. Na sequência, é desenvolvida a normalização, o que permite eliminar diferenças de escala entre os dados, fator indispensável antes de aplicar alguma ferramenta matemática para comparar os dados adquiridos ou estimar a concentração odorante (às vezes, a normalização também é realizada depois do tratamento da linha base). Finalmente, através da seleção de características são escolhidos (a partir das características extraídas) os subconjuntos de dados ótimos conforme seu aporte às capacidades discriminativas do instrumento (MARCO; GUTIÉRREZ-GÁLVEZ, 2012; FERREIRA, 2015; CAMPO GARCÍA, 2016).

2.7.1. Técnicas de alisamento

Uma das técnicas de alisamento mais utilizadas e eficientes é o filtro de média móvel, também chamado de alisamento pela média móvel, pois diminui o ruído mantendo uma apropriada resposta temporal (SMITH, 1999). Com esse processo é possível remover os componentes de alta frequência nas respostas, aumentando a relação sinal/ruído (FERREIRA, 2015).

Geralmente, o alisamento com filtros baseia-se em reduzir ruídos de alta frequência a partir de análises de Fourier. Para isso, são eliminados todos os coeficientes maiores que uma frequência de corte f_c , restando apenas aqueles correspondentes às baixas frequências. Assim, é formado um filtro de tipo passa-baixas, que pode ser útil em sistemas para medições em baixas frequências, como o caso dos narizes eletrônicos que utilizam sensores MOS (SMITH, 1999).

A seguir, na Equação 3, apresenta-se o cálculo da média através de um filtro de média móvel.

$$y[i] = \frac{1}{M} \sum_{j=0}^{M-1} x[i + j] \quad (3)$$

Onde $y[i]$ é a média calculada para o ponto i , M é a quantidade de pontos selecionados dentro de uma janela de tempo, j é o valor da iteração e $x[i + j]$ são os valores de cada ponto dentro da janela em cada iteração.

2.7.2. Tratamento com relação à linha base

Na literatura, reportam-se diferentes métodos de tratamento da resposta dos sensores com relação a sua linha base. Entre estes, os mais utilizados são o diferencial, relativo, fracionário, os logarítmicos e derivativos.

O método diferencial baseia-se em subtrair de cada ponto do perfil elétrico (vetor de resposta) o valor da linha base, para desse modo eliminar os possíveis erros aditivos (GUTIERREZ-OSUNA; NAGLE, 1999; PEARCE *et al.*, 2003; ARSHAK *et al.*, 2004). Na Equação 4 é apresentado este método.

$$R^B(t) = [R(t) + \delta_A] - [R(t_0) + \delta_A] = R(t) - R(t_0) \quad (4)$$

Onde $R^B(t)$ é o valor de resistência elétrica para o caso dos sensores MOS calculado no tempo t , $R(t)$ é o valor de resistência medido no tempo t , $R(t_0)$ é o valor de resistência medido na linha base do perfil elétrico e δ_A representa os erros aditivos. Percebe-se na equação anterior, que através deste método de tratamento da linha base, os desvios na resposta são eliminados em média.

No caso do método relativo, Equação 5, o vetor de resposta é dividido pelo seu valor de linha base. De tal modo, são eliminados os erros multiplicativos e a resposta é adimensional, entre 1 e um valor máximo (GUTIERREZ-OSUNA; NAGLE, 1999; PEARCE *et al.*, 2003).

$$R^B(t) = \frac{R(t)\delta_M}{R(t_0)\delta_M} = \frac{R(t)}{R(t_0)} \quad (5)$$

Na Equação 5, as variáveis são as mesmas que na Equação 4, exceto δ_M que representa os erros multiplicativos. Entretanto, o método fracionário está baseado em restar e dividir cada vetor de resposta pelo valor da linha base, Equação 6.

$$R^B(t) = \frac{R(t) - R(t_0)}{R(t_0)} \quad (6)$$

Desse modo, eliminam-se tanto os erros aditivos quanto os multiplicativos (PEARCE *et al.*, 2003).

2.7.3. Extração de características dos perfis elétricos

Esta etapa visa calcular vários parâmetros (características) dos perfis elétricos, com o intuito de extrair informação robusta e com baixa redundância das amostras medidas. Assim, são fornecidos dados eficientes à posterior etapa de seleção de características. Basicamente, neste processo de extração, os parâmetros podem ser calculados a partir da fase estática (estado estacionário) ou da fase dinâmica (transitório de subida e descida) do perfil elétrico. De acordo com modo de obtenção, as características podem ser extraídas da resposta temporal ou a partir da análise espectral, que usualmente são representadas em forma matricial, Equação 7.

$$P^k = \begin{bmatrix} P_{1,1}^k & P_{1,2}^k & \dots & P_{1,n}^k \\ P_{2,1}^k & P_{2,2}^k & \dots & P_{2,n}^k \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{m,1}^k & P_{m,2}^k & \dots & P_{m,n}^k \end{bmatrix} \quad (7)$$

Onde P^k representa a matriz do parâmetro (característica) k , com $k \in \mathbb{Z}$ e $1 \leq k \leq z$, e sendo z a quantidade de parâmetros extraídos. Cada elemento da matriz, $P_{i,j}^k$, é o valor do parâmetro k , correspondente à amostra i e ao sensor j . Sendo $i, j \in \mathbb{Z}$, $1 \leq i \leq m$ e $1 \leq j \leq n$. Desse modo, n é o número total de sensores e m a quantidade de amostras. Nestas matrizes, cada vetor linha representa as respostas de todos os sensores para uma amostra determinada, enquanto cada vetor coluna representa todas as amostras para um sensor do arranjo.

A seguir, são citados alguns dos parâmetros que podem ser extraídos da resposta temporal:

- a) Tempos de subida/descida, calculados como a demora da resposta em alcançar algum valor máximo, mínimo ou uma fração destes. Por exemplo, os tempos que correspondem com: o 63,2% do valor de estado estacionário, o valor máximo do transitório de subida, 40% do valor máximo do transitório de descida, entre outros (LLOBET *et al.*, 1997; EKLÖV; MÅRTENSSON; LUNDSTRÖM, 1999; GUTIERREZ-OSUNA; NAGLE; SCHIFFMAN, 1999).
- b) Valores máximos e mínimos dos transitórios de subida e descida, ou valores em determinado instante de tempo dentro dos transitórios (EKLÖV; MÅRTENSSON; LUNDSTRÖM, 1999).
- c) Inclinação do transitório de subida e descida, calculados como o valor máximo da derivada do transitório de subida ou como valor mínimo do transitório de descida (PEARCE *et al.*, 2003).
- d) Integrais dos transitórios de subida e descida, calculados como a área sob a curva do transitório correspondente (EKLÖV; MÅRTENSSON; LUNDSTRÖM, 1999; GUTIERREZ-OSUNA; NAGLE; SCHIFFMAN, 1999; PARDO; SBERVEGLIERI, 2007).

Outros parâmetros comumente utilizados são aqueles extraídos da resposta espectral dos sensores, a qual é obtida através de alguma transformada matemática. A função da transformada é mapear a informação da resposta desde o domínio do tempo para algum outro domínio, por exemplo, a frequência. Dependendo da transformada usada, os parâmetros proveem informação de frequência (Transformada de Fourier, Transformada de Fourier de Janela), ou de escala e tempo (Transformada *Wavelet*), entre outras.

2.7.4. Normalização

A normalização permite eliminar as diferenças de escala entre os perfis elétricos e entre cada parâmetro extraído. Esta modificação é indispensável para poder estabelecer relações entre os dados em etapas posteriores de pré-processamento e processamento. Vale frisar que nos narizes eletrônicos o termo “normalização” refere-se a uma

determinada padronização entre os dados do conjunto, o qual não tem nenhuma relação com a distribuição gaussiana ou normal.

Habitualmente, a normalização baseia-se na obtenção de um vetor normalizado, relacionando cada elemento do vetor linha ou do vetor coluna (matriz da Equação 7) com uma norma (PEARCE *et al.*, 2003), Equação 8.

$$\overline{P^k(l,j)} = \frac{P^k(i,j)}{\left\| \overrightarrow{P^k(l)} \right\|} \quad (8)$$

Sendo $\overline{P^k(l,j)}$ o vetor normalizado do parâmetro k , $P^k(i,j)$ o parâmetro da matriz de características, e $\left\| \overrightarrow{P^k(l)} \right\|$ a norma. Neste sentido, uma norma frequentemente usada é a norma euclidiana (FERREIRA, 2015), Equação 9.

$$\left\| \overrightarrow{P^k(l)} \right\| = \sqrt{\sum_{j=1}^n P^k(i,j)^2} \quad (9)$$

Na Equação 9 a norma foi calculada no vetor linha, mas também pode-se utilizar o vetor coluna. Cabe frisar que esta normalização não deve ser usada quando a amplitude do vetor contém informação relevante, devido a que o vetor obtido é restrito a uma hipersfera de rádio unitário, Equação 8 e 9.

Outra normalização que também pode ser utilizada é o auto-escalamento (*autoscaling*) (PEARCE *et al.*, 2003), Equação 10.

$$\overline{P^k(l,j)} = \frac{P^k(i,j) - \mu}{\sigma} \quad (10)$$

Onde μ e σ são a média e o desvio padrão do vetor, respectivamente.

Salienta-se que dependendo do vetor utilizado para a normalização o procedimento pode ser classificado como local ou global. Os métodos locais operam sobre o vetor linha, que contém os parâmetros extraídos das respostas dos n sensores para uma amostra gasosa, assumindo que cada amostra tem a mesma concentração odorante. Com este procedimento, são compensadas as diferenças na

concentração de replicados, favorecendo que a resposta dependa apenas da sensibilidade de cada sensor ante um composto. Desse modo, conserva-se a informação qualitativa das amostras (GARDNER, 1991; PEARCE *et al.*, 2003).

Os procedimentos globais, por outra parte, trabalham com o vetor coluna. Isso significa que a norma é calculada a partir dos parâmetros de um mesmo sensor para todas as amostras. Este procedimento permite compensar as diferenças de escala entre as respostas dos sensores, fazendo suas magnitudes comparáveis. Contudo, as técnicas globais têm o inconveniente de amplificarem ruído, pois a todos os sensores é designado o mesmo peso, inclusive aqueles que não aportam informação útil (GUTIERREZ-OSUNA, 2002; PEARCE *et al.*, 2003).

Vale frisar que se usada a normalização para os perfis elétricos, só muda a interpretação das Equações 8, 9 e 10. Sendo $P^k(i, j)$ cada amostra digital do pulso em questão.

2.7.5. Seleção de características dos perfis elétricos

Após realizada a seleção de características ou parâmetros, os dados devem estar preparados e organizados para o posterior processamento da informação. Esta etapa de seleção visa maximizar alguma medida de informação, reduzindo a dimensão dos dados redundantes e com pouca informação. Com isso, é diminuída a complexidade na etapa final de classificação/predição. No entanto, a redução da dimensionalidade dos dados nos narizes eletrônicos não é trivial, pois às vezes são utilizados muitos sensores e as respostas destes podem ser redundantes devido as suas sensibilidades cruzadas (GUTIERREZ-OSUNA, 2002).

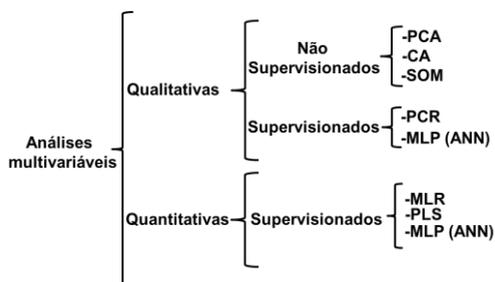
O sucesso dos parâmetros selecionados depende do significado e a relevância que eles forneçam à posterior classificação/predição. Considerando que cada seleção é válida para a aplicação específica que foi desenvolvida. Além disso, para uma mesma aplicação podem existir vários subconjuntos ótimos de características (MARCO; GUTIÉRREZ-GÁLVEZ, 2012).

2.8. PROCESSAMENTO DA INFORMAÇÃO

Nos narizes eletrônicos, conforme a aplicação, o processamento dos dados pode fornecer resultados qualitativos (composição) ou quantitativos (concentração) dos compostos gasosos

sob análise. Tipicamente, para as respostas qualitativas são implementados algoritmos de reconhecimento de padrões, enquanto para as quantitativas é frequente usar métodos de regressões. Seja qual for o caso, no processamento com estes instrumentos é necessário utilizar análises multivariadas, pois são obtidos grandes volumes de dados a partir das medições de diferentes sensores. Nesse contexto, existem várias técnicas que podem ser aplicadas para a análise multivariada dos dados com os narizes eletrônicos. Na Figura 11, apresenta-se um esquema com as técnicas mais conhecidas, agrupadas conforme suas características.

Figura 11 – Esquema das técnicas mais utilizadas para análises de dados multivariados aplicadas nos narizes eletrônicos.



Fonte: Adaptado de Ghasemi-Varnamkhasti (2009).

As técnicas de processamento podem ser classificadas como qualitativas ou quantitativas e dentro destas podem ser aplicadas ferramentas de análises supervisionadas ou não supervisionadas. A seguir, são comentadas as principais características das técnicas, ou métodos de processamento de dados, propostas por Ghasemi-Varnamkhasti *et al.* (2009) :

- **Supervisionados:** através destes métodos é introduzido no nariz eletrônico um conjunto de dados associado a odores conhecidos. Essa etapa é chamada de calibração, aprendizado ou treinamento. De modo que, por meio destes dados é possível obter e armazenar padrões de odores (análises qualitativas) ou calcular os coeficientes de um modelo de regressão (análises quantitativas). Em uma segunda etapa, um novo odorante (não contido no conjunto inicial) é medido e comparado com os padrões guardados, obtendo-se sua classificação conforme às classes de odores previamente estabelecidas. Para o caso das análises

quantitativas, os novos dados são introduzidos no modelo e calculado os valores de concentração odorante. Em consequência, novos vetores de odores podem ser analisados usando as relações encontradas na calibração;

- **Não supervisionados:** estes métodos estabelecem relações e criam padrões sem a necessidade de nenhum conjunto de dados prévio ou “professor”. Através destas técnicas é possível determinar as classes de odores conforme vão sendo realizadas as análises;

- **Paramétrica:** Esta é uma abordagem estatística baseada em assumir que as respostas dos sensores podem ser descritas através de uma função de probabilidade de densidade (PDF). Em muitos casos, considera-se que os dados seguem uma distribuição normal com média e variância constante. Tais técnicas visam encontrar uma relação matemática entre a resposta do arranjo de sensores e vetores de odores;

- **Não-paramétrica:** Este método não assume nenhuma PDF específica para as respostas do arranjo de sensores, por isso é uma abordagem mais geral que a anterior. Entre as não paramétricas encontra-se, por exemplo, as ANN.

Para avaliar os resultados alcançados nas análises qualitativas dos odores podem ser utilizadas as seguintes ferramentas: ordem de semelhança a partir de análises de agrupamentos; padrões de odores obtidos com *odour fingerprints*, mapas auto-organizados; PCA; e porcentagem de acerto da matriz de confusão.

Análise de agrupamento, mapas auto-organizados e PCA serão explicados posteriormente, nas seções 2.8.2; 2.8.3; e 2.8.5; respectivamente. *Odour fingerprints*, entretanto, não é propriamente uma técnica de processamento da informação, por isso não foi incluída neste capítulo da tese. *Odour fingerprints* é simplesmente uma maneira de interpretar as respostas dos sensores em gráficos polares, o que permite associar um padrão visual com a fonte de odor.

Em relação a matriz de confusão, é usual que nas linhas da matriz se representem as classes preditas (*output class*) e nas colunas as classes verdadeiras (*target class*). A diagonal, entretanto, indica as observações corretamente classificadas, com o último elemento representando o resultado global da classificação. Além disso, em cada elemento da matriz de confusão pode-se apresentar o número de observações e a sua porcentagem. Uma última coluna, geralmente

mostra as porcentagens de todos os exemplos preditos ao longo de cada classe, que são classificados correta e incorretamente. Estas métricas geralmente são chamadas de precisão (ou valor preditivo positivo) e taxa de descoberta falsa, respectivamente. Na última linha, é usual exibir as porcentagens de todos os exemplos que pertencem a cada classe, também classificados correta (taxa positiva verdadeira) e incorretamente (taxa de falso negativo).

Para avaliar os resultados alcançados por meio dos modelos de regressão podem ser usados: o coeficiente de determinação ajustado (R_{adj}); a inclinação (m) e a intercepta (b) com o eixo Y da linha de ajuste do modelo; e alguns erros do ajuste como a Raiz Quadrada dos Erros Quadráticos Médios (RMSE). Através do coeficiente R_{adj} é possível avaliar o ajuste do modelo, conhecendo como a resposta da regressão é explicada pelas variáveis independentes (MONTGOMERY; RUNGER, 2003).

2.8.1. Análises de Componentes Principais (Principal Component Analyses, PCA)

A PCA é uma das técnicas de processamento mais utilizadas nos narizes eletrônicos. Além de ser útil para identificar padrões de odores, pode ser usada na etapa prévia de pré-processamento para reduzir a dimensionalidade dos dados e selecionar as características.

Usando a PCA é possível encontrar relações entre um conjunto de dados e ordená-las em outros subconjuntos de menor dimensão, com perda mínima das características originais. Por esse motivo, a PCA também é considerada um método de compressão, ressaltando as informações mais importantes dos subconjuntos de dados. Com a PCA é criado um novo espaço, definido por um conjunto de variáveis não correlacionadas, denominadas componentes principais, que são extraídas como combinações lineares das variáveis do conjunto de dados original. Nesta transformação, os componentes geralmente são definidos através de um sistema de referência baseado em dois vetores perpendiculares dentro do subespaço. O primeiro vetor é localizado na direção de maior variação dos dados, e o segundo, perpendicular ao anterior. Dessa forma, é possível obter a maior variabilidade dos dados nessas duas dimensões somente, facilitando também a representação gráfica. Assim, a partir da nova organização dos dados é possível criar agrupamentos conforme a proximidade dos pontos representados (HAYKIN, 2005c; KETTANEH; BERGLUND; WOLD, 2005; BRO; SMILDE, 2014).

2.8.2. Análises de Agrupamento (Clustering Analyses, CA)

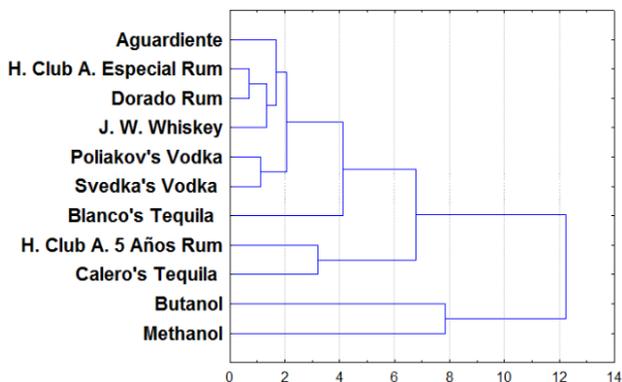
A CA é uma metodologia numérica multivariada, que abrange diversas técnicas e algoritmos, visando encontrar e separar elementos em grupos, sem delimitar variáveis dependentes e independentes, como nas regressões. A finalidade das CA é propor uma estrutura classificatória para formar grupos de elementos, onde exista homogeneidade dentro do grupo e heterogeneidade entre estes. O processo é baseado em algum critério de similaridade que permita avaliar sequencialmente quão semelhantes ou diferentes são os elementos. Para isso, tipicamente é utilizada alguma métrica de distância. No entanto, a escolha da medida de proximidade não é trivial, pois muitas vezes não fornecem o mesmo resultado. Por esse motivo, recomenda-se avaliar distintas métricas de distância para obter a resposta mais apropriada (GAN; MA; WU, 2007b; EVERITT *et al.*, 2011b).

A formação dos agrupamentos ocorre por aglomeração hierárquica ou não-hierárquica, sendo o primeiro processo o mais utilizado. Este se caracteriza por estabelecer uma hierarquia, ou estrutura em forma de árvore, que pela sua vez pode ser aglomerativa ou divisível. O procedimento básico de todos os métodos aglomerativos de agrupamento começa calculando uma matriz de distâncias (segundo a métrica de distância selecionada) entre as variáveis, chamada matriz de similaridade ou dissimilaridade. Logo, no final do processo se estabelece um dendograma, onde é possível constatar as fusões sucessivas dos elementos, até formarem um único grupo (EVERITT *et al.*, 2011a).

Os dendogramas são gráficos que representam de modo conciso o processo de agrupamento. Com estes gráficos é possível comparar os resultados e estabelecer hipóteses de agrupamentos segundo os níveis de similaridade fornecidos. Esta forma de representar os dados pode ser horizontal ou vertical (EVERITT *et al.*, 2011a).

Na Figura 12, apresenta-se um exemplo de dendograma horizontal, onde o eixo “X” representa a distância Euclidiana entre os grupos de odorantes (bebidas alcoólicas e outros compostos), enquanto o eixo “Y” indica as similaridades dos odorantes (BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2016).

Figura 12 – Dendograma horizontal gerado no programa Statistica 8.0.



Fonte: próprio autor.

A partir da análise da Figura 12, é possível estabelecer algumas hipóteses de agrupamentos. Neste caso foram consideradas apropriados os grupos definidos em $X = 5$ e $X = 7$. De acordo com a primeira hipótese, quatro agrupamentos foram formados: metanol; butanol; Tequila Calero e Rum Havana Club Añejo 5 años; e o resto das bebidas. Na segunda opção, entretanto, foram identificados três agrupamentos: metanol; butanol; e o resto das bebidas. Além disso, observa-se na Figura 12 que os odorantes do Rum Havana Club Añejo Especial e Rum Dorado são os que apresentam maior similaridade, por possuírem menor distância. Também é possível verificar que os odorantes de butanol e metanol (substâncias tóxicas quando ingeridas) representam a dupla mais diferente das amostras analisadas (o resto são bebidas alcóolicas) (BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2016).

O dendograma da Figura 12 foi gerado a partir do *Complete Linkage* ou método do vizinho mais afastado, que é baseado na distância máxima entre os elementos. Neste método, em cada estágio da sequência de agrupamento a distância entre dois grupos é calculada entre seus dois pontos mais afastados. Outro método comum é o encadeamento único, *Single Linkage*, que se baseia na distância mínima ou regra do vizinho mais próximo. Ao contrário do anterior, a distância entre dois grupos é definida como a distância entre seus dois pontos mais próximos. O método de *Ward*, conhecido como “variância mínima” também pode ser útil. Este, ao invés de quantificar a distância

entre grupos em termos do erro de soma de quadrados utiliza uma aproximação da análise de variâncias (GAN; MA; WU, 2007a).

Os dendogramas, embora apresentem agrupamentos, não fornecem diretamente a informação da hipótese de corte. Na Figura 12, por exemplo, podem ser estabelecidos 10 agrupamentos *a priori*. Por esse motivo, para determinar a(s) hipótese(s) de corte(s) (graficamente seria uma ou várias linhas verticais) também é importante a experiência do analista. Além disso, como deve ser nas análises de dados, é indispensável a realização de uma adequada análise exploratória dos dados, a fim de conhecer as características originais dos elementos e possíveis relações de partida entre estes.

Após estabelecida(s) a(s) hipótese(s) de corte(s), é útil usar o método *K-means Clustering* para acrescentar confiança aos resultados anteriores. Este pode ser considerado o inverso de uma análise de variâncias. Ou seja, definido o número de agrupamentos, os elementos serão dispostos de forma a: minimizar a variabilidade dentro de um mesmo agrupamento e maximizar a variabilidade entre os diferentes agrupamentos. Neste método, os centros dos agrupamentos podem ser definidos como os elementos cujas distâncias sejam constantes em relação a outros elementos, ou definidos pelo próprio usuário (EVERITT *et al.*, 2011c).

Posteriormente à utilização do *K-means Clustering* e de modo a conseguir consistência na determinação definitiva da hipótese de corte, é recomendável realizar uma análise da variância dos agrupamentos. Para definir o corte no dendograma verifica-se a existência de diferença significativa: primeiro entre as variâncias das médias dos grupos e finalmente entre as médias dos grupos.

Relativo ao cálculo da distância, as métricas utilizadas com maior frequência são a distância Euclidiana e o coeficiente de Pearson. A primeira calcula a distância geométrica entre dois elementos no espaço multidimensional e a segunda faz uma relação entre a proporcionalidade dos valores de cada elemento, sem considerar a escala de medida. Outra métrica que pode ser utilizada é a distância de Mahalanobis (GAN; MA; WU, 2007c).

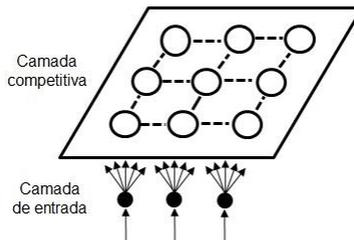
2.8.3. Mapas Auto-Organizados (Self-Organizing Maps, SOM)

Basicamente um SOM, também conhecido como Mapa de Kohonen (KOHONEN, 1982), é um tipo de ANN competitiva com treinamento não supervisionado. Este tem uma estrutura de somente duas camadas de neurônios, chamadas: de entrada e competitiva ou

escondida (que é uma grade bidimensional). Nestas redes, Figura 13, as entradas são conectadas a todos os neurônios da camada competitiva, mas não todos os neurônios desta camada estão conectados entre si, pois isso depende do tamanho da vizinhança no momento do treinamento. Essas conexões entre os neurônios da camada competitiva chamam-se conexões laterais (sinalizados na figura com linhas pontilhadas), que durante o processo de treinamento podem ser excitatórias ou inibitórias (MEHROTRA; MOHAN; RANKA, 1997; HAYKIN, 2005d).

A grande utilidade dos SOM é que por meio destes podem ser projetados em uma grade bidimensional as características dos vetores de entrada multidimensionais, como no caso dos narizes eletrônicos que utilizam grandes volumes de dados de entrada (BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2016). Assim, além de diminuir a quantidade de dados, são geradas associações entre os elementos do conjunto, o que fornece agrupamentos visuais em um plano de duas dimensões. Habitualmente, para determinar esses agrupamentos são úteis o gráfico dos pesos dos neurônios da camada escondida e a frequência de ocorrência dos neurônios ganhadores da competição (HAYKIN, 2005d).

Figura 13 – Estrutura de uma rede SOM com três neurônios na camada de entrada e nove neurônios na camada competitiva.



Fonte: próprio autor.

O princípio de funcionamento das redes SOM baseia-se em um aprendizado competitivo entre os neurônios da camada escondida, que depende dos seus pesos e da taxa de aprendizado. Estes neurônios são iguais entre si, exceto pelos pesos sinápticos, distribuídos aleatoriamente, por isso respondem diferente aos padrões de entrada. Durante o treinamento, estes neurônios competem para serem vencedores (ativos), atingindo diferentes graus de ativação em cada instante, podendo ganhar a competição não um único neurônio, senão

também a sua vizinhança (com menor peso). Isso se dá porque na camada competitiva os neurônios têm ordem e existe o conceito de vizinhança. No processo de aprendizado, a vizinhança começa com uma grande quantidade de neurônios para que vários destes tenham oportunidade na competição, mas conforme avança o processo a vizinhança diminui até englobar o próprio neurônio vencedor. Do mesmo modo acontece com a taxa de aprendizado, pois começa com um valor relativamente alto e vai diminuindo, a fim de fazer um “ajuste fino” da posição dos neurônios no centro dos agrupamentos (KOHONEN, 1982; HAYKIN, 2005d).

2.8.4. Regressão Linear Multivariada (Multivariate Linear Regression, MLR)

Os métodos de regressões são ferramentas matemáticas, úteis para modelar relações entre sistemas ou processos. Nestes, são considerados dois grupos: as variáveis independentes (chamadas tipicamente X) e as variáveis dependentes (chamadas tipicamente Y). Assim, a partir de alguma característica de um conjunto de amostras (concentração, por exemplo) e uma propriedade que represente essa característica (resistência elétrica de um sensor), é possível estabelecer um modelo matemático. Na Equação 11, apresenta-se um modelo linear de regressão multivariado com uma variável dependente.

$$Y = \beta \cdot X + e \quad (11)$$

Onde Y representa a variável dependente, β é o vetor dos coeficientes da regressão que representa o modelo, X é a matriz da variável independente, e e representa o erro ou residual.

Para aplicar o modelo de regressão, primeiro se calculam os coeficientes β a partir das observações das variáveis X e Y . Usualmente, como acontece nos narizes eletrônicos, este conjunto é chamado de conjunto de calibração ou treinamento. Posteriormente, com esses valores de β e novas amostras de X é possível estimar ou prever com uma margem de erro as variáveis desconhecidas Y . No entanto, existem algumas limitações na utilização deste modelo, por exemplo, o método de regressão linear assume que as variáveis em X e Y mantêm uma relação linear, e que as variáveis em X são aditivas. Outro problema é a colinearidade, o que pode impossibilitar o cálculo de β (CAREY *et al.*, 1986).

2.8.5. Regressão por Componentes Principais (Principal Component Regression, PCR)

Neste método, realiza-se primeiramente a PCA nos dados contidos na matriz X , eliminando o problema da colinearidade e o ruído dos dados originais. Desta forma, é obtida uma nova matriz S de dimensões $m \times r$, sendo r os componentes principais de X , tal que $r < n$ (número de elementos em X). A relação matemática entre estas variáveis é semelhante à Equação 11, na qual é substituída X por S . O passo seguinte é realizar Regressão Linear Multivariada (MLR) de S sobre Y .

Neste modelo de regressão ainda continua-se assumindo as propriedades de linearidade e adição nos dados em S e Y (CAREY *et al.*, 1986).

2.8.6. Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares, PLS)

Entre as regressões multivariadas, uns dos métodos mais conhecidos é o PLS, que também está relacionado com a PCA. O método consiste em obter dois novos modelos de PCA, sendo combinações lineares dos dados originais, um de X e outro de Y . Além disso, a correlação entre essas PCA é máxima, sem importar a variância em X e Y separadamente. Dessa forma, a partir da matriz X é obtida uma matriz B com os coeficientes de regressão. Através destes, é possível estimar os valores das variáveis reais em Y que se desejam predizer. Com PLS, da mesma forma que com PCR, elimina-se o problema da colinearidade nos dados e do ruído (WOLD; SJÖSTRÖM; ERIKSSON, 2001).

De acordo com Carey *et al.* (1986), usando PLS geralmente são obtidos melhores resultados do que utilizando PCR. Quando comparado com MLR, a capacidade preditiva do PLS também é mais eficiente, no entanto o ajuste dos dados é menos apropriado.

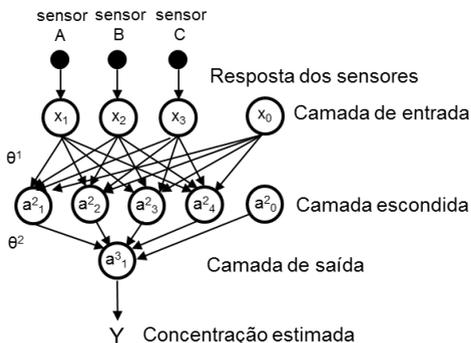
2.8.7. Perceptron Multicamadas (Multilayer Perceptron, MLP)

De modo geral e sintético, uma ANN é uma estrutura baseada em unidades de processamento interconectadas, chamadas neurônios,

que funcionam concomitantemente. Nestes neurônios são implementados algoritmos matemáticos, que no conjunto imitam (de forma sucinta) o funcionamento do sistema nervoso dos mamíferos superiores (PERSAUD; PELOSI, 1992; BISHOP, 1995c; HAYKIN, 2005b). Assim, semelhante ao cérebro, as ANN têm capacidade de aprendizado e generalização, características relevantes para aplicações qualitativas e quantitativas com narizes eletrônicos.

É possível encontrar na literatura diversas topologias, arquiteturas, processos de aprendizado, tipos e aplicações de ANN (BISHOP, 1995b; HAYKIN, 2005b). A topologia é a característica que identifica a maneira como são conectados os neurônios, sendo mais conhecidas as redes diretas (como o MLP) e as redes recorrentes. A arquitetura da rede, entretanto, indica a quantidade de camadas, quantidade de neurônios, *etc.* O processo de aprendizado se refere ao algoritmo de treinamento implementado, destacando o algoritmo de retropropagação (*backpropagation*) como um dos mais populares. Em geral, durante o processo de aprendizado a rede visa diminuir o erro, usando-se tipicamente o erro quadrático médio (MSE). Os tipos de ANN também são diversos, existindo os MLP, máquinas de vetores suporte (SVM), redes competitivas, redes de memória associativa, redes temporais, entre outras (BISHOP, 1995b; HAYKIN, 2005b). Na Figura 14, apresenta-se um exemplo de arquitetura de uma ANN MLP.

