



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MAURÍCIO MOREIRA

**Fotômetro Digital NIR para Quantificação de Água
Adicionada ao Leite**

LONDRINA

2013

Universidade Estadual de Londrina
Centro de Tecnologia e Urbanismo
Departamento de Engenharia Elétrica

**Fotômetro Digital NIR para Quantificação de Água Adicionada
ao Leite**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

MAURÍCIO MOREIRA

Londrina, Setembro de 2013.

Fotômetro Digital NIR para Quantificação de Água Adicionada ao Leite

Maurício Moreira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Prof. Dr. José Alexandre de França
Orientador

Prof. Dr. Taufik Abrão
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Celio Pasquini

Prof. Dr. Marcelo Carvalho Tosin

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, sabedoria e capacidade para realizar este trabalho;

À minha família, especialmente aos meus pais, por todo o apoio e pela confiança em todos os momentos;

Aos professores José Alexandre de França e Maria Bernadete de Moraes França e pela orientação neste trabalho, pela oportunidade oferecida e pela confiança;

Aos demais estudantes do LA2I, especialmente ao Alex Lemes Guedes pela companhia e compartilhamento dos conhecimentos, das dúvidas e das idéias em todos os momentos;

Aos professores Dari de Oliveira Toginho Filho e Marco Aurélio T. Silva, do Departamento de Física da UEL;

À professora Suzana Lucy Nixdorf, ao Felipe Augusto Gorla e ao Vinicius Ricardo Acquaro Junior, do Departamento de Química da UEL;

À professora Vanerli Beloti, ao Alberto Koji Yamada e ao Ronaldo Tamanini, do Departamento de Medicina Veterinária Preventiva da UEL;

À CAPES, à Fundação Araucária e à PROPPG-UEL pelo financiamento das pesquisas;

Por fim, agradeço também aos demais professores e a todos que direta ou indiretamente, com sua contribuição, possibilitaram a realização deste trabalho.

RESUMO

Fotômetro Digital NIR para Quantificação de Água Adicionada ao Leite

Maurício Moreira

SETEMBRO/2013

Orientador: Prof. Dr. José Alexandre de França

Área de Concentração: Sistemas Eletrônicos; Instrumentação Eletrônica

Palavras-chave: Espectroscopia NIR; Fotometria; Infravermelho Próximo; Medição de Luz

A adulteração do leite por adição de água é um problema muito comum, que reduz o valor nutritivo e o rendimento industrial do produto, além de representar um grande risco de contaminações. O método padrão para detecção deste tipo de fraude é a crioscopia, que torna-se falha quando a adulteração é feita juntamente com outras substâncias. Por isso, existe a necessidade de novas técnicas mais robustas para esta finalidade. Com este objetivo, é proposto um protótipo de um fotômetro digital para quantificação de água adicionada ao leite. Este é um equipamento microcontrolado, portátil, que utiliza três LEDs com emissão na região NIR, construído sem a utilização de lentes, filtros ou partes móveis. O equipamento mede a transmitância da radiação IR em amostras de leite, para avaliar a adição de água, considerando a lei de Beer-Lambert. Neste trabalho, são apresentados resultados de experiências realizadas com amostras de leite diluídas contendo 0 a 25 % de água adicionada, utilizando o equipamento proposto e o método padrão da crioscopia. Nas medições da porcentagem de água adicionada, o erro absoluto médio foi menor do que 1 %. Em termos de repetitividade, em 10 medições foram obtidos desvios absolutos do valor médio correspondentes a menos de 0,7 % de água adicionada. Os resultados mostram que o protótipo apresenta resposta semelhante a um crioscópio comercial para os aspectos testados, porém de forma mais rápida.

ABSTRACT

NIR Digital Photometer for Measuring Water Added to Milk

Maurício Moreira

SEPTEMBER/2013

Advisor: Prof. Dr. José Alexandre de França

Area of Concentration: Electronics Systems; Electronic Instrumentation

Keywords: Light Measurement; Near Infrared; NIR Spectroscopy; Photometry

The adulteration of milk with water is a very common problem, which reduces its nutritional value and industrial yield, and can also represent a major risk of contamination. The standard method for detecting this kind of fraud is the cryoscopy, which fails when the adulteration is done along with other substances. Therefore, there is a need for new and more robust techniques for this purpose. With this goal, we propose a prototype of a digital photometer to quantify water added to milk. This is a microcontrolled, portable device, which uses three LEDs with emission in the NIR region and was developed without the use of lenses, filters or moving parts. This equipment measures the transmittance of IR radiation through milk samples to assess the addition of water, considering the Beer-Lambert Law. In this work, we present results of experiments that were conducted with diluted milk samples containing 0 to 25 % of added water, using the proposed equipment and the standard method of cryoscopy. In the measurements of the percentage of added water, the mean absolute error was less than 1 %. In terms of repeatability, in two sets of 10 measurements we obtained absolute deviations from the average corresponding to less than 0.7 % of added water. Results show that the prototype response is similar to the one of a commercial cryoscope, but faster.

Conteúdo

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Símbolos e Abreviações	xii
1 Introdução	1
2 Fundamentação Teórica	4
2.1 Radiação eletromagnética e a espectroscopia do infravermelho	4
2.1.1 A espectroscopia vibracional	5
2.1.2 Métodos experimentais	6
2.1.3 Transmitância, absorbância e a Lei de Beer-Lambert	8
2.1.4 Fotoemissores e fotodetectores	9
2.2 Identificação de Fraudes no Leite por Adição de Água	12
3 Sistema Proposto	17
3.1 Relação entre a Luz Transmitida e a Quantidade de Água Adicionada ao Leite	17
3.2 Descrição geral do sistema proposto	18
3.3 Circuito de acionamento dos LEDs	19
3.4 Circuito de medição da luz	20
3.5 Lógica de acionamento dos LEDs e medição	26
3.6 Definição dos comprimentos de onda	27
3.7 Implementação do sistema proposto	29

4	Resultados Experimentais	31
4.1	Protótipo do fotômetro desenvolvido	31
4.2	Sinais do circuito	34
4.3	Sinais digitalizados ao longo do tempo	37
4.4	Avaliação da variação de <i>offset</i> por uma luz externa	40
4.5	Avaliação da repetitividade e sensibilidade	42
4.6	Avaliação da variação dos sinais com a quantidade de água	45
5	Conclusão	52
	Bibliografia	54
A	Artigo Publicado no XIX Congresso Brasileiro de Automática (CBA) 2012	66
B	Artigo Submetido à Revista IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement	67
C	Diagrama Esquemático da Placa Principal	76

Lista de Figuras

2.1	Representação de uma onda eletromagnética (Stuart, 2004).	4
2.2	Algumas técnicas de amostragem: (a) transmissão; (b) reflexão total atenuada; (c) reflexão difusa; e (d) reflexão especular. Adaptado de Sun (2009).	7
2.3	Responsividade de um fotodiodo para diferentes tipos de materiais. Adaptado de Johnson (2003).	11
2.4	Modelagem de um fotodiodo. Adaptado de Johnson (2003).	11
2.5	Modelo geral simplificado de um fotodiodo. Adaptado de Johnson (2003).	12
2.6	Curva característica de um fotodiodo. Adaptado de Johnson (2003).	13
2.7	Exemplo de um crioscópio eletrônico. Fonte: PZL (2012).	14
2.8	Espectro de reflectância NIR do leite e da água. Adaptado de Burns e Ciurczak (2008).	15
3.1	Diagrama de blocos do sistema proposto.	18
3.2	Circuito de acionamento dos LEDs.	20
3.3	Conversor corrente-tensão e estágio de amplificação.	21
3.4	Sinais v_1 esperados para amostras com (a) 0 % e (b) um valor arbitrário M % de água adicionada.	22
3.5	Sinais v_2 esperados para amostras com (a) 0 % e (b) um valor arbitrário M % de água adicionada.	23
3.6	Estágio de amplificação e condicionamento.	23
3.7	Sinais v_{OUT_i} esperados para amostras com (a) 0 % e (b) um valor arbitrário M % de água adicionada.	24
3.8	(a) Sequência de acionamento dos LEDs e medição dos sinais de saída; (b) Representação da digitalização do sinal de saída em cada período.	26
3.9	Espectros de emissão obtidos experimentalmente para os LEDs com comprimentos de onda nominais $\lambda_1 = 970$ nm, $\lambda_2 = 1.450$ nm e $\lambda_3 = 1.200$ nm.	28
3.10	Circuitos propostos: (a) para o acionamento dos LEDs; (b) para medição da luz transmitida.	29

