

Gestão de odores: fundamentos do Nariz Eletrônico

Odor management: fundamentals of Electronic Nose

Henrique de Melo Lisboa

Professor Doutor do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (ENS/UFSC).
Professor visitante do Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montreal

Thierry Page

Engenheiro químico. Diretor-presidente da Odotech, Montreal

Christophe Guy

Professor Doutor do Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montreal

Resumo

Narizes Eletrônicos têm sido desenvolvidos para detecção automática e classificação de odores, vapores e gases. São instrumentos capazes de medir a concentração ou intensidade odorante de modo similar a um olfátometro, mas sem as limitações inerentes ao uso de painéis humanos, o que é altamente desejável. Um Nariz Eletrônico é geralmente composto por um sistema de sensores químicos e um sistema eletrônico associado à inteligência artificial para reconhecimento. Têm sido aplicados em muitas áreas, tais como análise de alimentos, controles ambientais e diagnósticos médicos. Do ponto de vista ambiental, sistemas de Narizes Eletrônicos vêm sendo usados para monitorar a qualidade do ar, detectar fontes e quantificar emissões odorantes. Este artigo pretende apresentar os fundamentos dos Narizes Eletrônicos.

Palavras-chave: Nariz Eletrônico; odores; olfatométrica; análises físico-químicas dos odores.

Abstract

Electronic noses have been developed for automatic detection and classification of odors, vapors and gases. They are instruments capable to identify odors as the human nose does, and measure the odor concentration or intensity according to similar metrics as an olfactometer, but without the inherent limitations of human panels. An Electronic Nose is generally composed of a matrix of chemical sensors and computer based system for odor recognition and classification. It has been applied in many areas, such as food quality analysis, explosives detection, environmental monitoring and medical diagnosis. In the ambient environment, systems of Electronic Noses have been used to monitor the quality of air and to detect and quantify odor sources and emissions. This article intends to present the fundamentals and main characteristics of Electronic Noses.

Keywords: Electronic Nose; odors; olfactometry; physical and chemical analysis of odors.

Introdução

As emissões atmosféricas odorantes são cada vez menos toleradas devido aos seus efeitos sobre a qualidade de vida. Muitas abordagens têm sido propostas para solucionar esses problemas, entretanto, nenhuma delas apresenta uma solução totalmente satisfatória (DI FRANCESCO *et al*, 2001).

Devido à grande oposição causada pela poluição odorante, tem sido cada vez mais difícil encontrar lugares adequados para instalar indústrias, empresas e sistemas públicos ou privados de tratamento de efluentes líquidos ou locais para triagem

ou destinação final de resíduos sólidos, urbanos ou industriais. Mesmo nas regiões rurais, reclamações têm sido feitas quanto aos odores emanados pelas atividades agropastoris (DI FRANCESCO *et al*, 2001).

Um instrumento capaz de medir a concentração ou intensidade odorante de modo similar a um olfátometro (BELLI; DE MELO LISBOA, 1998), mas sem as limitações inerentes ao uso de painéis humanos é altamente desejável (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). Nesse sentido, Narizes Eletrônicos têm sido desenvolvidos para detecção automática e classificação de odores, vapores e gases. Um Nariz Eletrônico é geralmente composto por um sistema de

sensores químicos e um sistema eletrônico associados à inteligência artificial, para reconhecimento (PIOGGIA, 2007).

O Nariz Eletrônico consiste numa ferramenta relativamente nova, que pode ser usada para monitorar a segurança, qualidade ou processo, com respostas instantâneas que poderiam levar dias para serem apresentadas por outros procedimentos, tais como a olfatiometria (STETTER, 2007).

Esse instrumento tem sido aplicado em muitas áreas, tais como análise de alimentos, controles ambientais e diagnósticos médicos. Um Nariz Eletrônico pode detectar a qualidade de alimentos, bebidas e até cosméticos. Do ponto de vista ambiental, sistemas de Narizes Eletrônicos vêm sendo usados para monitorar a qualidade do ar e detectar fontes de emissões odorantes (PIOGGIA, 2007).

Odores consistem em um agrupamento de moléculas, cada uma delas com forma e tamanho específicos. O nariz humano contém mais de 100 milhões de receptores especializados, ou sensores, que atuam conjuntamente em complexas operações para identificação dessas moléculas (FIRESTEIN, 2001; BBC NEWS, 2007). Uma camada de muco dissolve as moléculas assim que elas chegam a esses receptores. O cérebro é capaz de interpretar esses padrões a fim de distinguir os diversos tipos de odores (FIRESTEIN, 2001; BBC NEWS, 2007). Em contraste, um Nariz Eletrônico consiste em um conjunto muito menor de sensores, normalmente de 8 a 32, conectados a um computador ou a uma rede neural capaz de reconhecer padrões de moléculas (OUELLETTE, 1999). Uma rede neural, por sua vez, consiste num conjunto de processos computacionais que funcionam de modo similar a um cérebro humano.

Isso significa que um Nariz Eletrônico pode discernir uma gama muito menor de aromas ou odores do que um nariz natural (SCIENCY DAILY, 2007), pois funcionam de modo similar ao sistema olfativo humano, mas são muito menos sensíveis e mais seletivos (BBC NEWS, 2007).

Sinais do sistema olfativo humano são transmitidos para o cérebro para processamento. O cérebro, então, interpreta esse conjunto de sinais em termos de sensação odorante. O Nariz Eletrônico é um instrumento que procura fazer a mesma coisa a partir de poucos sensores e um sofisticado software, simulador de um cérebro (MARSILI, 1995).

