RAPHAEL GARCIA MOREIRA

SENSORIAMENTO DE MISTURAS DE H₂, CH₄ E CO POR MEIO DE UMA
MATRIZ DE QUIMIORESISTORES

SÃO PAULO
2014

RAPHAEL GARCIA MOREIRA

SENSORIAMENTO DE MISTURAS DE H₂, CH₄ E CO POR MEIO DE UMA
MATRIZ DE QUIMIORESISTORES

*Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.*

*Área de Concentração:
Microeletrônica*

*Orientador: Professor Dr. Sebastião
Gomes dos Santos Filho.*

SÃO PAULO
2014

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

São Paulo, 17 de abril de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Moreira, Raphael Garcia

Sensoriamento de misturas de H₂, CH₄ e CO por meio de uma matriz de quimioresistores / R.G. Moreira. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.

119 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Redes neurais 2.Gaseificação 3.Sensor I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico este trabalho ao SENHOR TODO PODEROSO E GRANDE
ARQUITETO DO UNIVERSO, O FIEL e SOBERANO CRIADOR de TODA
SABEDORIA E CIÊNCIA.

Enquanto esta dissertação estava sendo revisada, meu querido avô Sr. José veio a falecer em 25 de Janeiro de 2014, obrigado por me ensinar que é possível sorrir e levar a vida de forma digna.

Também agradeço aos ensinamentos do digníssimo avô Sr. Antônio (*in memoriam*), que fortaleceu sobremaneira minha fé nas escrituras da Bíblia Sagrada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Sebastião Gomes dos Santos Filho, pela preciosa orientação, pelos constantes estímulos ao pensamento crítico, pelas discussões produtivas, pela amizade e respeito que nos ofereceu ao longo deste trabalho.

A todos os técnicos do departamento do LSI, em especial ao Júlio e Rubinho, totalmente prestativos e presentes durante este trabalho, sem eles ajudando na sala limpa, seria impossível conseguir.

Ao Dr. Nelson Ordonez pela paciência e contribuições durante as aquisições dos equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Aos professores que compuseram a banca de qualificação: professor Dr. Ronaldo Willian Reis e professor Dr. Mauricio Massazumi Oka pelas numerosas e profundas contribuições que deram a este trabalho.

A todos os professores do LSI.

Aos amigos da BITZER COMPRESSORES LTDA., onde minha carreira profissional se iniciou, sou grato a todos.

Ao Sr. Sérgio que com paciência me orientou e supervisionou durante o estágio como aprendiz de eletricista, o tempo não apagará a gratidão que tenho pelas conversas, discussões, ensinamentos técnicos e ensinamentos para vida.

Aos amigos da FATEC-OSASCO, onde iniciei uma nova fase de minha vida, com enormes contribuições para meu aprendizado profissional e pessoal.

Ao professor Dr. Alexandre Ichiro Hashimoto, que sempre tem apostado, acreditado e lutado para fazermos nosso trabalho cada vez melhor.

Ao professor Dr. Eduardo Lorenzetti Pellini, impossível esquecer seu apoio e incentivo a seguir em frente, conversas e orientações em diversas áreas.

Ao professor Dr. Ronaldo Ruas pela amizade, respeito e confiança.

À professora Dra. Luciane Meneguín Ortega, pela oportunidade de conhecer mais de perto os novos rumos do empreendedorismo.

À professora Dra. Ivette Frida Cymbaum Oppenheim, pelos preciosos ensinamentos sobre a física dos materiais.

Ao professor Dr. Ronaldo Domingues Mansano, pelos ensinamentos sobre plasmas e descargas elétricas.

Ao professor Dr. Augusto Camara Neiva, pelos ensinamentos e discussões em espectroscopia de micro-ondas e sistemas para detecção de espécies gasosas, obrigado por sempre estar presente em reuniões marcadas em cima da hora.

Ao professor Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, pelas interessantes discussões sobre cinética de pirólise em gaseificadores.

Ao Professor Dr. Marco Isaías Alayo Chávez, pelas preciosas discussões sobre óptica integrada regadas a café da cantina.

Aos professores Dr. Fernando Josepetti Fonseca e Dr. Roberto Koji Onmori pelos preciosos ensinamentos em processos de fabricação para microeletrônica.

Ao professor Dr. Marcelo Augusto Leal Alves pelas preciosas discussões e ensinamentos sobre Projetos e Elementos de Máquinas, sempre disposto a ajudar e transformar teoria em prática.

Ao pessoal da secretaria da pós-graduação, sempre prontos a nos ajudar com os trâmites necessários.

À estimada bibliotecária e amiga Ana Maria Badiali, pelas excelentes contribuições feitas durante este trabalho.

À equipe da informática do departamento, que sempre estiveram dispostos a ajudar com *softwares* e aplicativos essenciais ao andamento do trabalho: Renato M. Franzin e Alexandre M. Camponucci.

Aos meus pais: vocês certamente concluíram vossos papéis em minha vida, pois não há nada que me faça desviar do caminho que vocês me ensinaram.

Ao meu irmão, por sua alegria, dedicação, força de vontade e fé que sempre me contagia.

Aos meus sogros e cunhado: obrigado pelo incentivo, cumplicidade, discrição e gentileza.

À minha querida esposa Lucia: por trazer calor ao meu coração, por me ajudar a levantar e acreditar sempre em mim, me fazendo sempre seguir em frente. Agora chegamos juntos até aqui.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

“Determinarás tu algum negócio, e ser-te-á firme, e a luz brilhará em
teus caminhos.”

Jó 22:28 – Bíblia Sagrada

RESUMO

A determinação de cada espécie que compõe uma mistura gasosa tem sido alvo de muitas pesquisas. Existem equipamentos para tal finalidade tais como, cromatografia gasosa, espectroscopia de infravermelho e sensores. A fim de viabilizar uma aplicação de baixo custo para a determinação da concentração de espécies em uma mistura gasosa, neste trabalho, é proposto um aparato para sensoramento de H_2 , CH_4 e CO encontrados em gases combustíveis. O sensoramento é efetuado por quimioresistores de SnO_2 comercialmente disponíveis. O aparato consiste de um sistema de coleta da mistura gasosa e de sua diluição antes de seguir com a análise feita pelos sensores, obedecendo aos requisitos de segurança contra explosões. O aparato foi submetido a 125 diferentes misturas oriundas da combinação das concentrações de 0, 200, 800, 1500 e 2000 ppm de cada espécie gasosa utilizando o nitrogênio (99,999%) como gás de arraste. As amostragens foram avaliadas sob dois diferentes métodos de recuperação dos sensores: forçado e natural. Através dos resultados experimentais obtidos, foi observado que: a sensibilidade cruzada dos sensores de CO e de CH_4 é bastante elevada enquanto que o sensor de H_2 apresentou maior seletividade e, o método de recuperação natural apresentou melhores resultados em função da estabilidade térmica do sistema. Uma rede neural artificial foi desenvolvida e treinada com o objetivo de superar o problema das sensibilidades cruzadas. Os resultados obtidos pela rede neural são promissores e apresentaram erro máximo de 0,1 % para o hidrogênio, 23 % para o metano e 29 % para o monóxido de carbono para a obtenção da concentração absoluta de H_2 , CH_4 e CO encontrados em misturas com composições conhecidas de antemão.

Palavras-chave: Quimioresistores. Gás proveniente de gaseificação. Redes neurais artificiais.

ABSTRACT

The achievement of the content of each component of a gas mixture from gasifiers has been a matter of several studies. There are specific techniques for this purpose, such as: gas chromatography, infrared spectroscopy and sensors. In order to allow a low cost application for obtaining the concentrations in a gas mixture, this study proposes a set up for sensing H_2 , CH_4 and CO found in fuel gases produced by gasifiers. The sensing is performed by commercially available chemiresistors of SnO_2 . The proposed set up collects the gas mixture and dilutes it before proceeding the sensing step, based on the safety requirements to avoid explosion. 125 different gas mixtures were prepared from the combination of 0, 200, 800, 1500 and 2000 ppm of H_2 , CH_4 and CO using nitrogen (99.999%) as the carrier gas. The samples were evaluated under two different methods for sensor recovery: forced and natural. Based on the results, it was established that: the cross sensitivity of the CO and CH_4 sensors is too high while the H_2 sensor presents higher selectivity (almost 100%) and the natural recovery method showed improved results because of the better thermal stability of the system. An artificial neural network was developed and trained with the purpose of overcoming the problem of cross sensitivities. The results achieved by means of the neural network are promising and indicated a maximum error of 0.1% for hydrogen, 23% for methane and 29% for carbon monoxide when the absolute concentration of H_2 , CH_4 and CO found in the gas mixtures are obtained from well known compositions.

Keywords: Chemiresistors. Gas from gasification. Artificial neural networks.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Modelo de adsorção em grãos do tipo n para a detecção de gás: (a) Modelo físico – são mostrados três contatos com grãos em relação a região de depleção; (b) Modelo de banda correspondente ao (a).</i>	31
<i>Figura 2 – Modelo da barreira potencial entre grãos (na presença de gases).</i>	32
<i>Figura 3 – Neurônio de McCulloch e Pitts.</i>	37
<i>Figura 4 – Rede PERCEPTRON.</i>	39
<i>Figura 5 – Perceptron de Múltiplas Camadas.</i>	40
<i>Figura 6 – Painel de controle das válvulas pneumáticas de cada um dos gases.</i>	44
<i>Figura 7 – Painel de controle (READ-WRITE) dos Mass-flows.</i>	45
<i>Figura 8 – Esquema de montagem do sistema medidor de H₂, CH₄ e CO.</i>	47
<i>Figura 9 – Montagem do sistema medidor de H₂, CH₄ e CO.</i>	48
<i>Figura 10 – Chaves para acionamento dos solenoides do aparato.</i>	49
<i>Figura 11 – Circuito montado para cada um dos sensores.</i>	50
<i>Figura 12 – Montagem dos sensores.</i>	51
<i>Figura 13 – Visão geral do experimento.</i>	51
<i>Figura 14 – Exemplo de tela do programa escrito no MATLAB para desenvolvimento e treinamento das RNAs .</i>	56
<i>Figura 15 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	59
<i>Figura 16 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	60

<i>Figura 17 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	60
<i>Figura 18 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	61
<i>Figura 19 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	61
<i>Figura 20 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	62
<i>Figura 21 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	62
<i>Figura 22 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	63
<i>Figura 23 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	63
<i>Figura 24 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	64
<i>Figura 25 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de metano.</i>	64
<i>Figura 26 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de metano.</i>	65
<i>Figura 27 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de metano.</i>	65
<i>Figura 28 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de metano.</i>	66
<i>Figura 29 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de metano.</i>	66
<i>Figura 30 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	67

<i>Figura 31 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	68
<i>Figura 32 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	68
<i>Figura 33 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	69
<i>Figura 34 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	69
<i>Figura 35 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	70
<i>Figura 36 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	70
<i>Figura 37 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	71
<i>Figura 38 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	71
<i>Figura 39 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	72
<i>Figura 40 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 0 ppm de metano.</i>	72
<i>Figura 41 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 200 ppm de metano.</i>	73
<i>Figura 42 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 800 ppm de metano.</i>	73
<i>Figura 43 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de metano.</i>	74
<i>Figura 44 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de metano.</i>	74

<i>Figura 45 – Erros globais obtidos para diferentes arquiteturas de redes neurais.</i>	81
<i>Figura 46 – Testes para determinação da concentração de H₂. Foram utilizadas 2 camadas e 3 neurônios por camadas, 233 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 0,85e-7.</i>	82
<i>Figura 47 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 5 neurônios por camadas, 10743 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 9,0e-3.</i>	84
<i>Figura 48 - Testes para determinação da concentração de CH₄ através da média de três RNAs treinadas em diferentes épocas. Foram utilizadas 3 camadas e 5 neurônios por camadas.</i>	85
<i>Figura 49 - Testes para determinação da concentração de CO através da média de três RNAs treinadas em diferentes épocas. Foram utilizadas 3 camadas e 3 neurônios por camadas.</i>	86
<i>Figura 50 – Rede com 2 camadas intermediárias e 3 neurônios por camada.</i>	110
<i>Figura 51 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 3 neurônios por camadas, 10948 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 9,0e-3.</i>	110
<i>Figura 52 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 3 neurônios por camadas, 10602 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 8,8e-3.</i>	111
<i>Figura 53 – Rede com 2 camadas intermediárias e 5 neurônios por camada.</i>	111
<i>Figura 54 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 5 neurônios por camadas, 10768 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 3,8e-3.</i>	112
<i>Figura 55 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 5 neurônios por camadas, 10743 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 9,0e-3.</i>	112
<i>Figura 56 – Rede com 2 camadas intermediárias e 10 neurônios por camada.</i>	113
<i>Figura 57 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 10 neurônios por camadas, 10367 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 2,6e-3.</i>	113
<i>Figura 58 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 10 neurônios por camadas, 10378 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 6,0e-3.</i>	114
<i>Figura 59 – Rede com 2 camadas intermediárias e 20 neurônios por camada.</i>	114