4.1	(a) Foto da célula de medição; (b) cubeta de vidro e parte da estrutura da célula de medição; (c) placa com três LEDs infravermelhos.	32
4.2	Placa eletrônica principal: (a) face frontal; (b) face oposta.	33
4.3	Fotos do protótipo desenvolvido: (a) visão frontal; (b) visão lateral.	34
4.4	(a) Sinal v_1 ; (b) sinal v_2 ; (c) sinal de acionamento do LED_1 ; (d) sinal de acionamento do LED_2 ; e (e) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.	35
4.5	(a) Sinal v_{OUT_1} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.	35
4.6	(a) Sinal v_{OUT_1} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.	36
4.7	(a) Sinal v_{OUT_2} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.	36
4.8	(a) Sinal v_{OUT_3} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.	37
4.9	Valores medidos V_1 , para o LED de 970 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra.	38
4.10	Valores medidos V_2 , para o LED de 1.450 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra.	38
4.11	Valores medidos V_2 , para o LED de 1.450 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra, utilizando uma média móvel de 15 valores.	39
4.12	Valores medidos V_3 , para o LED de 1.200 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra.	39
4.13	Valores medidos e razões cíclicas dos sinais PWM ao longo do tempo, com o sistema sob ação de uma luz externa: (a) para $\lambda_1 = 970$ nm; (b) para $\lambda_2 = 1.450$ nm; (c) para $\lambda = 1.200$ nm.	41
4.14	Valores medidos V_1 , para $\lambda_1 = 970$ nm, em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.	43
4.15	Valores medidos V_2 , para $\lambda_2 = 1.450$ nm, em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.	44
4.16	Valores medidos V_3 , para $\lambda_3 = 1.200$ nm, em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.	44
4.17	Relação entre os valores medidos e a quantidade de água adicionada, com ajuste exponencial: (a) para $\lambda_1 = 970$ nm; (b) para $\lambda_2 = 1.450$ nm; (c) para $\lambda_3 = 1.200$ nm.	46

4.18	Relação entre os valores medidos e a quantidade de água adicionada, com ajuste linear: (a) para $\lambda_1 = 970$ nm; (b) para $\lambda_2 = 1.450$ nm; (c) para $\lambda_3 = 1.200$ nm. . . .	47
4.19	Relação entre os valores medidos e a quantidade de água adicionada, com ajuste linear, para o crioscópio eletrônico.	48
4.20	Relação entre as quantidades de água real e medidas para as três faixas de comprimentos de onda e para o crioscópio eletrônico.	51

Lista de Tabelas

2.1	Composição média do leite de vaca.	13
4.1	Resultados obtidos em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.	43
4.2	Dados medidos para amostras com 0,00 % e 23,07 % de água adicionada, utilizados no levantamento das curvas de calibração.	49
4.3	Comparação entre os valores reais e medidos.	50

Lista de Símbolos e Abreviações

λ_i	Comprimento de onda associado ao LED_i
i	Índice dos LEDs ($i \in \{1, 2, 3\}$)
I_{P_E}	Fotocorrente gerada pelo fotodiodo para LED_1 , LED_2 e LED_3 apagados
$I_{P(i)}$	Fotocorrente gerada pelo fotodiodo durante acionamento do LED_i
$I_{P_{L(i)}}$	Fotocorrente gerada pelo fotodiodo devido à luz emitida pelo LED_i
PWM_i	Sinal de controle associado o sinal de saída V_{OUT_i}
$Q_{H_2O(\lambda_i)}$	Quantidade de água adicionada ao leite medida associada ao valor medido V_i
Q_{H_2O}	Quantidade de água adicionada ao leite em relação ao volume total da amostra
V_i	Valor medido pela digitalização de V_{OUT_i} associado ao LED com comprimento de onda λ_i
V_{OUT_i}	Sinal de saída associado ao LED com comprimento de onda λ_i
A/D	Analógico para Digital
CI	Circuito Integrado
DC	<i>Direct Current</i> (Corrente Contínua)
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i> (Display de Cristal Líquido)
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MIR	<i>Mid Infrared</i> (Infravermelho Médio)
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho Próximo)
PWM	<i>Pulse-Width Modulation</i> (Modulação por Largura de Pulso)
SMD	<i>Surface-Mount Device</i> (Dispositivo de Montagem Superficial)
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i> (Relação Sinal-Ruído)
UEL	Universidade Estadual de Londrina
USB	<i>Universal Serial Bus</i> (Barramento Serial Universal)

INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor de leite da América, atrás dos Estados Unidos, com uma produção de 30.715 milhões de litros em 2010. Somente no Paraná, que é responsável por aproximadamente 11,7 % da produção brasileira, 55,3 % da totalidade de produtores rurais produzem até 50 litros/dia, o que caracteriza uma atividade familiar (Embrapa, 2013).

A maioria destes produtores faz parte de associações e cooperativas que distribuem o produto para cerca de 400 laticínios em todo o estado. Em tais cooperativas, a adição de água ao leite é a fraude mais frequentemente observada. Entre outras consequências, a adição de água ao leite produz um efeito negativo na qualidade dos produtos derivados, e aumenta os custos de produção. Além da redução do valor nutritivo do leite e do rendimento industrial, a adição de água pode representar um grande risco de contaminação, de acordo com as condições em que a adulteração é feita. Infelizmente, como essas associações são comunitárias e mistura-se o leite de diversos produtores, é muito difícil detectar qual deles é o responsável pela fraude. Desta forma, os prejuízos só poderiam ser evitados com o emprego de um método rápido, barato e exato de quantificar a água adicionada ao leite.

Atualmente, o método mais aceito para detectar adição de água ao leite é a crioscopia, que consiste em estimar a quantidade de água presente em uma amostra do produto pela medição da sua temperatura de congelamento. Embora seja bastante precisa, a crioscopia torna-se falha quando a adulteração é feita juntamente com outras substâncias, como por exemplo urina, sal de cozinha e outros solutos, as quais também alteram o ponto de congelamento e mascaram a adição de água. Nesse sentido, pretende-se desenvolver uma nova técnica de quantificação da água adicionada ao leite baseada na espectroscopia do infravermelho próximo (NIR), que consiste em observar a absorção da radiação eletromagnética nesta região espectral pelas amostras do produto. O objetivo é que tal sistema seja rápido, exato, e mais robusto na detecção de fraudes, uma vez que a interação entre a radiação eletromagnética e a substância em estudo depende do tipo de molécula existente no meio. Nesse sentido, a proposta do projeto em questão é desenvolver um fotômetro digital NIR, baseado em LEDs, que possa ser utilizado em larga escala pela maioria das cooperativas de produtores brasileiros.

A espectroscopia do infravermelho permite o estudo de amostras diretamente em seu estado natural, ou seja, é um método de análise não destrutivo e permite que as amostras sob teste se apresentem

em praticamente qualquer estado físico. Esta característica lhe confere a capacidade de operação em ambientes onde a velocidade de resposta é um fator determinante, ou quando não se pode alterar o estado físico da substância em estudo.

As bandas de absorção moleculares na região NIR têm sido usadas para análise qualitativa e quantitativa de diversas moléculas, a fim de identificar e obter informações específicas a respeito de um produto em investigação. Assim, métodos analíticos tem sido desenvolvidos para aplicações nas mais diversas áreas, entre elas nas indústrias farmacêutica, petroquímica e de cosméticos, na agricultura, na análise médica e de alimentos, entre muitas outras. Equipamentos como os fotômetros NIR baseados em um único LED, ou em arranjos de LEDs, tem sido desenvolvidos por diversos autores, tais como nos trabalhos de Fonseca e Raimundo (2007) e Lima (2012). Chagas (2006) desenvolveu um fotômetro portátil para medir o teor de água no álcool combustível e o teor de etanol na gasolina; Gentilin (2012) apresenta um sistema de medição baseado em LEDs, o qual foi testado para detecção de umidade em amostras de café solúvel; Nascimento (2008), por sua vez, desenvolveu um equipamento para análise de gasolina tipo C utilizando LEDs. Como característica em comum, estes e outros trabalhos visam identificar alguns comprimentos de onda específicos que possam ser empregados para a determinação quantitativa de uma substância.

A espectrometria NIR também tem sido utilizada para determinar a composição do leite. Densidade de gordura (Brandão et al., 2010), proteína e lactose (Artime et al., 2008; Tsenkova et al., 1999; Woo et al., 2011) foram estudadas por meio de espectrômetros comerciais. Laporte e Paquin (1999) também estudaram a determinação de gordura e proteínas por meio de espectroscopia de transmissão NIR. Adulteração do leite por adição de água já foi estudada por (Kasemsumran et al., 2007), mas estes utilizaram um analisador por reflectância NIR comercial, para comprimentos de onda na região de 1.100 a 2.500 nm. Brandão et al. (2010) estudaram a concentração de gordura por meio de amostras de leite diluídas em água, e mostraram que a linha de base do espectro de absorbância é deslocada em uma dependência linear, indicando que a transmissão da luz aumenta com a adição de água.

Contudo, em todos os trabalhos citados relacionados à análise de leite, foram utilizados espectrômetros comerciais. Tais equipamentos, além de serem extremamente caros, requerem um certo conhecimento técnico para sua operação, inviabilizando o seu uso em larga escala. A proposta da pesquisa em questão é desenvolver um equipamento que seja de fácil utilização e específico para a quantificação da água adicionada ao leite.

Neste trabalho é proposto um sistema eletrônico baseado em microcontrolador para controlar a emissão e a detecção de radiação NIR em amostras de leite, com a emissão sendo feita por LEDs em três comprimentos de onda distintos na região do infravermelho próximo. Este sistema emprega o princípio da transmissão da luz, em que a radiação eletromagnética incidente atravessa a amostra e é coletada por um fotodiodo de InGaAs. A intensidade da luz transmitida muda com a variação do meio, assim é possível estudar como a adição de água ao leite modifica suas características de transmissão da luz.

