

Sensoriamento de misturas de H₂, CH₄ e CO por meio de uma matriz de quimioresistores

Sensing of mixture of H₂, CH₄ and CO by a matrix of chemiresistors

Raphael Garcia Moreira¹, Lucia Hiromi Higa Moreira¹, Sebastião Gomes dos Santos Filho¹

RESUMO

A determinação de cada espécie que compõe uma mistura gasosa tem sido alvo de muitas pesquisas. 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 sensoriamento de H₂, CH₄ e CO encontrados em gases combustíveis provenientes de gaseificadores. O sensoriamento é efetuado por quimioresistores de SnO₂ comercialmente disponíveis. O aparato possui um sistema de diluição do gás antes de seguir com a análise feita pelos sensores. O aparato foi submetido a 125 diferentes misturas utilizando o nitrogênio 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 CH₄ é bastante elevada enquanto que o sensor de H₂ apresentou seletividade de quase 100% e, o método de recuperação natural apresentou melhores resultados em função da estabilidade térmica do sistema. Uma rede neural artificial foi desenvolvida para superar o problema das sensibilidades cruzadas e apresentou erro máximo de 0,1 % para o H₂, 23 % para o CH₄ e 29 % para o CO.

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. In order to allow a low cost application for obtaining the concentrations in a gas mixture, this study proposes a set up for sensing, H₂, CH₄ and CO found in fuel gases produced by gasifiers. The sensing is performed by commercially available chemiresistors of SnO₂. The proposed set up has a gas dilution system before proceeding the sensing step. The 125 different gas mixtures were using nitrogen 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 CH₄ sensors is too high while the H₂ sensor presents 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 with the purpose of overcoming the problem of cross sensitivities and indicated a maximum error of 0.1% for H₂, 23% for CH₄ and 29% for CO.

Keywords: Chemiresistors, Gas produced by gasifiers, Artificial neural network.

¹Universidade de São Paulo (USP) – São Paulo (SP), Brasil.

Endereço para correspondência: Raphael Garcia Moreira – Av. Prof. Luciano Gualberto, 158 - trav. 3 – CEP: 05508-900 – São Paulo (SP), Brasil
E-mail: raphaelgmoreira@usp.br

Recebido em: 06/02/2014 **Aprovado em:** 10/09/2014

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 espectrometria de infravermelho⁽¹⁻²⁾.

Contudo, existem vários tipos de sensores de estado sólido especializados em detectar espécies químicas: sensores semicondutores, sensores de efeito de campo, sensores piezo-elétricos, sensores ópticos, sensores catalíticos e os sensores eletroquímicos⁽³⁻⁴⁾.

Espera-se que sensores especializados apresentem: baixo custo, seletividade, reversibilidade, elevado tempo de vida útil, nenhuma suscetibilidade a influências externas tais com a temperatura e/ou umidade, resposta rápida, sensibilidade, operação simples, baixo ruído de fundo, impedância compatível com os estágios de condicionamento do sinal⁽¹⁾. 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.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Montagem do sistema

Foram produzidas 125 soluções gasosas oriundas da combinação das concentrações de 0, 200, 800, 1500 e 2000 ppm de cada uma das espécies: H_2 , CH_4 e CO sendo que o nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. Para produzir as soluções gasosas, foi utilizada a interface de controle de modelo 247D da MKS Instruments Inc., integrada ao controlador de fluxo gasoso de modelo 147952R1BM também da MKS Instruments Inc. As especificações dos gases utilizados na preparação dos fluxos constantes para cada mistura foram de: H_2 (10,0% em nitrogênio), CH_4 (99,97%), CO (99,0%) e N_2 (99,999%), a pressão de saída da mistura foi mantida em 100 kPa.

O sistema desenvolvido possui câmaras de coleta e análise, que proporcionam a diluição do gás amostrado de 1 parte para 131 partes. Esta relação oferece segurança para coleta em campo de soluções gasosas que ao serem expostas aos sensores que trabalham em temperaturas de 300°C, estarão abaixo do limite inferior de explosão (LIE)⁽⁵⁻⁶⁾. O esquema do sistema pode ser verificado na Fig. 1A e na Fig. 1B é apresentada a montagem final do sistema.

A Fig. 1, mostra cinco válvulas do tipo solenoide, normalmente fechadas: a válvula SL1 na entrada de gás, a válvula 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 $V_1 = 7$ mL para amostragem do gás a ser analisado e, o tanque TQ2 com um volume $V_2 = 909$ mL onde também encontram-se os sensores. Foram utilizados os sensores tipo quimioresistores da fabricante chinesa Hanwei Electronics Co., em função da disponibilidade verificada no país. Os modelos foram: MQ-8 para o H_2 , MQ-4 para o CH_4 e MQ-7 para o CO. Na Fig. 2, a montagem e disposição dos sensores podem ser verificadas.

