



**ADRIANA OLIVEIRA
DE SOUSA**

**Determinação da influência da composição de uma
fragrância na sua dispersão em áreas comerciais
simuladas**



**ADRIANA OLIVEIRA
DE SOUSA**

**Determinação da influência da composição de uma
fragrância na sua dispersão em áreas comerciais
simuladas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Francisco Avelino Silva Freitas, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Eduardo Luís Gomes Oliveira, Diretor de Produção e Gestor de Projetos da *i-sensis perfume design*.

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e amigos.

o júri

Presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
Professor Associado – Departamento de Química – Universidade de Aveiro
carlos.manuel@ua.pt

Arguente

Prof. Doutor Vítor António Ferreira da Costa
Professor Catedrático – Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Aveiro
v.costa@ua.pt

Vogais

Doutor Eduardo Luís Gomes Oliveira
Diretor de Produção – Gestor de Projetos – *i-sensis perfume design*
eoliveira@i-sensis.com

agradecimentos

Agradeço profundamente toda a dedicação e resiliência do Professor Doutor Avelino Silva para levar este trabalho a bom porto. Queria ainda agradecer a inspiração e a força transmitida durante todo o percurso.

Agradeço também ao Doutor Eduardo Oliveira pela oportunidade da realização deste trabalho, e agradeço os seus conselhos para me tornar numa pessoa mais consciente. Agradeço ainda a todos os elementos da *i-sensis* pelo acolhimento. Neste trabalho fui acompanhada na fase laboratorial pela Engenheira Ana Caço a quem agradeço muito. Agradeço ainda o auxílio prestado pela professora Nélia Silva.

Não posso deixar de agradecer a todos os que responderam aos inquéritos, agradeço muito a generosidade de cada um. Agradeço também à Senhora Graça que conquistou muitas pessoas para eu entrevistar.

Queria agradecer profundamente à minha mãe pelo amor incondicional que senti durante toda a minha vida e pelo encorajamento transmitido ao longo de todo o percurso académico. Agradeço também todo o carinho da minha querida avó Rosalina. Queria agradecer ao meu pai pelo incentivo dado para terminar este objetivo e agradecer por me ter dado todas as oportunidades para me formar, nunca me esquecerei. Agradeço ainda ao meu querido irmão por tornar a minha vida muito mais especial, sem ti eu não conhecia o melhor de mim.

Queria agradecer a inspiração e a amizade profunda que tenho pela minha amiga Patrícia Oliveira, é um privilégio enorme passar o meu tempo contigo e com o Luís Coelho a quem também agradeço por tudo.

Foram muitas as pessoas que fizeram a diferença ao longo deste percurso, mas gostaria de agradecer especialmente à Andreia Ferreira que é um exemplo, para mim, de força e determinação necessária para vingar na vida. Obrigada por todos os gestos generosos que tiveste para comigo.

Queria agradecer verdadeiramente ao meu amigo incondicional João Campos por todo o apoio e força que me proporcionou ao longo de todo o percurso e ao clã Sarah Sequeira, Maria João Soares e Catarina Corte-Real pela verdadeira muralha de força e proteção recíproca, tudo teria sido muito mais difícil sem a vossa amizade, companheirismo e sem as vossas características tão únicas.

Gostava muito de agradecer à Ana Beatriz Bandeira e aos seus amigos que me acolheram tão bem e que me fizeram passar tão bons momentos.

Agradeço também à Ana Patrícia Pereira por todo o companheirismo, bons momentos e por ter me conduzido a um bom porto.

E por fim, agradeço ao Gustavo Sousa e à Vanessa Lé Silva que foram o meu lar nos primeiros anos deste percurso.

palavras-chave

perfumes, aromatização de áreas comerciais; dispersão, inquéritos, intensidade do odor.

resumo

A performance de dois perfumes com propriedades organoléticas distintas foi avaliada com base nas suas dispersões e na capacidade de percepção olfativa de pessoas, que se deslocavam espontaneamente num recinto público da Universidade de Aveiro, através da realização de inquéritos. Com a realização de inquéritos em seis dias distintos, distribuídos num período de três meses, pretendeu-se perceber se as pessoas detetam e diferenciam fragrâncias distintas e ainda se detetam diferenças na mesma fragrância ao longo do tempo, como consequência da aromatização de um recinto público universitário que simula uma área comercial.

Analisaram-se estatisticamente as respostas aos inquéritos com testes de hipóteses. Confrontaram-se estes resultados com as variações detetadas na composição do perfume ao longo do tempo, obtidas por análise quimiométrica (espectrofotometria de UV/Visível e regressão por mínimos quadrados parciais). Confirma-se que os inquiridos são sensíveis à presença de fragrâncias no ambiente e que são capazes de distinguir fragrâncias diferentes. Com a análise estatística a incidir nos valores de intensidade registados percebe-se de modo quantitativo que o sistema olfativo humano não percebe as variações de composição ocorridas no perfume ao longo de 74 dias. Com os valores de intensidades relatados verifica-se também que a taxa temporal do dispersor ótima é entre 10% e 20% de funcionamento em 24 horas.

Recorreu-se a uma ferramenta numérica comercial para modelar a dispersão das fragrâncias estudadas. Recriou-se a dispersão tanto das concentrações dos perfumes como dos seus respetivos valores de odor. Constatou-se, efetivamente, que o dobro da taxa de funcionamento do difusor promove a dispersão do dobro da concentração e do dobro do valor de odor de um componente do perfume na área comercial simulada.

keywords

perfumes, aromatization of commercial areas, dispersion, inquiries, odor intensity.

abstract

The performance of two perfumes with different organoleptic properties was evaluated based on their dispersions and the olfactory perception ability of people, who spontaneously moved in a public space of the University of Aveiro, through surveys. By conducting surveys on six separate days, spread over a period of three months, it was intended to see if people detect and differentiate fragrances and still detect differences in the same fragrance over time, as a consequence of the aromatization of a university public enclosure that simulates a commercial area.

The answers to the surveys were statistically analysed with hypothesis tests. These results were compared with the variations detected in perfume composition over time, obtained by chemometric analysis (UV / Visible spectrophotometry and partial square minimum regression).

It is confirmed that respondents are sensitive to the presence of fragrances in the environment and that they are able to distinguish different fragrances. With the statistical analysis to be applied to the recorded intensity values, it is quantitatively noticed that the human olfactory system does not perceive the composition variations occurring in the perfume over the course of 74 days. With the values of reported intensities, it is also verified that the optimum disperser rate is between 10% and 20% of operation in 24 hours.

A commercial numerical tool was used to model the dispersion of the studied fragrances. The dispersion of both the concentrations of the perfumes and their respective odor values was recreated. It has been found that duplicating the diffuser operating rate promotes the dispersion of twice the concentration and double the odor value of a perfume component in the simulated commercial area.

Índice

Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas.....	xix
Nomenclatura.....	xxi
1. Introdução.....	1
2. <i>i-sensis perfume design</i>	2
3. Análise de Mercado de Produtos Perfumados.....	3
4. Perfume.....	4
4.1 Constituição.....	4
4.2 Extração de Matérias-Primas Naturais.....	5
4.3 Estrutura.....	7
4.4 Classificação.....	8
4.5 Performance.....	9
4.6 Segurança.....	10
5. Sistema Olfativo Humano.....	11
5.1 Mecanismo.....	11
5.2 Capacidade.....	12
5.2.1 Recetores Olfativos.....	12
5.2.2 <i>Thresholds</i>	12
6. <i>Marketing</i> Olfativo.....	14
7. Metodologia.....	15
7.1 Quimiometria.....	15
7.1.1 Espectrofotometria Ultravioleta e Visível.....	16
7.1.2 Picnometria.....	16
7.2 Inquéritos.....	17
7.2.1 Desenho do Inquérito.....	19
7.2.2 Técnica de Amostragem.....	19
7.2.3 Testes Estatísticos.....	20
7.3 Modelação da Dispersão da Fragância B ₀₁₀ e A ₀₀₆	20
8. Análise de Resultados.....	23
8.1 Quimiometria.....	23
8.1.1 Fragância B ₀₁₀	24
8.1.2 Fragância A ₀₀₆	26
8.2 Inquéritos.....	29
8.2.1 Fragância B ₀₁₀	29
8.2.2 Fragrância A ₀₀₆	31
8.2.3 Fragrância B ₀₁₀ e A ₀₀₆	39
8.3 Modelação da Dispersão da Fragrância B ₀₁₀ e A ₀₀₆ numa Área Comercial Simulada.....	45
8.3.1 Concentração de um dos Componentes do Perfume.....	45
8.3.2 Valor de Odor de um dos Componentes do Perfume.....	47
9. Conclusões.....	50
9.1 Sugestão para Trabalhos Futuros.....	51
Bibliografia.....	52
Apêndices.....	55
Apêndice A - Revisão Bibliográfica.....	55
Apêndice B – Metodologia.....	57
Apêndice C – Espectrofotometria UV/Visível e PLS regression.....	62
Apêndice C.1 - Fragância B ₀₁₀	62
Apêndice C.2 - Fragância A ₀₀₆	64
Apêndice D – Tabelas Resultantes dos Testes Estatísticos.....	66
Apêndice D.1 – Fragrância B ₀₁₀	66
Apêndice D.2 – Fragrância A ₀₀₆	69
Apêndice D.3 – Fragrância A ₀₀₆ e B ₀₁₀	82

Índice de Figuras

Figura 1: Procura mundial de produtos F&F [1].	3
Figura 2: Diagrama de notas olfativas [7].	7
Figura 3: Diagrama de notas olfativas com as correspondentes famílias olfativas (à direita) e exemplos de materiais fragrantes (à esquerda), adaptado de [6].	8
Figura 4: Representação das quatro variantes estudadas na performance de uma fragrância [13],[6].	9
Figura 5: Sistema olfativo humano [21].	11
Figura 6: Espectrofotómetro UV/Vis usado durante a atividade laboratorial.	16
Figura 7: (a)-Vista da frente do banho a funcionar à temperatura de 20°C; (b)- vista de cima do banho, mostrando três misturas diferentes com os respetivos picnómetros.	17
Figura 8: Descrição da geometria da entrada do edifício número 29 da Universidade de Aveiro, Complexo de Laboratórios Tecnológicos; (a)-planta do hall em que cada interrupção da linha a azul corresponde a uma entrada estudada e a vermelho está representado o difusor; (b)- geometria do hall em metros, construída em MATLAB e com a ampliação das fronteiras do difusor, E3,E4,E14,E19.	21
Figura 9: Malha usada para todas as simulações realizadas	22
Figura 10: Representação de três espectros obtidos a partir da análise espectrofotométrica, sendo (a) a correspondente à transmitância de uma amostra constituída por apenas etanol, (b) correspondente a uma amostra constituída por etanol e “essência” na mesma quantidade e (c) relativa a uma amostra com etanol e DPM na mesma quantidade.	23
Figura 11: Evolução das frações mássicas do etanol, DPM e da “essência” ao longo do tempo para a fragrância B ₀₁₀ .	24
Figura 12: Densidades registadas de quinze amostras retiradas, ao longo do tempo, de um frasco de perfume B ₀₁₀ .	26
Figura 13: Evolução das frações mássicas do etanol, DPM e da “essência” ao longo do tempo para a fragrância A ₀₀₆ .	27
Figura 14: Densidades registadas de dezanove amostras retiradas de um frasco de perfume A ₀₀₆ .	28
Figura 15: Intensidade relatada durante as oito horas do primeiro inquérito com a fragrância B ₀₁₀	30
Figura 16: Intensidade relatada durante o tempo de cada um dos cinco inquéritos realizados com a fragrância A ₀₀₆ , o gráfico (a) corresponde ao primeiro dia de inquéritos e o gráfico (e) corresponde ao quinto inquérito.	33
Figura 17: Intensidade média sentida em cada dia de inquérito, durante a manhã de cada inquérito e durante a tarde de cada inquérito para um total de cinco inquéritos com a fragrância A006 (ao longo de um período de 74 dias).	34
Figura 18: Descrição da fragrância relatada pelos inquiridos durante o primeiro dia de inquéritos com a fragrância B ₀₁₀ .	43
Figura 19: Descrição da fragrância relatada pelos inquiridos durante o primeiro dia de inquéritos com a fragrância A ₀₀₆ .	44
Figura 20: Concentrações das fragrâncias ao fim de 15 min. (a)- Fragrância B ₀₁₀ e (b) Fragrância A ₀₀₆ .	46
Figura 21: Concentrações das fragrâncias ao fim 4 h. (a)- Fragrância B ₀₁₀ e (b)- Fragrância A ₀₀₆ .	46
Figura 22: Concentrações das fragrâncias ao fim de um dia de inquéritos, após 8. (a)- Fragrância B ₀₁₀ e (b)- Fragrância A ₀₀₆ .	47
Figura 23: Valores de odor, OV, obtidos para a fragrância B ₀₁₀ . (a)- Após 4 h do início dos inquéritos. (b)- Ao fim de 8 h.	48
Figura 24: Valores de odor, OV, obtidos para a fragrância A ₀₀₆ . (a)- Após 4 h do início do inquérito. (b)- Ao fim de 8 h.	48
Figura A.1: Venda estimada em Milhões de dólares US de produtos F&F entre 2012 e 2016 [4].	55
Figura A.2: diagrama de famílias olfativas, “Drom Fragrance Circle” [11].	56
Figura B.1: Certificado de segurança aplicado a todos os produtos comercializados pela i-sensis perfume design, necessário para o pedido de autorização da realização dos inquéritos na entrada do edifício número 29 da Universidade de Aveiro.	57

Figura B. 2: Planta com as dimensões da entrada do primeiro piso do departamento número 29, Complexo de Laboratórios Tecnológicos da Universidade de Aveiro.	58
Figura B. 3: Planta com a área onde se realizaram os inquéritos e, conseqüentemente, a área utilizada na modelação em MATLAB (destacada a azul turquesa), correspondente à entrada do primeiro piso do edifício número 29, Complexo de Laboratórios Tecnológicos da Universidade de Aveiro.	59
Figura B. 4: Fotografia da área onde se realizaram os inquéritos (com o dispersor destacado a vermelho) correspondente à entrada do primeiro piso do edifício número 29, Complexo de Laboratórios Tecnológicos da Universidade de Aveiro.	60
Figura B. 5: Estrutura dos inquéritos realizados: (a) inquérito realizado de cada vez que se dispersava uma das fragrâncias pela primeira vez; (b) inquérito usado sempre que a fragrância exposta não era dispersada pela primeira vez no hall.	61
Figura C.1.1: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância B ₀₁₀ , com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).	62
Figura C.1.2: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância B ₀₁₀ , com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (com logaritmo) com valores de fração mássica de etanol negativos.	63
Figura C.2.1: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância A ₀₀₆ , com base na espectrofotometria de 1100 até 190 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).	64
Figura C.2.2: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância A ₀₀₆ , com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).	64
Figura C.2.3: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância A ₀₀₆ , com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (com logaritmo), mas com fração mássica de “essência” negativa no quinto dia.	65

Índice de Tabelas

Tabela 1: Sumário das técnicas, separação, produtos obtidos, vantagens e desvantagens para cada um dos processos de extração de matérias-primas naturais.	6
Tabela 2: Sumário da calendarização de todos os inquéritos.	18
Tabela 3: Frações mássicas do etanol, DPM, "essência" da fragrância B ₀₁₀ para a primeira amostra retirada correspondente à composição inicial do perfume.	25
Tabela 4: Frações mássicas do etanol, DPM, "essência" da fragrância A ₀₀₆ para a primeira amostra retirada correspondente à composição inicial do perfume.	27
Tabela 5: Parte dos dados recolhidos durante os cinco inquéritos realizados com a fragrância A ₀₀₆	31
Tabela 6: Dados resultantes da análise quimiométrica, frações mássicas do etanol, DPM e "essência", para os cinco inquéritos com a fragrância A ₀₀₆	36
Tabela 7: Dados resultantes apenas da pergunta "Consegue identificar se esta fragrância já esteve exposta no hall anteriormente?" para cada um dos últimos quatro inquéritos.	37
Tabela 8: Valores calculados para o teste de hipótese da Independência do Qui-quadrado.	39
Tabela 9: Resultados obtidos à pergunta, "Sentiu algo diferente quando entrou no edifício?", durante o primeiro dia de inquéritos de cada fragrância.	40
Tabela 10: Intensidades médias sentidas para as "Respostas Espontâneas" e para as "Respostas Forçadas" correspondentes aos primeiros inquéritos de cada fragrância.	41
Tabela 11: Número de pessoas com perfumes em todos os inquéritos.	45

Tabela C.1.1: Frações mássicas do etanol, DPM, "essência" da fragrância B ₀₁₀ para a primeira amostra retirada, correspondente à composição inicial do perfume com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).	62
--	----

Tabela C.2.1: Frações mássicas do etanol, DPM, "essência" da fragrância A ₀₀₆ para a primeira amostra retirada, correspondente à composição inicial do perfume com base na espectrofotometria de 1100 até 190 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).	64
Tabela C.2.2: Frações mássicas do etanol, DPM, "essência" da fragrância A ₀₀₆ para a primeira amostra retirada, correspondente à composição inicial do perfume com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).	65

Tabela D.1.1: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,50 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente.	66
Tabela D.1.2: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,96 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente.	66
Tabela D.1.3: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,95 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente.	66
Tabela D.1.4: Descrição do caso em que se comparam estatisticamente as intensidades sentidas de manhã estatisticamente com as intensidades sentidas na parte da tarde para o primeiro inquérito.	67
Tabela D.1.5: Resultados finais do Teste de Amostras Independentes para o caso em que se comparam estatisticamente as intensidades sentidas de manhã com as intensidades sentidas na parte da tarde para o primeiro inquérito.	68

Tabela D.2.1: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,50 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente para os cinco inquéritos realizados com a fragrância A ₀₀₆	69
Tabela D.2.2: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,86 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente para os cinco inquéritos realizados com a fragrância A ₀₀₆	70
Tabela D.2.3: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias diárias registadas em cinco dias de inquéritos diferentes.	71

Tabela D.2.4: Resultados do Teste de Normalidade, postos médios e a significância do teste Kruskal-Wallis para os cinco dias de inquéritos diferentes.	72
Tabela D.2.5: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o primeiro dia de inquéritos com a fragrância A ₀₀₆	72
Tabela D.2.6: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o segundo dia de inquéritos com a fragrância A ₀₀₆	73
Tabela D.2.7: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o terceiro dia de inquéritos com a fragrância A ₀₀₆	74
Tabela D.2.8: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o quarto dia de inquéritos com a fragrância A ₀₀₆	75
Tabela D.2.9: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o quinto dia de inquéritos com a fragrância A ₀₀₆	76
Tabela D.2.10: Testes de Normalidade para o caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o terceiro dia de inquéritos com a fragrância A006.	76
Tabela D.2.11: Resultados do Teste de Amostras Independentes para o caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o quarto dia de inquéritos com a fragrância A006.	77
Tabela D.2.12: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A ₀₀₆ e o género do inquirido para o primeiro dia de inquéritos.	78
Tabela D.2.13: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A ₀₀₆ e o género do inquirido para o segundo dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).	78
Tabela D.2.14: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A ₀₀₆ e o género do inquirido para o terceiro dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).	79
Tabela D.2.15: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A ₀₀₆ e o género do inquirido para o quarto dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).	80
Tabela D.2.16: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A ₀₀₆ e o género do inquirido para o quinto dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).	81
Tabela D.3.1: Descrição do caso em que se comparou a intensidade média sentida nas “Respostas Espontâneas” com a sentida nas “Respostas Forçadas” no primeiro inquérito com a fragrância B ₀₁₀ e ainda o Teste de Normalidade.	82
Tabela D.3.2: Resultado do Teste de amostras Independentes para o caso em que se comparou a intensidade média sentida nas “Respostas Espontâneas” com a sentida nas “Respostas Forçadas” no primeiro inquérito com a fragrância B ₀₁₀	83
Tabela D.3.3: Descrição do caso em que se comparou a intensidade média sentida nas “Respostas Espontâneas” com a sentida nas “Respostas Forçadas” no primeiro inquérito com a fragrância A ₀₀₆ , Teste de Normalidade e ainda o resultado do Teste U de Mann-Whitney.	83

Nomenclatura

A_{006}	Fragrância <i>Aquatic Dream</i>	
a	Coeficiente da derivada de segunda ordem em relação ao tempo	adimensional
B_{010}	Fragrância <i>Dream of Linden Blossom</i>	
b	Coeficiente da derivada de primeira ordem em relação ao tempo	adimensional
c^g	Concentração volúmica	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
c	Concentração	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
D	Densidade relativa	adimensional
d	Coeficiente de difusão	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
e	Coeficiente da multiplicação	
f	Coeficiente de fonte	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
m	Massa	g
n	Expoente de Law	adimensional
OV	Valor do odor ou <i>odor value</i>	adimensional
t	Tempo	s
$(Thr^d \text{ ou } ODT)$	<i>Threshold</i> ou limiar de deteção	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
(Thr^{dif})	<i>Threshold</i> ou limiar de diferença	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
$(Thr^r \text{ ou } ORT)$	<i>Threshold</i> ou limiar de reconhecimento	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
(Thr^{ter})	<i>Threshold</i> ou limiar terminal	$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
x	Coordenada cartesiana	m
y	Coordenada cartesiana	m
ρ	Massa Volúmica	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Índices

i	componente genérico
mix	mistura de componentes
pic	picnómetro

Siglas

$F\&F$	Sabores e Fragrâncias/ <i>Flavors and Fragrances</i>
$PLSr$	Regressão por mínimos quadrados parciais/ <i>Partial Least-Squares regression</i>

1. Introdução

Este trabalho realizou-se com a parceria da empresa *i-sensis perfume design* e tem por objetivo perceber se as pessoas conseguem detetar e reconhecer um perfume ao longo do seu tempo de vida, sabendo que a sua composição está em constante variação ao longo do tempo. Pretende-se ainda recriar num *software* a aromatização de uma área comercial e avaliar a dispersão em termos de concentração e de valores de odor de um dos componentes do perfume ao longo do tempo e espaço.

Este é um assunto relevante para a indústria dos perfumes, pois as marcas que aderem ao marketing olfativo pretendem que o perfume disperso na área comercial possua sempre a mesma identidade de forma a passar os mesmos valores e, essencialmente, de forma a que os clientes o memorizem, criando deste modo um vínculo intrínseco com a marca.

Este tema enquadra-se na designada Engenharia do Perfume; esta representa um novo ramo da Engenharia do Produto, que, por sua vez, é, juntamente com a Engenharia de Processos, parte da Engenharia Química. Como é sabido, a Engenharia do Produto consiste no desenvolvimento de produtos com alto valor agregado tendo por base conceitos científicos. Nesta linha, a Engenharia do Perfume tem como função aliar o conhecimento científico (Termodinâmica, Transferência de Massa, Psicofísica) a uma área empírica e experimental como é a área dos perfumes [1].

Para a concretização dos objetivos propostos, inicialmente realizaram-se análises quimiométricas para avaliar a variação das composições de dois perfumes ao longo dos seus tempos de vida.

Realizaram-se também seis inquéritos sensoriais de modo a avaliar a intensidade de odor relatada ao longo do tempo e de modo a compreender o nível de reconhecimento, também ao longo do tempo, associado à fragrância exposta numa área comercial simulada.

Por fim, foi recriada a modelação da área comercial simulada e modeladas as concentrações e os valores de odor de um dos componentes dos perfumes de modo a visualizar as suas dispersões ao longo do tempo e espaço.

Ao longo deste documento pode encontrar-se desde o segundo ao sexto capítulo a revisão bibliográfica que compreende assuntos como o perfume, o sistema olfativo humano, o *marketing* olfativo, entre outros. No sétimo capítulo é descrita a metodologia para cada uma das três etapas deste trabalho, sendo a primeira a análise quimiométrica, seguida da metodologia para a realização dos inquéritos sensoriais e, por último, a metodologia para a modelação de uma área comercial simulada. No oitavo capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos para cada uma das etapas anteriores. No último capítulo encontram-se as conclusões mais relevantes deste trabalho.

2. *i-sensis perfume design*

“Nos bastidores, toda uma indústria se esforça constantemente para melhorar as fragrâncias; para torná-las mais eficazes, duradouras e relevantes para os valores da marca” [2].

A *i-sensis*, parceira deste trabalho, é parte dessa indústria, constrói cada perfume à medida de cada cliente, transformando as matérias-primas em valores que os seus clientes pretendem transmitir com sua marca. Com esse objetivo, recorrem a métodos de formulação com base científica, como é o caso, do PERFUMARY TERNARY DIAGRAM®. Esta é uma ferramenta científica que permite prever o odor da mistura de várias matérias-primas, usando para o efeito as suas propriedades físico-químicas e termodinâmicas [3]. A importância desta ferramenta prende-se à redução significativa do número de experiências e, conseqüentemente, à redução dos custos envolvidos e do tempo despendido até à formulação final.

Consoante a intenção do cliente, a *i-sensis perfume design* pode aplicar o perfume criado em difusores (desenvolvidos pela *i-sensis*), ambientadores de spray, cosméticos; sabonetes; velas; marketing promocional. Sendo que, para todos estes produtos, a *i-sensis* desenvolve ainda todos os detalhes que constituem a embalagem. Portanto, a empresa compromete-se a desenvolver produtos personalizados e prontos a colocar no próximo ponto de venda [3].

A acrescentar, a *i-sensis perfume design* aposta ainda na I&D com o objetivo de promover a inovação e reforçar a sua diferenciação. Prova disto é o seu projeto NEOTEC, promovido pela ADI [3], assim como o presente trabalho que visa potenciar o serviço de aromatização.

3. Análise de Mercado de Produtos Perfumados

Apesar dos perfumes encontrados nas áreas comerciais estarem associados a marcas familiares ao público em geral, por norma não são estas marcas que os criam. Os responsáveis pelo seu fabrico são empresas denominadas por *Flavors and Fragrance* (F&F) ou Sabores e Fragrâncias, cuja função não é apenas a formulação de novos sabores e fragrâncias, mas também a extração de matérias-primas ou a sua síntese em laboratório [1].

A estas empresas está associado um mercado multimilionário, liderado por onze empresas que, em 2006, possuíam 78% do mercado mundial. Apesar das onze empresas mais poderosas no mercado de F&F terem perdido algum mercado para outras empresas mais pequenas entre 2012 a 2015, em 2016 estas mesmas conquistaram mais mercado do que aquele que possuíam em 2012, possuindo 77,9% do mercado. Destacando as três empresas mais bem cotadas no mercado na **Figura A.1**, a *Givaudan*, a *Firmenich* e a *International Flavors & Fragrances Inc*, IFF, percebe-se que a última, que representa o terceiro lugar mundial, vende por ano um valor estimado em 3116,4 M US\$ [4].