Também, é descrito um circuito de detecção da luz e de condicionamento de sinais que emprega uma técnica de controle de nível DC. Este tem a função de amplificar os sinais em questão e propor-

cionar, em poucos estágios, uma medição da intensidade de luz transmitida com boa sensibilidade, visando também eliminar a interferência de luz externa. Esta característica é importante pois pode representar um fator determinante na precisão da medida.

É apresentado um protótipo do sistema proposto, que consiste em um equipamento compacto, portátil, e que foi construído sem a utilização de lentes, filtros ou partes móveis. São apresentados os resultados de experimentos realizados com amostras de leite diluídas com diferentes quantidades de água, com o objetivo de avaliar a viabilidade da técnica proposta. Os resultados obtidos pelo equipamento desenvolvido são comparados com medições feitas em um crioscópio eletrônico comercial, e os aspectos de funcionamento de cada um são discutidos.

Assim, no Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica a respeito do tema, e os principais conceitos relacionados ao projeto são detalhados. No Capítulo 3, o sistema proposto é apresentado, bem como os equacionamentos e demais conceitos referentes ao seu funcionamento. Também é discutida a metodologia utilizada na implementação do protótipo, bem como na realização dos testes e análise dos resultados. Os experimentos realizados e os resultados obtidos são apresentados no Capítulo 4. E, por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões e as perspectivas para o decorrer da pesquisa.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos fundamentais a respeito da espectroscopia do infravermelho e suas principais aplicações, com ênfase na análise de leite e nas questões relacionadas com o desenvolvimento do trabalho proposto.

2.1 Radiação eletromagnética e a espectroscopia do infravermelho

James Clerk Maxwell estabeleceu, por volta de 1900, a moderna teoria ondulatória da luz, a qual mostra que esta pode ser representada por uma onda eletromagnética que se propaga de uma fonte e se move em linha reta, se não for refletida ou refratada, sendo que sua velocidade no vácuo é uma constante universal c , aproximadamente igual a $3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Uma onda eletromagnética é entendida como dois campos, um elétrico e um magnético, oscilantes, em fase e perpendiculares entre si, como representado na Figura 2.1, e pode ser caracterizada por seu comprimento de onda λ .

O desenvolvimento da Física Quântica no início do século 20, contudo, mostrou que a luz possui uma natureza dual: ondulatória e corpuscular. Os trabalhos de Albert Einstein, Max Planck e Niels Bohr indicam que a radiação eletromagnética pode ser entendida como um feixe de partículas (ou

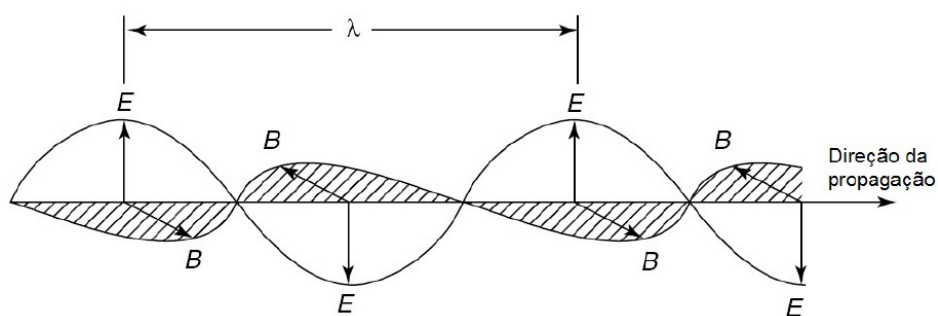


Figura 2.1 – Representação de uma onda eletromagnética (Stuart, 2004).

quanta) com energia E , dada por

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

onde h é a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34} J.s$), e λ é o comprimento de onda.

A região espectral denominada infravermelho próximo (NIR) compreende as ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 750 e 2.500 nm, e está compreendida entre a luz visível e o infravermelho médio (MIR). Esta região é caracterizada por fótons com energia entre $7,96 \times 10^{-20}$ e $2,65 \times 10^{-19} J$. Este nível de energia é suficiente para promover moléculas de seu estado vibracional fundamental para estados vibracionais excitados, porém é menor do que o necessário para a excitação de elétrons na grande maioria das moléculas (Chagas, 2006). Então, a espectroscopia NIR é um tipo de espectroscopia vibracional, que emprega fótons nesta região espectral. Muitos métodos analíticos baseados na espectroscopia NIR têm sido desenvolvidos, fornecendo uma importante ferramenta para análise de compostos com ligações C-H, N-H, S-H ou O-H de forma rápida, não-destrutiva e não-invasiva. (Pasquini, 2003). Estes métodos analíticos também tem sido bastante empregados na análise de alimentos (Sun, 2009).

2.1.1 A espectroscopia vibracional

O espectro na região do infravermelho próximo está relacionado com a transferência da energia da radiação eletromagnética para uma molécula, a qual é convertida em energia mecânica associada ao movimento dos átomos em uma ligação covalente. A energia absorvida promove movimentos, conhecidos como estiramento e dobramento, que alteram os comprimentos e ângulos das ligações, respectivamente.

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no seu nível de energia vibracional fundamental, e a amplitude destas vibrações aumenta se uma determinada quantidade de energia for transferida para a molécula. As vibrações moleculares podem ser descritas, de forma simplificada, pelo modelo mecânico clássico para uma molécula diatômica. Neste modelo, uma molécula diatômica pode ser representada por duas massas, m_1 e m_2 , conectadas por uma mola com uma constante de força k . A energia potencial deste sistema (V), dada pela Lei de Hook, é uma função contínua do distanciamento dos átomos (x), dada por

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.2)$$

e sua frequência vibracional fundamental ν é dada por

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.3)$$

onde

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.4)$$

Assim, a vibração molecular pode ser descrita supondo este sistema oscilante, o qual possui um modo vibracional definido pelas massas dos dois átomos e pela ligação química entre eles, conforme sugere a Equação (2.3). Entretanto, ao contrário deste modelo clássico, os sistemas moleculares não podem assumir valores contínuos de energia, e só podem assumir níveis discretos (E_v) dados pela mecânica quântica, isto é, (Pasquini, 2003)

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) - x_m h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (2.5)$$

onde $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ é o número quântico vibracional; E_v é a energia associada com o nível quântico v ; h é a constante de Planck; ν é a frequência vibracional fundamental; e x_m é a constante de anarmonicidade da vibração, a qual pode assumir um valor entre 0,005 e 0,05.

Então, a energia de uma radiação eletromagnética pode ser absorvida pela molécula, levando-a a um estado vibracional excitado de maior energia. Para isto, a energia do fóton deve ser igual à diferença entre dois níveis de energia. Assim, apenas radiações com certos comprimentos de onda podem excitar os níveis vibracionais das moléculas: aquelas cuja energia corresponda à diferença de energia entre dois níveis vibracionais adjacentes ($\Delta v = 1$) ou de seus sobretons ($\Delta v = 2, 3, \dots$), bem como combinações de duas ou mais vibrações. As ocorrências espectrais na região NIR são dominadas por sobretons e bandas de combinação de absorção, as quais são consideradas as características mais importantes na espectroscopia NIR.

Evidentemente, o modelo se torna mais complexo quando são consideradas moléculas poliatômicas, as quais possuem diversos graus de liberdade vibracional. Da mesma forma, ainda devem ser considerados os fenômenos de mudança no momento de dipolo da molécula, bem como outros efeitos que contribuem para a complexidade do espectro NIR. Contudo, este modelo simplificado mostra que um sistema molecular apresenta uma resposta seletiva a uma radiação incidente, ou seja, alguns comprimentos de onda são absorvidos, enquanto outros não, e alguns parcialmente absorvidos. A intensidade da absorção para cada comprimento de onda incidente corresponde ao espectro de absorção de uma substância, ou de uma amostra, o qual é o objeto de estudo da espectroscopia.

Assim, por exemplo, para as moléculas de água, as absorções na região NIR ocorrem de forma mais acentuada nas bandas de 970nm, 1.200 nm, 1.440nm e 1.940nm. De forma análoga, cada substância ou composto possui sua própria característica espectral, que o confere uma espécie de “assinatura” determinada por sua estrutura química molecular. Mais informações a respeito das vibrações moleculares podem ser encontrados em Chagas (2006); Pavia et al. (2010) e Pasquini (2003).

2.1.2 Métodos experimentais

A fim de se obter as informações espectrais de uma determinada amostra em estudo, existem diferentes técnicas de medição, que podem ser específicas para cada aplicação. Entre elas, destacam-se a transmissão, a reflexão total atenuada, a reflexão difusa e a reflexão especular, as quais são representadas na Figura 2.2.