<i>Figura 60 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 20 neurônios por camadas, 10393 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 3,0e-3.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 61 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 20 neurônios por camadas, 10449 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 6,3e-3.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 62 – Rede com 3 camadas intermediárias e 3 neurônios por camada.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 63 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 3 camadas e 3 neurônios por camadas, 10268 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 3,5e-3.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 64 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 3 camadas e 3 neurônios por camadas, 10842 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 5,1e-3.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 65 – Rede com 3 camadas intermediárias e 5 neurônios por camada.</i>	<i>117</i>
<i>Figura 66 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 3 camadas e 5 neurônios por camadas, 10412 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 2,0e-3.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 67 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 3 camadas e 5 neurônios por camadas, 10717 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 5,1e-3.</i>	<i>118</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Sequencia de coleta, diluição e purificação do sistema.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 2 – Modelos de sensores da Hanwei Electronics Co. para cada uma das espécies de interesse. ...</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 3 – Etapas dos processos de recuperação forçado e natural.</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 4 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 5 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 6 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 7 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 8 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 9 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 10 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 11 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>101</i>
<i>Tabela 12 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 13 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>102</i>

<i>Tabela 14 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>102</i>
<i>Tabela 15 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 16 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 17 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 18 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 19 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 20 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>104</i>
<i>Tabela 21 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 22 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 23 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.</i>	<i>105</i>
<i>Tabela 24 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de metano.</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 25 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 0 ppm de metano.</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 26 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de metano.</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 27 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 200 ppm de metano.</i>	<i>107</i>

<i>Tabela 28 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de metano.</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 29 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 800 ppm de metano.</i>	<i>107</i>
<i>Tabela 30 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de metano.</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 31 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de metano.</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 32 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de metano.</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 33 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de metano.</i>	<i>109</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADALINE - Adaptive Linear Element	42
LIE- Limite Inferior de Explosividade	47
MCP - Neurônio de McCulloch e Pitts	36, 37
MLP - Multilayer Perceptron	39, 40
NTC - Negative Temperature Coefficient	29
PCS - Poder Calorífico Superior	87
ppm - Partes Por Milhão.....	passim
RNA - Rede Neural Artificial	passim
SCCM - Standard Cubic Centimeters per Minute	45, 46
TGS - Taguchi Gas Sensor	29

LISTA DE SÍMBOLOS

[CH ₄] - Concentração do gás metano	88
[CO ₂] - Concentração do gás dióxido de carbono	87
[C] - Concentração de carbono	35
[CO] - Concentração de monóxido de carbono.....	87
[H ₂] - Concentração de hidrogênio	88
[N ₂] - Concentração de nitrogênio	88
[x] - Concentração da espécie x	46
$\Delta W_{(1,i)}(t)$ - Ajuste aplicado ao peso sináptico	41
A - Constante de proporcionalidade para cálculo da resistência de um quimiresistor	37
a(v) - Função de saída do neurônio	42
b - tendência ou <i>bias</i> de um neurônio.....	37
C _{O₂} - Concentração de oxigênio adsorvido	34
e(t) - erro de uma rede neural no instante t	42
f(x) - fluxo a ser ajustado para a espécie x	46
g - Um gás qualquer.....	34
G - Condutividade	34
k - Constante de proporcionalidade	35
K - Relação entre taxas de reação direta por reversa	32
k ₁ - Taxa de reação direta	30

k_1 - Taxa de reação reversa	30
k_2 - Taxa de reação de redução.....	31
η - Taxa de aprendizado.....	42
nEX - Número de exemplos de treinamento apresentados à rede neural	43
P_{O_2} - Pressão parcial de oxigênio.....	32
P_g - Pressão parcial do gás 'g'	34
p_i - Peso do dentrito 'i'	43
P_r - Pressão parcial do gás redutor 'r'	33
r - Gás redutor 'r'.....	33, 34
R - Constante universal do gases	34
R_0 - Resistência do quimioresistor na condição padrão	52
R_L - Resistência de carga	50, 76
R_S - Resistência do quimioresistor em uma condição qualquer	52
S - Sensibilidade do quimioresistor	34
t - Instante t.....	42
T - Temperatura	34, 35
V_C - Terminal de alimentação do quimioresistor.....	50
V_H - Terminal de alimentação do aquecedor do quimioresistor	50
V_{RL} - Terminal de saída do sinal do quimioresistor	52, 76
W - Peso sináptico do neurônio	43
x - Espécie gasosa qualquer.....	46
y(t) - Saída do neurônio no instante t	42

ε - Coeficiente para o ajuste de curva	35
ε^2 - Erro quadrático da saída de uma rede neural	42, 43
θ_1 - Fração de superfície coberta	32, 33
v - Soma do produto de todas as entradas pelos seus respectivos pesos em um neurônio.....	37
$\rho(T)$ - Resistividade do dióxido de estanho em uma temperatura fixa	33

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	25
1.2	Justificativa	26
1.3	Estrutura da dissertação	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	Quimioresistores	29
2.2	Redes Neurais Artificiais (RNAs)	36
2.2.1	Neurônio MCP	36
2.2.2	Arquitetura tipo <i>perceptron</i>	38
2.2.3	Aprendizado de uma Rede Neural Artificial (RNA)	41
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	44
3.1	Sistema de fornecimento da mistura gasosa	44
3.2	Aparato e sistema de diluição do gás	46
3.3	Seleção e acondicionamento dos sensores	49
3.4	Métodos de recuperação: forçado e natural	52
3.5	APLICAÇÃO DE UMA RNA PARA OBTENÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE H ₂ , CH ₄ E CO	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Apresentação e organização dos dados	57
4.1.1	Curvas obtidas pelos sensores em modo de recuperação forçada	59

4.1.2	Curvas obtidas pelos sensores em modo de recuperação natural	67
4.2	Impacto dos métodos de recuperação	75
4.3	Sensibilidades cruzadas	78
4.4	Resultados obtidos pela RNA e cálculo do poder calorífico do gás	80
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	89
5.1	Conclusões	89
5.2	Perspectivas	90
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	91
	ANEXO A	99
	ANEXO B	110

1 INTRODUÇÃO

A determinação da concentração de cada uma das espécies que compõem uma mistura gasosa tem sido alvo de inúmeras pesquisas e avanços. As técnicas de maior relevância são a cromatografia gasosa e a de espectrometria no infravermelho (SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN, T. A., 1998; CHOUDHARY, M.; MISHRA, V. N.; DWIVEDI, R., 2013).

Contudo, existem vários tipos de sensores de estado sólido especializados em detectar espécies químicas: sensores semicondutores, sensores de efeito de campo, sensores piezoelétricos, sensores ópticos, sensores catalíticos e os sensores eletroquímicos (CAPONE, S. et al.; 2003, GWIŹDŹ, P.; BRUDNIK, A.; ZAKRZEWSKA, K., 2013).

Espera-se que sensores especializados apresentem baixo custo, seletividade, reversibilidade, elevado tempo de vida útil, nenhuma suscetibilidade a influências externas tais como a temperatura e/ou umidade, resposta rápida, sensibilidade, operação simples, baixo ruído de fundo e impedância compatível com os estágios de condicionamento do sinal (SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN, T. A., 1998). Um aparato de sensoriamento de espécies encontradas em misturas gasosas deve incorporar todas as características de um sensor especializado, porém, para um maior espectro de espécies.

1.1 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação tem como objetivo geral propor um sistema para sensoriamento de H_2 , CH_4 e CO encontrados em gases combustíveis, construído a partir de quimioresistores de SnO_2

comercialmente disponíveis. Também serão avaliados os problemas das sensibilidades cruzadas de cada sensor quando expostos a diferentes misturas gasosas e a influência dos métodos de recuperação forçado e natural¹.

Os objetivos específicos desta dissertação são:

- Apresentar um método de diluição dos gases visando garantir a segurança do sistema durante as medições das espécies;
- Avaliar o problema das sensibilidades cruzadas de cada um dos sensores quando expostos a diferentes misturas gasosas;
- Propor uma rede neural artificial (RNA) para viabilizar a medida de concentração de cada uma das espécies de interesse visando a superar o problema das sensibilidades cruzadas de cada sensor.
- Propor um roteiro de cálculo do poder calorífico do gás analisado.

1.2 JUSTIFICATIVA

O crescente emprego das espécies H_2 , CH_4 e CO em aplicações industriais e, por outro lado, o compromisso para com a sustentabilidade do desenvolvimento da sociedade conduz a forte necessidade de fontes energéticas alternativas. A gaseificação de biomassa tem sido uma proposta promissora há anos devido a vários aspectos positivos, entre eles o fato de ser uma fonte renovável, confiável e limpa com balanço de CO_2 nulo (MANIATIS, 2001; FAAIJ, 2007) e apresenta a possibilidade de conversão em eletricidade

¹ Recuperação forçada refere-se ao direcionamento de um fluxo de nitrogênio sobre os sensores para prepara-los para uma nova medida, por outro lado, a recuperação natural não utiliza este fluxo e o processo de recuperação ocorre naturalmente, conforme item 3.4.

produzida a partir de biomassa (HEERMANN; SCHWAGER; WHITING, 2001).

Para otimizar o processo de gaseificação, no sentido de maximizar o poder calorífico do gás produzido, é muito importante que as plantas de gaseificação sejam equipadas com sistemas de monitoramento das variáveis do processo de gaseificação, tais como: poder calorífico, fluxo de ar, fluxo de biomassa, carvão produzido e pressão do gás (HUANG; LI; XUE, 2012; DIXON; PIKE, 2006; ZHAO; et al., 1992).

O poder calorífico do gás produzido é a variável mais relevante do processo (CENTENO, et al. 2012), neste sentido, é necessário prover um instrumento de monitoramento desta variável que esteja de acordo com as necessidades técnicas exigidas para permitir um controle adequado da planta de gaseificação, tais como robustez, processo simples de instalação, operação simples, baixo índice de manutenção e vida útil longa (BABU, 1995; ABATZOGLOUA, 2000; MANIATIS, 2001).

O elevado custo dos atuais sistemas de monitoramento do poder calorífico e das outras variáveis do processo de gaseificação impede a disseminação generalizada da gaseificação (HEERMANN; SCHWAGER; WHITING, 2001; MCKENDRY, 2002; KIRKELS; VERBONG, 2011).

É no sentido de contribuir com a viabilização dos processos de gaseificação que este trabalho foi proposto.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está dividida em cinco capítulos:

- Introdução: neste capítulo são apresentados os objetivos do trabalho e as suas justificativas;
- Revisão Bibliográfica: apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre alguns tópicos referentes à quimioresistores e Redes Neurais Artificiais (RNAs);
- Procedimentos experimentais: neste capítulo, são apresentados todo o procedimento de desenvolvimento e experimentação do sistema de sensoriamento proposto;
- Resultados e discussões: compreende a análise dos resultados obtidos, bem como discussões pertinentes ao que foi observado;
- Conclusões e perspectivas futuras: este capítulo compreende as conclusões e sugestões para trabalhos futuros. Após este capítulo, encontram-se as referências bibliográficas e os anexos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na primeira parte deste capítulo, será apresentada a teoria dos quimioresistores baseados em SnO_2 . Na segunda etapa, será conduzida uma revisão sobre RNA do tipo *perceptron*.

2.1 QUIMIORESISTORES

Quimioresistores são dispositivos eletrônicos que, quando expostos a determinadas espécies químicas, apresentam variação de condutividade de corpo e/ou interface, ora designados de sensores (DOBOS; ZIMMER; 1985; LUNDSTRÖM, et al., 1986; SAMOTAIEV, et al., 2007; HÜBERT, et al., 2011; LANG, et al., 2012).

Naoyoshi Taguchi depositou a patente intitulada de “GAS DETECTING DEVICE” em 7 de abril de 1970 (TAGUCHI, 1972). A família de sensores de gases construídos conforme a concepção da referida patente são comumente designados de TGS (*Taguchi Gas Sensor*).

Tal patente descreve um dispositivo que detecta gases, fabricado a partir de cristais de um material semicondutor de óxido metálico; tal material altera sua condutividade elétrica devido à redução de gases presentes no ar. Na forma preferencial, a patente descreve o dispositivo constituído por três terminais: pólos negativo e positivo e sinal. Nesse caso, uma resistência do tipo NTC (*Negative Temperature Coefficient*) é alimentada em paralelo a estes terminais para prover o aquecimento necessário do óxido metálico a fim de estabilizar a sensibilidade à detecção de um dado gás. O óxido metálico em questão aumenta sua condutividade quando ocorre a redução de gases presentes no ar, desde que esteja entre os

seguintes óxidos metálicos: ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MnO_2 , WO_3 , ThO_2 , MoO_3 , CdO e $PbCrO_4$. A condutividade diminui na mesma situação desde que o óxido metálico utilizado seja um entre os apresentados a seguir: Cr_2O_3 , MoO_2 , CoO e NiO . A patente citada anteriormente descreve que no SnO_2 , um semiconductor tipo N, ao ser exposto a um determinado gás (por exemplo: H_2 , CO , C_2H_2 , CH_4 , C_2H_5OH , C_3H_8 , C_4H_{10} e fumaça) pode ocorrer a seguinte reação de redução:

Equação 1

A Equação 1 apresenta a dissipação do oxigênio, deixando elétrons de ligação iônica no cristal, o que acarreta no aumento da condutividade elétrica conforme pode ser observado experimentalmente.

A Equação 2 apresenta as taxas de reações diretas e reversas de adsorção e dessorção do oxigênio:

Equação 2

Onde k_1 e $k_{1'}$, são respectivamente as taxas de reações diretas e reversas.