A procura de produtos F&F a nível mundial é apresentada na **Figura 1**, para o ano 2010.



Figura 1: Procura mundial de produtos F&F [1].

Como se pode constatar, o consumo destes produtos é superior nos Estados Unidos e Europa Ocidental relativamente ao resto do Mundo [1].

Os produtos F&F podem ser usados nas mais diversas formas e, atualmente, as empresas sabem que o uso de fragrâncias ambientadoras no espaço comercial pode trazer benefícios financeiros. Uma vez que as fragrâncias são um meio para o estímulo das nossas memórias e emoções, tornam-se, assim, ferramentas de comunicação indispensáveis [5]. Por este motivo, o marketing olfativo tornou-se uma tendência na indústria dos perfumes [6]. Atualmente, existem várias empresas que têm a capacidade de aromatizar não só pequenas áreas comerciais, mas também oferecem a especialização em aromatizar espaços como supermercados, casinos, hotéis, cinemas e centros comerciais.

4. Perfume

Segundo *Calkin e Jellinek* [7], o perfume é uma mistura de materiais com odor, sendo este caracterizado pela sua identidade única e estética apropriada. Ao contrário do que se possa esperar, o perfume não é apenas uma mistura de materiais com odor agradável; é, sim, uma mistura cuidadosamente equilibrada, com uma estrutura bem definida, em que cada componente desempenha uma função, contribuindo para a criação de um equilíbrio global [7].

A construção de um perfume passa por diferentes etapas. Inicialmente, o perfumista cria de acordo com a sua experiência a primeira fórmula. Após a criação desta são adicionados à mistura aditivos que têm diferentes funções, como, por exemplo, a estabilização da fórmula final. De seguida, inicia-se um estágio em que a mistura repousa, durante semanas, em tanques para envelhecer, ocorrendo mudanças químicas e organolépticas. Este estágio designa-se por maceração. Segue-se a filtração, uma vez que pode ser necessário remover eventuais sedimentos. Por fim, a mistura é deixada em processo de maturação, ou seja, a estabilizar durante cerca de duas semanas, para garantir que o odor, o carácter, a intensidade e a cor permaneçam invariáveis [6]. Esta consistência do produto é muito importante para o consumidor, pois este, ao repetir a compra do mesmo perfume, vai desejar que o último seja indistinguível do anterior. E deseja, ainda, que o perfume mantenha as mesmas qualidades durante todo o seu tempo de vida [7].

Conhecendo a definição e o processo do perfume é relevante saber qual a sua constituição e algumas das técnicas usadas para extrair os seus compostos. É também importante perceber como é que a estrutura de um perfume pode influenciar o seu equilíbrio, e como se podem classificar as fragrâncias. Deve-se ainda mencionar quais os diferentes conceitos para avaliar a performance de um perfume. E é, também, importante expor quais os cuidados a seguir para garantir a segurança do local exposto a materiais associados às formulações dos perfumes. Todos estes aspetos serão explorados nas subsecções seguintes.

4.1 Constituição

Os ingredientes de um perfume podem ser de diferentes origens. Existem as matérias-primas naturais provenientes de origem vegetal ou animal, mas, desde o século XIX, existe a possibilidade de criar ingredientes fragrantes em laboratório. Se estes forem idênticos a compostos presentes na natureza são designados como compostos "*natural-identical*"; no entanto, se estes não forem idênticos aos materiais naturais são designados como sintéticos [2]. A introdução de compostos

sintéticos nas fragrâncias foi impulsionada por COCO Chanel quando lançou o No.5, constituído por aldeídos alifáticos sintéticos. Este impulso contribuiu para uma maior aceitação destes compostos e, sendo estes mais baratos do que os compostos naturais, os perfumes tornaram-se mais acessíveis a partir dessa época. Os compostos sintéticos têm ainda a vantagem de ser possível a sua manipulação em laboratório de modo a criar compostos fragrantes mais estáveis, por exemplo, do que o composto de origem natural [2].

Em relação aos materiais de origem natural, estes contêm misturas complexas de óleos voláteis que se designam por óleos essenciais. No entanto, é necessário distinguir estes dos produtos extraídos das matérias-primas naturais, pois os produtos extraídos dos materiais naturais denominam-se por extratos aromáticos (concretos, absolutos e oleoressinas de especiarias). Só a partir do isolamento destes é que se obtém os óleos essenciais; assim sendo, os óleos essenciais são uma fração dos extratos aromáticos [8].

Sumariando, os perfumes não são apenas constituídos por materiais que possuem um odor agradável, como referido anteriormente. Para além das matérias-primas aromáticas estes também possuem substâncias funcionais, como é o caso de antioxidantes, estabilizantes, agentes de coloração, solventes (água, álcool, DPM), entre outros [6]. Ou seja, em cada perfume existe uma variedade enorme de moléculas e, como estas são diferentes entre si, originam interações que acabam por modificar o comportamento da evaporação do conjunto em relação à sua evaporação isolada [2].

4.2 Extração de Matérias-Primas Naturais

As matérias-primas naturais podem ser extraídas por técnicas de engenharia química simples e por outras mais complexas, dando origem a produtos fragrantes diferentes. As técnicas de extração mais conhecidas para as extrações de matérias-primas de perfumes são a prensagem, enfleurage, destilação, extração por solventes e extração por solventes supercríticos. Com base na informação descrita no livro de Pybus e Sell [2] e ainda no livro de Bhattacharyya [9] foi construída a **Tabela 1** que visa sumariar os métodos de extração, os produtos obtidos e as vantagens e desvantagens de cada uma das técnicas de extração referidas anteriormente.

Tabela 1: Sumário das técnicas, separação, produtos obtidos, vantagens e desvantagens para cada um dos processos de extração de matérias-primas naturais.

	Técnica de Separação	Separação	Método	Produto obtido	Vantagens	Desvantagens
Destilação	Destilação a Vapor	Diferença de pontos de ebulição e de densidades	Passagem de vapor de água através do material natural	Óleo essencial	Menos agressiva do que a destilação a seco	Temperatura elevada (100°C) óleos extraídos não tão íntegros como o desejável
	Hidrodestilação	Diferença de pontos de ebulição e de densidades	Matéria-prima é envolta em água	Óleo essencial	Menos agressiva do que a destilação a seco	Temperatura elevada (100°C) óleos extraídos não tão íntegros como o desejável
	Destilação a seco	Diferença de pontos de ebulição e de densidades	Matéria-prima é colocada num equipamento que está em contato direto com a chama	Óleo essencial	Extrai óleos essenciais com pontos de ebulição altos	Provoca uma maior degradação dos componentes extraídos
Extração por Solventes	Extração por Solventes	Solubilidade do soluto com solvente (éter de petróleo, acetona, hexano, acetato de etilo, combinação)	Matéria-prima contacta diretamente com o solvente	Concreto/ Resinoide	Não degrada os componentes aromáticos por não separar através de temperatura	É necessário recorrer à destilação para obter o óleo essencial
	Extração por etanol	Solubilidade do soluto com o etanol	Matéria-prima contacta diretamente com o etanol	Tintura	Não degrada os componentes aromáticos por não separar através de temperatura	É necessário recorrer à destilação para obter o óleo essencial
Extração por Solventes	<i>Enfleurage</i>	Solubilidade do soluto com gordura	Matéria-prima contacta diretamente com a gordura	Pomada	Não degrada os componentes aromáticos por não separar através de temperatura; boa qualidade dos óleos obtidos	Concentração de óleos é baixa na gordura; processo lento; é necessário recorrer à destilação para obter o óleo essencial
Extração Por Fluidos Supercríticos	Extração Por Dióxido de Carbono Supercrítico	Solubilidade do soluto com o dióxido de carbono supercrítico	Dióxido de carbono pressurizado (até ao estado supercrítico ou subcrítico) e é colocado em contacto com a matéria prima.	Óleos essenciais	Dióxido de carbono é facilmente removido do produto; o dióxido de carbono em quantidades residuais não é prejudicial à saúde; as temperaturas baixas usadas promovem a produção de óleos essenciais mais íntegros	Por vezes é necessário submeter o material à ação de enzimas microbianas apropriadas para obter mais quantidade de óleo extraído
Prensagem	Prensagem	Pressão mecânica	Matérias-primas são esmagados por prensa hidráulica	Óleo expresso	Técnica simples; óleos essenciais de qualidade especial	Aplicável apenas a matérias-primas cuja casca seja passível à prensagem (frutos cítricos); é necessário recorrer à destilação para obter o óleo essencial

4.3 Estrutura

Segundo Pybus e Sell [2] o perfil geral da evaporação de uma fragrância é alvo de consideração [2]. O perfil de evaporação é um aspeto muito importante num perfume, já que a sua performance está fortemente relacionada com o equilíbrio entre os componentes voláteis.

Os perfumes são constituídos por diferentes óleos essenciais que possuem diferentes volatilidades; por este motivo, é necessário controlar a dinâmica de evaporação de uma mistura constituída por diversos óleos essenciais. Com este intuito, os componentes voláteis são divididos em três grupos: as notas de base (volatilidade baixa; mais duradouras), as notas de centro/corpo ou modificadores (volatilidade média) e as notas de topo (volatilidade elevada; menos duradouras) [7]. E são estabelecidas as quantidades ideais que cada nota deve assumir de forma a obter-se uma mistura final com uma evaporação equilibrada (consultar **Figura 2**).

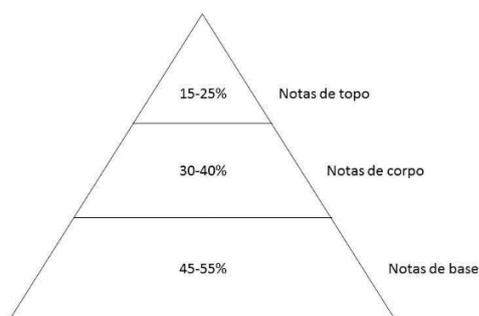


Figura 2: Diagrama de notas olfativas [7].

Segundo o diagrama de notas olfativas, um perfume para estabelecer um compromisso entre a sua perceção e durabilidade deve ser mais rico em notas menos voláteis, deve ainda ter uma percentagem considerável em notas de centro/corpo e menor percentagem em notas de topo. No entanto, por vezes, para que a fragrância atinja as características olfativas pré-definidas pelo perfumista, é sacrificada a durabilidade do perfume, não se cumprindo as percentagens indicadas, obtendo-se uma fragrância final mais fiel às características olfativas desejadas.

Esta tarefa não é linear, uma vez que os extratos aromáticos e óleos essenciais são constituídos por inúmeras moléculas, dando origem a volatilidades variáveis, dificultando a classificação das notas olfativas. Portanto, é comum considerar-se apenas a tenacidade da nota mais característica de cada material. Como exemplo, os óleos cítricos e lavanda são considerados notas de topo, como notas de centro/corpo são exemplo a maior parte das notas florais. Entre as notas de base está o musgo de carvalho, o patchouli e a maioria dos materiais amadeirados, entre outros [7].

4.4 Classificação

Os perfumes podem ser classificados pelas suas principais características olfativas de acordo com as famílias olfativas criadas. Estas famílias podem ser criadas com base nas matérias-primas como flores, madeiras, aromas, frutas cítricas ou a partir de acordes mais tradicionais, como chipre, oriental, entre outros [10].

Ao longo dos anos, foram vários os diagramas de famílias olfativas construídos, de modo interpretar da melhor forma possível cada perfume. No entanto, não existe, por parte dos perfumistas, consenso em relação à descrição de odores, uma vez que esta é uma tarefa complexa, como se pode demonstrar com o exemplo seguinte. As rosas geralmente classificadas como aroma floral, podem também ser consideradas como pertencentes à família dos aromáticos ou ainda constituintes da família olfativa verde [6]. Um exemplo de um diagrama de famílias olfativas muito completo é o da **Figura A.2**, designado por *Drom Fragrance Circle* [11], que está dividido em dezasseis famílias olfativas, contém exemplos de óleos essenciais para cada família e o círculo mais interior é preenchido com características associadas a cada família como “fresco”, “misterioso”, etc.

Na **Figura 3** apresenta-se uma interpretação que relaciona as famílias olfativas com a posição que elas devem assumir no diagrama de notas olfativas.

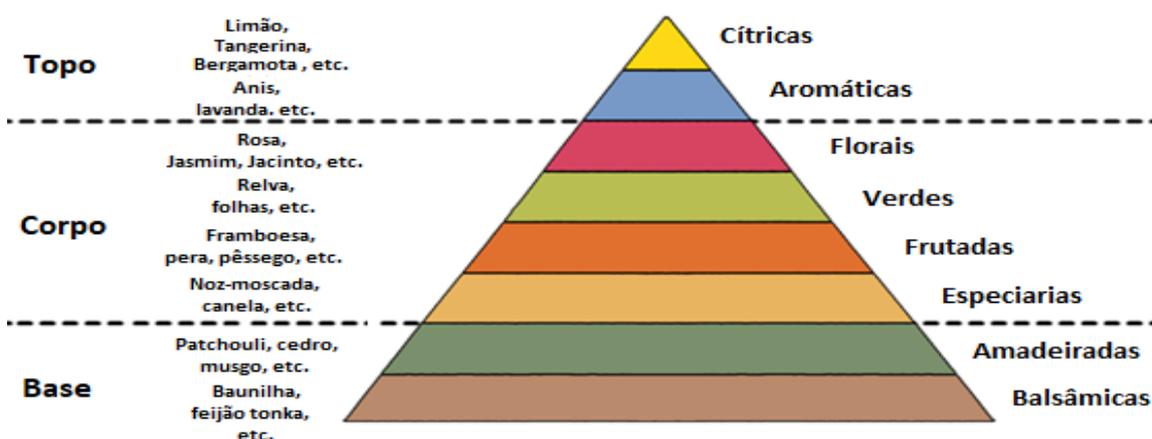


Figura 3: Diagrama de notas olfativas com as correspondentes famílias olfativas (à direita) e exemplos de materiais fragrantes (à esquerda), adaptado de [6].

4.5 Performance

No estudo da performance de um perfume, existem duas variáveis que se podem estudar; o tempo e o espaço que um perfume é capaz de alcançar. Como resultado pode pretender-se avaliar a combinação das duas variáveis ou pode preferir-se a prevalência de uma das duas variáveis sobre a outra. Como existem várias combinações possíveis foram padronizados quatro parâmetros, [7] e [12], sendo cada um deles bem definidos no tempo e no espaço. Os quatro parâmetros que se podem avaliar para determinar a performance de um perfume são os seguintes: o impacto ($z \in [0; 0,3]m$ e $t \in [0; 5]min$) que reflete a intensidade durante os primeiros momentos depois da dispersão (complementar informação com a **Figura 4**), a tenacidade ($z \in [0; 0,3]m$ e $t \in [10; 20]h$) que representa a capacidade do perfume se fazer sentir ao longo do tempo, a difusão ($z \in [1; 2]m$ e $t \in [0; 5]min$) que avalia a projeção do perfume no espaço e ainda o volume ($z \in [1; 2]m$ e $t \in [10; 20]h$) que representa não apenas a projeção do perfume no espaço, mas também no tempo [7], [12] e [6].

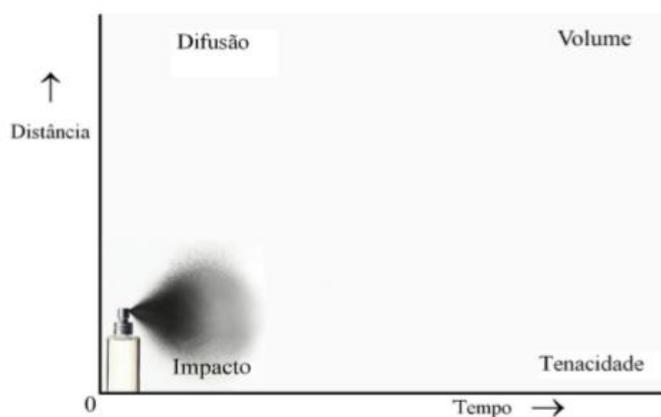


Figura 4: Representação das quatro variantes estudadas na performance de uma fragrância [13],[6].

Apesar destes parâmetros serem definidos para dispersões a partir de frascos pequenos para uso pessoal, excluindo assim a dispersão de fragrâncias a partir de dispersores industriais cujo objetivo é aromatizar áreas de grande dimensão, se a fonte dispersora for a última e se a intenção do estudo for a intensidade de um perfume, nos primeiros tempos após a sua dispersão a uma distância pequena (distância de 4,5 m entre a fonte e o indivíduo), pode considerar-se que o parâmetro para estudar a performance da fragrância é o parâmetro equivalente ao impacto, definido anteriormente.

4.6 Segurança

Todas as empresas pertencentes à indústria das fragrâncias devem assumir as suas responsabilidades relativas à segurança dos trabalhadores e consumidores. Para isso, podem contar com o apoio de organizações como a IFRA (*International Fragrance Research Association*) que possui um programa de segurança que avalia os materiais fragrantes, classificando estes materiais como “níveis de uso seguro” ou “proibição do seu uso”. Neste programa, atualmente, existem 186 "Padrões" que restringem ou proíbem o uso de materiais [5]. Uma outra corporação é a RIFM (*Research Institute for Fragrance Materials*), fundada em 1966, que possui a maior base de dados de sabor e fragrância disponível em todo o mundo, classificando mais de 6000 materiais. Os especialistas da RIFM analisam estes materiais e as conclusões são a base para os “Padrões” usados pela IFRA [5]. É ainda possível recorrer a regulamentos e guias mais generalizados que podem servir de complemento, visto a área da segurança ser uma área muito importante e abrangente, como, por exemplo, o regulamento REACH (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos); este é um regulamento da União Europeia que tem como objetivo melhorar a proteção da saúde humana e do meio ambiente, aplicando-se a todas as substâncias químicas, mesmo às contidas em produtos domésticos [14]. Outro exemplo é o guia *Biological Monitoring* [15], que tem como intenção informar os profissionais sobre as propriedades e consequências de uma exposição elevada às substâncias presentes no local do trabalho. Indica ainda formas de medir a concentração e indica os valores limites de determinadas substâncias, incluindo valores limite de *thresholds* (concentrações de odor definidas pela percepção humana), referenciados pela ACGIH [16].

5. Sistema Olfativo Humano

O sistema olfativo humano, apesar de não lhe ser atribuído muito valor pela generalidade das pessoas, representa uma função fundamental na vida quotidiana do ser humano. Uma vez que este é capaz de reconhecer odores que indicam a deterioração de alguns alimentos, é capaz também de alertar para uma possível fuga de determinados componentes gasosos que podem apontar para o mau funcionamento de algum equipamento. Para além de reconhecer situações de perigo, este possui a capacidade de desencadear sensações, alterando o estado de espírito [17], e de desencadear memórias [18].

As moléculas com odor envolvidas neste processo têm de ser voláteis e, portanto, têm de estar no seu estado gasoso para serem percebidas pelo sistema olfativo; mas, para este objetivo é também necessário que a sua concentração no ar seja superior ao limite de deteção, *threshold* [6].

Nas próximas subsecções perceber-se-á como funciona o sistema olfativo humano, e como este está relacionado com as memórias e emoções. Será ainda caracterizada a capacidade deste sistema em termos de recetores olfativos e de *thresholds*.

5.1 Mecanismo

O mecanismo olfativo humano tem início quando as moléculas são inspiradas através das narinas, ligando-se aos recetores presentes no epitélio olfatório [2], como representado na **Figura 5**. O epitélio é órgão sensorial do olfato [19] que se encontra na parte superior da cavidade nasal [20].

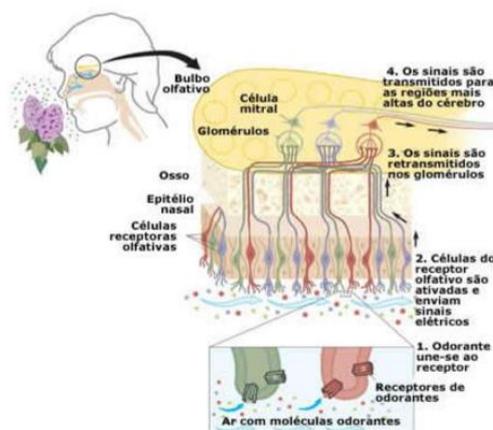


Figura 5: Sistema olfativo humano [21].

Este contém milhões de neurónios olfativos (únicos neurónios do sistema nervoso expostos diretamente ao ambiente externo) que são ativados quando as moléculas com odor se ligam aos recetores olfativos. Após este contato, gera-se um sinal elétrico que é transmitido diretamente para ao bulbo olfativo no cérebro [21], consultar **Figura 5**.

Através do nervo olfativo, este sinal neuronal é sujeito a um processamento no bulbo olfativo, dando origem a um sinal que é projetado para o córtex primário olfativo, seguindo para o córtex olfativo acessório. É de realçar que o córtex primário olfativo possui uma ligação anatómica com o complexo amígdala-hipocampo, substrato neuronal da memória e da emoção [19]. Ao contrário dos restantes sentidos, o sentido olfativo está diretamente relacionado com este substrato neuronal responsável pela memória e pela emoção, o que pode fundamentar os resultados que indicam que as memórias evocadas pelos odores são mais fortes emocionalmente do que as memórias evocadas por outros sentidos [18].

5.2 Capacidade

O sistema olfativo humano possui a capacidade de distinguir mais de 10000 odores, mesmo em concentrações baixas [17]. Este sistema é seletivo, pois possui diferentes recetores olfativos, e é sensível, sendo que é necessária uma quantidade específica de moléculas para que seja possível sentir o odor [20].

5.2.1 Recetores Olfativos

A deteção de odores diferentes tem início na ligação entre as moléculas com odor e os recetores específicos. Estes últimos reconhecem conjuntos sobrepostos de moléculas com afinidades distintas, pois possuem campos recetivos únicos [17]. No entanto, cada recetor pode ser ativado por diferentes odores e um único odor pode ativar diferentes recetores. O sistema olfativo tem uma elevada capacidade para reconhecer um elevado número de odores porque possui um elevado número de recetores olfativos [20].

5.2.2 Thresholds

Os *thresholds* são a menor concentração de um composto químico que é distinguido de um branco sob condições padrão [22]. Estes constituem uma importante informação para os perfumistas sobre o desempenho de uma fragrância, principalmente quando usados em conjunto com dados de pressão de vapor. Considerando substâncias com *thresholds* baixos, estas, em geral, são mais

sentidas do que substâncias com pressão de vapor comparável e, claro, mais sentidas do que substâncias com *thresholds* mais altos [7].

De forma mais explícita, os *thresholds* de detecção, Thr^d ou ODT , são usados na expressão do odor de valor (OV), de acordo com [7], de modo a ser possível prever o odor de uma mistura, como expressa a equação **(1)**.

$$OV_i = \frac{c_i^g}{ODT_i} \quad (1)$$

Os valores de c_i^g podem ser calculados, no âmbito deste trabalho. Estes valores foram determinados a partir de um modelo de dispersão. No entanto, os valores de ODT_i são valores de concentração de odor, determinados com base na percepção do sistema olfativo humano. Para que uma molécula seja detetada pelo sistema olfativo é necessário que a sua concentração no ar ambiente seja pelo menos o seu valor de limiar de detecção, ODT_i . Deste modo, ODT_i é a menor concentração percebida por pelo menos 50% de um painel de avaliadores [23].

Deve ser feita a distinção entre o limite de detecção e limite de reconhecimento, sendo que o primeiro corresponde à concentração mais baixa para a qual é possível identificar a presença de moléculas com odor e o último corresponde à concentração mais baixa para a qual é possível reconhecer o odor presente [7].

Atualmente, estes valores estão tabelados na literatura; no entanto, podem ser encontrados valores distintos para o mesmo composto, pois de diferentes medições podem surgir diferentes valores de ODT_i , uma vez que estes valores dependem da sensibilidade e capacidade de pessoas diferentes. E sabe-se que, apesar de existirem pessoas com dificuldades olfativas parciais ou dificuldades olfativas totais (anósmicas), existem também pessoas demasiado sensíveis a odores, sendo designadas por hiperósmicas [20]. Ainda que as pessoas sejam selecionadas criteriosamente, os *thresholds* serão sempre variáveis entre testes diferentes.

No entanto, estes continuam a ser de elevada importância, pois juntamente com os valores de concentração refletem a intensidade percebida pelos indivíduos. No entanto, o ser humano não deteta as intensidades de todos os componentes de uma mistura fragrante; por este motivo, o valor de intensidade de uma mistura é o valor de odor máximo dentre de todos os valores de odor da mistura, como expressa a equação **(2)**.

$$OV_{mix} = \max\{OV_i\}, \quad (i = 1, \dots, N) \quad (2)$$

Numa mistura líquida de N fragrâncias, o nariz humano percebe o componente i com o OV_i mais elevado.

6. Marketing Olfativo

Uma das formas de comunicação é através do odor, já que este é capaz de desencadear uma memória antiga e despertar emoções [20].

No que diz respeito à memória, esta está associada a um processo de armazenamento e reutilização de informações sobre o meio ambiente. Conhecem-se vários tipos de memória: as memórias de curto prazo (minutos, dias) e as de longo prazo (dias, anos), e sabe-se que os conceitos relacionados com as sensações levam a que a experiência seja armazenada na memória de longo prazo [8]. Mais do que qualquer outro sentido, o odor tem a capacidade de transportar o pensamento, num ápice, para tempos passados [2]. Adicionalmente, constatou-se que as memórias lembradas pelos odores são significativamente mais emocionais do que as memórias lembradas por apresentação visual e auditiva [18]. Corroborando, deste modo, que o sistema olfativo também está associado às emoções [20], neste âmbito provou-se ainda que o odor tem a capacidade de alterar o nosso estado de humor [17]; pode despertar-nos, acalmar-nos e confortar-nos, por exemplo [24].

A relação anatómica entre o olfato, a memória e a emoção distingue o sistema olfativo das restantes perceções sensoriais [19].

Portanto, o marketing olfativo é a ferramenta que aproveita este fenómeno para tirar partido económico da aromatização de áreas comerciais, uma vez que, através da dispersão do perfume o consumidor vai desenvolver uma conexão com a marca, criando familiaridade com os valores, objetivos e história (identidade olfativa) da marca. Este é um fator de diferenciação e atratividade para estimular o consumidor emocionalmente com o intuito de este avaliar de forma mais favorável a área comercial e a sua mercadoria, não percebendo o tempo que passa na área comercial, com o objetivo final de aumentar o volume de vendas [25]. Concluindo, a fragrância é muito mais do que um perfume pessoal [2].