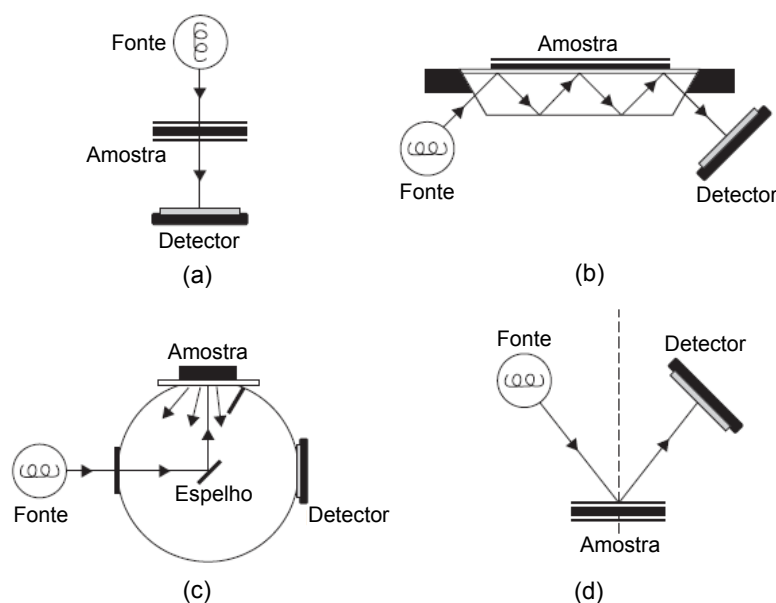


Figura 2.2 – Algumas técnicas de amostragem: (a) transmissão; (b) reflexão total atenuada; (c) reflexão difusa; e (d) reflexão especular. Adaptado de Sun (2009).

A transmissão é o método mais simples, em que a luz atravessa a amostra e é coletada no lado oposto ao da incidência, como mostra a Figura 2.2(a). Este método permite obter os dados espectrais com alta relação sinal-ruído (SNR), sendo empregado na análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas. Na reflexão, ao contrário da transmissão, mede-se a luz refletida pela amostra. Na reflexão total atenuada, mostrada na Figura 2.2(b), é utilizado o princípio da reflexão interna total da radiação eletromagnética incidente, e o feixe de luz é incidido mais de uma vez na amostra. Já a reflexão difusa corresponde ao caso em que a luz é refletida pela superfície da amostra em uma direção aleatória, devido à irregularidades em sua superfície; este método, representado na Figura 2.2(c), é mais indicado para materiais sólidos e pós, sendo bastante empregado na análise de alimentos. Por fim, a reflexão especular, mostrada na Figura 2.2(d), é indicada para amostras com superfície regular, sendo utilizada principalmente na análise de polímeros. Mais informações a respeito destas metodologias podem ser encontradas em Sun (2009).

O protótipo proposto neste trabalho para a análise de leite emprega a medida da transmissão. Uma desvantagem desta técnica está no fato de que esta é limitada pela espessura e densidade da amostra. Por outro lado, os métodos baseados na reflectância geralmente possuem SNR menor do que na transmitância. Além disto, requerem montagens mais complexas tais como a utilização de lentes e espelhos, ou de uma superfície reflexiva geralmente de ouro. Uma grande vantagem de se medir a transmitância, em comparação com a reflectância, é que as mudanças no espectro representam variações nos componentes de toda a amostra, e não apenas em sua superfície. Isto porque, no caso da reflectância, a profundidade de penetração da luz na amostra não é exatamente conhecida, e a superfície influencia mais no espectro do que o seu interior.

2.1.3 Transmitância, absorvância e a Lei de Beer-Lambert

A base da maioria das análises espectroscópicas quantitativas é a Lei de Beer-Lambert (também conhecida como Lei de Beer ou ainda Lei de Beer-Lambert-Bouguer), a qual relaciona a quantidade de luz absorvida com a concentração das espécies absorvedoras na amostra. Esta relação permite prever concentrações por meio da medida de absorvância (Burns e Ciurczak, 2008; Smith, 2002; Sun, 2009).

Por meio da medição da transmitância da luz através de uma amostra, pode-se construir o espectro de absorvância do material. A transmitância T é uma grandeza que relaciona a luz incidente na amostra, com a luz que é transmitida, ou seja, que atravessa a amostra e é coletada pelo detector, para um dado comprimento de onda. A Lei de Beer-Lambert estabelece que

$$I_T = I_I e^{-\alpha d M}, \quad (2.6)$$

onde I_I é a intensidade da luz incidente na amostra, considerando uma luz monocromática com comprimento de onda λ ; I_T é a intensidade da luz que atravessa o meio; α é denominado coeficiente de absorvidade molar, cujo valor depende do comprimento de onda λ ; d é a espessura da solução; e M é a concentração molar da substância. Então, a transmitância T é definida como

$$T = \frac{I_T}{I_I} = e^{-\alpha d M} \quad (2.7)$$

e a absorvância (A), por

$$A = -\log(T) = \alpha d M. \quad (2.8)$$

A Equação (2.8) mostra uma relação linear entre a absorvância, para um dado comprimento de onda, e a concentração da amostra. Por isto, ao invés da porcentagem de luz transmitida, a absorvância é geralmente utilizada como uma medida da absorção.

Intensidade de luz é definida como o número de fótons de luz que atingem uma unidade de área por unidade de tempo. A intensidade da luz transmitida é menor do que a incidente porque a energia de parte dos fótons é transferida para as moléculas existentes na amostra. Assim, a diminuição do número de fótons que deixam a amostra causa um aumento na absorvância. Quanto maior a quantidade de moléculas (ou seja, a concentração das espécies absorvedoras) e a espessura da amostra, maior a quantidade de fótons absorvidos. Contudo, além de serem absorvidos, os fótons também podem ser espalhados pelas partículas existentes na amostra, o que também pode diminuir a intensidade de luz que atinge o detector. Apenas uma porcentagem dos fótons são realmente absorvidos pelas moléculas. Dessa forma, a absorvidade molar α pode ser entendida como a fração dos fótons que são totalmente absorvidos, ou como a probabilidade de que um fóton seja absorvido por uma molécula na amostra. Assim, a absorvidade depende da identidade das moléculas e do comprimento de onda da luz (Smith, 2002).

A Lei de Beer-Lambert assume que a amostra é homogênea, o que significa que as concentrações e as propriedades ópticas são as mesmas em todos os pontos ao longo da amostra. Essa condição pode

ser violada pela presença de partículas que causam espalhamento da luz ou pela não homogeneidade devido à não-mistura da amostra (Smith, 2002). Assim, o espalhamento da luz pelas partículas e muitos outros fenômenos físicos e químicos podem causar desvios dessa relação, como a presença de substâncias interferentes, interações moleculares, mudanças no índice de refração em concentrações altas, difusão da luz, etc., os quais também dependem do comprimento de onda (Sun, 2009).

Mais especificamente, o leite, objeto de estudo deste trabalho, apresenta uma condição especial porque consiste de uma suspensão de glóbulos de gordura em uma solução aquosa contendo proteína, açúcar e outras substâncias. Os glóbulos de gordura são mais leves do que a água, e estão em mais ou menos constante movimento. Isto pode constituir uma importante fonte de erro na espectroscopia de transmitância NIR, porque os glóbulos de gordura causam uma difusão variável da luz que passa pela amostra Burns e Ciurczak (2008).

Contudo, apesar destes fatores, um modelo teórico de reflectância e espalhamento não existe, de forma que a convolução de um número infinito de integrais seria necessária para descrever todas as combinações dos efeitos de interação da luz em todas as superfícies sob condições variadas. Dessa forma, a lei de Beer-Lambert, que é uma relação empírica, é geralmente utilizada para ilustrar as propriedades da Espectroscopia NIR pela falta de um modelo ideal (Burns e Ciurczak, 2008).

Para se realizar uma análise espectrofotométrica ainda é ideal conhecer o espectro de absorção da amostra em questão. Por meio desta análise, pode-se determinar quais os comprimentos de onda que possuem maior absorção pela espécie a ser determinada, e assim obter a melhor sensibilidade na sua quantificação. Também pode-se observar quais os comprimentos de onda que possuem menor variação para mudanças em outras espécies na amostra. A redução da extensão dos comprimentos de onda em interesse pode simplificar o projeto de um sistema final, e conseqüentemente reduzir o custo, por permitir a utilização de LEDs com comprimentos de onda específicos (Artime et al., 2008).

2.1.4 Fotoemissores e fotodetectores

Entre os principais componentes de um instrumento baseado na espectroscopia NIR, pode-se destacar: a fonte de radiação; um dispositivo seletor de comprimento de onda, tal como um filtro ou monocromador; e o fotodetector. A fonte de radiação deve ser estável e emitir luz em uma intensidade constante ao longo do tempo. Dois grandes tipos de fonte de radiação são utilizados na espectroscopia analítica: fontes contínuas e fontes de linha. As primeiras emitem luz em uma grande extensão de comprimentos de onda; entre estas, pode-se destacar as lâmpadas com filamento de tungstênio. Como características, tem-se a emissão com uma intensidade de luz contínua e relativamente estável, além do baixo custo. Como desvantagens, porém, tem-se a grande quantidade de calor gerado, a vida-útil relativamente curta e as mudanças no conteúdo espectral ao longo do tempo. As fontes de linha (ou fontes de banda estreita), por sua vez, emitem luz em alguns comprimentos de onda discretos, com destaque para os *lasers*, os diodos *laser* e os LEDs. Estes dispositivos são geralmente utilizados em aplicações específicas em que a aquisição de todo o espectro não é necessária. Isto permite em muitos casos utilizá-los sem a necessidade de um dispositivo seletor de comprimento de onda, permitindo a construção de instrumentos portáteis e com custos relativamente baixos (Sun, 2009).