Na Equação 3, é apresentado o esquema de incremento da condutividade do sensor em função da presença de CO . Observe que o CO reduz um íon de oxigênio, deixando livre um elétron:

Equação 3

Onde k_2 é a taxa da reação de redução.

A Figura 1 ilustra o princípio de funcionamento supramencionado no que se refere à queda da condutividade do SnO_2 na presença de oxigênio, conforme indicado na Equação 2.

Figura 1 – Modelo de adsorção em grãos do tipo n para a detecção de gás: (a) Modelo físico – são mostrados três contatos com grãos em relação a região de depleção; (b) Modelo de banda correspondente ao (a).

Fonte: MORRISON, 1987.

A Figura 2 explica o aumento da condutividade do dióxido de estanho quando há a presença de um gás redutor, conforme dado pela Equação 3:

Figura 2 – Modelo da barreira potencial entre grãos (na presença de gases).

Fonte: GENERAL INFORMATION FOR TGS SENSORS, 2003.

A condutividade do dióxido de estanho é governada sobretudo pela concentração de íons de oxigênio adsorvidos pela superfície (KATSUKI; FUKUI, 1998). Conforme Morrison (MORRISON, 1987), o mecanismo pode ser apresentado em duas etapas fundamentais: a adsorção do oxigênio em um sítio de dióxido de estanho (Equação 2) e a redução do oxigênio adsorvido devido a presença de um gás redutor (Equação 3).

Inicialmente, considerando somente a presença de oxigênio, no regime de equilíbrio, conforme Equação 2, a superfície do dióxido de estanho apresentará uma fração de superfície coberta θ_1 , para simplificar será usada K como constante, $K = k_1/k_{1'}$, então (MORRISON, 1987):

$$\theta_1 = \frac{K\sqrt{P_{O_2}}}{1 + K\sqrt{P_{O_2}}}$$

Equação 4

Onde P_{O_2} representa a pressão parcial de oxigênio.

Entretanto, quando houver a presença de um gás redutor r , a Equação 2 deverá ser observada para um estado de equilíbrio,

$$\frac{d\theta_1}{dt} = 0 = k_1\sqrt{P_{O_2}}(1 - \theta_1) - k_1'\theta_1 - k_2P_r\theta_1$$

Equação 5

Onde, P_r representa a pressão parcial do gás redutor r (MORRISON, 1987).

Pode ser observado que a Equação 5 apresenta $\frac{d\theta_1}{dt} = 0$, isso obviamente refere-se ao estado de equilíbrio do processo. O termo $(1 - \theta_1)$ refere-se a fração de área nua da superfície, θ_0 , portanto $k_1\sqrt{P_{O_2}}(1 - \theta_1)$ refere-se ao processo de adsorção do oxigênio pela superfície do dióxido de estanho contra dois processos de dessorção, seguem: $k_1'\theta_1$ relacionado ao estado de equilíbrio da pressão do oxigênio e $k_2P_r\theta_1$ que refere-se ao a presença do gás redutor r . Após resolução da Equação 5, pode-se isolar θ_1 conforme Equação 6, que representa a fração de área coberta sobre o óxido na presença de oxigênio e de um dado gás redutor r ,

$$\theta_1 = \frac{k_1\sqrt{P_{O_2}}}{k_1' + k_2P_r + k_1\sqrt{P_{O_2}}}$$

Equação 6

De acordo com Advani e Jordan (1980), a resistividade do dióxido de estanho em uma temperatura fixa, $\rho(T)$, é diretamente proporcional à concentração de oxigênio presente no ambiente conforme Equação 7:

$$\rho(T) \propto \frac{1}{RT} P_{O_2}$$

Equação 7

Sendo R a constante universal dos gases.

Observando que a concentração de um gás g é definida pela sua pressão parcial P_g e a temperatura T do ambiente, conforme a Equação 8:

$$C_g = P_g / RT$$

Equação 8

Lembrando que a resistividade é o inverso da condutividade G pode ser escrito que,

$$G \propto 1 / C_{O_2}$$

Equação 9

Onde C_{O_2} é a concentração de oxigênio adsorvido, então a sensibilidade S pode ser definida como,

$$S = \frac{G_g - G_0}{G_0} = \frac{C_0 - C_g}{C_g} = \frac{\theta_0 - \theta_1}{\theta_1} = \frac{\theta_0}{\theta_1} - 1$$

Equação 10

A partir do exposto, utilizando o argumento $S = \frac{\theta_0}{\theta_1} - 1$ da Equação 10, após algumas manipulações obtém-se:

$$S = \frac{k_2 P_r}{k_1 + k_1 \sqrt{P_{O_2}}}$$

Equação 11

Pode ser observado na Equação 11 que a sensibilidade S do dióxido de estanho a um gás redutor r será maior quando a concentração de oxigênio for menor.

Finalmente, partindo dos mesmos pressupostos adotados para a Equação 7 e a Equação 9, pode ser escrito que para uma temperatura T , a resistividade elétrica do dióxido de estanho é

$$\rho(T) = k\theta_1$$

Equação 12

Onde k é uma constante de proporcionalidade.

A equação 12 está de acordo com o apresentado pela empresa FIGARO (GENERAL INFORMATION FOR TGS SENSORS, 2003), fabricante de sensores construídos com dióxido de estanho, que descreve a resposta de seus sensores conforme a Equação 13:

$$R_s = A[C]^{-\varepsilon}$$

Equação 13

Onde, R_s é a resistência elétrica do sensor, A é uma constante, $[C]$ é concentração de um dado gás e ε é coeficiente para o ajuste de curva.

Um problema inerente à utilização de sensores construídos com dióxido de estanho é o caso da sensibilidade cruzada com outros gases, muitas pesquisas têm sido conduzidas no sentido de se superar tal dificuldade (GOPEL; SCHIERBAUM, 1991; TOURNIER; PIJOLAT, 2005; SAMOTAIEV, et al., 2007).

Entre as várias abordagens adotadas, podem ser citadas: a utilização de peneiras moleculares de SiO_2 (TOURNIER; PIJOLAT, 2005), modulação da temperatura, onde o princípio de funcionamento baseia-se no fato de que, em diferentes temperaturas, o dióxido de estanho apresentará características de adsorção típicas para cada uma das espécies detectadas (SAMOTAIEV, et al., 2007) e a utilização de redes neurais artificiais, sendo essa uma abordagem

bastante promissora pois contribui para superar as limitações de seletividade dos sensores (HONG; et al., 1996; ALBERT; et al., 2000; HONG; et al., 2000; WEI; AN; ZHU, 2011; OJHA; et al., 2012; MASCHENKO; et al., 2012).

2.2 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (RNAs)

As RNAs destinam-se a executar tarefas específicas a partir de dados de entrada gerados experimentalmente ou a partir de modelos (HOPFIELD, 1982). As tarefas principais em que se aplica uma RNA são: classificação, categorização, previsão, otimização e aproximação (HOPFIELD, 1982), sendo esta última de especial interesse para o presente trabalho.

A aplicação de RNAs na superação do problema da sensibilidade cruzada encontrada em sensores de espécies químicas, inclusive os construídos a partir de SnO_2 , tem sido amplamente difundida e é acompanhada de resultados expressivos como reporta a literatura (HONG; et al., 1996; ALBERT; et al., 2000; HONG; et al., 2000; WEI; AN; ZHU, 2011; OJHA; et al., 2012; MASCHENKO; et al., 2012).

2.2.1 Neurônio MCP

O modelo de neurônio artificial MCP (McCulloch e Pitts) é uma simplificação matemática da estrutura de neurônios biológicos (MCCULLOCH; PITTS, 1943), a Figura 3 apresenta a concepção de neurônio MCP

Figura 3 – Neurônio de McCulloch e Pitts.

Fonte: ADAPTADO de HUDSON; HAGAN; DEMUTH, 2012.

Um neurônio MCP consiste de vários terminais de entrada, denominados de dentritos (estes recebem os valores $p_1, p_2, \dots, p_R$), e de uma única saída que representa o axônio do neurônio natural, ora denominada a . Visando a representar o comportamento das sinapses, cada terminal de entrada possui pesos $W_{1,1}, W_{1,2}, \dots, W_{1,R}$, podendo ser estes valores positivos ou negativos. O modelo MCP também inclui uma tendência ou *bias* de entrada, representado pela letra b na Figura 3 (MCCULLOCH; PITTS, 1943).

O neurônio MCP soma o produto de todas as entradas pelos seus respectivos pesos, este somatório é representado na Figura 3 pela letra v (MCCULLOCH; PITTS, 1943):

$$v = \sum_{i=0}^R p_i W_{1,i}$$

Equação 14

Antes do valor de v ser direcionado para a saída (axônio), este será submetido a uma função de transferência a , conforme representado na Figura 3. Dentre as funções de transferência mais utilizadas, destacam-se a Equação 15 (função sigmóide), Equação 16

(função gaussiana) e a Equação 17 (função tangente hiperbólica) (HORNIK; STINCHCOMBE; WHITE, 1990):

$$a(v) = \frac{1}{1 + e^{-v}}$$

Equação 15

$$a(v) = e^{-v^2}$$

Equação 16

$$a(v) = \tanh(v)$$

Equação 17

2.2.2 Arquitetura tipo *perceptron*

Entre os vários tipos de redes neurais, destaca-se a clássica arquitetura tipo *perceptron*, apresentando apenas um conjunto de neurônios de entrada e um conjunto de neurônios de saída, nesta arquitetura não há nenhuma camada de neurônios intermediários (MCCULLOCH; PITTS, 1943).

Figura 4 – Rede PERCEPTRON.

Fonte: ADAPTADO de HUDSON; HAGAN; DEMUTH, 2012.

Redes de uma única camada, conforme apresentado na Figura 4, apresentam a limitação de resolver apenas funções contínuas. Por outro lado, não-linearidades são encontradas na grande maioria das situações reais. Em consequência destas limitações foram propostas arquiteturas de RNAs em múltiplas camadas, esta arquitetura recebe o nome de *Perceptron* de Múltiplas Camadas (MLPs – *Multilayer Perceptron*), conforme apresentado pela Figura 5.

Figura 5 – Perceptron de Múltiplas Camadas.

Fonte: ADAPTADO de HUDSON; HAGAN; DEMUTH, 2012.

Uma rede MLP com uma camada intermediária pode aproximar qualquer função contínua (CYBENKO, 1989), enquanto duas camadas intermediárias permite aproximar qualquer função (DUDA; HART; STORK, 2012).

A definição do número de neurônios para cada uma das camadas de uma MLP é a tarefa chave para garantir o desempenho da rede. Porém esta não é uma tarefa formalmente demonstrada ou generalizada na literatura (MACKAY, 1992; AMARI; et al., 1996; ALBUQUERQUE, 2000). O problema essencial encontra-se em dimensionar o compromisso entre a complexidade da rede e a complexidade do problema a ser resolvido. Entretanto, a literatura reporta alguns métodos que auxiliam na estimativa do número de neurônios, porém os resultados de tais métodos devem ser otimizados com ensaios práticos da rede (MACKAY, 1992; AMARI; et al., 1996; ALBUQUERQUE, 2000).

Uma maneira largamente difundida na literatura de se encontrar uma configuração ótima para uma RNA é baseada em procurar resolver um determinado problema partindo de uma RNA de estrutura mínima e incrementá-la sucessivamente até que se

minimize o erro da rede a um valor estipulado. Esta abordagem empírica é conhecida como minimização do risco estrutural (BOSER; GUYON; VAPNIK, 1992).

2.2.3 Aprendizado de uma Rede Neural Artificial (RNA)

O aprendizado de uma RNA baseia-se em um processo iterativo de ajuste dos pesos de cada sinapse (MENDEL, 1970). Genericamente, o valor do peso $W_{1,i}$ no instante $t + 1$ é escrito como apresentado na Equação 18:

$$W_{1,i}(t + 1) = W_{1,i}(t) + \Delta W_{1,i}(t)$$

Equação 18

Onde $\Delta W_{1,i}(t)$ é o ajuste aplicado ao peso $W_{1,i}(t)$ e é em relação à forma de cálculo deste ajuste que os algoritmos de aprendizado diferem (MENDEL, 1970).

Os vários algoritmos de aprendizado existentes para treinamento de RNAs podem ser divididos em dois grandes grupos (MENDEL, 1970): aprendizado supervisionado e aprendizado não supervisionado.

O aprendizado não supervisionado ocorre sem a presença de um algoritmo supervisor. Neste caso, as entradas são apresentadas continuamente à rede e, devido a regularidades e redundâncias nas entradas o aprendizado é possível (KOHONEN, 1982; CARPENTER; GROSSBERG, 1988).

Aprendizado supervisionado implica a existência de um algoritmo supervisor que estimula as entradas da rede e as compara com saídas esperadas; no caso de desvios, o algoritmo supervisor calcula ajustes para cada um dos pesos das sinapses de todos os neurônios, visando a minimizar o erro da rede (WIDROW; HOFF,

1960; RUMELHART; HINTONT; WILLIAMS, 1986). A expressão geral para o erro de uma rede no instante t é $e(t)$ conforme a Equação 19:

$$e(t) = y_d(t) - y(t)$$

Equação 19

Onde $y_d(t)$ é a saída desejada e $y(t)$ é a saída atual da rede. A saída y é a saída do axônio $a(v)$ no instante t (WIDROW; HOFF, 1960; RUMELHART; HINTONT; WILLIAMS, 1986).