O sentido do olfato

O olfato permite que se obtenham muitas informações sobre o meio ambiente. O sistema olfativo humano é constituído pelo bulbo olfativo e pelo córtex cerebral (PEARCE, 1997 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). O bulbo olfativo é uma área de aproximadamente 5 cm² localizada na parte superior da cavidade nasal, contendo entre 10⁷ e 10⁸ células receptoras (LANCET, 1991 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). As células receptoras enviam sinais elétricos pelos neurônios até estruturas

olfatómicas superiores no sistema nervoso central (PEARCE, 1997 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Embora haja cerca de 10⁸ células receptoras no epitélio olfativo, estima-se que existam apenas entre 100 e 1.000 diferentes classes de receptores. As células receptoras não são específicas para determinadas moléculas, ao contrário, elas respondem a uma ampla gama de moléculas. A superposição das respostas enviadas ao sistema nervoso central pelas diferentes classes de células resulta na percepção e interpretação associadas a um odor específico (PEARCE, 1997 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

O mecanismo fundamental da sensação olfativa ainda não foi totalmente compreendido. Nenhuma teoria foi capaz de explicar a percepção dos aromas, sua concentração e intensidade nem as diferenças de qualidade ou a adaptação aos odores (KOE, 1989 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). Caso típico é observar que diferentes moléculas podem ter a mesma sensação odorante (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Percepção do odor

Um modelo simplificado da percepção odorante foi apresentado por Frechen (1994 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). O processo é visualizado em duas etapas: recepção fisiológica e interpretação psicológica. O resultado final é a impressão mental do odor (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

A interpretação fisiológica de um odor implica em julgar o quão forte, agradável ou desagradável ele é. Odores desagradáveis estão em geral associados a coisas desagradáveis. Os odores provenientes de uma estação de tratamento de esgotos estão geralmente associados à decomposição biológica da matéria orgânica. Embora um odor possa ser não-tóxico, sua associação à decomposição biológica pode indicar algo a se evitar, ou um eventual risco à saúde. A presença de um mau odor em geral é um sinal para que se evite sua fonte (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Medida do odor

Para controlar odores, deve-se primeiramente saber medi-los, o que não é fácil devido à sua subjetividade. A resposta de um indivíduo a um odor é altamente subjetiva – diferentes pessoas acham ofensivos diferentes odores e em diferentes concentrações. As técnicas de medidas dos odores são divididas em duas classes: medidas sensoriais, que empregam o nariz humano e medem os efeitos do odor do modo como é percebido pelo observador, e medidas analíticas, que o caracterizam em termos de sua composição química e procuram quantificar os odores presentes. Entretanto, ambos os métodos estão longe de serem ideais: medidas sensoriais podem ser afetadas por fatores subjetivos e a interpretação dos resultados deve ser feita com muito cuidado. Medidas analíticas são tão mais complicadas quanto

o número de odorantes presentes, especialmente para concentrações próximas aos limites de detecção. Nosso incompleto entendimento sobre o processo de percepção do odor torna ambos os procedimentos muito difíceis (BELLI; DE MELO LISBOA, 1998; GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Medidas analíticas

Em geral, a qualidade do ar é determinada mediante a coleta de amostras e suas análises em instrumentos analíticos laboratoriais, tais como a cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa (CG-EM) (RYAN, 2007).

Devido à natureza complexa da maioria dos odores, é muito difícil a identificação dos odorantes presentes sem primeiramente ser necessária a utilização de técnicas de separação seguidas pelas técnicas analíticas (BELLI; DE MELO LISBOA, 1998; GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). Vários processos têm sido empregados para estimar o impacto das emissões odorantes sobre a população, sejam no sentido de se avaliarem as reclamações, seja no sentido da sua prevenção (DI FRANCESCO *et al*, 2001). A cromatografia gasosa é frequentemente aplicada aos odores com esse propósito, frequentemente seguida pela espectrometria de massa, o que permite a caracterização química das amostras odorantes mediante a qualificação e quantificação dos compostos odorantes presentes (BELLI; DE MELO LISBOA, 1998; GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). Essa técnica é cara e demorada e seus resultados não dão nenhuma informação a respeito da percepção humana (DI FRANCESCO *et al*, 2001).

A detecção dos compostos orgânicos voláteis (COV), por exemplo, é geralmente realizada mediante separação e identificação de seus componentes (em geral, por cromatografia gasosa, associada ou não à espectrometria de massa) ou então pela resposta holística de um conjunto de sensores gerais (ou seja, de um 'Nariz Eletrônico'). Enquanto a cromatografia gasosa é uma técnica consagrada, a tecnologia do Nariz Eletrônico encontra-se em desenvolvimento. Tais instrumentos têm geralmente múltiplos usos, sejam aqueles que utilizam reações cruzadas de sensores, baseados primariamente na troca de algumas propriedades (tais como massa, volume e condutividade) ou aqueles fundamentados em um conjunto de oxidações eletroquímicas realizadas por óxidos metálicos aquecidos (SUSLICK *et al*, 2007).

Medidas sensoriais

O uso da cromatografia gasosa associada à espectrometria de massa é especialmente adequado àquelas situações em que substâncias não odorantes são procuradas. No caso de substâncias odorantes, recomenda-se o uso de técnicas olfatométricas para a determinação do limite de percepção odorante, a intensidade da sensação odorante, seu caráter e valor hedonístico, ou seja, se um odor é

agradável ou desagradável¹ (DI FRANCESCO *et al*, 2001; BELLI; DE MELO LISBOA, 1998).

Medidas sensoriais utilizam o nariz humano para detecção do odor. Nesse sentido, elas relacionam diretamente as propriedades do odor com as experiências humanas (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). As técnicas de medidas sensoriais podem ser divididas em duas categorias (KOE, 1989 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001):

- medidas subjetivas nas quais o nariz é usado sem nenhum outro equipamento;
- medidas objetivas que incorporam o nariz em conjunto com algum tipo de equipamento de diluição.

Medidas sensoriais subjetivas têm a vantagem de serem rápidas e de custo relativamente baixo, não exigindo nenhum equipamento em especial. A interpretação dos resultados é difícil e tais medidas devem ser empregadas com cautela devido à natural variação na percepção do odor, mesmo em pessoas bem treinadas (KOE, 1989 *apud* GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). Os parâmetros que podem ser medidos subjetivamente incluem o caráter, hedonicidade e intensidade de um odor (BELLI; DE MELO LISBOA, 1998).