Os LEDs são diodos semicondutores, que emitem luz incoerente com bandas espectrais discretas de largura estreita. Estes podem produzir radiação NIR com largura de banda da ordem de 50 nm (Pasquini, 2003), centrados em praticamente qualquer comprimento de onda desta região espectral. Os LEDs tem sido cada vez mais utilizados com a tendência atual de se reduzir os custos e tamanhos dos instrumentos, bem como com o desenvolvimento de equipamentos portáteis, para aplicações específicas, como as mostradas na Seção 2.1.1.

Quanto aos fotodetectores, entre os mais frequentemente utilizados para a região espectral NIR pode-se destacar os fotodiodos. Trata-se de dispositivos formados por junções semicondutoras, que podem ser constituídas de diversos materiais tais como: InGaAs (índio arseneto de gálio), GaAs (arseneto de gálio), InGaAsP (fosfeto de índio arseneto de gálio), Si (silício), Ge (germânio), GaP (fosfeto de gálio), GaAsP (fosfeto de arseneto de gálio), entre outros.

A detecção da luz em um fotodiodo ocorre quando um fóton incide na junção semicondutora. Assumindo que o fóton possui energia maior do que o *gap* de energia do material, um par elétron-lacuna é gerado na região de depleção, então essas cargas são separadas e aceleradas pelo campo elétrico desta região. Assim, se um fotodiodo não está conectado a um circuito, o anodo ficará carregado positivamente e o catodo negativamente; por outro lado, se um circuito externo estiver disponível, uma corrente elétrica fluirá.

A eficiência de um detector é geralmente analisada em termos da sua responsividade, que corresponde à relação entre a fotocorrente interna gerada por unidade de potência de luz incidente. A Figura 2.3 mostra um gráfico da responsividade de um fotodiodo em função do comprimento de onda para alguns materiais. Uma vez que a energia de um fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda, então o número de fótons que incide sobre o detector por segundo por watt de luz incidente é proporcional ao comprimento de onda. Assim, a responsividade de um fotodiodo ideal, para o qual cada fóton geraria um par elétron-lacuna, cresce com o comprimento de onda. O funcionamento de um fotodiodo pode ser estudado por meio de uma modelagem, que será apresentada a seguir.

Modelagem do fotodiodo

Na Figura 2.4 é apresentado o circuito equivalente de um fotodiodo. Neste modelo, este componente é tratado como uma fonte de corrente ideal, a qual é proporcional à intensidade da luz incidente sobre o sensor, em paralelo com um diodo de junção ideal.

Neste circuito, a resistência R_{sh} , a qual depende do processo de fabricação do componente, geralmente possui valor muito elevado e pode ser ignorada na maioria das aplicações (Graeme, 1995), especialmente no caso em que a polarização do diodo é nula (Johnson, 2003). Similarmente, a resistência R_s representa a resistência série do material semicondutor e do contato ôhmico em seus terminais. Seu efeito pode ser considerado de pouca relevância, sendo mais importante em sistemas com grande largura de banda ou na geração de energia utilizando células solares. A capacitância parasita C_p , por sua vez, representa o efeito das cargas na região de depleção, e varia com a área do diodo bem como com a tensão V_d . Assim, seu valor depende da polarização do fotodiodo, e seu

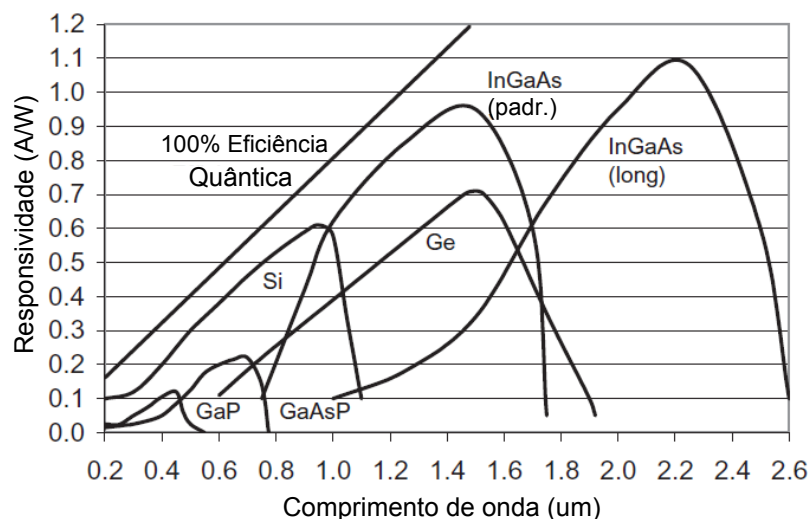


Figura 2.3 – Responsividade de um fotodiodo para diferentes tipos de materiais. Adaptado de Johnson (2003).

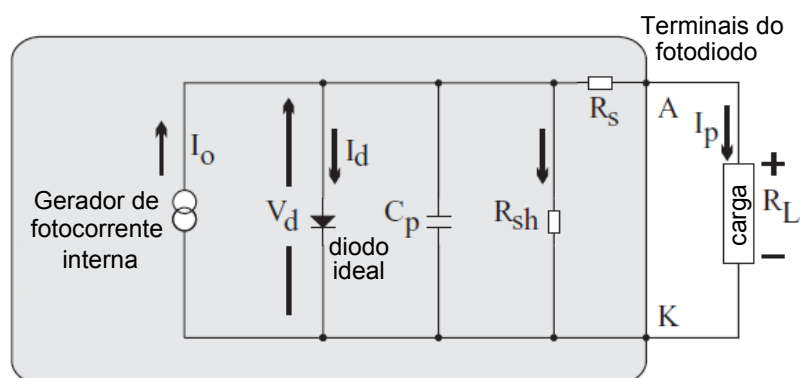


Figura 2.4 – Modelagem de um fotodiodo. Adaptado de Johnson (2003).

efeito pode limitar a largura de banda do circuito. Entretanto, se o fotodiodo for utilizado em uma configuração de transimpedância, como será apresentado adiante, as mudanças na fotocorrente praticamente não mudam a tensão em C_p , de forma que seu efeito torna-se praticamente desprezível e pode ser ignorado para a aplicação em questão. Então, desconsiderando os efeitos mencionados, o modelo simplificado mostrado na Figura 2.5 pode ser utilizado, o qual considera agora uma tensão de polarização externa.

O processo de fotodetecção libera portadores de carga na região de depleção e gera uma fotocorrente interna I_0 . Esta separação de cargas tende a polarizar diretamente a junção P-N, o que causa um fluxo de corrente I_d sobre o diodo ideal, diminuindo a corrente de saída I_p . Assim, pode-se escrever

$$I_p = I_0 - I_d = I_0 - I_S \left(e^{\frac{qV_d}{kT}} - 1 \right) \quad (2.9)$$

onde: k é a constante de Boltzmann ($k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ W} \cdot \text{s}/\text{K}$); q é carga do elétron ($q =$

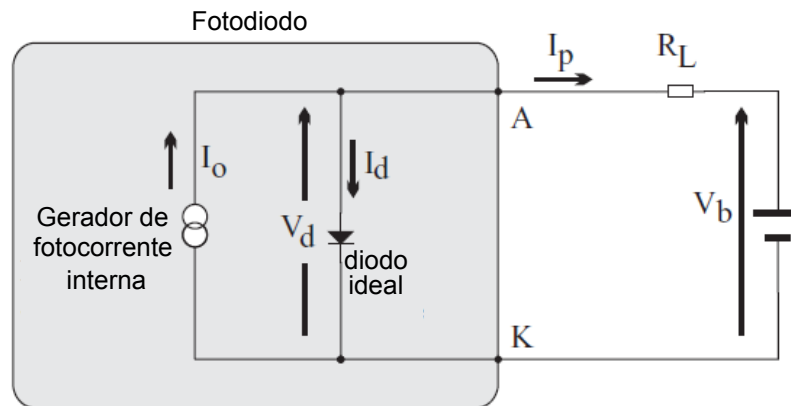


Figura 2.5 – Modelo geral simplificado de um fotodiodo. Adaptado de Johnson (2003).

$1,602 \times 10^{-19} C$); I_s é a corrente de saturação reversa [A]; V_d é tensão de junção [V]; e T é a temperatura absoluta [K].

Um caso particular de utilização do fotodiodo é a configuração em curto circuito. Nesta configuração, a tensão de junção V_d é nula. Então, nenhuma corrente circula pelo diodo ideal, e toda a fotocorrente gerada fica disponível nos terminais do dispositivo. Dessa forma, a Equação (2.9) pode ser reescrita como

$$I_p = I_0 \quad (2.10)$$

e, assim, pode-se dizer que a corrente nos terminais do fotodiodo é linearmente relacionada com a potência luminosa que incide sobre o dispositivo. Por este motivo, esse modo de operação do fotodiodo é utilizado neste trabalho. Além disto, conforme as Equações 2.9 e 2.10 sugerem, este tipo de configuração reduz a influência da temperatura na detecção da luz.

A Figura 2.6 mostra uma curva característica de um fotodiodo com diferentes graus de iluminação. No caso da configuração em curto circuito, o fotodiodo opera sobre o eixo das ordenadas, e um aumento na iluminação gera um aumento da corrente em sentido negativo.

As características de operação em curto circuito podem ser consideradas quando um fotodiodo é empregado em uma configuração de transimpedância, ou conversor corrente-tensão. Este tipo de configuração é utilizado neste projeto, como será apresentado no Capítulo 3.