Uma maneira proposta para cálculo dos ajustes é apresentado na Equação 20 (ROSENBLATT, 1958; ROSENBLATT, 1961):

$$\Delta W_{1,i}(t) = \eta e(t) p_i(t)$$

Equação 20

Na Equação 20, η é a taxa de aprendizado. Esta expressão é utilizada no algoritmo de treinamento de redes tipo perceptron (ROSENBLATT, 1958; ROSENBLATT, 1961), ADALINE (*ADaptative LInear Network*) (WIDROW; HOFF, 1960) e *back-propagation* (RUMELHART; HINTONT; WILLIAMS, 1986). Tais algoritmos são intensamente utilizados até os dias atuais em diversas ferramentas científicas para desenvolvimento de RNAs, tais como o MATLAB (HUDSON; HAGAN; DEMUTH, 2012).

Os algoritmos de treinamento buscam minimizar o erro global da rede minimizando a soma dos erros quadráticos da saída, ε^2 , conforme Equação 21:

$$\varepsilon^2 = 1/2 \sum_{i=1}^{nEx} (y_d^i - y)^2$$

Equação 21

Na Equação 21, nEX representa o número de exemplos de treinamento apresentados à rede. O conjunto de dados formados pelas entradas p_i e saídas y_d^i define uma superfície de erro ε^2 . O valor de W que minimiza a superfície ε^2 é a solução de erro mínimo para um determinado conjunto de dados, ou também referido de mínimo global (WIDROW; HOFF, 1960; RUMELHART; HINTONT; WILLIAMS, 1986).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais que consistem de montagens, ensaios laboratoriais e programação visando a alcançar os objetivos propostos.

3.1 SISTEMA DE FORNECIMENTO DA MISTURA GASOSA

Dentre os recursos utilizados do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP, inicialmente podem ser mencionados os principais gases: H_2 10% em nitrogênio, CH_4 (99,97 %) e CO (99,0 %). Um sistema composto por válvulas pneumáticas e painel de controle para cada gás (Figura 6) e *Mass Flow Controller* – modelo 147952R1BM – MKS Instruments Inc. controlados por um sistema *Readout* - modelo 247D – MKS Instruments Inc. (Figura 7) também foram utilizados.

Figura 6 – Painel de controle das válvulas pneumáticas de cada um dos gases.

Fonte: ACERVO PESSOAL, 2013.

Figura 7 – Painel de controle (READ-WRITE) dos Mass-flows.

Fonte: ACERVO PESSOAL, 2013.

A pressão de alimentação dos gases foi mantida em 100 kPa. O sistema de controle de vazão (Figura 7) permitiu precisão de 0,1 SCCM.

A seleção dos gases que compuseram cada uma das misturas foi feito pelas chaves seletoras do painel das válvulas pneumáticas (Figura 6) e pelas chaves de abertura e fechamento dos *mass-flows* (Figura 7).

O *Readout* (Figura 7) permitiu ajustar os valores de vazão de cada canal no display em SCCM, de acordo com o botão de seleção (*Display Channel*) no canto inferior direito. Ainda este equipamento permite calibrar a vazão de cada um dos gases, na Figura 7 podem ser observados os quatro conjuntos de chaves e *trimpots* pertinentes a cada canal.

Foram utilizadas 125 amostras oriundas da combinação das concentrações de 0, 200, 800, 1500 e 2000 ppm de cada uma das espécies de interesse, estas concentrações referem-se ao que foi exposto aos sensores após a diluição (conforme será discutido no

próximo tópico), portanto, foi necessário ajustar as vazões no mostrador do *Readout* prevendo a etapa de diluição. A vazão total foi mantida em 100 SCCM. As vazões em SCCM para as espécies de interesse foram calculadas conforme Equação 22:

$$f(x) = 100 \cdot 131 \cdot \frac{[x]}{1000000}$$

Equação 22

Onde $f(x)$ é o fluxo a ser ajustado para a espécie x e, $[x]$ é a concentração (ppm em volume²) desejada para a espécie x .

Como os *mass-flows* são calibrados para nitrogênio, no caso específico do metano, o fluxo encontrado $f(CH_4)$ deve ser dividido por um fator de 0,72 (conforme manual do fabricante), para corrigir as diferenças entre ambos os gases.

Como será apresentado no próximo tópico, o fator 131 utilizado na Equação 22 refere-se ao fator de diluição. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste, seu fluxo foi calculado em SCCM como apresentado na Equação 23:

$$f(N_2) = 100 - [f(H_2) + f(CH_4) + f(CO)]$$

Equação 23

3.2 APARATO E SISTEMA DE DILUIÇÃO DO GÁS

Na Figura 8, pode ser observado o esquema de montagem do sistema proposto. Existem cinco válvulas do tipo solenoide (normalmente fechadas): a válvula *SL1* na entrada de gás, a válvula

² A concentração ppm em volume indica o volume de soluto (disperso), em mL, existentes em 1 m³ (1 milhão de mL) de solução. Exemplo: O ar (solução gasosa) contém 8 ppm de gás hélio. Isso significa que em cada 1 m³ do ar atmosférico existe 8 mL de hélio. A concentração ppm em volume só pode ser utilizada quando os componentes da solução são todos líquidos ou todos gasosos.

SL2 na entrada de nitrogênio, a válvula *SL3* que conecta ambos os tanques, a válvula *SL4* que conecta o tanque 1 à saída e a válvula *SL5* que conecta o tanque 2 à saída; também há o tanque *TQ1* com um volume $V_1 = 7 \text{ mL}$ para amostragem do gás a ser analisado e o tanque *TQ2* com um volume $V_2 = 909 \text{ mL}$ onde também encontram-se os sensores.

Figura 8 – Esquema de montagem do sistema medidor de H_2 , CH_4 e CO .

Fonte: ACERVO PESSOAL, 2013.

A verificação dos volumes dos tanques se deu pelo preenchimento destes com água e posterior medição do volume de água em recipientes graduados. Após a medição, o sistema permaneceu três dias com as válvulas abertas, em temperatura ambiente, para garantir a secagem.

A relação de diluição é de 1 parte para 131 partes. Esta relação é o suficiente para garantir que quaisquer umas das espécies coletadas estejam abaixo do limite inferior de explosividade - LIE quando entrarem em contato com os sensores (ZABETAKIS, 1965; CASHDOLLAR, 2000).

Na Figura 9 é apresentada a montagem prática do aparato projetado:

Figura 9 – Montagem do sistema medidor de H_2 , CH_4 e CO .

Fonte: ACERVO PESSOAL, 2013.

A sequência de coleta, diluição e purificação do sistema é apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Sequencia de coleta, diluição e purificação do sistema.

ETAPA	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5
Coleta	Aberta	Fechada	Fechada	Aberta	Fechada
Diluição	Fechada	Fechada	Aberta	Fechada	Fechada
Purificação	Fechada	Aberta	Aberta	Aberta	Aberta

As etapas mencionadas na Tabela 1 foram acionadas por um circuito simples composto por chaves de pulso, conforme apresentado na Figura 10:

Figura 10 – Chaves para acionamento dos solenoides do aparato.

Fonte: ACERVO PESSOAL, 2013.

3.3 SELEÇÃO E ACONDICIONAMENTO DOS SENSORES

Foi feita uma busca por sensores disponíveis no Brasil e fabricados por uma empresa que possua larga citação na literatura científica; o resultado orientou este trabalho a adquirir os sensores da fabricante chinesa Hanwei Electronics Co. (BIE et al., 2007; KOROTCENKOV, 2007; XU et al., 2008; XU et al., 2010; SOMOV; et al., 2011; ZHANG; et al., 2011). A Tabela 2 apresenta os modelos utilizados.

Tabela 2 – Modelos de sensores da Hanwei Electronics Co. para cada uma das espécies de interesse.

Espécie	Modelo
H2	MQ-8
CH4	MQ-4
CO	MQ-7

O circuito montado para os sensores foi obtido dos *datasheets* do fabricante e estão de acordo com o demonstrado na literatura, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Circuito montado para cada um dos sensores.

Fonte: Hanwei Electronics Co., 2013.

O resistor R_L apresentado na Figura 11 foi ajustado em 30, 40 e 40 k Ω para os sensores de H_2 , CH_4 e CO respectivamente, de acordo com as faixas estipuladas pelo fabricante. Os terminais 1, 2 e 3 (V_C e V_H) dos sensores foram conectados em 5 Volts conforme recomendações. A montagem dos sensores é apresentada na Figura 12:

Figura 12 – Montagem dos sensores.

Fonte: ACERVO PESSOAL, 2013.

Uma visão geral da disposição do sistema de sensoriamento montado é apresentada na Figura 13:

Figura 13 – Visão geral do experimento.

Fonte: ACERVO PESSOAL, 2013.

O sistema foi mantido na sala limpa do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP a 20 °C e 65 % de umidade relativa. As

resistências na condição padrão, R_0 , de cada sensor, foram coletadas da seguinte forma: para os sensores de hidrogênio e metano, ambos foram expostos a 1000 ppm de hidrogênio e metano respectivamente, o sensor de monóxido de carbono foi exposto a 100 ppm deste gás conforme recomendações.

As tensões medidas nos terminais 4 e 6 (V_{RL} - Figura 11), permitem a obtenção da resistência R_s do sensor a uma dada condição. Conforme procedimento amplamente aplicado na literatura, as especificações de cada mistura gerada foram cruzadas com a relação R_s/R_0 para cada sensor, obtendo-se assim uma medida relativa da resposta de cada sensor.

A fonte de tensão utilizada foi o modelo PC-5000 do fabricante ICEL-MANAUSS. O multímetro utilizado foi um DMM830 do fabricante TEKTRONIX.

3.4 MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO: FORÇADO E NATURAL

A presença de oxigênio é fundamental para garantir que os sensores construídos a partir de SnO_2 operem sem saturação. Por outro lado, é necessário garantir que o tanque 2 esteja livre de concentrações gasosas de uma amostragem anterior, para tanto, foram testados dois modos de recuperação dos sensores: processo forçado e natural, conforme Tabela 3 a seguir. A sequência de abertura das válvulas para coleta, diluição e purificação já foi apresentado na Tabela 1.

Tabela 3 – Etapas dos processos de recuperação forçado e natural.

ETAPA	Processo forçado [min]	Processo natural [min]
Coleta	0,5	0,5
Diluição	1	1
Efetuar leitura dos sensores	2	2
Expor ao fluxo de N2	0,5	ISENTO
Expor ao ambiente	2	2

A etapa de coleta consiste em manter o fluxo de uma mistura especificada por um tempo determinado no tanque 1. A etapa de diluição é descrita na Tabela 1 e dura o tempo especificado na Tabela 3. As leituras dos sensores são tomadas após os tempos estipulados pois, neste intervalo, os sensores apresentam uma saída estável. A purificação da câmara é inicialmente feita com um jato forte de nitrogênio com vazão de 100 litros por minuto (purificação - Tabela 1) pelo tempo determinado e, por fim, a tampa do tanque 2 é aberta para expor os sensores ao ambiente visando a garantir o fornecimento de oxigênio e consequente recuperação dos sensores. Os tempos apresentados na Tabela 3 foram obtidos empiricamente após longa experimentação do sistema, visando garantir condições estáveis em cada etapa.

Os dois modos diferem apenas quanto à exposição ao fluxo de nitrogênio. O processo forçado foi concebido originalmente com o intuito de garantir a limpeza do tanque 2, porém, após análise da primeira corrida de testes com as 125 amostragens, verificou-se haver incoerências nos resultados esperados em relação ao encontrado na literatura; após investigação, foi proposto o processo natural. Maiores detalhes serão discutidos no próximo capítulo sobre resultados e discussão.

3.5 APLICAÇÃO DE UMA RNA PARA OBTENÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE H₂, CH₄ E CO

O objetivo da aplicação da RNA neste trabalho é determinar a concentração de uma determinada espécie a partir da leitura de três relações R^s/R_0 , uma de cada sensor utilizado. O problema se torna cada vez mais complexo em função das sensibilidades cruzadas de cada sensor, ou, de outra forma, devido à baixa seletividade que apresentam.

O MATLAB R2013a associado ao módulo de desenvolvimento de redes neurais *Neural Network Toolbox TM*, foi utilizado neste trabalho para o desenvolvimento de várias arquiteturas de redes neurais.

As avaliações se deram com duas camadas intermediárias de neurônios e, posteriormente, foi verificado se o incremento para três camadas contribuiria com a convergência para os resultados esperados (DUDA; HART; STORK, 2012).

O número de neurônios por camada foi definido segundo o método conhecido como minimização do risco estrutural (BOSER; GUYON; VAPNIK, 1992). Inicialmente foram utilizadas duas camadas com três neurônios por camada, por se tratar de um problema de três entradas, posteriormente a arquitetura foi incrementada para 5, 10 e 20 neurônios por camada. Na última fase, foi testada a arquitetura de três camadas e três neurônios por camada. O número de neurônios por camada foi incrementado para cinco na última fase dos testes.

O algoritmo de treinamento utilizado nas redes foi o Levenberg-Marquard *backpropagation* (KERMANI; SCHIFFMAN; NAGLE, 2005) por apresentar bons resultados para aplicações de sensoriamento

devido a ruídos e sensibilidades cruzadas. Esse algoritmo atinge o mínimo global de uma função de maneira mais eficiente do que um algoritmo genético.