Figura 14 – Arquitetura ANN MLP com três neurônios na camada de entrada, quatro neurônios na camada escondida e um neurônio na camada de saída.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 14, a entrada da rede são as respostas dos sensores, que seriam as características selecionadas na etapa de pré-processamento. As matrizes θ^1 e θ^2 representam os pesos sinápticos da

rede, que são os parâmetros do modelo. A seguir, nas Equações 12 e 13, são apresentadas as matrizes da camada escondida e de saída respectivamente, onde estão representados os pesos, e as funções de ativação $g_0(x)$ e $h_0(x)$.

$$a_{1,2,3,4}^2 = g \begin{pmatrix} \theta_{1,0}^1 \cdot x_0 + \theta_{1,1}^1 \cdot x_1 + \theta_{1,2}^1 \cdot x_2 + \theta_{1,3}^1 \cdot x_3 \\ \theta_{2,0}^1 \cdot x_0 + \theta_{2,1}^1 \cdot x_1 + \theta_{2,2}^1 \cdot x_2 + \theta_{2,3}^1 \cdot x_3 \\ \theta_{3,0}^1 \cdot x_0 + \theta_{3,1}^1 \cdot x_1 + \theta_{3,2}^1 \cdot x_2 + \theta_{3,3}^1 \cdot x_3 \\ \theta_{4,0}^1 \cdot x_0 + \theta_{4,1}^1 \cdot x_1 + \theta_{4,2}^1 \cdot x_2 + \theta_{4,3}^1 \cdot x_3 \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$a_1^3 = h \left(\theta_{1,0}^2 \cdot a_0^2 + \theta_{1,1}^2 \cdot a_1^2 + \theta_{1,2}^2 \cdot a_2^2 + \theta_{1,3}^2 \cdot a_3^2 + \theta_{1,4}^2 \cdot a_4^2 \right) \quad (13)$$

Na Figura 14, também percebe-se os neurônios x_0 e a^2_0 , que são as chamadas *bias* da camada de entrada e da camada escondida respectivamente. Estes parâmetros são uma espécie de valor limiar ou *offset*, tipicamente iguais a 1. Aqui é interessante salientar que com a camada escondida, a ANN ao invés de ser forçada a alimentar a regressão com os atributos de entrada x_1 , x_2 e x_3 a rede pode aprender seus próprios atributos, a^2_1 , a^2_2 , a^2_3 , a^2_4 , para alimentar a regressão (BISHOP, 1995b; HAYKIN, 2005a).

Outro aspecto importante na implementação das ANN é o compromisso entre a convergência e a generalização da rede, chamado de *bias and variance dilemma*, que está relacionado com o tamanho da ANN. Entenda-se por tamanho da rede a quantidade de neurônios, camadas e pesos sinápticos. Sendo a convergência a capacidade da rede de aprender os padrões do conjunto de treinamento, e a generalização a capacidade de resposta ante padrões nunca vistos. Por exemplo, se a rede neural for pequena, esta não será capaz de armazenar os padrões necessários para o treinamento, portanto, não conseguirá modelar os dados eficientemente. De forma semelhante, se a rede for muito grande será extremamente flexível ao ponto de modelar até o ruído, o que impossibilita responder adequadamente aos padrões não conhecidos. Desse modo, para implementar uma ANN sem o problema da convergência/generalização é importante estabelecer corretamente o tamanho da rede (BISHOP, 1995a).

Também existem diferentes critérios de parada do treinamento, sendo a validação cruzada um dos mais frequentemente utilizados. Através deste método são divididos os dados em três grupos: treinamento (60-70%), validação (15-20%) e teste (15-20%). O conjunto de treinamento é formado pelos padrões de dados para

modificar e estabelecer os pesos sinápticos da ANN. Os padrões da validação, entretanto, são para verificar o problema do sobre-ajuste (*overfitting*) e com o conjunto de teste se confirma o resultado final da rede. Às vezes, é comum juntar o conjunto de validação e teste (HAYKIN, 2005a).

De modo geral, as vantagens no uso das ANN são que através destas podem ser implementadas funções de ativações não lineares, o que permite tratar com conjuntos de dados complexos. No caso do processamento de dados nos narizes eletrônicos as ANN (não só o MLP) podem ser utilizadas tanto para aplicações qualitativas quanto para aplicações quantitativas de odores. Além disso, as ANN são robustas, de fácil implementação e têm a capacidade de interpolação e generalização dos dados. No entanto, precisam de um cuidadoso processo de preparação dos dados antes de inseri-los na entrada da ANN (BISHOP, 1995d). Outro inconveniente das redes é que podem fornecer resultados inadequados para padrões sem normalizar, com translações ou rotações (HAYKIN, 2005b).

2.9. NARIZES ELETRÔNICOS PARA ANÁLISES DE ODORES DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO E ATERROS SANITÁRIOS.

Existem múltiplas fontes de odores que causam impacto ao meio ambiente, de origem natural e também provenientes de atividades antropogênicas. Dentre estas últimas, as emissões odorantes de ETE e aterros sanitários são comumente citadas como um problema de poluição ambiental (CAPELLI, SIRONI, DEL ROSSO; *et al.*, 2008; BELGIORNO; NADDEO; ZARRA, 2012; CARRERA-CHAPELA *et al.*, 2014; LUCERNONI; CAPELLI; SIRONI, 2017). A partir destas fontes são gerados distintos compostos gasosos que podem causar desconforto à população, problemas à saúde, eventos de incômodos de odores à vizinhança, depreciação do valor econômico de propriedades, dentre outros prejuízos. Esta situação provoca frequentes reclamações da população aos órgãos públicos, gerando conflitos entre as comunidades e os responsáveis das emissões (GEŹBICKI; DYMERSKI; NAMIEŚNIK, 2014; BRANCHER *et al.*, 2017).

Diversos narizes eletrônicos têm sido utilizados como ferramenta para medir e avaliar os odores emitidos tanto de ETES (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001; STUETZ; NICOLAS, 2001; PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007; CARRERA-CHAPELA *et al.*, 2014; ZARRA *et al.*, 2014; GUZ *et al.*, 2015; ROMERO-FLORES *et*

al., 2017) quanto de aterros sanitários (MICONE; GUY, 2007; CAPELLI, SIRONI, DEL ROSSO; *et al.*, 2008; ROMAIN; DELVA; NICOLAS, 2008; GE̢ICKI; DYMERSKI; NAMEŠNIK, 2014; GIUNGATO *et al.*, 2016; LUCERNONI; CAPELLI; SIRONI, 2017). As aplicações destes instrumentos podem ser voltadas para analisar as amostras em laboratório, nas próprias fontes de odores, nas áreas vizinhas às fontes ou inclusive para o monitoramento contínuo das emissões. Isto pode incluir avaliações qualitativas para estimar a origem da amostra dentro das diversas fontes e quantificar a concentração odorante através da implementação de um modelo matemático.

2.9.1. Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). Uso de narizes eletrônicos para análises de odores emitidos.

As ETE realizam o tratamento de águas residuais, que podem ser de origem doméstica, despejos industriais ou águas da drenagem das chuvas. Nestas estações, aplicam-se diferentes processos de tratamento aos efluentes de entrada, de tipo biológico, físico ou físico-químico. Assim, na saída do processo, os efluentes atingem as características requeridas para serem despejados em um corpo receptor, usualmente rios. Além disso, é gerado resíduo sólido (lodo) e emissões atmosféricas (GOMES, 2009).

As emissões gasosas produzidas pelas ETE, incluindo os odorantes, são registradas em diversas etapas do tratamento do efluente, tanto em fontes pontuais (biofiltro (9), UASB (10), *etc.*) como de tipo áreas (tratamento preliminar, decantador, lagoas, *etc.*). Referente aos odorantes, conhece-se que não existe um padrão definido enquanto à concentração destes compostos nas etapas de tratamento das plantas. De fato, estudos apontam uma alta variabilidade nas medições de odores devido a diferentes fatores como: quantidade e características do efluente, regime de operação da planta, tipo de tratamento e variáveis meteorológicas. Aliado a isso, está implícito a incerteza na própria medição de odores ambientais (BOURGEOIS; STUETZ, 2002; FRECHEN, 2004; MCGINLEY; MCGINLEY, 2008; MUÑOZ *et al.*, 2010).

Conforme relatado na literatura, o odorante mais comum emitido nas ETE é o sulfeto de hidrogênio (H_2S), originado pela redução de sulfatos ou a partir de compostos orgânicos sulfurosos. Além disso, também são significativas fontes de odores as substâncias gasosas que contém nitrogênio, principalmente amônia (NH_3). Estes podem surgir a partir da urina, proteínas e aminoácidos. Nas estações

também são emitidos, em menor medida, compostos como aldeídos, álcoois e cetonas, que geralmente são associados ao tratamento anaeróbio (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Os narizes eletrônicos têm sido utilizados em distintas aplicações para medir os odores das plantas de tratamento de águas residuais. Neste sentido, existem narizes eletrônicos onde a resposta do instrumento é correlacionada com análises olfatométricas para fornecer resultados quantitativos da concentração odorante (PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007; ZARRA *et al.*, 2014). Guz *et al.* (2015), por exemplo, compararam a resposta de um nariz eletrônico com os parâmetros físico-químicos de água tratada, enquanto Zarra *et al.* (2014) avaliaram diferentes métodos de medição de odores a partir de amostras de ETE. Rajbansi, Sarkar e Hobbs (2014), entretanto, mediram a intensidade odorante através de um júri olfatométrico e também realizaram análises por GC-MS das amostras. Em Montreal, foi aplicado um sofisticado sistema com narizes eletrônicos conectados em rede para o monitoramento contínuo dos odores emitidos na ETE da cidade. As respostas destes instrumentos foram calibradas com as medições de um olfatômetro e os resultados integrados a um modelo de dispersão de odores, o que permite prever a dispersão da pluma de odor com antecedência ao impacto na vizinhança (PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007).

No que tange as análises de odores de ETE utilizando somente o nariz eletrônico como instrumento de análise, conhece-se a proposta de Capelli, Sironi, Céntola *et al.* (2008). Neste estudo foram colocados três narizes eletrônicos ao redor de uma estação de tratamento para o monitoramento contínuo dos odores emitidos. A partir destas medições foi identificada a maior fonte de odor da ETE e estimado o impacto de odor na vizinhança. O nariz eletrônico apresentado por Stuetz, Fenner e Engin (1999b), conseguiu discriminar amostras odorantes provenientes de três diferentes fontes dentro de uma ETE: efluente de entrada, decantador e efluente de saída. Franke, Frechen e Giebel (2009), entretanto, representaram as diferenças qualitativas entre algumas amostras através dos perfis dos sensores em um gráfico polar. Para análises qualitativa de odores foi usada a resposta de intensidade de um arranjo de sensores QCM (ÖZTÜRK *et al.*, 2009). Assim, a partir dos picos destes sinais foi inferiu-se uma discriminação primária dos odores entre amostras de: unidade de tratamento biológico, tanque de sedimentação e efluente de entrada. Como ferramentas para a classificação de odores de ETE, têm sido usadas, por exemplo, análise de discriminante (*Discriminant Analysis*, DA) (NICOLAS *et al.*, 2000)

e PCA para agrupamento de amostras coletadas na entrada de uma planta (BOURGEOIS; STUETZ, 2002). Nake *et al.* (2005) apresentaram uma aplicação baseada em dois narizes eletrônicos comerciais para a análise de amostras nos exteriores de uma ETE.

2.9.2. Aterros sanitários. Uso de narizes eletrônicos para análises de odores emitidos.

O gerenciamento de resíduos sólidos urbanos (RSU) é um processo que abrange várias etapas, geralmente ordenadas na seguinte sequência: redução-reutilização-reciclagem, acondicionamento, coleta, transporte, tratamento e disposição final. Nessas duas últimas etapas as principais formas de tratamento dos RSU são a reciclagem, incineração, compostagem e o aterro sanitário, que é reconhecido como um dos métodos mais adequados de tratamento e disposição final dos RSU. O conjunto de processos de tratamento que ocorrem nos aterros sanitários (físico, físico-químico, biológico, dentre outros) favorecem que a massa de resíduos tenha as condições apropriadas desde o ponto de vista ambiental, sanitário e social (LANGE *et al.*, 2008).

Entenda-se por resíduo sólido os “resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades da comunidade de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água” (ABNT, 2004). Por ter diversas origens os resíduos sólidos possuem características diferentes, alguns se degradam facilmente como é o caso dos restos de frutas e alimentos, outros são mais pesados e volumosos como o entulho das construções, e também existem aqueles resíduos que são tóxicos como as baterias e materiais hospitalares.

As emissões de gases e odores podem ser registradas nas diversas partes dos aterros sanitários. Por exemplo, no lixo fresco despejado na frente de serviço, nos drenos, na camada de cobertura e nas diversas etapas de tratamento do lixiviado. As emissões de odores de são altamente variáveis entre: as diferentes partes de tratamento do aterro, diferentes aterros, estações do ano no mesmo aterro, *etc.* A concentração odorante pode variar, por exemplo, conforme mude a pressão atmosférica. Caso esta variável meteorológica seja alta, ocorrerá maior infiltração do ar ambiente no aterro e conseqüentemente maior diluição dos odores a serem emitidos. Ou seja, quando há uma maior pressão atmosférica existe uma tendência a diminuir a concentração dos compostos gasosos emitidos. Na frente de serviço, a

concentração dos compostos gasosos depende ainda do tipo de lixo e do grau de degradação dos resíduos (relacionado com a temperatura ambiente). No caso da emissão de odores a partir do tratamento de lixiviados, é comum encontrar maior concentração odorante nos períodos com baixa incidência de chuvas (CAPELLI, SIRONI, DEL ROSSO; *et al.*, 2008).

A partir dos processos biológicos e químicos de decomposição dos RSU nos aterros sanitários, é comum a emissão de biogás, que contém principalmente metano (CH₄) (45 a 60%) e dióxido de carbono (CO₂), (35 a 50%), sendo que ambos são gases de efeito estufa (GEE) (SPOKAS *et al.*, 2006). No biogás, também podem-se encontrar resíduos como hidrocarbonetos aromáticos, compostos clorados e outros. Além disso, é comum a emissão de compostos odoríferos, como H₂S, etanol, ácido acético e mercaptanas (DAVOLI *et al.* 2003; ZOU *et al.* 2003; ROMAIN; DELVA; NICOLAS, 2008), que afetam a qualidade do ar das áreas vizinhas.

De forma semelhante às aplicações de narizes eletrônicos em ETE, nos aterros sanitários estes instrumentos têm sido utilizados para diversos propósitos. Neste sentido, Micone e Guy (2007) usaram um nariz eletrônico baseado em sensores MOS, em conjunto com um olfatômetro, para análises quantitativas de odores de dois aterros sanitários. Romain, Delva e Nicolas (2008), entretanto, utilizaram um nariz eletrônico para monitoramento contínuo de odores. Outro interessante sistema de olfato eletrônico foi o proposto por Capelli, Sironi, Del Rosso *et al.* (2008). Estes pesquisadores distribuíram três narizes eletrônicos nas imediações de um aterro sanitário, realizando análises qualitativas e quantitativas. Gębicki, Dymerski e Namieśnik (2014) também usaram este tipo de instrumento para avaliar amostras de odores, coletadas em três pontos localizados aproximadamente a 2 km de distância da fonte. A aplicação proposta por Sironi *et al.* (2007) abrange análises qualitativas e quantitativas de odores gerados por uma planta de compostagem. Para este estudo, foram classificadas quatro fontes odorantes da planta: biofiltro, lixo orgânico, composto tratado e ar limpo. Giuliani *et al.* (2012) avaliaram odores de uma planta de compostagem e de um aterro. As medições foram realizadas de forma contínua, com um nariz eletrônico portátil baseado em sensores MOS. Um trabalho abrangente foi o proposto por Nicolas *et al.* (2012), que utilizaram uma rede com cinco narizes eletrônicos para análises qualitativas e quantitativas de odores oriundos de uma planta de compostagem. O estudo incluiu o emprego de um olfatômetro e a modelagem da dispersão dos odores.

3. MATERIAIS E MÉTODO

Neste capítulo, apresentam-se os requisitos do protótipo de nariz eletrônico desenvolvido e também são descritos os seus componentes básicos de *hardware* e *software*. Explica-se o procedimento experimental e ajuste do sistema para a realização das medições, além da descrição dos instrumentos utilizados. Ademais, são indicados os cenários de amostragem dos odores dentro da ETE e do aterro sanitário. Por fim, especifica-se as ferramentas usadas nas etapas de pré-processamento e processamento da informação para as análises de odores realizadas e o treinamento do instrumento.

3.1. PROTÓTIPO DE NARIZ ELETRÔNICO DESENVOLVIDO

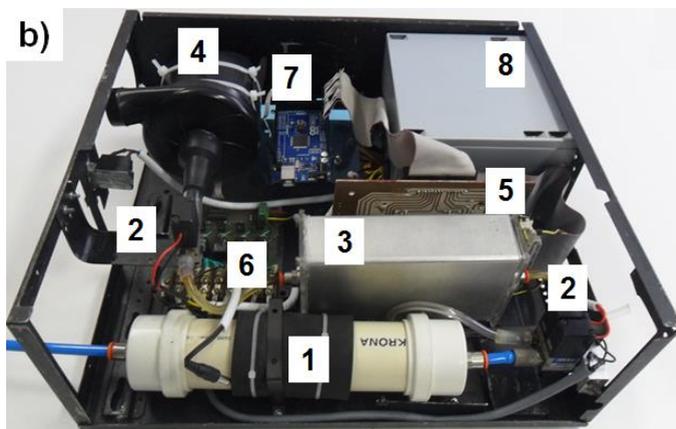
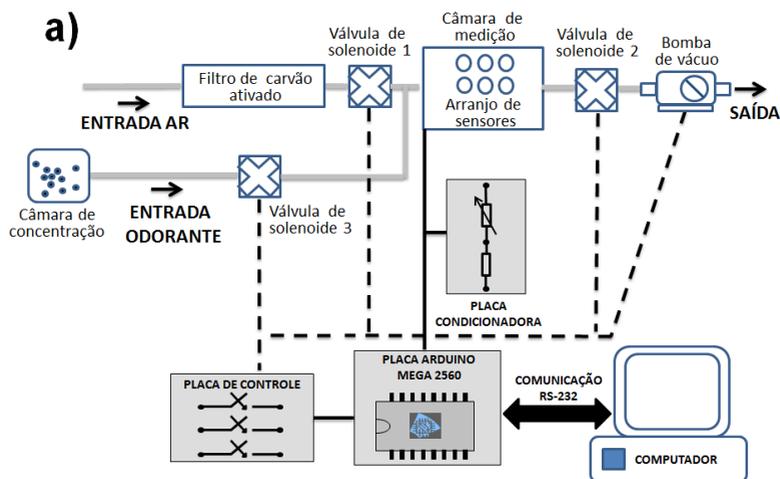
O protótipo de *hardware*, *firmware* e pré-processamento da informação do nariz eletrônico apresentado na atual tese, foi baseado no sistema de medição básico desenvolvido por Valiente (2014). Do mesmo modo foram reutilizadas algumas das funções de pré-processamento desenvolvidas por Campo (2016).

3.1.1. Esquema geral

Na Figura 15a e 15b se apresenta o protótipo do *hardware* do nariz eletrônico desenvolvido com seus principais blocos funcionais, conforme apontado no capítulo anterior.

No nariz eletrônico foi implementada uma linha automática de transporte de fluidos, com os seguintes elementos: filtro de carvão ativado para a obtenção da linha base (branco da medição); três válvulas de solenoide para direcionar a passagem do odorante ou do gás de referência; a câmara de medição; a bomba de vácuo; e tubulações de silicone e teflon. Além disso, dentro da câmara de medição foi colocado o arranjo de sensores de gases não específicos, com cinco sensores MOS. Foram desenvolvidas, especificamente para o atual sistema, a placa de condicionamento eletrônico e a placa de controle.

Figura 15a e 15b – Protótipo de *hardware* do nariz eletrônico desenvolvido: a) Esquema geral; e b) Fotografia do instrumento: 1- Filtro de carvão ativado, 2- Válvulas de solenoide, 3- Câmara de medição, 4- Bomba de vácuo, 5- Placa condicionadora, 6- Placa de controle, 7- Placa Arduino Mega 2560 e 8- Fonte de alimentação de tensão elétrica.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 15a, percebe-se a placa Arduino Mega 2560, que contém um microcontrolador para adquirir, processar e enviar os dados ao computador, além de comandar a placa de controle. No computador são adquiridos, visualizados e armazenados os sinais da placa Arduino,

correspondentes aos perfis elétricos dos sensores. Na Figura 15b apresenta-se uma fotografia com os principais elementos de *hardware* do instrumento proposto.

3.1.2. Filtro de carvão ativado

Um filtro de carvão ativado foi construído, conforme as aplicações projetadas, para limpar o sistema e obter a linha base dos perfis elétricos dos sensores. Para conter o carvão foi utilizado plástico comum (PVC) de tubulações de água. O filtro tem formato cilíndrico, com dimensões aproximadas de 4,2 cm de diâmetro interno na base circular e 24 cm de comprimento. Para permitir a passagem dos gases foram colocadas, nos extremos da estrutura, duas conexões de engate rápido de 6 mm de diâmetro, o que permite a conexão com as tubulações do nariz eletrônico. Na Figura 16, se apresenta uma foto do filtro.

Figura 16 – Fotografia do filtro de carvão ativado construído: a) Vista lateral; e b) Vista frontal.



Fonte: próprio autor.

O filtro foi conectado a uma das entradas do nariz eletrônico para obter o gás de referência a partir do ar ambiente. O carvão ativado foi selecionado como material adsorvente pelas suas propriedades para a remoção de compostos gasosos, além da sua disponibilidade e baixos custos.

3.1.3. Câmara de concentração

Nas medições foram utilizados como câmara de concentração sacos de Nalophan, com capacidade de aproximadamente 60 litros de ar em condições normais laboratoriais. A seleção deste tipo de saco foi baseada principalmente na resistência do material à adsorção de gases e vapores, e também devido a seus baixos custos, quando comparado

com os sacos Tedlar. Os sacos de Nalophan foram empregados para amostragem, transporte e medição dos odores coletados. Com este tipo de saco também é possível preservar os gases e odores durante um tempo relativamente alto.

3.1.4. Válvulas de solenoide e bomba de vácuo

As três válvulas de solenoides usadas na linha de transporte de fluidos do nariz eletrônico são do modelo 030E1 do fabricante Koganei. Estas são eletroválvulas de ação direta, com uma entrada e uma saída. A tensão de alimentação destes dispositivos é de 24 V. Além disso, utilizou-se uma bomba de vácuo para direcionar o fluxo de gases, da marca Fisatom, modelo 820 e tensão de alimentação de 220 V.

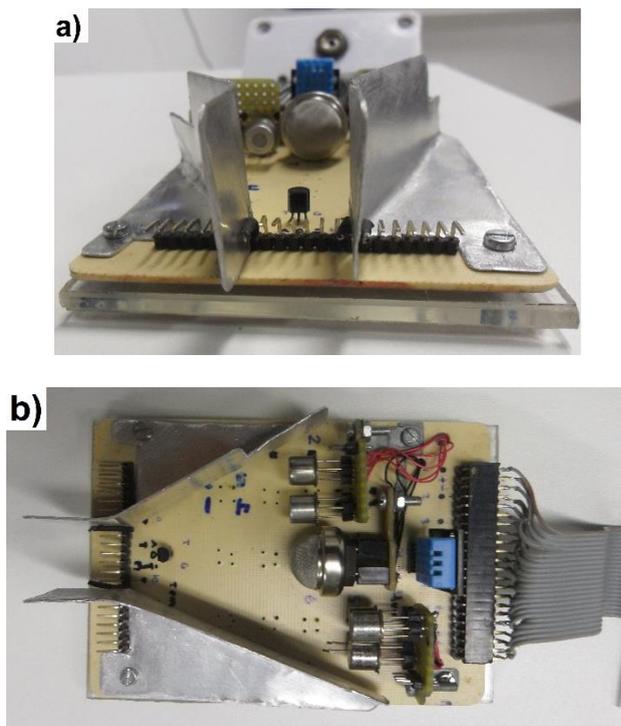
3.1.5. Câmara de medição

No nariz eletrônico foi implementado o método de “*sniff and hold*” (CAVANAUGH, 2002) de modo a compensar a ausência de regime turbulento do fluxo dos gases no interior da câmara de medição. Este método consiste em estabelecer uma sequência na passagem do gás pela câmara. Primeiramente se estabelece um fluxo do gás e depois este é mantido preso dentro da câmara. Posteriormente é explicado em detalhes o processo para obter os perfis elétricos dos sensores.

O material inerte selecionado para a câmara foi aço inox, isso proporciona uma mínima reação com os gases em fluxo. As dimensões da câmara, em centímetros, são: 15,5 x 9 x 6 (comprimento x largura x altura) o que equivale a um volume aproximado de 0,84 L.

Dentro da câmara foram inseridos os sensores, colocados em uma placa de circuito impresso que fornece as conexões elétricas necessárias. Desse modo, cada sensor de gás foi colocado em um canal independente, sendo todos conectados com a placa condicionadora através de um cabo de múltiplas vias. Esta placa foi fixada no interior da câmara, Figura 17a e 17b. Nestas figuras pode-se observar as fotos da placa com os sensores de gases MOS e as correspondentes conexões elétricas com a câmara de medição. É possível notar que a adaptação aplicada com uma placa metálica favorece o contato dos gases com a superfície dos sensores.

Figura 17a e 17b – Fotografia da placa com o arranjo de sensores MOS, as conexões elétricas e a adaptação para a passagem dos gases. Esta placa se coloca dentro da câmara de medição: a) Vista frontal; e b) Vista aérea.



Fonte: próprio autor.

Para o fechamento lateral foram desenhadas duas tampas, cada uma com um conector para as tubulações de entrada e saída do fluxo gasoso. Em uma das tampas, localiza-se o conector elétrico, que fornece a comunicação entre a placa dos sensores e a placa condicionadora. Borrachas e silicone foram usadas para evitar vazamento dos gases entre as tampas e o corpo da câmara.

3.1.6. Arranjo de sensores não específicos

No instrumento proposto, foram usados sensores MOS, devido às vantagens referidas previamente e aos resultados exitosos obtidos nas pesquisas tanto para análises de odores de ETE (NICOLAS *et al.*,

2000; PURENNE; PAGÉ; GUY, 2007; CAPELLI, SIRONI, CÉNTOLA; *et al.*, 2008; ZARRA *et al.*, 2014; GUZ *et al.*, 2015) quanto para aterros sanitários (CAPELLI, SIRONI, DEL ROSSO; *et al.*, 2008; ROMAIN; DELVA; NICOLAS, 2008; NICOLAS *et al.*, 2012; GĘBICKI; DYMERSKI; NAMIEŚNIK, 2014; GIUNGATO *et al.*, 2016).

No Quadro 4 são apresentados os sensores utilizados no nariz eletrônico aqui proposto.

Quadro 4 – Sensibilidade do arranjo de sensores MOS utilizado no nariz eletrônico.

Nome do sensor	Família de compostos
TGS2600	Etanol; Hidrogênio; CO; CH ₄
TGS2602	Tolueno; H ₂ S; Etanol; NH ₃ ; Hidrogênio
TGS2610C	Isso-butano/Propano; CH ₄ ; Etanol
TGS2611C	CH ₄ ; Isso-butano; Etanol
TGS826	NH ₃ ; Etanol; Hidrogênio; Isso-butano

Fonte: Adaptado de Figaro (2004b); Figaro (2004c); Figaro (2005b); Figaro (2005c); Figaro (2006).

A escolha do arranjo de sensores foi baseada nos critérios indicados, ver 2.6 (Arranjo de sensores não seletivos). Primeiramente, foram identificados os potenciais compostos odorantes que predominam nas ETE e nos aterros sanitários. Conforme explicado anteriormente em 2.9.1, nas ETE é comum a emissão de H₂S, NH₃, e em menor medida, compostos como aldeídos, álcoois e cetonas, dentre outros. No caso dos aterros sanitários, além do biogás (CH₄ e CO₂) podem ser emitidos hidrocarbonetos aromáticos, compostos clorados, H₂S, etanol, ácido acético e mercaptanas, dentre outros. No Quadro 4, observa-se que os sensores utilizados são sensíveis aos principais compostos emitidos nos cenários alvo de estudo. Nesta tese, capítulos 4 e 5, foram verificadas as sensibilidades cruzadas na resposta do arranjo de sensores. Ademais, foi confirmada a adequada seleção dos sensores pela resposta satisfatória do instrumento, tanto para análises qualitativas quanto para análises quantitativas. A quantidade de sensores no arranjo, entretanto, fundamenta-se principalmente na disponibilidade orçamentária e na capacidade da placa dos sensores, sem afetar a obtenção de uma apropriada sensibilidade ante os compostos a serem medidos.

Cada sensor do arranjo foi conectado a um canal da placa condicionadora, onde foi implementado um circuito divisor de tensão para cada sensor. Este tipo de condicionador foi selecionado devido às suas vantagens, apresentadas no capítulo anterior. A resistência condicionadora, R_L , no circuito é igual a $10\text{ K}\Omega$, ver Figura 8. Este valor foi selecionado conforme algumas aplicações reportadas para medições que utilizam o sensor TGS826 (LORWONGTRAGOOL; WONGCHOOSUK; KERDCHAROEN, 2010; MAMAT; SAMAD; HANNAN, 2011; SAMADI, 2013) e ao critério de não ultrapassar a potência elétrica máxima permitida nos sensores MOS, de 15 mW , Equação 14.

$$P_{RS} = \frac{(V_C - V_{RL})^2}{R_S} \quad \text{Equação 14}$$

Onde P_{RS} é a potência elétrica dissipada no sensor; V_C a tensão de alimentação igual a 5 V ; V_{RL} a tensão na resistência de carga R_L ; e R_S é a resistência do sensor.

Para verificar a potência máxima, primeiramente foi calculado V_{RL} (Equação 2). Para isso, foi assumido (conforme reporta o fabricante) que a sensibilidade máxima do sensor acontece sob a condição $R_S = R_L$, assim V_{RL} é igual a $2,5\text{ V}$. A partir deste valor e da Equação 14, P_{RS} foi igual a $0,625\text{ mW}$. Portanto, o desenho do circuito condicionador satisfaz o critério de nunca atingir a máxima potência admitida nos sensores MOS.

3.1.7. Placa de controle

A placa de controle foi desenvolvida para governar o estado das três válvulas solenoides e da bomba de vácuo. Esta placa dispõe de quatro entradas digitais, comandadas pelos sinais da placa do Arduino Mega 2560 e da mesma quantidade de saídas, cada uma conectada aos elementos antes citados. Cada um dos quatro canais da placa tem primeiramente um circuito inversor, para isolar o microcontrolador do circuito de potência implementado na placa de controle. O inversor provê a corrente elétrica de base a um transistor BD145, que opera entre corte e saturação, de modo a fornecer a corrente elétrica necessária para os estados *On/Off* de cada relé. Estes dispositivos são os que finalmente acionam as válvulas e a bomba de vácuo (VALIENTE ROMERO, 2014).

3.1.8. Sistema de aquisição de dados

No nariz eletrônico, o sistema de aquisição de dados está baseado em um microcontrolador ATmega2560 e um IV (Instrumento Virtual) desenvolvido no ambiente LabVIEW 2013 (Laboratory Virtual Instrument Electronic Workbench, da National Instruments, EUA) em um computador. Ambos se comunicam pela porta serial RS232 através de um protocolo digital desenvolvido para a aplicação. Este protocolo de comunicação se estabelece transmitindo caracteres pela porta RS232, o que permite uma comunicação bidirecional entre o microcontrolador e o computador.

A finalidade do microcontrolador é adquirir os sinais elétricos correspondentes a cada perfil medido, além de filtrar, codificar e enviar essa informação ao IV no computador. Neste instrumento, o sinal elétrico é apresentado graficamente em tempo real e os dados são armazenados para seu posterior pré-processamento e processamento. Além da aquisição, com o microcontrolador e o IV é controlado o acionamento das válvulas e a bomba de vácuo, por meio da placa de controle.