2.2 Identificação de Fraudes no Leite por Adição de Água

O leite é um alimento complexo que possui alto valor nutritivo. Estima-se que o leite possua milhares de constituintes distintos (Silva, 1997), mas os principais são: água, carboidratos (basicamente lactose), gorduras, proteínas (principalmente caseína), minerais e vitaminas. A composição do leite pode variar devido a diversos fatores, tais como: espécie, raça, fisiologia do animal (individualidade, idade, etc.), alimentação, estações do ano, estado de saúde do animal, entre outros, além de fraudes

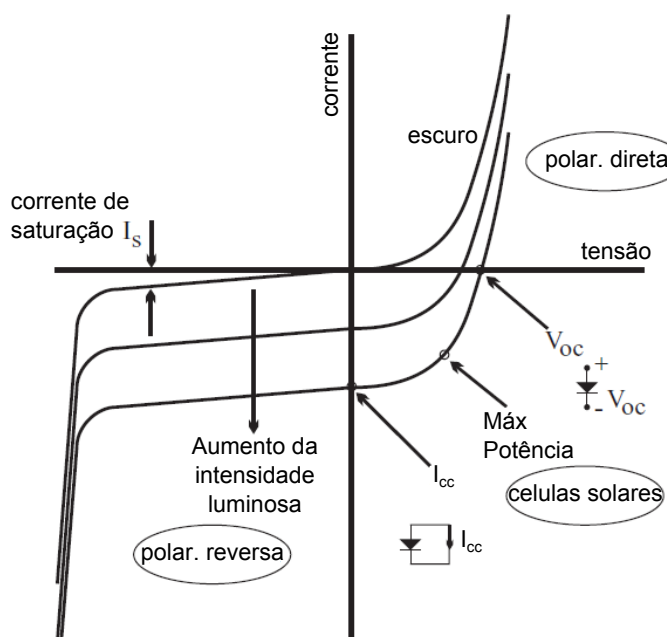


Figura 2.6 – Curva característica de um fotodiodo. Adaptado de Johnson (2003).

e adulterações (CQuali, 2008; Kedzierska-Matysek et al., 2011; Silva, 1997). A gordura é o constituinte que mais sofre variações em razão da alimentação, raça e estação do ano (Silva, 1997). Dados sobre a composição média do leite de vaca e suas variações são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição média do leite de vaca.

Constituinte	Teor (g/kg)	Variação (g/kg)
Água	873	855 - 887
Lactose	46	38 - 53
Gordura	39	24 - 55
Proteínas	32,5	23 - 44
Substâncias Minerais	6,5	5,3 - 8,0
Ácidos orgânicos	1,8	1,3 - 2,2
Outros	1,4	-

Fonte: Silva (1997).

Considerando a variação da composição do leite, a legislação vigente do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) determina valores mínimos de seus componentes, e considerando como leite cru normal o produto que apresente, entre outras características (CQuali, 2008):

- teores de gordura e lactose mínimos de 3 % e 4,3 %, respectivamente;
- extrato seco total (soma dos percentuais de gordura, proteínas, lactose e sais minerais) mínimo de 11,5 %;
- extrato seco desengordurado (extrato seco total menos o teor de gordura) mínimo de 8,5 %;
- quantidade de proteína mínima de 2,9 g/100ml.



Figura 2.7 – Exemplo de um crioscópio eletrônico. Fonte: PZL (2012).

Outro parâmetro que é definido por legislação trata do índice crioscópico, que é a medição do ponto de congelamento do leite ou da depressão do ponto de congelamento do leite em relação ao da água, geralmente expressa em graus Hortvet ($^{\circ}\text{H}$)¹. A temperatura de congelamento do leite é mais baixa do que a da água devido ao efeito das substâncias dissolvidas no leite, principalmente a lactose e os sais minerais. O ponto de congelamento máximo do leite aceito pela legislação brasileira é $-0,530^{\circ}\text{H}$ ($-0,512^{\circ}\text{C}$). Como essa é uma de suas características físicas mais constantes, este índice é usado para detectar adulteração por adição de água (Embrapa, 2007).

A determinação de fraude no leite por adição de água é a aplicação mais usual da crioscopia em laticínios. O teste é realizado em um aparelho denominado crioscópio, tal como o mostrado na Figura 2.7. Este equipamento mede, de forma bastante precisa, o ponto de congelamento do leite, e apresenta adicionalmente como resultado a porcentagem de água adicionada em relação ao volume total da amostra.

Contudo, o índice crioscópico não é totalmente constante e pode variar em pelo menos $0,01^{\circ}\text{H}$ (Kedzierska-Matysek et al., 2011), o que corresponde a uma variação de aproximadamente 1,8 % na indicação da porcentagem de água adicionada. Isto porque o ponto de congelamento é influenciado pela composição do leite, a qual varia pelos diversos fatores mencionados anteriormente. Neste sentido, é usual se considerar como normal o leite que apresente ponto de congelamento entre $-0,530^{\circ}\text{H}$ e $-0,550^{\circ}\text{H}$. Devido às possibilidades de variação do ponto de congelamento do leite, não há um valor que possa ser definido como padrão. Em geral, adota-se como padrão, isto é, como a temperatura a ser reconhecido como zero de água adicionada, os valores $-0,530^{\circ}\text{H}$ ou $-0,540^{\circ}\text{H}$. Esta seleção pode ser feita pelo usuário em alguns modelos de crioscópios digitais e, conseqüentemente, pode corresponder a um erro de 1,8 % na indicação da quantidade de água, para uma mesma amostra.

¹A relação entre as escalas de temperatura Celcius (C) e Hortvet (H) é dada por: $[^{\circ}\text{C}] = 0,96418 \times [^{\circ}\text{H}] + 0,00085$

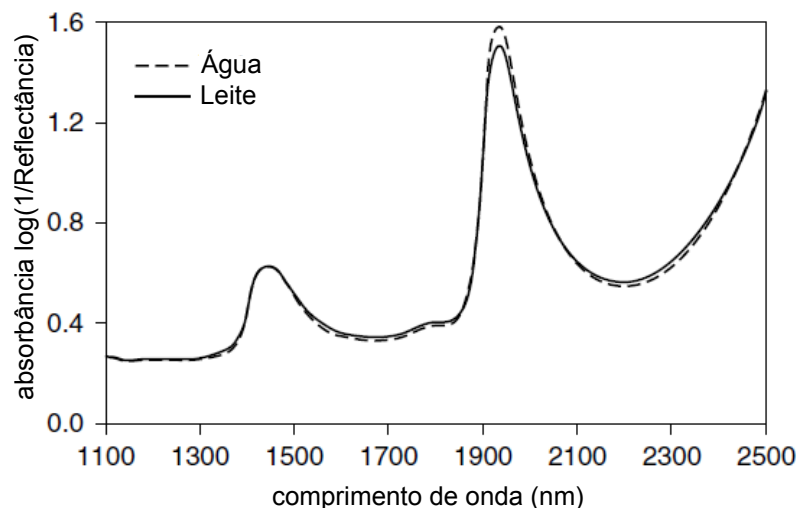


Figura 2.8 – Espectro de reflectância NIR do leite e da água. Adaptado de Burns e Ciurczak (2008).

Por fim, um último problema a ser considerado é o fato de que a crioscopia, embora bastante precisa, também é passível de fraudes pela adição de outras substâncias, como por exemplo a urina do próprio animal e o sal de cozinha, as quais também alteram o ponto de congelamento e mascaram a adição de água. Da mesma forma que a água aumenta a temperatura de congelamento do leite, estas e outras substâncias a reduzem e, por isso, são muitas vezes utilizadas de forma a aproximar o ponto de congelamento do leite adulterado a um valor aceitável. Nesse sentido, o objetivo da metodologia proposta é que esta seja mais robusta na detecção de fraudes em relação à crioscopia, uma vez que está relacionada com as características moleculares.

Estas questões mostram que a medição da quantidade de água adicionada ao leite com grande exatidão não é um problema trivial. Entretanto, é importante observar que, no caso da crioscopia, a avaliação da fraude geralmente é feita não em função da quantidade de água informada pelo equipamento, mas sim em função da temperatura de congelamento em comparação com o seu valor máximo estabelecido pela legislação. Analogamente, o equipamento proposto neste trabalho, mais do que medir a quantidade de água, poderia ser utilizado de forma a se estabelecer um novo parâmetro mínimo (ou máximo) para identificação de fraudes.

O espectro de absorção do leite na região NIR é bastante semelhante ao da água, como mostra a Figura 2.8. Uma das principais diferenças está no fato de que o leite possui partículas que causam o espalhamento da luz, principalmente os glóbulos de gordura e proteína (Burns e Ciurczak, 2008; Stuart, 2004), causando um efeito de reflexão (Sasic e Ozaki, 2001). Isto causa uma mudança na linha de base intensificando assim o espectro de absorção obtido experimentalmente.

Outra característica do leite é que as bandas de absorção da água se sobrepõem às da proteína e gordura em grande parte do espectro NIR, o que dificulta correlacionar bandas específicas para cada constituinte do leite. Como consequência, as variações na quantidade de proteína e gorduras entre amostras também devem causar uma variação no espectro NIR, mas, felizmente, tal variação é muito

pequena quando comparada àquela devido à adição de água (Burns e Ciurczak, 2008; Stuart, 2004). Esta é uma característica desejável neste trabalho, pois a variação natural da composição do leite deve influenciar o mínimo possível na resposta do equipamento.