A caixa utilizada como câmara de acondicionamento dos sensores é do modelo 3.150.0658.50 da HUMMEL com grau de proteção IP68⁽⁷⁾, suficiente para garantir a estanqueidade necessária.

A sequência de coleta, diluição e recuperação dos sensores do sistema é apresentada na Tabela 1.

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: processos forçado e natural, conforme mostrado na Tabela 2. A sequência de abertura das válvulas para coleta, diluição e purificação já foi apresentado na Tabela 1.

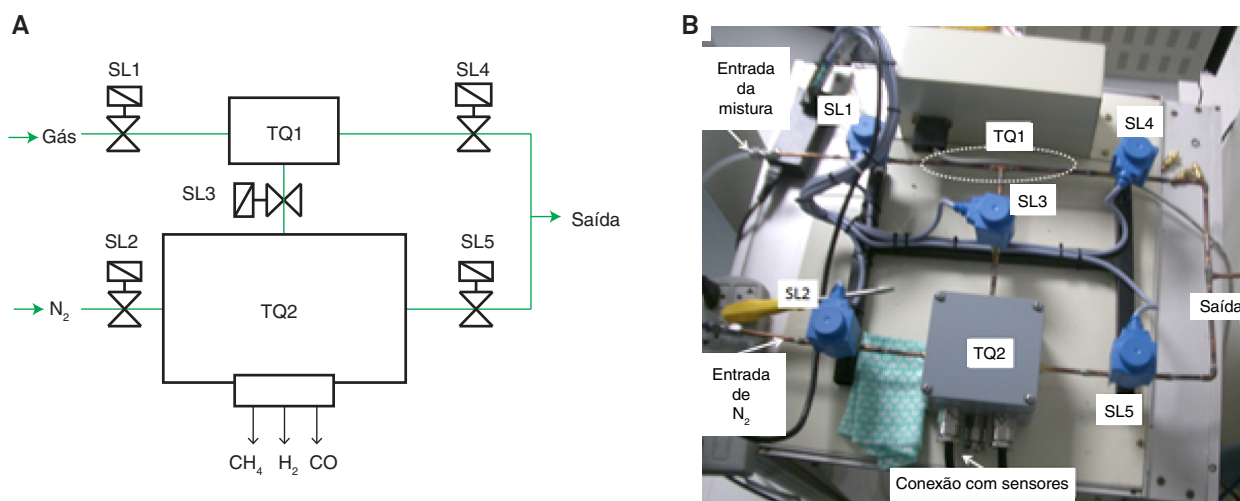


Figura 1: Esquema e montagem do sistema de sensoriamento de H_2 , CH_4 e CO.

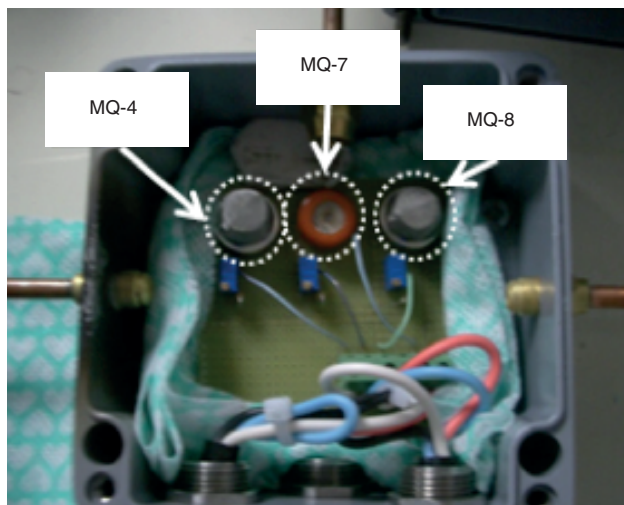


Figura 2: Câmara de acondicionamento dos sensores – TQ2.

Tabela 1: Sequência de coleta, diluição e purificação do sistema.

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

Tabela 2: Etapas dos processos de recuperação forçado e natural.

Etapas	Processo forçado (min)	Processo natural (min)
Coleta	0,5	0,5
Diluição	1	1
Efetuar leitura dos sensores	2	2
Expor ao fluxo de N_2	0,5	Isento
Expor ao ambiente	2	2

A etapa de coleta consiste em manter o fluxo de uma solução gasosa no tanque 1. A etapa de diluição é descrita na Tabela 1 e dura o tempo especificado na Tabela 2. 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 (purificação - Tabela 1), pelo tempo determinado e, por fim, a tampa do tanque 2 é aberta para expor os sensores ao ambiente visando garantir o fornecimento de oxigênio e consequente recuperação dos sensores no ambiente de sala limpa a 20°C e 65 % de umidade relativa. Os tempos apresentados na Tabela 2 foram obtidos empiricamente após longa experimentação do sistema, visando garantir condições estáveis em cada etapa. Os dois modos de recuperação diferem apenas quanto à exposição ao fluxo de nitrogênio.