7. Metodologia

Neste capítulo serão abordadas as diferentes metodologias aplicadas a cada uma das áreas exploradas ao longo deste trabalho. Inicialmente, será explicada a metodologia usada na análise quimiométrica; posteriormente, segue-se a explicitação da metodologia usada na análise sensorial através dos inquéritos e, por fim, é explicada a metodologia necessária à modelação da dispersão das fragrâncias.

7.1 Quimiometria

Pretendeu-se estudar a evolução das frações mássicas e das densidades de duas fragrâncias ao longo do seu tempo de vida. Para isso, foram recriados dois frascos de perfume com cerca de 500 g cada, e colocados em dois dispersores distintos, a funcionar 20% de 24 horas, retirando-se amostras desde o primeiro dia até ao último (fim do perfume), retiraram-se as amostras em intervalos de um e dois dias. Além destas amostras, analisaram-se ainda as amostras retiradas após cada dia de inquéritos e nos intervalos entre dias de inquéritos, com o intuito de perceber como evoluía o perfume durante esse período, para que fosse possível, posteriormente, relacionar estes dados com os resultados dos inquéritos.

A quimiometria é a disciplina que recorre à matemática, estatística e a outros métodos que empregam a lógica formal, projetando ou selecionando a informação química mais relevante obtida por análises químicas [26]. Como abordagem matemática aplicou-se a regressão *PLS* (regressão por mínimos quadrados parciais ou *partial least-squares regression*), que, neste estudo, permite facilitar a deteção das regiões de frequência onde os constituintes de interesse emitem a luz, sendo esta uma dificuldade nos métodos espectroscópicos [27]. Para a aplicação desta regressão foi necessária a construção de um código em linguagem *R* [28]. Com a abordagem quimiométrica analisou-se toda a informação importante contida nos espectros resultantes da espectrofotometria e ainda foi possível obter as densidades usando densidades de calibrações obtidas por picnometria.

7.1.1 Espectrofotometria Ultravioleta e Visível

Como instrumento para a análise destas amostras usou-se o espectrofotômetro UV/Vis, **Figura 6**, sendo registadas, neste caso, todas as transmitâncias num intervalo de 0,4 nm de 190 a 1100 nm. No entanto, para efeitos da análise de resultados usou-se apenas de 600 a 1100 nm para diminuir o ruído, e consequentemente o erro associado.



Figura 6: Espectrofotômetro UV/Vis usado durante a atividade laboratorial.

Com o intuito final de determinar as frações mássicas das amostras retiradas de dois frascos de perfumes distintos ao longo da sua dispersão, criaram-se 24 calibrações. Estas calibrações correspondem a 24 misturas com composições diferentes de etanol, dipropileno glicol metil éter (DPM) e de “essência” (conjunto de moléculas que conferem identidade olfativa à mistura). Tanto as amostras como as calibrações foram sujeitas à análise espectrofotométrica UV/Vis, sendo cada espectro constituído por 1251 valores de transmitância. Estes espectros foram introduzidos no código desenvolvido em *R*, onde se aplicou a regressão *PLS*, obtendo-se, assim, as frações mássicas dos três componentes do perfume para cada uma das amostras.

7.1.2 Picnometria

Com o intuito de acompanhar a evolução das amostras ao longo do tempo determinou-se também a densidade de cada uma das amostras recolhidas ao longo da dispersão de dois frascos de perfumes distintos (15 amostras do perfume B₀₁₀ e 19 amostras do perfume A₀₀₆) e ainda se determinou a densidade de 24 misturas usadas para calibrar o sistema escrito em linguagem *R*. Deste modo, comparou-se a densidade diretamente por picnometria e a densidade obtida através da regressão *PLS*. Para a análise picnométrica seguiu-se, na generalidade, a norma de métodos de teste padrão para densidade relativa da organização ASTM [29]. Esta indicava que tanto a amostra como o picnómetro deveriam ser sujeitos a um banho de 30 minutos a uma dada temperatura para que o volume do picnómetro fosse sempre constante. Por sua vez, o Jornal Oficial da União

Europeia [30] indicava que a temperatura deste método deveria ser 20°C para as misturas a estudar e a temperatura da água, usada como referência, deveria ser a 4°C. Portanto, seguiram-se estas indicações, sendo que a temperatura registada no meio das amostras foi geralmente de 19,4°C, pois não se conseguiu atingir os 20°C, embora tendo sido esta a temperatura marcada no banho, como se pode constatar na **Figura 8**.



Figura 7: (a)-Vista da frente do banho a funcionar à temperatura de 20°C; (b)- vista de cima do banho, mostrando três misturas diferentes com os respetivos picnómetros.

No entanto, como a temperatura foi de modo geral constante garantiu-se que as massas registadas corresponderam ao volume dos picnómetros usados (5 mL), promovendo um melhor resultado aquando da aplicação da equação (3) a partir da qual se obtém a densidade relativa.

$$D_4^{19,4^\circ\text{C}} = \frac{m_{pic+mix(19,4^\circ\text{C})} - m_{pic(19,4^\circ\text{C})}}{m_{pic+H_2O(4^\circ\text{C})} - m_{pic(4^\circ\text{C})}} \quad (3)$$

Sendo a equação (4) a aplicada para determinar a densidade da mistura.

$$\rho = \frac{m_{pic+mix(19,4^\circ\text{C})} - m_{pic(19,4^\circ\text{C})}}{m_{pic+H_2O(4^\circ\text{C})} - m_{pic(4^\circ\text{C})}} \cdot \rho_{H_2O(19,4^\circ\text{C})} \quad (4)$$

7.2 Inquéritos

Sendo um dos resultados pretendidos o estudo da capacidade olfativa humana, era indispensável a realização de inquéritos neste trabalho. Para o efeito, escolheram-se duas fragrâncias de entre de todas as fragrâncias, escolheu-se uma aquática (A₀₀₆) e a segunda fragrância (B₀₁₀) foi escolhida por criar contraste com a escolhida em primeira instância, com notas verdes. A *i-sensis perfume design* forneceu as fragrâncias recriadas nas quantidades necessárias para a realização dos

inquéritos e forneceu também o dispersor (N-sensis). Foi ainda necessária a autorização da entidade responsável para a utilização do espaço físico onde se pretendia realizar o inquérito (ver certificado para permissão da realização de inquéritos no **Figura B.1**). O espaço foi escolhido criteriosamente, pois teria que simular uma área e uma arquitetura semelhante a um espaço comercial. Por estes motivos, tendo em consideração as várias áreas da Universidade de Aveiro, foi escolhida a entrada do Complexo de Laboratórios Tecnológicos, edifício número 29, ver dimensões e estrutura na **Figura B.2**, **Figura B.3** e **Figura B.4**. Também foi desenvolvido um inquérito, **Figura B.5**, considerando os aspetos mais relevantes: a deteção das fragrâncias, a identificação e a intensidade com que eram sentidas.

Realizaram-se inquéritos num total de seis dias. No primeiro dia de inquéritos usou-se a fragrância B₀₁₀ com o dispersor a funcionar 20% de 24 horas, e os dados resultantes foram cruzados com os dados do primeiro dia de inquéritos com a fragrância A₀₀₆ com o dispersor a funcionar a 10% de 24 horas. Neste último dia e nos restantes quatro dias de inquéritos foi utilizado sempre o mesmo frasco com a fragrância A₀₀₆, sendo que este frasco levou 74 dias a ser totalmente gasto por dispersão. Durante este período realizaram-se os cinco inquéritos, realçando que a taxa de funcionamento do difusor durante os dias de inquéritos foi de 10% de 24 horas. Entre inquéritos o difusor era colocado a funcionar continuamente a uma taxa de 20%, na *i-sensis*, para que a concentração do perfume fosse significativamente diferente entre inquéritos, facilitando a perceção de diferenças no perfume por parte dos inquiridos, se fosse esse o caso.

Portanto, foram realizados no total seis inquéritos durante um período de três meses com a fragrância B₀₁₀ e com a fragrância A₀₀₆. Na **Tabela 2** encontra-se a calendarização dos mesmos para que seja explícita a ordem dos inquéritos realizados.

Tabela 2: Sumário da calendarização de todos os inquéritos.

Dias de Inquéritos	1º	2º	3º	4º	5º	6º
Data	19-12-2017	12-1-2018	30-1-2018	6-2-2018	16-3-2018	26-3-2018
Fragrância	B ₀₁₀	A ₀₀₆				

Realizou-se um primeiro inquérito com a fragrância B₀₁₀ em que parte dos resultados refletem a perceção desta fragrância e a outra parte dos resultados foi comparada com o primeiro inquérito da fragrância A₀₀₆. Para a fragrância A₀₀₆ realizaram-se cinco inquéritos com o objetivo de estudar a perceção dos inquiridos em relação a esta fragrância ao longo do tempo.

7.2.1 Desenho do Inquérito

Ao longo da realização dos inquéritos pretendia-se a maior adesão possível. Para o efeito, desenharam-se inquéritos simples e curtos. Portanto, os inquéritos foram ministrados de modo a simplificar a sua compreensão. E independentemente, da sequência seguida ao longo do inquérito (consultar **Figura B.5**), os inquiridos não responderam a mais do que sete perguntas, incluindo a idade e o género. Na sequência maior de perguntas a realizar encontram-se duas perguntas abertas cuja resposta pode ser dada com uma ou duas palavras (perguntas qualitativas), uma pergunta quantitativa cuja escala é dada e as restantes duas perguntas têm uma resposta dicotómica (“sim” ou “não”), **Figura B.5**. As várias sequências possíveis devem-se ao facto de cada resposta dada conduzir a perguntas diferentes, tentando deste modo explorar o mais possível cada resposta. Portanto como os inquéritos da **Figura B.5** possuem um número reduzido de perguntas e como estas são diretas e simples, os inquéritos da cumprem os requisitos idealizados.

7.2.2 Técnica de Amostragem

Um ponto particular no desenho deste inquérito é a existência de várias sequências bem definidas, como já foi referido anteriormente. As sequências existentes prendem-se ao facto de respostas diferentes conduzirem a perguntas diferentes, e persistiu a intenção de explorar todas as respostas dadas. No entanto, desta decisão poderiam advir algumas consequências negativas, como o facto de tornar o inquérito muito difícil de interpretar, desmotivando assim a participação em entrevistas futuras. Devido à complexidade e ao tempo despendido, definiu-se que o inquérito deveria ser ministrado, e que as perguntas deveriam ser efetuadas por um entrevistador que também regista as respostas. Assim, torna-se possível a realização das duas primeiras perguntas (ver estrutura da entrevista em **Figura B.5**) e ainda se diminui a eventual desmotivação pela possível dificuldade em escolher a sequência certa, pois o entrevistador, dada cada resposta, sabe qual a sequência de perguntas a seguir.

Dado que se escolheu que a entrevista deveria ser ministrada, o entrevistador ficou responsável por entrevistar de forma aleatória os indivíduos que entravam no edifício no primeiro dia de inquéritos. No entanto, nos restantes dias, com a intenção de se avaliar a intensidade percebida ao longo do tempo pelos mesmos indivíduos, tentou-se entrevistar as mesmas pessoas, utilizando a técnica de amostragem não aleatória intencional, em que o entrevistador seleciona

deliberadamente os elementos da amostra [31]. Esta é uma técnica com sucesso em estudos exploratórios e com amostras de dimensão reduzida [31], como é o caso em estudo.

7.2.3 Testes Estatísticos

A investigação por inquéritos envolve o seguimento de várias etapas: planeamento e desenho do inquérito, recolha de dados, análise de dados e divulgação de resultados, entre outras [31]. Para a realização da análise de dados é necessário recorrer a testes estatísticos com o objetivo de, por exemplo, relacionar variáveis entre si e perceber se são dependentes ou independentes, comparar médias e perceber se são estatisticamente diferentes.

Ao longo da análise de resultados recorreu-se, maioritariamente, aos testes de hipóteses não paramétricos, pois na maior parte dos casos em estudo a distribuição dos dados recolhidos não satisfaz o modelo normal, que é uma condição necessária para aplicar os testes paramétricos [32]. Adicionalmente, os testes não paramétricos são os mais indicados para amostras de pequena dimensão e para dados ordinais e nominais, sendo os mais indicados para os dados recolhidos [32]. Portanto, recorreu-se ao teste *Binomial* (não paramétrico) para comparar a proporção de respostas dicotómicas [32]. Aplicou-se também o teste não paramétrico, *Kruskal-Wallis*, para verificar se mais do que dois grupos independentes diferem, no caso em estudo [33], mais concretamente, para relacionar a intensidade em dias diferentes. Para testar a diferença entre duas médias de amostras independentes com uma distribuição normal usou-se o *Teste-t* de duas amostras independentes, teste paramétrico [34]. No entanto, em alguns dos dias de inquérito não se obteve uma distribuição normal. Para estes dias comparou-se as médias com o teste não paramétrico *U-de-Mann-Whitney*, por este teste ser equivalente ao *Teste-t* [33]. Aplicou-se ainda o teste da independência do *Qui-Quadrado* para relacionar a dependência entre duas variáveis categóricas [33]; no caso, estudou-se a relação entre os géneros e a capacidade de sentir a fragrância.

7.3 Modelação da Dispersão da Fragrância B₀₁₀ e A₀₀₆

Com o objetivo de modelar a dispersão do perfume ocorrida durante o primeiro dia de inquérito de cada fragrância recorreu-se ao *software MATLAB* para escrever um código que representasse as dispersões ocorridas. Inicialmente, construiu-se a geometria correspondente à área da entrada do edifício com base na planta do mesmo, ver **Figura 8 (a)** e consultar também **Figura B.3** e **Figura B.4**, com comandos específicos para a construção de geometrias [35]. No entanto, reduziu-se o número

de portas para simplificar a modelação, passando a ser consideradas apenas três entradas, como se pode constatar na **Figura 8 (b)**.

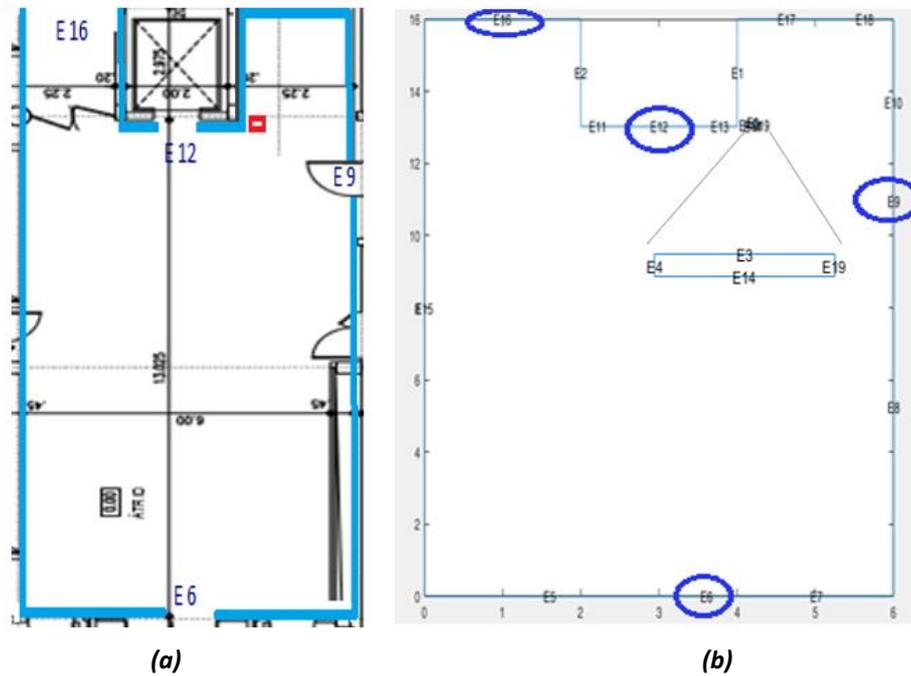


Figura 8: Descrição da geometria da entrada do edifício número 29 da Universidade de Aveiro, Complexo de Laboratórios Tecnológicos; (a)-planta do hall em que cada interrupção da linha a azul corresponde a uma entrada estudada e a vermelho está representado o difusor; (b)- geometria do hall em metros, construída em MATLAB e com a ampliação das fronteiras do difusor, E3,E4,E14,E19.

Posteriormente, definiram-se as condições de fronteira para E12, **Figura 8**, que representa a porta do elevador. Nesta acabou por se considerar que não existiu caudal de entrada ou saída, para simplificar a modelação. A fronteira E9, que representa a porta que dá acesso às escadas, a fronteira E6, que representa a porta principal do edifício, e a entrada para o corredor, E16, são representadas pela condição de fronteira generalizada de *Neumann do MATLAB*.¹

As fronteiras do difusor representadas pelas arestas E3, E19, E14 e E4 são definidas também pela condição de fronteira generalizada de *Neumann do MATLAB* que é definida por uma função decrescente, correspondente ao fluxo molar difundido.

Posteriormente, procedeu-se à definição dos coeficientes necessários para resolver a função (5) uma equação diferencial parcial que descreve as concentrações, neste caso do perfume, ao longo do tempo e do espaço e que permite a aplicação da função principal *solvepde* [35].

¹ $\vec{n} \cdot (d \nabla c) + q \cdot c = g(x, y)$

$$a \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + b \frac{\partial c}{\partial t} - d \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right] + e \cdot c = f \quad (5)$$

Sendo que para o caso em estudo a a e e atribuiu-se o valor de zero, dando origem à equação (6) que representa o caso de estudo pretendido.

$$b \frac{\partial c}{\partial t} - d \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right] = f \quad (6)$$

O coeficiente d representa um coeficiente de dispersão, em vez, de representar apenas a difusão do perfume. Determinou-se este valor com base nos resultados dos inquéritos correspondentes, o coeficiente d foi substituído por $1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, este valor é superior ao valor do coeficiente de difusividade calculado para o etanol no ar através da correlação empírica de *Fuller et al.*, $1,22 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [36], o cálculo deste valor encontra-se no **Apêndice B**. Finalmente, o coeficiente f , que representa a fonte, foi substituído pelo valor zero, uma vez que, os valores de fonte foram introduzidos nas condições fronteira do dispersor. Assim, a equação (7) descreve o sistema estudado.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = d \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right] \quad (7)$$

A variável c corresponde à concentração do perfume em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, t é referente ao tempo em segundos, x e y são ambas as coordenadas de espaço em metros.

Inseriu-se a equação (7) no algoritmo escrito com base nas diretrizes associadas à função *solvepde* [35]. Depois de inserida a equação (7) definiu-se a condição inicial que corresponde a zero $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ e ainda os intervalos de tempo para os quais a equação deve ser resolvida. Com a utilização deste código pré-estruturado evitou-se a complexa tarefa de construir a malha que, neste caso, teria de ser escrita para duas dimensões. A malha aplicada nesta modelação está representada graficamente na **Figura 9**.

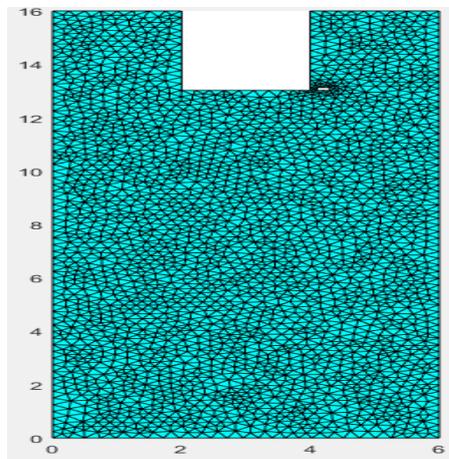


Figura 9: Malha usada para todas as simulações realizadas

8. Análise de Resultados

Neste capítulo serão abordados todos os resultados obtidos ao longo deste trabalho, e serão ainda discutidos de modo a obter respostas a questões colocadas desde o início deste projeto. Os resultados obtidos correspondem à análise quimiométrica, análise sensorial realizada através dos inquéritos e ainda à modelação realizada com o *software MATLAB*.

8.1 Quimiometria

Com esta análise pretendia-se seguir a evolução das frações mássicas do etanol, do DPM (dipropileno glicol metil éter) e da essência (conjunto de moléculas responsáveis pela identidade do perfume) para cada fragrância B₀₁₀ e A₀₀₆ durante 35 e 50 dias, respetivamente. Os resultados seguintes provêm da análise espectrofotométrica, através da qual resultam os valores de transmitância.

Com os valores de transmitância das amostras retiradas dos frascos e com as transmitâncias das calibrações (a **Figura 10** contém 3 exemplos) e com os valores das frações mássicas destas últimas foi possível através da regressão *PLS*, realizada em linguagem de programação *R*, obter as frações mássicas das amostras retiradas do frasco ao longo do tempo para as fragrâncias B₀₁₀ e A₀₀₆.

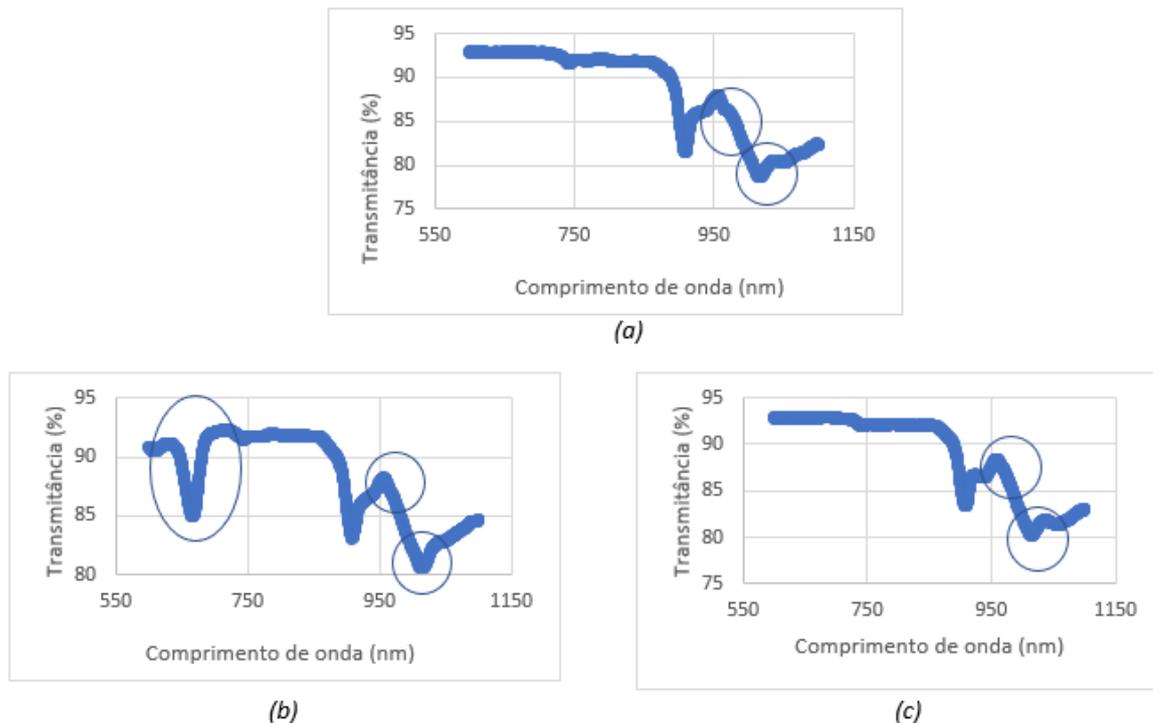


Figura 10: Representação de três espectros obtidos a partir da análise espectrofotométrica, sendo (a) a correspondente à transmitância de uma amostra constituída por apenas etanol, (b) correspondente a uma amostra constituída por etanol e “essência” na mesma quantidade e (c) relativa a uma amostra com etanol e DPM na mesma quantidade.

Pode verificar-se a partir da **Figura 10** que com a adição de “essência” ao etanol, ou seja, de (a) para (b), os gráficos de transmitância alteram-se significativamente, principalmente, para comprimentos de onda próximos de 650 nm. Já com a adição de DPM ao etanol, de (a) para (c), percebe-se ligeiras diferenças após os 950 nm. É de salientar que a mistura de etanol e “essência”, (b), é bastante diferente da mistura etanol DPM, (c). Verifica-se que as diferenças nas composições das calibrações são detetadas por espectrofotometria.

8.1.1 Fragrância B₀₁₀

Para a primeira fragrância, B₀₁₀, a análise espectrofotométrica resultou nos valores de transmitância para o intervalo de 1100-600 nm. Com o logaritmo destes valores e com as frações mássicas das 24 calibrações foi possível obter as frações mássicas das amostras através da regressão *PLS*, cujos resultados se encontram representados ao longo de 35 dias na **Figura 11**.

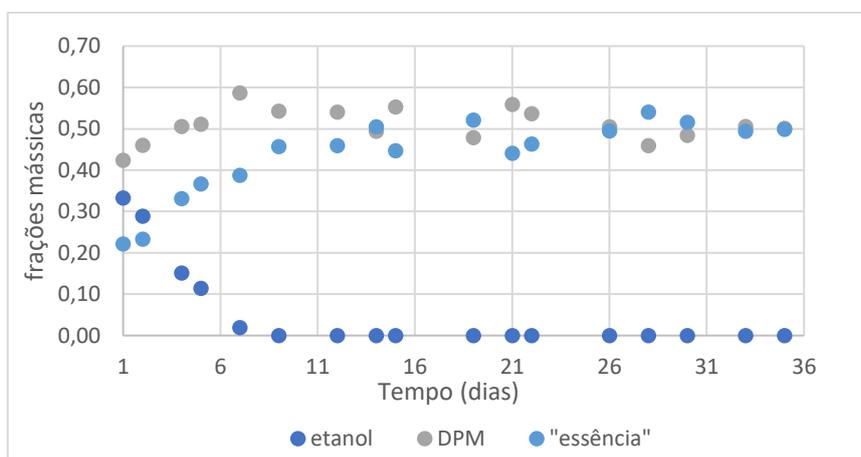


Figura 11: Evolução das frações mássicas do etanol, DPM e da “essência” ao longo do tempo para a fragrância B₀₁₀.

Pode constatar-se pela **Figura 11** que o etanol é o componente que diminui mais rapidamente ao longo dos dias, o que é coerente com os valores de pontos de ebulição, uma vez que, o ponto de ebulição do etanol, 78,3 °C [37], é mais baixo do que o ponto de ebulição do DPM, 189,6 °C [38]. Não se conhece a mistura que compõe a “essência”, mas por norma os pontos de ebulição destes compostos também são mais elevados. Após o sétimo dia, de acordo com a regressão, a mistura deixa de possuir etanol. No entanto, estes resultados podem não corresponder inteiramente à realidade, uma vez que estes têm origem na interpolação de três componentes e de entre das calibrações usadas não existiam muitas misturas com baixo teor em etanol. Consequentemente, alguns dos resultados da regressão foram extrapolados no primeiro gráfico obtido, **Figura C.1.2**, já

que a partir do nono dia registaram-se frações mássicas negativas de etanol. No entanto, procedeu-se à normalização das frações mássicas (no **Apêndice C.1** encontra-se o exemplo de cálculo para o nono dia), ou seja, anularam-se as frações mássicas do etanol a partir do nono dia, obtendo-se a **Figura 11**.