A seleção da placa Arduino Mega 2560, que contém o microcontrolador ATmega2560, foi baseada em diferentes fatores, tais como: possibilidade de programação com código livre; resolução dos conversores análogo digitais, ADC, (10 bits); quantidade de canais de entrada (16 entradas analógicas e 54 entradas/saídas digitais); capacidade de comunicação pela porta serial RS-232 através um módulo UART (Transmissor-Receptor Assíncrono Universal); capacidade de comunicação USB (Bus Serie Universal); baixos custos (aproximadamente R\$ 70,00); capacidade de memória; e disponibilidade de ferramentas de desenvolvimento de *software* gratuitas (VALIENTE ROMERO, 2014).

Dos 16 canais analógicos de entrada, foram utilizados cinco, um para cada sensor de gás. Das saídas digitais foram empregadas quatro, três para as válvulas de solenoide, e uma para a bomba de vácuo (VALIENTE ROMERO, 2014).

A resolução na conversão de cada conversor análogo digital (ADC) é igual a 4,88 mV/bit, pois estes dispositivos são de 10 bits e o intervalo de medição é 5 V (entre 0 e 5 V). Este valor da resolução é suficiente para a aplicação, devido a que amplitude útil dos sinais adquiridos com o nariz eletrônico varia em uma faixa pelo menos 10 vezes maior. O tempo de amostragem dos ADC para cada canal foi de

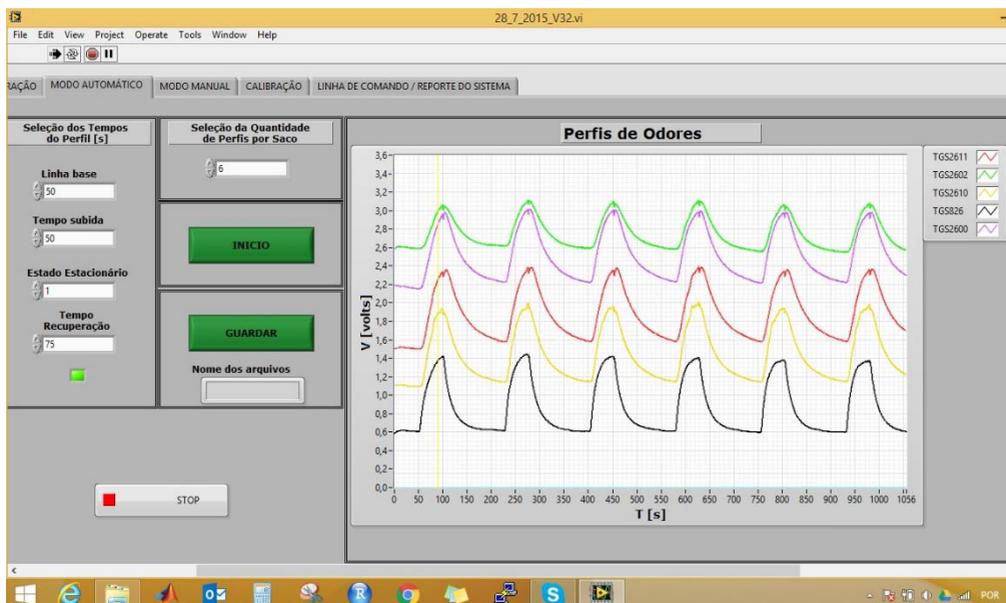
200 ms, o que equivale a adquirir 5 amostras/segundo (VALIENTE ROMERO, 2014).

O protocolo de comunicação entre o microcontrolador e o computador, próprio do sistema, foi configurado para operar com caracteres ASCII (Código Estadunidense *Standard* para o Intercâmbio de Informação) a 9600 baudios (bits/segundos), enviando oito bits de dados, um bit de parada e não paridade (VALIENTE ROMERO, 2014).

No nariz eletrônico foi utilizado um IV devido as vantagens que têm este tipo de instrumento com respeito aos equipamentos tradicionais de laboratório que realizam funções específicas. Os IV possuem alta flexibilidade, pois as tarefas são definidas pelo próprio usuário, conforme à aplicação desejada. Isso não acontece com os instrumentos clássicos de medição, onde as funções do equipamento são estabelecidas pelo fabricante. Outra característica atrativa dos IV é que seu funcionamento está baseado no *software* e não no *hardware*. Isto influencia nos baixos custos de manutenção e permite acrescentar novas funções e tarefas ao instrumento, além de facilitar aprimoramentos através de novas tecnologias da informática e as comunicações (JOHNSON, 1994).

Na Figura 18, apresenta-se um exemplo do painel frontal do IV desenvolvido para o atual nariz eletrônico. A foto foi capturada durante a medição de uma amostra gasosa proveniente de uma ETE, coletada na saída de um biofiltro (Campanha 2 do Experimento I, explicado posteriormente). Na Figura 18 foi representado um gráfico de tensão elétrica no tempo, onde são visualizados os diferentes perfis medidos com o instrumento. Estes sinais foram replicados seis vezes para cada sensor conectado ao sistema de aquisição (Quadro 4). Observa-se que todos os sensores reagem com alta amplitude ao composto gasoso de entrada. No IV também foram implementados três botões, que permitem ao usuário executar os comandos correspondentes: “Início”, para começar o processo de medição; “Guardar”, para armazenar os dados de cada perfil elétrico no computador; e “Stop” que finaliza a medição.

Figura 18 – Painel frontal do IV desenvolvido em LabVIEW 2013.
Exemplo de uma medição com uma amostra de uma ETE.



Fonte: próprio autor.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na atual tese de doutorado, foram desenvolvidos dois experimentos, chamados Experimento I e Experimento II, cada um com suas respectivas características de amostragem e análises dos compostos gasosos. O Experimento 1 foi baseado nas medições de amostras oriundas de uma ETE (resultados no Capítulo 4). No Experimento 2, a fonte de odores foi um aterro sanitário (resultados no Capítulo 5).

Os experimentos foram realizados em três etapas: amostragem do odor, medição e processamento da informação. Na primeira etapa as amostras foram coletadas em sacos de amostragem e na sequência transportadas para o laboratório. Seguidamente (etapa de medição), cada amostra foi medida pelo nariz eletrônico e por um júri olfatométrico em conjunto com um olfatômetro de diluição dinâmica. O tempo entre as etapas de amostragem e medição foi menor do que 15 h, atendendo a norma de olfatométrica da União Europeia, EN

13725:2003 (CEN, 2003), que estabelece um limite máximo de 30 h. Finalmente, os dados adquiridos na etapa de medição foram processados para obter a resposta do instrumento.

Nesta pesquisa, basicamente foram utilizados dois instrumentos ou técnicas de medição, descritos na continuação:

- **O nariz eletrônico desenvolvido**, que é o instrumento de medição essencial da pesquisa. Concomitantemente à execução do projeto de tese, foram realizados os devidos aprimoramentos ao *hardware* e *software* do instrumento;

- **O olfatômetro de diluição dinâmica Odile 3500 (Odotech, Canadá) em conjunto com um júri olfatométrico previamente certificado.**

Através desta técnica foi calibrado quantitativamente o nariz eletrônico, em termos de concentração odorante, em unidades de odor europeia por metro cúbico ($UO_E \text{ m}^{-3}$).

O olfatômetro é um equipamento composto por um sistema de ar limpo; uma unidade de pressurização; unidade de diluição; mesa olfatométrica com seis baias (ou boxes); e *software* de operação em um computador. As diluições são realizadas de maneira decrescente e logarítmica. O *software* faz a análise contínua dos resultados, trabalhando com a média logarítmica de cada um dos jurados e depois com a média dos 6 jurados. Cada baia é provida de um painel para votação e três saídas de ar, das quais apenas por uma sai a mistura do odorante com ar limpo. As outras duas saídas recebem somente ar limpo. A amostra diluída é apresentada de maneira aleatória aos jurados, e ocorre em diversas ordens de diluição.

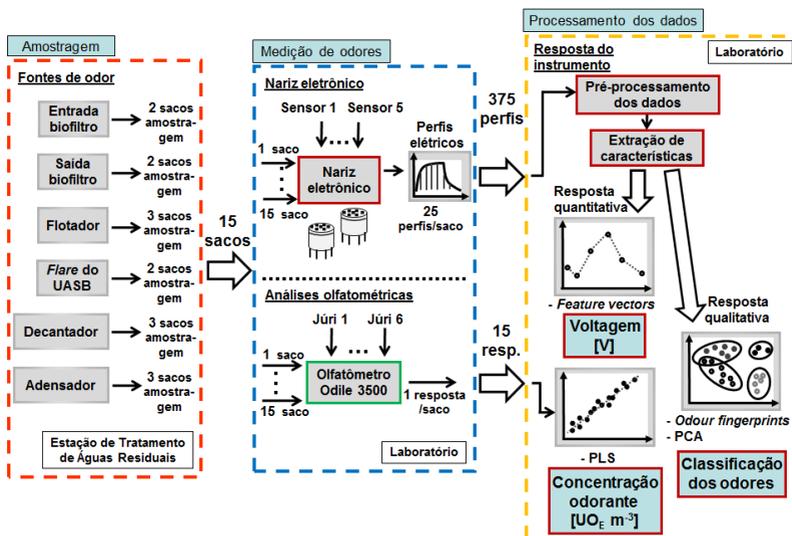
Os resultados do Limite de Percepção de Odor são apresentados conforme a norma EN 13725:2003 (CEN, 2003). Esta é baseada na estimativa dos limites de percepção individuais de cada jurado e calcula a média geométrica dos limites pessoais estimados (EZ50p) para estimar o valor do limite de percepção do júri (EZ50). As amostras são analisadas em 3 etapas consecutivas (3 rounds) e estas são posteriormente integradas para a determinação dos seus limites de percepção olfativo. Os limites de percepção individuais passam então por um teste lógico, onde as respostas muito distantes da média geométrica são descartadas e a média é recalculada, em etapas sucessivas, até que o teste lógico seja atendido. A norma americana faz o cálculo de forma similar, mas sem a realização deste teste lógico. No resultado da análise, a unidade de $UO_E \text{ m}^{-3}$ significa que a concentração da amostra representa o número de vezes que esta deve ser diluída para

que seja atingido o seu limite de percepção (quando existem apenas 50% de probabilidade que este odor seja percebido por um júri de especialistas).

3.3. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO I: ANÁLISES DE ODORES DE UMA ETE

O procedimento experimental para as análises com o nariz eletrônico das amostras da ETE é representado no fluxograma da Figura 19. A partir das seis fontes de odores da planta foram coletados 15 sacos com amostras de odor, dois por cada fonte, mais outros três da campanha preliminar de teste. Posteriormente, foram medidos 375 perfis elétricos com o nariz eletrônico (25 pulsos por amostra de odor). Estes sinais foram obtidos a partir de 15 sacos, 5 sensores e 5 replicados. Por fim, na etapa de processamento dos dados, é obtida a resposta com o nariz eletrônico.

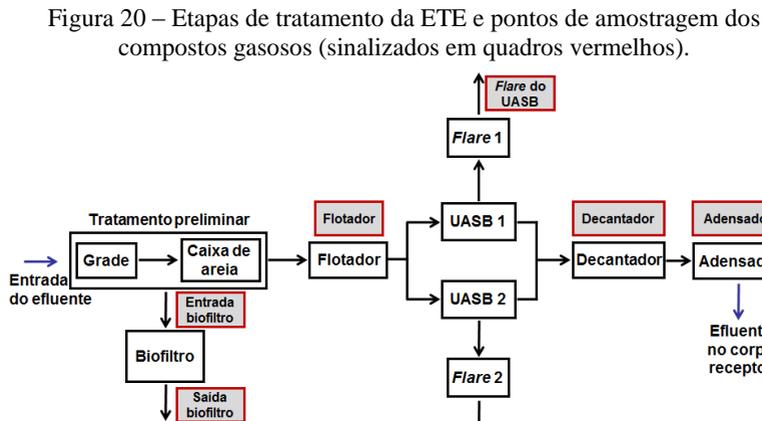
Figura 19 – Fluxograma do procedimento experimental das análises de odor com o nariz eletrônico para amostras oriundas de uma ETE.



Fonte: próprio autor.

3.3.1. Amostragem de odores de uma ETE

A amostragem de odores para este experimento da pesquisa foi realizada em uma ETE do município de Criciúma, na região sul do estado de Santa Catarina. Esta etapa foi desenvolvida pela empresa Aire Engenharia e Consultoria (AIRE, 2018). Na Figura 20, apresenta-se um diagrama em blocos com as etapas de tratamento da planta.



Fonte: próprio autor.

O sistema de tratamento de efluentes da ETE é composto por um tratamento preliminar com uma grade e uma caixa de areia, um flotador, dois reatores UASB conectados em paralelo, um decantador e um adensador. Esta planta também conta com tratamento de gases, neste caso, um biofiltro e um *flare* colocado na saída de cada reator UASB.

Primeiramente, foram identificadas as potenciais fontes emissoras de odores da planta: Entrada do Biofiltro (EntradaBiofiltro), Saída do Biofiltro (SaídaBiofiltro), Flotador, Flare, Decantador e Adensador. Estas foram representadas em quadros vermelhos na Figura 20. A amostragem dos gases foi realizada conforme o tipo de fonte emissora, sendo consideradas fontes pontuais a EntradaBiofiltro, SaídaBiofiltro e Flare, enquanto as fontes tipo área foram o Flotador, Decantador e Adensador. No primeiro caso, foi usada amostragem direta e para as fontes área foi empregado o método da câmara de fluxo.

Previamente às medições, foi realizada uma campanha preliminar de teste, no dia 27/10/2016. Nessa data, somente foram

utilizados três sacos de amostragem, coletando os gases nas fontes área (Flotador, Decantador e Adensador).

Com o intuito de obter uma caracterização abrangente dos odores, foram desenvolvidas duas campanhas de medição sob condições de operação diferentes dentro da ETE. Estas foram efetivadas nos dias 31/10/2016 (Campanha 1) e 10/11/2016 (Campanha 2). A Campanha 1 foi realizada em uma segunda-feira, que de acordo com os operadores da planta é um dia crítico devido ao hábito da população de lavar roupas e carros durante o final de semana. De fato, nessa amostragem foi observada muita espuma na superfície dos efluentes. Neste sentido, conhece-se que os detergentes domésticos (sulfonatos) influenciam no conteúdo de compostos como o enxofre nos efluentes das ETE (GOSTELow; PARSONS; STUETZ, 2001). A Campanha 2, entretanto, ocorreu em uma quinta-feira, que é considerado um dia normal de operação. Em cada campanha foi coletado um saco de amostragem em cada uma das seis fontes de odor previamente selecionadas.

No processo de amostragem dos gases foram usados vários equipamentos, materiais e instrumentos. Para conduzir os compostos gasosos desde a fonte até o saco foram empregadas bombas de vácuo modelo MOA (Gast Manufacturing, EUA). Estas possuem o interior metálico, não usam óleo e foram limpas antes de cada amostragem. Além disso, foram utilizados tubos de poliuretano e silicone que são inertes aos odores. Nos sacos de amostragens foram acopladas válvulas de vidro ou de teflon. Conforme apontado anteriormente, como sacos de amostragem foram usados sacos de Nalophan, com capacidade aproximada de 60 L. Somado a isto, nas três fontes área foi aplicado o método da câmara de fluxo. Este dispositivo foi concebido de acordo a norma EPA (KLENBUSCH, 1986). Também foram usados dois medidores de vazão, modelo VFA-24 (Dwyer Visi-Float, EUA), dois termopares (tipo K) e um sistema de adsorção de odores (filtro de carvão ativado para a obtenção do ar limpo).

3.3.2. Medição e pré-processamento da informação

Posterior à amostragem e transporte das amostras de odores, foram realizadas as medições no LCQAr. Conforme apontado anteriormente, cada amostra foi medida com o nariz eletrônico e na sequência, com o olfatômetro Odile 3500 em conjunto com o júri olfatométrico.

Para as medições com o nariz eletrônico, os tempos do perfil elétrico foram determinados experimentalmente: 50 s (linha base), 50 s (transitório de subida), 1 s (estado estacionário), e 75 s (transitório de descida). Estes sinais se correspondem com os valores de tensão elétrica V_{RL} , Equação 2, adquiridos na saída do circuito divisor de tensão, conectado aos sensores. Durante as medições, com cada saco foram obtidos 5 replicados (perfis por cada sensor), o que possibilita maior confiabilidade e consistência dos dados adquiridos. O número de replicados, ou repetições, deve ser suficiente para fornecer uma apropriada quantidade de dados de entrada. Ao mesmo tempo, não devem ser realizadas muitas repetições porque pode-se retardar o tempo das medições e consumir um volume apreciável das amostras, necessário para o olfátômetro (CAPELLI, SIRONI, CÉNTOLA; *et al.*, 2008).

No Quadro 5 apresentam-se a quantidade de dados tratados e os métodos utilizados na etapa de pré-processamento da informação pelo nariz eletrônico. Salienta-se que nesta etapa, foram reutilizadas algumas funções desenvolvidas previamente por Campo (2016), em Matlab (2013a) (MathWorks, EUA).

A partir dos 15 sacos de odor coletados na ETE foram adquiridos/obtidos no laboratório 375 perfis elétricos com o nariz eletrônico (15 sacos x 5 sensores x 5 replicados). A fase do pré-processamento foi desenvolvida conforme a seguinte sequência de etapas, explicada no capítulo anterior: filtragem dos perfis elétricos adquiridos na forma de tensão elétrica no tempo (V_{RL}); tratamento da linha base; normalização dos perfis elétricos; extração e seleção de características; e normalização. Para esta etapa de pré-processamento da informação, uma aplicação específica foi desenvolvida através de um código de *software*, implementado em Matlab (2013a) (MathWorks, EUA).

Para a filtragem foi utilizado o alisamento (filtragem) pela média móvel, o que permite diminuir o ruído dos sinais adquiridos. Neste caso, foram utilizados 100 pontos digitais em cada janela de tempo, parâmetro M da Equação 3. Este método foi selecionado devido a sua eficiência para sinais de baixas frequências, como é o caso do atual sistema de aquisição de dados do nariz eletrônico desenvolvido (frequência de amostragem de cada canal ADC igual a 5 Hz). No tratamento da linha base, foi usado o método diferencial, Equação 4, afim de eliminar os erros aditivos. Depois, ainda foi eliminado o erro multiplicativo, restando de cada perfil a inclinação entre a linha base e o transitório de descida. Para a normalização dos perfis elétricos foi

utilizada a norma Euclidiana (Equação 8 e 9). Frisando que este tratamento não foi aplicado para o parâmetro V_{MAX} , selecionado na etapa posterior, devido a que seus correspondentes vetores normalizados possuem informação relevante na amplitude. Na extração e seleção de características, os parâmetros utilizados dos perfis elétricos foram: valor máximo do perfil (V_{MAX}) e Inclinação do transitório de subida. Posteriormente, cada característica do perfil foi normalizada através do auto-escalonamento, Equação 10. Por fim, foram devidamente tratados e disponibilizados para a seguinte etapa de processamento da informação 375 valores de V_{MAX} e 375 valores da Inclinação do transitório de subida.

Quadro 5 – Tratamento dos dados nas etapas de medição e pré-processamento da informação pelo nariz eletrônico.

Etapa da análise	Nariz eletrônico		
Medição	Campanha preliminar de teste	75 perfis elétricos (3 amostras x 5 sensores x 5 replicados)	
	Campanha 1 + Campanha 2	300 perfis elétricos (12 amostras x 5 sensores x 5 replicados)	
Pré-processamento	Filtragem	Filtragem pela média móvel	
	Tratamento da linha base	Método diferencial	
		Erro multiplicativo	
	Normalização dos perfis	-	Norma Euclidiana
	Extração e seleção de características	Valor máximo do perfil (V_{max})	Inclinação do transitório de subida do perfil
Normalização das características	Auto-escalonamento	Auto-escalonamento	
Saída de dados do pré-processamento	Campanha preliminar de teste	75 valores (V_{max})	
		75 valores (Inclinação do transitório de subida)	
	Campanha 1 + Campanha 2	300 valores (V_{max})	
		300 valores (Inclinação do transitório de subida)	

Fonte: próprio autor.

3.3.3. Processamento da informação

Na etapa final de processamento da informação foram realizadas análises qualitativas e quantitativas dos odores alvo de estudo. No primeiro caso, foi realizada uma representação qualitativa de padrões de odores em gráficos polares (*odour fingerprints*); e também foi implementada uma classificação com PCA. Para as análises quantitativas, entretanto, foram utilizados vetores (*feature vectors*) calculados a partir de V_{RL} ; e uma regressão com PLS. Esta etapa de processamento e os gráficos de “Resultados e discussão” (Capítulo 4) foram implementados através de um código de *software* desenvolvido em Matlab (2013a) (MathWorks, EUA). A exceção foram os gráficos de *odour fingerprints*, que devido a requerimentos das funções foi utilizada uma versão posterior de Matlab, (2017a) (MathWorks, EUA).

- ***Odour fingerprints* - desenvolvida com o nariz eletrônico:** Uma representação qualitativa dos odores foi realizada por meio de dois gráficos polares, um para cada campanha de amostragem. Através desta informação, foi possível identificar alguns padrões de odores conforme a origem das amostras dentro da ETE.

Como dados de entrada aos gráficos polares foram usados os máximos dos perfis elétricos, V_{MAX} . Para a Campanha 1, representaram-se seis formas (*shapes*), correspondentes aos seis sacos de amostragem. Dessa maneira, cada *shape*, calculado a partir da média dos cinco replicados por sensor, foi associado a uma fonte de odor da ETE. De forma semelhante foram representados os dados da Campanha 2.

- **Classificação de odores através de Análises de Componentes Principais (PCA) - desenvolvida com o nariz eletrônico:** Uma análise qualitativa com PCA foi realizada para discriminar os dados obtidos a partir das seis fontes de odores da ETE. Para esta aplicação, como parâmetro de entrada à PCA foi usada a característica V_{MAX} (com normalização de auto-escalonamento sobre os vetores linhas). Nesta análise, do total das 375 observações de V_{MAX} foram utilizadas 300, as correspondentes às amostragens das campanha 1 e 2. Desse modo, nos dois gráficos PCA desenvolvidos, um para cada campanha, foram representados 5 pontos (5 replicados) por cada saco de amostragem.

- ***Features vectors* - desenvolvido com o nariz eletrônico:** Uma tendência quantitativa na resposta dos sensores através das etapas de

tratamento da ETE foi associada com a concentração dos compostos gasosos emitidos. Para esta finalidade, dois vetores (*features vectors*), chamados V1 e V2 foram calculados a partir da característica V_{MAX} dos perfis elétricos. Ambos vetores foram definidos com seis elementos cada um, representando cada etapa de tratamento da ETE. O V1 foi um vetor de médias, com cada elemento calculado a partir da média de V_{MAX} de todos os sensores, em cada etapa de tratamento. O V2, entretanto, também foi um vetor de médias, mas calculado a partir das médias de V_{MAX} dos três sensores com maior resposta, também para cada etapa de tratamento. Desse modo, para cada campanha de amostragem foram calculados os vetores V1 e V2. Através deste procedimento foi possível representar, de forma simples, a emissão da mistura gasosa devido à não seletividade dos sensores MOS. Além disso, a partir dos vetores V1 e V2 foram obtidas relações entre as emissões gasosas nos diferentes cenários de amostragens da planta.

- Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) - desenvolvida com o nariz eletrônico e o olfatômetro em conjunto com o júri olfatométrico:

Uma regressão com PLS foi utilizada para correlacionar os dados do nariz eletrônico com a resposta olfatométrica. Assume-se como variáveis dependentes Y do modelo (variáveis latentes de Y) os diferentes valores de concentração odorante obtidos com o olfatômetro. Conforme citado anteriormente, através desta técnica é obtido um valor de concentração odorante, em $UO_E \text{ m}^{-3}$, para cada saco de amostragem. Para as variáveis independentes X (variáveis latentes de X), foram as características dos perfis elétricos, selecionadas na etapa de pré-processamento no nariz eletrônico. Neste caso, foi utilizado o V_{MAX} (com normalização de auto-escalamento sobre os vetores colunas) e a Inclinação do transitório de subida (com normalização euclidiana e normalização de auto-escalamento sobre os vetores colunas).

No Quadro 6, apresenta-se a configuração das variáveis X de entrada ao modelo PLS. Salienta-se que foi calculada a média das variáveis a partir dos replicados de cada saco de amostragem. Desse modo, foram obtidas 75 observações de V_{MAX} e também 75 observações da Inclinação do transitório de subida. Finalmente, a matriz da dados de entrada X foi configurada em uma matriz de 15×10 elementos. Nas linhas estão contidas as 15 observações realizadas, ou seja os resultados obtidos a partir dos 15 sacos de amostragem. Enquanto nas colunas da matriz foram incluídos, ordenadamente, os 5 valores de V_{MAX} e os 5 valores da Inclinação do transitório de subida para cada sensor (foram utilizados 5 sensores, Quadro 4). As variáveis dependentes Y da

regressão foram organizadas em uma matriz de 15x1 elementos, sendo que cada linha representou o correspondente valor de concentração odorante em $UO_E \text{ m}^{-3}$.

Quadro 6 – Variável independente X, utilizada como entrada ao modelo de regressão PLS.

Configuração das variáveis X	Variável independente X	
Saída de dados do pré-processamento	Vmax	375 observações (75 valores por cada sensor)
	Inclinação do transitório de subida	375 observações (75 valores por cada sensor)
Média dos replicados para cada saco de amostragem	Vmax	75 observações (15 valores por cada sensor)
	Inclinação do transitório de subida	75 observações (15 valores por cada sensor)
Matriz de entrada ao modelo PLS	Vmax & Inclinação do transitório de subida	15x10 (observações x variáveis)

Fonte: próprio autor.

Assim, neste processo de calibração (treinamento) do instrumento através da aplicação de PLS é obtida a matriz de coeficientes de regressão β (Equação 11).

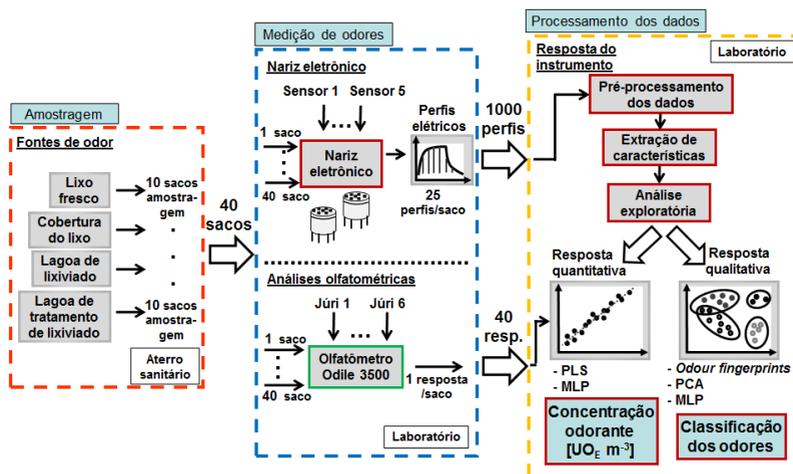
Para avaliar os resultados do modelo de regressão PLS foram utilizados o coeficiente de determinação ajustado (R_{adj}), a inclinação (m) e a intercepta (b) com o eixo Y da linha de ajuste do modelo. Também foi usada a Raiz Quadrada dos Erros Quadráticos Médios (RMSE).

3.4. DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO II: ANÁLISES DE ODORES DE UM ATERRO SANITÁRIO

Na Figura 21, apresenta-se o fluxograma do procedimento experimental que envolve as análises com o nariz eletrônico. Observa-se cada uma das três etapas (amostragem, medição e processamento) e o fluxo de informação desde a entrada até a saída dos dados. No aterro sanitário, foram coletados 40 sacos com amostras odorantes, 10 para

cada tipo de fonte. Posteriormente, na etapa de medição, foram medidos 1000 perfis elétricos com o nariz eletrônico (25 pulsos por amostra odorante). Estes sinais foram obtidos a partir de 40 sacos amostrais, 5 sensores e 5 replicados. Finalmente, através da etapa de processamento, foi implementada a resposta do nariz eletrônico, que permite caracterizar os odores alvo de estudo.

Figura 21 – Fluxograma do procedimento experimental das análises de odor com o nariz eletrônico para amostras oriundas de um aterro sanitário.

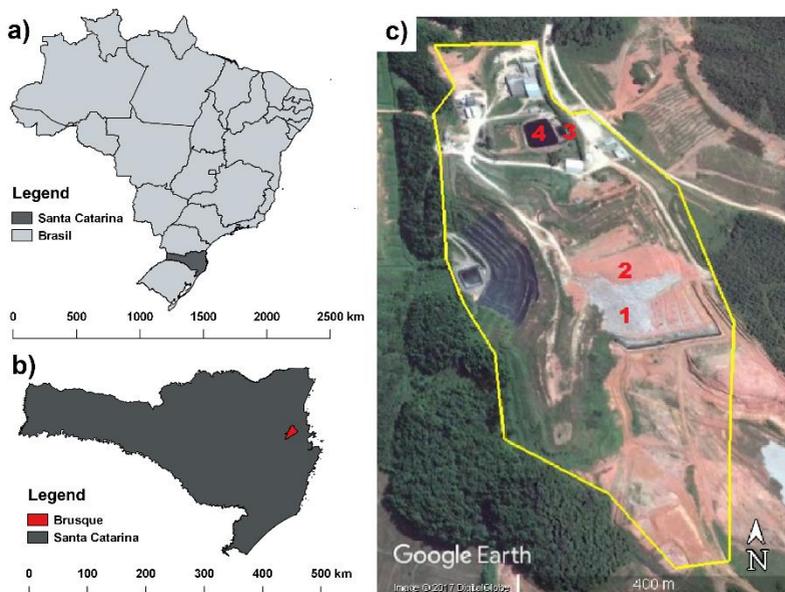


Fonte: próprio autor.

3.4.1. Amostragem de odorantes de um aterro sanitário

A etapa de amostragem para o Experimento II foi realizada em um aterro sanitário no município de Brusque, em Santa Catarina. Sua localização é representada na Figura 22. Este aterro cobre uma área de aproximadamente 0,31 km² (Figura 24c) e a comunidade mais próxima se encontra a 2 km de distância. Neste aterro sanitário são recebidos e processados aproximadamente 10⁶ kg de resíduos sólidos urbanos diariamente, provenientes de 20 municípios da região.

Figura 22a, 22b e 22c – Local da amostragem dos odorantes: a) Mapa do Brasil e do estado de Santa Catarina; b) Mapa do estado de Santa Catarina e do município de Brusque; e c) Vista aérea do aterro sanitário onde as amostras odorantes foram coletadas. A linha amarela delimita a área do aterro. Os números em vermelho indicam os quatro pontos de amostragem: 1- Lixo fresco, 2- Cobertura do lixo, 3- Lagoa de lixiviado e 4- Lagoa de tratamento de lixiviado.



Fonte: próprio autor.

Os pontos de amostragem foram indicados com números vermelhos na Figura 22c. Assim, percebe-se a localização do Lixo fresco (1)(LixoFresco), Cobertura do lixo (2)(CoberturaLixo), e as superfícies líquidas da Lagoa de lixiviado (3)(LagoaLixiviado) e Lagoa de tratamento de lixiviado (4)(LagoaTratLixiviado). Estes pontos foram identificados como potencialmente emissores de odores dentro do aterro e considerados como fontes área. Por esse motivo, foi usado o método da câmara de fluxo para coletar os compostos gasosos emitidos. Na Figura 23 apresentam-se quatro fotografias da câmara de fluxo em cada fonte de odor durante a etapa de amostragem da atual pesquisa.

Figura 23a, 23b, 23c e 23d – Fotografias da amostragem dos odorantes usando o método da câmara de fluxo para a coleta dos compostos gasosos emitidos no aterro sanitário: a) Lixo fresco; b) Cobertura do lixo; c) Lagoa de lixiviado; e d) Lagoa de tratamento de lixiviado.



Fonte: próprio autor.

No aterro estudado, os resíduos sólidos têm origem doméstico e industrial (Figura 23a), e a cobertura do lixo é principalmente composta por argila (Figura 23b). Os pontos de coleta dos gases na cobertura dos RSU foram selecionados para lixo com menos de um mês de despejado. No que tange ao sistema de tratamento de lixiviado, os pontos de amostragem representam odores oriundos de: a lagoa de equalização (LagoaLixiviado, Figura 23c), e do tratamento aeróbio (LagoaTratLixiviado, Figura 23d), conectado na sequência da primeira lagoa.