Durante o treinamento, 70 % dos dados foram utilizados para treinamento efetivo, 15 % para testes e 15 % para validação da rede, esse critério é largamente utilizado na literatura (HUDSON; HAGAN; DEMUTH, 2012). A Equação 15 foi utilizada como função de transferência para todos os neurônios, devido apresentar uma transição abrupta entre 0 e 1, conforme indicado pela literatura (HUDSON; HAGAN; DEMUTH, 2012).

Os critérios de parada do treinamento utilizados foram: 15000 épocas de treinamento, alcance do objetivo estipulado para o erro mínimo global ($1,0e-7$) e parada por estagnação ou deterioração dos resultados da rede.

O algoritmo de inicialização de Nguyen-Widrow para as tendências e os pesos sinápticos foi utilizado. Esse algoritmo baseia-se no conjunto de entradas para inicializar os pesos e as tendências de maneira que o algoritmo de treinamento possa convergir mais rapidamente ao resultado esperado (PEI; et al., 2013).

A Figura 14 ilustra a tela do programa escrito no MATLAB para desenvolvimento e treinamento das RNAs:

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No tópico 4.1 deste capítulo, os dados serão apresentados em forma de gráficos e tabelas; na sequência, serão discutidas as prováveis causas das incoerências observadas em função do modo de recuperação forçada; seguirá então o tópico 4.3 onde serão apresentados os resultados com ênfase ao problema das sensibilidades cruzadas. No tópico 4.4 serão apresentados os resultados obtidos pela RNA proposta para superar o problema das sensibilidades cruzadas e, no último tópico, será discutido um roteiro de cálculo do poder calorífico a partir das concentrações obtidas.

4.1 APRESENTAÇÃO E ORGANIZAÇÃO DOS DADOS

Cada uma das combinações de concentrações dos gases originou uma leitura em cada um dos três sensores do sistema de sensoriamento, considerando as 125 combinações possíveis e os dois modos de recuperação. Foi obtido um total de 750 leituras.

Com objetivo de melhor apresentar estes dados para possibilitar uma análise mais acurada, os dados foram divididos em dois grandes grupos em função do modo de recuperação adotado e, posteriormente, divididos por sensor.

Para cada sensor, foram gerados cinco conjuntos de curvas por modo de recuperação. Para cada conjunto de curvas a abscissa corresponde a variação de concentração da espécie a qual o sensor é especificado (H_2 , CH_4 ou CO), as cinco curvas que compõem um conjunto de um dado sensor representam as diferentes concentrações da espécie contaminante que mais impacta na

sensibilidade do sensor, finalmente, cada um dos conjuntos contem o impacto da concentração fixa da terceira espécie.

A faixa de medida escolhida variando de 200 a 2000 ppm (para cada sensor) corresponde à faixa típica de trabalho especificada para os sensores de H_2 , CH_4 e CO , como especificado pelos fabricantes e que somado à diluição permite cobrir as faixas de concentrações percentuais observadas nas misturas gasosas provenientes dos gaseificadores (HUANG; LI; XUE, 2012; DIXON; PIKE, 2006; ZHAO; et al., 1992). As tabelas que deram origem a cada uma das figuras que serão apresentadas encontram-se no ANEXO A.

Optamos por apresentar nos itens 4.1.1 e 4.1.2 todas as curvas experimentais obtidas pra os sensores nos modo de recuperação forçada e natural, respectivamente. Acreditamos que essa forma de apresentação possibilita maior clareza sobre a motivação da parametrização escolhida para cada curva em função da espécie cruzada que mais promove desvio mensurável na medida de um dado sensor (H_2 , CH_4 ou CO) sendo que a variação da terceira espécie em 5 concentrações diferentes permitiu gerar cinco curvas distintas. O item 4.2 discute cada uma das curvas apresentadas. Pedimos, portanto, que o leitor inicialmente apenas constate a forma como as curvas experimentais estão apresentadas conforme mencionado nos dois parágrafos anteriores (15 curvas para cada regime: forçado e natural, respectivamente) e, na sequência, aprecie a análise sobre cada uma delas no item 4.2.

4.1.1 Curvas obtidas pelos sensores em modo de recuperação forçada

Seguem as figuras originadas a partir do modo de recuperação forçada:

Figura 15 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.

Figura 16 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.

Figura 17 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.

Figura 18 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.

Figura 19 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.

Figura 20 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.

Figura 21 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.

Figura 22 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.

Figura 23 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.

Figura 24 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.

Figura 25 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de metano.

Figura 26 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de metano.

Figura 27 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de metano.

Figura 28 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de metano.

Figura 29 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de metano.

4.1.2 Curvas obtidas pelos sensores em modo de recuperação natural

Seguem as figuras originadas a partir do modo de recuperação natural:

Figura 30 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.

Figura 31 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.

Figura 32 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.

Figura 33 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.

Figura 34 – Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.

Figura 35 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.

Figura 36 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.

Figura 37 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.

Figura 38 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.

Figura 39 – Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.

Figura 40 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 0 ppm de metano.

Figura 41 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 200 ppm de metano.

Figura 42 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 800 ppm de metano.

Figura 43 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de metano.

Figura 44 – Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de metano.

4.2 IMPACTO DOS MÉTODOS DE RECUPERAÇÃO

Analizando o conjunto de figuras apresentadas no tópico 4.1, pode ser observado que os experimentos que foram efetuados sob o método de recuperação forçada apresentaram instabilidades nas leituras, sobretudo a partir dos 800 ppm no eixo da abcissa. Conforme será explicado posteriormente, as instabilidades observadas no método de recuperação forçada ocorrem devido a instabilidade térmica provocada nos sensores pelos fluxos de nitrogênio, por outro lado, quanto maior a sensibilidade observada no sensor em relação aos gases detectados, torna-se mais difícil notar as instabilidades.

No caso do sensor de metano destacam-se as seguintes figuras: Figura 15, Figura 16, Figura 17, Figura 18 e Figura 19. Pode-se verificar que devido à instabilidade ocorrem constantes cruzamentos entre as curvas de cada figura. Ainda pode ser observado nestas figuras que o hidrogênio exerce um forte impacto nas respostas dos sensores, o que se caracteriza pelo agrupamento das curvas que representam as respostas à presença de hidrogênio e o consequente isolamento da curva que representa a ausência de hidrogênio.

Em relação ao sensor de hidrogênio, foi mais difícil notar tais instabilidades, o que pode ser explicado pela grande magnitude de variação, ou excursão de sinal que o sensor sofre ao longo da variação da concentração de hidrogênio. Contudo podem ser observadas instabilidades pela análise cuidadosa das seguintes figuras: Figura 20, Figura 21, Figura 22, Figura 23 e Figura 24.

Finalmente, em relação ao sensor de monóxido de carbono serão analisadas as seguintes figuras: Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28 e Figura 29. Nestas figuras nota-se que não há os mesmos cruzamentos entre curvas conforme observado no sensor de metano, isso porque, novamente o hidrogênio provoca um grande afastamento entre as curvas, contudo, as curvas apresentam oscilações que não estão de acordo com as documentações do fabricante e nem com as literaturas sobre tais dispositivos (MORRISON, 1987; KATSUKI; FUKUI, 1998).

Assim, seguiram-se a análise de algumas prováveis fontes das instabilidades observadas. Seguem:

- a. Desbalanceamento da rede elétrica;
- b. Fonte de tensão instável;
- c. Multímetro danificado;
- d. Fim da vida útil da bateria utilizada no multímetro;
- e. *Mass-flows* instáveis;
- f. Vazamento nas tubulações;
- g. Problemas com os reguladores de pressão dos gases;
- h. Excesso de humidade;
- i. Variação da temperatura ambiente;
- j. Falha no *trimpot* utilizado nos sensores (R_L);
- k. Falha de respostas nos sensores.

Juntamente com os técnicos do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP os itens a até i da lista acima foram cuidadosamente analisados e posteriormente refutados como prováveis causas das instabilidades observadas.

Seguiu-se então a avaliação dos *trimpots* que consistiu do monitoramento das tensões V_{RL} em ar ambiente durante uma hora

para cada um dos sensores. Nenhuma instabilidade foi observada o que validou a operacionalidade do componente.

Com o objetivo de verificar a operacionalidade dos sensores, estes foram submetidos a um fluxo contínuo de 800 ppm de hidrogênio com 21 % de oxigênio. Foi observado que durante uma hora de exposição a este fluxo a relação R_s/R_0 não sofreu alterações significativas para nenhum dos três sensores. Foram efetuadas dez medições em cada sensor. Seguem os valores médios obtidos: $2,9 \pm 3 \%$ para o sensor de metano, $1,6 \pm 4 \%$ para o sensor de hidrogênio e $0,2 \pm 3 \%$ para o sensor de monóxido de carbono.

Foi então observado que, durante a recuperação forçada, o jato de nitrogênio estava resfriando os sensores, dado que estes são bastante susceptíveis a variações de temperatura (TAGUCHI, 1972; MORRISON, 1987; KATSUKI; FUKUI, 1998). Neste caso os ensaios foram repetidos sob o modo de recuperação natural, seguindo o roteiro apresentado na Tabela 3.

Após concluídos os novos ensaios, os resultados apresentaram razoável acordo com a literatura.

As seguintes figuras: Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34 referem-se ao sensor de metano, pode-se observar através das curvas que as leituras foram mais estáveis.

Quanto ao sensor de hidrogênio, não foi observada grande mudança nas leituras, senão pelo fato de as curvas estarem mais agrupadas, a análise pode ser feita por meio das seguintes figuras: Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39.

Por fim, os resultados obtidos a partir do sensor de monóxido de carbono podem ser verificados nas seguintes figuras: Figura 40,

Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44. É possível observar a melhora na estabilidade da resposta do sensor, as curvas obtidas pelo método de recuperação natural foram praticamente lineares ao contrario das curvas obtidas pelo método de recuperação forçada.

São notórias as diferenças observadas nos resultados obtidos em função dos dois métodos de recuperação experimentados. Ficou bastante evidente que os sucessivos jatos de nitrogênio provocaram os distúrbios observados anteriormente. A explicação mais coerente para isto é forte dependência destes sensores com a temperatura. Como consequência, o jato de nitrogênio estava alterando a temperatura do sensor em relação à temperatura ambiente resultando nos comportamentos anômalos descritos.

4.3 SENSIBILIDADES CRUZADAS

Em função do já exposto no tópico 4.2, as análises que seguiram neste tópico sobre a sensibilidade cruzada observada nos sensores ou, de outra forma, o nível de seletividade que apresentam, serão baseadas nos resultados obtidos pelo método de recuperação natural.

É importante observar que nas documentações disponibilizadas pelo fabricante dos sensores utilizados, não há informações sobre a utilização de materiais ou métodos específicos para prover a seletividade dos sensores³.

Pode ser observado que o sensor de metano é bastante sensível ao hidrogênio pela análise das seguintes figuras: Figura 30, Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34, isso pode ser mais bem

³ Disponível em: <<http://www.hwsensor.com>>. Acesso em 20 de Dezembro de 2013.

caracterizado pela observação de que as curvas referentes às concentrações de 200, 800, 1500 e 2000 ppm de hidrogênio estão todas agrupadas independentemente da concentração de monóxido de carbono.

Todas as três espécies em questão (H_2 , CO e CH_4) irão atuar como redutores do oxigênio presente no SnO_2 , porém o hidrogênio é a espécie que mais impacta nos demais sensores (ALBERT; et al., 2000), pois apresenta um diâmetro molecular de 0,22 nm que passa facilmente por qualquer barreira seletiva, tais como as de SiO_2 comumente utilizadas. Por outro lado, o monóxido de carbono e o metano possuem ambos 0,38 nm (TOURNIER; PIJOLAT, 2005).

Outra observação relevante que pode ser extraída das figuras obtidas pelo sensor de metano é a diminuição da inclinação das curvas com pelo menos 200 ppm de hidrogênio a partir de 1500 ppm de metano e, mais intensamente a partir de 200 ppm de monóxido de carbono. Essa diminuição da inclinação evidencia um provável início de saturação dos sensores (REDDY; MANORAMA, 2000).

Quanto ao sensor de hidrogênio, as curvas de resposta podem ser observadas nas seguintes figuras: Figura 35, Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39. As curvas demonstram que este sensor recebeu algum tratamento para prover maior seletividade ao hidrogênio; por exemplo, pode ter sido acrescentada uma camada de SiO_2 sobre o SnO_2 , o que é algo bastante difundido na literatura (GOPEL; SCHIERBAUM, 1991; TOURNIER; PIJOLAT, 2005; SAMOTAIEV, et al., 2007). Ainda nas figuras, pode ser observada uma leve separação das curvas que apresentam diferentes concentrações de metano, uma provável hipótese é a dissociação do metano sobre a superfície do dióxido de estanho em temperaturas da ordem de 350 °C. Com o auxílio tabelas do ANEXO A: Tabela 15, Tabela 17, Tabela 19, Tabela 21 e Tabela 23 pôde ser verificado pela análise das

colunas, com ausência de concentração de metano, que o sensor de hidrogênio é levemente sensível ao monóxido de carbono.