Medidas sensoriais objetivas empregam o nariz em conjunto com um instrumento que dilui a amostra odorante com ar limpo, usualmente um olfatômetro. Há duas categorias de técnicas de diluição. A mais comum é a olfatometria do limite de percepção, na qual a amostra é diluída sucessivamente até ser percebida pelo nariz (ou seja, a concentração relativa ao limite de percepção). A concentração é, então, expressa como o número de diluições necessárias para alcançar o limite de percepção olfativo. Outra forma de diluição compara a amostra odorante com um odor de referência e o resultado é expresso como uma concentração equivalente a esse gás. A amostra ou o odor de referência é diluído até que a intensidade percebida em cada fluxo seja a mesma. Em ambos os casos, o uso de um olfatômetro impede (ou reduz) a subjetividade da medida (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001). Não existem técnicas objetivas capazes de medir o caráter e a hedonicidade, com exceção do Nariz Eletrônico (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Atualmente, a olfatometria na qual um painel (ou corpo de jurados) é empregado como sensor, tem sido reconhecida como método padrão para a medida da concentração do odor mesmo no meio industrial. Entretanto, a olfatometria tem uma desvantagem considerável em termos de custo e procedimentos laboratoriais. Somado a isto, resta ainda a subjetividade da resposta humana, que pode levar a medidas irreais. Recentes pesquisas no desenvolvimento da tecnologia do Nariz Eletrônico e o aparecimento de novos padrões de reconhecimento tais como as redes neurais artificiais (RNA) têm permitido o avanço na qualidade das medidas odorantes (SOHN; SMITH; YOONG, 2006).

¹Segundo diversas normas internacionais: CEN TC264/WG2, 1995; VDI 3881 Part 1, 1986; VDI 3881 Part 2, 1987; VDI 3882 Part 1, 1992; VDI 3882 Part 2, 1994.

Nos últimos anos tem sido crescente a quantidade de pesquisas dirigidas ao desenvolvimento de instrumentos capazes de imitar o aparelho olfativo humano. Tais instrumentos, chamados Narizes Eletrônicos, são tipicamente compostos por um conjunto de sensores que permitem a percepção e o reconhecimento de odores (DI FRANCESCO *et al*, 2001).

Os fundamentos do Nariz Eletrônico

Um odor é composto por moléculas de diferentes tamanhos e formas. Cada uma dessas moléculas tem um receptor correspondente no nariz humano. Quando um receptor recebe uma molécula, ele envia um sinal ao cérebro, que identifica o odor associado a essa molécula. Narizes Eletrônicos são baseados no processo biológico de interpretação do odor, trabalhando de maneira similar, com sensores que substituem os receptores do nariz humano e transmitem um sinal a um programa que, então, o processará e simulará a interpretação cerebral.

O Nariz Eletrônico é um instrumento que pode aprender a reconhecer quase todos os compostos ou combinações de compostos. Ele pode ser ‘treinado’ para diferenciar Pepsi de Coca-cola, por exemplo. Assim como o nariz humano, o Nariz Eletrônico é extremamente versátil e muito mais sensível, podendo detectar trocas eletrônicas de uma parte por milhão (MILLER, 2004).

O conceito de Nariz Eletrônico tem sido discutido por muitos autores desde meados dos anos 1980 e muitos protótipos foram construídos e testados com diferentes tipos de sensores químicos. Atualmente, existem Narizes Eletrônicos disponíveis que podem ser aplicados ao monitoramento ambiental de odores e ao controle de qualidade em campos tão amplos como a indústria de alimentos, farmacêutica e controle de segurança (RYAN, 2007).

Esse instrumento é capaz de produzir uma ‘impressão digital’ para um odor específico. Quando um aroma é percebido, suas moléculas interagem com numerosos receptores, causando então um sinal interpretado pelo cérebro. O padrão dos sinais é, não obstante, reconhecido e interpretado pelo cérebro com base em experiências (ou

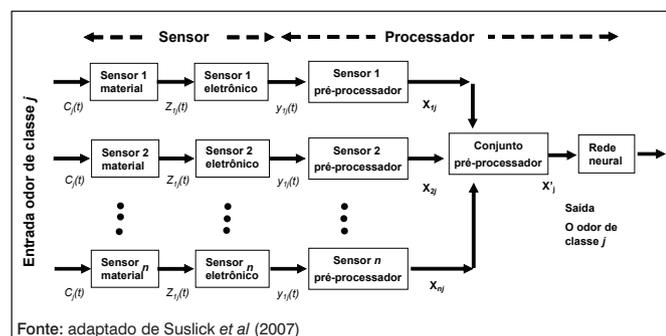


Figura 1 – Um Nariz Eletrônico pode ser entendido como um sistema modular composto por um conjunto de materiais ativos que detectam o odor, associado a sensores que traduzem respostas químicas em sinais elétricos, os quais são transmitidos e processados, resultando na classificação de odores conhecidos ou identificação daqueles desconhecidos

treinamentos) anteriores (OUELLETTE, 1999). Os benefícios desse dispositivo incluem sua forma compacta, análise em tempo-real e automatização (PIOGGIA, 2007).

Descrição do Nariz Eletrônico

Sistemas automáticos para reconhecimento de odores são compostos por um *hardware* e um *software*. Neles, um sistema de amostragem coleta uma fração do odor, levando-a ao conjunto dos sensores, os quais convertem as variáveis químicas em sinais elétricos que são transmitidos a um computador, onde são processados e interpretados (PIOGGIA, 2007).

O Nariz Eletrônico é composto por dois componentes: um conjunto de sensores químicos (sensíveis a gases e vapores) e um algoritmo de reconhecimento. Após ser ‘cheirado’ o sinal, a interpretação, realizada pelo software, compara o espectro medido com os padrões armazenados na memória do computador para substâncias conhecidas. Esses sensores possuem ampla seletividade, respondendo a grande número de compostos, conforme apresentado na Figura 1. Essa característica torna-se um fator fundamental para o funcionamento dos Narizes Eletrônicos. Embora cada sensor do conjunto possa responder a uma determinada substância, tais respostas são, em geral, diferentes (STETTER, 2007).

Portanto, o Nariz Eletrônico é composto por um arranjo de sensores de “banda larga”, por um sistema de aquisição de amostras e por um sistema de processamento e classificação de odores. Durante a operação do Nariz Eletrônico, uma amostra odorante ou gasosa é soprada sobre o conjunto de sensores. O sinal é digitalizado e alimenta um computador, quando então o sistema de processamento identifica os compostos (PIOGGIA, 2007). A Figura 2 apresenta as respostas de um típico arranjo de sensores para diferentes substâncias químicas puras (STETTER, 2007).