As soluções gasosas que foram produzidas durante estes experimentos receberam a compensação necessária devido à etapa de diluição para que os sensores fossem expostos às concentrações desejadas.

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 do fabricante.

As tensões medidas no terminal de saída de sinal do sensor, como indicado na Fig. 3, 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.

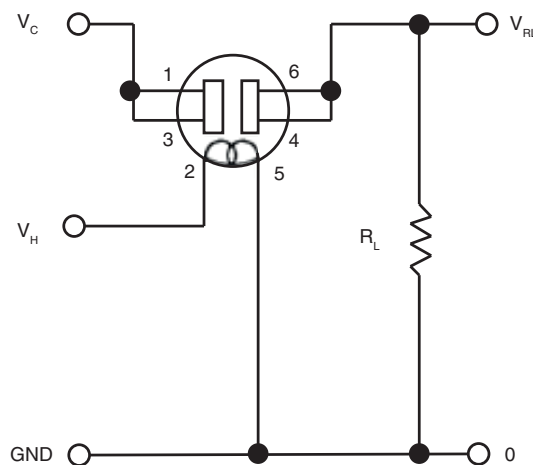


Figura 3: Circuito montado para cada um dos sensores. Fonte: Hanwei Electronics Co., 2013.

Aplicação de redes neurais artificiais

O objetivo da aplicação de redes neurais artificiais (RNA) neste trabalho foi 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 pode se tornar cada vez mais complexo em função da ocorrência de baixas seletividades.

Foi utilizada a técnica de redes neurais com arquitetura perceptron de múltiplas camadas⁽⁸⁻¹²⁾, conforme Fig. 4.

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.

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⁽¹³⁾.

O número de neurônios por camada foi definido segundo o método conhecido como minimização do risco estrutural⁽¹⁴⁾. 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” (retro propagação)⁽¹⁵⁾ por apresentar bons resultados para aplicações de sensoriamento devido a ruídos e sensibilidades cruzadas.

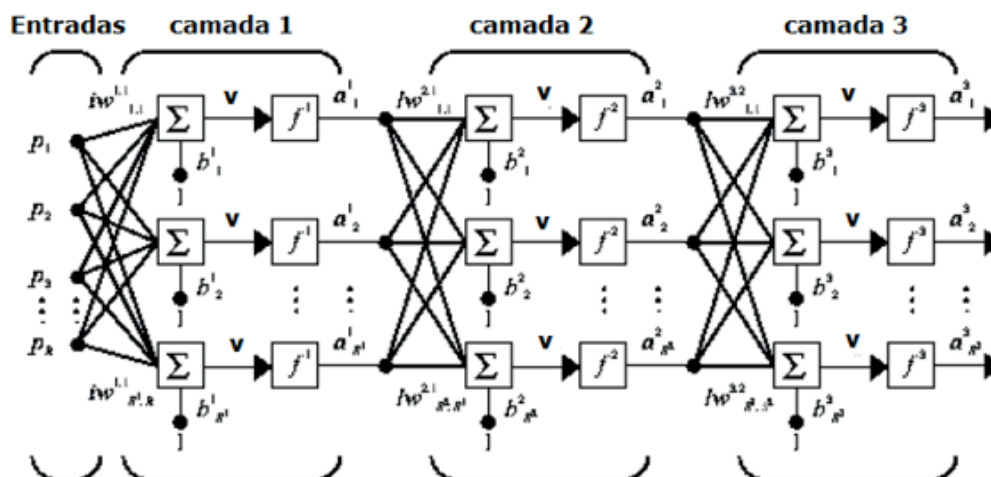


Figura 4 :Perceptron de Múltiplas Camadas.

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⁽¹⁶⁾. A função sigmóide foi utilizada como função de transferência para todos os neurônios.

Os critérios de parada do treinamento utilizados foram: 15000 épocas de treinamento, alcance do objetivo estipulado para o erro mínimo global⁽¹⁰⁻⁷⁾ 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⁽¹⁷⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Impacto do método de recuperação forçada

No caso do sensor de metano pode-se verificar por meio da Fig. 5 que ocorrem instabilidades caracterizadas pelos constantes cruzamentos entre as curvas. Ainda pode ser observado que o

hidrogênio exerce um forte impacto na resposta do sensor, 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.