Em relação ao sensor de monóxido de carbono, observações podem ser extraídas das seguintes figuras: Figura 40, Figura 41, Figura 42, Figura 43 e Figura 44. Inicialmente o que mais se destaca nestas figuras é a progressiva diminuição da inclinação das curvas que representam as concentrações de hidrogênio. Pelo próprio material disponibilizado pelo fabricante, pode ser observado que este sensor é mais sensível ao hidrogênio do que ao próprio monóxido de carbono. A diminuição da inclinação evidencia uma tendência à saturação do sensor (TISCHNER; et al., 2008). Em relação à presença de metano, não foi possível observar sua influência na resposta do sensor, mesmo com auxílio das tabelas encontradas no ANEXO A: Tabela 25, Tabela 27, Tabela 29, Tabela 31 e Tabela 33.

De modo geral, pode ser verificado que as espécies detectadas influenciam na sensibilidade de todos os sensores utilizados. Os resultados apresentam boa concordância com os dados apresentados na literatura (GOPEL; SCHIERBAUM, 1991; ALBERT; et al., 2000; TOURNIER; PIJOLAT, 2005; SAMOTAIEV, et al., 2007).

4.4 RESULTADOS OBTIDOS PELA RNA E CÁLCULO DO PODER CALORÍFICO DO GÁS

A partir das discussões efetuadas no tópico 4.3, é possível verificar que a tarefa de determinar a concentração de uma das espécies de interesse a partir da relação R_s/R_o obtida exclusivamente de seu respectivo sensor quando exposto a misturas gasosas é impraticável.

O problema básico consiste do fato de que uma dada relação R_s/R_o de um dos sensores obtida a uma dada condição de mistura gasosa poder ser igualmente obtida em um amplo espectro de misturas gasosas possíveis. Para superar este problema a literatura tem reportado resultados promissores com a aplicação da técnica de redes neurais (HONG; et al., 1996; ALBERT; et al., 2000; HONG; et al., 2000; WEI; AN; ZHU, 2011; OJHA; et al., 2012; MASCHENKO; et al., 2012).

A Figura 45 apresenta a relação entre erros obtidos de acordo com a Equação 21 e a estrutura da rede neural utilizada.

Figura 45 – Erros globais obtidos para diferentes arquiteturas de redes neurais.

Logo no primeiro teste com a arquitetura de duas camadas intermediárias com três neurônios por camada, o erro global para a determinação da concentração de hidrogênio convergiu para 0,85e-7, por isso, a respectiva barra não está visível na Figura 45. Na Figura 46 pode ser observado o excelente resultado atingido para a determinação da concentração de hidrogênio.

Figura 46 – Testes para determinação da concentração de H₂. Foram utilizadas 2 camadas e 3 neurônios por camadas, 233 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 0,85e-7.

Na abcissa da Figura 46, cada ponto representa uma combinação de valores R_s/R_o de cada um dos três sensores utilizados, o segmento vermelho representa os patamares de concentração de hidrogênio conhecidos de antemão para comparação; a linha azul, nesse caso quase que totalmente coincidente com a linha vermelha é o resultado que a rede neural apresenta a partir da leitura das três relações R_s/R_o . Por exemplo, no ponto 40 da abcissa da Figura 46, a rede neural recebeu os valores R_s/R_o dos sensores de hidrogênio, metano e monóxido de carbono: 7,22, 0,63 e 0,21, respectivamente, e indicou precisamente um valor de concentração para o hidrogênio de 200 ppm em uma mistura gasosa contendo 200 ppm de hidrogênio, 800 ppm de monóxido de carbono e 2000 ppm de metano.

Quanto à determinação da concentração de metano os erros não ficaram abaixo de $2,0 \times 10^{-3}$. Por outro lado, para a determinação do monóxido de carbono, o menor erro foi de $5,1 \times 10^{-3}$, o que provavelmente foi causado pela forte sensibilidade cruzada que o próprio sensor de monóxido de carbono apresenta em relação ao hidrogênio.

As magnitudes de erros alcançadas para a determinação de metano e monóxido de carbono, ainda apresentam outro problema, apesar de serem valores razoavelmente baixos, ainda não representam uma conversão das relações de R_s/R_o para as concentrações das espécies com total confiabilidade; isso porque podem ser observadas elevadas magnitudes de erros localizados em faixas estreitas; tais erros localizados aparecem como se a curva gerada pela rede neural estivesse “enrugada” em certas faixas. As magnitudes destes erros localizados são aleatórias devido à própria natureza aleatória dos algoritmos de treinamento utilizados. Em alguns casos observa-se até a localização aleatória destes erros. Na Figura 47 é apresentado um exemplo para a determinação da concentração de monóxido de carbono. Observe que, na figura, existem destaques para os erros localizados:

Figura 47 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 5 neurônios por camadas, 10743 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de $9,0e-3$.

No ANEXO B podem ser encontrados vários resultados de treinamentos efetuados com diferentes estruturas de redes neurais.

Para atenuar os erros localizados, poderia ser incrementado o tamanho da rede, porém, como pode ser observado no ANEXO B e na Figura 45, o incremento indiscriminado leva ao risco estrutural (BOSER; GUYON; VAPNIK, 1992). Observando a Figura 45 as menores estruturas de redes neurais que apresentaram os menores erros globais para o metano e para o monóxido de carbono foram de três camadas intermediárias por cinco neurônios e três camadas intermediárias por três neurônios, respectivamente. Para cada uma destas estruturas, foram geradas três redes neurais treinadas para cada gás. Por fim, calculou-se a média simples das redes para produzir um resultado com menor concentração de erros para cada gás, ou seja, uma curva menos “enrugada”. A Figura 48 apresenta o resultado obtido para o metano:

Figura 48 - Testes para determinação da concentração de CH₄ através da média de três RNAs treinadas em diferentes épocas. Foram utilizadas 3 camadas e 5 neurônios por camadas.

É interessante observar que o resultado médio apresentado na Figura 48 apresentou um valor de $2,5e-3$ conforme pode ser verificado na legenda da figura. O erro máximo local foi de 23 % para o patamar de 1500 ppm de metano. Isso significa que quando obtidos os valores de R_s/R_o dos sensores de hidrogênio, metano e monóxido de carbono de 0,39, 0,67 e 0,16, respectivamente, correspondentes a uma mistura gasosa de 2000 ppm de hidrogênio, 0 ppm de monóxido de carbono e 1500 ppm de metano, a rede neural interpretou tais entradas como sendo um valor de 1850 ppm de metano.

Na Figura 49 é apresentado o resultado obtido para o monóxido de carbono:

Figura 49 - Testes para determinação da concentração de CO através da média de três RNAs treinadas em diferentes épocas. Foram utilizadas 3 camadas e 3 neurônios por camadas.

Na Figura 49, é possível observar que o erro global obtido pela média simples das três redes treinadas foi de $3,5e-3$. Também houve uma leve atenuação dos picos de erros localizados, porém ainda são bastante elevados. Na posição 94 (referente à mistura gasosa de 2000 ppm de hidrogênio, 1500 ppm de monóxido de carbono e 0 ppm de metano) do abcissa da Figura 49 pode ser observado um pico com erro de 26 % e na posição 98 (referente à mistura gasosa de 2000 ppm de hidrogênio, 1500 ppm de monóxido de carbono e 800 ppm de metano) um erro de -29 %.

Pode ser verificado que tanto para o metano (Figura 48) quanto para o monóxido de carbono (Figura 49) houve uma grande influência do hidrogênio, o que refletiu negativamente nos resultados obtidos pelas redes neurais em função das sensibilidades cruzadas. Essa consideração é válida para os erros encontrados nas figuras do ANEXO B.

De posse dos pesos sinápticos e tendências obtidas pelo treinamento das redes neurais, é possível desenvolver um sistema eletrônico dedicado para a detecção das espécies com resultados mais refinados (HONG; et al., 1996; ALBERT; et al., 2000; HONG; et al., 2000; WEI; AN; ZHU, 2011; OJHA; et al., 2012; MASCHENKO; et al., 2012).

A partir da determinação da concentração das espécies de interesse, o que no caso deste trabalho foi viabilizado pela RNA, é necessário calcular o poder calorífico do gás, a fim de apresentar uma informação útil para o monitoramento da qualidade energética do gás produzido em processos de gaseificação de biomassa.

A literatura reporta uma metodologia bastante interessante que permite calcular com um erro máximo de 1,45 % o poder calorífico de um combustível a partir de sua composição elementar (CHANNIWALA; PARIKH, 2002), segue Equação 24:

$$PCS = 0,3491C + 1,1783H + 0,1005S - 0,1034O - 0,0151N - 0,0211A$$

Equação 24

Onde PCS é o poder calorífico superior em MJ/kg e C, H, S, O, N e A são respectivamente as frações em massa dos elementos carbono, hidrogênio, enxofre, oxigênio, nitrogênio e cinzas.

Para o caso específico de gaseificadores de biomassa, existe uma relação aproximada entre o monóxido de carbono e o dióxido de carbono produzido pela gaseificação (STORM; et al., 1999; CENTENO; et al., 2012), dado pela Equação 25:

$$[CO_2] \cong \frac{28CO_2}{44CO} [CO]$$

Equação 25

Por diferença, a concentração de nitrogênio será considerada conforme a Equação 26:

$$[N_2] \cong 1 - [CO_2] - [CO] - [CH_4] - [H_2]$$

Equação 26

Então pode ser escrito que as frações em massa dos elementos de interesse.

Carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, podem ser obtidos pelas seguintes equações:

$$C \cong 12,01([CO] + [CH_4] + [CO_2])$$

Equação 27

$$H = 1,01(2[H_2] + 4[CH_4])$$

Equação 28

$$O \cong 16([CO] + 2[CO_2])$$

Equação 29

$$N \cong 14,01(2[N_2])$$

Equação 30

Finalmente, as quantidades calculadas dos elementos de interesse por meio das equações Equação 27, Equação 28, Equação 29 e Equação 30 poderão ser utilizadas para calcular o poder calorífico superior através da Equação 24. Na ausência das quantidades de enxofre e cinzas, estes devem ser desconsiderados da Equação 24.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Para completar este trabalho, serão apresentadas as conclusões e perspectivas futuras baseadas nas experiências obtidas ao longo deste desenvolvimento.

5.1 CONCLUSÕES

Com esta dissertação, foi demonstrada a viabilidade do desenvolvimento de um aparato para o sensoriamento de misturas de H_2 , CH_4 e CO por meio da utilização de quimioresistores comercialmente disponíveis.

Com este trabalho, foi possível demonstrar que o método de diluição dos gases foi efetivo, o que no futuro pode contribuir com sistemas de sensoriamento mais seguros, além de poder servir para ajustar amostras coletadas às especificações de faixa de concentração dos sensores utilizados.

Os resultados experimentais obtidos confirmaram a forte sensibilidade cruzada observada nas respostas dos sensores aplicados em diferentes misturas gasosas, conforme reporta a literatura.

Outra importante constatação foi em relação aos métodos de recuperação testados: forçado e natural. Conforme evidenciado pelos resultados experimentais, conclui-se que, para garantir uma resposta estável dos sensores, é preponderante prover equilíbrio térmico ao sistema.

Também é possível constatar que a aplicação de redes neurais contribui significativamente com o refinamento das concentrações de

cada espécie obtidas a partir das saídas dos sensores, ajudando a superar o problema das sensibilidades cruzadas. Por outro lado, fica evidente a necessidade de se desenvolver métodos para prover maior seletividade aos sensores, principalmente quando analisados os resultados das redes neurais dedicadas à obtenção das concentrações do metano e do monóxido de carbono.

5.2 PERSPECTIVAS

Após este trabalho, se espera que o estudo de sistemas de sensoriamento de gases proveniente de processos de gaseificação venha a ser um novo ramo de pesquisas no Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP.

Para dar continuidade a este trabalho, seguem algumas sugestões:

- I. Desenvolver quimioresistores de *Pd*, ligas *Pd – Ag* ou *PdO* com diferentes espessuras de óxido de silício (SiO_2) utilizado como membrana, visando ao estudo da seletividade;
- II. Desenvolver uma matriz de quimioresistores que já possua o acondicionamento de sinais;
- III. Testar o cálculo do poder calorífico proposto frente às concentrações obtidas pelo sistema;
- IV. Desenvolver um meio de coleta contínua da amostra por meio de sondas isocinéticas;
- V. Estudar meios de compensar instabilidades térmicas durante o sensoriamento efetuado pelo sistema.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABATZOGLOUA, N. et al. **The development of a draft protocol for the sampling and analysis of particulate and organic contaminants in the gas from small biomass gasifiers.** v. 18, n. 1, p. 5-17. Biomass and Bioenergy, 2000.

ADVANI, G. N.; JORDAN, A. G. **Thin films of SnO₂ as solid state gas sensors.** v. 9, n. 1, p. 29-49. Journal of Electronic Materials, 1980.

ALBERT, Keith J. et al. **Cross-reactive chemical sensor arrays.** Chemical Reviews, v. 100, n. 7, p. 2595-2626, 2000.

ALBUQUERQUE TEIXEIRA, Roselito de et al. **Improving generalization of MLPs with multi-objective optimization.** Neurocomputing, v. 35, n. 1, p. 189-194, 2000.

AMARI, S. et al. **Statistical theory of overtraining-Is cross-validation asymptotically effective?** Advances in neural information processing systems, p. 176-182, 1996.