Técnicas de processamento são utilizadas para analisar os dados com a finalidade de reproduzir funções típicas do sistema olfativo, tais como a percepção de um odor e sua classificação, mediante comparação com estímulos similares percebidos no passado. Muitas técnicas são utilizadas para esse propósito, tais como análises de funções

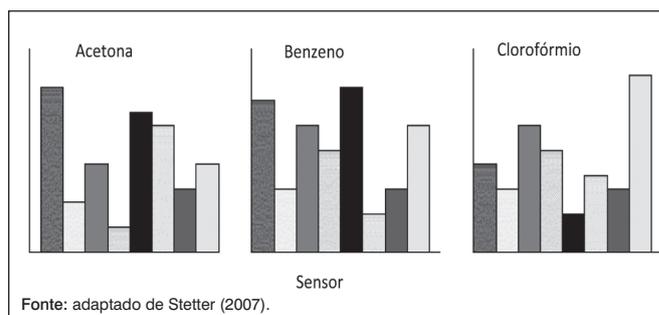


Figura 2 – Resposta de um típico arranjo de sensores a diferentes substâncias químicas puras

discriminatórias (discriminating functions analysis ou DFA), algoritmos diversos e rede de neurônios artificiais (PIOGGIA, 2007).

A caracterização química de um conjunto de sensores deve nos levar a ‘uma banda larga’ de respostas superpondo as diferentes sensibilidades dos sensores individuais, ou seja, deve produzir respostas a muitos compostos com estruturas moleculares diferentes (PIOGGIA, 2007).

Um Nariz Eletrônico é um conjunto de sensores químicos pouco específicos, controlado e analisado eletronicamente que procura imitar a ação do nariz humano mediante o reconhecimento de padrões de resposta aos diferentes vapores ou gases. Ao contrário da maioria dos sensores químicos existentes, projetados para detectar compostos químicos específicos, os sensores em um Nariz Eletrônico não são específicos a nenhum vapor ou gás. Portanto, usando um conjunto de diferentes sensores que respondem a diversos compostos, podem ser identificados vapores, gases e misturas de gases a partir da comparação a padrões de respostas disponíveis no computador. Uma linha de base de um ar limpo é estabelecida e seus desvios, registrados como mudanças na resistência dos sensores. As respostas dos diferentes sensores podem ser decompostas de modo a permitir a identificação e quantificação dos diferentes compostos químicos presentes na amostra, usando um *software* para análise, a partir dos padrões registrados ou uma rede neural artificial (RYAN, 2007; OUELLETTE, 1999).

O papel dos sensores

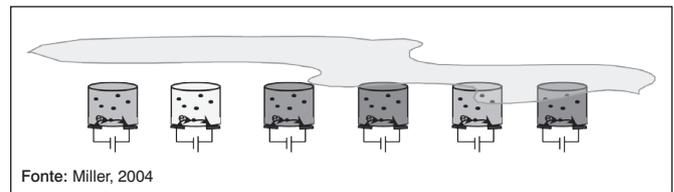
Um Nariz Eletrônico usa um conjunto de pelo menos 16 diferentes sensores, em geral, com filmes poliméricos. Esses filmes são especialmente projetados para conduzir a eletricidade. Quando uma substância – tal como as moléculas dispersas na atmosfera pela abertura de uma garrafa de refrigerante – é absorvida nesses filmes, eles se expandem ligeiramente e tais mudanças implicam em condução de eletricidade (MILLER, 2004).

Os sensores são normalmente condutores que possuem propriedades químicas que mudam a resistência quando expostas aos vapores ou gases. Cada sensor é constituído por um filme polimérico carregado com o carbono, depositado sobre um par dos eletrodos. Quando o filme é exposto a uma mudança na atmosfera ele incha ou encolhe, implicando em mudança da resistência medida entre os eletrodos (RYAN, 2007).

Segundo Miller (2004), todos os filmes poliméricos em um jogo de eletrodos (sensores) possuem uma resistência inicial (sua linha de base). Se não houver nenhuma mudança na composição do ar, os sensores permanecem na resistência da linha de base e a mudança percentual é zero (Figura 3).

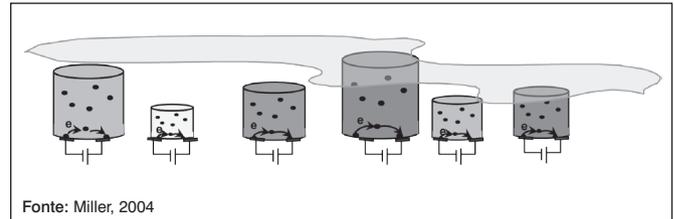
Se o Nariz Eletrônico ‘cheirar algo’ cada polímero terá mudanças em seu tamanho e, conseqüentemente, em sua resistência, em quantidades diferentes, causando uma impressão padrão da mudança (Figura 4).

Se outro composto vier a ser detectado no ar, as respostas dos filmes poliméricos dos sensores serão diferentes (Figura 5).



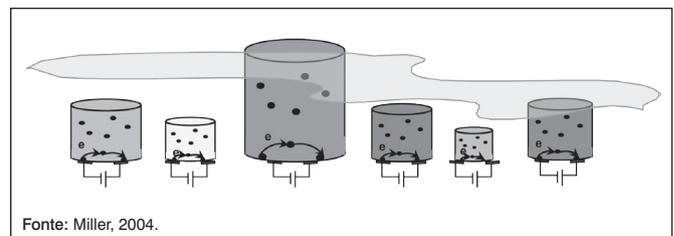
Fonte: Miller, 2004

Figura 3 – Linha de base sem alteração



Fonte: Miller, 2004

Figura 4 – Presença de odor, alteração da linha de base



Fonte: Miller, 2004.

Figura 5 – Presença de novo odor, nova alteração da linha de base

Devido ao fato de que cada filme é feito de um polímero diferente, cada um reage a cada substância, ou analito, de uma maneira ligeiramente diferente. Enquanto as mudanças na condutividade em um único polímero não seriam suficientes para identificar um analito, as diversas mudanças nos diferentes sensores produzem um padrão bem distinto, permitindo sua identificação (MILLER, 2004).

Rede neural artificial

O tipo mais poderoso de técnica de processamento de dados que tem sido empregada em Narizes Eletrônicos é a chamada Rede Neural Artificial (RNA). Ela se autoaperfeiçoa continuamente; quanto mais dados são analisados, mais preciso o instrumento se torna. Analisando muitas amostras-padrão e armazenando os resultados na memória do computador, a aplicação de uma RNA permite ao Nariz Eletrônico ‘compreender’ o significado das saídas dos diferentes sensores e usar melhor essa informação para análises futuras (MARSILI, 1995).