Pela análise da Fig. 6 pode ser verificado que na presença de 2000 ppm de monóxido de carbono, o grupo de curvas, contendo também o hidrogênio, ficaram muito mais agrupados, o que evidencia a baixa seletividade do sensor de metano.

Em relação ao sensor de hidrogênio, foi mais difícil notar as mesmas instabilidades, o que pode ser explicado pelo fato de que a elevada sensibilidade do sensor provoca uma excursão de sinal cuja magnitude é muito maior do que a amplitude das instabilidades (Figs. 7 e 8).

Quanto ao sensor de monóxido de carbono serão analisadas nas Figs. 9 e 10. Nestas figuras nota-se que não há os mesmos cruzamentos entre curvas como observado no sensor de metano, isso porque, novamente o hidrogênio provoca um grande afastamento entre as curvas fazendo o sensor tender a saturação, contudo, as curvas apresentam oscilações que não estão de acordo com as documentações do fabricante e nem com as literaturas sobre tais dispositivos⁽¹⁸⁻¹⁹⁾.

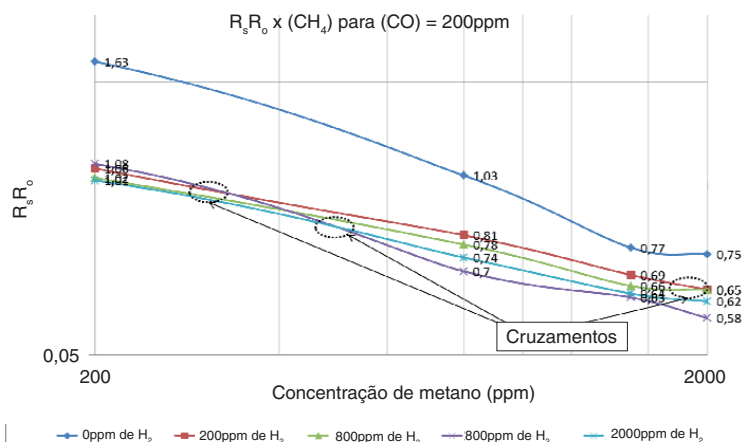


Figura 5: Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.

A explicação mais coerente para as anomalias observadas nas respostas dos sensores, em função do método de recuperação forçada, é a forte dependência destes sensores com a temperatura, como consequência, o jato de nitrogênio estava alterando a temperatura dos sensores em relação à temperatura ambiente resultando nos comportamentos anômalos descritos.

Sensibilidades cruzadas

Para a análise das sensibilidades cruzadas dos sensores, foram utilizados os resultados obtidos por meio do processo de recuperação natural que como poderá ser observado, não provocou instabilidades nas respostas dos sensores.

Pode ser observado que o sensor de metano é bastante sensível ao hidrogênio pela análise das Figs. 11 e 12, isso pode ser mais bem 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⁽²⁰⁾, 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⁽²¹⁾.

O destaque feito nas figuras para a menor inclinação das curvas-resposta do sensor indica a tendência à saturação⁽²²⁾.

Quanto ao sensor de hidrogênio, as curvas de resposta podem ser observadas nas Figs. 13 e 14. Pela análise das figuras é possível sugerir 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^(21, 23, 24). 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 300°C.

Em relação ao sensor de monóxido de carbono, observações podem ser extraídas nas Figs. 15 e 16. Inicialmente o que mais se destaca nestas figuras é a progressiva diminuição da inclinação das curvas à medida em que se aumenta a concentração de hidrogênio. Pelo próprio material disponibilizado pelo fabricante, pode

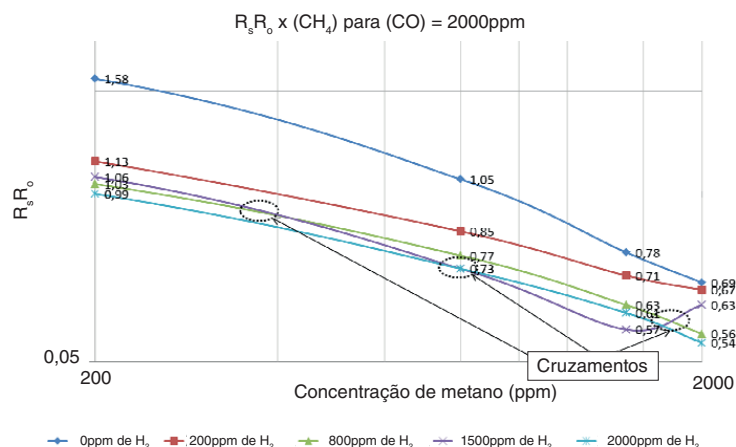


Figura 6: Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.