Neste Experimento II foram realizadas sete campanhas de amostragem, o que permite caracterizar de forma mais abrangente os compostos sob análise. Com o intuito de evitar a influência das variações sazonais nas análises dos odores, as atividades foram realizadas na primavera, entre os dias 8/11/2016 e 16/12/2016. Nesse período, foram coletados 10 sacos de amostragem para cada uma das

quatro fontes de odor dentro do aterro, totalizando 40 sacos. Visando ter um registro ordenado das amostras, cada saco foi identificado conforme: ordem na amostragem-número de campanha-tipo de fonte de odor. Por exemplo, a primeira amostra foi etiquetada como A1-C1-LF (Amostra 1, Campanha 1, LixoFresco). A siglas adotadas para o resto das fontes foi o seguinte: CoberturaLixo-CL, LagoaLixiviado-LL e LagoaTratLixiviado-LTL.

Durante a amostragem dos compostos gasosos foram usados vários dos equipamentos, materiais e instrumentos utilizados no Experimento I: bombas de vácuo modelo MOA (Gast Manufacturing, EUA); tubos de poliuretano e silicone; válvulas de teflon acopladas aos sacos de amostragem de Nalophan; uma câmara de fluxo; dois medidores de vazão, modelo OM-0440P (OMEL Bombas e Compressores, Brasil); e um sistema de adsorção de odorantes (filtro de carvão ativado para a obtenção do ar limpo).

3.4.2. Medição e pré-processamento da informação

Semelhante ao Experimento I, as medições das amostras odorantes foram realizadas no LCQAr. No nariz eletrônico, os tempos do perfil elétrico foram iguais aos do Experimento I: 50 s (linha base), 50 s (transitório de subida), 1 s (estado estacionário), e 75 s (transitório de descida). Também foi mantida a quantidade de 5 replicados dos perfis elétricos para cada sensor, para cada saco de amostragem.

No Quadro 7 apresentam-se a quantidade de dados tratados e os métodos utilizados na etapa de pré-processamento da informação pelo nariz eletrônico. Nesta etapa também foram reutilizadas funções desenvolvidas previamente por Campo (2016), em Matlab (2013a) (MathWorks, EUA). A partir dos 40 sacos odorantes coletados no aterro sanitário foram adquiridos/obtidos no laboratório 1000 perfis elétricos com o nariz eletrônico (40 sacos x 5 sensores x 5 replicados). A fase do pré-processamento de dados foi desenvolvida semelhante ao Experimento I. Neste caso, o código de *software* também foi desenvolvido em Matlab (2013a) (MathWorks, EUA). Somente são diferentes a quantidade de dados de entrada e as características selecionadas dos perfis elétricos.

Quadro 7 – Tratamento dos dados nas etapas de medição e pré-processamento da informação pelo nariz eletrônico.

Etapa da análise	Nariz eletrônico			
Medição	7 Campanhas	1000 perfis elétricos (40 amostras x 5 sensores x 5 replicados)		
Pré-processamento	Filtragem	Filtragem pela média móvel		
	Tratamento da linha base	Método diferencial		
		Erro multiplicativo		
	Normalização dos perfis	-	Norma Euclidiana	Norma Euclidiana
	Extração e seleção de características	Valor máximo do perfil (V _{max})	Inclinação do transitório de subida	Tempo da subida
Normalização das características	Auto-escalamento	Auto-escalamento	Auto-escalamento	
Saída de dados do pré-processamento	7 Campanhas	1000 valores (de cada característica)		

Fonte: próprio autor.

3.4.3. Processamento da informação

Nesta última etapa do processamento de dados, foi obtida a resposta do instrumento. Para as análises qualitativas dos odores foi utilizada, *odour fingerprints*, PCA e uma rede neural artificial MLP. Para as respostas quantitativas foram utilizadas duas regressões, uma com PLS e outra através de uma rede MLP. Semelhante ao Experimento I, a etapa de processamento e os gráficos de “Resultados e discussão” (Capítulo 5) foram implementados através de um código de *software* desenvolvido em Matlab (2013a) (MathWorks, EUA). O gráfico de *odour fingerprints* foi implementado em Matlab (2017a) (MathWorks, EUA).

- ***Odour fingerprints* - desenvolvida com o nariz eletrônico:** Através de um gráfico polar foram identificados visualmente padrões de odores conforme a origem das amostras. Nesse gráfico, foram usados como dados de entrada os máximos dos perfis elétricos, V_{MAX}. Assim, representaram-se quatro *shapes*, correspondentes a cada fonte odorante do aterro. Cada *shape*, entretanto, foi calculado como a média de V_{MAX} a partir de 10 sacos de amostragem e cinco replicados por sensor.

- **Classificação de odores através de Análises de Componentes Principais (PCA) - desenvolvida com o nariz eletrônico:** Três análises qualitativas com PCA foram realizadas para discriminar grupos de dados conforme as fontes de odores do aterro sanitário. Em cada análise, foi usada uma característica do perfil elétrico como parâmetro de entrada à PCA: V_{MAX} , Inclinação do transitório de subida e o Tempo da subida. Este procedimento permite explorar mais a resposta dos perfis elétricos e também relacionar a influência da seleção das características dos perfis nos resultados das PCA. No total, geraram-se três gráficos PCA, cada um com 200 observações (40 sacos de amostragem, 5 replicados).

- **Classificação de odores com *Perceptron* Multicamadas (MLP) - desenvolvida com o nariz eletrônico e o olfátometro em conjunto com o júri olfatométrico:** Uma ANN com uma abordagem supervisionada dos dados foi implementada para identificar as fontes de odores do aterro sanitário. A topologia da rede foi direta ou *Perceptron* Multicamadas (MLP), e o processo de aprendizado foi *Backpropagation*. Para determinar os parâmetros da rede foram testadas várias configurações, avaliando o desempenho principalmente pelo resultado da matriz de confusão. No Quadro 8, são apresentados os parâmetros selecionados, que forneceram os resultados mais apropriados da rede.

Percebe-se que os melhores resultados do MLP foram a partir de uma arquitetura com 5 neurônios de entrada, duas camadas ocultas de 35 neurônios cada uma, e uma camada de saída com 4 neurônios; com erro 0,01; e a quantidade de épocas configuradas foi 1000. Para o processo de aprendizado, entretanto, foi selecionado o método Levenberg-Marquardt, implementado através do comando “trainlm”. Este é um método de otimização e aceleração da convergência do *Backpropagation*, sendo mais rápido que a técnica convencional do gradiente descendente.

As funções de ativação foram determinadas empiricamente: tangente hiperbólica (“tansig”) na primeira camada oculta, com amplitude desde -1 até 1; sigmoide (“logsig”) na segunda camada oculta, definida entre 0 e 1; e uma função linear (“purelin”) na camada de saída da rede.

Na implementação da ANN, as variáveis independentes X do modelo foram os valores das características V_{MAX} dos perfis elétricos. O total das 1000 observações de V_{MAX} (40 sacos de amostragem, 5 sensores, 5 replicados) foram organizados em uma matriz de 5×200 elementos. Nas linhas estão contidas os valores de V_{MAX} para cada um dos 5 sensores.

Nas colunas da matriz foram incluídas as 40 observações realizadas e os 5 replicados por cada sensor. As variáveis de saída (*targets*) *Y* do modelo supervisionado foram organizadas em uma matriz de 4x200 elementos. Nas linhas estão representadas as respostas para cada fonte de odor, e nas colunas as 40 observações e os 5 replicados.

Quadro 8 – Parâmetros da rede neural artificial MLP para as análises qualitativas dos odores.

Quantidade de neurônios	Camada entrada: 5 Camada oculta 1: 35 Camada oculta 2: 35 Camada de saída: 4
Funções de ativação	Camada oculta 1: "tansig" Camada oculta 2: "logsig" Camada saída: "purelin"
Erro	0,01
Épocas	1000
Tipo taxa aprendizado	"trainlm"
Característica do perfil elétrico usada no modelo	Valor máximo do perfil (Vmax)
Matriz de entrada de dados X	5 x 200 linha: sensores coluna: sacos amostragem x replicados
Matriz de resultado "target" Y	4 x 200 linha: fontes de odores coluna: sacos amostragem x replicados
Conjunto treinamento	140 observações (70%)
Conjunto validação	30 observações (15%)
Conjunto teste	30 observações (15%)

Fonte: próprio autor.

Na implementação da ANN usou-se a validação cruzada para o erro na generalização. Para este propósito, foram divididos aleatoriamente os dados de entrada em três grupos: 140 observações (70%) para o treinamento, 30 (15%) para a validação e 30 (15%) de teste.

O critério de parada da rede foi executado quando a rede atingiu o erro; ou quando o erro na validação começou subir consistentemente ainda diminuindo o erro do treino. Este segundo caso é conhecido como critério de parada *early-stopping*.

Para avaliar o desempenho obtido com o MLP usou-se a matriz de confusão, que fornece os resultados do acerto da rede para os exemplos

de entrada. Aqui vale frisar que comumente os narizes eletrônicos voltados para análises de odores ambientais que usam MLP só treinam o modelo uma vez. Neste caso, com o intuito de acrescentar confiabilidade aos resultados, a rede MLP foi treinada 100 vezes. Além da matriz de confusão, outros indicadores registrados em cada iteração foram utilizados para avaliar o desempenho do MLP. Neste sentido, foram analisados o tempo de execução (Tempo); o erro quadrático médio (MSE), calculado entre os dados de entrada e os dados modelados; e as épocas (Épocas) empregadas pelo MLP. Salienta-se ainda, que para garantir a independência das observações entre cada iteração, não foi repetida nenhuma combinação dos conjuntos de dados (treinamento, validação e teste).

- Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) - desenvolvida com o nariz eletrônico e o olfatômetro em conjunto com o júri olfatométrico: Uma regressão com PLS foi implementada de modo a correlacionar os dados do nariz eletrônico com as análises olfatométricas. No modelo, as variáveis dependentes Y foram os resultados da concentração odorante obtidos com o olfatômetro. As variáveis independentes X foram as características dos perfis elétricos: V_{MAX} e a Inclinação do transitório de subida. No Quadro 9, apresenta-se a configuração das variáveis X de entrada à regressão PLS.

Quadro 9 – Variável independente X , utilizada como entrada ao modelo de regressão PLS.

Configuração das variáveis X	Variável independente X	
	Saída de dados do pré-processamento	V_{max}
Inclinação do transitório de subida		1000 observações (200 valores por cada sensor)
Média dos replicados para cada saco de amostragem	V_{max}	200 observações (40 valores por cada sensor)
	Inclinação do transitório de subida	200 observações (40 valores por cada sensor)
Matriz de entrada ao modelo PLS	V_{max} & Inclinação do transitório de subida	40x10 (observações x variáveis)

Fonte: próprio autor.

Foram calculadas as médias das variáveis a partir dos replicados de cada saco de amostragem. Assim, foram obtidas 200 observações de V_{MAX} e 200 observações da Inclinação do transitório de subida. Finalmente, a matriz de dados de entrada X foi configurada em uma matriz de 40×10 elementos. As linhas representam as 40 observações realizadas; e as colunas indicam os 5 valores de V_{MAX} e os 5 valores da Inclinação do transitório de subida para cada sensor (arranjo de 5 sensores, Quadro 4). As variáveis dependentes Y da regressão foram organizadas em uma matriz de 40×1 elementos, sendo que cada linha representou o correspondente valor de concentração odorante em $UO_E \text{ m}^{-3}$. Desse modo foi obtida a matriz de coeficientes de regressão β (Equação 11). Para a implementação desta regressão MLP duas faixas de valores de concentração odorante da variável Y foram consideradas: de 0 a $2500 UO_E \text{ m}^{-3}$; e maiores do que $2500 UO_E \text{ m}^{-3}$. Conforme reportado na literatura, para determinadas faixas das variáveis independentes, o modelo de regressão linear é uma aproximação apropriada (MONTGOMERY; RUNGER, 2003; SIRONI *et al.*, 2007; SOHN *et al.*, 2009). Ademais, no caso dos narizes eletrônicos, as faixas de sensibilidades dos sensores utilizados são notavelmente menores do que a sensibilidade do nariz humano (ROMAIN; DELVA; NICOLAS, 2008). Para avaliar os resultados do modelo de regressão PLS foram usados os mesmo indicadores que no Experimento I: o coeficiente de determinação ajustado (R), a inclinação (m) e a intercepta (b) com o eixo Y da linha de ajuste do modelo, e o erro RMSE.

- Regressão com *Perceptron* Multicamadas (MLP) - desenvolvida com o nariz eletrônico e o olfatômetro em conjunto com o júri olfatométrico: Uma regressão com uma ANN, também com abordagem supervisionada dos dados, foi implementada para correlacionar os sinais do nariz eletrônico com a resposta olfatométrica. A topologia da rede foi *Perceptron* Multicamadas (MLP), e o processo de aprendizado foi *Backpropagation*. Na continuação, no Quadro 10, apresentam-se os parâmetros da rede MLP. Observa-se que o MLP tem uma arquitetura com 25 neurônios de entrada, duas camadas ocultas de 10 neurônios cada uma, e uma camada de saída com um neurônio; com erro 0,01; e a quantidade de épocas foi 1000. Para o processo de aprendizado, foi selecionado o método Levenberg-Marquardt. As funções de ativação também foram: tangente hiperbólica (“tansig”) na camada oculta 1, com amplitude desde -1 até 1; sigmoide (“logsig”) na camada oculta 2, definida entre 0 e 1; e uma função linear (“purelin”) para a saída da rede.

Quadro 10 – Parâmetros da rede neural artificial MLP para as análises quantitativas dos odores.

Quantidade de neurônios	Camada entrada: 25 Camada oculta 1: 10 Camada oculta 2: 10 Camada de saída: 1
Funções de ativação	Camada oculta 1: "tansig" Camada oculta 2: "logsig" Camada saída: "purelin"
Erro	0,01
Épocas	1000
Tipo taxa aprendizado	"trainlm"
Característica do perfil elétrico usada no modelo	Valor máximo do perfil (V _{max})
Matriz de entrada de dados X	25 x 40 linha: sensores x replicados coluna: sacos amostragem
Matriz de resultado "target" Y	1 x 40 linha: medição olfatométrica coluna: sacos amostragem
Conjunto treinamento	28 observações (70%)
Conjunto validação	6 observações (15%)
Conjunto teste	6 observações (15%)

Fonte: próprio autor.

Como variáveis independentes X do modelo usou-se o máximo valor dos perfis elétricos, V_{MAX} . As variáveis dependentes Y , entretanto, foram os valores da concentração odorante obtidos com o olfatômetro (um valor por cada saco de amostragem, em $UO_E \text{ m}^{-3}$). Assim, o total dos 1000 valores de V_{MAX} (40 sacos de amostragem, 5 sensores, 5 replicados) foram organizados em uma matriz de 25×40 elementos. Nas linhas estão contidas, ordenadamente, os valores de V_{MAX} para cada um dos 5 sensores e dos 5 replicados. Nas colunas da matriz foram incluídas as 40 observações realizadas (40 sacos de amostragem). As variáveis dependentes Y da regressão foram organizadas em uma matriz de 1×40 elementos. Cada coluna representou o correspondente valor de concentração odorante em $UO_E \text{ m}^{-3}$.

Neste caso também foi utilizada a validação cruzada, dividindo-se aleatoriamente os exemplos de entrada nos seguintes grupos: 28 observações (70%) para o treinamento, 6 (15%) para a validação e 6 (15%) de teste. O critério de parada da rede foi semelhante à rede anterior para classificação de odores.

Para avaliar os resultados obtidos com a rede MLP foi utilizado o coeficiente de determinação ajustado (R_{adj}), a inclinação (m) e a intercepta (b) com o eixo Y da linha de ajuste do modelo. Estes foram os mesmos indicadores usados na análise com PLS. No entanto, mesmo que estes parâmetros permitam avaliar o desempenho do modelo de forma adequada, esta abordagem não oferece resultados estatísticos consistentes, pois o modelo é treinado somente uma vez. Por esse motivo, a rede MLP foi treinada 100 vezes. Neste caso, além do coeficiente R e dos parâmetros do ajuste do modelo, foram analisados o tempo de execução (Tempo), o erro quadrático médio (MSE) e as épocas (Épocas). Neste experimento também foi garantida a independência das observações entre cada iteração.

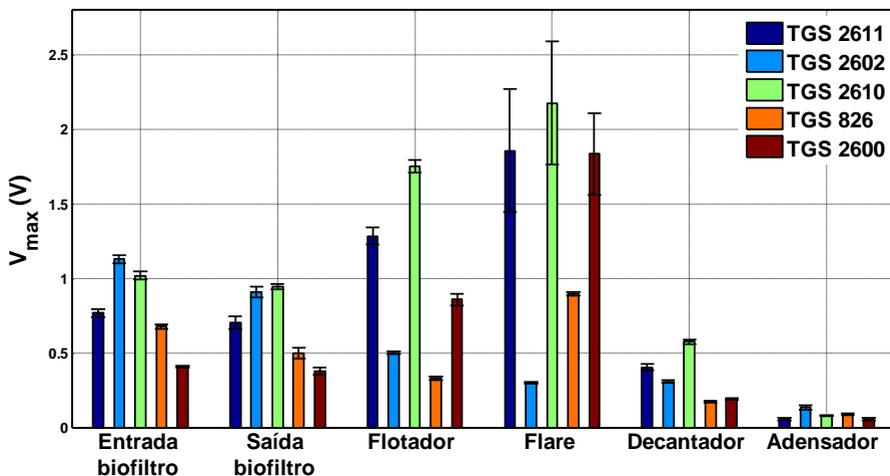
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO: EXPERIMENTO I, ANÁLISES DE ODORES DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)

No presente capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o nariz eletrônico a partir de amostras odorantes coletadas em diferentes etapas de tratamento de uma ETE. Na pesquisa foram realizadas tanto análises qualitativas como quantitativas dos odorantes alvo de estudo. Esta seção da tese está baseada em “3. *Results and discussion*” do artigo intitulado “*Development of an electronic nose to characterize odours emitted from different stages in a Wastewater Treatment Plant*” (BLANCO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018). No entanto, ajustes ao texto, figuras e tabelas originais foram realizados em virtude de uma maior compreensão e precisão.

4.1. RESPOSTA DO ARRANJO DE SENSORES DO NARIZ ELETRÔNICO

A resposta dos sensores MOS ante os compostos gasosos coletados nas seis etapas de tratamento da ETE, durante a Campanha 1, é apresentada sinteticamente na Figura 24.

Figura 24 – Resposta do arranjo de sensores MOS ante os compostos gasosos emitidos na ETE durante a Campanha 1.



Fonte: próprio autor.

A amplitude das barras representa a média da tensão máxima dos perfis elétricos (V_{MAX}), calculada a partir de cada amostra gasosa da Campanha 1. O parâmetro V_{MAX} foi a característica do perfil previamente selecionada na etapa de pré-processamento. Os nomes das etapas de tratamento indicados na Figura 24 foram ordenados no eixo “X” conforme a sequência de tratamento na ETE, desde EntradaBiofiltro até Adensador.

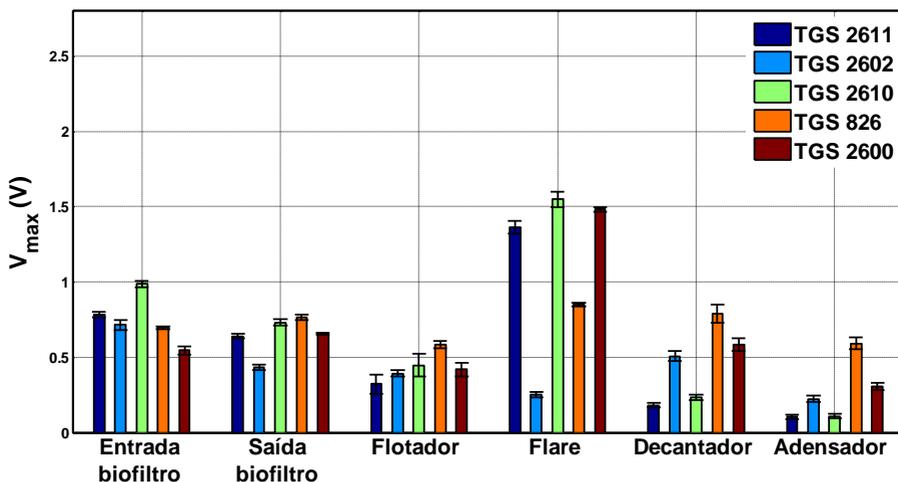
No gráfico da Figura 24, observa-se que todos os sensores MOS do arranjo, expressado por meio da amplitude de V_{MAX} , foram sensíveis aos gases/odorantes alvo de estudo. Esta magnitude V_{MAX} foi registrada entre 0,05 V (TGS2600-Adensador) e 2,18 V (TGS2610-Flare). Na Figura 24, também pode-se notar uma baixa dispersão dos dados em torno às médias, representada pelos valores do desvio padrão menores do que 0,06 V. Neste sentido, salienta-se que somente as respostas dos sensores TGS2611, TGS2610 e TGS2600 para a amostra Flare apresentaram valores elevados do desvio padrão, iguais a 0,41, 0,41 e 0,28 V, respectivamente. Isto foi causado por somente um sinal elétrico (para cada sensor), com uma considerável maior amplitude do que os outros quatro perfis. Além disso, através da Figura 24 confirmou-se a sensibilidade cruzada da resposta do arranjo de sensores MOS para os gases/odorantes da ETE, o qual foi indicado pela alta variabilidade de V_{MAX} . Isso revela que o instrumento é capaz de adquirir dados de entrada abrangentes e representativos a partir das amostras coletadas. Este comportamento é verificado através da alta diferença das amplitudes entre: o mesmo sensor para todas as etapas de tratamento, e todos os sensores dentro de cada etapa. Sendo que somente duas diferenças foram consideradas como mínimas. Este valores foram 0,01 e 0,001 V para (TGS2602-Flare)-(TGS2602-Decantador) e (TGS2610-Adensador)-(TGS826-Adensador), respectivamente. Ademais, o valor de V_{MAX} de cada sensor para EntradaBiofiltro foi maior que para SaídaBiofiltro, o que implica a redução da concentração dos gases. Esta remoção dos compostos manifesta um apropriado tratamento do biofiltro.

A partir da Figura 24 observam-se distintas respostas do instrumento entre os cenários da ETE. Por exemplo, o sensor TGS2602 apresentou níveis de amplitude diferentes entre a linha de exaustão do tratamento preliminar (EntradaBiofiltro e SaídaBiofiltro) e o resto das etapas de tratamento. Isso denota a presença de altas concentrações de H_2S e/ou NH_3 quando comparado com os outros cenários estudados. Na Figura 26, também percebe-se que as maiores respostas dos sensores foram registradas no Flotador e Flare. Neste sentido, o V_{MAX} mais

elevado foi capturado pelos sensores TGS2610, TGS2611 e TGS2600. Essa destacada reação dos sensores no Flotador pode ser associada à turbulência que ocorre no tanque desta etapa de tratamento (onde acontece a emissão de gases a partir da fase líquida). A alta resposta do instrumento no Flare, entretanto, justifica-se pela exaustão dos gases a partir do reator UASB, o que estimula a atividade anaeróbia microbiana e a geração de gases/vapores como metano, hidrogênio e etanol.

A resposta dos sensores MOS ante os compostos gasosos coletados durante a Campanha 2 é apresentada na Figura 25. A amplitude das barras representa a média da tensão máxima dos perfis elétricos, V_{MAX} .

Figura 25 – Resposta do arranjo de sensores MOS ante os compostos gasosos emitidos na ETE durante a Campanha 2.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 25, observa-se que todos os sensores do nariz eletrônico foram sensíveis aos gases/odorantes coletados. Neste sentido, a amplitude de V_{MAX} foi registrada entre 0,10 V (TGS2611-Adensador) e 1,55 V (TGS2610-Flare). Na Figura 25, também pode-se perceber uma baixa dispersão dos dados ao redor das médias, sendo os valores do desvio padrão menores do que 0,08 V (TGS2610-Flotador). Ademais, através da alta variabilidade de V_{MAX} , verificou-se a sensibilidade cruzada da resposta dos sensores MOS para os

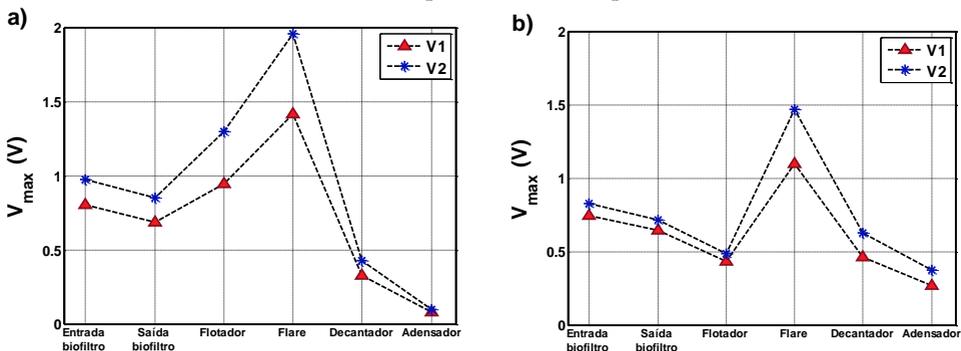
gases/odorantes da ETE. Este comportamento foi constatado por meio das altas diferenças entre a respostas dos sensores. Aqui vale salientar que somente duas diferenças de amplitudes foram consideradas como mínimas: 0,006 e 0,002 V para (TGS826-Flotador)-(TGS826-Adensador) e (TGS2611-Adensador)-(TGS2610-Adensador), respectivamente.

No gráfico da Figura 25, percebe-se que as maiores respostas dos sensores foram registradas no Flare, excluindo o sensor TGS2602. Esta alta amplitude de V_{MAX} pode estar relacionada com a elevada geração de gases a partir do reator UASB, etapa de tratamento que precede ao Flare (ver Figura 20). As respostas mais baixas dos sensores, entretanto, correspondem com a última etapa de tratamento da ETE, o Adensador.

4.2. FEATURES VECTORS

Com o intuito de representar quantitativamente a concentração da mistura gasosa através das etapas de tratamento da ETE dois vetores (*features vectors*) V1 e V2 foram calculados, Figura 26a (Campanha 1) e 26b (Campanha 2). Entenda-se como mistura gasosa o conjunto dos gases contidos nas amostras e não os gases separadamente.

Figura 26a e 26b – Tendência de V_{MAX} ao longo das etapas de tratamento da ETE: a) Campanha 1; e b) Campanha 2.



Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 26, os vetores V1 e V2 mostram uma redução entre o início (EntradaBiofiltro) e o fim (Adensador) do processo de tratamento da planta, principalmente na Campanha 1. Em geral, as respostas da Campanha 1 foram maiores do que as respostas

da Campanha 2. Vale frisar que na Campanha 1 (Figura 26a) observou-se um aumento dos vetores da SaídaBiofiltro para Flotador, enquanto na Campanha 2 (Figura 26b) os vetores diminuíram entre as mesmas etapas. Este comportamento está associado à própria resposta dos sensores MOS durante as duas campanhas de amostragem (ver figuras 24 e 25).

A partir da Figura 26, e comparando os vetores entre os diversos cenários, percebe-se que o Flare foi o ponto com a resposta mais elevada para ambas campanhas. Esse resultado pode-se vincular a que o Flare se encontra conectado na saída do UASB, conhecendo que estes digestores anaeróbios tendem a emitir altas concentrações de odorantes e gases. Por esse motivo, podem ser esperados significativos valores dos vetores no Flare. Os mínimos valores de V1 e V2, entretanto, foram identificados nas últimas etapas de tratamento da ETE, principalmente na Campanha 1. Esta resposta se deve a que a maior parte da matéria orgânica (provavelmente tratada pelas bactérias e emitindo odorantes) foi removida previamente pelo reator UASB.

Quando comparados V1 e V2 em cada gráfico podem ser observados perfis semelhantes, salientando que o vetor V1 apresentou menores valores de amplitude do que V2 para todas as etapas do tratamento. Desse modo, a partir do perfil de V1 pode-se inferir uma resposta moderada ao longo dos pontos de amostragem. Isto pode ser útil, por exemplo, para representar o regime de operação da planta em termos de tratamento da mistura gasosa. O vetor V2, entretanto, apresentou maior sensibilidade, o que pode ajudar na captura de eventos de picos de concentração em curtos espaços de tempo.

Vários parâmetros foram calculados a partir de V1 e V2, os quais são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros calculados a partir dos vetores V1 e V2.

	Campanha 1		Campanha 2	
	V1	V2	V1	V2
Máximo Vmax (V)	1,41	1,96	1,10	1,47
Vmax(Adensador)/Vmax(EntradaBiofiltro) (%)	10,1	10,2	35,7	45,1
100 - Vmax(Adensador)/Vmax(EntradaBiofiltro) (%)	89,9	89,8	64,3	54,9
Vmax(SaídaBiofiltro)/Vmax(EntradaBiofiltro) (%)	85,8	87,7	86,5	86,6
100 - Vmax(SaídaBiofiltro)/Vmax(EntradaBiofiltro) (%)	14,2	12,3	13,5	13,4

Fonte: próprio autor.

Na tabela anterior, foi mostrada uma relação entre V_{MAX} do Adensador e V_{MAX} da EntradaBiofiltro. Na Campanha 1 esta foi igual a 10,1 e 10,2% para V1 e V2, respectivamente. Na Campanha 2, entretanto, esta relação foi 35,7 e 45,1% para V1 e V2, respectivamente. Assim, foi estimada uma redução da mistura gasosa através da ETE.

Na Tabela 1, também foi apresentado o tratamento da mistura gasosa pelo biofiltro. Este foi estimado por meio da relação entre V_{MAX} da SaídaBiofiltro e V_{MAX} da EntradaBiofiltro. Os resultados foram próximos para ambas campanhas, entre 85,8 e 87,7%. Desse modo, foi realizada uma estimativa da redução dos gases pelo biofiltro, indicando um desempenho estável e ao redor de 13,4%. Este parâmetro também denota uma remoção da mistura gasosa nesta etapa do tratamento de aproximadamente 13% para as duas campanhas.

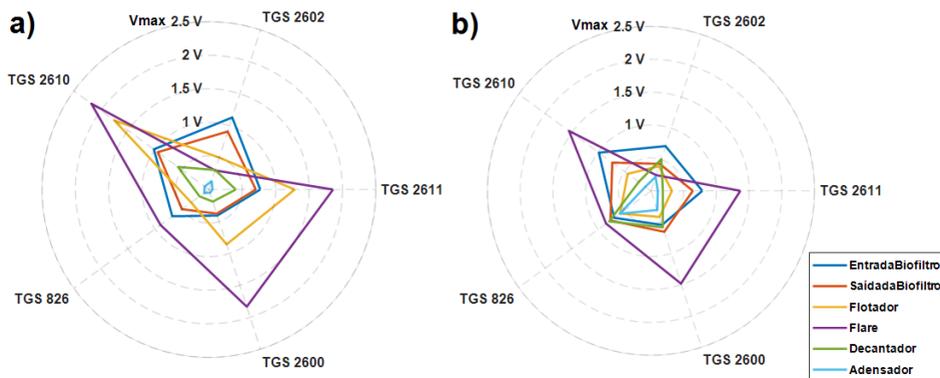
Vale frisar que os resultados apresentados nesta seção não fornecem informação relativa à concentração odorante. Para este propósito, foi aplicada uma regressão multivariada, que será mostrada posteriormente.

4.3. ODOURS FINGERPRINTS

Nos gráficos polares das figuras 27a e 27b foram apresentadas as médias de V_{MAX} , calculadas a partir dos cinco replicados de cada amostra odorante. Esta magnitude foi representada em cinco eixos, um por cada sensor. Desse modo, como cada sensor foi sensível a vários compostos gasosos, a forma (*shape*) obtida no gráfico pode-se interpretar como uma representação qualitativa das substâncias gasosas medidas. Isto é comumente chamado como impressão do odor (*odour fingerprint*).

Na figuras 27a e 27b percebem-se diversos *shapes*, que representam as amostras odorantes conforme suas origens na ETE. De fato, podem ser identificadas notáveis variações entre os padrões das distintas amostras, principalmente na Campanha 1, Figura 27a. Em ambos gráficos, Figura 27a e 27b, somente entre as etapas de tratamento EntradaBiofiltro e SaídaBiofiltro semelhantes *shapes* foram representados. Talvez, a partir desta similaridade pode-se inferir que os compostos de entrada e saída no biofiltro são comparáveis, em termos das características qualitativas das amostras. Quando comparadas as figuras 27a e 27b, percebe-se similaridade no padrão correspondente ao Flare.