Pode verificar-se também que tanto as frações mássicas do DPM como as da “essência” aumentam com o decorrer do tempo, pois o etanol está a evaporar mais rapidamente. No entanto, a fração mássica que mais aumenta é a da “essência”, significando que esta é a que evapora menos ao longo do tempo.

Na **Tabela 3** enquadram-se as percentagens dos erros relativos entre as frações mássicas reais e as resultantes da regressão *PLS* apenas para a primeira amostra, a correspondente à mistura inicial.

Tabela 3: Frações mássicas do etanol, DPM, “essência” da fragrância B₀₁₀ para a primeira amostra retirada correspondente à composição inicial do perfume.

	DPM	etanol	“essência”
Frações Mássicas Reais	0,440	0,360	0,200
Frações Mássicas PLS	0,420	0,330	0,220
Erro Relativo (%)	3,7	7,6	10,7

O componente do perfume que possui maior percentagem de erro relativo é a “essência”; sendo esta uma mistura de inúmeras moléculas é de esperar que este seja o componente associado à maior percentagem de erro, seguido da percentagem de erro de etanol e por último vem o componente DPM com a menor percentagem de erro. Comparando estes resultados com os resultados da **Tabela C.1.1** percebe-se que o logaritmo da transmitância reduz os erros entre as frações mássicas reais e as frações obtidas pela regressão *PLS* do componente DPM e “essência”. Foram ainda determinadas as densidades, por picnometria e por regressão *PLS*, das amostras retiradas ao longo 30 dias em que o perfume esteve sujeito à dispersão contínua com o difusor a funcionar 20% de 24 horas; os resultados estão representados na **Figura 12**.

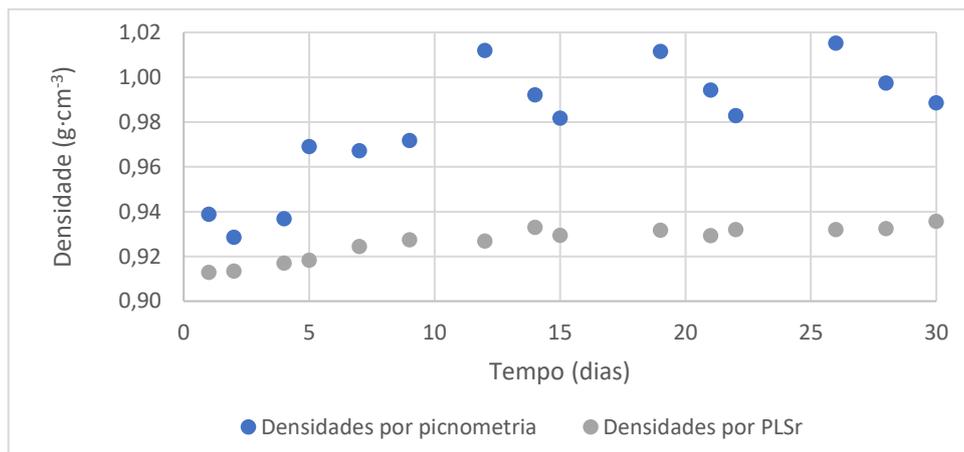


Figura 12: Densidades registadas de quinze amostras retiradas, ao longo do tempo, de um frasco de perfume B₀₁₀.

Pode observar-se que as densidades das amostras retiradas do perfume líquido (frasco) são variáveis quando se analisam as densidades obtidas por picnometria direta às quais podem estar associados erros experimentais não detetados. No entanto, de modo geral, ambas as abordagens (picnometria direta e por regressão *PLS*) descrevem a mesma tendência. Percebe-se um aumento das densidades ao longo do tempo, principalmente nos primeiros sete dias, devido à evaporação brusca do etanol. O que significa que os componentes mais voláteis estão a ser vaporizados mais rapidamente, ficando a composição do líquido presente no frasco mais concentrada em componentes com maior peso molecular como é o caso das moléculas constituintes da “essência” e do DPM. Os resultados da densidade corroboram os resultados da análise espectrofotométrica, da qual resulta que a “essência” é a que menos evapora, assim como o DPM.

8.1.2 Fragância A₀₀₆

Para a fragrância A₀₀₆ realizou-se a mesma análise espectrofotométrica, com os valores de transmitância das 24 calibrações, das amostras e ainda com os valores das frações mássicas das calibrações. Assim, através da regressão *PLS* foi possível obter as frações mássicas das amostras retiradas ao longo da dispersão contínua com o difusor a funcionar também a 20% de 24 horas, neste caso, ao longo de 50 dias, como se pode verificar na **Figura 13**.

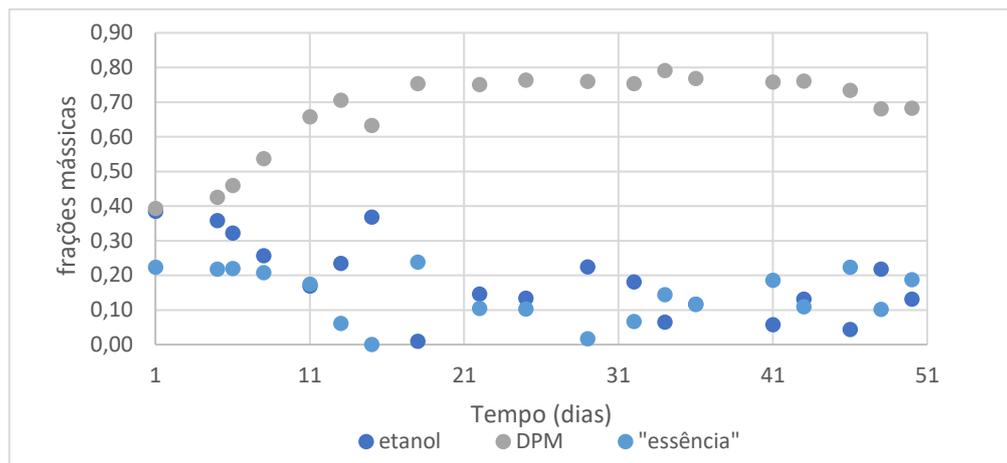


Figura 13: Evolução das frações mássicas do etanol, DPM e da “essência” ao longo do tempo para a fragrância A₀₀₆.

De acordo com os resultados obtidos, para a fragrância A₀₀₆, o componente que vaporiza mais rapidamente é o etanol, como na fragrância B₀₁₀. No entanto, em A₀₀₆, a diminuição da fração mássica do etanol é mais compensada pelo aumento da fração mássica do DPM. Enquanto que a fração mássica das moléculas que constituem a “essência” permanecem com uma fração mássica idêntica se comparadas as frações obtidas nos primeiros e últimos dias. O que poderá indicar que estas são as moléculas que vaporizam mais rapidamente depois do etanol. Neste caso, o DPM é o componente mais retido no perfume líquido.

Como durante a dispersão do perfume A₀₀₆ a fração mássica da “essência”, de forma geral, não mostra uma tendência para aumentar ao longo do tempo, como foi o caso da fração da “essência” do perfume B₀₁₀, pode assumir-se que a “essência” de A₀₀₆ possui maior volatilidade do que a “essência” do perfume B₀₁₀.

Na **Tabela 4** estão registados os erros relativos associados à primeira amostra.

Tabela 4: Frações mássicas do etanol, DPM, “essência” da fragrância A₀₀₆ para a primeira amostra retirada correspondente à composição inicial do perfume.

	DPM	etanol	“essência”
Frações Mássicas Reais	0,440	0,360	0,200
Frações Mássicas PLS	0,392	0,385	0,223
Erro (%)	10,8	6,9	11,5

Para a fragrância A₀₀₆ o componente do perfume que possui maior percentagem de erro é novamente a “essência”, seguido do DPM, sendo o componente com menor erro o etanol. Comparando estes resultados obtidos com a **Tabela C.2.1**, percebe-se que a utilização dos valores de transmitância sem logaritmo no intervalo de 1100-190 nm aumenta a percentagem de erro da “essência”, tomando esta o valor de 25%. O mesmo se pode concluir da **Tabela C.2.2**, a utilização dos valores de transmitância 1100-600 nm sem logaritmo da transmitância aumentam as percentagens de erros do DPM e “essência”.

Determinou-se também a densidade, por meio de picnometria direta e por regressão *PLS*, de vinte amostras retiradas do perfume A₀₀₆ ao longo de 50 dias. Os resultados encontram-se na **Figura 14**.

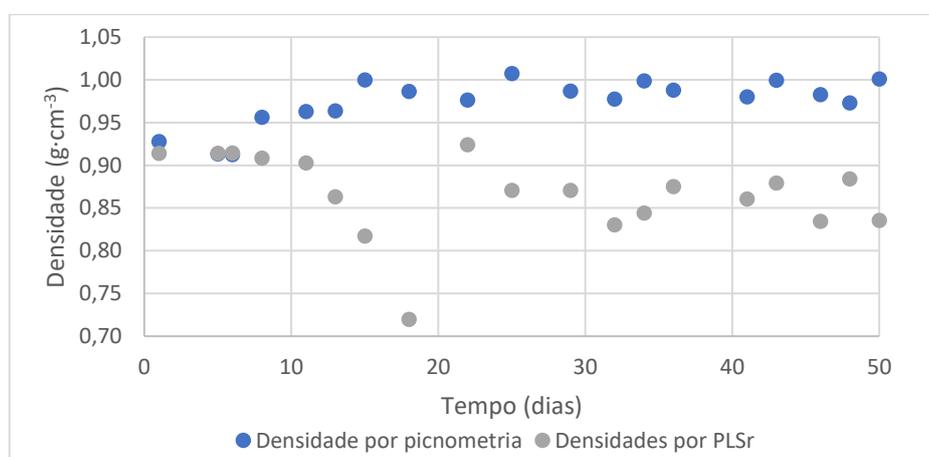


Figura 14: Densidades registadas de dezanove amostras retiradas de um frasco de perfume A₀₀₆.

Para esta fragrância as densidades das amostras retiradas ao longo do tempo aumentam, de modo geral, por picnometria direta. No entanto, as densidades obtidas por regressão *PLS* tendem a diminuir ao longo do tempo de amostragem, sendo que estas densidades parecem acompanhar a evolução das diferentes frações mássicas obtidas para a “essência”, **Figura 13**. Ou seja, quando as frações mássicas da “essência” diminuem, diminui também a densidade da mistura. O que é pertinente, uma vez que dos componentes pertencentes à “essência” são moléculas com elevada massa molecular; logo, se estas diminuem no perfume líquido, à mistura total corresponderá uma densidade menor.

Comparando a fragrância B₀₁₀ com a A₀₀₆ percebe-se que a “essência” evaporou mais rapidamente do que o DPM em A₀₀₆. Conclui-se ainda que da dispersão contínua de ambos os perfumes ao longo do tempo não resulta a diminuição nas mesmas proporções dos três componentes estudados (etanol, DPM e “essência”), podendo este facto pôr em causa a identidade do perfume. Na Seção seguinte, **8.2**, estuda-se a sensibilidade humana de modo a perceber se esta diminuição

desproporcional ao longo do tempo influencia a detecção e o reconhecimento da fragrância A₀₀₆ exposta na entrada do edifício.

8.2 Inquéritos

De acordo com a metodologia foram realizados no total seis inquéritos ao longo de três meses. Portanto, nesta seção serão analisados os resultados obtidos desses mesmos inquéritos tanto para a fragrância B₀₁₀ como para a fragrância A₀₀₆. Nesta seção serão analisadas tanto as respostas quantitativas como as respostas qualitativas, no que diz respeito à percepção do odor sentido pelos inquiridos, respostas estas que são suscetíveis à imprecisão derivada da dificuldade na comparação das sensações presentes com as memórias das sensações passadas. É ainda de salientar que as intensidades relatadas pelos inquiridos nesta seção não são resultado da equação **(1)** da qual resultam os valores de odor, *OV*; são apenas as intensidades sentidas pelos inquiridos quando lhes é pedido para classificar a intensidade do odor numa escala de 1 a 10.

8.2.1 Fragrância B₀₁₀

As respostas aos inquéritos realizados com a fragrância B₀₁₀ foram dadas com o difusor a funcionar durante oito horas contínuas num regime de dispersão de 20% de 24 horas.

Neste dia foram inquiridas 99 pessoas das quais 95 responderam que sentiam a fragrância e apenas 4 não foram capazes de a sentir. Ou seja, como se pode verificar na **Tabela D.1.1**, 96% das pessoas sentem a fragrância enquanto que apenas 4% das pessoas não a sentem. Na tentativa de confirmar este resultado por meio estatístico recorreu-se ao teste *Binomial*, um teste estatístico não paramétrico que não confirmou a proporção de 96% para o grupo de inquiridos que sentiram a fragrância, pois o resultado do teste, adicionalmente, continha a indicação que a proporção é menor a 96%, como se pode constatar na **Tabela D.1.2**. Portanto, colocou-se a hipótese de pelo menos 95% das pessoas, neste inquérito, terem sentido a fragrância e como o resultado obteve-se um valor de prova de 44,5%, este valor está inserido na **Tabela D.1.3**, como este valor é superior a 5% não se rejeita a hipótese proposta de que, pelo menos, 95% dos inquiridos sentiram a fragrância com base nesta amostra e com um nível de significância de 5%.

Com vista a interpretar os resultados relativos à intensidade do odor sentido pelos inquiridos no momento da entrevista realizou-se um gráfico cujos valores representados assumem as respostas de 95 pessoas numa escala de 1 (intensidade muito baixa correspondente a “quase não se sente”) a 10 (intensidade muito elevada correspondente a “demasiado intenso”). Tendo em consideração que o difusor funcionou 20% de 24 horas, as intensidades sentidas são diversas, o que pode ser

justificado pelas condições do meio ambiente e ainda pela diferente capacidade de detecção de odor que cada inquirido possui, influenciando de modo direto a avaliação das intensidades sentidas. As intensidades relatadas estão representadas na **Figura 15**.

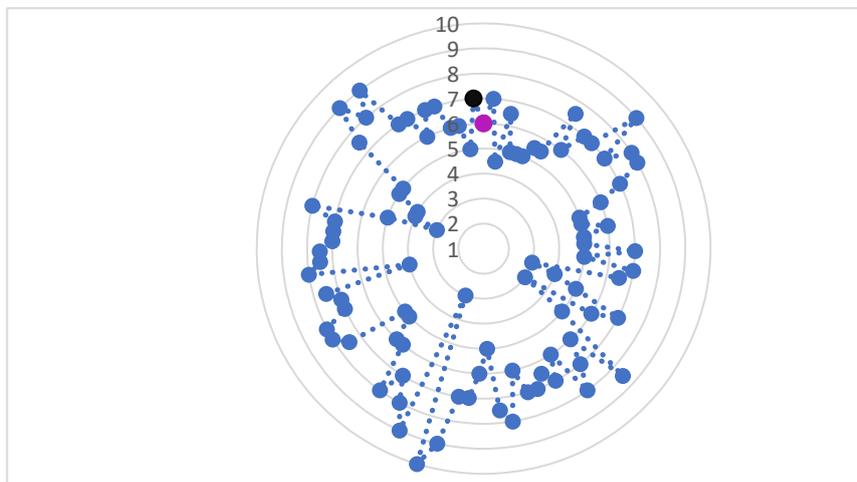


Figura 15: Intensidade relatada durante as oito horas do primeiro inquérito com a fragrância B₀₁₀

Na **Figura 15** destaca-se a lilás o primeiro inquérito realizado do dia às 9:15h e marcado a preto está o correspondente ao nonagésimo quinto inquérito realizado às 17:25h. A intensidade sentida mais baixa foi de 3 e a mais elevada foi a máxima possível, 10.

As intensidades registadas foram sujeitas a análise estatística com vista a estudar a evolução das mesmas ao longo do dia de inquéritos. Antes da realização do teste estatístico apropriado, procedeu-se à análise descritiva dos dados para apurar se estes são simétricos. Tendo em consideração que os dados foram divididos em dois grupos distintos, sendo o primeiro definido pelas intensidades sentidas pelos primeiros 47 inquiridos e o segundo grupo constituído pelas intensidades relatadas pelos 48 inquiridos seguintes. Uma vez que os coeficientes de assimetria de ambos os grupos são inferiores ao valor 2, como se pode confirmar na **Tabela D.1.4**, confirma-se a simetria dos dois grupos. Adicionalmente, os dois grupos são constituídos por mais de 30 elementos cada; portanto, é possível aplicar o *Teste-t* para duas amostras independentes. O resultado deste teste é o valor de prova de 13,7%, que por ser superior a 5% não se rejeita a hipótese nula que corresponde a afirmar que a intensidade média sentida pelo primeiro grupo de inquiridos é igual à intensidade média sentida pelo segundo grupo. Portanto, não há evidência estatística suficiente para afirmar que as intensidades sentidas pelo primeiro grupo são diferentes da intensidade sentida pelo segundo grupo com base nesta amostra e para um nível de confiança de 95%. O que significa que ao longo das oito horas não se reflete nas respostas dos inquiridos nenhuma tendência bem definida. Poder-se-ia esperar uma maior intensidade sentida no segundo grupo de inquiridos,

uma vez que o difusor funciona de forma contínua, esperando-se um aumento da concentração do perfume no *hall* do edifício; no entanto, os resultados não o refletem devido ao movimento de massas de ar provocadas pela dinâmica de aberturas das portas, pelo movimento de pessoas e ainda pelo funcionamento das *hottes*.

No cômputo geral, a média de intensidades sentida nas oito horas revelou-se de 6,43 sendo este valor superior a 5 (referência de intensidade ideal para o espaço em causa). Pode concluir-se que, na generalidade, os inquiridos têm a percepção de que a intensidade do perfume na entrada do edifício está elevada. Por este motivo, nos inquéritos seguintes, com a fragrância A₀₀₆, a quantidade de perfume que foi dispersada foi menor e a percentagem de funcionamento do dispersor passou de 20% para 10% de 24 horas.

É de salientar que os resultados anteriormente constatados têm por base a entrevista ministrada a 99 pessoas diferentes, das quais 85 são mulheres, 14 são homens e a média de idade é de 28 anos.

8.2.2 Fragrância A₀₀₆

Com a fragrância A₀₀₆ realizaram-se cinco inquéritos distribuídos ao longo de 74 dias, com intervalos distintos entre eles, sendo que no primeiro inquérito dispersou-se a composição inicial da fragrância e no último dispersou-se a composição final da fragrância, ou seja, dispersou-se a última porção do líquido perfumado existente no frasco. Com o objetivo de perceber a tendência da percepção humana em relação à fragrância ao longo do tempo. Dos inquéritos realizados reuniu-se parte da informação obtida e construiu-se a **Tabela 5**.

Tabela 5: Parte dos dados recolhidos durante os cinco inquéritos realizados com a fragrância A₀₀₆.

Dia de Inquéritos	1º		2º		3º		4º		5º	
Nº de pessoas que sentem a fragrância / Percentagem	69 / 86%		56 / 68%		49 / 60%		44 / 59%		53 / 73%	
Nº de pessoas que não sentem a fragrância / Percentagem	11 / 14%		26 / 32%		32 / 40%		30 / 41%		20 / 27%	
Temperaturas Registadas [mínima; máxima] (°C)	[---; 18,2]		[15,0; 20,0]		[12,0; 14,0]		[18,0; 18,7]		[15,7; 18,0]	
Nº total de pessoas inquiridas	80		82		81		74		73	
Média de Idades	30		29		28		26		27	
Género	F	M	F	M	F	M	F	M	F	M
	63	17	57	25	55	26	53	21	54	19

Dos dados recolhidos pode destacar-se a não linearidade ao longo do tempo das percentagens de inquiridos que sentem a fragrância. Portanto, a maior percentagem é conseguida no primeiro dia (86%) e vai diminuindo nos seguintes dias de inquéritos até ao quarto dia; no entanto, no último dia a percentagem de pessoas que sentem a fragrância contraria a tendência anterior e aumenta, ocupando a segunda posição (73%), se os dias de inquéritos fossem ordenados consoante a percentagem de indivíduos que sentem a fragrância. Com a informação correspondente aos primeiros quatro dias de inquéritos poder-se-ia afirmar que a variação dos componentes do perfume ao longo deste período de tempo (74 dias) é percebida pela população. Mais concretamente, as alterações das frações mássicas do perfume líquido ao longo de (74 dias) dificultam a deteção do perfume quando este é dispersado no meio ambiente. É de referir que a diminuição não se pode justificar pelo facto de os inquiridos estarem saturados pelo odor imposto, uma vez que a fragrância era colocada no *hall* apenas durante o tempo em que decorriam os inquéritos, sendo que, nos dias entre inquéritos a fragrância era dispersada nas instalações da *i-sensis perfume design*. No entanto, o aumento da percentagem de inquiridos que sentem a fragrância no último dia contraria a conclusão anterior. Portanto, conclui-se que a variação das percentagens ao longo do tempo não reflete na sua globalidade uma tendência bem definida da percepção olfativa humana, afetada pela variação das frações dos componentes do perfume, mas pelas variações das condições do ambiente da entrada do edifício. Estas parecem ser as justificações mais plausíveis, uma vez que os indivíduos selecionados para responder aos inquéritos eram maioritariamente os mesmos entre inquéritos e a maior diferença entre a média de idades é de 4 anos (**Tabela 5**). E as temperaturas registadas não são adjuvantes das diferenças de percentagem registadas, **Tabela 5**.

Posteriormente ao estudo da percepção ao longo do tempo analisou-se a percepção diária de modo individual. Com esta intenção, recorreu-se ao teste *Binomial* para determinar se se verifica a hipótese da diferença entre a percentagem de pessoas que sentem a fragrância ser estatisticamente igual à percentagem que não a sente. Conclui-se que esta hipótese é rejeitada no primeiro, segundo e quinto dia de inquéritos, pois o valor de prova é 0% para os três dias e, portanto, inferior a 5%, consultar **Tabela D.2.1**. Este é o resultado desejado, uma vez que se pretende que a população que sente a fragrância seja significativamente superior à população que não a sente. No entanto, no terceiro e quarto dia de inquéritos não se pode rejeitar a hipótese anteriormente apresentada, já que os valores de prova são 7,5% e 13,0%, respetivamente (**Tabela D.2.1**). Deste modo, para esta amostra e nestes dois dias conclui-se que o número de pessoas que

sente a fragrância não é estatisticamente diferente do número de pessoas que não a sentem com base nesta população e para um nível de significância de 5%. Não seria de esperar que a população que não sente a fragrância fosse próxima da população que a sente; no entanto, existem fenómenos de transferência de massa, já relatados, que dificultam a percepção da fragrância.

O desejável para o caso de um bom funcionamento da técnica de *marketing* olfativo seria a esmagadora maioria dos inquiridos, 95%, sentirem a fragrância aquando da sua passagem pelo *hall* do edifício; no entanto, este fenómeno não ocorre. A maior percentagem verificada estatisticamente pelo teste *Binomial* com o valor de prova de 55,4% (**Tabela D.2.2**) corresponde ao primeiro dia de inquéritos e atinge o valor de 86%, como já ferido anteriormente. Mais uma vez, estes resultados advêm das variações das condições do meio.

Pretendeu-se com os inquéritos estudar a performance do perfume A₀₀₆. Mais concretamente, pretendeu-se analisar o impacto do odor sentido pelos inquiridos, isto é, a capacidade do odor ser sentido (no local do inquérito) a uma distância pequena do difusor (4,5 m) e pouco tempo depois de abandonar o dispersor (tempo necessário para o perfume atingir a distância de 4,5 m). Para o efeito, foi colocada no inquérito uma pergunta quantitativa, pedindo ao inquirido que classificasse a intensidade sentida no momento numa escala de 1 (intensidade muito baixa, correspondente a “quase não se sente”) a 10 (intensidade muito elevada, correspondente a “demasiado intenso”). Com base nas respostas dadas constatou-se que em todos os dias de inquéritos as intensidades relatadas são diversas como se pode constatar na **Figura 16**.

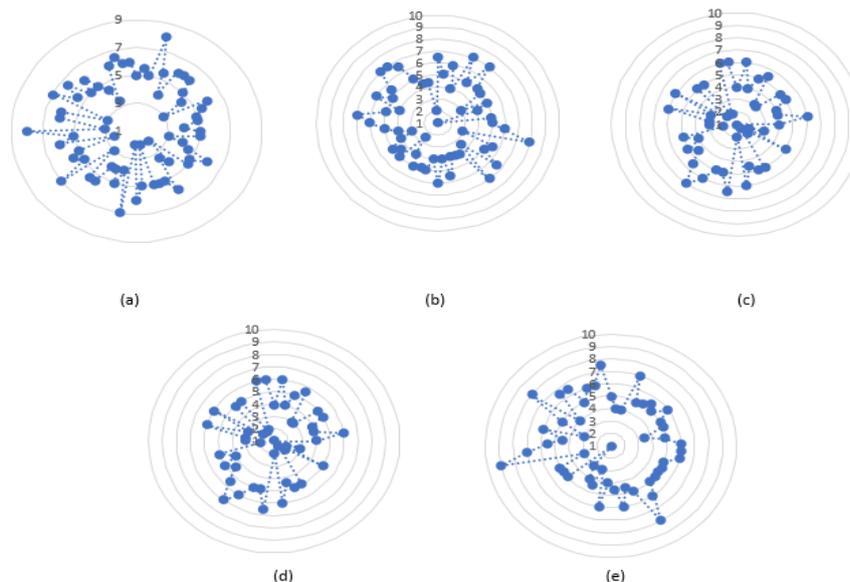


Figura 16: Intensidade relatada durante o tempo de cada um dos cinco inquéritos realizados com a fragrância A₀₀₆, o gráfico (a) corresponde ao primeiro dia de inquéritos e o gráfico (e) corresponde ao quinto inquérito.

A diversidade verificada na **Figura 16** deve-se à variação sistemática das condições do meio ambiente, mas também à variação da sensibilidade dos inquiridos, pois pessoas diferentes têm percepções de intensidade diferentes, ainda que as condições sejam as mesmas. Por este motivo se faz a determinação do limiar de detecção de um odor com base na resposta fisiológica de 50% do painel [6].