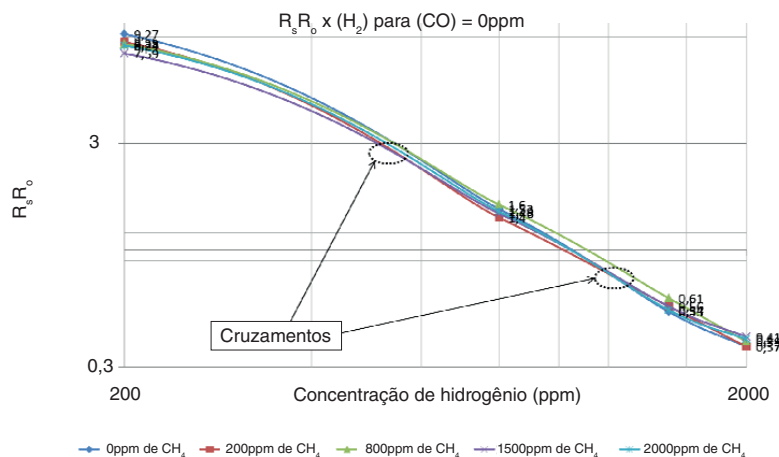


Figura 7: Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de monóxido de carbono.

ser observado que este sensor é mais sensível ao hidrogênio do que ao próprio monóxido de carbono. A diminuição da inclinação evidencia uma tendência a saturação do sensor⁽²⁵⁾. Em relação a presença de metano, não foi possível observar sua influência na resposta do sensor.

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^(20, 21, 23, 24).

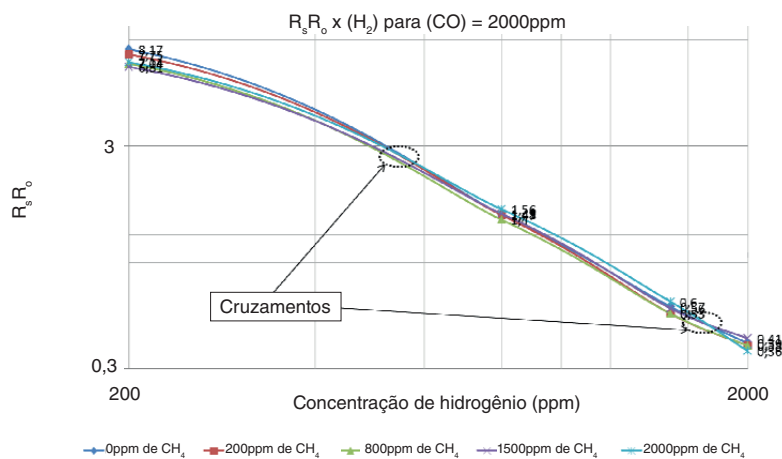


Figura 8: Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de monóxido de carbono.

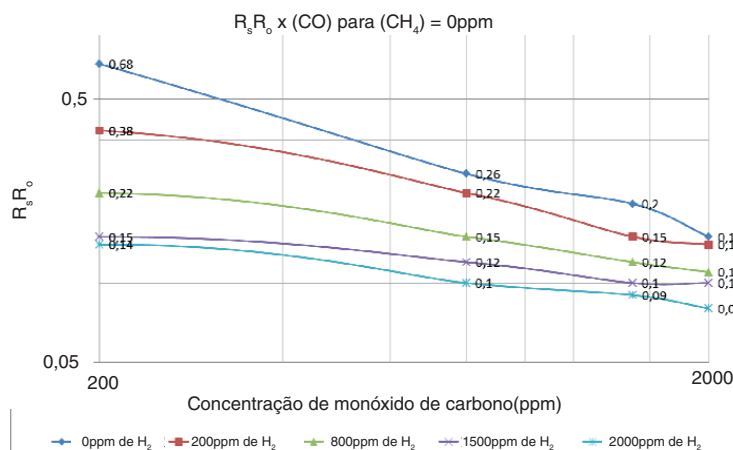


Figura 9: Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 0 ppm de metano.