A maioria dos Narizes Eletrônicos comerciais emprega hoje algum tipo de RNA para o reconhecimento de padrões. Isso porque uma RNA utiliza um grande número de elementos processadores de forma interconectada a fim de resolver problemas específicos, simulando um sistema nervoso biológico. Uma RNA consiste num sistema geral de reconhecimento de determinados padrões, mediante um processo de aprendizagem, para aplicações específicas, tais como identificar uma substância química (OUELLETTE, 1999).

Uma RNA é formada por um conjunto de modelos matemáticos que tentam emular algumas das propriedades observadas de sistemas nervosos biológicos. Consiste em um grande número de elementos processadores interconectados – essencialmente equações conhecidas como ‘funções de transferência’ – que são análogas aos neurônios e estão unidas por conexões ponderadas análogas às sinapses. Uma unidade processadora leva em conta sinais ponderados de outras unidades, combinando-as e apresentando um resultado numérico. O comportamento de uma rede neural é influenciado, primeiramente, pelas funções de transferência dos elementos processadores e pelo modo como as funções de transferência são interconectadas, e pelos pesos ponderados de tais interconexões (OUELLETTE, 1999).

O processo de ‘aprendizado’ ocorre através da exposição a um conjunto de dados de entrada-saída, quando então o algoritmo ajusta os pesos das conexões (sinapses). Esses pesos das conexões significam a memória referente a um odor específico (OUELLETTE, 1999).

Uma RNA permite que o Nariz Eletrônico simule funções de um cérebro quando ele interpreta respostas dos sensores olfatométricos do nariz humano. Os elementos processadores de uma RNA (ou nós) podem ser comparados aos neurônios do cérebro (MARSILI, 1995). Uma rede neural é um conjunto de processos computacionais que funcionam de maneira similar a um cérebro animal (BBC NEWS, 2007).

A RNA também pode ser treinada para compensar as pequenas mudanças de resposta que ocorrem quando os sensores degradam com o tempo. Idealmente, um conjunto de sensores deveria responder a uma amostra específica com a mesma precisão sobre um longo período de tempo. Entretanto, os sensores podem degradar com uso

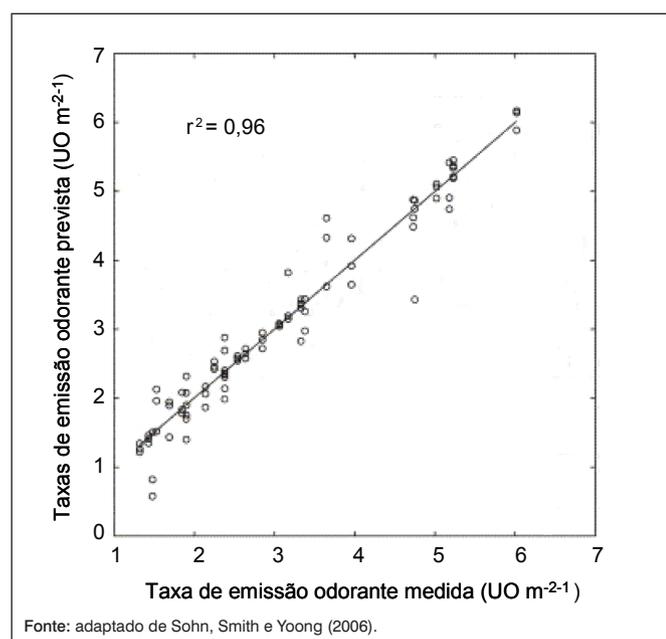


Figura 6 – Comparação entre as taxas de emissão odorante medida pelo olfatômetro e a determinada pela rede neural

²A pesquisa foi publicada no periódico *Proceedings of the Royal Society*.

prolongado e a saída pode variar. Uma RNA pode corrigir esse problema (MARSILI, 1995).

Sohn, Smith e Yoong (2006) descreveram o uso de uma RNA treinada e os resultados da investigação de um odor por um Nariz Eletrônico para prever as taxas da emissão de odor de lagoas de tratamento de efluentes industriais. A comparação das taxas de emissão odorante medida com um olfatômetro e a determinada pela rede neural para os dados desse teste são apresentadas na Figura 6. O valor para o coeficiente de correlação (r^2) na Figura 6 foi de 0,96.

Observa-se que as taxas previstas de emissão odorante obtidas pela rede neural são bem distribuídas em torno da linha reta de 1:1 ideal, como mostrado na Figura 6. Consequentemente, os resultados dessa simulação demonstram que uma RNA treinada pode prever corretamente a taxa da emissão do odor de amostras de ar desconhecidas (SOHN; SMITH; YOONG, 2006).

Materiais sensíveis aos odores e tipos de sensores

As características desejáveis dos sensores do Nariz Eletrônico foram descritas por Bartlett *et al* (1997) *apud* Gostelow, Parsons e Stuetz (2001). Os sensores devem ser não-específicos e, dentro do arranjo, devem responder de maneiras diferentes a um determinado odor. Devem também ter elevada estabilidade, sensibilidade e uma resposta rápida. Uma variedade de diferentes sensores tem sido usada nos Narizes Eletrônicos, mas os mais comuns são sensores de óxidos metálicos, sensores com polímeros condutores e sensores piezoelétricos. O número de sensores empregados em um arranjo varia tipicamente entre 5 e 20 (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Os tipos de sensor e o modo como são feitos e usados é o que realmente diferencia os instrumentos no mercado atual. Cada fabricante usa sua própria tecnologia (MARSILI, 1995).

Os sensores mais frequentemente usados nos Narizes Eletrônicos são baseados nas propriedades de condução dos óxidos metálicos (MOS) e dos polímeros condutores (PC) (RYAN, 2007).

Polímeros: os filmes sensores são feitos por polímeros carregados com finas partículas de carbono de modo a torná-los condutores de eletricidade. Cada sensor é feito de um filme muito fino (< 1 mm) depositado sobre um par de eletrodos. A resistência de cada filme é medida e as mudanças na resistência são gravadas. Tais mudanças resultam em um padrão do sensor que com sua magnitude são usados para identificar e quantificar o composto responsável pela mudança.