Pode-se dizer então que, para a aplicação em questão, a interação entre a radiação eletromagnética e a amostra de leite está relacionada a três fatores principais: à absorção da luz por parte dos diversos constituintes do leite; à absorção da luz por parte das substâncias adicionais que podem ser utilizadas na adulteração; e ao espalhamento da luz provocado pelas partículas existentes no meio. Estes fatores, portanto, determinam a transmitância da luz, e devem ser considerados em conjunto na escolha dos comprimentos de onda. A análise de sistemas complexos, como no caso em questão, é em geral feita por meio de uma calibração multivariada, utilizando mais de um comprimento de onda, a qual permite o estudo de sistemas com várias espécies presentes (Oliveira, 2006). Para a definição dos comprimentos de onda nesta aplicação, deve-se então considerar quais deles apresentem maior sensibilidade para a quantificação da água e, ao mesmo tempo, uma menor variação para mudanças em outros componentes do leite. E por fim, é importante também considerar a influência das principais substâncias que são frequentemente utilizadas junto com a água na adulteração do leite. Esta, portanto, não é uma tarefa trivial, e é melhor discutida na Seção 3.6.

No capítulo a seguir, o sistema proposto para a quantificação de água adicionada ao leite é apresentado, juntamente com os equacionamentos e demais conceitos referentes ao seu funcionamento.

SISTEMA PROPOSTO

3.1 Relação entre a Luz Transmitida e a Quantidade de Água Adicionada ao Leite

Para modelar a adição de água ao leite e possibilitar a sua quantificação, proposta neste trabalho, é considerada a Lei de Beer-Lambert, definida na Equação (2.6). Essa equação mostra que é possível relacionar a intensidade de luz transmitida com a adição de água ao leite, por meio da concentração da amostra. Isto porque a adição desse solvente ao leite altera a sua concentração. Nesse sentido, seja definido: M_0 como a concentração molar inicial do leite puro; VOL_0 como o volume inicial de leite puro; VOL_{add} como o volume de água adicionada ao leite puro; e M_f como a concentração final da amostra contendo VOL_0 de leite puro mais VOL_{add} de água adicionada. Então pode-se escrever

$$M_0VOL_0 = M_f(VOL_0 + VOL_{add}), \quad (3.1)$$

que conduz a

$$M_f = \frac{M_0}{1 + \left(\frac{VOL_{add}}{VOL_0}\right)}. \quad (3.2)$$

Definindo agora Q_{H_2O} como a quantidade de água na amostra em relação ao volume total, tem-se

$$Q_{H_2O} = \left(\frac{VOL_{add}}{VOL_0 + VOL_{add}}\right) 100, \quad (3.3)$$

onde Q_{H_2O} , dado em %, é a quantidade que se deseja determinar. Por fim, relacionando as Equações (3.2) e (3.3), pode-se escrever

$$M_f = M_0 \left(1 - \frac{Q_{H_2O}}{100}\right). \quad (3.4)$$

Então, a Equação (3.4) relaciona a concentração final de uma amostra com a concentração do leite puro e a porcentagem Q_{H_2O} de água adicionada. Utilizando agora a Lei de Beer-Lambert, é possível

relacionar a quantidade de água adicionada com a saída do circuito de detecção da luz, como é apresentado na Seção 3.4.

3.2 Descrição geral do sistema proposto

Na Figura 3.1, é apresentado um diagrama do sistema proposto. Neste sistema, a luz é emitida em três comprimentos de onda específicos. A radiação eletromagnética incide na amostra de leite, enquanto monitora-se a intensidade de radiação que chega ao outro lado desta. A emissão da luz é baseada em LEDs infravermelhos. Desta forma, o sistema não requer a utilização de um dispositivo seletor de comprimento de onda.

Pode-se visualizar na Figura 3.1 que o sistema óptico é composto por três LEDs, com comprimentos de onda distintos, de forma a permitir uma análise multivariada para três bandas de comprimentos de onda diferentes. As amostras são inseridas para análise em uma cubeta de vidro, a qual proporciona um caminho óptico de 10 mm. Para a detecção da luz transmitida, foi utilizado um fotodiodo de InGaAs PT511, da *Roithner Lasertechnik*, o qual pode ser utilizado para a faixa de comprimentos de onda entre 900 e 1.650 nm, aproximadamente.

Testes preliminares realizados com amostras em tubos de ensaio, tal como nos trabalhos de Woo et al. (2011) e Gaião et al. (2005), mostraram que as irregularidades do vidro causam uma mudança

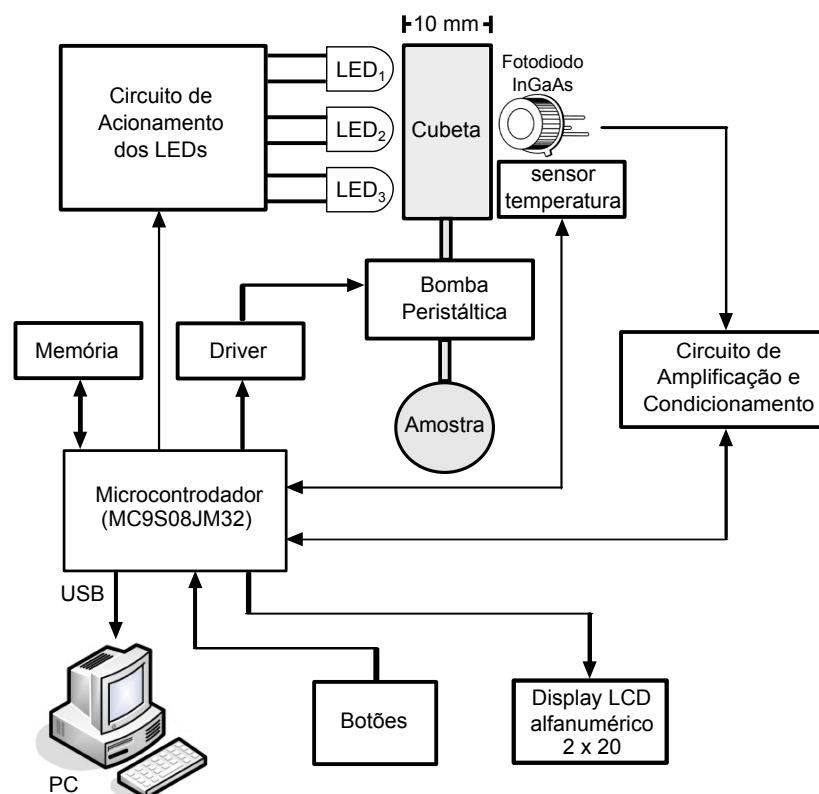


Figura 3.1 – Diagrama de blocos do sistema proposto.

bastante significativa na transmissão da luz, para uma mesma amostra, quando a posição do tubo em relação ao eixo de emissão da luz era modificada. Neste caso, a intensidade da luz incidente não pode se considerada constante. Como forma de resolver este problema, foi adotada então neste trabalho uma cubeta de fluxo, a qual permite que o líquido seja inserido e retirado do compartimento de medição por meio de mangueiras. Assim, conforme representado na Figura 3.1, a posição da cubeta de vidro em relação aos LEDs e ao fotodiodo pode ser mantida fixa. A montagem foi feita de forma simples, sem a utilização de lentes para focalização da luz ou filtros.

Para permitir a entrada e a saída da amostra de leite no compartimento de medição, foi utilizada uma bomba peristáltica acionada por um motor DC. O controle de todo o sistema é feito por meio de um microcontrolador da família HCS08, da *Freescale Semiconductor*. O sistema esquematizado na Figura 3.1 conta ainda com um sensor de temperatura, o qual foi posicionado próximo ao fotodetector, e uma memória onde podem ser armazenados dados de calibração bem como demais parâmetros de funcionamento do instrumento.

O sinal proveniente do fotodiodo é amplificado, condicionado e posteriormente digitalizado por meio do conversor analógico-digital (A/D) do microcontrolador, em 12 bits. Como interface com o operador, o instrumento possui três botões, os quais permitem ao usuário iniciar uma análise e realizar outras funções, tais como configurações e calibração do equipamento. Os dados medidos são apresentados em um display LCD alfanumérico 2 x 20, e também podem ser enviados pela USB para um computador, de forma a permitir uma análise mais detalhada das medições.

O sistema é melhor descrito nas seções a seguir.

3.3 Circuito de acionamento dos LEDs

Na Figura 3.2 é apresentado o circuito para a emissão da luz. Este é composto por uma fonte de corrente, a qual é controlada pelo valor de R_E e pela tensão V_{ESTAB} . Os transistores T_1 , T_2 e T_3 são utilizados como chaves e permitem ao microcontrolador, por meio de pinos configurados com saídas digitais, acionar os LEDs de forma pulsada. Devido ao efeito da realimentação negativa do amplificador operacional, a tensão V_{ESTAB} assume o mesmo valor da tensão na porta não-inversora, a qual é fixa e estável, e é determinada pelo divisor de tensão formado por R_A e R_B ligado a uma referência de tensão de 5V. Esta tensão de referência é proporcionada por um circuito integrado (CI) LT1461, da *Linear Technology*.