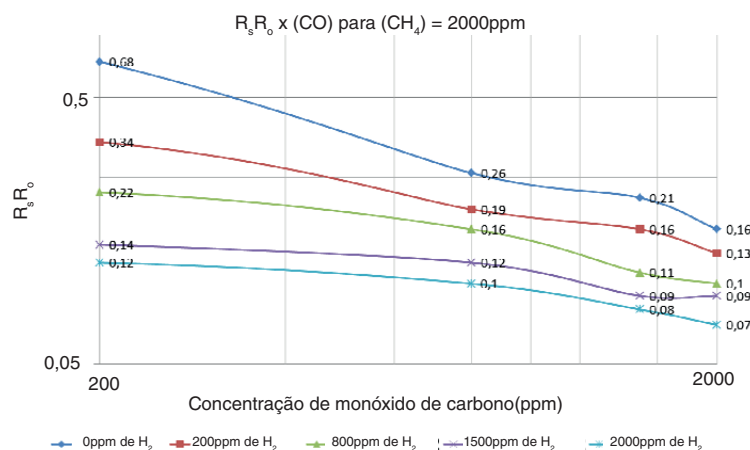


Figura 10: Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação forçada e 2000 ppm de metano.

Resultados obtidos pela rede neural artificial

A partir das discussões efetuadas anteriormente em relação às sensibilidades cruzadas, é possível verificar que a tarefa de determinar a concentração de uma das espécies de interesse, a partir da relação R_s/R_0 obtida exclusivamente de seu respectivo sensor

quando exposto a misturas gasosas é impraticável. Para superar este problema a literatura tem reportado resultados promissores com a aplicação da técnica de redes neurais com arquitetura perceptron de múltiplas camadas⁽⁸⁻¹²⁾, conforme já apresentado na Fig. 4.

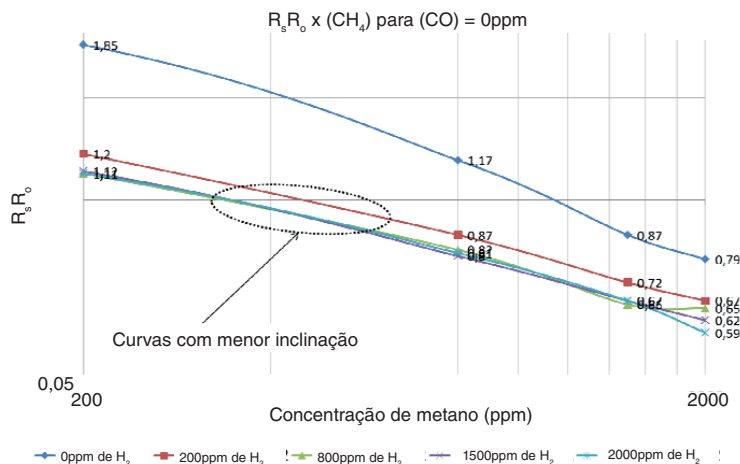


Figura 11: Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.

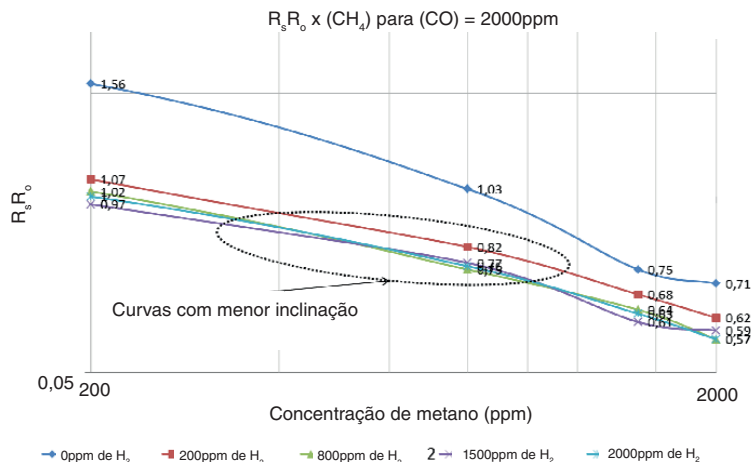


Figura 12: Curvas obtidas a partir do sensor de metano, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.

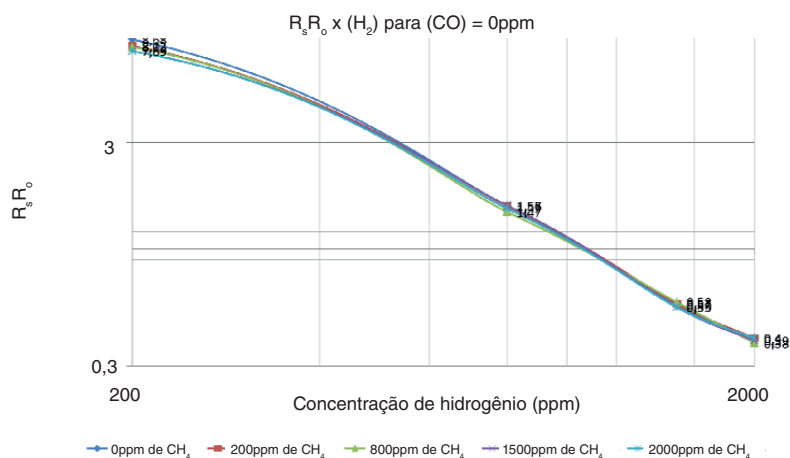


Figura 13: Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 0 ppm de monóxido de carbono.