Figura 27a e 27b – Gráficos polares da resposta dos sensores MOS para as amostras coletadas na ETE: a) Campanha 1; e b) Campanha 2.



Fonte: próprio autor.

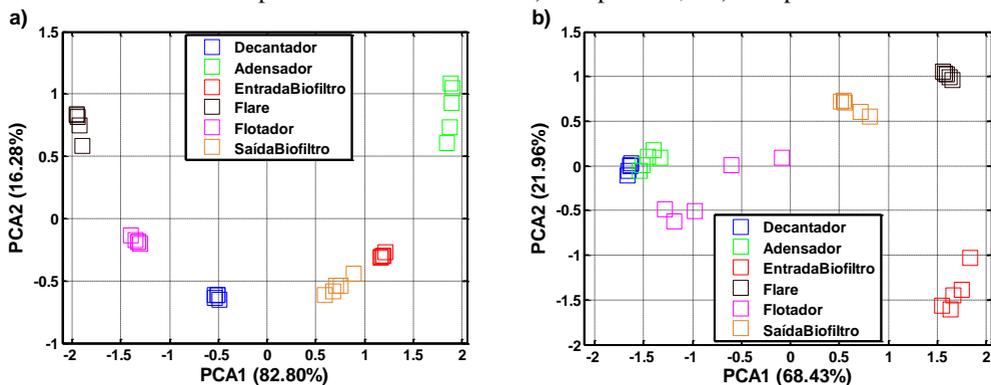
Na Figura 27b (Campanha 2), também foram reconhecidos diferentes padrões, principalmente o Flare. Porém, o rádio de V_{MAX} diminui com respeito à Campanha 1 (menos para Adensador), e alguns *shapes* foram similares. Por exemplo, as amostras odorantes Decantador e Adensador. Para este comportamento, cabe a hipótese da própria semelhança entre as etapas de tratamento em questão. Sendo que, ambas possuem elevados tempos de retenção, superfícies abertas com grande área, e encontram-se no final da sequência de tratamento da planta.

A visualização dos dados V_{MAX} através da resposta relativa dos sensores permitiu distinguir entre diferentes fontes de odor da ETE. No entanto, para explorar mais profundamente a resposta do arranjo de sensores foi realizada outra análise qualitativa dos odores com PCA.

4.4. DISCRIMINAÇÃO DOS ODORES COM PCA

Nas figuras 28a e 28b são apresentados os resultados de uma análise qualitativa dos odores a partir de PCA. Conforme apontado anteriormente, nestes gráficos cada observação representa um replicado (V_{MAX}) das medições realizadas.

Figura 28a e 28b – PCA a partir de V_{MAX} para identificar padrões de odores conforme a etapa de tratamento da ETE: a) Campanha 1; e b) Campanha 2.



Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 28a, Campanha 1, é possível discriminar seis agrupamentos de dados, que podem ser associados com as seis fontes de odores estudadas. Salienta-se que as observações dentro de cada agrupamento foram próximas e ainda todos os grupos localizaram-se separadamente no gráfico, o que permite identificar seis padrões de odores. Na Figura 28b, Campanha 2, também pode-se distinguir a mesma quantidade de agrupamentos. No entanto, as observações de Decantador e Adensador estiveram próximas no gráfico, quase sobrepostas. Uma hipótese para esta proximidade seria a diferença entre as características dos efluentes e/ou o regime de operação da ETE da Campanha 2 com respeito à Campanha 1. As condições ambientais em termos de temperatura e umidade relativa foram semelhantes para ambas campanhas. Por esse motivo, essas variáveis não devem ter influenciado significativamente nesta avaliação qualitativa dos odores. Além disso, na Campanha 2 as observações das amostras Flotador estiveram espalhadas na Figura 28b. Porém, estes pontos localizaram-se distantes do resto das observações apresentadas.

Na continuação, Tabela 2, apresentam-se os autovalores e a variância obtida através das análises com PCA em cada campanha de amostragem.

Tabela 2 – Autovalores e variância das análises com PCA.

Compo- nentes	Campanha 1			Campanha 2		
	Auto- valores	Variância (%)	Variância acumulada (%)	Auto- valores	Variância (%)	Variância acumulada (%)
1	1,9409	82,80	82,80	1,9837	68,43	68,43
2	0,3816	16,28	99,08	0,6367	21,96	90,39
3	0,0169	0,72	99,80	0,2431	8,38	98,77
4	0,0048	0,21	100	0,0356	1,23	100

Fonte: próprio autor.

Na Tabela 2, observa-se que os autovalores das PCA (Componente 1) foram iguais a 1,94 e 1,98 para a Campanha 1 e Campanha 2, respectivamente. O resto dos autovalores foi notavelmente menor do que 1. Este comportamento indica que a Componente 1 da PCA prevaleceu na análise qualitativa dos gases com o nariz eletrônico. A variância explicada, entretanto, sugere uma adequada representação da variabilidade dos dados através das componentes 1 e 2. Neste sentido, a variância acumulada das duas primeiras componentes foi igual a 99,08% e 90,39% para a Campanha 1 e Campanha 2, respectivamente. Estes resultados foram considerados favoráveis para as análises. Para ambas campanhas, Componente 5, os autovalores e a variância foram aproximadamente iguais a zero, e a variância acumulada foi 100%. Por esse motivo, os resultados da Componente 5 não foram mostrados na Tabela 2.

A seguir, na Tabela 3, apresentam-se os autovetores obtidos nas componentes predominantes das análises com PCA.

Tabela 3 – Autovetores das análises com PCA para a Componente 1 e Componente 2.

Sensores MOS	Campanha 1		Campanha 2	
	Componente 1	Componente 2	Componente 1	Componente 2
TGS2611	-0,3214	-0,3094	0,4457	0,1352
TGS2602	0,7824	-0,1349	-0,3243	-0,6609
TGS2610	-0,2629	-0,5865	0,5993	-0,2230
TGS826	0,2138	0,4419	-0,5569	0,0465
TGS2600	-0,4119	0,5889	-0,1638	0,7022

Fonte: próprio autor.

Na Campanha 1, nota-se que os autovetores mais altos foram 0,7824 e 0,5889 para os sensores TGS2602 (Componente 1) e TGS2600 (Componente 2), respectivamente. Em relação à Campanha 2, percebe-se que os autovetores mais elevados foram 0,6609(módulo); 0,5993 e 0,7022 para os sensores TGS2602 (Componente 2); TGS2610 (Componente 1) e TGS2600 (Componente 2). A partir destes resultados, para as duas campanhas, é possível assumir que as respostas dos sensores TGS2602 e TGS2600 predominaram nas análises dos dados com PCA.

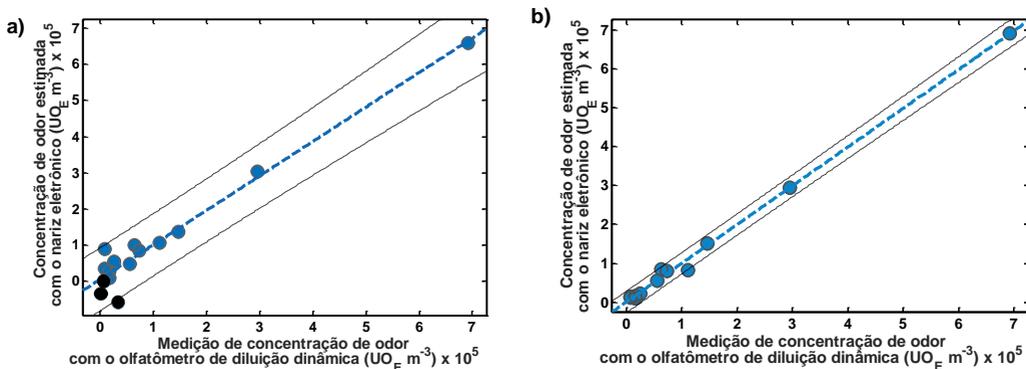
4.5. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO ODORANTE COM UMA REGRESSÃO PLS

Para estimar as concentração dos odores a partir das emissões da ETE foi aplicada uma regressão PLS. Com o intuito de fornecer ao modelo dados de entrada mais representativos e abrangentes, nesta análise também foram incluídas as respostas registradas durante a campanha preliminar de teste. Os parâmetros selecionados como uma das entradas ao modelo PLS foram as médias de V_{MAX} e da Inclinação do transitório de subida a partir dos cinco replicados de cada sensor. A outra entrada foi formada pelos valores de concentração odorante obtidos através das análises olfatométricas (Quadro 6). A partir destes dados obteve-se os coeficientes da regressão, e, conseqüentemente a estimativa da resposta do modelo em termos de concentração odorante ($UO_E m^{-3}$), Figura 29a e 29b.

Na Figura 29, os círculos azuis representam os dados de concentração odorante obtidos através da regressão PLS. As linhas pontilhadas azuis, entretanto, indicam o correspondente ajuste e as linhas pontilhadas cinzas representam o intervalo de confiança de 95%. Na Figura 29a, três pontos foram considerados como *outliers* (círculos pretos), por estarem fora da escala da medição ($< 0 UO_E m^{-3}$). Assim, estas observações atípicas foram excluídas da análise e, por conseguinte, o ajuste do modelo foi aprimorado, Figura 29b.

Figura 29a e 29b – Concentração de odor estimada através de uma regressão PLS implementada com o nariz eletrônico para um intervalo de confiança de

95% (IC95%): a) Conjunto total dos dados com três *outliers*, representados por círculos pretos; e b) eliminados os três *outliers*.



Fonte: próprio autor.

A concentração de odor estimada está distribuída em torno de uma linha de ajuste com inclinação (m) e intercepta com o eixo Y (b) iguais a 0,9597 e 410,8 $\text{UO}_E \text{ m}^{-3}$, respectivamente, para um intervalo de confiança de 95%. Neste caso, considerou-se o valor de m próximo a 1. O valor de b foi comparável com 0 devido a faixa de medição utilizada no experimento, de 0 a $7 \times 10^5 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$. Desse modo, ambos parâmetros indicam um apropriado ajuste do modelo de regressão.

Através das novas variáveis preditoras obtidas no modelo, comumente chamadas componentes, foi explicada o 99,99% da variância em X e o 99,67% da variância em Y .

O valor do coeficiente de determinação ajustado, R^2_{adj} , foi igual a 0,9964 para um nível de confiança de 95%. Isto mostrou uma dependência linear entre as variáveis preditoras e resposta do modelo. O coeficiente RMSE, entretanto, foi igual a $1,17 \times 10^4$, indicando que a partir da resposta da regressão se espera um erro próximo a esse valor. Neste caso, devido a que o RMSE representa somente o 0,17% da faixa de medição, este coeficiente pode ser considerado adequado para a atual aplicação.

Por meio do modelo de regressão PLS foi possível estabelecer uma relação linear entre a resposta do nariz eletrônico e os resultados das análises olfatométricas. Desse modo, foi obtida uma curva de calibração global para toda a planta. Por fim, esta correlação permite prever com o nariz eletrônico as concentrações dos odores emitidos

em todas as etapas de tratamento da ETE, considerando os cenários estudados como representativos de toda a planta.

4.6. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

- Funções de tendência foram calculadas (*features vectors*) a partir de dois vetores, V1 e V2. Estes vetores podem ser úteis para representar o regime de operação da planta e para reportar possíveis eventos de picos de concentrações das substâncias gasosas medidas. Através desta resposta multi-sensorial é possível estabelecer uma avaliação primária da mistura gasosa de forma simples. Isto pode ajudar na estimativa e comparação dos compostos emitidos em localizações específicas dentro da ETE;

- Cálculo de parâmetros a partir de V1 e V2 para estimar a eficiência no tratamento da mistura gasosa através da planta e do biofiltro. A partir deste processo foi apresentada uma relação dos compostos emitidos entre Adensador (etapa final do tratamento) e EntradaBiofiltro (primeira etapa do tratamento). Outra relação, relativa ao tratamento com o biofiltro, também foi calculada. Ademais, foi estimada a redução das substâncias gasosas ao longo da ETE. A partir destes resultados, obteve-se uns índices de remoção de aproximadamente 90% e 60% dos compostos emitidos, na Campanha 1 e na Campanha 2, respectivamente. Na etapa de tratamento correspondente ao biofiltro, a redução dos gases foi em torno do 13% para ambas campanhas;

- As análises através de *odour fingerprints* e PCA poderiam ajudar a reconhecer: possíveis erros ou falhas nas localidades de tratamento da ETE; emissões odorantes fora dos padrões; situações de emergência devido a emissões de substâncias perigosas; ou outros eventos atípicos dentro da ETE;

- Em relação às análises através dos vetores da resposta (*features vectors*) dos sensores MOS, *odour fingerprints* e PCA, o nariz eletrônico pode ser utilizado como único instrumento de medição;

- A partir dos autovalores das PCA, a primeira componente foi suficiente para as análises das duas campanhas de medições. Ademais, através da variância acumulada, demonstrou-se que é possível representar apropriadamente a variabilidade dos dados com somente as componentes 1 e 2. Em relação aos autovetores, foi verificado o

predomínio das respostas dos sensores TGS2602 e TGS2600. Isto denota um peso maior destes dois sensores nas análises com PCA;

- Estimativa da concentração odorante em unidades de odor europeia por metro cúbico ($UO_E \text{ m}^{-3}$) para obter uma resposta quantitativa com o nariz eletrônico de acordo a norma europeia EN 13725. Para este propósito foi implementada uma regressão PLS entre o nariz eletrônico e as análises olfatométricas. O modelo mostrou resultados satisfatórios no ajuste com o coeficiente R_{adj} e o erro RMSE iguais a 0,9964 e $1,17 \times 10^4$, respectivamente. A inclinação da linha do ajuste do modelo (m) e a intercepta com o eixo Y (b) foram iguais a 0,9597 e 410,8 $UO_E \text{ m}^{-3}$, respectivamente;

- Através do nariz eletrônico proposto também pode ser identificada, indiretamente, degradação anaeróbia nas etapas de tratamento da ETE. Isto poderia ajudar na gestão dos odores da planta para estabelecer apropriados ciclos de manutenção e inclusive adequar as dimensões das etapas de tratamento;

- Contemplar o aumento da quantidade de amostras coletadas, em diversas estações do ano e sob condições de operações diferentes da ETE é recomendável. Além disso, adquirir informação físico-química dos efluentes da planta pode ser útil para associar estes dados com a emissão dos compostos gasosos.

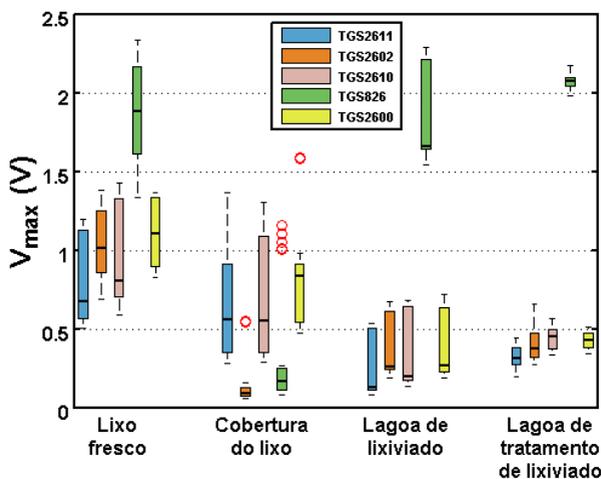
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO: EXPERIMENTO II, ANÁLISES DE ODORES DE UM ATERRO SANITÁRIO

No atual capítulo da tese são apresentados e discutidos os resultados alcançados a partir da segunda aplicação implementada com o nariz eletrônico. Neste caso, foram analisadas amostras odorantes provenientes de um aterro sanitário, avaliando-se a resposta qualitativa e quantitativa do instrumento.

5.1. RESPOSTA DO ARRANJO DE SENSORES DO NARIZ ELETRÔNICO E ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS DADOS

O nariz eletrônico, por meio do arranjo de sensores MOS e do sistema de aquisição de dados, permitiu a obtenção e o registro de uma resposta múltipla ante as amostras coletadas no aterro sanitário. Na Figura 30 é apresentado um gráfico de caixa, *box plot*, com a resposta dos sensores MOS, expressada através da tensão máxima dos perfis elétricos, V_{MAX} . Observa-se que este parâmetro foi representado para os cinco sensores do arranjo e os quatro cenários alvo de estudo.

Figura 30 – *Box Plot* da tensão máxima dos perfis elétricos, V_{MAX} , obtida a partir da resposta dos sensores MOS ante as amostras coletadas no aterro sanitário.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 30, as caixas mostram o primeiro (inferior) e terceiro (superior) quartil da distribuição de dados de V_{MAX} , enquanto as linhas horizontais dentro de cada caixa representam as medianas de V_{MAX} para os correspondentes subconjuntos de dados. Os limites superior e inferior, entretanto, foram definidos como 1,5 vezes o intervalo interquartil a partir do quartil superior ou inferior, respectivamente. Os círculos vermelhos localizados fora dos limites podem ser considerados como possíveis valores atípicos (*outliers*). Para cada sensor em cada cenário, foram representados 50 dados de entrada, obtidos a partir dos cinco perfis elétricos adquiridos para os 10 sacos de amostragem coletados.

Por meio da Figura 30 confirmou-se a sensibilidade cruzada dos sensores MOS para as amostras estudadas do aterro sanitário. Este comportamento foi verificado a partir da alta variabilidade das medianas de V_{MAX} entre: o mesmo sensor para todas as fontes odorantes do aterro, e todos os sensores dentro de cada fonte. Nesta análise somente duas diferenças foram considerados como mínimas: 0,007 V (TGS2611-CoberturaLixo) - (TGS2610-CoberturaLixo); e 0,024 V (TGS2610-LagoaTratLixiviado) - (TGS2600-LagoaTratLixiviado).

No gráfico da Figura 30, percebe-se uma tendência à diminuição de V_{MAX} conforme os diferentes cenários de amostragem apresentados no eixo X. Neste sentido, destaca-se a maior amplitude dos dados representados a partir de LixoFresco. Este comportamento indica que o lixo fresco na frente de serviço é a principal fonte emissora de gases e odores dentro do aterro sanitário, conforme relatado na literatura (ROMAIN; DELVA; NICOLAS, 2008; BRATTOLI; DE GENNARO; DE PINTO, 2011). No que tange às amostras originárias de CoberturaLixo, observou-se menores valores de V_{MAX} , principalmente para os sensores TGS2602 e TGS826, que reagem a compostos como amônia, etanol e hidrogênio (ver Quadro 4). A partir desta significativa redução nas respostas de ambos sensores, pode-se inferir uma menor concentração dos gases (e misturas) antes mencionados em CoberturaLixo com respeito a LixoFresco. No entanto, os sensores TGS2611, TGS2610 e TGS2600, mantiveram uma notável amplitude para as amostras de CoberturaLixo. Isto sugere que é possível que alguns compostos como o biogás (ver Quadro 4) continuem sendo emitidos à atmosfera, mesmo com a camada de cobertura depositada em cima dos resíduos sólidos. A partir das amostras coletadas em LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado, entretanto, observou-se uma tendência à obtenção de baixos valores de V_{MAX} . Esta resposta pode ser associada à emissão de baixas

concentrações de gases e odorantes nas lagoas alvo de estudo. Ademais, entre ambas foi percebido semelhante ordem de grandeza dos dados.

Comparando as medianas de V_{MAX} entre os diversos cenários, observou-se que esta magnitude é visivelmente maior para as amostras de LixoFresco. Por exemplo, entre as amostras de LixoFresco-CoberturaLixo as medianas de V_{MAX} foram iguais a 0,67-0,56; 1,01-0,09; 0,80-0,55; 1,88-0,16 e 1,11-0,83 V para os sensores TGS2611; TGS2602; TGS2610; TGS826 e TGS2600, respectivamente. No caso da LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado, foram registrados baixos valores das medianas de V_{MAX} , excluindo as respostas do sensor TGS826. Uma possível hipótese à proximidade das respostas obtidas para estes cenários é a própria similaridade nas características destas fontes emissoras de odores. Ambas envolvem o tratamento do lixiviado produzido no aterro e encontram-se conectadas diretamente. A principal diferença entre estas lagoas, entretanto, se deve ao tipo de tratamento dos efluentes: anaeróbio em LagoaLixiviado e aeróbio em LagoaTratLixiviado. Neste sentido, conhece-se que a turbulência gerada para o tratamento dos efluentes em LagoaTratLixiviado favorece a emissão de gases/odorantes. Por este motivo, é possível que em LagoaTratLixiviado tenham sido registrados valores ligeiramente mais altos das medianas de V_{MAX} do que em LagoaLixiviado. Concretamente, entre as amostras LagoaLixiviado-LagoaTratLixiviado as medianas foram: 0,13-0,31; 0,26-0,37; 0,20-0,45; 1,66-2,08 e 0,27-0,43 V para os sensores TGS2611; TGS2602; TGS2610; TGS826 e TGS2600, respectivamente.

No que tange ao intervalo interquartil, foram registradas algumas diferenças entre os cenários de amostragem, principalmente entre LagoaTratLixiviado e o resto das fontes de odor. Em LagoaTratLixiviado, o intervalo interquartil para todos os sensores foi menor, exceto quando comparado com as respostas dos sensores TGS2602 e TGS826 em CoberturaLixo. Por exemplo, os valores do intervalo interquartil para os sensores TGS2611-TGS2602 foram 0,10-0,15 V para LagoaTratLixiviado, e 0,56-0,39; 0,56-0,05 e 0,39-0,37 V para LixoFresco; CoberturaLixo e LagoaLixiviado, respectivamente. Estes resultados indicam uma baixa dispersão dos dados em LagoaTratLixiviado.

Entre as respostas dos cinco sensores utilizados, destaca-se a alta amplitude do TGS826 (excluindo CoberturaLixo), sensível a amônia, etanol, hidrogênio, iso-butano, entre outras substâncias (ver Quadro 4). Este comportamento talvez possa ser associado com a alta emissão dos compostos supracitados. No entanto, qualquer análise

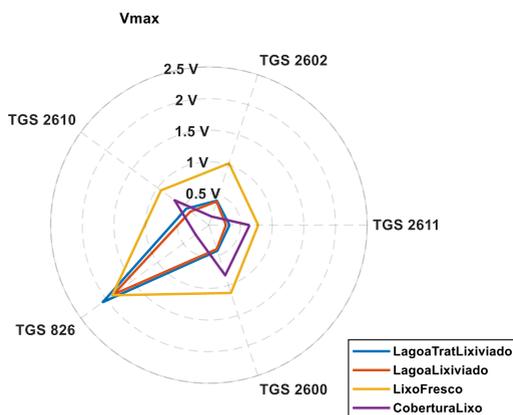
relativa à resposta de sensores MOS ante compostos gasosos puros deve ser realizada cuidadosamente devido à baixa seletividade deste tipo de sensores (ver 2.2.1).

Os círculos em vermelho representados na Figura 30 indicam a possibilidade de ocorrência de *outliers* em CoberturaLixo. Estes valores atípicos, pertencem aos sensores TGS2602, TGS826 e TGS2600. Por cada sensor, cinco possíveis *outliers* foram registrados, salientando que não é possível distinguir todos estes pontos por estarem sobrepostos na Figura 30. Posteriormente, foi identificado que estes *outliers* corresponderam ao saco A31-C2-CL (Amostra 31-Campanha 2- CoberturaLixo).

5.2. ODOUR FINGERPRINTS

No gráfico polar da Figura 31, foram mostradas as médias de V_{MAX} para cada um dos quatro cenários estudados do aterro sanitário. Cada média, por sua vez, foi calculada a partir de cinquenta valores de V_{MAX} (5 replicados x 10 sacos de amostragem). Esta magnitude foi representada em cinco eixos, um por cada sensor. Assim, foi obtida uma representação qualitativa das amostras odorantes alvo de estudo.

Figura 31 – Gráfico polar da resposta dos sensores MOS para as amostras coletadas no aterro sanitário.



A partir da Figura 31 percebem-se quatro *shapes*, que representam as amostras odorantes conforme o cenário de procedência

do aterro sanitário. Assim, de acordo às diferenças dos *shapes*, alguns padrões de odores foram identificados. Por exemplo, através da Figura 31 podem-se distinguir três classes de odores entre as seguintes amostras: LixoFresco, CoberturaLixo e LagoaLixiviado (ou LagoaTratLixiviado). No entanto, para os cenários representativos das lagoas de lixiviado observou-se uma notável semelhança, que pode ser explicada a partir da similaridade entre ambas fontes. Este resultado é análogo às respostas dos sensores previamente avaliada (ver 5.1), especificamente no que tange à proximidade das medianas de V_{MAX} entre LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado.

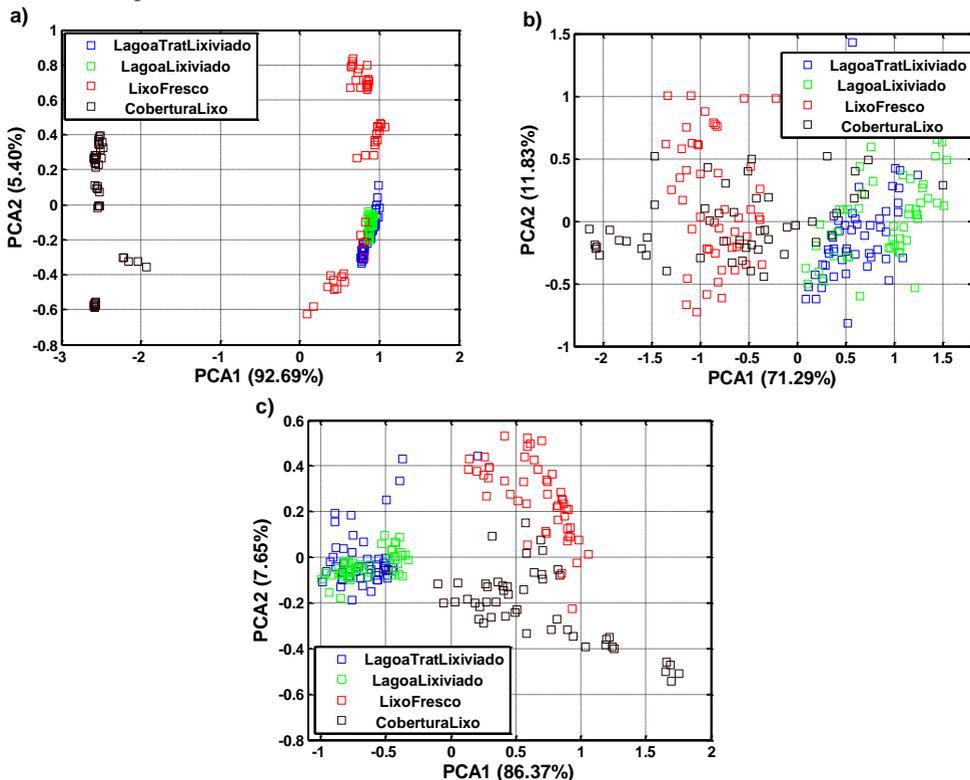
Além desta análise qualitativa das amostras odorantes coletadas no aterro, outras ferramentas de processamento da informação como PCA e MLP foram utilizadas de modo a obter resultados discriminativos mais consistentes e precisos.

5.3. DISCRIMINAÇÃO DOS ODORES COM PCA

Nas Figuras 32a, 32b e 32c são apresentados os resultados das análises qualitativas dos odores a partir de PCA. Conforme apontado anteriormente, nestes gráficos cada observação representa um replicado das medições realizadas.

A partir da Figura 32a (V_{MAX}), é possível discriminar dois agrupamentos de dados. O primeiro pode ser associado às amostras originárias de CoberturaLixo. O segundo agrupamento, entretanto, é mais heterogêneo, composto por LixoFresco, LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado. No gráfico também se percebe uma destacada proximidade das observações de LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado, porém com cinco observações de LixoFresco se sobrepondo. Vale frisar que estes pontos, nem os outros 10 localizados no gráfico em $PCA2 \leq -0,4$ para LixoFresco pertencem ao saco A31-C2-CL, previamente levantado como possível *outlier*. De fato, não foi verificada nenhuma influência determinante deste saco de amostragem nos resultados da PCA. A variância explicada com esta PCA apresentou um elevado valor, igual a 98,09%.

Figura 32a, 32b e 32c – Análises com PCA para identificar padrões de odores conforme os cenários de amostragem do aterro sanitário. Análise a partir das características dos perfis elétricos: a) V_{MAX} ; b) Inclinação da subida; e c) Tempo da subida.



Fonte: próprio autor.

Na Figura 32b (Inclinação da subida) as observações se encontram mais espalhadas no gráfico, quando comparadas com a Figura 32a. No entanto, podem ser identificados dois agrupamentos: LixoFresco-CoberturaLixo e LagoaLixiviado-LagoaTratLixiviado. Desta análise pode-se inferir uma similaridade entre os compostos gasosos emitidos a partir dos RSU, independentemente da camada de cobertura. Salienta-se que esta hipótese já foi levantada anteriormente, a partir dos resultados na seção 5.1 (respostas dos sensores TGS2611, TGS2610 e TGS2600 entre LixoFresco e CoberturaLixo). A semelhança entre as amostras de LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado

também foi destacada nos resultados obtidos em 5.1 e 5.2 (*odour fingerprints*). Desse modo, é possível estabelecer duas classes de odores: uma associada aos odorantes emitidos pelos resíduos sólidos e outra classe relacionada aos compostos gasosos gerados na superfície das lagoas de lixiviado. No entanto, na Figura 32b nota-se que 10 observações de CoberturaLixo estão espacialmente vinculadas com o agrupamento LagoaLixiviado-LagoaTratLixiviado. Contudo, nenhum destes pontos, localizados no gráfico em $PCA1 > 0$ para LixoFresco, pertencem ao saco A31-C2-CL (cogitado anteriormente como possível *outlier*). A variância explicada a partir da Figura 32b não foi o suficientemente favorável, 83,12%.

Na Figura 32c (Tempo da subida) pode-se observar agrupamentos semelhantes aos encontrados na Figuras 32b, porém com uma maior discriminação. Neste sentido, percebe-se que as observações de LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado estão mais próximas no gráfico, e ao mesmo tempo, ambas se encontram mais separadas do resto dos dados (quando comparado com a Figura 32b). Também foi relevante a formação de um agrupamento associado a LixoFresco e outro diferente relativo a CoberturaLixo. Este resultado pode ser útil, principalmente no que tange à discriminação de LixoFresco, comumente considerado como a principal fonte de mau cheiro dos aterros. A partir desta interpretação do gráfico PCA podem-se constituir três classes de odores: LagoaLixiviado-LagoaTratLixiviado, LixoFresco e CoberturaLixo. Nesta análise, duas observações foram localizadas fora dos agrupamentos estabelecidos: o ponto representado em $PCA1 = -0,5$ e $PCA2 = -0,05$ (pulso 1 do saco A32-C3-CL), de CoberturaLixo, mas localizado na classe de odor LagoaLixiviado-LagoaTratLixiviado; e o ponto representado em $PCA1 = 0,2$ e $PCA2 = 0,45$ (pulso 2 do saco A6-C5-LTL), de LagoaTratLixiviado, porém localizado no agrupamento LixoFresco. Neste caso, a variância explicada através da PCA foi igual a 94,02%.

A partir da análise anterior, é possível deduzir que a discriminação qualitativa entre as amostras odorantes do aterro foi mais efetiva utilizando PCA com o “Tempo da subida” dos perfis elétricos. No entanto, esta não é uma ferramenta universal, por isso recomenda-se a realização das análises caso a caso e, se possível, usar diversas técnicas de processamento da informação.

Uma característica comum às três PCA mostradas previamente, mesmo realizando as análises com características diferentes dos perfis elétricos, foi a proximidade das lagoas (LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado) em todos os gráficos.

A seguir, na Tabela 4, apresentam-se os autovalores e a variância obtida através das análises com PCA para as quatro primeiras componentes.

Para as três características estudadas dos perfis elétricos (V_{MAX} , Inclinação da subida e Tempo da subida) dos sensores, observou-se que os autovalores das PCA diminuam acentuadamente entre a Componente 1 e a Componente 2. Isto denota o predomínio da primeira componente da PCA na análise proposta. A variância acumulada, entretanto, indica uma apropriada representação da variabilidade dos dados a partir das componentes 1 e 2: 98,09%, 83,12% e 94,02% para V_{MAX} , Inclinação da subida e Tempo da subida, respectivamente. Neste sentido, o caso menos favorável foi a variância acumulada da Inclinação da subida, 83,12%. Salienta-se que os resultados da Componente 5 não foram incluídos na Tabela 4 por serem os autovalores e a variância iguais a zero, e a variância acumulada foi 100%.