No caso desses sensores, forças de Van der Waals ocorrem entre os polímeros e o odorante, causando uma perturbação na carga dos mecanismos de transporte e em uma consequente variação da resistência (PIOGGIA, 2007).

Os instrumentos baseados em polímeros condutores podem detectar compostos orgânicos com uma escala de peso molecular entre 30 e 300 – essencialmente a mesma escala do peso molecular que o

nariz humano pode detectar. As resinas de polímeros condutores trabalham melhor com compostos ou moléculas polares, pois têm uma carga associada (MARSILI, 1995).

Os sensores são especialmente sensíveis às moléculas orgânicas com grupos funcionais de enxofre e aminas. Concentrações elevadas de ácidos, bases e aminas podem interferir com o funcionamento apropriado dos sensores de polímeros condutores (MARSILI, 1995).

Pesquisadores das Universidades de Warwick e Leicester encontraram uma maneira de replicar em seus dispositivos eletrônicos o modo como o muco do nariz humano realça nosso sentido de cheiro. No nariz natural, uma camada fina de muco dissolve as substâncias odorantes e separa as diferentes moléculas do odor de modo que possam chegar aos receptores em diferentes velocidades e tempos. Os seres humanos são capazes de usar essa informação a fim de construir uma escala dos diversos cheiros (SCIENCY DAILY, 2007).

Entretanto, os trabalhos desenvolvidos em Warwick e Leicester mostram que aplicando uma camada de muco artificial feito de um polímero, dentro do sensor, melhora significativamente o desempenho do Nariz Eletrônico, imitando o processo natural (BBC NEWS, 2007)². Foi colocada uma camada de 10 micrômetros de espessura de um polímero, usado normalmente para separar gases nos sensores dentro de um Nariz Eletrônico. Testaram-no em diversos compostos e constatou-se que o muco artificial melhorou substancialmente o desempenho de seu Nariz Eletrônico (SCIENCY DAILY, 2007).

Os sensores de óxidos metálicos demonstram boa sensibilidade aos vapores orgânicos (ppm ou mesmo ppb) para uma grande abrangência de compostos químicos. Devido à sua pobre seletividade – isto é, todos os sensores podem responder a um mesmo composto volátil, mas em magnitudes diferentes – arranjos desse tipo de sensor devem ser empregados. Os sensores de óxidos metálicos são feitos depositando uma camada fina (505 micrômetros) de filme de óxido em um material cerâmico. Para funcionar apropriadamente, os sensores de óxidos metálicos são aquecidos geralmente a 175 e 425 °C. A resistência elétrica do sensor diminui na presença de um odor, com a magnitude da resposta dependente na natureza da molécula detectada e do tipo de óxido metálico usado na preparação do sensor. O tempo de resposta de sensores de óxidos metálicos é entre 10 e 120 segundos (MARSILI, 1995).

Nos sensores de óxidos metálicos reações de oxi-redução ocorrem de acordo com a interação com o odor, assim elétrons são gerados e uma variação na resistência pode ser medida. As taxas da reação são aumentadas em altas temperaturas, de modo que estes sensores operem geralmente entre 300 e 400 °C. Estes sensores tem a vantagem de não se saturarem em compostos químicos, como é o caso dos odores. Isto é devido à reação de oxidação em superfície.

Sensores com nano materiais: pesquisas têm sido desenvolvidas com aplicações da nanotecnologia aos sensores olfatométricos do Nariz Eletrônico. Nano materiais possuem somente alguns poucos átomos de largura e tendem a realçar as propriedades químicas e

físicas. Os nano materiais podem melhorar a condutividade dos sensores e simplificar a fabricação (GREB, 2002).

Os nano sensores para detecção de vários gases têm sido usados na indústria aeroespacial para detectar pequenas quantidades de gases perigosos (MEDELIUS, 2006).

Sensores colorimétricos: os componentes dos arranjos de sensores colorimétricos (CSA) são inerentes à nano escala. Tais arranjos agem como um nariz óptico-eletrônico, usando um conjunto de múltiplas tinturas cujas mudanças de cores são baseadas numa ampla gama de interações intermoleculares (SUSLICK *et al*, 2007). Os arranjos de sensores colorimétricos foram desenvolvidos em anos recentes.

Os sensores colorimétricos apresentam imagens digitalizadas antes de e após uma exposição. As diferenças resultantes fornecem uma impressão digital para qualquer composto orgânico volátil (COV) ou mistura de odorantes. O resultado é um enorme aumento no poder discriminatório dos compostos odorantes quando comparados às demais tecnologias eletrônicas dos Narizes Eletrônicos. Esses sensores têm sido utilizados na detecção de importantes analitos biológicos, tais como aminas, ácidos carboxílicos e tióis, com sensibilidades elevadas (ppb_v). Esse tipo de sensor não responde às mudanças na umidade devido à hidrofobicidade das tinturas e membranas (SUSLICK *et al*, 2007).

Sensibilidade

A tecnologia do Nariz Eletrônico possui algumas limitações tais como: a má detecção de compostos em baixas concentrações e pressões de vapor; a discriminação entre compostos de classes químicas similares tem sido limitada; e talvez a mais importante, interferência das variações ambientais da umidade (SUSLICK *et al*, 2007).

O Nariz Eletrônico pode detectar uma mudança eletrônica de 1 ppm. O Nariz Eletrônico desenvolvido pelo Jet Propulsion Laboratory, em associação à NASA, foi projetado para quantificar a concentração máxima permissível de determinados compostos numa nave espacial. Para a maioria dos compostos, esse nível é de ~ 10 - 100 ppm. A análise de uma amostra inclui a identificação e a quantificação; se a resposta estiver correta na identidade, mas não na quantidade, não é considerada correta (RYAN, 2007).

Testes iniciais em laboratório de nano sensores para a detecção de vários gases, tem demonstrado a capacidade para detectar gases em concentrações mais baixas que o ppm (MEDELIUS, 2006).