De acordo com a literatura uma rede do tipo multicamadas, com uma camada intermediária pode aproximar qualquer função contínua⁽²⁶⁾, enquanto duas camadas intermediárias permitem aproximar qualquer função⁽¹³⁾. Variamos o número de camadas e

o número de neurônios por camada a fim de encontrar o melhor desempenho, ou seja, o menor erro quadrático possível, calculado entre as concentrações conhecidas de antemão e as calculadas pela rede neural, como mostrado na Fig. 17.

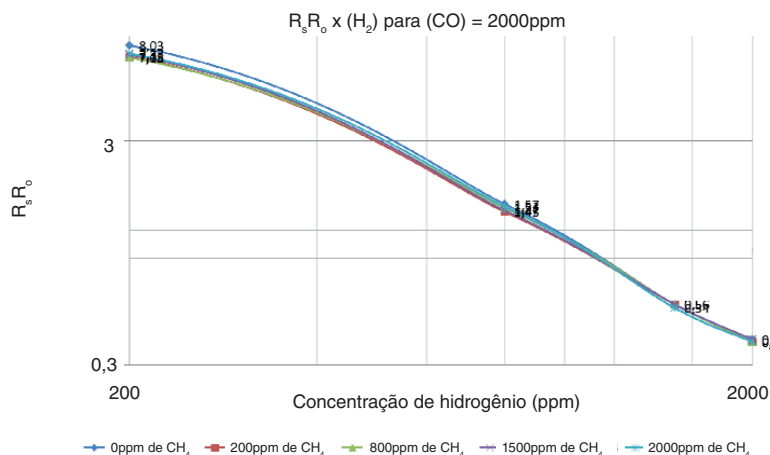


Figura 14: Curvas obtidas a partir do sensor de hidrogênio, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de monóxido de carbono.

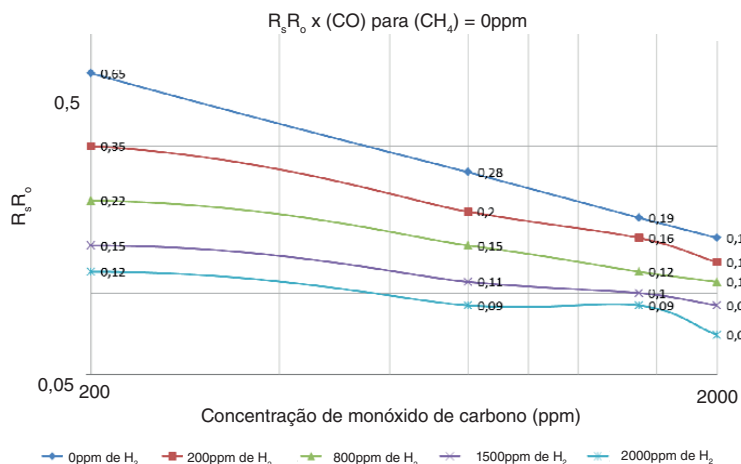


Figura 15: Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 0 ppm de metano.

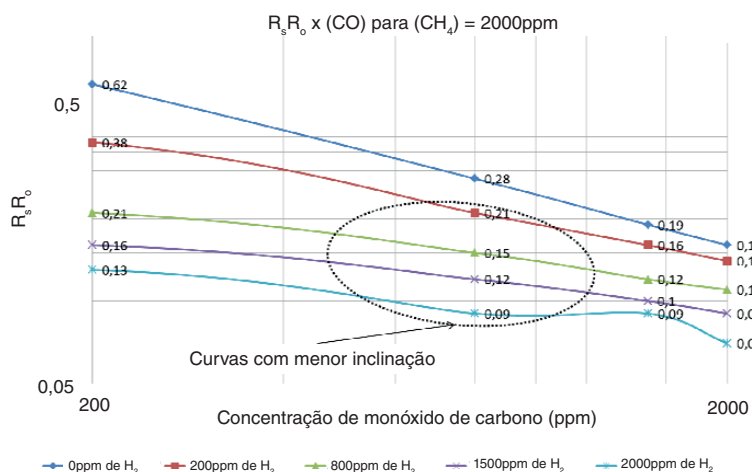


Figura 16: Curvas obtidas a partir do sensor de monóxido de carbono, em modo de recuperação natural e 2000 ppm de metano.