Avaliando os valores de intensidade mínimos e máximos relatados conclui-se que a variação de parte destes não segue uma tendência bem definida. De modo mais específico, os valores mínimos relatados são [2; 1; 1; 1; 1] e os máximos são [8; 8; 7; 8; 9], a ordem dos valores corresponde à ordem de realização de inquéritos. Portanto, em relação aos valores mínimos pode afirmar-se que após a dispersão do perfume durante 19 dias (a partir do 2º dia de inquéritos) as pessoas inquiridas sentem o perfume de modo menos intenso. O que poderia indicar que a variação da composição do perfume ao longo destes 19 dias é percebida pelo olfato humano. No entanto, este resultado é contrariado pelos valores máximos registados. Pois, entre o 3º dia de inquéritos e último os valores máximos registados refletem variações oscilantes, contrariando a tendência dos valores mínimos cuja intensidade diminuiu no 2º dia de inquéritos e assumiu estabilidade até ao último dia.

Pode dar-se o caso dos valores mínimos e máximos não serem estatisticamente significativos dada a baixa frequência com que são relatados em relação aos outros valores de intensidade. Por este motivo, estudou-se as intensidades de uma forma mais relevante. Foram estudadas as médias de intensidades sentidas durante a manhã (entre as 9:15h até 12:30h ou 13:00h), as médias relativas à parte da tarde (entre 12:30h ou 13:00h até 16:00h ou 17:00h) e ainda as médias de intensidade compreendidas num dia inteiro de inquéritos. Os resultados estão apresentados nos histogramas da **Figura 17**.

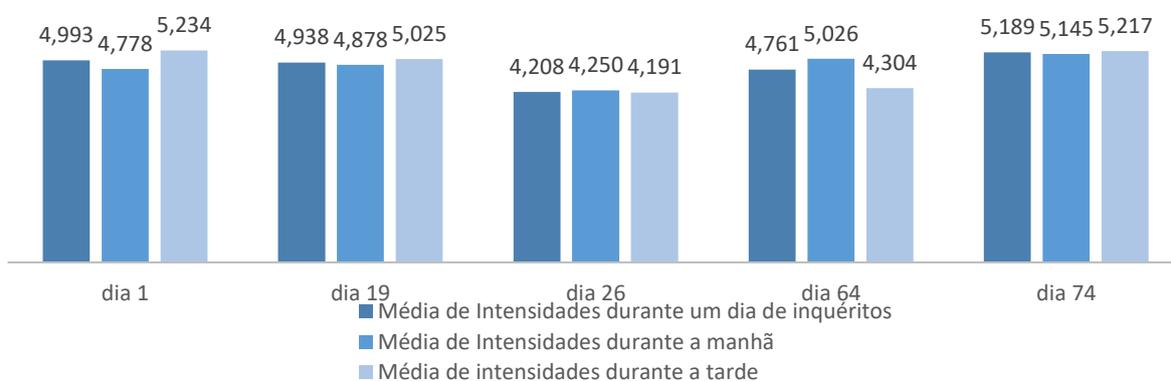


Figura 17: Intensidade média sentida em cada dia de inquérito, durante a manhã de cada inquérito e durante a tarde de cada inquérito para um total de cinco inquéritos com a fragrância A006 (ao longo de um período de 74 dias).

Primeiramente, comparou-se a média de intensidades diárias com o objetivo de conferir o significado relativo destas intensidades. Para o efeito, foi aplicado o teste estatístico *Kruskal-Wallis* (não paramétrico) sugerindo a hipótese que a intensidade sentida é independente dos dias em que se realizaram os inquéritos. Como resultado obtivera-se coeficientes de assimetria inferiores a 2 (**Tabela D.2.3**) e um valor de prova de 5,8%, sendo este superior a 5% não se rejeita a hipótese proposta. Logo, conclui-se que diferença entre as médias das intensidades sentidas em dias diferentes não é estatisticamente significativa, apesar das médias das ordenações variarem de 107,4 até 149,8 (**Tabela D.2.4**), este é o resultado para a população inquirida e para 95% de confiança. Assim, é afastada a possibilidade de prosseguir com a comparação das intensidades médias sentidas entre os diferentes dias, evitando o erro de se concluir que durante os três primeiros dias de inquéritos se presenciou uma diminuição de intensidade média, o que contrasta com o decorrido no quarto e quinto dia de inquéritos.

Compararam-se também as intensidades sentidas nas manhãs de cada inquérito (entre as 9:15h até 12:30h ou 13:00h) com as intensidades sentidas na parte da tarde (entre 12:30h ou 13:00h até 16:00h ou 17:00h), de modo a perceber se estas são estatisticamente diferentes. Para cumprir este propósito foi aplicado o *Teste-t* para duas amostras independentes, mas, primeiramente, verificou-se se os dados cumpriam os requisitos necessários para a aplicação deste teste: no caso, os dados têm de ser simétricos e passar no teste de normalidade de *Shapiro-Wilk*. O que se verificou, uma vez que todos os coeficientes de simetria resultaram num valor inferior a 2 para ambos os grupos (manhã e tarde) e para todos os dias, (consultar desde a **Tabela D.2.5** até à **Tabela D.2.9**). E apesar de nem todos os grupos terem uma distribuição normal, ou seja, no teste de *Shapiro-Wilk* o valor de prova ter sido inferior a 5%, os grupos complementares a estes possuíam menos de 30 elementos e atingiam a normalidade, **Tabela D.2.10**. Portanto, foi possível aplicar o *Teste-t* para duas amostras independentes com a hipótese de que a intensidade média sentida durante a manhã é igual à intensidade média sentida durante a tarde de cada dia de inquéritos. Como para todos os dias o valor de prova foi superior a 5%, verificar em **Tabela D.2.11**, não se rejeita a hipótese colocada e conclui-se que não há evidência estatística suficiente para afirmar que as intensidades sentidas durante a manhã são diferentes das intensidades sentidas durante a tarde para esta população e para um nível de confiança de 95%.

Com as duas análises estatísticas anteriores, pode concluir-se que os inquiridos desta população não são capazes de detetar as diferenças no perfume ao longo dos 5 dias de inquéritos realizados num período de 74 dias. Estas diferenças foram constatadas por análise quimiométrica, pois no final de cada dia de inquéritos retirou-se uma amostra do frasco de perfume usado como fonte da

aromatização da área comercial simulada e analisou-se esta amostra por espectrofotometria. O procedimento foi igual ao explicitado na subsecção 8.1. As frações mássicas resultantes de todas as amostras retiradas ao longo dos 74 dias estão registadas na **Tabela 6**.

Tabela 6: Dados resultantes da análise quimiométrica, frações mássicas do etanol, DPM e "essência", para os cinco inquéritos com a fragrância A₀₀₆.

Fração Mássica	Antes 1º Dia Inquérito	Após 1º Dia Inquérito	Após 2º Dia Inquérito	Após 3º Dia Inquérito	Após 4º Dia Inquérito	Após 5º Dia Inquérito
Etanol	0,385	0,358	0,265	0,0291	0,000	0,208
DPM	0,392	0,424	0,733	0,760	0,798	0,790
"Essência"	0,223	0,218	0,00247	0,211	0,202	0,00296

Por análise quimiométrica, de forma global, percebe-se a diminuição da fração mássica do etanol ao longo dos dias de inquéritos. Esta diminuição implica uma conseqüente diminuição da concentração que, por sua vez, poderia conduzir a uma eventual diminuição na percepção da intensidade. No entanto, segundo a literatura sabe-se que a intensidade que em Engenharia do Perfume se traduz para o valor de odor, *OV*, não depende apenas da concentração de um componente, mas também do seu limiar de deteção, *ODT*, conforme a equação (1) indica. Adicionalmente, sabe-se pela literatura que o valor de *ODT* do etanol é elevado em relação a outras substâncias organolépticas [23]. Por este motivo, muito provavelmente, o valor de odor do etanol, OV_{etanol} , não é tão elevado como o *OV* de outro componente pertencente ao perfume A₀₀₆. O que, de acordo com a equação (2), pode significar que o OV_{etanol} não é o que representa o OV_{mix} e, portanto, a sua variação não é detetada ao longo dos dias pelos inquiridos na forma de intensidade, ou seja, de modo quantitativo. Aliás, nenhuma das variações nas frações mássicas dos três componentes estudados é detetada pelos inquiridos de modo quantitativo, uma vez que a média das intensidades ao longo dos 74 dias não é significativamente diferente.

No entanto, esta avaliação que visa o estudo da capacidade de deteção pelo sentido do olfato perante a variação da composição de um perfume ao longo do tempo também foi estudada de modo qualitativo através da introdução no inquérito da pergunta, "Consegue identificar se esta fragrância já esteve exposta no *hall* anteriormente?", **Figura B.5**. Portanto, após os dois primeiros

inquéritos, sendo que o primeiro se realizou com a fragrância B₀₁₀ e o segundo com a fragrância A₀₀₆, perguntou-se aos inquiridos se estes conseguiam associar a fragrância exposta a alguma das anteriores. Sabendo que, com a exceção do primeiro inquérito, todos os outros se realizaram com a fragrância A₀₀₆, o que se pretende saber é se os inquiridos são capazes, em primeiro lugar, de diferenciar a fragrância B₀₁₀ da fragrância A₀₀₆, mas, principalmente, se são capazes de identificar a fragrância A₀₀₆ ao longo do tempo, ou seja, se a variação da composição desta interfere com o reconhecimento da fragrância. Para esta pergunta as respostas obtidas foram muito diversificadas, as quais foram agrupadas e encontram-se na **Tabela 7**. É de salientar que em todos os inquéritos se assegurou qual a fragrância que os inquiridos usavam como referência, uma vez que as respostas tinham obrigatoriamente de ser dadas em relação a inquéritos anteriores. Mas, dado que nem todas as pessoas participavam em todos os inquéritos, e ainda que o primeiro inquérito foi realizado com um perfume diferente dos restantes, foi tido sempre em consideração qual o perfume de referência.

Tabela 7: Dados resultantes apenas da pergunta "Consegue identificar se esta fragrância já esteve exposta no hall anteriormente?" para cada um dos últimos quatro inquéritos.

	Dias de Inquéritos	3º	4º	5º	6º
	Fragrância	A ₀₀₆	A ₀₀₆	A ₀₀₆	A ₀₀₆
certo	"A ₀₀₆ Repetida": Número de pessoas que acham que é a fragrância A ₀₀₆	9	10	12	4
	"Parecida com A ₀₀₆ ": Número de pessoas que acham que é parecido com a fragrância A ₀₀₆	5	2	4	16
	TOTAL de Respostas Certas	14	12	16	20
	Percentagem de Respostas certas	25,0%	24,5%	36,4%	37,7%
certo	"Diferente de B ₀₁₀ ": Número de pessoas que apenas consegue distinguir A₀₀₆ de B₀₁₀	6	8	3	0
certo (pouco relevante)	Percentagem de pessoas que distingue A₀₀₆ de B₀₁₀	10,7%	16,3%	6,8%	0%
errado	"Diferente de A ₀₀₆ ": Número de pessoas que acham que é diferente da fragrância A ₀₀₆	8	7	5	0
errado	"nova": Número de pessoas que acham que a fragrância nunca foi dispersa anteriormente	2	1	4	18
	TOTAL de Respostas Erradas	10	8	9	18
	Percentagem de Respostas Erradas	17,8%	16,3%	20,4%	34,0%
	Número de pessoas que não reconhece a fragrância (não dão resposta)	18	17	16	15
	Percentagem de pessoas que não reconhece a fragrância (não dão resposta)	32,1%	34,7%	36,4%	28,3%
	Soma das percentagens de pessoas que erram e das pessoas que não reconhecem a fragrância	50,0%	51,0%	56,8%	62,3%
	Número de pessoas que foram inquiridas pela primeira vez	8	4	0	0
	Percentagem de pessoas entrevistadas pela primeira vez	14,3%	8,2%	0%	0%
	Número total de pessoas que sentem a fragrância	56	49	44	53

De todas as pessoas inquiridas nenhuma delas respondeu que a fragrância sentida era a fragrância B₀₁₀ quando a fragrância exposta era a A₀₀₆. Adicionalmente, parte dos inquiridos perante a pergunta em causa (se reconheciam a fragrância como sendo a A₀₀₆) eram apenas capazes de afirmar que a fragrância que estavam a sentir (A₀₀₆) era diferente de B₀₁₀. Portanto, conclui-se com segurança que esta população consegue distinguir a fragrância B₀₁₀ da fragrância A₀₀₆.

Com os dados da **Tabela 7** comparou-se o número de pessoas que reconheceu a fragrância A₀₀₆ (pessoas que acertaram) com o número de pessoas que não a reconheceu (pessoas que erraram) para cada um dos dias. Esta comparação realizou-se com a aplicação do teste *Binomial* com a seguinte hipótese: os elementos que acertaram estão na mesma proporção que os elementos que não acertaram. O valor de prova obtido foi superior a 5% para todos os dias; portanto, não se pode rejeitar a hipótese colocada. Logo, para esta população e com um nível de confiança de 95%, conclui-se de modo estatístico que a diferença entre o número de pessoas que reconhece a fragrância A₀₀₆ não é estatisticamente significativa em relação ao número de pessoas que não a reconhece para todos os dias analisados. Sendo este o caso, não se pode afirmar que o número de pessoas que acerta é superior ao número de pessoas que erra, como indicam os valores tabelados; sendo este o caso, não se pode afirmar que as pessoas reconhecem ou deixam de reconhecer a fragrância ao longo do tempo de modo qualitativo.

Para a fragrância A₀₀₆ aplicou-se ainda outro teste estatístico com a intenção de perceber se o género da pessoa inquirida teve influência na resposta à pergunta que tem como objetivo saber se o inquirido sente ou não a fragrância exposta no *hall*. Para este estudo usou-se o teste da independência do *Qui-quadrado* (χ^2), considerando a hipótese seguinte: o género da pessoa é independente da capacidade de sentir a fragrância. Os resultados deste teste devem cumprir dois requisitos, sendo que o primeiro impõe a não existência de mais de 20% das células com frequência esperada (FE) inferior a 5 [33]. As células são os grupos de informações presentes nas tabelas resultantes deste teste. Neste estudo existem quatro células para cada dia; para simplificar, cada célula presente desde a **Tabela D.2.12** até à **Tabela D.2.16** possuiu uma cor diferente. O outro requisito estabelece que nenhuma das células pode possuir frequência inferior a 1 [33].

Para o primeiro dia os resultados não cumprem o primeiro requisito, possuindo uma célula com FE inferior a 5 (2,3), e como em cada dia existem apenas quatro células resulta que cada célula represente 25% ultrapassando o valor imposto de 20%, consultar **Tabela D.2.12**. Portanto, conclui-se para o primeiro dia de inquiridos com a fragrância A₀₀₆ que a amostra é demasiado pequena para a realização deste teste estatístico. Contudo, nos restantes dias todos os resultados cumprem os

requisitos determinados para este teste, sendo possível tirar as devidas ilações. Os resultados obtidos para todos os dias de inquéritos encontram-se na **Tabela 8**.

Tabela 8: Valores calculados para o teste de hipótese da Independência do Qui-quadrado.

Inquéritos	1º	2º	3º	4º	5º
Cumprem as condições	X	✓	✓	✓	✓
Valor de prova	---	97,0%	53,6%	79,8%	47,1%
Resíduos inferiores a $ 2 $	✓	✓	✓	✓	✓

Como se pode constatar, consultando a **Tabela 8**, todos os dias de inquéritos que cumprem as condições necessárias possuem valores de prova superiores a 5%, o que significa que não se rejeita a hipótese colocada, concluindo-se que não há evidências estatísticas suficientes para afirmar que, na população dada, o género das pessoas inquiridas influencia a capacidade de sentirem a fragrância exposta na área comercial simulada, para uma confiança de 95%. Um dos resultados do teste da independência do *Qui-quadrado* são os resíduos, apresentados **Tabela D.2.13**. Por exemplo, pode verificar-se, que no segundo dia de inquéritos a percentagem de mulheres que sente a fragrância (68,4%) é maior do que a percentagem de homens (68,0%), o que poderia levar a concluir que há uma dependência entre o género feminino e a capacidade de sentir a fragrância. No entanto, sendo os resíduos ajustados inferiores ao módulo de 2, conclui-se que esta diferença de percentagens entre o género feminino e masculino não é estatisticamente significativa.

8.2.3 Fragrância B₀₁₀ e A₀₀₆

Nesta subsecção pretende-se comparar os resultados de parte das perguntas realizadas durante os dois primeiros inquéritos; portanto, comparar as respostas do primeiro inquérito realizado com a fragrância B₀₁₀ com as respostas do segundo inquérito realizado com a fragrância A₀₀₆.

Em ambos os inquéritos perguntou-se aos inquiridos se sentiam alguma diferença no meio ambiente, sem denunciar de imediato que se estava a perguntar se sentiam a fragrância. Um determinado número de pessoas respondeu de imediato que sentiam um “cheirinho”, um “perfume”, um “odor”, entre outras respostas. A estas respostas corresponde o título de “respostas espontâneas”, pois identificam os inquiridos que detetaram a presença de um perfume no

ambiente sem que fosse necessário o entrevistador admiti-lo. No entanto, parte dos inquiridos não conseguiu perceber de imediato a intenção da pergunta, apontado para outras diferenças no espaço. A estes indicou-se que naquele momento um perfume estava a ser disperso e perguntou-se se conseguiam sentir, aos que responderam afirmativamente atribuiu-se a designação de “respostas forçadas”. Sumariando, em ambas as respostas os inquiridos sentem o perfume. A diferença consiste na informação revelada ao inquirido: parte não foi informada da presença do perfume pois deu de imediato a resposta pretendida, enquanto, que à outra foi necessário revelar a presença do perfume no meio. O que se pretende com esta distinção é perceber se os indivíduos percebem que estão num meio perfumado de forma independente ou se têm de ser alertados da sua presença para a sentirem. Como estão em causa duas taxas de funcionamento distintas (10% e 20%) também se pretende saber qual é a que conduz ao melhor resultado, otimizando a aromatização da área comercial simulada. Os resultados desta distinção estão na **Tabela 9**.

Tabela 9: Resultados obtidos à pergunta, "Sentiu algo diferente quando entrou no edifício?", durante o primeiro dia de inquéritos de cada fragrância.

	“Respostas Espontâneas”	“Respostas Forçadas”	Total de Respostas Afirmativas
1º Dia de Inquéritos (Fragrância B ₀₁₀ a 20%)	67	28	95
Percentagem	70,5 %	29,5 %	100 %
2º Dia de Inquéritos (Fragrância A ₀₀₆ a 10%)	25	26	51
Percentagem	49,0 %	51,0 %	100 %

Tendo em consideração que o primeiro inquérito foi realizado com o dispersor a funcionar 20% de 24 horas e que o segundo inquérito se realizou com o dispersor a 10%, aceita-se que no primeiro inquérito se tenha registado uma maior percentagem de “respostas espontâneas”. Destaca-se que a percentagem das “respostas forçadas” no primeiro inquérito atingiu o valor de 29,5% o que é um valor significativo para as respostas que não são tão desejáveis como as “respostas espontâneas”, pois o pretendido é que os indivíduos se apercebam da existência de um perfume no meio de forma independente, para uma boa aplicação do *marketing* olfativo. O facto desta percentagem ser considerável pode dever-se ao caso do inquirido pensar que a resposta “perfume” ou “odor” à pergunta colocada seja improvável ou pode ocorrer que no momento da entrevista as condições

do local promovam a diminuição da intensidade, dificultando a detecção espontânea da presença de algo diferente no meio, neste caso, a presença do perfume.

Adicionalmente, durante o primeiro inquérito vários inquiridos indicaram que a intensidade estava acima do desejado, perturbando o meio ambiente. Este relato frequente comprovou-se nos resultados da intensidade, dado que a intensidade média deste dia ultrapassou o valor 5, que foi o valor dado como sendo a intensidade ideal do odor para o local. Por este motivo, a otimização da taxa de funcionamento do difusor não passou pelo seu aumento, na tentativa de diminuir a percentagem de “respostas forçadas”, mas pela diminuição da taxa de funcionamento. Diminuiu-se para metade esta taxa no segundo inquérito já com a fragrância A₀₀₆ e como consequência registou-se uma diminuição drástica na percentagem de “respostas espontâneas”, tornando-se esta inferior à percentagem das “respostas forçadas”. No entanto, as intensidades de odor médias registadas demonstram que a intensidade está muito próxima da ideal, já que nos cinco dias de inquéritos com a fragrância A₀₀₆ a intensidade média registada é muito próxima a 5 (4,99; 4,94; 4,21; 4,76; 5,19), por ordem de inquéritos. Ou seja, existem dois resultados divergentes: o número reduzido de “respostas espontâneas” que indica que a taxa de 10% é insuficiente e, contrariando esta conclusão, vem a intensidade de odor média próxima do valor ideal, que reflete que a taxa de 10% é a ótima. Pôs-se em causa que as variações do meio ambiente possam ter influenciado as respostas do seguinte modo: a intensidade atribuída pelos inquiridos que responderam na circunstância de “resposta espontânea” ser mais elevada do que a ideal e, pelo contrário, a intensidade relatada por aqueles que responderam “forçadamente” ser abaixo da intensidade ideal, gerando uma intensidade média diária ideal. Por este motivo, estudou-se a intensidade média para as “respostas espontâneas” e para as “respostas forçadas” para ambos os dias e os resultados encontram-se na **Tabela 10**.

Tabela 10: Intensidades médias sentidas para as "Respostas Espontâneas" e para as "Respostas Forçadas" correspondentes aos primeiros inquéritos de cada fragrância.

	1º Dia de Inquéritos (Fragrância B₀₁₀ a 20%)	2º Dia de Inquéritos (Fragrância A₀₀₆ a 10%)
Intensidade Média das "Respostas Espontâneas"	6,69	5,19
Intensidade Média das "Resposta Forçada"	5,04	4,78

Antes de comparar as médias sentidas realizou-se um teste de comparação de médias, a fim de perceber se é possível confiar nas diferenças constatadas entre as intensidades médias da “resposta espontânea” e da “resposta forçada”. O teste estatístico realizado foi o *Teste-t* para duas amostras independentes com a hipótese: a intensidade média sentida pelas “respostas espontâneas” é igual à intensidade média sentida pelas “respostas forçadas”. Para o primeiro dia de inquéritos o valor de prova foi de 0,7% (**Tabela D.3.2**) como é menor do que 5% rejeita-se a igualdade entre grupos. Todavia, o valor de prova para o segundo dia de inquéritos com o teste *U de Mann-Whitney* foi de 33,9% (**Tabela D.3.3**), sendo superior a 5% não se rejeitou a hipótese colocada, portanto, ao contrário do que se pode concluir para o primeiro dia de inquéritos, no segundo dia não há evidências estatísticas suficientes para afirmar que a média das intensidades sentidas é diferente para um nível de confiança de 95%.

Como no segundo dia as intensidades médias não são estatisticamente diferentes não se pode afirmar que a média de intensidade diária resulta de uma compensação mútua entre “respostas espontâneas” e “forçadas”; portanto, tem de se excluir a variação das condições do meio para justificar a discordância entre intensidade ideal e baixa percentagem de “respostas espontâneas”. Pode, ainda, pôr-se em causa a atribuição das classificações da intensidade por parte dos indivíduos que dão uma “resposta forçada”, uma vez que, sendo esta a circunstância, a intensidade relatada deveria ter sido inferior à intensidade considerada ideal, 5. No segundo dia de inquéritos com o dispersor a 10% de 24 horas a intensidade média diária é próxima do ideal, mas é necessário, novamente, ter em consideração que esta intensidade pode advir de uma má avaliação por parte dos inquiridos que respondem na circunstância “forçada”. O aconselhado seria que para uma aromatização de um espaço semelhante à área da entrada do edifício que corresponde a 89,15 m² de superfície e 2,75 m de altura, **Figura B.3** no **Apêndice B**, a taxa de funcionamento do dispersor fosse superior a 10% para garantir mais “respostas espontâneas” do que “respostas forçadas”, mas inferior a 20% de 24 horas para que a intensidade do odor não ultrapasse a intensidade ideal, tornando-se desagradável para os indivíduos.

Em relação à questão “Se tivesse de descrever a fragrância numa ou duas palavras...” esta foi colocada também no primeiro inquérito de cada fragrância, **Figura B.5**. A intenção desta pergunta é compreender se os inquiridos desta população são capazes de distinguir duas fragrâncias através de vocabulário.

O vocabulário utilizado para descrever a fragrância B₀₁₀, está no histograma da **Figura 18**, com a distinção entre respostas dadas pelo género feminino e respostas dadas pelo género masculino.

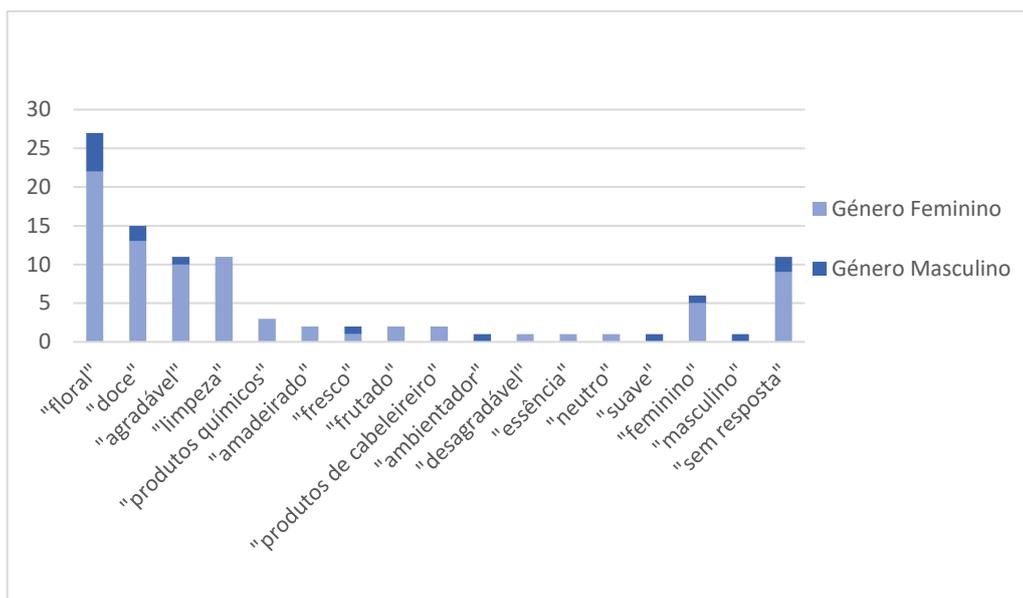


Figura 18: Descrição da fragrância relatada pelos inquiridos durante o primeiro dia de inquéritos com a fragrância B₀₁₀.