BABU, S. P. **Thermal gasification of biomass technology developments: end of task report for 1992 to 1994.** v. 9, p. 271-285. Biomass and Bioenergy, 1995.

BIE, Li-Jian et al. **Nanopillar ZnO gas sensor for hydrogen and ethanol.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 126, n. 2, p. 604-608, 2007.

BOSER, Bernhard E.; GUYON, Isabelle M.; VAPNIK, Vladimir N. **A training algorithm for optimal margin classifiers.**

In: Proceedings of the fifth annual workshop on Computational learning theory. ACM, 1992. p. 144-152.

CAPONE, S. et al. **Solid state gas sensors: state of the art and future activities**. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, v. 5, n. 5, p. 1335-1348, 2003.

CARPENTER, Gail A.; GROSSBERG, Stephen. **The ART of adaptive pattern recognition by a self-organizing neural network**. Computer, v. 21, n. 3, p. 77-88, 1988.

CASHDOLLAR, Kenneth L. et al. Flammability of methane, propane, and hydrogen gases. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 13, n. 3, p. 327-340, 2000.

CENTENO, F. et al. **Theoretical and experimental investigations of a downdraft biomass gasifier-spark ignition engine power system**. v. 37, n. 1, p. 97-108. Renewable Energy, 2012.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. **A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels**. Fuel, v. 81, n. 8, p. 1051-1063, 2002.

CHOUDHARY, Meenakshi; MISHRA, V. N.; DWIVEDI, R. **Pd-Doped Tin-Oxide-Based Thick-Film Sensor Array for Detection of H₂, CH₄, and CO**. Journal of electronic materials, v. 42, n. 9, p. 2793-2802, 2013.

CYBENKO, George. **Approximation by superpositions of a sigmoidal function**. Mathematics of control, signals and systems, v. 2, n. 4, p. 303-314, 1989.

DIXON, R.; PIKE, A. W. **The second ALSTOM benchmark challenge on gasifier control Alstom Benchmark Challenge II**

on Gasifier Control. v. 153, n. 3, Control Theory and Applications, 2006.

DOBOS, K.; ZIMMER, G. **Performance of carbon monoxide-sensitive MOSFET's with metal-oxide semiconductor gates.** Electron Devices, IEEE Transactions on, v. 32, n. 7, p. 1165-1169, 1985.

DUDA, Richard O.; HART, Peter E.; STORK, David G. **Pattern classification.** John Wiley & Sons, 2012.

FAAIJ, A. **Potential contribution of bioenergy to the world's future energy demand.** IEA Bioenergy; 2007. ExCo: 2007:02.

GENERAL INFORMATION FOR TGS SENSORS. Figaro an ISO9001/14001 company - Revised 6/03, 12 p. 2003.

GOPEL, W.; SCHIERBAUM, K. D. **Electronic conductance and capacitance sensors.** vol. 2: Chemical and Biochemical Sensors, Part 1, FRG, Weinheim, 446 p., chapter 9, 1991.

GWIZDŹ, Patryk; BRUDNIK, Andrzej; ZAKRZEWSKA, Katarzyna. Thin film metal oxide gas sensor array for gas detection. In: Electron Technology Conference 2013. International Society for Optics and Photonics, 2013. p. 89020Q-89020Q-9.

HEERMANN, C.; SCHWAGER, F. J.; WHITING, K. J. **Pyrolysis & gasification of waste: a worldwide technology & business review.** Juniper Consultancy Services LTD, 2001.

HONG, Hyung-Ki et al. **Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 33, n. 1, p. 68-71, 1996.

HONG, Hyung-Ki et al. **Portable electronic nose system with gas sensor array and artificial neural network.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 66, n. 1, p. 49-52, 2000.

HOPFIELD, John J. **Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities.** Proceedings of the national academy of sciences, v. 79, n. 8, p. 2554-2558, 1982.

HORNIK, Kurt; STINCHCOMBE, Maxwell; WHITE, Halbert. **Universal approximation of an unknown mapping and its derivatives using multilayer feedforward networks.** Neural networks, v. 3, n. 5, p. 551-560, 1990.

HUANG, Chun-E.; LI, Donghai; XUE, Yali. **Active disturbance rejection control for the ALSTOM gasifier benchmark problem.** Control Engineering Practice, 2012.

HÜBERT, T. et al. **Hydrogen sensors—a review.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 157, n. 2, p. 329-352, 2011.

HUDSON, B.; HAGAN, M.; DEMUTH, H. **Neural Network Toolbox for Use with MATLAB.** User's Guide, the Math works, 2012.

KATSUKI, A.; FUKUI, K. **H₂ selective gas sensor based on SnO₂.** v. 52, n. 1, p. 30-37. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998.

KERMANI, Bahram G.; SCHIFFMAN, Susan S.; NAGLE, H. Troy. **Performance of the Levenberg–Marquardt neural network training method in electronic nose applications.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 110, n. 1, p. 13-22, 2005.

KIRKELS, A. F.; VERBONG, G. P. J. **Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview.** n. 15, p. 471-481. Renewable and Sustainable Energy Review, 2011.

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

KOROTCENKOV, G. **Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 121, n. 2, p. 664-678, 2007.

LANG, S. M. et al. **Pd₆O₄⁺: An Oxidation Resistant yet Highly Catalytically Active Nano-oxide Cluster.** Journal of the American Chemical Society, v. 134, n. 51, p. 20654-20659, 2012.

LUNDSTRÖM, I. et al. **Gas sensors based on catalytic metal-gate field-effect devices.** Sensors and Actuators, v. 10, n. 3, p. 399-421, 1986.

MACKAY, David JC. **Bayesian interpolation.** Neural computation, v. 4, n. 3, p. 415-447, 1992.

MANIATIS, K. **Progress in biomass gasification: An overview. In: Progress in thermochemical biomass conversion,** Bridgwater, AV (Ed.). p. 1-32, Oxford, UK: Blackwell, 2001.

MASCHENKO, A. A. et al. **On the feasibility to apply a neural network processor for analyzing a gas response of a multisensor microarray.** Sensors and Actuators A: Physical, 2012.

MCCULLOCH, Warren S.; PITTS, Walter. **A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity.** The Bulletin of Mathematical Biophysics, v. 5, n. 4, p. 115-133, 1943.

MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 3): gasification technologies.** n. 83, p. 55-63. Bioresource Technology, 2002.

MENDEL, Jerry M. et al. (Ed.). **Adaptive, learning, and pattern recognition systems: theory and applications.** New York: Academic Press, 1970.

MORRISON, S. **Selectivity in semiconductor gas sensors.** v. 12, n. 4, p. 425-440. Sensors and Actuators, 1987.

OJHA, Varun Kumar et al. **Detection of proportion of different gas components present in manhole gas mixture using backpropagation neural network.** In: International Conference on Information & Network Technology (in press, 2012). 2012.

PEI, Jin-Song et al. **Mapping some basic functions and operations to multilayer feedforward neural networks for modeling nonlinear dynamical systems and beyond.** Nonlinear Dynamics, v. 71, n. 1-2, p. 371-399, 2013.

REDDY, CV Gopal; MANORAMA, S. V. **Room Temperature Hydrogen Sensor Based on SnO₂: La₂ O₃.** Journal of the Electrochemical Society, v. 147, n. 1, p. 390-393, 2000.

ROSENBLATT, Frank. **The perceptron: a probabilistic model for information storage and organization in the brain.** Psychological review, v. 65, n. 6, p. 386, 1958.

ROSENBLATT, Frank. **Principles of neurodynamics. perceptrons and the theory of brain mechanisms.** CORNELL AERONAUTICAL LAB INC BUFFALO NY, 1961.

RUMELHART, David E.; HINTONT, Geoffrey E.; WILLIAMS, Ronald J. **Learning representations by back-propagating errors.** Nature, v. 323, n. 6088, p. 533-536, 1986.

SAMOTAIEV, N. N., et al. **The mechanism of the formation of selective response of semiconductor gas sensor in mixture of CH₄/H₂/CO with air.** v. 127, n. 1, p. 242-247. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis.** 5 ed. Saunders College (Editors), 1998.

SOMOV, Andrey et al. **Development of wireless sensor network for combustible gas monitoring.** Sensors and Actuators A: Physical, v. 171, n. 2, p. 398-405, 2011.

STORM, Christian et al. **Co-pyrolysis of coal/biomass and coal/sewage sludge mixtures.** Journal of engineering for gas turbines and power, v. 121, n. 1, p. 55-63, 1999.

TAGUCHI, Naoyoshi. **NAOYOSHI TAGUCHI.** U.S. Patent n. 3,695,848, 3 out. 1972.

TISCHNER, Alexandra et al. **Ultrathin SnO₂ gas sensors fabricated by spray pyrolysis for the detection of humidity and carbon monoxide.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 134, n. 2, p. 796-802, 2008.

TOURNIER, G.; PIJOLAT, C. **Selective filter for SnO₂-based gas sensor: application to hydrogen trace detection.** v. 106, n. 2, p. 553-562. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005.

WEI, Guangfen; AN, Wen; ZHU, Zhilin. **GAS MIXTURE QUANTIFICATION BASED ON HILBERT-HUANG TRANSFORM**

AND NEURAL NETWORK BY A SINGLE SENSOR. International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence, v. 25, n. 06, p. 927-942, 2011.

WIDROW, B.; HOFF, M. E. **Adaptative switching circuits.** Institute of Radio Engineers, Western Electronic Show and Convention, 1960.

XU, Jiaqiang et al. **Studies on alcohol sensing mechanism of ZnO based gas sensors.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 132, n. 1, p. 334-339, 2008.

XU, Ming-Hui et al. **Facile synthesis of highly ethanol-sensitive SnO₂ nanosheets using homogeneous precipitation method.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 145, n. 2, p. 875-878, 2010.

ZABETAKIS, Michael George. **Flammability characteristics of combustible gases and vapors.** BUREAU OF MINES WASHINGTON DC, 1965.

ZHANG, Zhenyu et al. **Highly aligned SnO₂ nanorods on graphene sheets for gas sensors.** Journal of Materials Chemistry, v. 21, n. 43, p. 17360-17365, 2011.

ZHAO, H., et al. **Control of a downdraft gasifier for biomass conversion with a fuzzy controller.** v. 69, n. 1, p. 53-59. Powder Technology, 1992.

ANEXO A

Seguem as tabelas que deram origem às curvas de resposta dos sensores:

Tabela 4 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:0, H2:0	CH4, CO:0, H2:200	CH4, CO:0, H2:800	CH4, CO:0, H2:1500	CH4, CO:0, H2:2000
1	4,14	3,59	2,96	2,48	2,45
200	1,75	1,34	1,2	1,1	0,99
800	1,16	0,94	0,8	0,78	0,73
1500	0,83	0,72	0,64	0,7	0,6
2000	0,8	0,65	0,68	0,59	0,55

Tabela 5 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:0, H2:0	CH4, CO:0, H2:200	CH4, CO:0, H2:800	CH4, CO:0, H2:1500	CH4, CO:0, H2:2000
1	4,64	3,74	2,99	2,67	2,45
200	1,85	1,2	1,1	1,12	1,11
800	1,17	0,87	0,82	0,8	0,81
1500	0,87	0,72	0,66	0,67	0,67
2000	0,79	0,67	0,65	0,62	0,59

Tabela 6 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:200, H2:0	CH4, CO:200, H2:200	CH4, CO:200, H2:800	CH4, CO:200, H2:1500	CH4, CO:200, H2:2000
1	4,52	3,28	2,48	2,37	2,13
200	1,63	1,06	1,02	1,08	1,01
800	1,03	0,81	0,78	0,7	0,74
1500	0,77	0,69	0,66	0,63	0,64
2000	0,75	0,65	0,65	0,58	0,62

Tabela 7 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:200, H2:0	CH4, CO:200, H2:200	CH4, CO:200, H2:800	CH4, CO:200, H2:1500	CH4, CO:200, H2:2000
1	4,43	3,06	2,61	2,41	2,24
200	1,55	1,16	1,04	1,06	1,03
800	1,09	0,82	0,76	0,79	0,75
1500	0,82	0,64	0,62	0,64	0,61
2000	0,75	0,62	0,57	0,58	0,59

Tabela 8 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:800, H2:0	CH4, CO:800, H2:200	CH4, CO:800, H2:800	CH4, CO:800, H2:1500	CH4, CO:800, H2:2000
1	3,53	2,71	2,6	2,3	2,14
200	1,54	1,07	1,12	1,07	0,97
800	0,96	0,85	0,8	0,72	0,7
1500	0,78	0,61	0,58	0,64	0,6
2000	0,78	0,61	0,56	0,57	0,61

Tabela 9 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:800, H2:0	CH4, CO:800, H2:200	CH4, CO:800, H2:800	CH4, CO:800, H2:1500	CH4, CO:800, H2:2000
1	3,69	3,11	2,55	2,37	2,14
200	1,56	1,15	1,03	0,97	1,02
800	1,04	0,81	0,81	0,78	0,76
1500	0,78	0,63	0,61	0,59	0,58
2000	0,7	0,63	0,62	0,59	0,57

Tabela 10 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:1500, H2:0	CH4, CO:1500, H2:200	CH4, CO:1500, H2:800	CH4, CO:1500, H2:1500	CH4, CO:1500, H2:2000
1	3,88	3,05	2,46	2,19	2,21
200	1,46	1,1	1,09	1,09	0,99
800	1,05	0,86	0,79	0,75	0,69
1500	0,85	0,71	0,63	0,66	0,63
2000	0,66	0,66	0,54	0,54	0,62

Tabela 11 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:1500, H2:0	CH4, CO:1500, H2:200	CH4, CO:1500, H2:800	CH4, CO:1500, H2:1500	CH4, CO:1500, H2:2000
1	3,58	2,93	2,36	2,23	2,21
200	1,6	1,08	1,03	1	0,94
800	1,06	0,86	0,76	0,76	0,74
1500	0,79	0,64	0,61	0,59	0,61
2000	0,76	0,63	0,61	0,6	0,56

Tabela 12 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:2000, H2:0	CH4, CO:2000, H2:200	CH4, CO:2000, H2:800	CH4, CO:2000, H2:1500	CH4, CO:2000, H2:2000
1	3,56	2,84	2,24	2,3	2,28
200	1,58	1,13	1,03	1,06	0,99
800	1,05	0,85	0,77	0,73	0,73
1500	0,78	0,71	0,63	0,57	0,61
2000	0,69	0,67	0,56	0,63	0,54

Tabela 13 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.