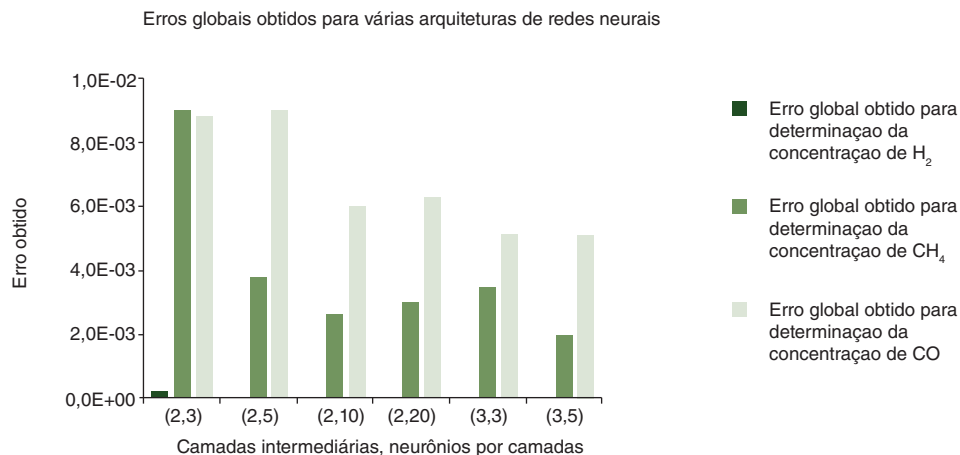


Figura 17: Erros globais obtidos para diferentes arquiteturas de redes neurais.

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 $8,5 \times 10^{-8}$, por isso, a respectiva barra não está visível na Fig. 17. Quanto à determinação da concentração de metano os erros não ficaram abaixo de 2×10^{-3} . Por outro lado, para a determinação do monóxido de carbono o menor erro foi de $5,1 \times 10^{-3}$ o que foi causado pela forte sensibilidade cruzada que o próprio sensor de monóxido de carbono apresenta em relação ao hidrogênio.

CONCLUSÕES

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 seguros sem o perigo de explosão, 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.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos do departamento do Laboratório de Sistemas Integráveis da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

REFERÊNCIAS

- SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; NIEMAN, T. A. Principles of instrumental analysis. 5 ed. Saunders College (Editors), 1998.
- 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.
- 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.
- GWIZDZ, P.; BRUDNIK, A.; ZAKRZEWSKA, K. 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.
- ZABETAKIS, M. G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors. BUREAU OF MINES WASHINGTON DC, 1965.
- CASHDOLLAR, K. 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.
- INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION et al. Degrees of protection provided by enclosures (IP Code). IEC International standard, v. 60529, 2012.
- HONG, H. 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, H. 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.
- WEI, G.; AN, W.; ZHU, Z. 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.

11. OJHA, V. K. 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.
12. 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.
13. DUDA, R. O.; HART, P. E.; STORK, David G. Pattern classification. John Wiley & Sons, 2012.
14. BOSER, B. E.; GUYON, I. M.; VAPNIK, V. N. A training algorithm for optimal margin classifiers. In: Proceedings of the fifth annual workshop on Computational learning theory. ACM, 1992. p. 144-152.
15. KERMANI, B. G.; SCHIFFMAN, S. S.; NAGLE, H. T. 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.
16. HUDSON, B.; HAGAN, M.; DEMUTH, H. Neural Network Toolbox for Use with MATLAB. User's Guide, the Math works, 2012.
17. PEI, J. et al. Mapping some basic functions and operations to multilayer feed forward neural networks for modeling nonlinear dynamical systems and beyond. *Nonlinear Dynamics*, v. 71, n. 1-2, p. 371-399, 2013.
18. MORRISON, S. Selectivity in semiconductor gas sensors. v. 12, n. 4, p. 425–440. *Sensors and Actuators*, 1987.
19. KATSUKI, A.; FUKUI, K. H₂ selective gas sensor based on SnO₂. v. 52, n. 1, p. 30–37. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1998.
20. ALBERT, K. J. et al. Cross-reactive chemical sensor arrays. *Chemical Reviews*, v. 100, n. 7, p. 2595-2626, 2000.
21. 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.
22. REDDY, C. G.; MANORAMA, S. V. Room Temperature Hydrogen Sensor Based on SnO₂: La₂O₃. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 147, n. 1, p. 390-393, 2000.
23. 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.
24. SAMOTAEV, 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.
25. TISCHNER, A. 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.
26. CYBENKO, G. Approximation by superpositions of a sigmoidal function. *Mathematics of control, signals and systems*, v. 2, n. 4, p. 303-314, 1989.