Pode constatar-se que a resposta mais frequente tanto pelos inquiridos do gênero feminino como do gênero masculino é “floral”. Seguida da resposta “doce”, “agradável” e “limpeza”. Pode verificar-se que as palavras usadas para identificar a fragrância são diversas, demonstrando algumas dificuldades na sua descrição, proveniente da reduzida familiaridade que os inquiridos têm com o vocabulário descritivo de sensações olfativas. Algumas pessoas referiram que esta fragrância era “desagradável” e idêntica a “produtos químicos”, o que pode deve-se ao facto do difusor trabalhar 20% de 24 horas, pois neste regime a intensidade do perfume estava acima da intensidade ideal para a área de exposição estudada. Quando o inquirido não era capaz de atribuir nenhuma palavra para descrever a fragrância, era pedido que classificasse a fragrância como sendo mais adequada para o gênero feminino ou masculino. Para a fragrância B₀₁₀ mais pessoas afirmaram ser uma fragrância feminina do que masculina. O que não é discordante da descrição dos restantes inquiridos que afirmam que a fragrância é “floral” e “doce”.

Colocou-se a mesma questão no primeiro inquérito com a fragrância A₀₀₆, e as descrições usadas estão no histograma da **Figura 21**.

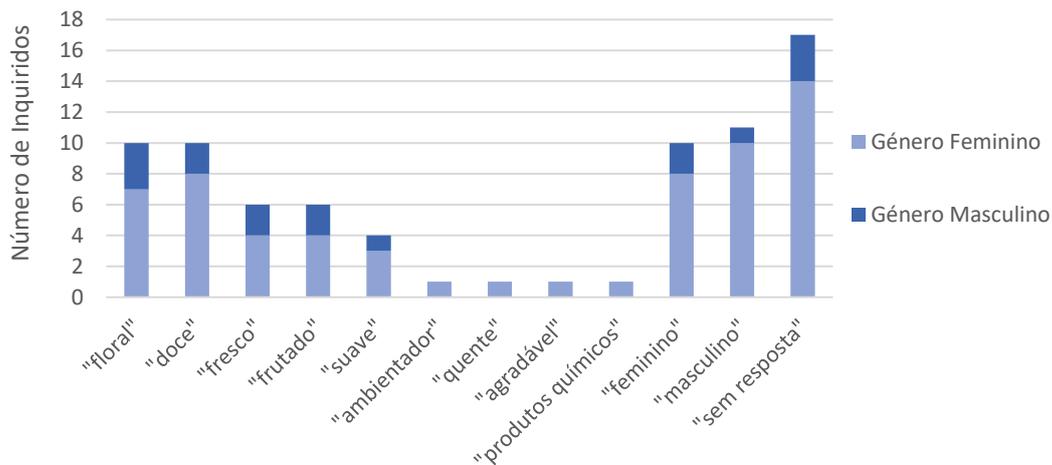


Figura 19: Descrição da fragrância relatada pelos inquiridos durante o primeiro dia de inquéritos com a fragrância A₀₀₆.

A fragrância A₀₀₆ é descrita essencialmente como sendo também “floral”, “doce” e “fresca”. Esta é uma descrição muito idêntica à descrição da fragrância anterior. Com a diferença que na descrição anterior o número de inquiridos que descreveu a fragrância como “floral” foi superior ao número de pessoas que afirmaram ser “doce”, enquanto que nesta fragrância o número de inquiridos que descreveu como “floral” foi igual ao que descreveu como “doce”. Contudo, as fragrâncias B₀₁₀ e A₀₀₆ foram as escolhidas para a realização destes inquéritos por contrastarem. E, neste caso, quando os inquiridos tiveram de responder se a fragrância A₀₀₆ já tinha estado exposta na entrada do edifício ninguém a confundiu com a fragrância B₀₁₀, fortalecendo assim a hipótese de que apesar das pessoas distinguirem bem as duas fragrâncias têm dificuldades em descrevê-las usando o vocabulário próprio. A esta fragrância mais pessoas responderam que não sabiam identificar a fragrância, “sem resposta”, em relação à fragrância anterior. Este facto pode ser reflexo da alteração do modo de trabalho do dispersor, cujo funcionamento foi diminuído de 20% para 10%. Na descrição desta fragrância existem mais pessoas que acham que esta é uma fragrância “masculina” do que aquelas que a definem como “feminina”.

Perguntou-se, por fim, aos inquiridos se estavam a usar perfume no momento do inquérito, **Figura B.5**, estando os resultados na **Tabela 11**.

Tabela 11: Número de pessoas com perfumes em todos os inquéritos.

Inquéritos	1º Dia B010	2º Dia A006	3º Dia A006	4º Dia A006	5º Dia A006	6º Dia A006
Número de pessoas com perfume	69	57	57	56	57	45
Percentagem	69,7%	72,2%	69,5%	69,1%	77,0%	63,4%
Número de pessoas sem perfume	30	22	25	25	17	26
Percentagem	30,3%	27,8%	30,5%	30,9%	23,0%	36,6%
Número total de pessoas inquiridas	99	79 (80-1)	82	81	74	71 (73-2)

Em relação à última linha da **Tabela 11** para o 2º e 6º dias de inquéritos aos valores tabelados faltam 1 e 2 pessoas, respetivamente; esta ausência deve-se ao esquecimento, por parte do entrevistador, em realizar esta pergunta a 3 dos inquiridos.

Em todos os inquéritos constatou-se que o número de pessoas que usa perfume é sempre superior ao número de pessoas que não o usa. A maior percentagem que não usa perfume verifica-se no 6º dia de inquéritos, 36,6%, outras percentagens rondam os 30% e no 2º e 5º dia a percentagem é de 27,8% e 23%, respetivamente. Conclui-se, que as fragrâncias de uso pessoal constituem um bem apreciado pelos elementos da população inquirida.

8.3 Modelação da Dispersão da Fragrância B₀₁₀ e A₀₀₆ numa Área Comercial Simulada

Recreou-se com base na equação (7) e com o *solvepde do software MATLAB* a dispersão de ambas as fragrâncias, B₀₁₀ e A₀₀₆, no primeiro dia da sua exposição na área comercial simulada, ou seja, na entrada do edifício número 29, Complexo de Laboratórios Tecnológicos da Universidade de Aveiro, ver geometria real na **Figura B.2**, **Figura B.3** e **Figura B.4**, com o objetivo de obter uma perspetiva visual da evolução temporal do odor ao longo desta área, durante 8 horas. Esta modelação foi realizada em termos de concentração e de odor de valor de um dos componentes do perfume.

8.3.1 Concentração de um dos Componentes do Perfume

Para a geometria da entrada do edifício foi modelada a dispersão em termos de concentração do etanol perdido ao longo de 8 horas para cada uma das fragrâncias, B₀₁₀ e A₀₀₆. Não foi possível modelar os restantes componentes do perfume por falta de dados essenciais ao cálculo; portanto,

selecionou-se o etanol como o componente a seguir, uma vez que este foi o componente que abandonou mais rapidamente o frasco de perfume.

Os resultados da modelação do primeiro dia de inquéritos, tanto para a fragrância B_{010} como para a fragrância A_{006} , encontram-se nas **Figuras 20, 21 e 22**.

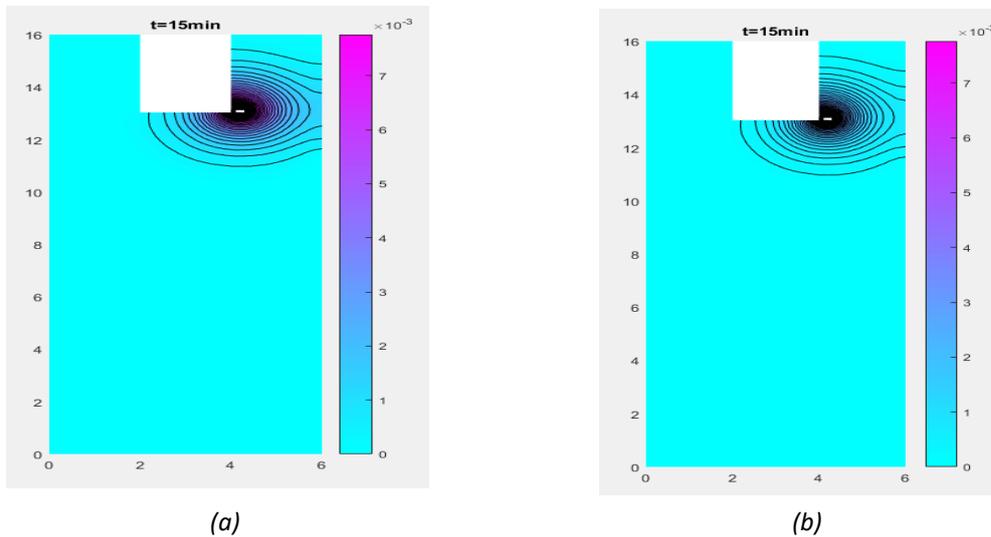


Figura 20: Concentrações das fragrâncias ao fim de 15 min. (a)- Fragrância B_{010} e (b) Fragrância A_{006} .

Com a **Figura 20** percebe-se que a modelação não representa a realidade aos 15 min, uma vez que, durante os dois primeiros dias de inquéritos, após os primeiros quinze minutos de funcionamento do difusor, os inquiridos já relatavam que sentiam as fragrâncias na posição (0-3; 8,5). Contudo, tanto na **Figura 20 (a)** como na (b) nesta posição a concentração das fragrâncias corresponde a zero $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

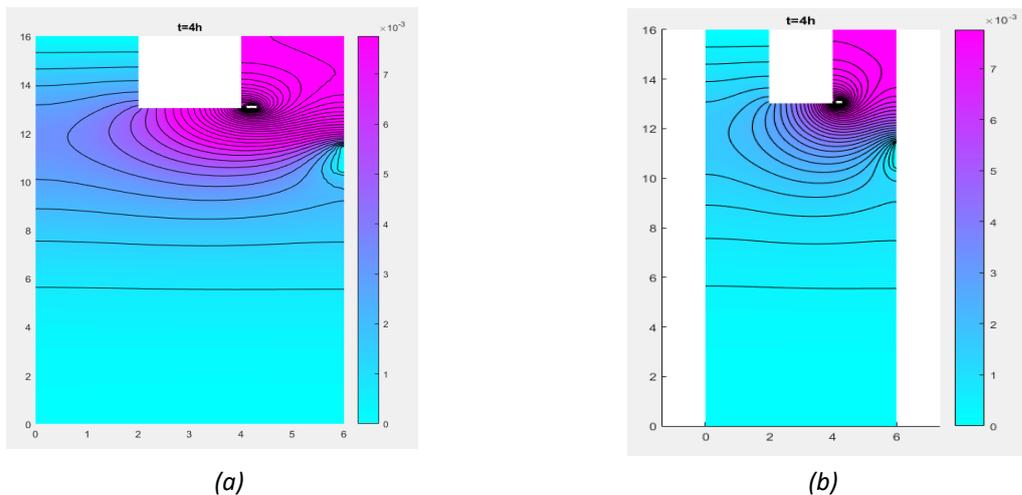


Figura 21: Concentrações das fragrâncias ao fim 4 h. (a)- Fragrância B_{010} e (b)- Fragrância A_{006} .

Na **Figura 21** percebe-se que a concentração das fragrâncias em comparação com as concentrações obtidas para os primeiros quinze minutos evoluiu no espaço ao fim de quatro horas. Pode constatar-se, comparando (a) com (b), que a fragrância B₀₁₀ em (a) se dispersou mais do que a fragrância A₀₀₆ (b), o que se prende ao facto da taxa de funcionamento do difusor em (a) ser o dobro da taxa em (b), 20% e 10%, respetivamente. E portanto, na posição onde foram realizados os inquéritos (0-3; 8,5) as concentrações obtidas por esta modelação são aproximadamente o dobro, cerca de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ em (a) e $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ de etanol em (b). Ao fim de quatro horas de funcionamento, o dobro da taxa de funcionamento do dispersor já garante, a uma distância de 4,5 metros (entre o difusor e os indivíduos) concentrações significativamente diferentes.

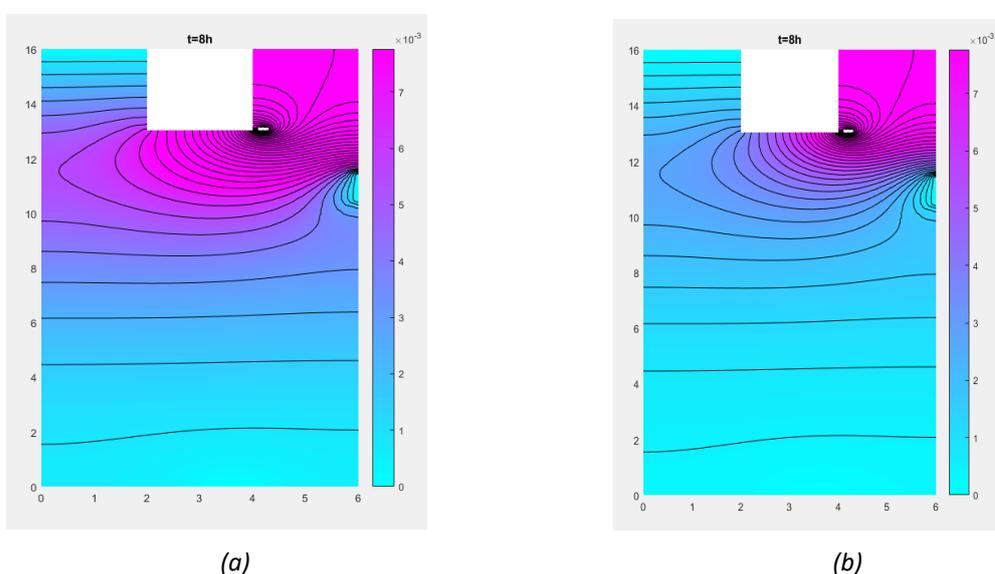


Figura 22: Concentrações das fragrâncias ao fim de um dia de inquéritos, **após 8.** (a)- Fragrância B₀₁₀ e (b)- Fragrância A₀₀₆.

Segundo a **Figura 22** (a) e (b), ao fim de oito horas, a fragrância A₀₀₆ em (b) a uma taxa de 10% na posição (0-3; 8,5) possui uma concentração de etanol próxima de $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, enquanto a fragrância B₀₁₀ em (a) a uma taxa de 20% possui cerca do dobro da concentração, próxima de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Portanto, constata-se que, efetivamente, o dobro da taxa de funcionamento do difusor promove o dobro da dispersão.

8.3.2 Valor de Odor de um dos Componentes do Perfume

Com o objetivo de obter uma perspetiva visual da evolução do odor sentida pelos inquiridos ao longo do espaço e do tempo executou-se a modelação anterior para os valores de odor, *OV*, com

base nos valores anteriores de concentração e na equação (1), sabendo que o limiar de detecção, ODT , do etanol é $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ [6].

Os valores de odor para a fragrância B_{010} encontram-se na **Figura 23**.

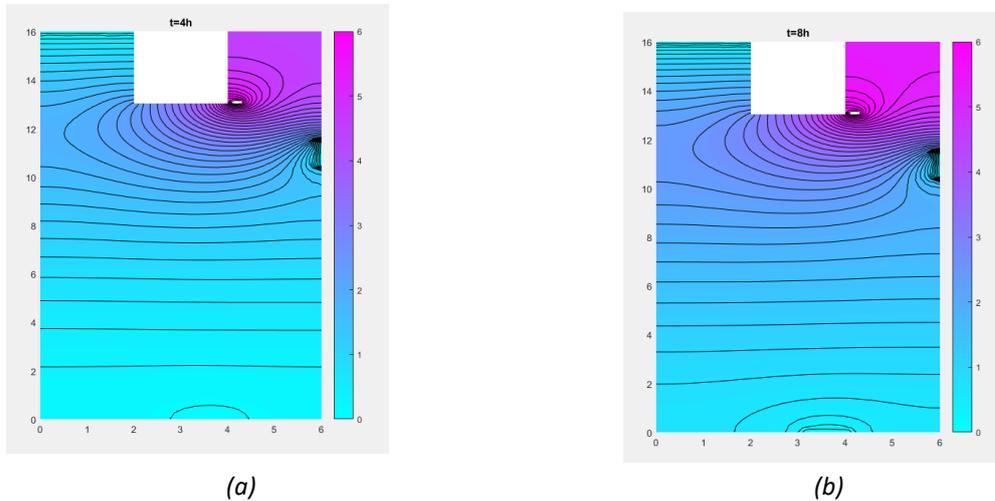


Figura 23: Valores de odor, OV, obtidos para a fragrância B_{010} . (a)- Após 4 h do início dos inquéritos. (b)- Ao fim de 8 h.

Para a fragrância B_{010} que foi dispersada a uma taxa de 20% o valor de odor máximo registrado foi de 6 como se pode constatar na **Figura 23**, após quatro horas desde o início dos inquéritos (a) este valor só é encontrado ao redor do difusor, sendo que no local da realização dos inquéritos (0-3; 8,5) o valor de odor modelado está entre 1 e 2, o que significa que ao fim de quatro horas os inquiridos sentiram apenas a intensidade mínima, já que valores de odor inferiores a 1 não são detetados pelo nariz humano [13]. No entanto, ao fim de oito horas, (b), os valores de odor aumentam no espaço em redor ao difusor e ainda na posição (0-3; 8,5), registando-se valores de odor entre 2 e 3.

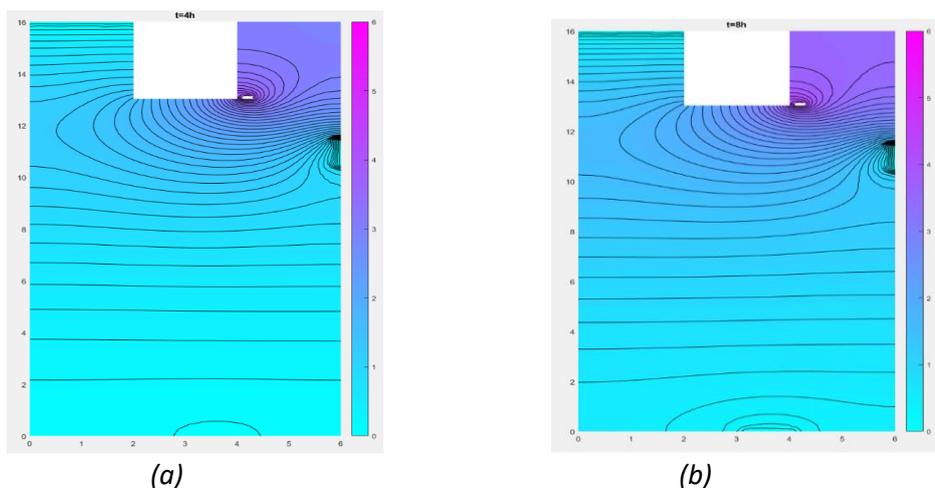


Figura 24: Valores de odor, OV, obtidos para a fragrância A_{006} . (a)- Após 4 h do início do inquérito. (b)- Ao fim de 8 h.

Com base na **Figura 24** pode verificar-se através dos resultados da modelação que o valor de odor máximo obtido para a dispersão com a fragrância A_{006} a uma taxa de 10% é de apenas 4, no entanto, na posição de realização dos inquéritos (0-3; 8,5) ao fim de quatro horas, **Figura 24 (a)**, o valor de odor é próximo de 1. Ao fim de oito horas, **Figura 24 (b)**, o valor de odor está entre 1 e 2, sentindo-se menos intensidade do que com a fragrância B_{010} a uma taxa de 20%.

Em ambas as modelações revelaram valores de odor baixos, pois esta modelação é referente ao etanol que é um composto com um elevado *ODT* em relação a outras substâncias normalmente presentes nos perfumes [23], assim, relembrando a equação **(1)**, percebe-se que se a concentração do etanol não for muito superior ao seu *ODT*, a intensidade sentida pelo nariz humano não vai conduzir a um valor elevado, como é o caso em estudo.

9. Conclusões

Este trabalho teve como objetivo relacionar as variações ocorridas no perfume líquido durante a sua dispersão ao longo do tempo através da análise sensorial realizada com entrevistas a indivíduos que frequentaram uma área comercial simulada aromatizada. E ainda a recriação das intensidades de odor sentidas pelo nariz humano nesta mesma área.

Na primeira fase deste estudo, análise quimiométrica, percebeu-se que com dispersão contínua de um perfume ao longo do tempo, 35 dias para a fragrância B₀₁₀ e 50 dias para a fragrância A₀₀₆, resulta a variação das frações mássicas dos três componentes estudados do perfume (etanol, DPM, “essência”), ou seja, as suas composições iniciais mudam significativamente ao longo do tempo. Mais concretamente, em ambos os perfumes o etanol é o componente que evapora mais rapidamente. No entanto, a fração mássica do componente “essência” diminui mais rapidamente no perfume A₀₀₆ do que no B₀₁₀, concluindo-se que as substâncias incluídas em “essência” correspondentes ao perfume B₀₁₀ menos voláteis.

Através da análise sensorial, realizada com a introdução dos inquéritos, foi possível provar que os entrevistados são sensíveis à aromatização do ambiente, já que no primeiro inquérito 95% das pessoas sentiu a fragrância B₀₁₀, com o difusor a uma taxa de 20% de funcionamento de 24 horas, e nos restantes dias de inquéritos com a fragrância A₀₀₆, a uma taxa de 10%, a menor percentagem registada foi de 59%. Apesar deste valor ser muito inferior a 95% como é superior a 50% indica que mais de metade das pessoas sentem a fragrância exposta na entrada do edifício, mesmo perante variações do meio provocadas pelas diferentes condições ambientais, pela dinâmica do local em termos de aberturas de portas, pelo funcionamento de *hottes* e ainda pela movimentação das pessoas.

Com os inquéritos realizados ao longo de 74 dias com a fragrância A₀₀₆ a uma taxa de funcionamento do dispersor de 10%, concluiu-se de forma quantitativa, através da avaliação das intensidades relatadas, que os entrevistados, de forma geral, não são capazes de perceber que a fragrância exposta sofreu mudanças na sua composição ao longo do tempo, já que as intensidades médias diárias não são estatisticamente diferentes. Esta questão foi também estudada de modo qualitativo quando se perguntou se o inquirido reconhecia a fragrância exposta na entrada do edifício e constatou-se que a diferença entre pessoas que a reconhecem e não a reconhecem não é estatisticamente significativa; logo, não se conclui que os indivíduos deixam de reconhecer a fragrância ao longo do tempo. Com estas duas abordagens pode concluir-se que a variação da composição do perfume A₀₀₆ durante 74 dias face à sua composição inicial não interfere com o

reconhecimento por parte do cliente que terá a mesma experiência ao longo deste tempo, sendo transmitidas as mesmas sensações e os mesmos valores durante o tempo de vida desta fragrância. Com a última questão conclui-se, ainda, que os inquiridos são capazes de diferenciar as duas fragrâncias.

Ainda no âmbito da análise sensorial com recurso aos inquéritos diferenciou-se as “respostas espontâneas” das “respostas forçadas” em relação à pergunta se os inquiridos sentem a fragrância. Concluiu-se que a taxa ótima de funcionamento do dispersor para uma área equivalente à estudada ($89,15 \text{ m}^2$) deve estar entre os 10% e 20% de funcionamento de 24 horas. Para um funcionamento de 20% o número de “respostas espontâneas” é superior às “respostas forçadas”, mas a média de intensidades diária é superior à média ideal. No entanto, para uma taxa de 10% a percentagem de “respostas espontâneas” resultou inferior às “respostas forçadas”, o que é contrário ao desejável quando aplicada a ferramenta do *marketing* olfativo.

Com a pergunta que pedia para os inquiridos descreverem a fragrância exposta no meio ambiente percebeu-se que os indivíduos entrevistados têm dificuldades em caracterizar as fragrâncias através do vocabulário próprio.

Ainda com a realização dos inquéritos foi possível concluir que a capacidade dos inquiridos sentirem a fragrância não está relacionada com o seu género, para a população entrevistada. E concluiu-se também que, atualmente, as pessoas, de modo geral, apreciam o perfume enquanto bem pessoal, já que em todos os dias de inquéritos a percentagem de pessoas que estavam a usar perfume no momento do inquérito foi sempre elevada, superior a 63% .

Por fim, com a recriação por simulação numérica dos dois primeiros dias de inquéritos realizados, com a fragrância B₀₁₀ e A₀₀₆, ao longo do espaço e do tempo, concluiu-se que, efetivamente, o dobro da taxa de funcionamento do difusor promove a dispersão do dobro da concentração e dos valores de odor do etanol. Conclui-se ainda que, como os valores de odor são superiores a 1 ao fim de quatro horas na posição de realização dos inquéritos, os inquiridos detetam a presença do etanol na área comercial simulada para ambas as fragrâncias e taxas de funcionamento do difusor.

9.1 Sugestão para Trabalhos Futuros

Sugere-se como trabalho futuro a criação de um modelo que permita antecipar a dispersão de um perfume numa área comercial com uma maior base de dados relativos aos componentes constituintes da fragrância e com mais dados sensoriais, de modo a obter uma dispersão mais realista do perfume ao longo do espaço e tempo, otimizando a taxa de funcionamento do difusor consoante cada perfume.

Bibliografia

- [1] M. A. Teixeira, O. Rodríguez, P. Gomes, V. Mata, and A. E. Rodrigues, *Perfume Engineering: Design, Performance & Classification*. Porto, Portugal: Elsevier, 2013.
- [2] D. Pybus and C. Sell, *The Chemistry of Fragrances*. Kent, UK: The Royal Society of Chemistry, 1999.
- [3] “i-sensis perfume design,” *Portal da empresa i-sensis perfume design*. [Online]. Available: <https://www.i-sensis.com/>. [Accessed: 04-Nov-2017].
- [4] “Leffingwell & Associates,” *Portal de serviços e software para indústrias de perfumes, sabores, alimentos e bebidas*. [Online]. Available: http://www.leffingwell.com/top_10.htm. [Accessed: 27-Oct-2017].
- [5] “IFRA International Fragrance Association - in every sense,” *Portal da associação IFRA*. [Online]. Available: <http://www.ifraorg.org/>. [Accessed: 06-Sep-2018].
- [6] M. A. Teixeira, “Perfume Performance and Classification: Perfumery Quaternary-Quinary Diagram (PQ2D®) and Perfumery Radar,” Tese de Doutorado, Dep. Eng. Química, Faculdade de Engenharia, Porto, Portugal, 2011.
- [7] R. R. Calkin and J. S. Jellinek, *Perfumery: Practice and Principles*. New York: John Wiley, 1994.
- [8] R. G. Berger, *Flavours and Fragrances Chemistry: Chemistry, Bioprocessing and Sustainability*. Hannover, Germany: Springer, 2007.
- [9] D. K. Bhattacharyya, *Perfumery Materials: Production & Applications*. Kolkata, India: Studium Press, LLC, 2009.
- [10] “Osmoz,” *Portal de fragrâncias*. [Online]. Available: <http://www.osmoz.com>.
- [11] “perfumepolytechnic,” *Wordpress olfato, perfume, ciência e vida*. [Online]. Available: <https://perfumepolytechnic.wordpress.com/tag/drom-fragrance-circle/%0D>.
- [12] V. G. Mata, P. B. Gomes, and A. E. Rodrigues, “Engineering perfumes,” *AIChE J.*, vol. 51, no. 10, pp. 2834–2852, 2005.
- [13] A. Carneiro, “Performance do perfume: modelagem e simulação da evaporação/difusão,” Dissertação de Mestrado, Dep. Eng. Química, Faculdade de Engenharia, Porto, Portugal, 2012.
- [14] “ECHA- European Chemicals Agency,” *Portal da agência europeia química*. [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/pt/home>. [Accessed: 06-Sep-2018].
- [15] “Biological Monitoring: A Practical Field Manual.” American Industrial Hygiene Association, USA, 2004.
- [16] “ACGIH: Defining the Science of Occupational and Environmental Health,” *Portal organização científica de saúde ocupacional e ambiental*. [Online]. Available:

<https://www.acgih.org/forms/store/ProductFormPublic/2017-tlvs-and-beis>.