Calibração de uma rede de Narizes Eletrônicos

A resposta de um arranjo de sensores é analisada usando-se um sistema de reconhecimento de padrões, geralmente um processo em dois estágios. Inicialmente, é necessário um estágio de aprendizado, através do qual os resultados analisados pelos sensores, de odores conhecidos

são armazenados em uma base de dados. No estágio de análise, a resposta a um odor desconhecido é contrastado à base de dados e uma previsão é realizada (GOSTELOW; PARSONS; STUETZ, 2001).

Uma grande vantagem dos sensores 'não-específicos' é que, uma vez calibrado o nível do odor por meio da olfatometria, isto é com medidas sensoriais humanas, ele pode ser expresso em unidades de odor (O.U./m³)³. Esse tipo de medida permite a comparação a outros locais e leva em conta todos os componentes de um odor, mesmo que as substâncias químicas que causam o odor não sejam identificadas com precisão (PURENNE; PAGÉ; GUY, 2006; BESANÇON *et al*, 2006).

A calibração do Nariz Eletrônico é efetuada, portanto, em dois estágios. Nas aplicações ambientais, primeiramente as amostras gasosas são coletadas das várias fontes odorantes do local em sacos quimicamente inertes de Tedlar, que não alteram a composição química da amostra por ao menos 24 horas. Em seguida, as amostras são analisadas por meio de um olfátometro de diluição dinâmica a fim de se determinarem seus níveis da percepção odorante; então, são apresentadas ao Nariz Eletrônico (Figura 7) (PURENNE; PAGÉ; GUY, 2006; BESANÇON *et al*, 2006).

Validação das medidas dos Narizes Eletrônicos

Depois de sua calibração, mediante o contraste entre o odor medido pelo instrumento e aquele observado por um painel de odor, a aplicação do Nariz Eletrônico às questões ambientais permite quantificar os principais odores de um sítio industrial em O.U./m³. Indicadores estatísticos são usados para se avaliar a qualidade da correlação entre medidas obtidas por um olfátometro de diluição dinâmica e aquelas medidas pelo Nariz Eletrônico (BESANÇON *et al*, 2006).

Indicadores estatísticos

Segundo Besançon *et al* (2006), a fim agregar a informação contida na inclinação e no coeficiente de correlação, um índice indicador da qualidade das previsões (IQP) é definido para este tipo de validação (Equação 1).

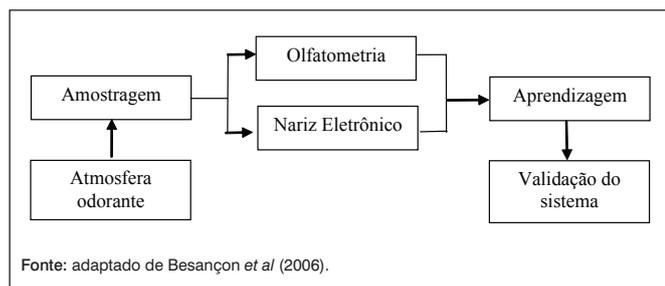


Figura 7 – Processo de calibração do Nariz Eletrônico

³A concentração odorante deve ser medida em unidades de odor por metro cúbico (O.U./m³). Isso significa que a concentração da amostra representa o número de vezes que ela deve ser diluída para que se atinja o seu limite de detecção (quando existe apenas 50% de probabilidade de que esse odor seja percebido).

$$IQP = \frac{\ln\left(\frac{\sum y_{obs} y_{pred} - \sum y_{obs}^2}{2.576} \sqrt{\frac{n-2}{\sum y_{obs}^2 \sum (y_{obs} - y_{pred})^2}}\right)}{\ln\left(1 - \frac{\sum (y_{obs} - y_{pred})^2}{\sum y_{obs}^2}\right)} \quad \text{Equação 1}$$

onde:

n: número de medidas;

y_{obs} : concentração de odor medida no olfátometro;

y_{pred} : previsão da concentração de odor pelo Nariz Eletrônico.

Esse indicador é uma derivada do teste *t* de Student com 99,5% de confiança para uma inclinação de 1 cruzando a origem, balanceada pela variância relativa (r^2) das previsões. Esse indicador depende globalmente do valor da inclinação (que deve ser próximo de 1) e da variância (que deve ser mínima) (BESANÇON *et al*, 2006).

É com base nesse indicador que o treinamento do Nariz Eletrônico é avaliado. Por exemplo, um IQP maior do que 10 representa um bom treinamento, enquanto um IQP maior do que 100 representa um treinamento excelente (BESANÇON *et al*, 2006).

Validação dos resultados

Os resultados aqui apresentados referem-se aos treinamentos realizados na usina de compostagem de Ginestous – Toulouse, França. As Figuras 8 e 9 ilustram as inclinações das retas de correlação obtidas para dois odores-chave para os quais um Nariz Eletrônico (sistema OdoWatch) foi treinado. Nestas figuras, o eixo y indica as previsões do Nariz Eletrônico em O.U./m³ contra as observações realizadas por medidas olfatométricas no eixo x (BESANÇON *et al*, 2006).

A Tabela 1 contém os valores dos indicadores estatísticos que atestam a qualidade das concentrações de odores de várias fontes determinadas pelo nariz-eletrônico em Ginestous – Toulouse, França.

De acordo com o IQP, a qualidade da calibração é adequada para todos os odores com valores maiores que 40. De acordo com os resultados obtidos, o Nariz Eletrônico pode quantificar odores com um erro médio de 5%. Ou seja, pode cobrir uma ampla gama de concentrações de odor com bom desempenho (BESANÇON *et al*, 2006).

Conclusões

A respeito da medida dos odores, um sistema de Narizes Eletrônicos pode perceber odores similarmente ao nariz humano, sendo possível relacionar um odor à sua composição química.