Tabela 4 – Autovalores e variância das análises com PCA.

Componentes	Vmax		
	Autovalores	Variância (%)	Variância acumulada (%)
1	2,1321	92,69	92,69
2	0,1242	5,40	98,09
3	0,0346	1,51	99,60
4	0,0091	0,40	100
Inclinação da subida			
1	0,8516	71,29	71,29
2	0,1413	11,83	83,12
3	0,1156	9,68	92,80
4	0,0861	7,20	100
Tempo da subida			
1	0,5262	86,37	86,37
2	0,0466	7,65	94,02
3	0,0213	3,49	97,51
4	0,0151	2,48	99,99

Fonte: próprio autor.

Na continuação, Tabela 5, apresentam-se os autovetores das componentes predominantes das PCA.

Tabela 5 – Autovetores das análises com PCA para a Componente 1 e Componente 2.

Sensores MOS	Vmax	
	Componente 1	Componente 2
TGS2611	-0,3128	-0,4251
TGS2602	0,2476	0,5155
TGS2610	-0,2727	-0,4547
TGS826	0,7645	-0,1924
TGS2600	-0,4266	0,5567
Inclinação da subida		
TGS2611	-0,1078	-0,1970
TGS2602	0,7548	0,1739
TGS2610	-0,3589	0,7946
TGS826	0,2083	-0,3552
TGS2600	-0,4964	-0,4163
Tempo da subida		
TGS2611	-0,1527	0,8495
TGS2602	0,6947	-0,1461
TGS2610	-0,3222	-0,0719
TGS826	0,3179	-0,1537
TGS2600	-0,5377	-0,4778

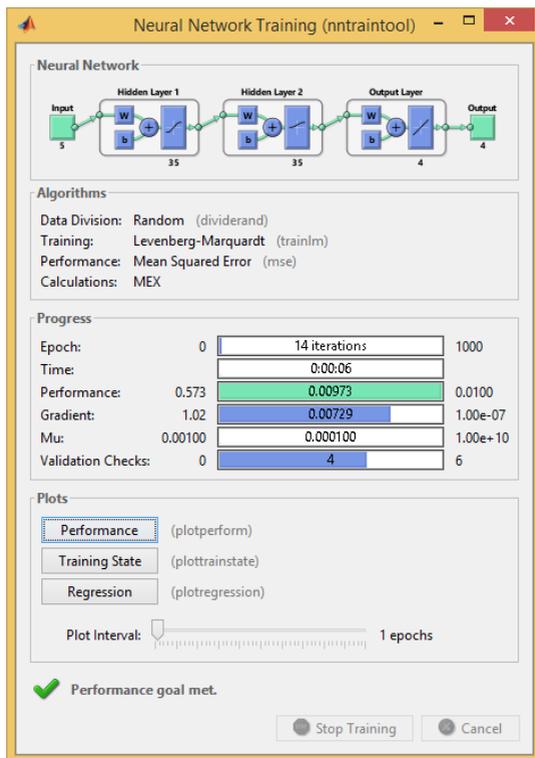
Fonte: próprio autor.

Para a tensão máxima dos perfis elétricos, V_{MAX} , observa-se que os autovetores mais altos foram 0,7645 e 0,5567 para os sensores TGS826 (Componente 1) e TGS2600 (Componente 2), respectivamente. Em relação à Inclinação da subida, percebe-se que os autovetores mais elevados foram iguais a 0,7548 e 0,7946 para os sensores TGS2602 (Componente 1) e TGS2610 (Componente 2). No caso do Tempo da subida, os autovetores mais destacados foram 0,8495; 0,6947 e 0,5377 (valor modular), associados com os sensores TGS2611 (Componente 2); TGS2602 (Componente 1) e TGS2600 (Componente 1), respectivamente. A partir destes resultados, ressaltam as respostas dos sensores TGS2602 e TGS2600 em algumas das análises. No entanto, não foi possível determinar com precisão o predomínio de um sensor (ou grupo), devido a que todos os sensores se destacaram em algum caso. Isto indica que para cada uma das PCA contribuíram sensores diferentes, além de estarem baseadas em diferentes características dos perfis elétricos (V_{MAX} , Inclinação da subida e Tempo da subida).

5.4. CLASSIFICAÇÃO DE ODORES COM UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL MLP

Uma rede neural artificial MLP foi implementada para classificar os odores conforme a origem das amostras odorantes no aterro sanitário. Na Figura 33, apresentam-se a arquitetura, topologia, desempenho e outras características da ANN.

Figura 33 – Características e desempenho do MLP.



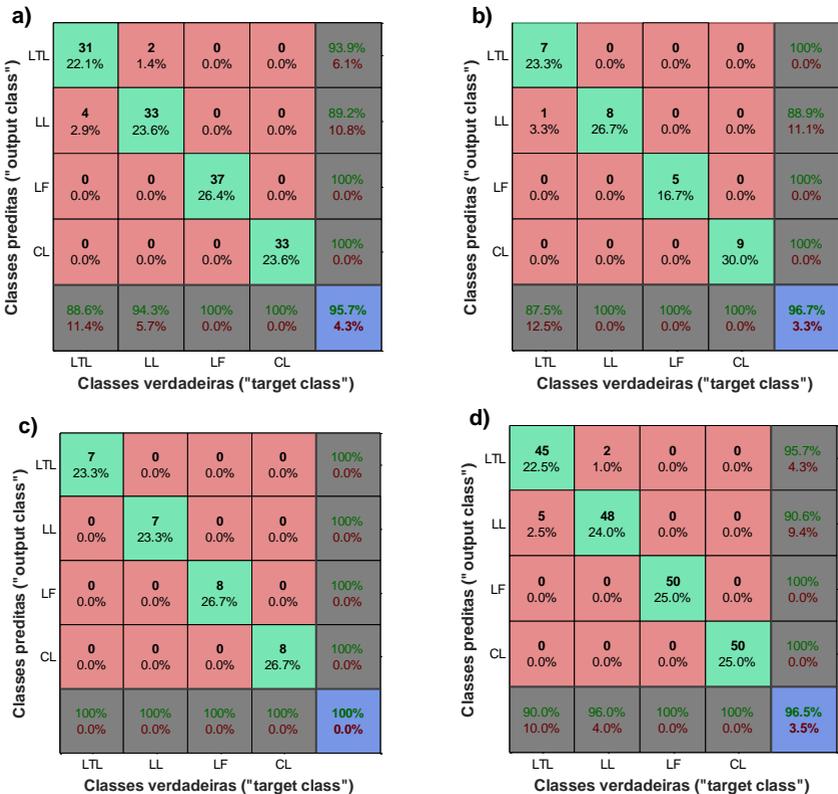
Fonte: próprio autor.

Na parte superior da Figura 33 é representada a arquitetura e topologia da rede, podendo ser observada a quantidade de neurônios: 5 (camada de entrada), 35 (primeira camada escondida); 35 (segunda camada escondida) e 4 (camada de saída). As funções de ativação também foram visualizadas na figura, sendo estas tangente hiperbólica

(primeira camada escondida), sigmoide (segunda camada escondida) e linear (camada de saída). Além da configuração da rede, na Figura 34 também são mostrados alguns resultados do MLP. As épocas, o tempo de execução e o erro, foram iguais a 14; 6 s e 0,0097, respectivamente.

Os resultados da classificação do MLP foram interpretados a partir das matrizes de confusão - Figuras 34a, 34b, 34c e 34d.

Figura 34a, 34b, 34c e 34d – Matrizes de confusão obtidas com o MLP através de validação cruzada dos dados V_{MAX} : a) Conjunto de treinamento (140 exemplos de entrada); b) Conjunto de validação (30 exemplos de entrada); c) Conjunto de teste (30 exemplos de entrada); e d) Total. As siglas LTL, LL, LF e CL representam as classes das correspondentes amostras odorantes: LagoaTratLixiviado, LagoaLixiviado, LixoFresco e CoberturaLixo, respectivamente.



Fonte: próprio autor.

Nas figuras anteriores as linhas se correspondem com as classes preditas (*output class*). As colunas, entretanto, representam as classes verdadeiras (*target class*). As siglas representam os nomes das fontes odorantes, correspondendo LTL, LL, LF e CL com LagoaTratLixiviado, LagoaLixiviado, LixoFresco e CoberturaLixo, respectivamente. A diagonal em verde indica as observações que foram corretamente classificadas, e o último elemento da matriz (em cor azul) representa o resultado global da classificação.

A partir da Figura 34 observa-se uma percentagem de acerto do MLP igual a 95,7; 96,7; 100 e 96,5% para os conjuntos treinamento; validação; teste e total, respectivamente. Resultados que indicam uma alta precisão da rede na classificação dos odores, principalmente para a validação, obtendo-se o máximo de 100% de acerto. Também vale frisar que o MLP acertou todos os exemplos das classes LixoFresco e CoberturaLixo, para todos os conjuntos de dados. Neste aspecto, a classe predita com mais baixo percentual foi LagoaLixiviado, ainda com 90,6% - Figura 35d.

Com o intuito de atingir resultados mais consistentes, a rede neural MLP foi treinada 100 vezes. Neste processo, foram registrados e armazenados os resultados das matrizes de confusão, Tabela 6.

Tabela 6 – Percentagem de acerto (X) na classificação das amostras odorantes utilizando MLP. Resultados obtidos através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 140, 30 e 30 exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes (N = 100).

	Percentagem de acerto do MLP (X) %, IC95%					
	μ	Máx	Min	σ	$X \geq 90$	$90 > X \geq 80$
Treinamento	95,84	99,29	90,71	1,82	95(100%)	0
Validação	93,19	100	80,0	5,0	80(84,21%)	15
Teste	92,67	100	80,0	4,78	76(80%)	19

Fonte: próprio autor.

Da tabela anterior percebe-se que as médias das percentagens de acerto estão acima de 92%. Isto significa que para 100 iterações, o MLP somente vai errar no 8% dos exemplos de entrada (no caso mais desfavorável, que é o conjunto de teste). Resultados que podem ser considerados apropriados para a aplicação. Como desempenho positivo também podem-se citar os baixos valores do desvio padrão, entre 1 e

5% aproximadamente, e que para alguns casos foi atingido o máximo acerto de 100% na predição do MLP. As faixas de acerto foram outros indicadores levados em conta nesta análise. Por exemplo, no 100, 84 e 80% das iterações (para os conjuntos de treinamento, validação e teste, respectivamente) foi alcançada uma porcentagem de acerto maior do que o 90%, o que é considerado adequado. Os resultados menos vantajosos foram os casos onde o MLP não alcançou o 90% do acerto, de onde se derivam os valores mínimos (Min.) de 80% tanto para o conjunto de validação quanto para o de teste.

Na sequência, foi repetido o mesmo processo de treinar a rede MLP 100 vezes, mas excluindo o possível saco *outlier* A31-C2-CL. Os resultados são apresentados a seguir, na Tabela 7.

Tabela 7 – Porcentagem de acerto (X) na classificação das amostras odorantes utilizando MLP. Resultados obtidos através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 135, 30 e 30 exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes ($N = 100$). Foram excluídos os cinco pulsos elétricos do saco de amostragem A31-C2-CL, considerados previamente como possíveis *outliers*.

	Porcentagem de acerto do MLP (X) %, IC95%					
	μ	Máx	Min	σ	$X \geq 90$	$90 > X \geq 80$
Treinamento	95,50	99,26	87,41	2,18	93(97,89%)	2
Validação	92,95	100	80,0	4,29	81(85,26%)	14
Teste	92,39	100	80,0	4,63	77(81,05%)	18

Fonte: próprio autor.

Após a remoção dos possíveis valores atípicos, Tabela 7, não são registradas notáveis diferenças quando comparado com a Tabela 6. Para ambas tabelas os indicadores analisados apresentam semelhantes níveis de grandeza. No entanto, chamou a atenção que dos mínimos (Min) desconsiderados nesta análise (IC95%), um de cada subconjunto (treinamento, validação e teste) correspondeu à iteração 57^{ma} do MLP.

No atual estudo também foi verificado o desempenho do MLP, em termos do Erro Quadrático Médio (MSE), tempo de execução da rede, e a quantidade de épocas utilizadas no processo de treinamento. Estes resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Desempenho do MLP conforme o Erro Quadrático Médio (MSE), tempo de execução (Tempo) e épocas utilizadas durante o treinamento (Épocas). Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). Características da análise idem à Tabela 3.

	Desempenho do MLP, IC95%			
	μ	Máx	Min	σ
MSE	$1,59 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$
Tempo (s)	8,23	16,93	4,42	2,65
Épocas	17,83	36	10	5,68

Fonte: próprio autor.

Na tabela anterior, observa-se que em média o MSE do MLP foi apenas 0,016, o que pode ser considerado satisfatório. Isto significa que durante o processo de aprendizado a rede conseguiu diminuir o erro até o valor supracitado, aproximadamente. Ademais, vale frisar que este erro igual a 0,016 se encontra em torno do MSE inicialmente configurado e igual a 0,01 (ver Figura 33 e Quadro 8). De forma semelhante, o Tempo mostrou um desempenho favorável, pois a rede, em média, demorou somente 8,23 s em treinar o modelo. A quantidade de épocas utilizadas pela rede foi baixa, pois a média registrada para este indicador foi igual a 17,83, o que também é um resultado positivo do MLP. Os máximos (Máx), entretanto, foram 0,026; 16,93 s e 36 para o MSE, Tempo e Épocas, respectivamente. Todos estes valores extremos são aceitáveis, pois não implicam consideráveis demoras nem elevados erros da rede. Os valores do desvio padrão (σ) para o Tempo e as Épocas foram comparáveis com seus respectivos valores das médias. No entanto, para a atual aplicação esta alta dispersão dos dados ao redor da médias não necessariamente implica um desempenho adverso da rede. Isto somente indica que o Tempo e as Épocas apresentaram alta variabilidade, que no sentido prático não afeta a resposta do MLP. De fato, as alterações seriam mínimas, inclusive para os casos extremos das demoras entre 4,42 s (Min) e 16,93 s (Máx), ou para as épocas entre 10 (Min) e 36 (Máx).

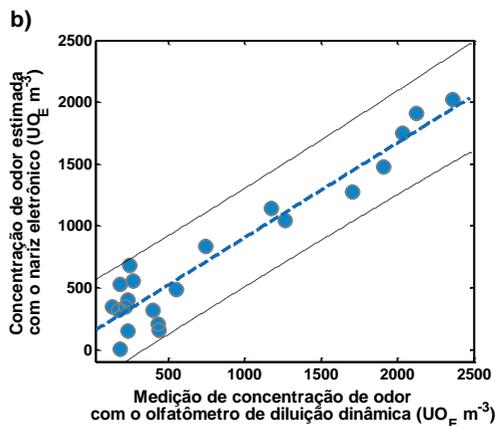
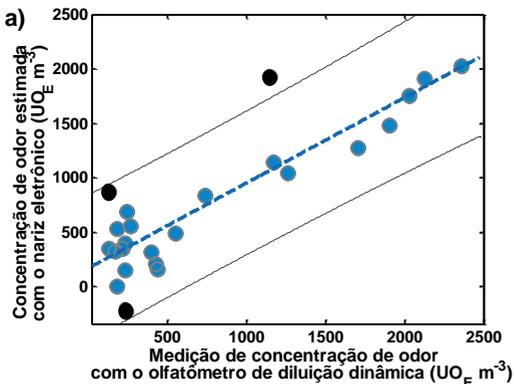
Através da rede neural artificial proposta foram obtidos resultados satisfatórios na classificação dos odores do aterro sanitário. Diversos indicadores do MLP foram considerados para avaliar a resposta da análise qualitativa. Ademais, foram realizadas 100 iterações do MLP, de modo a atingir resultados mais consistentes, o qual não é uma prática comum quando utilizadas ANN em narizes eletrônicos. Análises de *outliers* foram incorporados na aplicação, porém, não foi confirmando que os valores de V_{MAX} do saco de amostragem A31-C2-CL são valores atípicos para o MLP. Foi demonstrado, pelo menos para a atual aplicação, que um único treinamento do MLP não garante o mais adequado desempenho da rede na classificação dos odores. Uma das vantagens do MLP na análise qualitativa dos odores, quando comparado com às outras ferramentas usadas (*Odour fingerprints* e PCA), foi o fornecimento de uma resposta numérica através da porcentagem de acerto, o que torna o resultado mais preciso. Contudo, observou-se que as respostas obtidas dos conjuntos de validação e teste ainda podem ser aprimoradas.

5.5. ANÁLISE QUANTITATIVA DE ODORES COM UMA REGRESSÃO PLS

Conforme apontado anteriormente, as variáveis X do modelo PLS foram as médias de V_{MAX} e da Inclinação do transitório de subida; e as variáveis Y foram os resultados da olfatometria (Quadro 9). No treinamento foram utilizadas duas faixas de concentração de odor: faixa 1, com concentração de 0 a $2500 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$; e faixa 2, com concentração maior do que $2500 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$. Nas Figuras 35a e 35b, apresenta-se o modelo de regressão com PLS correspondente à faixa 1. Na Figura 36 se mostra a regressão para a faixa 2.

Na Figura 35 e 36, os círculos azuis representam os dados de concentração odorante obtidos através da regressão PLS. As linhas pontilhadas azuis, entretanto, indicam o correspondente ajuste e as linhas pontilhadas cinzas representam o intervalo de confiança de 95%. Na Figura 35a, três pontos foram considerados como *outliers* (círculos pretos), por estarem fora ou próximos ao limite do intervalo de confiança. Assim, estas observações atípicas foram excluídas da análise e, por conseguinte, o ajuste do modelo foi aprimorado, Figura 35b.

Figura 35a e 35b – Concentração de odor estimada através de uma regressão PLS implementada com o nariz eletrônico para a faixa odorante 1, de 0 a 2500 $\text{UO}_E \text{ m}^{-3}$. Intervalo de confiança de 95% (IC95%): a) Conjunto total dos dados com três *outliers*, representados por círculos pretos; e b) eliminados os três *outliers*.



Fonte: próprio autor.

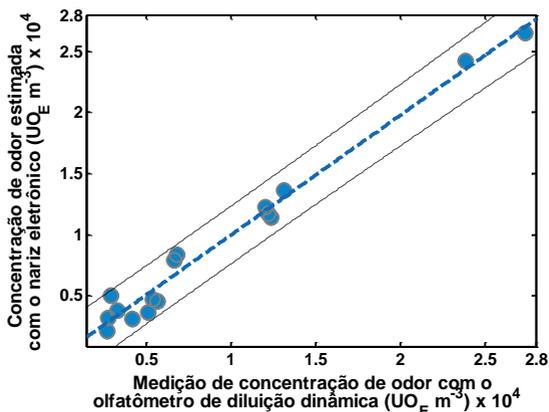
A concentração de odor estimada, Figura 35b, está distribuída em torno da linha de ajuste com inclinação (m) e intercepta com o eixo Y (b) iguais a 0,7661 e 139,8 $\text{UO}_E \text{ m}^{-3}$, respectivamente, para um intervalo de confiança de 95%. O parâmetro b foi próximo a zero, por representar apenas o 6% da faixa de medição. Desse modo, este erro de *offset* da regressão pode-se considerar apropriado para a atual aplicação. No entanto, o resultado da inclinação da linha de ajuste não foi favorável.

Através das novas variáveis preditoras obtidas no modelo, foi explicada o 99,99% da variância em X e o 90,56% da variância em Y .

O valor do coeficiente de determinação ajustado R_{adj} , foi igual a 0,9090 para um nível de confiança de 95%. Isto mostra uma tendência do modelo a estabelecer uma relação linear entre as variáveis preditoras e de resposta do modelo. O coeficiente do erro RMSE igual a 185,51 foi considerado adequado, devido ao seu valor relativo com respeito ao limite superior da medição: 7,4%.

A seguir, na Figura 36, é representada a regressão com PLS para a faixa 2 de medição.

Figura 36 – Concentração de odor estimada através de uma regressão PLS implementada com o nariz eletrônico para a faixa odorante 2, de concentração maior do que $2500 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$. Intervalo de confiança de 95% (IC95%).



Fonte: próprio autor.

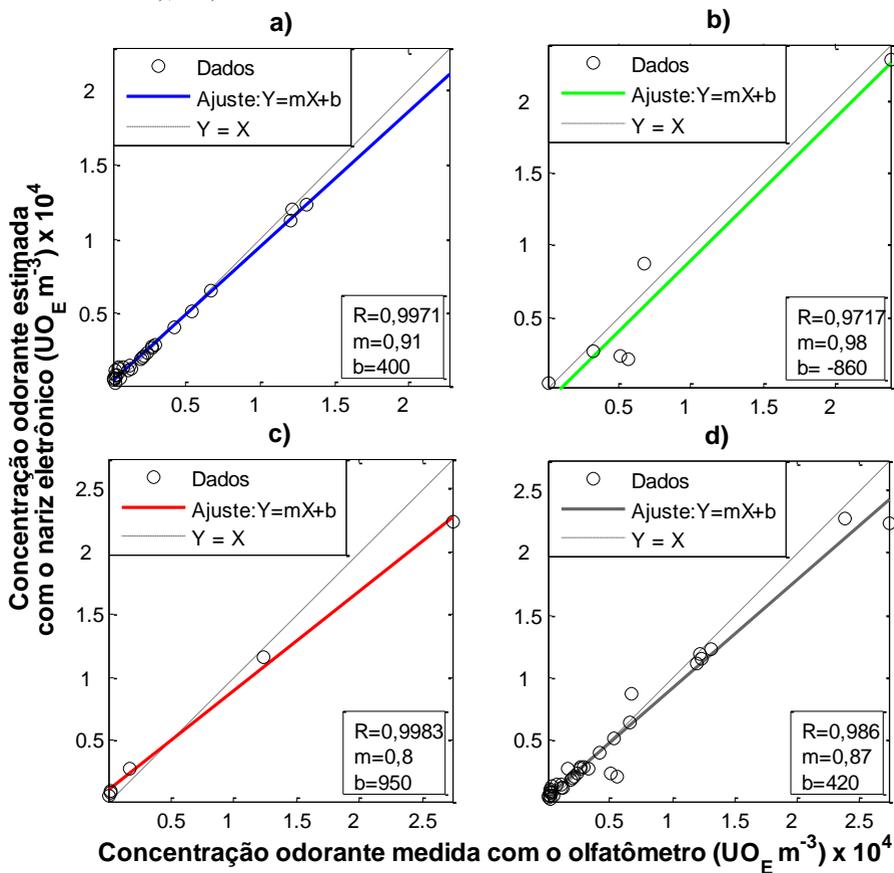
Para esta faixa de medição, os parâmetros do modelo m e b foram iguais a $0,9803$ e $180,2 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$ (IC95%), respectivamente. Neste sentido ambos mostraram um apropriado resultado da regressão. Ademais, da Figura 36 percebem-se as observações distribuídas em torno da linha de ajuste. O valor do coeficiente R_{adj} igual a $0,9787$ indicou uma relação linear entre as variáveis preditoras e de resposta. O coeficiente RMSE, entretanto, também foi um indicador favorável da regressão, sendo igual a $1,07 \times 10^3$. Com as componentes do modelo, foi explicada o 99,97% da variância em X e o 93,46% da variância em Y .

Através do modelo de regressão proposto, com o nariz eletrônico foi estimada a concentração odorante das amostras coletadas no aterro sanitário. Para a obtenção da curva de ajuste foram consideradas duas faixas de concentrações. Este procedimento permite adequar as observações conforme o nível de grandeza das medições, o que pode contribuir à obtenção de resultados mais adequados no treinamento do nariz eletrônico. No entanto, o processo demanda mais etapas ao tratamento dos dados. Salienta-se que com a curva de calibração obtida (faixa 1 e faixa 2) é possível prever as concentrações dos odores emitidas no aterro sanitário.

5.6. ANÁLISE QUANTITATIVA DE ODORES COM UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL MLP

Através de um regressão com MLP foi implementada a resposta de concentração odorante do nariz eletrônico. Nas Figuras 37a, 37b, 37c e 37d são apresentados os resultados da validação cruzada dos dados.

Figura 37a, 37b, 37c e 37d – Concentração de odor estimada com o nariz eletrônico através de uma regressão MLP, com validação cruzada dos dados V_{MAX} : a) Conjunto de treinamento (28 exemplos de entrada); b) Conjunto de validação (6 exemplos de entrada); c) Conjunto de teste (6 exemplos de entrada); e d) Total.



Fonte: próprio autor.

A partir das figuras anteriores, observa-se que os coeficientes de determinação ajustado da regressão (R_{adj}) foram aproximadamente iguais a 0,99; 0,97; 0,99 e 0,98 para os conjuntos de treinamento, validação, teste e total, respectivamente. Todos estes resultados do ajuste podem ser considerados satisfatórios. Porém, o comportamento da inclinação da linha de ajuste do conjunto de teste, $m = 0,8$ não foi adequado, considerando $m = 1$ como o valor ideal. Este resultado, conseqüentemente, também influenciou no baixo valor de m para o conjunto total de dados. Em relação ao parâmetro b do ajuste, este não ultrapassou nem o 5% da escala de concentração odorante para os conjuntos de treinamento, teste e total, portanto pode-se considerar apropriado. Neste sentido, o caso desfavorável foi o conjunto de validação, onde dois pontos (localizados em torno de $x = 0,5$) afetaram o valor da intercepta da linha de ajuste. Por essa razão, o parâmetro b foi igual a $-860 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$. Na sequência, o modelo MLP foi treinado 100 vezes, de modo a alcançar resultados mais representativos e consistentes. Em cada iteração foram armazenados os valores de R_{adj} , m e b para o treinamento, validação e teste, Tabela 9a e 9b.

Tabela 9a e 9b – Resultados obtidos com o MLP através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 28, 6 e 6 exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes ($N = 100$): a) Coeficiente de determinação ajustado da regressão (R_{adj}); e b) Inclinação da linha de ajuste (m), e intercepta com o eixo Y da linha de ajuste (b).

a)	Coeficiente de determinação ajustado, R_{adj} (%), IC95%					
	μ	Máx	Min	σ	$R \geq 90$	$90 > R \geq 80$
R-Treinamento	99,55	100	93,74	1,21	95(100%)	0
R-Validação	99,31	100	89,29	2,09	94(98,95%)	1
R-Teste	99,59	100	91,65	1,36	95(100%)	0

b)	Inclinação da linha de ajuste, m , IC95%			
	μ	Máx	Min	σ
m-Treinamento	0,98	1,04	0,85	0,04
m-Validação	0,99	1,17	0,87	0,04
m-Teste	0,99	1,21	0,81	0,05
Intercepta com o eixo Y da linha de ajuste, b ($\text{UO}_E \text{ m}^{-3}$), IC95%				
b-Treinamento	70,83	634,50	-247,40	149,57
b-Validação	-2,90	510,02	-573,22	143,17
b-Teste	38,47	949,472	-519,64	196,43

Fonte: próprio autor.

Na Tabela 9a foram registradas as médias (μ) do coeficiente de determinação ajustado R_{adj} , iguais a 99,55; 99,31 e 99,59% para os conjuntos de treinamento, validação e teste, respectivamente. Estes resultados indicam que a resposta da regressão foi explicada adequadamente pelas variáveis independentes do modelo. Outros resultados acertados foram os baixos valores do desvio padrão (σ) e alta porcentagem de dados para $R \geq 90\%$ (quase 100% dos dados). O primeiro está relacionado à dispersão dos dados, enquanto o segundo mostra a quantidade de dados na faixa onde R_{adj} é mais favorável. Estes parâmetros (σ)-($R \geq 90\%$) foram iguais a 1,21-100%; 2,09-98,95% e 1,36-100% para os conjuntos de treinamento, validação e teste, respectivamente.

A partir da Tabela 9b, observa-se que os valores das médias de m foram superiores a 0,97, o que é um indicador positivo do ajuste. Além disso, o desvio padrão também foi favorável devido a que σ foi menor do que 0,06 para os três subconjuntos de dados. Os resultados menos favoráveis foram o máximo (Máx) e mínimo (Min) de m -Teste, iguais a 1,21 e 0,81, respectivamente.

Em relação ao parâmetro b do ajuste, apresentado na Tabela 9b, também foram alcançados resultados satisfatórios. Nesta análise, recomenda-se comparar os dados mostrados com o limite da faixa de medição (27376 UO_E m³), de modo a obter uma indicação relativa do resultado e não simplesmente um valor absoluto. Por exemplo, a média do b -Treinamento foi 70,83 UO_E m³, o que representa apenas um 0,3% da faixa de medição. Isto indica uma evidente proximidade de $b = 0$, que seria o ponto ideal do intercepta com o eixo Y . Os resultados menos apropriados, entretanto, foram registrados para os mínimos dos três subconjuntos de dados e para média de b -Validação, que registraram valores menores do que zero. Isto não implica necessariamente a obtenção de valores negativos, significa a tendência da linha de ajuste a cortar o eixo Y nos valores apresentados na Tabela 9b.

Das análises anteriores observa-se que os resultados menos favoráveis pertencem aos conjuntos de validação e teste. Provavelmente este comportamento esteja influenciado pela pouca quantidade de elementos destes subconjuntos (seis pontos para cada um). Dessa maneira, qualquer ponto afastado do resto pode afetar significativamente o resultado do ajuste. Mais do que no treinamento, por exemplo, onde são utilizados 28 pontos.

Posteriormente, foi removida da análise o saco de amostragem A31-C2-CL, anteriormente cogitado como possível *outlier*, Tabelas 10a e 10b.

Tabela 10a e 10b – Resultados obtidos com o MLP através da validação cruzada dos dados (V_{MAX}). Conjuntos de treinamento, validação e teste com 28, 6 e 6 exemplos de entrada, respectivamente. Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). MLP foi treinado 100 vezes ($N = 100$): a) Coeficiente de determinação ajustado da regressão (R_{adj}); e b) Inclinação da linha de ajuste (m), e intercepta com o eixo Y da linha de ajuste (b). Foram excluídos os cinco pulsos elétricos do saco de amostragem A31-C2-CL, considerados previamente como possíveis *outliers*.

a)	Coeficiente de determinação ajustado, R_{adj} (%), IC95%					
	μ	Máx	Min	σ	$R \geq 90$	$90 > R \geq 80$
R-Treinamento	99,82	100	98,03	0,32	95	0
R-Validação	99,66	100	96,40	0,79	95	0
R-Teste	99,65	100	96,70	0,64	95	0

b)	Inclinação da linha de ajuste, m , IC95%			
	μ	Máx	Min	σ
m-Treinamento	1,0	1,03	0,96	$8,5 \times 10^{-3}$
m-Validação	0,99	1,12	0,86	0,03
m-Teste	1,0	1,25	0,84	0,05

Intercepta com o eixo Y da linha de ajuste, b ($UO_E m^{-3}$), IC95%				
b-Treinamento	5,18	177,65	-59,30	42,12
b-Validação	1,87	516,85	-217,19	116,79
b-Teste	19,54	525,97	-368,60	158,64

Fonte: próprio autor.

A partir da Tabela 10a percebe-se que as médias do coeficiente R_{adj} foram 99,82; 99,66 e 99,65% para os conjuntos de treinamento, validação e teste, respectivamente. O desvio padrão, igual a 0,32 (R_{adj} -Treinamento); 0,79 (R_{adj} -Validação) e 0,64 (R_{adj} -Teste) também mostrou uma resposta favorável da regressão. Salienta-se que estes resultados, tanto de R_{adj} quanto de σ , foram aprimorados quando comparados com os mostrados na Tabela 9a. Também observou-se que a quantidade de dados na faixa de $R \geq 90\%$ atingiu o 100%. Isto indica que para todos os exemplos de entrada à rede, o coeficiente R_{adj} foi maior ou igual a 90%.

Relativo ao parâmetro m do ajuste, as médias registradas foram m -Treinamento = 1; m -Validação = 0,99 e m -Teste = 1, o que indica uma notável proximidade a $m = 1$, o valor mais apropriado. Do mesmo

modo, o desvio padrão foi adequado, não ultrapassando nem o valor de 0,05. No entanto, o mínimo de m-Teste não foi suficientemente favorável, igual a 0,84.