- [17] H. Hatt, R. Kaiser, and et. al, *Perspectives in Flavor and Fragrance Research*. Zurich, Switzerland: Wiley-VCH, 2005.
- [18] R. S. Herz, "A naturalistic analysis of autobiographical memories triggered by olfactory visual and auditory stimuli," *Chem. Senses*, vol. 29, no. 3, pp. 217–224, 2004.
- [19] L. Alho, "Reconhecimento de odores corporais em situações de crime," Dissertação de Mestrado, Dep. Educação, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2011.
- [20] A. Buettner (Editor), *Springer Handbook of Odor*. London, New York: Springer, 2017.
- [21] "NobelPrize - The Nobel Prize in Physiology or Medicine 2004." [Online]. Available: <https://www.nobelprize.org/prizes/medicine/2004/7428-the-nobel-prize-in-physiology-or-medicine-2004-2004/>. [Accessed: 06-Sep-2018].
- [22] K. Bauer, D. Garbe, and H. Surburg, *Common Fragrance and Flavor Materials*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2001.
- [23] P. B. Gomes, V. G. Mata, and A. E. Rodrigues, "Experimental Validation of Perfumery Ternary Diagram Methodology," *AIChE J.*, vol. 54, no. 1, pp. 310–320, 2007.
- [24] D. M. Stoddart, G. H. Dodd, T. Engen, and et. al, *Perfumery: The psychology and biology of fragrance*. UK: Springer, 1988.
- [25] E. R. Spangenberg, A. E. Crowley, and P. W. Henderson, "Improving the Store Environment: Do Olfactory Cues Affect Evaluations and Behaviors?," *J. Mark.*, vol. 60, no. 2, pp. 67–80, 1996.
- [26] D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, S. N. Deming, Y. Michotte, and L. Kaufman, *Chemometrics: a textbook*. Amsterdam, The Netherland: Elsevier Science B.V., 2003.
- [27] M. Sjostrom, S. Wold, W. Lindberg, J.-A. Perarson, and H. Martens, "A Multivariate Calibration Problem in Analytical Chemistry Solved by Partial Least-Square Models in Latent Variables," *Anal. Chim. Acta*, vol. 150, pp. 61–70, 1983.
- [28] W. N. Venables, D. M. Smith, and R Core Team, "An Introduction to R: A Programming Environment for Data Analysis and Graphics," 2018.
- [29] "Standard Test Methods for Specific Gravity, Apparent, of Liquid Industrial Chemicals," vol. D 891-95. ASTM International, 2004.
- [30] "Regulamentos: Métodos de Ensaio." Jornal Oficial da União Europeia, 2008.
- [31] N. Á. do C. Alves, "Investigação por Inquérito," Licenciatura, Dep. Matemática, Universidade dos Açores, Açores, Portugal, 2006.
- [32] J. P. M. Sá, *Applied Statistics Using SPSS, STATISTICA, MATLAB and R*. Porto, Portugal: Springer, 2007.

- [33] A. Field, *Descobrimdo a Estatística usando o SPSS*. Porto Alegre, Brasil: Artmed Editora, 2009.
- [34] R. Larson and B. Farber, *Elementary Statistics: Picturing the World*. Boston, USA: Pearson Education, 2012.
- [35] "MathWorks," *Guia de utilização da função solvepde*. [Online]. Available: https://www.mathworks.com/help/pde/ug/pde.pdemodel.solvepde.html?s_tid=srchtitle. [Accessed: 23-Feb-2018].
- [36] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The properties of gases and liquids." McGraw-Hill, USA, 1987.
- [37] C. L. Yaws, *Chemical Properties Handbook*. USA: McGraw-Hill, 1999.
- [38] "Safety Data Sheet." Ficha de segurança do dipropileno glicol metil éter, The Dow Chemical Company, 2012.

Apêndices

Apêndice A - Revisão Bibliográfica

Neste apêndice encontram-se duas figuras que complementam a informação contida na revisão bibliográfica. Neste caso, a **Figura A.1** corresponde ao capítulo 3 e a **Figura A.2** ao capítulo 4.4.

Rank	Company	2012 Country Currency	2012 =US \$	Est. 2012 Market Share ¹	2013 Country Currency	2013 =US \$	Est. 2013 Market Share ¹	2014 Country Currency	2014 =US \$	Est. 2014 Market Share ¹	2015 Country Currency	2015 =US \$	Est. 2015 Market Share ¹	2016 Country Currency	2016 =US \$	Est. 2016 Market Share ¹	Source
1	Givaudan	4,257 CHF	\$4541.8	19.8%	4,369 CHF	\$4715.9	19.7%	4404 CHF	\$4818.5	19.4%	4396 CHF	\$4575.5	19.0%	\$4663.0	\$4734.1	19.4%	Givaudan
2 ⁽³⁾	Firmenich	2,890 CHF	\$3083.3	13.5%	2,952 CHF	\$3186.4	13.3%	3008.0 CHF	\$3291.1	13.2%	3200.0 CHF	\$3330.7	13.8%	3340 CHF	\$3391.0	13.9%	Firmenich
3	IFF	\$2821.4	\$2821.4	12.3%	\$2952.9	\$2952.9	12.4%	\$3088.5	\$3088.5	12.4%	\$3023.2	\$3023.2	12.5%	\$3116.4	\$3116.4	12.7%	IFF
4	Symrise	1734.9 €	\$2230.6	9.7%	1830.4 €	\$2431.6	10.2%	2120.1 €	\$2818.0	11.3%	2053.9 €	\$2279.3	9.5%	2089.6 €	\$2312.3	9.5%	Symrise
5 ⁽⁴⁾	Takasago	¥118,973	\$1491.1	6.5%	¥131,036	\$1345.0	5.6%	¥131,653	\$1247.1	5.0%	¥141,660	\$1170.5	4.9%	¥136,764	\$1260.6	5.2%	Takasago
6	Mane SA	638.4 €	\$820.8	3.6%	723.2 €	\$960.7	4.0%	769 €	\$1022.1	4.1%	947.6 €	\$1051.6	4.4%	1058.0€	\$1170.7	4.8%	Mane SA
7	Frutarom	\$618	\$618	2.7%	\$673.7	\$673.7	2.8%	\$819.5	\$819.5	3.3%	\$872.8	\$872.8	3.6%	\$1067.5	\$1067.5	4.4%	Frutarom
8 ^(6,7)	Sensient Flavors	-\$621.5**	\$715.2**	3.1%	\$736.1**	\$736.1**	3.1%	\$724.7**	\$724.7**	2.9%	\$667.9**	\$667.9**	2.8%	\$653.8**	\$653.8**	2.7%	Sensient Technologies
9	Robertet SA	395.6 €	\$508.6	2.2%	389.5€	\$517.4	2.2%	390.1€	\$518.4	2.1%	435.3€	\$483.1	2.0%	468.0€	\$517.9	2.1%	Robertet
10 ⁽⁵⁾	T. Hasegawa	¥44,386	\$556.3	2.4%	¥45,104	\$462.9	1.9%	¥44,917	\$425.5	1.7%	¥47,288	\$390.2	1.6%	¥47,591	\$438.6	1.8%	T. Hasegawa
11 ⁽⁴⁾	Huabao Intl.	3,162.8 HKD*	\$407.7	1.8%	3,167.6 HKD*	\$408.4	1.7%	3,294.1 HKD*	\$424.5	1.7%	2,485.5 HKD*	\$320.6	1.3%	2,504.2 RMB.	\$377.2	1.5%	Huabao Intl.
...	Top 11 Totals		\$17,794.8	77.7%		\$18,391.0	76.9%		\$19,189.6	77.1%		\$18,165.4	75.4%		\$19,040	77.9%	
	All Others		\$5,105.2	22.3%		\$5,517.0	23.1%		\$5,700.4	22.9%		\$5,934.6	24.6%		\$5,410	22.1%	
	Total Market		\$22,900			\$23,908			\$24,890			\$24,100			\$24,450		

Figura A.1: Venda estimada em Milhões de dólares US de produtos F&F entre 2012 e 2016 [4].

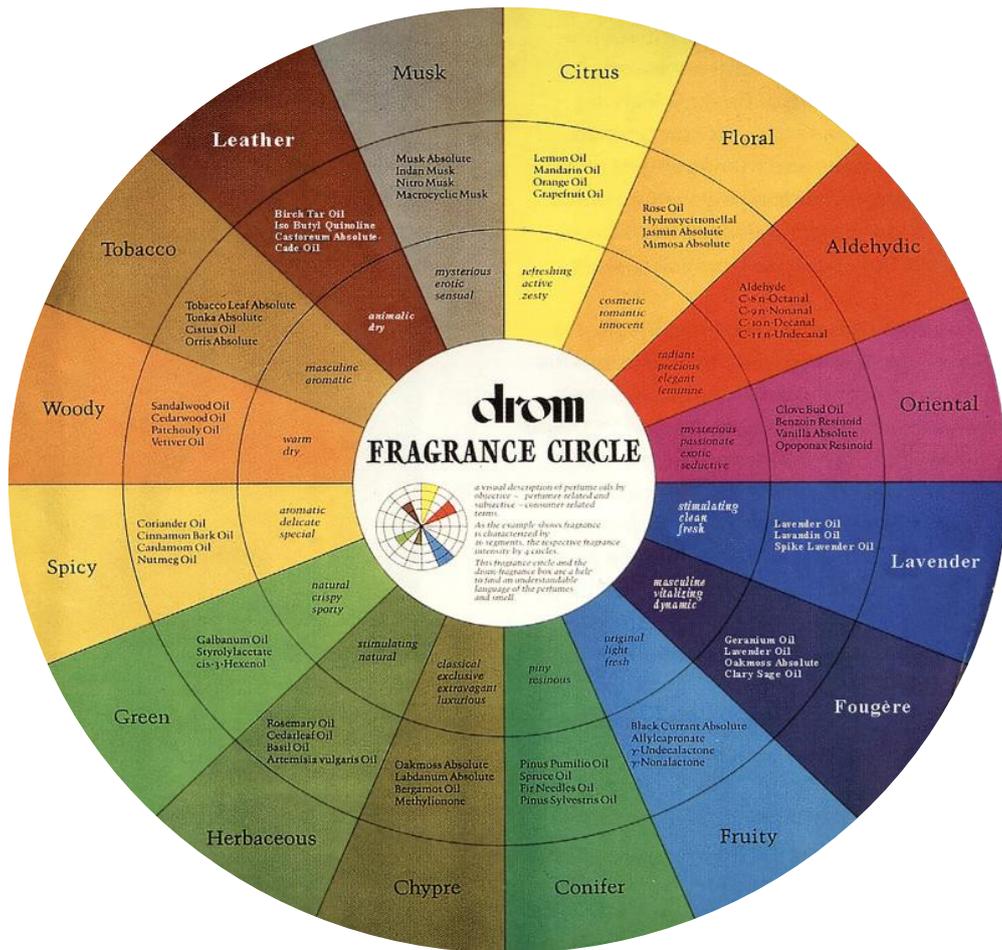


Figura A.2: diagrama de famílias olfativas, "Drom Fragrance Circle" [11].

Apêndice B – Metodologia

Neste apêndice apresentam-se figuras e um exemplo de cálculo essenciais para a compreensão de assuntos explicados no Capítulo 7.

Certificado de conformidade e segurança

i-sensis perfume design, Lda certifica que todas as nossas fragrâncias utilizam essências de elevada qualidade, seguras e de origem não-animal. As essências são provenientes de fornecedores da UE e cumprem as normas definidas pela entidade International Fragrance Association (IFRA), que regulamenta a nível europeu a quantidade máxima de essência a utilizar com segurança para a saúde humana, para cada tipo de produto perfumado e aplicação (uso corporal, cosméticos, ambientadores e/ou aromatização de espaços, com e/ou sem contacto com a pele).

As normas restritivas IFRA são baseadas em avaliações de segurança para a saúde humana, realizadas pelo Painel de Peritos do Research Institute For Fragrance Materials (RIFM) e pelo comité científico do próprio IFRA .

Todos os nossos produtos são notificados ao Centro de Informação Anti-Venenos (CIAV), sendo indicado a respetiva formulação-quadro e a lista de ingredientes potencialmente alergênicos. No caso de perfumes de uso corporal, estes também são notificados ao INFARMED e sujeitos a testes dermatológicos num laboratório acreditado.

Os equipamentos de aromatização – difusores de perfumes - promovem a difusão de perfumes para o ar ambiente, utilizando a tecnologia de difusão a frio, em que a fragrância é transformada diretamente num vapor muito fino, que se mantém em suspensão no ar e se difunde no espaço envolvente. Não é utilizada temperatura, aerossóis, ou qualquer tipo de solvente nocivo ou tóxico.

Foram efetuados ensaios de qualidade do ar aromatizado pelo laboratório de ensaios do CTCP (laboratório acreditado segundo a norma ISO17.025), em condições de utilização extremamente intensivas (espaço fechado 40 m², durante 24H, com intensidade de fragrância elevada), **não tendo sido detectada a presença de qualquer composto orgânico volátil (COV)** no ar.

Figura B.1: Certificado de segurança aplicado a todos os produtos comercializados pela i-sensis perfume design, necessário para o pedido de autorização da realização dos inquéritos na entrada do edifício número 29 da Universidade de Aveiro.

Exemplo de cálculo do Coeficiente de Difusão do etanol no ar:

Calculou-se este coeficiente através da correlação empírica de *Fuller et al.* [36].

$$M_{\text{etanol-ar}} = 2 \cdot \left[\frac{1}{46,07} + \frac{1}{28,95} \right]^{-1} = 35,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D_{\text{etanol-ar}} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{P \cdot M^{1/2}_{\text{etanol-ar}} \cdot [(\varepsilon_v)_{\text{etanol}}^{1/3} + (\varepsilon_v)_{\text{ar}}^{1/3}]^2}$$

$$D_{\text{álcool-ar}} = \frac{0,00143 \cdot (18,2 + 273,15)^{1,75}}{0,98 \cdot (35,55)^{1/2} \cdot [(51,77)^{1/3} + (19,7)^{1/3}]^2} = 0,12167 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0,12167 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1,2167 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

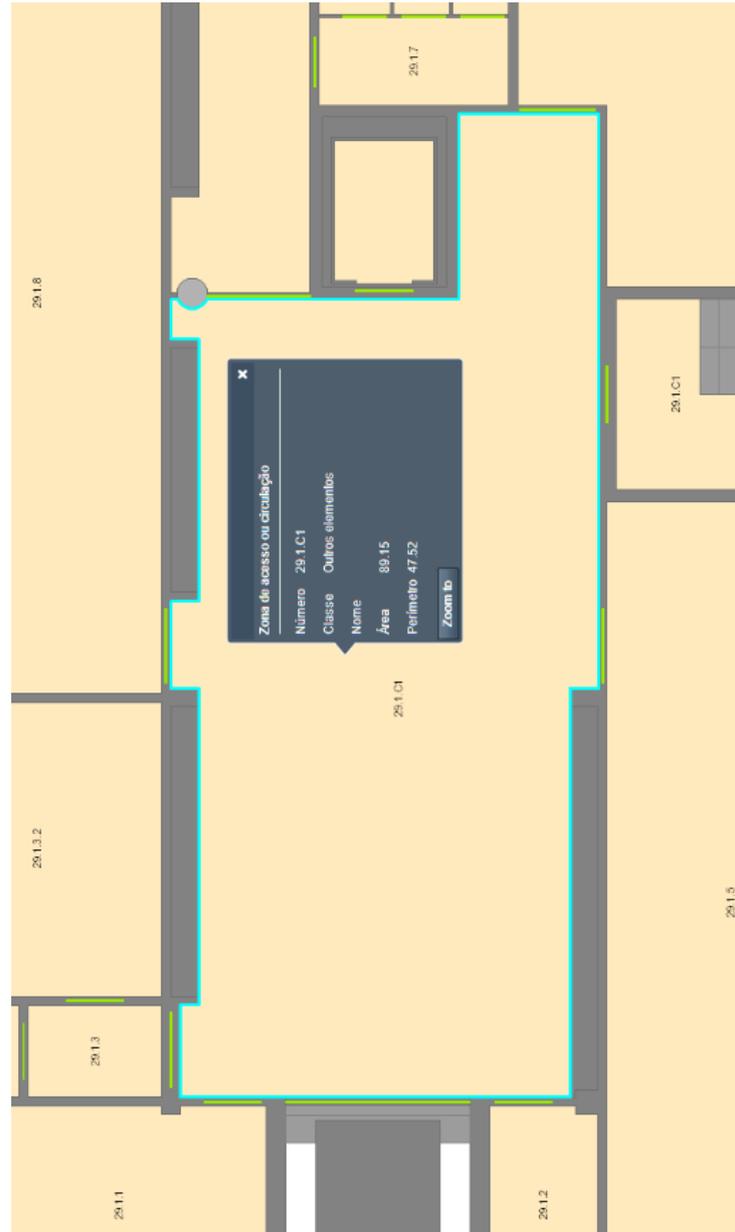
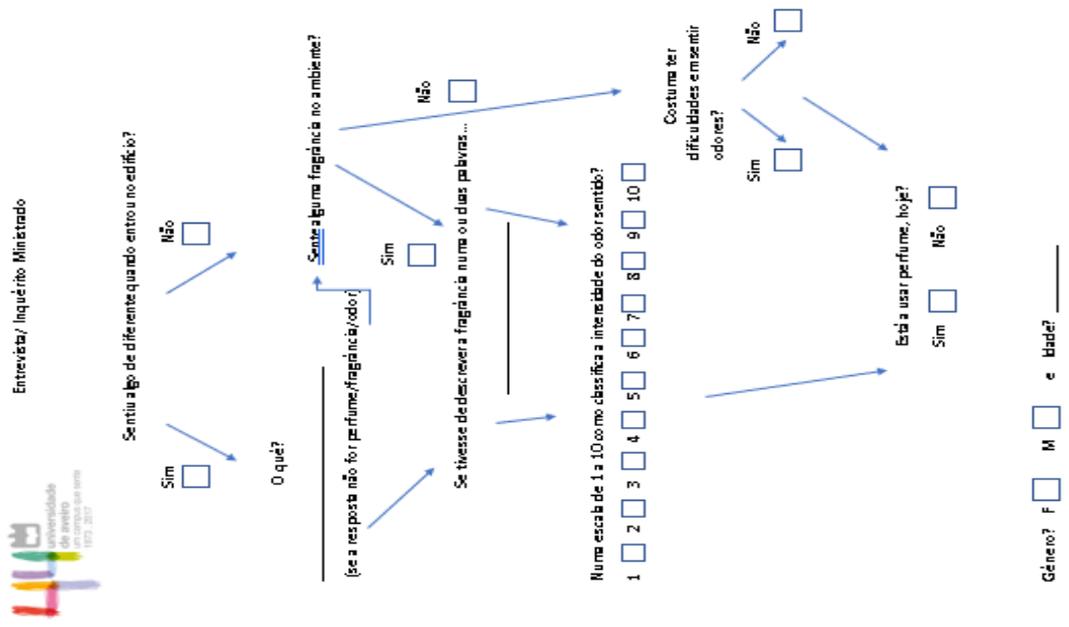


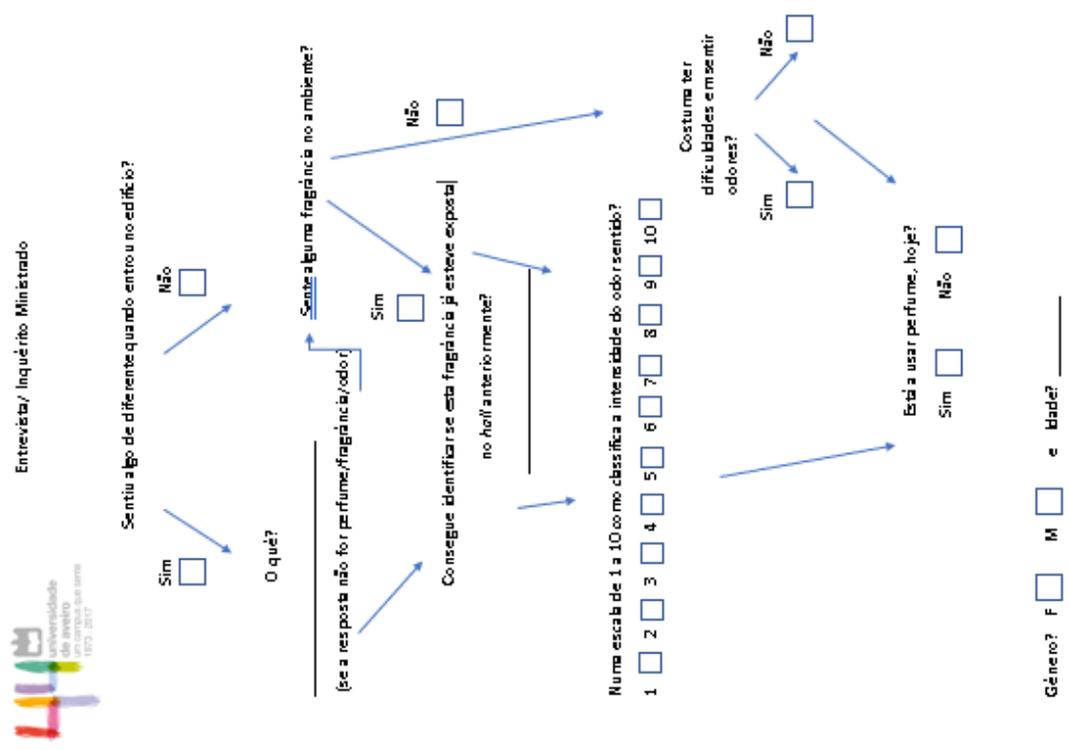
Figura B. 3: Planta com a área onde se realizaram os inquéritos e, conseqüentemente, a área utilizada na modelação em MATLAB (destacada a azul turquesa), correspondente à entrada do primeiro piso do edifício número 29, Complexo de Laboratórios Tecnológicos da Universidade de Aveiro.



Figura B. 4: Fotografia da área onde se realizaram os inquéritos (com o dispersor destacado a vermelho) correspondente à entrada do primeiro piso do edifício número 29, Complexo de Laboratórios Tecnológicos da Universidade de Aveiro.



(a)



(b)

Figura B. 5: Estrutura dos inquéritos realizados: (a) inquérito realizado de cada vez que se dispersava uma das fragrâncias pela primeira vez; (b) inquérito usado sempre que a fragrância exposta não era dispersada pela primeira vez no hall.

Apêndice C – Espectrofotometria UV/Visível e PLS *regression*

Neste apêndice apresentam-se todos os gráficos e tabelas relativos à análise espectrofotométrica UV/Vis necessários para a comparação com os resultados do Subcapítulo 8.1.

Apêndice C.1 - Fragância B₀₁₀

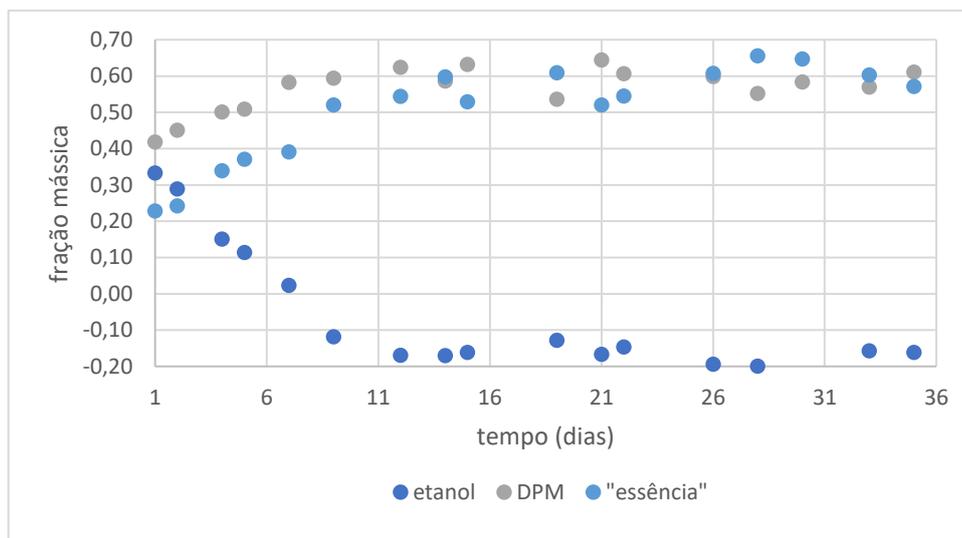


Figura C.1.1: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância B₀₁₀, com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).

Tabela C.1.1: Frações mássicas do etanol, DPM, “essência” da fragrância B₀₁₀ para a primeira amostra retirada, correspondente à composição inicial do perfume com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).