CH4	CH4, CO:2000, H2:0	CH4, CO:2000, H2:200	CH4, CO:2000, H2:800	CH4, CO:2000, H2:1500	CH4, CO:2000, H2:2000
1	3,86	3,08	2,46	2,26	2,12
200	1,57	1,07	1,01	0,97	0,99
800	1,02	0,81	0,75	0,77	0,76
1500	0,76	0,68	0,63	0,61	0,63
2000	0,71	0,62	0,57	0,59	0,58

Tabela 14 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:0, CH4:0	H2, CO:0, CH4:200	H2, CO:0, CH4:800	H2, CO:0, CH4:1500	H2, CO:0, CH4:2000
1	77	59,95	42,75	41,6	40,17
200	9,27	8,55	8,38	7,59	8,24
800	1,53	1,4	1,6	1,46	1,49
1500	0,53	0,56	0,61	0,56	0,54
2000	0,37	0,37	0,39	0,41	0,4

Tabela 15 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:0, CH4:0	H2, CO:0, CH4:200	H2, CO:0, CH4:800	H2, CO:0, CH4:1500	H2, CO:0, CH4:2000
1	75,6	57,75	45	42,4	39
200	8,67	8,09	8	7,67	7,72
800	1,56	1,56	1,47	1,57	1,52
1500	0,57	0,57	0,58	0,55	0,55
2000	0,41	0,39	0,38	0,39	0,4

Tabela 16 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:200, CH4:0	H2, CO:200, CH4:200	H2, CO:200, CH4:800	H2, CO:200, CH4:1500	H2, CO:200, CH4:2000
1	68,9	48,96	44,43	42,28	39,13
200	8,7	7,64	6,92	7,39	7,58
800	1,48	1,47	1,54	1,4	1,56
1500	0,58	0,54	0,61	0,52	0,57
2000	0,41	0,37	0,38	0,38	0,42

Tabela 17 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 200 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:200, CH4:0	H2, CO:200, CH4:200	H2, CO:200, CH4:800	H2, CO:200, CH4:1500	H2, CO:200, CH4:2000
1	65,65	51,48	46,65	41,05	41,96
200	8,3	7,35	7,71	7,25	7,3
800	1,48	1,57	1,51	1,46	1,49
1500	0,59	0,57	0,55	0,57	0,56
2000	0,41	0,41	0,4	0,4	0,38

Tabela 18 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:800, CH4:0	H2, CO:800, CH4:200	H2, CO:800, CH4:800	H2, CO:800, CH4:1500	H2, CO:800, CH4:2000
1	54,72	50,73	44,94	38,52	43,3
200	8,86	7,72	6,8	7,62	7,32
800	1,64	1,43	1,39	1,57	1,53
1500	0,55	0,61	0,59	0,56	0,52
2000	0,42	0,42	0,36	0,39	0,41

Tabela 19 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 800 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:800, CH4:0	H2, CO:800, CH4:200	H2, CO:800, CH4:800	H2, CO:800, CH4:1500	H2, CO:800, CH4:2000
1	57	48,82	43,24	40,88	38,66
200	8,54	7,22	7,15	7,27	7,25
800	1,48	1,45	1,46	1,52	1,47
1500	0,57	0,55	0,58	0,59	0,55
2000	0,41	0,39	0,4	0,38	0,38

Tabela 20 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:1500, CH4:0	H2, CO:1500, CH4:200	H2, CO:1500, CH4:800	H2, CO:1500, CH4:1500	H2, CO:1500, CH4:2000
1	58,86	48,64	42,78	38,57	37,95
200	7,96	7,05	7,9	7,45	6,94
800	1,44	1,63	1,55	1,5	1,54
1500	0,57	0,55	0,53	0,59	0,57
2000	0,37	0,38	0,37	0,37	0,36

Tabela 21 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:1500, CH4:0	H2, CO:1500, CH4:200	H2, CO:1500, CH4:800	H2, CO:1500, CH4:1500	H2, CO:1500, CH4:2000
1	56,16	47,71	43,2	40,5	40,22
200	7,96	7,48	7,2	7,52	7,01
800	1,54	1,51	1,56	1,44	1,56
1500	0,57	0,57	0,55	0,59	0,57
2000	0,38	0,4	0,41	0,38	0,38

Tabela 22 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:2000, CH4:0	H2, CO:2000, CH4:200	H2, CO:2000, CH4:800	H2, CO:2000, CH4:1500	H2, CO:2000, CH4:2000
1	56,16	44,63	42,98	41,09	37,81
200	8,17	7,75	7,04	6,81	7,14
800	1,48	1,47	1,4	1,49	1,56
1500	0,57	0,53	0,53	0,56	0,6
2000	0,39	0,38	0,38	0,41	0,36

Tabela 23 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.

H2	H2, CO:2000, CH4:0	H2, CO:2000, CH4:200	H2, CO:2000, CH4:800	H2, CO:2000, CH4:1500	H2, CO:2000, CH4:2000
1	54,08	47,85	43,39	41,09	38,19
200	8,01	7,17	7,11	7,3	7,34
800	1,57	1,45	1,5	1,47	1,53
1500	0,55	0,57	0,56	0,55	0,54
2000	0,39	0,38	0,38	0,39	0,38

Tabela 24 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de metano.

CO	CO, CH4:0, H2:0	CO, CH4:0, H2:200	CO, CH4:0, H2:800	CO, CH4:0, H2:1500	CO, CH4:0, H2:2000
1	21,06	0,54	0,18	0,12	0,09
200	0,68	0,38	0,22	0,15	0,14
800	0,26	0,22	0,15	0,12	0,1
1500	0,2	0,15	0,12	0,1	0,09
2000	0,15	0,14	0,11	0,1	0,08

Tabela 25 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 0 ppm de metano.

CO	CO, CH4:0, H2:0	CO, CH4:0, H2:200	CO, CH4:0, H2:800	CO, CH4:0, H2:1500	CO, CH4:0, H2:2000
1	19,8	0,5	0,19	0,12	0,09
200	0,64	0,36	0,22	0,15	0,13
800	0,28	0,2	0,15	0,12	0,1
1500	0,19	0,16	0,12	0,1	0,09
2000	0,16	0,14	0,11	0,09	0,08

Tabela 26 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 200 ppm de metano.

CO	CO, CH4:200, H2:0	CO, CH4:200, H2:200	CO, CH4:200, H2:800	CO, CH4:200, H2:1500	CO, CH4:200, H2:2000
1	14,84	0,87	0,31	0,21	0,14
200	0,61	0,38	0,21	0,16	0,12
800	0,28	0,2	0,14	0,11	0,1
1500	0,2	0,15	0,12	0,1	0,09
2000	0,17	0,13	0,11	0,09	0,07

Tabela 27 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 200 ppm de metano.

CO	CO, CH4:200, H2:0	CO, CH4:200, H2:200	CO, CH4:200, H2:800	CO, CH4:200, H2:1500	CO, CH4:200, H2:2000
1	15,68	0,88	0,31	0,2	0,15
200	0,63	0,38	0,21	0,16	0,13
800	0,28	0,21	0,15	0,12	0,1
1500	0,19	0,16	0,12	0,1	0,09
2000	0,16	0,13	0,1	0,09	0,08

Tabela 28 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 800 ppm de metano.

CO	CO, CH4:800, H2:0	CO, CH4:800, H2:200	CO, CH4:800, H2:800	CO, CH4:800, H2:1500	CO, CH4:800, H2:2000
1	12,76	0,89	0,31	0,21	0,16
200	0,62	0,36	0,22	0,16	0,12
800	0,28	0,21	0,14	0,12	0,1
1500	0,21	0,15	0,12	0,11	0,09
2000	0,15	0,15	0,1	0,1	0,07

Tabela 29 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 800 ppm de metano.

CO	CO, CH4:800, H2:0	CO, CH4:800, H2:200	CO, CH4:800, H2:800	CO, CH4:800, H2:1500	CO, CH4:800, H2:2000
1	11,55	0,83	0,32	0,2	0,16
200	0,62	0,36	0,2	0,15	0,13
800	0,26	0,21	0,15	0,11	0,1
1500	0,2	0,16	0,12	0,1	0,09
2000	0,17	0,14	0,11	0,09	0,08

Tabela 30 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 1500 ppm de metano.

CO	CO, CH4:1500, H2:0	CO, CH4:1500, H2:200	CO, CH4:1500, H2:800	CO, CH4:1500, H2:1500	CO, CH4:1500, H2:2000
1	11,13	0,82	0,31	0,2	0,16
200	0,59	0,35	0,22	0,16	0,12
800	0,28	0,21	0,14	0,12	0,1
1500	0,19	0,17	0,13	0,1	0,09
2000	0,17	0,13	0,1	0,1	0,08

Tabela 31 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 1500 ppm de metano.

CO	CO, CH4:1500, H2:0	CO, CH4:1500, H2:200	CO, CH4:1500, H2:800	CO, CH4:1500, H2:1500	CO, CH4:1500, H2:2000
1	11,03	0,81	0,32	0,2	0,16
200	0,62	0,36	0,21	0,15	0,12
800	0,27	0,2	0,15	0,12	0,1
1500	0,2	0,16	0,12	0,1	0,09
2000	0,16	0,13	0,1	0,09	0,08

Tabela 32 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de metano.

CO	CO, CH4:2000, H2:0	CO, CH4:2000, H2:200	CO, CH4:2000, H2:800	CO, CH4:2000, H2:1500	CO, CH4:2000, H2:2000
1	11,31	0,78	0,31	0,2	0,15
200	0,68	0,34	0,22	0,14	0,12
800	0,26	0,19	0,16	0,12	0,1
1500	0,21	0,16	0,11	0,09	0,08
2000	0,16	0,13	0,1	0,09	0,07

Tabela 33 - Relação R_s/R_0 obtida a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de metano.

CO	CO, CH4:2000, H2:0	CO, CH4:2000, H2:200	CO, CH4:2000, H2:800	CO, CH4:2000, H2:1500	CO, CH4:2000, H2:2000
1	10,61	0,85	0,32	0,2	0,15
200	0,62	0,38	0,21	0,16	0,13
800	0,28	0,21	0,15	0,12	0,1
1500	0,19	0,16	0,12	0,1	0,09
2000	0,16	0,14	0,11	0,09	0,08

ANEXO B

Seguem as figuras que apresentam os resultados obtidos e refutados em diferentes treinamentos.

Figura 50 – Rede com 2 camadas intermediárias e 3 neurônios por camada.

Figura 51 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 3 neurônios por camadas, 10948 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 9,0e-3.

Figura 52 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 3 neurônios por camadas, 10602 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de $8,8e-3$.

Figura 53 – Rede com 2 camadas intermediárias e 5 neurônios por camada.

Figura 54 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 5 neurônios por camadas, 10768 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 3,8e-3.

Figura 55 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 5 neurônios por camadas, 10743 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 9,0e-3.

Figura 56 – Rede com 2 camadas intermediárias e 10 neurônios por camada.

Figura 57 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 10 neurônios por camadas, 10367 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 2,6e-3.

Figura 58 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 10 neurônios por camadas, 10378 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de $6,0e-3$.

Figura 59 – Rede com 2 camadas intermediárias e 20 neurônios por camada.

Figura 60 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 2 camadas e 20 neurônios por camadas, 10393 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 3,0e-3.

Figura 61 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 2 camadas e 20 neurônios por camadas, 10449 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 6,3e-3.

Figura 62 – Rede com 3 camadas intermediárias e 3 neurônios por camada.

Figura 63 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 3 camadas e 3 neurônios por camadas, 10268 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 3,5e-3.

Figura 64 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 3 camadas e 3 neurônios por camadas, 10842 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de $5,1e-3$.

Figura 65 – Rede com 3 camadas intermediárias e 5 neurônios por camada.

Figura 66 – Testes para determinação da concentração de CH₄. Foram utilizadas 3 camadas e 5 neurônios por camadas, 10412 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 2,0e-3.

Figura 67 – Testes para determinação da concentração de CO. Foram utilizadas 3 camadas e 5 neurônios por camadas, 10717 épocas de treinamento e o erro mínimo global foi de 5,1e-3.