Para o caso do intercepta com o eixo “Y” do ajuste, b , vale frisar que todos os indicadores foram melhorados uma vez retirado o possível saco *outlier* (comparar Tabela 10b com Tabela 9b). Por exemplo, as médias de b foram apenas 5,18; 1,87 e 19,54 $\text{UO}_E \text{ m}^{-3}$ para os conjuntos de treinamento, validação e teste, respectivamente. Nesta comparação, a exceção foi o máximo de b-Validação, que o valor da Tabela 10b ($516,85 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$) foi ligeiramente maior do que o valor da Tabela 9b ($510,02 \text{ UO}_E \text{ m}^{-3}$).

Nesta análise foi incluída uma avaliação do desempenho do MLP de acordo ao Erro Quadrático Médio (MSE), tempo de execução da rede, e quantidade de épocas utilizadas no processo de treinamento, Tabela 11.

Tabela 11 – Desempenho do MLP para o 95% dos dados do Erro Quadrático Médio (MSE), tempo de execução (Tempo) e épocas utilizadas durante o treinamento (Épocas). Intervalo de confiança de 95% de cada conjunto (IC95%). Características da análise idem às Tabelas 7a e 7b.

	Desempenho do MLP, IC95%			
	μ	Máx	Min	σ
MSE	$4,61 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-3}$	$5,31 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-3}$
Tempo (s)	0,14	0,31	0,09	0,04
Épocas	3,2	6	2	0,71

Fonte: próprio autor.

Na tabela anterior (100 iterações), observa-se que as médias foram apenas $4,61 \times 10^{-4}$; 0,14 s e 3,2 para o MSE, Tempo e as Épocas, respectivamente. Estes resultados indicam um excelente erro da rede durante o treinamento, que não atinge nem 0,0005%. Além disso, mostrou-se rapidez na execução do MLP, com menos de: 150 ms de tempo e 4 épocas. Também é válido salientar que a média do MSE atingida com a regressão (0,00046) foi 217 vezes menor do que o erro inicialmente configurado, igual a 0,01 (ver Quadro 9). Inclusive, o máximo registrado do MSE foi somente 0,0087. Estes parâmetros indicam uma apropriada precisão no treinamento do modelo MLP. Dentre os valores desconsiderados para esta análise (IC95%) esteve a 1^{ra} iteração, comum a MSE, Tempo e Épocas.

Através da ANN proposta foi possível estabelecer uma regressão para estimar a concentração odorante das amostras coletadas no aterro sanitário. A resposta desta análise quantitativa foi avaliada mediante diversos indicadores da curva de ajuste, obtendo-se resultados satisfatórios. Neste estudo também foi verificado o desempenho da rede. Semelhante à seção 5.4 (Classificação de odores com uma rede neural artificial MLP), o MLP foi treinado 100 vezes e análises de *outliers* foram realizadas. No entanto, vale apontar que os resultados dos conjuntos de validação e teste ainda podem ser melhorados.

5.7. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

- Verificou-se uma tendência de ser o lixo fresco (LixoFresco) a fonte de odor predominante do aterro, enquanto as lagoas de lixiviado (LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado) foram as fontes de menores concentrações odorantes;

- Similaridade entre os odores das lagoas de lixiviado (LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado) foi verificada, principalmente a partir de *odour fingerprints* e PCA;

- As fontes odorantes do lixo fresco (LixoFresco) e cobertura do lixo (CoberturaLixo) apresentaram diferentes graus de similaridade, dependendo da técnica de análise utilizada. Por exemplo, estas classes de odores foram claramente discriminadas usando *odour fingerprints*, PCA (para a característica de V_{MAX} - Figura 32a e, em menor medida, para o Tempo da subida - Figura 32c) e MLP. No entanto, LixoFresco e CoberturaLixo foram consideradas da mesma classe odorante a partir de PCA (característica de Inclinação da subida - Figura 32b) e da amplitude “comparável” de V_{MAX} (sensores TGS2611, TGS2610 e TGS2600) entre os cenários supracitados (Figura 30);

- A partir dos autovalores das PCA, para as três características dos perfis elétricos (V_{MAX} , Inclinação da subida e Tempo da subida), observou-se o predomínio da primeira componente da PCA. A variância acumulada, entretanto, mostrou uma adequada representação da variabilidade dos dados a partir das componentes 1 e 2. No que tange aos autovetores das PCA, não foi possível determinar com precisão o predomínio de um sensor (ou grupo) em todas as análises qualitativas dos odores. A partir disso, pode-se inferir que para cada uma das PCA contribuíram sensores

diferentes. Neste sentido, vale frisar que somente em alguns casos se destacaram as respostas dos sensores TGS2602 e TGS2600;

- MLP foi o único método utilizado para análise qualitativa dos odores que forneceu resultados numéricos na classificação, através da porcentagem de acerto. Esta característica, quando comparada com *odour fingerprint* e PCA (ambas fornecem padrões visuais), tornou o MLP a ferramenta de análise qualitativa mais precisa neste estudo;

- Uma regressão PLS foi usada para estimar a concentração odorante com o nariz eletrônico, obtendo-se os resultados no ajuste mostrados a seguir. Para a faixa 1 de medição (de 0 até 2500 UO_E m⁻³): coeficiente de determinação ajustado, $R_{adj} = 0,9090$; inclinação da linha de ajuste do modelo, $m = 0,7661$; intercepta com o eixo Y, $b = 139,8$ UO_E m⁻³; e RMSE = 185,51 (7,4% do limite superior da medição). Para a faixa 2 de medição (maior do que 2500 até 27376 UO_E m⁻³): coeficiente de determinação ajustado, $R_{adj} = 0,9787$; inclinação da linha de ajuste do modelo, $m = 0,9803$; intercepta com o eixo Y, $b = 180,2$ UO_E m⁻³; RMSE = $1,07 \times 10^3$ (3,9% do limite superior da medição);

- Uma regressão com uma rede neural artificial MLP também foi utilizada para estimar a concentração odorante. Os resultados do ajuste, em média, foram os seguintes: R_{adj} -Treinamento = 0,9982; R_{adj} -Validação = 0,9966; e R_{adj} -Teste = 0,9965; m -Treinamento = 1; m -Validação = 0,99; e m -Teste = 1; b -Treinamento = 5,18 UO_E m⁻³; b -Validação = 1,87 UO_E m⁻³; e b -Teste = 19,54 UO_E m⁻³;

- Conduzir análises de odores em outras estações do ano para estudar a sazonalidade dos dados e coletar amostras em outras áreas do aterro sanitário é recomendável.

6. CONCLUSÕES

Na atual tese, foram apresentadas as contribuições ao desenvolvimento de um nariz eletrônico para caracterizar amostras odorantes oriundas de uma ETE e de um aterro sanitário, o que constitui o objetivo geral do trabalho. Primeiramente, foram aprimorados diversos elementos de *hardware* do sistema, selecionando um arranjo de sensores MOS apropriado para as aplicações projetadas e construindo uma câmara de medição adequada. Também foi aprimorado o *software* para a aquisição, controle e armazenamento dos perfis elétricos dos sensores MOS.

A etapa de classificação dos odores permitiu distinguir adequadamente seis fontes odorantes de uma ETE, associadas às etapas de tratamento da planta: EntradaBiofiltro, SaídaBiofiltro, Flotador, Flare, Decantador e Adensador. No que tange à aplicação do aterro sanitário, quatro cenários potencialmente emissores de odores foram identificados com o nariz eletrônico: LixoFresco, CoberturaLixo, LagoaLixiviado e LagoaTratLixiviado. Com o instrumento proposto também foi possível obter a resposta quantitativa da concentração odorante ($UO_E \text{ m}^{-3}$) das amostras estudadas. Neste processo, foi calibrado o nariz eletrônico conforme os resultados das análises olfatométricas, utilizando regressões multivariadas PLS e uma rede neural artificial MLP. Os resultados da curva de ajuste entre as variáveis predictoras e de resposta dos modelos estudados foram satisfatórios. Ademais, através de dois vetores, calculados a partir das respostas dos sensores MOS, foi possível estimar uma tendência da concentração da mistura gasosa ao longo das etapas de tratamento da ETE.

A atual pesquisa, baseada em um nariz eletrônico como instrumento de medição de odores ambientais, resultou uma proposta abrangente e consistente na avaliação de compostos odorantes devido a: utilizar amostras gasosas provenientes de duas atividades antropogênicas diferentes; conduzir análises de diversas fontes de odores em cada aplicação; implementar análises qualitativas e quantitativas dos odores alvo de estudo; utilizar múltiplas técnicas de processamento de dados; e empregar (e relacionar) dois instrumentos de medição de odores de natureza diferente, nariz eletrônico e olfatômetro de diluição dinâmica.

Devido à capacidade de análise e ao potencial do nariz eletrônico proposto, salienta-se que este instrumento pode ser útil para detectar episódios de altas concentrações de odores tanto em ETE quanto em aterros sanitários; registrar, indiretamente, a ocorrência de

operações irregulares no processo de tratamento de efluentes da ETE e eventos atípicos de odores de um aterro (em menor medida devido às variações na frente de serviço); e integrar a resposta com modelos de dispersão de odores para evitar de forma proativa o impacto das emissões odorantes sobre as comunidades.

7. TRABALHOS FUTUROS

Para continuar aprimorando o desempenho do nariz eletrônico e suas facilidades de uso alguns tópicos devem ser tratados nos próximos trabalhos:

- Integrar as fases de medição e processamento da informação no nariz eletrônico, de modo a obter os resultados das análises com maior rapidez;

- Adicionar o monitoramento da temperatura e umidade relativa nas medições;

- Associar os resultados do nariz eletrônico com modelos de dispersão de odores para colaborar com as avaliações do impacto de odores em torno das fontes emissoras;

- Desenvolver uma nova versão do nariz eletrônico de menores dimensões, comunicação sem fio e baixo consumo de energia para monitoramento de odores em tempo real. Primeiramente colocando o instrumento na fonte emissora e em uma segunda etapa nas áreas vizinhas;

- Explorar o uso de outros tipos de sensores e analisar amostras odorantes de novas fontes emissoras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AATAMILA, M. *et al.* Odour annoyance and physical symptoms among residents living near waste treatment centres. **Environmental Research**, v. 111, n. 1, p. 164-170, 2011.

ABDULLAH, A. *et al.* Chicken farm malodour monitoring using portable electronic nose system. **Chemical Engineering Transactions**, v. 30, p. 55-60, 2012.

ABNT. **ABNT NBR 10004, Norma Brasileira**. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2004.

ACEVEDO, F. J. *et al.* Probabilistic support vector machines for multi-class alcohol identification. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 122, n. 1, p. 227-235, 2007.

AELOOR, D.; PATIL, N. A survey on odour detection sensors. In: 2017 INTERNATIONAL CONFERENCE ON INVENTIVE SYSTEMS AND CONTROL (ICISC), 2017, **Proceedings...** 19-20 Jan. 2017.

AIRE. Aire qualidade do ar. 2018. Disponível em: < <http://www.aireconsultoria.com.br/> >. Acesso em: 13 mar. 2018.

ALAM, H.; SAEED, S. H. Modern applications of electronic nose: a review. **International Journal of Electrical and Computer Engineering**, v. 3, n. 1, p. 52-63, 2013.

AMINI, A.; BAGHERI, M. A.; MONTAZER, G. A. Improving gas identification accuracy of a temperature-modulated gas sensor using an ensemble of classifiers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 187, p. 241-246, 2013.

ARSHAK, K. *et al.* Front-end signal conditioning used for resistance-based sensors in electronic nose systems: a review. **Sensor Review**, v. 23, n. 3, p. 230-241, 2003.

ARSHAK, K. *et al.* A review of gas sensors employed in electronic nose applications. **Sensor Review**, v. 24, n. 2, p. 181-198, 2004.

ARSHAK, K. I. *et al.* A review of digital data acquisition hardware and software for a portable electronic nose. **Sensor review**, v. 23, n. 4, p. 332-344, 2003.

ASIMAKOPOULOS, A. *et al.* Prostate cancer diagnosis through electronic nose in the urine headspace setting: a pilot study. **Prostate Cancer & Prostatic Diseases**, v. 17, n. 2, 2014.

ASKIM, J. R. *et al.* An optoelectronic nose for identification of explosives. **Chemicas Science**, v. 7, p. 199-206, 2016.

BELGIORNO, V.; NADDEO, V.; ZARRA, T. **Odour impact assessment handbook**. 1. st. ed. West sussex, Wiley, 2012. 312 p.

BELIS, C. A. **The new cen working group on source apportionment**. 2015.

BHATTACHARYYA, N. *et al.* Electronic nose for black tea classification and correlation of measurements with “Tea Taster” marks. **Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on**, v. 57, n. 7, p. 1313-1321, 2008.

BISHOP, C. M. Learning and Generalization. In: BISHOP, C. M. (auth.). **Neural networks for pattern recognition**. Birmingham, Oxford university press, 1995a. p. 332-384.

BISHOP, C. M. The Multi-layer Perceptron. In: BISHOP, C. M. (auth.). **Neural networks for pattern recognition**. Birmingham, Oxford university press, 1995b. p. 116-163.

BISHOP, C. M. **Neural networks for pattern recognition**. 1. ed. Birmingham, Oxford university press, 1995c. 498 p.

BISHOP, C. M. Pre-processing and Feature Extraction. In: BISHOP, C. M. (auth.). **Neural networks for pattern recognition**. Birmingham, Oxford university press, 1995d. p. 295-331.

BLANCO-RODRÍGUEZ, A. *et al.* Development of an electronic nose to characterize odours emitted from different stages in a wastewater treatment plant. **Water Research**, v. 134, p. 92-100, 2018.

BLANCO-RODRÍGUEZ, A. *et al.* Electronic nose: an alternative for measuring and assessing livestock and poultry farm odors. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON EMISSIONS OF GAS AND DUST FROM LIVESTOCK (EMILI 2015), 2015, Florianópolis-SC. **Proceedings...** Florianópolis-SC, 2015.

BLANCO-RODRÍGUEZ, A. *et al.* Development of an Electronic Nose to Identify and Classify Odours from Spirits Beverages. **Chemical Engineering Transactions**, v. 54, 2016.

BLANCO-RODRÍGUEZ, A. *et al.* Portable gas data logger based on temperature modulation of a single mos commercial sensor. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1441-1446, 2013.

BLANES-VIDAL, V. *et al.* Characterization of odor released during handling of swine slurry: Part I. Relationship between odorants and perceived odor concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 18, p. 2997-3005, 2009.

BOEKER, P. On 'electronic nose' methodology. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 204, p. 2-17, 2014.

BOURGEOIS, W. *et al.* The use of sensor arrays for environmental monitoring: interests and limitations. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, n. 6, p. 852-860, 2003.

BOURGEOIS, W.; STUETZ, R. Use of a chemical sensor array for detecting pollutants in domestic wastewater. **Water research**, v. 36, n. 18, p. 4505-4512, 2002.

BRANCHER, M. **Aprimoramento de estratégias regulatórias para gestão de odor ambiental**. 2017. 199 p. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, Santa Catarina.

BRANCHER, M. *et al.* A review of odour impact criteria in selected countries around the world. **Chemosphere**, v. 168, n. Supplement C, p. 1531-1570, 2017.

BRATTOLI, M.; DE GENNARO, G.; DE PINTO, V. Odour impact monitoring for landfills. In: BRATTOLI, M.; DE GENNARO, G.; DE PINTO, V. (auth.). **Integrated Waste Management-Volume I**. InTech, 2011. p.

BRATTOLI, M. *et al.* Odour detection methods: olfactometry and chemical sensors. **Sensors (Basel)**, v. 11, n. 5, p. 5290-322, 2011.

BREZMES, J. **Diseño de una nariz electrónica para la determinación no destructiva del grado de maduración de una fruta**. 2001. 195 p. (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona.

BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. **Analytical Methods**, v. 6, n. 9, p. 2812-2831, 2014.

BRUDZEWSKI, K.; OSOWSKI, S.; DWULIT, A. Recognition of coffee using differential electronic nose. **Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on**, v. 61, n. 6, p. 1803-1810, 2012.

BRUDZEWSKI, K.; OSOWSKI, S.; PAWLOWSKI, W. Metal oxide sensor arrays for detection of explosives at sub-parts-per million concentration levels by the differential electronic nose. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 528-533, 2012.

BRUINS, M. *et al.* Diagnosis of active tuberculosis by e-nose analysis of exhaled air. **Tuberculosis**, v. 93, n. 2, p. 232-238, 2013.

BUNTON, B. *et al.* Monitoring and modeling of emissions from concentrated animal feeding operations: overview of methods. **Environmental health perspectives**, v. 115, n. 2, p. 303-307, 2007.

BUSHDID, C. *et al.* Humans Can Discriminate More than 1 Trillion Olfactory Stimuli. **Science**, v. 343, n. 6177, p. 1370-1372, 2014.

CAMPO GARCÍA, F. **Avaliação de técnicas de pré-processamento para um nariz eletrônico baseado em sensores MOS**. 2016. 105 p. (Dissertação de Mestrado). Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí.

CAMPO GARCÍA, F. *et al.* Application of an Electronic Nose Coupled to a Gas Analyser for Measuring Ammonia. **Chemical Engineering Transactions**, v. 54, p. 6, 2016.

CAPELLI, L.; SIRONI, S. Monitoring odour emissions from an oil & gas plant: Electronic nose performance testing in the field. In: 2017 ISOCS/IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OLFACTION AND ELECTRONIC NOSE (ISOEN), 2017, **Proceedings...** 28-31 May 2017.

CAPELLI, L. *et al.* Electronic noses for the continuous monitoring of odours from a wastewater treatment plant at specific receptors: Focus on training methods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 131, n. 1, p. 53-62, 2008.

CAPELLI, L.; SIRONI, S.; DEL ROSSO, R. Odor sampling: techniques and strategies for the estimation of odor emission rates from different source types. **Sensors**, v. 13, n. 1, p. 938-955, 2013.

CAPELLI, L.; SIRONI, S.; DEL ROSSO, R. Electronic Noses for Environmental Monitoring Applications. **Sensors**, v. 14, n. 11, p. 19979-20007, 2014.

CAPELLI, L. *et al.* Olfactory and toxic impact of industrial odour emissions. **Water Science and Technology**, v. 66, n. 7, p. 1399-1406, 2012.

CAPELLI, L. *et al.* A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7050-7058, 2008.

CAPELLI, L. *et al.* Electronic noses for environmental applications: field tests for reference humidity optimization. **Chemical engineering transactions**, v. 15, 2008.

CAREY, W. P. *et al.* Chemometric analysis of multisensor arrays. **Sensors and Actuators**, v. 9, n. 3, p. 223-234, 1986.

CARRERA-CHAPELA, F. *et al.* Modeling the odor generation in WWTP: an integrated approach review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 6, p. 1-15, 2014.

CASTRO, R. A low cost electronic nose and software system for smell signal processing and pattern recognition. In: 11TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON

OLFACTION AND ELECTRONIC NOSE, 11., 2005, Barcelona. **Proceedings...** Barcelona University, 2005.

CASTRO, R. *et al.* An Electronic Nose for Multimedia Applications. **IEEE Transactions on Consumer Electronics**, v. 49, n. 4, p. 1431-1437, 2003.

CAVANAUGH, C. **An adaptive electronic interface for gas sensors**. 2002. 83 p. (Master of Science). North Carolina State University Raleigh, North Carolina.

CEN. **EN 13725, British Standard**. Brussels: European Committee for Standardization, 2003.

CHE HARUN, F. K.; COVINGTON, J. A.; GARDNER, J. W. Portable e-Mucosa System: Mimicking the biological olfactory. **Procedia Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 991-994, 2009.

CHIU, S.-W.; TANG, K.-T. Towards a Chemiresistive Sensor-Integrated Electronic Nose: A Review. **Sensors**, v. 13, n. 10, p. 14214, 2013.

CHROSTOWSKI, P. C.; FOSTER, S. A.; PARK, T. Odour perception and health effects. Presentation at WEFTEC. In: **WORKSHOP ON THE STATUS OF BIOSOLIDS RECYCLING IN THE UNITED STATES**. LOS ANGELES, 2003, **Proceedings...**

D'AMICO, A. *et al.* A Novel Approach for Prostate Cancer Diagnosis using a Gas Sensor Array. **Procedia Engineering**, v. 47, p. 1113-1116, 2012.

DAVOLI, E. *et al.* Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. **Chemosphere**, v. 51, n. 5, p. 357-368, 2003.

DE MELO LISBOA, H.; PAGÉ, T.; GUY, C. Aplicações do nariz eletrônico nas indústrias e na gestão de odores. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 5, n. 2, p. 195-211, 2009a.

DE MELO LISBOA, H.; PAGÉ, T.; GUY, C. Gestão de odores: fundamentos do nariz eletrônico. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 1, p. 9-18, 2009b.

DELGADO-RODRÍGUEZ, M. *et al.* Use of electronic nose and GC-MS in detection and monitoring some VOC. **Atmospheric Environment**, v. 51, n. Supplement C, p. 278-285, 2012.

DENTONI, L. *et al.* Development of an electronic nose for environmental odour monitoring. **Sensors (Basel)**, v. 12, n. 11, p. 14363-14381, 2012.

DESHMUKH, S. *et al.* Application of electronic nose for industrial odors and gaseous emissions measurement and monitoring—An overview. **Talanta**, v. 144, p. 329-340, 2015.

DURÁN, A. **Desarrollo de instrumentación para lenguas y narices electrónicas**. 2008. 144 p. (Tesis doctoral). Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Habana.

EKLÖV, T.; MÅRTENSSON, P.; LUNDSTRÖM, I. Selection of variables for interpreting multivariate gas sensor data. **Analytica Chimica Acta**, v. 381, n. 2, p. 221-232, 1999.

EL BARBRI, N. *et al.* Selectivity enhancement in multisensor systems using flow modulation techniques. **Sensors**, v. 8, n. 11, p. 7369-7379, 2008.

ESFAHANI, S.; COVINGTON, J. A. Low Cost Optical Electronic Nose for Biomedical Applications. In: MULTIDISCIPLINARY DIGITAL PUBLISHING INSTITUTE PROCEEDINGS, 2017, **Proceedings...**

EVERITT, B. S. *et al.* Hierarchical clustering In: EVERITT, B. S. *et al.* (auth.). **Cluster Analysis** 5. ed. London, UK, 2011a. p. 71-110.

EVERITT, B. S. *et al.* Measurement of proximity In: EVERITT, B. S. *et al.* (auth.). **Cluster Analysis** 5. ed. London, UK, 2011b. p. 43-70.

EVERITT, B. S. *et al.* Optimization clustering techniques In: EVERITT, B. S. *et al.* (auth.). **Cluster Analysis** 5. ed. London, UK, 2011c. p. 111-142.

FANG, J.-J. *et al.* Odor compounds from different sources of landfill: Characterization and source identification. **Waste Management**, v. 32, n. 7, p. 1401-1410, 2012.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria**. 2015.

Figaro Engineering Inc., General Information for TGS Sensors, **Datasheet TGS sensors**, 2004a.

Figaro Engineering Inc., Technical Information for TGS826, **Datasheet TGS826**, 2004b.

Figaro Engineering Inc., Technical Information for TGS2600, **Datasheet TGS2600**, 2004c.

Figaro Engineering Inc., Technical Information for TGS2620, **Datasheet TGS2620**, 2005a.

Figaro Engineering Inc., Product Information for TGS2602, **Datasheet TGS2602**, 2005b.

Figaro Engineering Inc., Product Information for TGS2611, **Datasheet TGS2611**, 2005c.

Figaro Engineering Inc., Technical Information for TGS2610, **Datasheet TGS2610**, 2006.

FITZGERALD, J. E. *et al.* Artificial Nose Technology: Status and Prospects in Diagnostics. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 1, p. 33-42, 2017.

FRANKE, W.; FRECHEN, F.-B.; GIEBEL, S. H₂S, VOC, TOC, electronic noses and odour concentration: use and comparison of different parameters for emission measurement on air treatment systems. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 9, p. 1721-1726, 2009.

FRECHEN, F.-B. Odour emission inventory of German wastewater treatment plants-odour flow rates and odour emission capacity. **Water Science and Technology**, v. 50, n. 4, p. 139-146, 2004.

GAN, G.; MA, C.; WU, J. Clustering Algorithms. Hierarchical Clustering Techniques. In: GAN, G.; MA, C.; WU, J. (auth.). **Data clustering: theory, algorithms, and applications**. Philadelphia, USA, Siam, 2007a. p. 109-150.

GAN, G.; MA, C.; WU, J. Clustering, Data, and Similarity Measures. In: GAN, G.; MA, C.; WU, J. (auth.). **Data clustering: theory, algorithms, and applications**. Philadelphia, USA, Siam, 2007b. p. 1-18.

GAN, G.; MA, C.; WU, J. Similarity and Dissimilarity Measures. In: GAN, G.; MA, C.; WU, J. (auth.). **Data clustering: theory, algorithms, and applications**. Philadelphia, USA, Siam, 2007c. p. 67-106.

GARCÍA-GONZÁLEZ, D. L.; APARICIO, R. Sensors: From biosensors to the electronic nose. **Grasas y Aceites**, v. 53, n. 1, p. 96-114, 2002.

GARDNER, J.; BARTLETT, P. A brief history of electronic noses. **Sensors and actuators B: Chemical**, n. 18-19, p. 211-220, 1994.

GARDNER, J. W. Detection of vapours and odours from a multisensor array using pattern recognition Part 1. Principal component and cluster analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 4, n. 1, p. 109-115, 1991.

GEBICKI, J. Application of electrochemical sensors and sensor matrixes for measurement of odorous chemical compounds. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 77, n. Supplement C, p. 1-13, 2016.

GEBICKI, J.; BYLIŃSKI, H.; NAMIEŚNIK, J. Measurement techniques for assessing the olfactory impact of municipal sewage treatment plants. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 1, p. 32, 2015.

GĖBICKI, J.; DYMERSKI, T.; NAMIEŚNIK, J. Comparison of different types of electronic nose instruments for evaluation of odour nuisance from landfill. In: 13TH

INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ON OPTICAL SENSORS AND ELECTRONIC SENSORS, 2014, **Proceedings...** International Society for Optics and Photonics.

GERKIN, R. C.; CASTRO, J. B. The number of olfactory stimuli that humans can discriminate is still unknown. **eLife**, v. 4, p. 1-15, 2015.

GHASEMI-VARNAMKHASTI, M.; AGHBASHLO, M. Electronic nose and electronic mucosa as innovative instruments for real-time monitoring of food dryers. **Trends in Food Science & Technology**, v. 38, n. 2, p. 158-166, 2014.

GHASEMI-VARNAMKHASTI, M. *et al.* Meat quality assessment by electronic nose (machine olfaction technology). **Sensors**, v. 9, n. 8, p. 6058-6083, 2009.

GIULIANI, S. *et al.* An alternative approach of the e-nose training phase in odour impact assessment. In: CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS: NOSE2012 INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL ODOUR, 2012, **Proceedings...** AIDIC.

GIUNGATO, P. *et al.* Improving recognition of odors in a waste management plant by using electronic noses with different technologies, gas chromatography–mass spectrometry/olfactometry and dynamic olfactometry. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, n. Supplement C, p. 1395-1402, 2016.

GLISZCZYŃSKA-ŚWIGŁO, A.; CHMIELEWSKI, J. Electronic Nose as a Tool for Monitoring the Authenticity of Food. A Review. **Food Analytical Methods**, v. 10, n. 6, p. 1800-1816, 2017.

GOLDSTEIN, E. B. The Chemical Senses. In: GOLDSTEIN, E. B. (auth.). **Sensation and Perception**. 9. ed. 2014. p. 363-387.

GOMES, K. **Wastewater management**. 1. st. ed. Oxford Book Company, Jaipur, 2009.

GOSTELOW, P.; PARSONS, S. A.; STUETZ, R. M. Odour measurements for sewage treatment works. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 579-597, 2001.

GRALAPP, A.; POWERS, W.; BUNDY, D. S. Comparison of olfactometry, gas chromatography, and electronic nose technology for measurement of indoor air from swine facilities. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 5, p. 171-175, 2001.

GREGIS, G. *et al.* Detection and quantification of lung cancer biomarkers by a micro-analytical device using a single metal oxide-based gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 391-400, 2018.

GUALDRÓN, O. **Desarrollo de diferentes métodos de selección de variables para sistemas multisensoriales**. 2006. 171 p. (Tesis Doctoral). Universitat Rovira i Virgili, Tarragona.

GUTIERREZ-OSUNA, R. Pattern analysis for machine olfaction: a review. **Sensors Journal, IEEE**, v. 2, n. 3, p. 189-202, 2002.

GUTIERREZ-OSUNA, R.; NAGLE, H. T. A method for evaluating data-preprocessing techniques for odour classification with an array of gas sensors. **Systems, Man, and Cybernetics, Part B: Cybernetics, IEEE Transactions on**, v. 29, n. 5, p. 626-632, 1999.

GUTIERREZ-OSUNA, R.; NAGLE, H. T.; SCHIFFMAN, S. S. Transient response analysis of an electronic nose using multi-exponential models. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 61, p. 170-182, 1999.

GUTIÉRREZ, J.; HERRILLO, M. Advances in artificial olfaction: Sensors and applications. **Talanta**, v. 124, p. 95-105, 2014.

GUZ, L. *et al.* Application of gas sensor arrays in assessment of wastewater purification effects. **Sensors**, v. 15, n. 1, p. 1-21, 2015.

HAAS, T. *et al.* A method for online measurement of odour with a chemosensor system. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 132, n. 2, p. 545-550, 2008.

HADDI, Z. *et al.* A portable electronic nose system for the identification of cannabis-based drugs. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 155, n. 2, p. 456-463, 2011.

HARIDAS, D.; GUPTA, V. Analysis of industrial and domestic gases by means of electronic nose. In: 14TH INTERNATIONAL MEETING ON CHEMICAL SENSORS (IMCS), 14., 2012, Nuremberg. **Proceedings...** Nuremberg, 2012.

HAYKIN, S. Multilayer Perceptrons. In: HAYKIN, S. (auth.). **Neural Networks. A Comprehensive Foundation**. 2. ed. Hamilton, Ontario, Canada, 2005a. p. 178-277.

HAYKIN, S. **Neural Networks. A Comprehensive Foundation**. 2. ed. Hamilton, Ontario, Canada, 2005b. 823 p.

HAYKIN, S. Principal Components Analysis. In: HAYKIN, S. (auth.). **Neural Networks. A Comprehensive Foundation**. 2. ed. Hamilton, Ontario, Canada, 2005c. p. 414-464.

HAYKIN, S. Self-Organizing Maps. In: HAYKIN, S. (auth.). **Neural Networks. A Comprehensive Foundation**. 2. ed. Hamilton, Ontario, Canada, 2005d. p. 465-505.

HINES, E.; LLOBET, E.; GARDNER, J. Electronic noses: a review of signal processing techniques. **IEE Proceedings-Circuits, Devices and Systems**, v. 146, n. 6, p. 297-310, 1999.

HOBBS, P.; MISSELBROOK, T.; CUMBY, T. Production and emission of odours and gases from ageing pig waste. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 72, n. 3, p. 291-298, 1999.

ISASI VIÑUELA, P.; GALVÁN LEÓN, I. Redes de Neuronas Artificiales. **Un Enfoque Práctico, Editorial Pearson Educación SA Madrid España**, 2004.

JAMES, D. *et al.* Chemical Sensors for Electronic Nose Systems. **Microchim. Acta**, v. 149, p. 1-17, 2005.

JOHNSON, G. W. **LabVIEW Graphical Programming: Practical Applications in Instrumentation and Control**. New York, McGraw Hill, 1994.

KELLER, P. E. *et al.* Electronic Noses and Their Applications. In: I IEEE TECHNICAL APPLICATIONS CONFERENCE AND WORKSHOPS NORTHCON 95, 1., 1995, Portland. **Proceedings...** Portland, 1995.

KETTANEH, N.; BERGLUND, A.; WOLD, S. PCA and PLS with very large data sets. **Computational Statistics & Data Analysis**, v. 48, n. 1, p. 69-85, 2005.

KIM, H. *et al.* Electronic-nose for detecting environmental pollutants: signal processing and analog front-end design. **Analog Integrated Circuits and Signal Processing**, v. 70, n. 1, p. 15-32, 2012.

KINKELDEI, T. *et al.* In tube integrated electronic nose system on a flexible polymer substrate. **Sensors**, v. 12, n. 10, p. 13681-13693, 2012.