Os Narizes Eletrônicos podem correlacionar odores e seus incômodos em toda sua complexidade e com muito mais eficiência, rapidez e precisão do que as análises olfatométricas e físico-

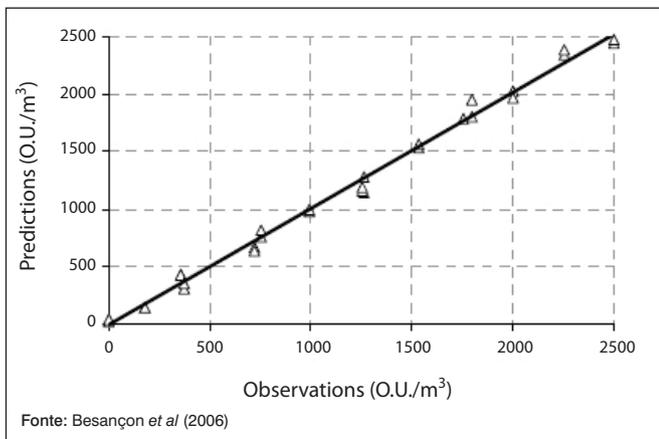


Figura 8 – Saída do biofiltro

químicas. Com efeito, as análises físico-químicas fornecem uma determinação dos compostos químicos presentes, mas não do odor resultante. Entretanto, o que de fato incomoda os vizinhos são os odores, não sua composição físico-química. Além disso, um programa da gestão dos odores deve considerar as flutuações de emissão de odores, o que implica em monitoramento contínuo, e isso os métodos tradicionais de amostragem e análise de odores não fazem.

Existem duas classes da medida do odor: analíticas e sensoriais. As medidas sensoriais passam pelas técnicas olfatométricas e são relativamente subjetivas, demoradas e caras. As medidas analíticas, quando incorporadas aos Narizes Eletrônicos, são preferíveis em termos da repetibilidade, rapidez e precisão, especialmente quando estão integradas a modelos da dispersão de odores.

Referências

BBC NEWS. Wednesday (May, 2, 2007). *Robot nose given keen smell sense*. Disponível em: <http://news.bbc.co.uk/1/hi/technology/6614567.stm>. Acesso em: 31 mai. 2007.

BELLI, F.P.; DE MELO LISBOA, H.M. Avaliação de emissões odorantes. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, Abes, v. 3, n. 3-4, p. 101-106, 1998.

BESANÇON, X. et al. *Real time odour abatement monitoring using electronic noses on a WWTP biosolid composting facility*. In: US COMPOSTING COUNCIL, Annual conference, Orlando, 2006.

DI FRANCESCO, F. et al. An electronic nose for odour RNAoyance assessment. *Atmospheric Environment*, v. 35, n. 7, p. 1225-1234, 2001.

FIRESTEIN, S. How the olfactory system makes sense of scents. *Nature*, v. 413, p. 211-218, set. 2001.

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

GREB, R. *Microelectronic nose detects and recognizes gases to save lives*. *Planeering Science and Technology*, v. 20, n. 3, 2002. Disponível

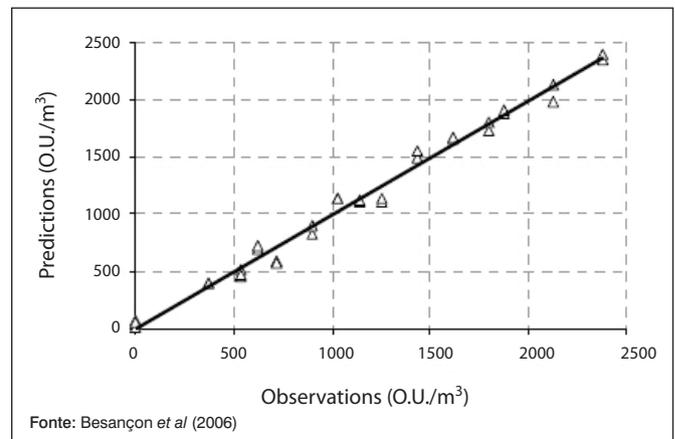


Figura 9 – Fermentação do composto

Tabela 1 – Validação dos resultados do Nariz Eletrônico em Ginestous – Toulouse, France

Odor	Inclinação	r ²	MSTE (%)	IQP
Fermentação do composto	0,995	0,985	3,64	164,6
Maturação do composto	0,977	0,977	4,59	46,7
Biofiltro	0,999	0,989	3,27	358,4
Co-produtos	1,007	0,963	5,05	66,4

Fonte: Adaptado de Besançon et al (2006).
MSTE: erro quadrático médio

Agradecimentos

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela oportunidade de formação oferecida na forma de bolsa pós-doutoral que permitiu a realização deste trabalho.

em: www.anl.gov/Media_Center/logos20-3/smartsensor01.htm. Acesso em: 12 jun. 2007

MARSILI, R. *The electronic nose*. 1995. Disponível em: www.foodproductdesign.com/archive/1995/0695QA.html. Acesso em: 6 jun. 2007.

MEDELIUS, P. J. *Nano sensors for gas detection in space and ground support applications* (ASRC Aerospace Corporation, M/SASRC-19). Proceedings of MNT for Aerospace Applications, CANEUS2006, 2006.

MILLER, K. *Electronic Nose NASA researchers are developing an exquisitely sensitive artificial nose for space exploration*. Outubro, 2004. Disponível em: http://science.nasa.gov/headlines/y2004/06oct_enose.htm. Acesso em: 29 mai. 2007.

OUELLETTE, J. Electronic noses sniff out new markets. *The Industrial Physicist*, v. 5, n. 1, p. 26-29, 1999.

PIOGGIA, G. *The electronic nose*. Eletronic book. Disponível em: www.piaggio.ccii.unipi.it/~pioggia/electronicnose/electronicnose.html. Acesso em: 13 jun. 2007.

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

RYAN, M.A. *Electronic nose project*. Jet Propulsion Laboratory. Disponível em: www.nasatech.com/NEWS/ntb.nov00_ryan.html. Acesso em: 31 mai. 2007.

SCIENCY DAILY. *Artificial snout enhances electronic nose*. Disponível em: www.sciencedaily.com/releases/2007/04/070430093948.htm. Acesso em: 5 fev. 2009.

SOHN, J.H.; SMITH, R.J.; YOONG, E. Process studies of odour emissions from effluent ponds using machine-based odour measurement. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 7, p. 1230-1241, 2006.

STETTER, J.R. *Electronic nose research at IIT*. Illinois Institute of Technology, BCPS Department. Disponível em: www.iit.edu/~jrsteach/enose.html. Acesso em: 5 jun. 2007.

SUSLICK, K. S. *et al. Electronic nose*. University of Warwick. Disponível em: www2.warwick.ac.uk/fac/sci/eng/eed/research/srl/contents/current_research/electronic_nose/. Acesso em: 22 out. 2007.



Loja de livros especializada em saneamento e meio ambiente

Listagem organizada por assunto e tabela de preços
www.abes-dn.org.br