	DPM	etanol	“essência”
Frações Mássicas Reais	0,440	0,360	0,200
Frações Mássicas PLS	0,418	0,333	0,228
Erro Relativo (%)	5,0	7,6	14,2

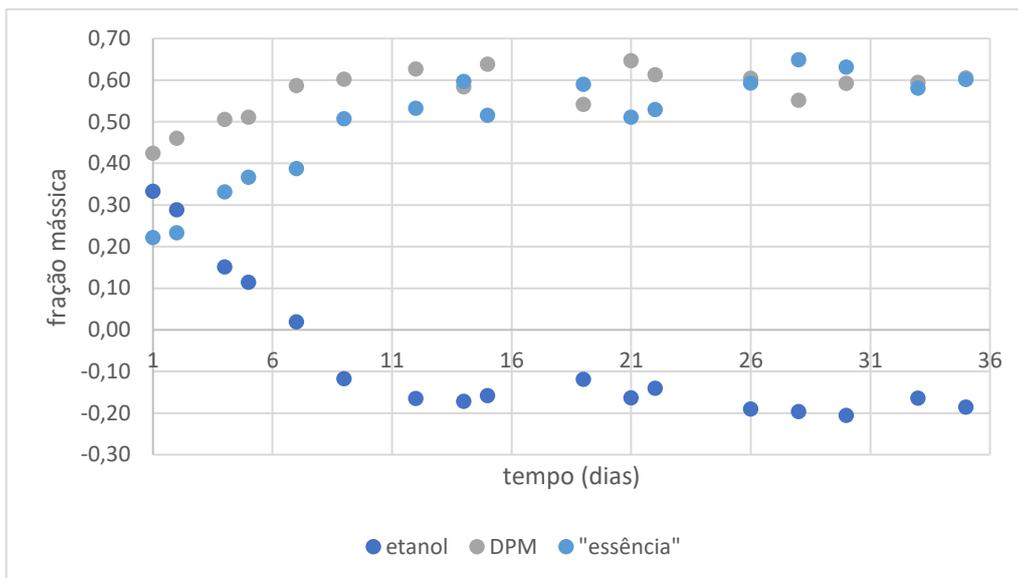


Figura C.1.2: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância B₀₁₀, com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (com logaritmo) com valores de fração mássica de etanol negativos.

Normalização das frações mássicas na ausência de etanol para o nono dia:

A realização da normalização deve-se ao facto de nos resultados obtidos por regressão PLS a fração mássica do etanol ter sido negativa a partir do nono dia. Esta normalização foi aplicada em todos os casos em que a fração de etanol resultou num valor negativo.

$$x_{DPM} = \frac{x_{DPM}}{x_{DPM} + x_{\text{"essência"}}$$

$$x_{DPM} = \frac{0,602}{0,602 + 0,507} = 0,543$$

$$x_{\text{"essência"}} = 1 - x_{DPM}$$

$$x_{\text{"essência"}} = 1 - 0,543 = 0,457$$

$$x_{\text{etanol}} = 1 - x_{DPM} - x_{\text{"essência"}}$$

$$x_{\text{etanol}} = 1 - 0,543 - 0,457 = 0$$

Apêndice C.2 - Fragância A₀₀₆

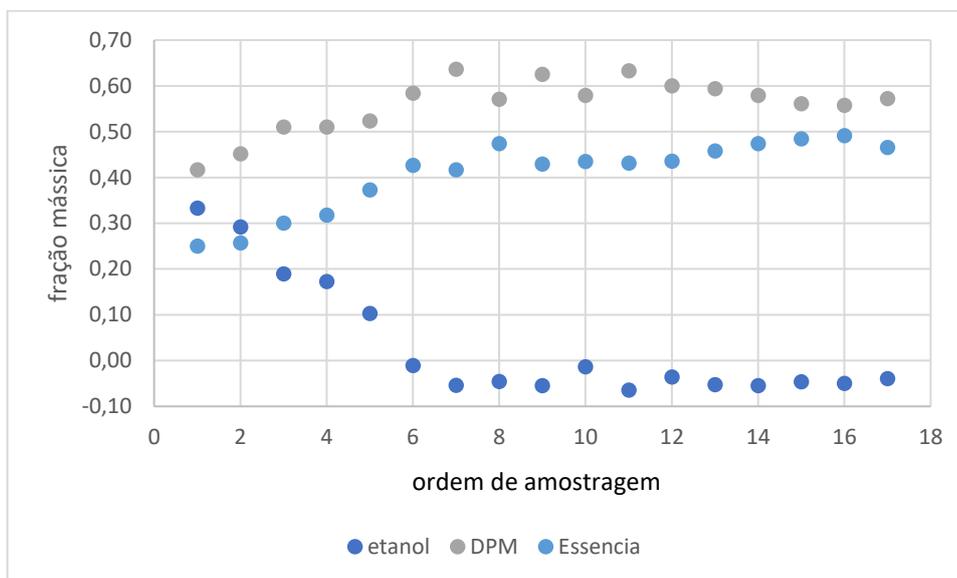


Figura C.2.1: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância A₀₀₆, com base na espectrofotometria de 1100 até 190 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).

Tabela C.2.1: Frações mássicas do etanol, DPM, “essência” da fragrância A₀₀₆ para a primeira amostra retirada, correspondente à composição inicial do perfume com base na espectrofotometria de 1100 até 190 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).

	DPM	etanol	“essência”
Frações Mássicas Reais	0,440	0,360	0,20
Frações Mássicas PLS	0,416	0,333	0,250
Erro Relativo (%)	5,4	7,5	25,0

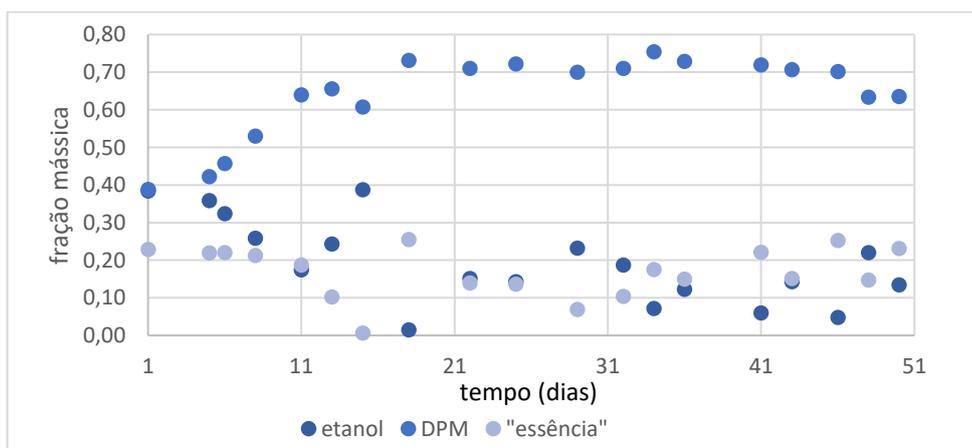


Figura C.2.2: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância A₀₀₆, com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).

Tabela C.2.2: Frações mássicas do etanol, DPM, “essência” da fragrância A₀₀₆ para a primeira amostra retirada, correspondente à composição inicial do perfume com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (sem logaritmo).

	DPM	etanol	“essência”
Frações Mássicas Reais	0,440	0,360	0,20
Frações Mássicas PLS	0,388	0,384	0,228
Erro Relativo (%)	11,8	6,6	14,2

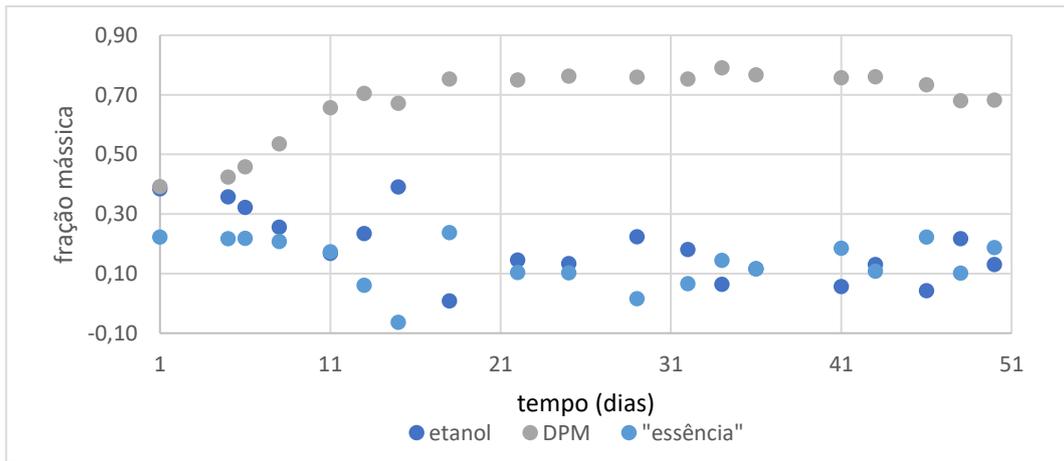


Figura C.2.3: Evolução das frações mássicas ao longo do tempo para a fragrância A₀₀₆, com base na espectrofotometria de 1100 até 600 nm e para percentagem de transmitância (com logaritmo), mas com fração mássica de “essência” negativa no quinto dia.

Apêndice D – Tabelas Resultantes dos Testes Estatísticos

Neste apêndice exibem-se as tabelas resultantes de todos os testes estatísticos realizados; são um complemento à informação relatada no Subcapítulo 8.2.

Apêndice D.1 – Fragrância B₀₁₀

Tabela D.1.1: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,50 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente.

Teste Binomial		Categoria	Número	Proporção observada	Proporção de teste	Sig. exata (bilateral)
Sentir a Fragrância	Grupo 1	sim	95	0,96	0,50	0,00
	Grupo 2	não	4	0,04		
	Total		99	1,00		

Tabela D.1.2: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,96 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente.

Teste Binomial		Categoria	Número	Proporção observada	Proporção de teste	Sig exata (unilateral)
Sentir a Fragrância	Grupo 1	sim	95	0,96	0,96	0,563 ^a
	Grupo 2	não	4	0,04		
	Total		99	1,00		
a. Estados de hipóteses alternativos: < 0,96.						

Tabela D.1.3: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,95 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente.

Teste Binomial		Categoria	Número	Proporção observada	Proporção de teste	Sig. exata (unilateral)
Sentir a Fragrância	Grupo 1	sim	95	0,96	0,95	0,445
	Grupo 2	não	4	0,04		
	Total		99	1,00		

Tabela D.1.4: Descrição do caso em que se comparam estatisticamente as intensidades sentidas de manhã estatisticamente com as intensidades sentidas na parte da tarde para o primeiro inquérito.

		Estatística	Erro	Coefficiente de Assimetria	
Primeira Parte (47 indivíduos)	Média	6,202	0,1940		
	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	5,812		
		Limite superior	6,593		
	Mínimo	3,0			
	Máximo	9,0			
	Assimetria	-0,305	0,347	$\frac{-0,305}{0,347} = -0,879$	
	Segunda Parte (48 indivíduos)	Média	6,656	0,2312	
95% Intervalo de Confiança para Média		Limite inferior	6,191		
		Limite superior	7,121		
Mínimo		3,0			
Máximo		10,0			
Assimetria		-0,422	0,343	$\frac{-0,422}{0,343} = -1,230$	

Tabela D.1.5: Resultados finais do Teste de Amostras Independentes para o caso em que se comparam estatisticamente as intensidades sentidas de manhã com as intensidades sentidas na parte da tarde para o primeiro inquérito.

		Teste de Levene para igualdade de variâncias		teste-t para Igualdade de Médias		
		Z	Sig.	Sig. (2 extremidades)	Diferença média	Erro padrão de diferença
Intensidade	Variâncias iguais assumidas	1,364	0,246	0,137	-0,4541	0,3024
	Variâncias iguais não assumidas			0,136	-0,4541	0,3018

Apêndice D.2 – Fragrância A₀₀₆

Tabela D.2.1: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,50 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente para os cinco inquéritos realizados com a fragrância A₀₀₆.

Inquéritos	Grupos	Categoria	Número	Proporção observada	Proporção de teste	Sig. exata (bilateral)
1º	Sente a fragrância	1	69	0,86	0,50	0,000
	Não sente a fragrância	0	11	0,14		
	Total		80	1,00		
2º	Sente a fragrância	1	56	0,68	0,50	0,001
	Não sente a fragrância	0	26	0,32		
	Total		82	1,00		
3º	Sente a fragrância	1	49	0,60	0,50	0,075
	Não sente a fragrância	0	32	0,40		
	Total		81	1,00		
4º	Sente a fragrância	1	44	0,59	0,50	0,130
	Não sente a fragrância	0	30	0,41		
	Total		74	1,00		
5º	Sente a fragrância	1	53	0,73	0,50	0,000
	Não sente a fragrância	0	20	0,27		
	Total		73	1,00		

Tabela D.2.2: Resultados do Teste Binomial para o caso de 0,86 (proporção de teste) das pessoas inquiridas terem sentido a fragrância dispersa no meio ambiente para os cinco inquéritos realizados com a fragrância A006.

Inquéritos	Grupos	Categoria	N	Proporção observada	Proporção de teste	Sig exata (unilateral)
1º	Sente a fragrância	1	69	0,86	0,86	0,554
	Não sente a fragrância	0	11	0,14		
	Total		80	1,00		
2º	Sente a fragrância	1	56	0,68	0,86	0,000 ^a
	Não sente a fragrância	0	26	0,32		
	Total		82	1,00		
3º	Sente a fragrância	1	49	0,60	0,86	0,000 ^a
	Não sente a fragrância	0	32	0,40		
	Total		81	1,00		
4º	Sente a fragrância	1	44	0,59	0,86	0,000 ^a
	Não sente a fragrância	0	30	0,41		
	Total		74	1,00		
5º	Sente a fragrância	1	53	0,73	0,86	0,002 ^a
	Não sente a fragrância	0	20	0,27		
	Total		73	1,00		

a. Estados de hipóteses alternativas: < 0,86.

Tabela D.2.3: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias diárias registadas em cinco dias de inquéritos diferentes.

			Estadística	Erro	Coefficiente de Assimetria	
Intensidades	1º Dia (68 respostas)	Média	4,993	0,1594		
		95% Intervalo de Confiança para Média	Límite inferior	4,675		
			Límite superior	5,311		
		Mínimo	2,0			
		Máximo	8,0			
		Assimetria	-0,329	0,291	-1,130	
	2º Dia (56 Respostas)	Média	4,938	0,1825		
		95% Intervalo de Confiança para Média	Límite inferior	4,572		
			Límite superior	5,303		
		Mínimo	1,0			
		Máximo	8,0			
		Assimetria	-0,264	0,319	-0,828	
	3º Dia (48 Respostas)	Média	4,208	0,2262		
		95% Intervalo de Confiança para Média	Límite inferior	3,753		
			Límite superior	4,663		
		Mínimo	1,0			
		Máximo	7,0			
		Assimetria	-0,344	0,343	-1,00	
	4º Dia (44 Respostas)	Média	4,761	0,2732		
		95% Intervalo de Confiança para Média	Límite inferior	4,210		
Límite superior			5,312			
Mínimo		1,0				
Máximo		8,0				
Assimetria		-0,098	0,357	-0,274		
5º Dia (53 Respostas)	Média	5,189	0,1920			
	95% Intervalo de Confiança para Média	Límite inferior	4,803			
		Límite superior	5,574			
	Mínimo	1,0				
	Máximo	9,0				
	Assimetria	0,028	0,327	0,0856		

Tabela D.2.4: Resultados do Teste de Normalidade, postos médios e a significância do teste Kruskal-Wallis para os cinco dias de inquéritos diferentes.

Inquéritos	Shapiro-Wilk ^a		Posto Médio	H de Kruskal-Wallis
	Número	Sig.		Significância Sig.
1º	68	0,011	143,41	0,058
2º	56	0,066	137,36	
3º	48	0,005	107,41	
4º	44	0,208	131,34	
5º	53	0,026	149,75	

Tabela D.2.5: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o primeiro dia de inquéritos com a fragrância A006.

		1º Dia de Inquéritos		Estatística	Erro	Coefficiente de Assimetria
Intensidades	Manhã (36 Respostas)	Média		4,778	0,2122	
		95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	4,347		
			Limite superior	5,209		
		Mínimo		2,0		
		Máximo		8,0		
		Assimetria		-0,470	0,393	-1,20
		Tarde (32 Respostas)	Média		5,234	0,2365
	95% Intervalo de Confiança para Média		Limite inferior	4,752		
			Limite superior	5,717		
	Mínimo		2,5			
	Máximo		8,0			
	Assimetria		-0,292	0,414	-0,705	

Tabela D.2.6: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o segundo dia de inquéritos com a fragrância A006.

		2º Dia de Inquéritos		Estatística	Erro	Coefficiente de Assimetria
Intensidades	Manhã (37 Respostas)	Média		4,878	0,2279	
		95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	4,416		
			Limite superior	5,341		
		Mínimo		1,0		
		Máximo		8,0		
		Assimetria		-0,229	0,388	-0,590
		Média		5,025	0,2957	
	Tarde (20 Respostas)	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	4,406		
			Limite superior	5,644		
		Mínimo		2,0		
		Máximo		7,0		
		Assimetria		-0,287	0,512	-0,560

Tabela D.2.7: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o terceiro dia de inquéritos com a fragrância A006.

		3º Dia de Inquéritos		Estatística	Erro	Coefficiente de Assimetria
Intensidades	Manhã (14 Respostas)	Média		4,250	0,3584	
		95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	3,476		
			Limite superior	5,024		
		Mínimo		1,0		
		Máximo		6,0		
		Assimetria		-0,907	0,597	-1,52
		Média		4,191	0,2864	
	Tarde (34 Respostas)	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	3,609		
			Limite superior	4,774		
		Mínimo		1,5		
		Máximo		7,0		
		Assimetria		-0,231	0,403	-0,573

Tabela D.2.8: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o quarto dia de inquéritos com a fragrância A006.

		4º Dia de Inquérito		Estatística	Erro	Coeficiente de Assimetria
Intensidade	Manhã	Média		5,026	0,4450	
		95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	4,091		
			Limite superior	5,961		
		Mínimo		1,0		
		Máximo		7,5		
		Assimetria		-0,587	0,524	-1,12
		Média		4,304	0,3202	
	Tarde	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	3,640		
			Limite superior	4,968		
		5% da média aparada		4,242		
		Mínimo		2,0		
		Máximo		8,0		
		Assimetria		0,261	0,481	0,543

Tabela D.2.9: Descrição do caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o quinto dia de inquéritos com a fragrância A006.

		5º dia de Inquéritos		Estatística	Erro	Coefficiente de Assimetria
Intensidades	Manhã	Média		5,145	0,1784	
		95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	4,781		
			Limite superior	5,509		
		Mínimo		3,0		
		Máximo		8,0		
		Assimetria		0,523	0,421	1,24
		Média		5,217	0,3783	
	Tarde	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	4,433		
			Limite superior	6,002		
		Mínimo		1,0		
		Máximo		9,0		
		Assimetria		-0,110	0,481	-0,229

Tabela D.2.10: Testes de Normalidade para o caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o terceiro dia de inquéritos com a fragrância A006.

		Shapiro-Wilk ^a	
		Número	Sig.
2º Dia	Manhã	37	0,192
	Tarde	20	0,352
3º Dia	Manhã	14	0,158
	Tarde	34	0,002
4º Dia	Manhã	19	0,104
	Tarde	23	0,258
5º Dia	Manhã	31	0,026
	Tarde	23	0,944

Tabela D.2.11: Resultados do Teste de Amostras Independentes para o caso em que se pretende comparar as intensidades médias registadas na parte da manhã com as médias relatadas durante a parte da tarde para o quarto dia de inquéritos com a fragrância A006.

		Teste de Levene para igualdade de variâncias	teste-t para Igualdade de Médias
		Sig.	Sig.
1º Dia	Variâncias iguais assumidas	0,523	0,154
	Variâncias iguais não assumidas	---	0,156
2º Dia	Variâncias iguais assumidas	0,894	0,700
	Variâncias iguais não assumidas	---	0,697
3º Dia	Variâncias iguais assumidas	0,053	0,907
	Variâncias iguais não assumidas	---	0,899
4º Dia	Variâncias iguais assumidas	0,226	0,186
	Variâncias iguais não assumidas	---	0,197
5º Dia	Variâncias iguais assumidas	0,010	0,852
	Variâncias iguais não assumidas	---	0,864

Tabela D.2.12: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A₀₀₆ e o gênero do inquirido para o primeiro dia de inquéritos.

1º Dia de Inquéritos			Sentir a Fragrância		Total
			não	sim	
Gênero	M	Contagem	1	16	17
		Contagem Esperada	2,3	14,7	17,0
		% Gênero	5,9%	94,1%	100,0%
		Resíduos ajustados	-1,1	1,1	
	F	Contagem	10	53	63
		Contagem Esperada	8,7	54,3	63,0
		% Gênero	15,9%	84,1%	100,0%
		Resíduos ajustados	1,1	-1,1	
Total	Contagem	11	69	80	
	Contagem Esperada	11,0	69,0	80,0	
	% Gênero	13,8%	86,3%	100,0%	

a. 1 células (25,0%) esperavam uma contagem menor que 5. A contagem mínima esperada é 2,34.

b. Computado apenas para uma tabela 2x2

Tabela D.2.13: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A₀₀₆ e o gênero do inquirido para o segundo dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).

2º Dia de Inquéritos			Sentir a Fragrância		Total	Qui-quadrado de Pearson Significância
			não	sim		
Gênero	M	Contagem	8	17	25	0,970
		Contagem Esperada	7,9	17,1	25,0	
		% Gênero	32,0%	68,0%	100,0%	
		Resíduos ajustados	0,0	0,0		
	F	Contagem	18	39	57	
		Contagem Esperada	18,1	38,9	57,0	
		% Gênero	31,6%	68,4%	100,0%	
		Resíduos ajustados	0,0	0,0		
Total	Contagem	26	56	82		
	Contagem Esperada	26,0	56,0	82,0		
	% Gênero	31,7%	68,3%	100,0%		

a. 0 células (0,0%) esperavam uma contagem menor que 5. A contagem mínima esperada é 7,93.

b. Computado apenas para uma tabela 2x2

Tabela D.2.14: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A₀₀₆ e o gênero do inquirido para o terceiro dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).

3º Dia de Inquéritos		Sentir a Fragrância		Total	Qui-quadrado de Pearson	
		não	sim		Significância	
Gênero	M	Contagem	9	17	26	0,536
		Contagem Esperada	10,3	15,7	26,0	
		% Gênero	34,6%	65,4%	100,0%	
		Resíduos ajustados	-0,6	0,6		
	F	Contagem	23	32	55	
		Contagem Esperada	21,7	33,3	55,0	
		% Gênero	41,8%	58,2%	100,0%	
		Resíduos ajustados	0,6	-0,6		
Total		Contagem	32	49	81	
		Contagem Esperada	32,0	49,0	81,0	
		% Gênero	39,5%	60,5%	100,0%	

a. 0 células (0,0%) esperavam uma contagem menor que 5. A contagem mínima esperada é 10,27.

b. Computado apenas para uma tabela 2x2

Tabela D.2.15: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A₀₀₆ e o gênero do inquirido para o quarto dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).

4º Dia de Inquéritos			Sentir a Fragrância		Total	Qui-quadrado de Pearson
			não	sim		Significância
Gênero	M	Contagem	9	12	21	0,798
		Contagem Esperada	8,5	12,5	21,0	
		% Gênero	42,9%	57,1%	100,0%	
		Resíduos ajustados	0,3	-0,3		
	F	Contagem	21	32	53	
		Contagem Esperada	21,5	31,5	53,0	
		% Gênero	39,6%	60,4%	100,0%	
		Resíduos ajustados	-0,3	0,3		
Total		Contagem	30	44	74	
		Contagem Esperada	30,0	44,0	74,0	
		% Gênero	40,5%	59,5%	100,0%	
a. 0 células (0,0%) esperavam uma contagem menor que 5. A contagem mínima esperada é 8,51.						
b. Computado apenas para uma tabela 2x2						

Tabela D.2.16: Resultados do cruzamento de dados para o caso de estudo da relação entre a população que sente a fragrância A₀₀₆ e o género do inquirido para o quinto dia de inquéritos e ainda o resultado do Teste do Qui-Quadrado (χ^2).

5º Dia de Inquéritos			Sentir a Fragrância		Total	Qui-quadrado de Pearson
			não	sim		Significância
Género	M	Contagem	4	15	19	0,471
		Contagem Esperada	5,2	13,8	19,0	
		% Género	21,1%	78,9%	100,0%	
		Resíduos ajustados	-0,7	0,7		
	F	Contagem	16	38	54	
		Contagem Esperada	14,8	39,2	54,0	
		% Género	29,6%	70,4%	100,0%	
		Resíduos ajustados	0,7	-0,7		
Total		Contagem	20	53	73	
		Contagem Esperada	20,0	53,0	73,0	
		% Género	27,4%	72,6%	100,0%	

a. 0 células (0,0%) esperavam uma contagem menor que 5. A contagem mínima esperada é 5,21.

b. Computado apenas para uma tabela 2x2

Apêndice D.3 – Fragrância A₀₀₆ e B₀₁₀

Tabela D.3.1: Descrição do caso em que se comparou a intensidade média sentida nas “Respostas Espontâneas” com a sentida nas “Respostas Forçadas” no primeiro inquérito com a fragrância B₀₁₀ e ainda o Teste de Normalidade.

1º Dia com a Fragrância B ₀₁₀			Estatística	Erro	Coef. Assimetria	Shapiro-Wilk ^a
						Sig.
“Forçadas” (28 respostas)	Média		5,804	0,278 6		0,063
	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	5,232			
		Limite superior	6,375			
	Mínimo		3,0			
	Máximo		8,0			
	Assimetria		-0,453	0,441		
“Espontânea” (67 respostas)	Média		6,694	0,173 1		0,038
	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	6,348			
		Limite superior	7,040			
	Mínimo		3,0			
	Máximo		10,0			
	Assimetria		-0,198	0,293		

Tabela D.3.2: Resultado do Teste de amostras Independentes para o caso em que se comparou a intensidade média sentida nas “Respostas Espontâneas” com a sentida nas “Respostas Forçadas” no primeiro inquérito com a fragrância B₀₁₀.

	Teste de Levene para igualdade de variâncias	teste-t para Igualdade de Médias
	Sig.	Sig. (2 extremidades)
Variâncias iguais assumidas	0,801	0,007
Variâncias iguais não assumidas		0,009

Tabela D.3.3: Descrição do caso em que se comparou a intensidade média sentida nas “Respostas Espontâneas” com a sentida nas “Respostas Forçadas” no primeiro inquérito com a fragrância A₀₀₆, Teste de Normalidade e ainda o resultado do Teste U de Mann-Whitney.

1º Dia com a Fragrância A ₀₀₆						Shapiro -Wilk ^a	U de Mann-Whitney
			Estatística	Erro	Coefficiente de Assimetria	Sig.	Sig.
Forçada	Média		4,778	0,2537		0,007	0,339
	95% Intervalo de Confiança para Média	Limite inferior	4,256				
		Limite superior	5,299				
	Mínimo		2,0				
	Máximo		7,0				
	Assimetria		-0,782	0,448			
	Espontânea	Média		5,188	0,2023		
95% Intervalo de Confiança para Média		Limite inferior	4,778				
		Limite superior	5,597				
Mínimo		2,0					
Máximo		8,0					
Assimetria		-0,075	0,374				