KJÆR JENSEN, C. **Assessing the applicability of low-cost electrochemical gas sensors for urban air quality monitoring**. 2016. 165 p. (Master's thesis). Technical University of Denmark, Copenhagen.

KLENBUSCH, M. **Measurement of gaseous emission rates from land surfaces using an emission-isolation flux chamber. User's guide**. Radian Corp., Austin, TX (USA). 1986

KOHONEN, T. Self-organized formation of topologically correct feature maps. **Biological cybernetics**, v. 43, n. 1, p. 59-69, 1982.

KONDURU, T.; RAINS, G. C.; LI, C. A Customized Metal Oxide Semiconductor-Based Gas Sensor Array for Onion Quality Evaluation: System Development and Characterization. **Sensors**, v. 15, n. 1, p. 1252-1273, 2015.

LANGE, L. C. *et al.* **Resíduos Sólidos. Projeto, Operação e Monitoramento de Aterros Sanitários.** Núcleo Sudeste de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiental - NUCASE. 2008

LIEBERZEIT, P. A.; DICKERT, F. L. Chemosensors in environmental monitoring: challenges in ruggedness and selectivity. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 393, n. 2, p. 467, 2009.

LITTARRU, P. Environmental odours assessment from waste treatment plants: dynamic olfactometry in combination with sensorial analysers "electronic noses". **Waste Management**, v. 27, n. 2, p. 302-309, 2007.

LORWONGTRAGOOL, P.; WONGCHOOSUK, C.; KERDCHAROEN, T. Portable artificial nose system for assessing air quality in swine buildings. In: 2010 INTERNATIONAL CONFERENCE ON ELECTRICAL ENGINEERING/ELECTRONICS COMPUTER TELECOMMUNICATIONS AND INFORMATION TECHNOLOGY (ECTI-CON), 2010, Chaing Mai. **Proceedings...** Chaing Mai, 2010.

LOUTFI, A. *et al.* Electronic noses for food quality: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 144, n. Supplement C, p. 103-111, 2015.

LUCERNONI, F.; CAPELLI, L.; SIRONI, S. Comparison of different approaches for the estimation of odour emissions from landfill surfaces. **Waste Management**, v. 63, p. 345-353, 2017.

LUCERNONI, F. *et al.* Evaluation of an Odour Emission Factor (OEF) to estimate odour emissions from landfill surfaces. **Atmospheric Environment**, v. 144, n. Supplement C, p. 87-99, 2016.

LUMBRERAS, M.; SIADAT, M. Electronic Noses and Applications. **Sensors & Transducers**, v. 27, n. 5, p. 2-8, 2014.

LLOBET, E. *et al.* Qualitative and quantitative analysis of volatile organic compounds using transient and steady-state responses of a thick-film tin oxide gas sensor array. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 41, n. 1, p. 13-21, 1997.

MACÍAS, M. M. *et al.* A compact and low cost electronic nose for aroma detection. **Sensors**, v. 13, n. 5, p. 5528-5541, 2013.

MAMAT, M.; SAMAD, S. A.; HANNAN, M. A. An electronic nose for reliable measurement and correct classification of beverages. **Sensors**, v. 11, n. 6, p. 6435-6453, 2011.

MARCO, S.; GUTIÉRREZ-GÁLVEZ, A. Signal and data processing for machine olfaction and chemical sensing: a review. **Sensors Journal, IEEE**, v. 12, n. 11, p. 3189-3214, 2012.

MARCO, S. *et al.* Biologically inspired large scale chemical sensor arrays and embedded data processing. **Proc. SPIE 8763, Smart Sensors, Actuators, and MEMS VI**, v. 876303, p. 1-15, 2013.

MARTINS, A. 15 dias para acabar o mau cheiro da Estação de Tratamento de Esgoto. 2011. Disponível em: < <http://floripamanha.org/2011/08/15-dias-para-acabar-o-mau-cheiro-da-estacao-de-tratamento-de-esgoto/> >. Acesso em: 9 dez. 2017.

MCGINLEY, M. A.; MCGINLEY, C. M. Odor Threshold Emission Factors for Common WWTP Processes. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2008, n. 4, p. 530-546, 2008.

MEHROTRA, K.; MOHAN, C. K.; RANKA, S. Unsupervised Learning. In: MEHROTRA, K.; MOHAN, C. K.; RANKA, S. (auth.). **Elements of artificial neural networks**. Massachusetts, USA, MIT press, 1997. p. 157-216.

MEISTER, M. On the dimensionality of odor space. **eLife**, v. 4, p. 1-12, 2015.

MENEGUZZI, V. *et al.* Pré-processamento de um Nariz Eletrônico empregando o ambiente de Software Livre RStudio. In: COMPUTER ON THE BEACH 2017, 2017, Florianópolis, SC. **Proceedings...** Florianópolis, SC.

MICONE, P. G.; GUY, C. Odour quantification by a sensor array: An application to landfill gas odours from two different municipal waste treatment works. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 628-637, 2007.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied statistics and probability for engineers**. John Wiley & Sons, 2003.

MORENO, I. *et al.* La Nariz Electrónica: Estado del Arte **Revista iberoamericana de automática e informática industrial**, v. 6, n. 3, p. 76-91, 2009.

MUÑOZ, R. *et al.* Monitoring techniques for odour abatement assessment. **Water Research**, v. 44, n. 18, p. 5129-5149, 2010.

NAGLE, H. T.; SCHIFFMAN, S. S.; GUTIERREZ-OSUNA, R. The how and why of electronic noses. **IEEE Spectr.**, v. 35, n. 9, p. 22-34, 1998.

NAKE, A. *et al.* Outdoor in situ monitoring of volatile emissions from wastewater treatment plants with two portable technologies of electronic noses. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 106, n. 1, p. 36-39, 2005.

NICOLAS, J. *et al.* Potential of a network of electronic noses to assess in real time the odour annoyance in the environment of a compost facility. **Chemical engineering transactions**, v. 30, p. 133-138, 2012.

NICOLAS, J. *et al.* Using the classification model of an electronic nose to assign unknown malodours to environmental sources and to monitor them continuously. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 69, n. 3, p. 366-371, 2000.

ÖZTÜRK, Z. Z. *et al.* Evaluation of a fast wastewater odour characterisation procedure using a chemical sensor array. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 151, n. 1-4, p. 369, 2009.

PARDO, M.; SBERVEGLIERI, G. Comparing the performance of different features in sensor arrays. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 1, p. 437-443, 2007.

PATEL, H. K. Sensor Used in E-nose. In: PATEL, H. K. (auth.). **The Electronic Nose: Artificial Olfaction Technology**. Springer, 2014. p. 143-179.

PEARCE, T. C. *et al.* **Handbook of machine olfaction: electronic nose technology**. 1. ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2003. 645 p.

PÉREZ, M. *et al.* Otros sensores resistivos. In: PÉREZ, M. *et al.* (auth.). **Instrumentación electrónica**. Madrid, España, Thomson, 2004. p. 277-281.

PERSAUD, K.; DODD, G. Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose. **Nature**, v. 299, n. 5881, p. 352-355, 1982.

PERSAUD, K.; PELOSI, P. Sensor arrays using conducting polymers for an artificial nose. In: PERSAUD, K.; PELOSI, P. (auth.). **Sensors and sensory systems for an electronic nose**. Springer, 1992. p. 237-256.

PERSAUD, K. C. Medical applications of odor-sensing devices. **The International Journal of Lower Extremity Wounds**, v. 4, n. 1, p. 50-56, 2005.

POGFAY, T. *et al.* Industrial community odor monitoring utilizing wireless electronic nose for human health protection. In: BIOMEDICAL ENGINEERING INTERNATIONAL CONFERENCE (BMEiCON), 2012, Chiang Mai. **Proceedings...** Chiang Mai, 2011.

POWERS, W. **The science of smell, part 3: odor detection and measurement**. 2004.

PURENNE, P.; PAGÉ, T.; GUY, C. Odor monitoring at the city of Montreal waste water treatment plant. **Water Practice**, v. 1, n. 2, p. 1-14, 2007.

QU, G. *et al.* Development of an integrated sensor to measure odors. **Environmental monitoring and assessment**, v. 144, n. 1-3, p. 277-283, 2008.

RAHMAN, S.; USMANI, T.; SAEED, S. Review of Electronic Nose and Applications. **International Journal of Computing and Corporate Research**, v. 3, n. 2, 2013.

RAJBANSI, B.; SARKAR, U.; HOBBS, S. E. Hazardous odor markers from sewage wastewater: a step towards simultaneous assessment, dearomatization and removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1549-1557, 2014.

RANFT, A. *et al.* Tandem MOF-based photonic crystals for enhanced analyte-specific optical detection. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 6, p. 1961-1970, 2015.

ROCK, F.; BARSAN, N.; WEIMAR, U. Electronic Nose: Current Status and Future Trends. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 705–725, 2008.

ROMAIN, A.-C.; DELVA, J.; NICOLAS, J. Complementary approaches to measure environmental odours emitted by landfill areas. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 131, n. 1, p. 18-23, 2008.

ROMAIN, A.-C. *et al.* Continuous odour measurement from fattening pig units. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 935-942, 2013.

ROMERO-FLORES, A. *et al.* Evaluation of an electronic nose for odorant and process monitoring of alkaline-stabilized biosolids production. **Chemosphere**, v. 186, p. 151-159, 2017.

ROSENKRANZ, H. S.; CUNNINGHAM, A. R. Environmental odors and health hazards. **Science of The Total Environment**, v. 313, n. 1, p. 15-24, 2003.

RYAN, M. Sniffing Out Air Quality with an Electronic Nose. Space Life Sciences Research Highlights. 2001. Disponível em: < http://ciencia.nasa.gov/science-at-nasa/2004/06oct_enose/ >. Acesso em: 20 nov. 2015.

SAMADI, S. Interface Design Techniques for Electronic Nose Sensors: A Survey. In: CENTRIC 2013: THE SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN HUMAN-ORIENTED AND PERSONALIZED MECHANISMS, TECHNOLOGIES, AND SERVICES, IARIA, 6., 2013, Venice. **Proceedings...** Venice, 2013.

SAMPHAO, A.; KALCHER, K. Electrochemical Sensors: Practical Approaches. In: SAMPHAO, A.; KALCHER, K. (auth.). **Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors**. Springer, 2014. p. 529-568.

SANTOS GUIMARÃES, V. *et al.* Calibração de protótipo de nariz eletrônico para análise de gás amônia. In: XVII SILUBESA, SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2016, Florianópolis, SC. **Proceedings...** Florianópolis, SC, 2016.

SAWADA, A. *et al.* Gas sensor characteristics for smoldering fire caused by a cigarette smoke. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 130, n. 1, p. 88-93, 2008.

SCHAEFFER, J. Sampling, characterisation and analysis of malodours. **Agriculture and Environment**, v. 3, n. 2, p. 121-127, 1977.

SCHIFFMAN, S. S.; WILLIAMS, C. M. Science of Odor as a Potential Health Issue. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, n. 1, p. 129-138, 2005.

SCHWARZBÖCK, T.; BERLIN, K. W. **Market Review on Available Instruments for Odour Measurement**. 2012.

SETHI, P.; SARANGI, S. R. Internet of Things: Architectures, Protocols, and Applications. **Journal of Electrical and Computer Engineering**, v. 2017, p. 25, 2017.

SHUSTERMAN, D. Critical review: the health significance of environmental odor pollution. **Archives of Environmental Health: An International Journal**, v. 47, n. 1, p. 76-87, 1992.

SIRONI, S. *et al.* Development of a system for the continuous monitoring of odours from a composting plant: Focus on training, data processing and results validation methods. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 124, n. 2, p. 336-346, 2007.

SIYANG, S.; WONGCHOOSUK, C.; KERDCHAROEN, T. Diabetes diagnosis by direct measurement from urine odor using electronic nose. In: THE 5TH 2012 BIOMEDICAL ENGINEERING INTERNATIONAL CONFERENCE, 2012, **Proceedings...** 5-7 Dec. 2012.

SMITH, S. W. Digital Signal Processors. In: SMITH, S. W. (auth.). **The scientist and engineer's guide to digital signal processing**. San Diego, CA, California Technical Publishing, 1999. p. 1-32.

SNIDAR, R. *et al.* Evaluation of odour emissions from a landfill through dynamic olfactometry, dispersion modelling and electronic noses. **Chemical Engineering Transactions**, v. 15, p. 315-322, 2008.

SOHN, J. H. *et al.* Non-specific conducting polymer-based array capable of monitoring odour emissions from a biofiltration system in a piggery building. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 135, n. 2, p. 455-464, 2009.

SOHN, J. H. *et al.* Implementation of an electronic nose for continuous odour monitoring in a poultry shed. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 133, n. 1, p. 60-69, 2008.

SPOKAS, K. *et al.* Methane mass balance at three landfill sites: What is the efficiency of capture by gas collection systems? **Waste management**, v. 26, n. 5, p. 516-525, 2006.

SRIVASTAVA, A. K. Detection of volatile organic compounds (VOCs) using SnO₂ gas-sensor array and artificial neural network. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 96, p. 24-37, 2003.

STETTER, J. R.; PENROSE, W. R. Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensor Arrays(Electronic Noses): Past, Present, and Future. **Sensors update**, v. 10, n. 1, p. 1-46, 2002.

STUETZ, R. M.; FENNER, R. A.; ENGIN, G. Assessment of odours from sewage treatment works by an electronic nose, H₂S analysis and olfactometry. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 453-461, 1999a.

STUETZ, R. M.; FENNER, R. A.; ENGIN, G. Characterisation of wastewater using an electronic nose. **Water Research**, v. 33, n. 2, p. 442-452, 1999b.

STUETZ, R. M.; NICOLAS, J. Sensor arrays: an inspired idea or an objective measurement of environmental odours? **Water science and technology**, v. 44, n. 9, p. 53-58, 2001.

SUCKER, K.; BOTH, R.; WINNEKE, G. Review of adverse health effects of odours in field studies. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 7, p. 1281, 2009.

TAN, E.; HALIM, Z. A. Data acquisition system development of an electronic nose for sulphate-reducing bacteria detection. In: 4TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTELLIGENT AND ADVANCED SYSTEMS (ICIAS), 4., 2012, Kuala Lumpur. **Proceedings...** Kuala Lumpur, 2012.

TIAN, F. C. *et al.* A Novel Cost-Effective Portable Electronic Nose for Indoor/In-Car Air Quality Monitoring. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTER DISTRIBUTED CONTROL AND INTELLIGENT ENVIRONMENTAL MONITORING (CDCIEM), 2012, Hunan. **Proceedings...** Hunan, 2012.

VALIENTE ROMERO, R. **Diseño de un registrador de odorantes portátil basado en sensores MOS y modulación de concentración**. 2014. 129 p. (Ingeniero en Automática). Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, La Habana.

VALLERO, D. A. Ambient Air Sampling. In: VALLERO, D. A. (auth.). **Fundamentals of Air Pollution**. 4. ed. San Diego-California, Academic Press, 2008a. p. 456-471.

VALLERO, D. A. The Changing Face of Air Pollution. In: VALLERO, D. A. (auth.). **Fundamentals of Air Pollution**. 4. ed. San Diego-California, Academic Press, 2008b. p. 3-51.

VAN DE GOOR, R. M. G. E. *et al.* Feasibility of electronic nose technology for discriminating between head and neck, bladder, and colon carcinomas. **European Archives of Oto-Rhino-Laryngology**, v. 274, n. 2, p. 1053-1060, 2017.

VERGARA, A. *et al.* Information-theoretic optimization of chemical sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 148, n. 1, p. 298-306, 2010.

VOSS, A. *et al.* Detecting Cannabis Use on the Human Skin Surface via an Electronic Nose System. **Sensors**, v. 14, n. 7, p. 13256-13272, 2014.

WILSON, A. D. Review of Electronic-nose Technologies and Algorithms to Detect Hazardous Chemicals in the Environment. **Procedia Technology**, v. 1, p. 453-463, 2012.

WILSON, A. D.; BAIETTO, M. Applications and advances in electronic-nose technologies. **Sensors**, v. 9, n. 7, p. 5099-5148, 2009.

WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 58, n. 2, p. 109-130, 2001.

YAMAZOE, N.; SHIMANOE, K. Theory of power laws for semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 128, n. 2, p. 566-573, 2008.

YING, D. *et al.* Characterization and control of odorous gases at a landfill site: A case study in Hangzhou, China. **Waste management**, v. 32, n. 2, p. 317-326, 2012.

ZARRA, T. *et al.* Odour emissions characterization from wastewater treatment plants by different measurement methods. **Chemical Engineering Transactions**, v. 40, p. 37-42, 2014.

ZOU, S. C. *et al.* Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 1015-1022, 2003.

9. APÊNDICE A - Projetos de colaboração que viabilizaram e apoiaram o desenvolvimento da tese.

A1. Projetos de colaboração que viabilizaram e apoiaram o desenvolvimento da tese.

A atual tese de doutorado vem a formar parte de um conjunto de resultados de pesquisa, onde têm contribuído um amplo grupo de trabalho, composto por pesquisadores e professores de várias instituições, dentro e fora do Brasil. Especialistas de diversas áreas do conhecimento constituem a equipe de trabalho, vinculados ao Mestrado em Computação Aplicada (MCA) na Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI); Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE) da Universidade de Havana (UH), Cuba; e ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A presente tese, assim como os outros trabalhos de pesquisa do grupo, tem tido apoio material, profissional e orçamentário de dois projetos: Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES “Desenvolvimento de plataforma de robótica móvel e narizes eletrônicos para detecção de substâncias no meio ambiente 069/09” (2010-2011); e Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES 139/11, “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” (2012-2016). Ambos os projetos de pesquisa foram coordenados pelos professores Alejandro Rafael Garcia Ramirez (MCA-UNIVALI) e Alejandro Durán Carrillo de Albornoz (IMRE-UH).

A1.1. Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES “Desenvolvimento de plataforma de robótica móvel e narizes eletrônicos para detecção de substâncias no meio ambiente 069/09” (2010-2011).

Este primeiro projeto, marcou o início de uma linha de pesquisa entre os laboratórios e as universidades envolvidas, começando no ano 2010, a partir da parceria entre professores e pesquisadores da UNIVALI e do IMRE. Assim, fruto de essa parceria e com o apoio do projeto, foram desenvolvidas várias plataformas, publicados vários

trabalhos científicos, oferecidas diversas palestras, desenvolvidos vários Trabalhos de Conclusão de Cursos (TCC) e Dissertações de Mestrado, entre outras contribuições. Algumas dessas atividades são citadas na continuação. No Quadro A1, são mostradas as publicações científicas e as participações em congressos do grupo de pesquisa.

Quadro A1 – Publicações e participações em congressos do grupo de pesquisa, no marco do Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MÊS “Desenvolvimento de plataforma de robótica móvel e narizes eletrônicos para detecção de substâncias no meio ambiente 069/09” (2010-2011).

Título do trabalho	Revista ou congresso científico
Environmental odor perception: an evaluation of a platform based on LabVIEW and the LEGO NXT for odor detection.	(Revista) ISSNIP Biosignals and Biorobotics. Vitoria, Brazil - 4-6 January 2010.
Experimental Evaluation of a Cascade Control Technique with Friction Compensation.	(Revista) Controle & Automação. Brasil.
Environmental odor perception: an evaluation of a platform based on LabVIEW and the LEGO NXT for odor detection.	(Congresso Internacional) ISSNIP Biosignals and Biorobotics. Vitoria, Brazil - 4-6 January 2010.
Aplicación de la plataforma robótica Player/Stage al desarrollo de una silla de ruedas robotizada.	(Congresso Nacional) Memorias del “Workshop 2010. Un espacio de reflexión sobre la base de la cooperación científica interuniversitaria”. Universidade de Oriente. Cuba.
An infotaxis based odor navigation approach	(Revista) Biosignals and Biorobotics Conference, 2011, Vitoria. 2011. p.1 – 6.
An Infotaxis Based Odor Navigation Approach In: ISSNIP Biosignals and Biorobotics Conference.	(Congresso Internacional) Proceedings of the ISSNIP Biosignals and Biorobotics Conference, 2011.Brazil - 4-6 January 2010.
Desenvolvimento de Plataforma de Robótica Móvel para a Detecção de uma Fonte de Odor.	(Congresso Nacional) Computer on the Beach, Florianópolis. Anais do Computer on the Beach, 2011. p.51 - 60.

Com o apoio deste projeto também foram desenvolvidas duas plataformas de robótica móvel, Figura A1 e Figura A2.

Figura A1 – Veículo de Braitenberg baseado em LEGO, com os sensores de etanol.

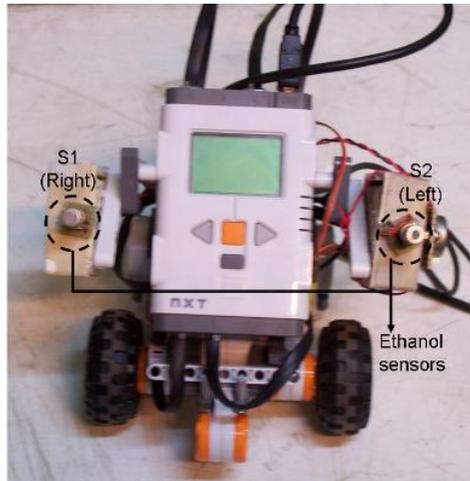
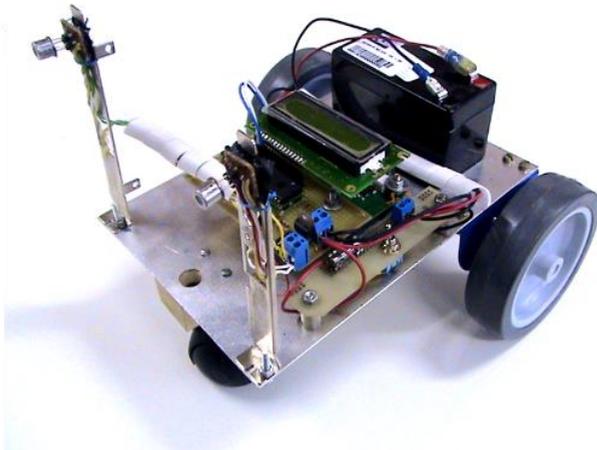


Figura A2 – Plataforma de robótica móvel desenvolvida, baseada em um microcontrolador ATMEL e sensores MOS.



Outros resultados importantes alcançados pelo grupo de pesquisa graças ao apoio do projeto são apresentados na continuação:

-Prêmios: *Melhor artigo completo*, Desenvolvimento de Plataforma de Robótica Móvel para a Detecção de uma Fonte de Odor In: Computer on the Beach, Florianópolis. Anais do Computer on the Beach, 2011. p.51 – 60; Mención por la presentación del trabajo Desarrollo de Plataforma de Robótica Móvil para la Detección de una Fuente de Olor, 2011, IV Jornada Científicay Forum de Ciencia y Técnica del IMRE;

-Trabalhos em parceria com: Red Piloto de Cooperación Universitaria de la Universidad de Alcalá de Henares;

-Quatro estágios de professores para contribuir ao desenvolvimento da pesquisa: 2 na UH (IMRE) e 2 na UNIVALI;

-Dois estágios de alunos para contribuir com estudos de doutorado, na UNIVALI;

-Superação profissional: 1- Oficina “Introducción a la Robótica Educativa con LEGO”, IMRE y Facultad de Física; 2- Fundamentos para Análises e Projeto de Sistemas de Controle, UFSC; 3- Controle da poluição atmosférica, UFSC.

A1.2. Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES 139/11, “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” (2012-2016).

Posterior ao projeto descrito previamente, foi submetido e aprovado este novo projeto, favorecendo a continuação do trabalho realizado. A partir da parceria já existente entre a UH e a UNIVALI, juntou-se os pesquisadores e professores do LCQAr da UFSC. Na continuação, são apresentados alguns dos resultados obtidos com o apoio deste projeto, também financiado pela CAPES.

Quadro A2 – Publicações e participações em congressos do grupo de pesquisa, no marco do Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES 139/11, “Desenvolvimento de narizes eletrônicos para a detecção de substâncias gasosas no meio ambiente: contribuição para a avaliação do impacto de odorantes” (2012-2016).

Título do trabalho	Revista ou congresso científico
A Microcontroller-Based Mobile Robotic Platform for Odor Detection.	(Revista) Intelligent Sensors, Sensors Network and Information Processing (ISSNIP). Biosignals and Biorobotics. Conference for Better and Safer Living (BRC 2012), Manaus, Brasil.
An Approach for Robot-Based Odor Navigation.	(Revista) Journal of Medical and Biological Engineering, Special Issue Special on Biosignals and Robotics Vol 32, No 6 (2012).
Implementación y evaluación de algoritmos de navegación en un robot móvil.	(Evento Regional) V Jornada Científica y Forum Ciencia y Técnica del IMRE, (2012).
Desarrollo de un Sistema Portátil Registrador de Odorantes para una Nariz Electrónica.	(Evento Regional) V Jornada Científica y Forum Ciencia y Técnica del IMRE, (2012).
An approach for robot-based odor navigation.	(Revista) Journal of Medical and Biological Engineering, Special Issue Special on Biosignals and Robotics Vol 32, No 6 (2012).
Registrador portátil de odorantes basado en la modulación de temperatura de un sensor MOS comercial.	(Revista) Química Nova (2013).
Desarrollo de la instalación experimental para una nariz electrónica.	(Evento Regional) VI Jornada Científica y Forum Ciencia y Técnica del IMRE
Análise de algoritmos bioinspirados para a detecção de odores.	(Evento Regional) Anais do XII Seminário Integrado de Iniciação Científica – XII SIC. Univali. 2013.
Determinações empíricas de relações entre parâmetros olfatométricos para aplicação em modelo de dispersão de odores.	(Evento Regional) Anais do 23º Seminário de Iniciação Científica (SIC). UFSC. 2013.
Desenvolvimento de um registrador portátil de odorantes para a medição de variáveis ambientais	(Evento Regional) Anais do Seminário de Iniciação Científica da Univali. Outubro. 2014.
Desarrollo de una instalación para la detección de olores.	(Evento Regional) "Jornada Científica Estudantil" da Faculdade de Física,
Diseño de un registrador de odorantes portátil basado en sensores MOS y modulación de concentración.	(Evento Regional) VII Jornada Científica e Fórum de Ciência e Inovação do "Instituto de Ciência y Tecnología de Materiales, IMRE.
Avaliação de um Registrador Portátil de odorantes para a Medição de Variáveis Ambientais.	(Congresso Nacional) Computer on the Beach, organizado pela Universidade do Vale de Itajaí. Florianópolis-SC, 2015.
Aplicación de técnicas de pre-procesamiento para una nariz electrónica de laboratorio basada en sensores MOS.	(Trabalho completo publicado em Anais do Congresso Internacional). XVI Convención de Ingeniería Eléctrica (CIE 2015), Villa Clara, Cuba, 2015.

Desarrollo de una instalación para la detección de olores.	<i>(Trabalho completo publicado em Anais do Congresso Internacional)</i> . XVI Convención de Ingeniería Eléctrica (CIE 2015), Villa Clara, Cuba, 2015.
O nariz eletrônico: uma alternativa para a medição e avaliação de odores na agroindústria.	<i>(Apresentação de Trabalho em Congresso Internacional)</i> . International Symposium on Emissions of Gas and Dust from livestock (EMILI), Florianópolis-SC, 2015.
Calibração de Protótipo de Nariz Eletrônico para Análise de Gás Amônia.	<i>(Congresso Nacional)</i> XVII Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SILIBESA). Florianópolis-SC, 2016.
Application of an Electronic Nose Coupled to a Gas Analyser for Measuring Ammonia.	<i>(Revista)</i> Chemical Engineering Transactions, v. 54, p. 127-132 (2016).
Development of an Electronic Nose to Identify and Classify Odours from Spirits Beverages	<i>(Revista)</i> Chemical Engineering Transactions, v. 54, p. 337-342 (2016).
Avaliação de um Registrador Portátil de Odorantes para a Medição de Variáveis Ambientais.	<i>(Congresso Nacional)</i> Computer on the Beach, organizado pela Universidade do Vale de Itajaí. Florianópolis-SC, 2017.
Development of an electronic nose to characterize odours emitted from different stages in a wastewater treatment plant	<i>(Revista)</i> Water Research, v. 134, p. 92-100 (2018).

Este projeto também favoreceu o desenvolvimento de alguns trabalhos acadêmicos, apresentados no Quadro A3.

Quadro A3 – Trabalhos de Conclusão de Cursos (TCC) e Dissertações de Mestrado desenvolvidos no âmbito do Projeto de Colaboração Internacional CAPES-MES 139/11.

Título do trabalho	Tipo de trabalho. Universidade	Autor
Desarrollo de los módulos de adquisición y acondicionamiento para una nariz electrónica.	(TCC). ISPJAE, Habana, Cuba, 2012.	Fernando Campo García.
Desarrollo de un sistema portátil Registrador de Odorantes para una Nariz Electrónica.	(TCC). ISPJAE, Habana, Cuba, 2012.	Frank Emilio Noda García.
Desarrollo de un sistema automatizado de medición para una nariz electrónica.	(TCC). ISPJAE, Habana, Cuba, 2012.	Yuliet Remón González.
Desarrollo del hardware de una instalación experimental para una nariz electrónica.	(TCC). Universidad de la Habana, Habana, Cuba, 2013.	Ricardo Díaz Fuentes.
Diseño de un registrador de odorantes portátil basado en sensores MOS y modulación de concentración.	(TCC). ISPJAE, Habana, Cuba, 2014.	Rodolfo Valiente Romero.
Desarrollo de una instalación para la detección de olores.	(TCC). Universidad de la Habana, Habana, Cuba, 2014.	Orestes Mario Morales.
Avaliação de técnicas de pré-processamento para um nariz eletrônico baseado em sensores MOS.	(Dissertação de Mestrado). UNIVALI, Santa Catarina-Itajaí, Brasil, 2016.	Fernando Campo García.

Com o suporte material e orçamentário de este projeto também foi possível desenvolver várias bancadas experimentais para medição e análise de gases e odores, Figura A3, A4, A5 e A6.

Figura A3 – Nariz eletrônico de laboratório (Versão1). IMRE.



Figura A4 – Registrador portátil de odorantes. IMRE.



Figura A5 – Nariz eletrônico de laboratório IMRE-UNIVALI-UFSC.

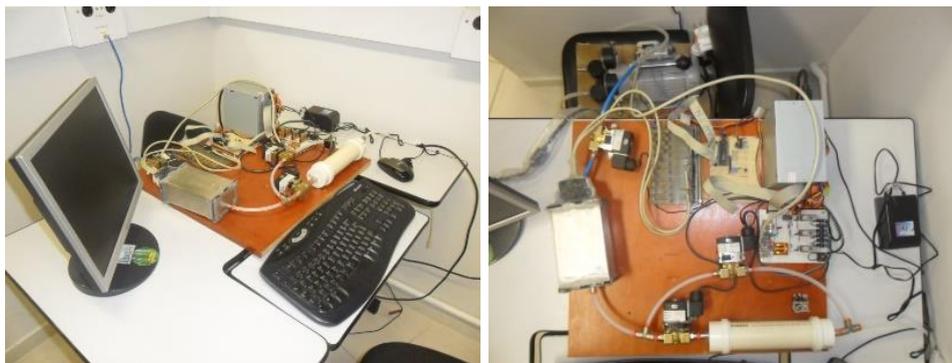


Figura A6 – Nariz eletrônico portátil IMRE-UNIVALI-UFSC.



Entre as contribuições deste projeto também podem ser citadas as seguintes:

-Prêmios: *Iniciação científica*, “Desarrollo de una instalación para la detección de olores”. Autor: Orestes Mario Morales López, “Jornada Científica Estudiantil” da Faculdade de Física da Universidade de Havana, 2014;

-Outros projetos relacionados: 1- *Análise de algoritmos bioinspirados para a detecção de odores*. 2012-2013, com apoio do CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI); 2- *Calibração de um nariz eletrônico para monitoramento de emissões odorantes*. 2015-2016, PIBITI;

- Oito estágios de professores para contribuir ao desenvolvimento da pesquisa: 4 na UH (IMRE) e 4 na UNIVALI/UFSC;

- Três estágios de alunos para contribuir com estudos de doutorado, na UNIVALI/UFSC;

-Suporte à formação de alunos de pós-graduação: 1 dissertação de mestrado, UNIVALI, concluída; 2 tese de doutorado, uma concluída e outra em andamento;

-Contribuição para a obtenção de 2 bolsas de estudo: 1 de mestrado, de CNPq e 1 doutorado, CAPES.