O acionamento de cada LED é feito pelo microcontrolador de forma pulsada, o que permite distinguir a luz emitida por estes de uma luz externa interferente. Entretanto, a proposta deste trabalho é utilizar uma baixa frequência próxima ao DC, com o objetivo de reduzir os efeitos do chaveamento, facilitar a filtragem do sinal proveniente do fotodiodo e assim melhorar a estabilidade do sinal medido. Então, a frequência de acionamento de cada LED foi definida em 50 Hz, e é considerado que um único LED deve ser acionado por vez. A lógica de acionamento será discutida na Seção 3.5.

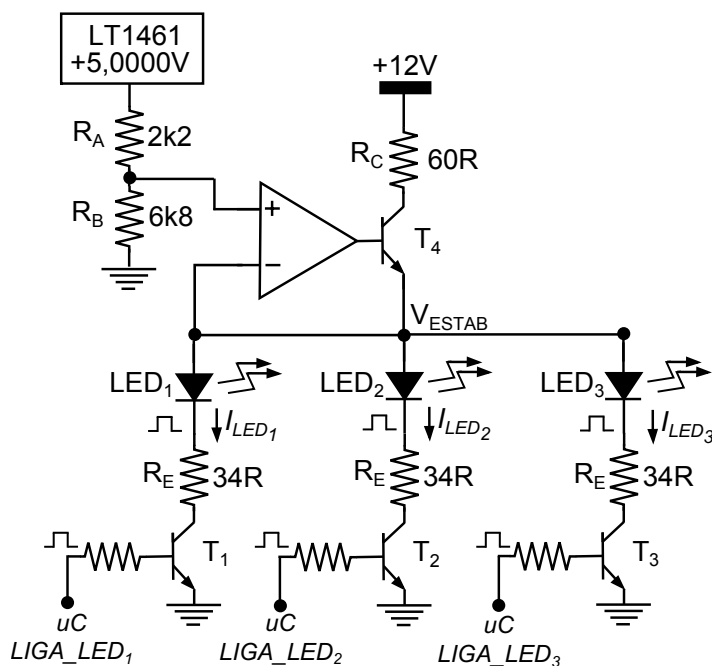


Figura 3.2 – Circuito de acionamento dos LEDs.

3.4 Circuito de medição da luz

O circuito de amplificação e condicionamento proposto é composto de três estágios. Este visa detectar a intensidade da luz proveniente de cada LED infravermelho que é transmitida através da amostra de leite, considerando amostras com quantidade de água adicionada entre 0 % (leite puro) e um valor arbitrário M (da ordem de 20 a 30) %. Além disto, objetiva-se eliminar a possível influência de luz externa, e realizar o condicionamento de forma a possibilitar, em poucos estágios, uma digitalização com a máxima resolução possível. Assim, o objetivo é obter, para cada um dos três comprimento de onda, um sinal de saída quadrado tal que sua amplitude de pico-a-pico varie dentro da faixa de 0 a 5 volts com a quantidade de água adicionada.

Neste circuito, todos os amplificadores operacionais são alimentados assimetricamente apenas com tensão positiva de 5 volts. O amplificador utilizado foi o AD8630, da *Analog Devices*, o qual é especificado para alimentação simples e possui saída *rail-to-rail*. A Figura 3.3 apresenta os dois primeiros estágios deste circuito, que compreende a detecção da luz e amplificação.

No primeiro estágio do circuito de medição, o fotodiodo é ligado a um amplificador operacional em uma configuração de transimpedância, também chamada de conversor corrente-tensão. Nesta configuração, a ação de realimentação negativa força as duas entradas do amplificador ao mesmo potencial, de forma que a tensão sobre o fotodiodo pode ser considerada nula, no caso ideal.

Quando a luz incide sobre o fotodiodo, a fotocorrente gerada I_p produz um sinal diferencial de corrente. Assim, a saída deste amplificador é linearmente relacionada com a fotocorrente gerada e, portanto, é também linear com a intensidade de luz transmitida pela amostra e que incide no fotodiodo.

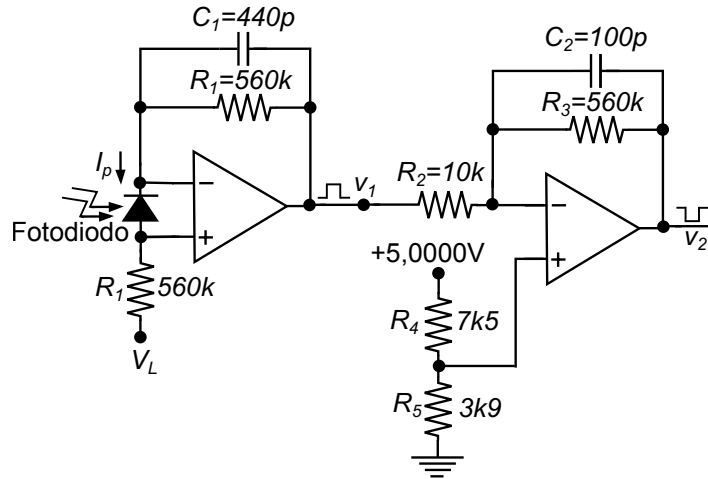


Figura 3.3 – Conversor corrente-tensão e estágio de amplificação.

Deve-se considerar que a fotocorrente gerada pelo sensor, nesta aplicação, é da ordem de nano-ampères, o que torna o circuito bastante suscetível a ruídos e exige uma grande amplificação. Além disto, a diferença entre as fotocorrentes para amostras de leite com diferentes quantidades de água, que é a variação em interesse a ser detectada, é ainda menor, o que demonstra a complexidade do problema.

Foi utilizado um capacitor C_1 de baixo valor,

$$C_1 \ll \frac{1}{2\pi f R_1}, \quad (3.5)$$

o qual diminui a transimpedância nas altas frequências, e evita que o circuito oscile (Johnson, 2003), onde $f = 50$ Hz é a frequência de acionamento dos LEDs. Uma vez que o circuito é alimentado de forma assimétrica, uma tensão fixa positiva de referência V_L é utilizada para garantir que o amplificador funcione na região linear. Esta tensão de referência é obtida por meio de um divisor de tensão ligado a um buffer de tensão, e seu valor foi estabelecido em aproximadamente 1,6 V.

Desta forma, a corrente gerada pelo fotodiodo produz uma tensão v_1 dada por

$$v_1 = 2R_1 I_{P(i)} + V_L, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.6)$$

onde $I_{P(i)}$ é a fotocorrente gerada durante o acionamento do LED_i . Para a análise do circuito proposto, é considerado que

$$I_{P(i)} = \begin{cases} I_{P_{L(i)}} + I_{P_E}, & \text{para } LED_i \text{ aceso, } i = 1, 2, 3, \\ I_{P_E}, & \text{para LEDs apagados,} \end{cases} \quad (3.7)$$

onde $I_{P_{L(i)}}$ representa a fotocorrente gerada pelo sensor devido à luz emitida pelo LED_i , e I_{P_E} representa a fotocorrente gerada devido à corrente de escuro do componente ou à influência de uma luz externa, e pode variar ao longo do tempo. Dessa forma, quando o LED_i é pulsado na frequência $f = 50$ Hz, a saída v_1 do primeiro estágio corresponde a um sinal quadrado, com amplitude pro-

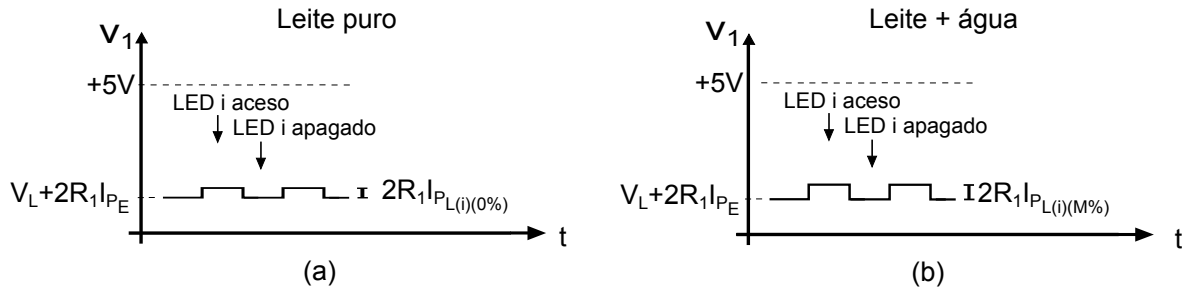


Figura 3.4 – Sinais v_1 esperados para amostras com (a) 0 % e (b) um valor arbitrário M % de água adicionada.

porcional à intensidade de luz que incide sobre o sensor proveniente do LED_i (que por sua vez está relacionada à quantidade de água adicionada à amostra). Este sinal é representado na Figura 3.4. Nesta figura, está representada uma variação pouco significativa na amplitude dos dois sinais. Isto pode ser observado experimentalmente, quando se considera uma faixa de 0 a 25 % de água na amostra.

Uma vez que o sinal obtido em v_1 possui amplitude da ordem de unidades de microvolts, é necessário um segundo estágio de amplificação, mostrado na Figura 3.3. Nesta configuração inversora, o ganho é ajustado pelos resistores R_2 e R_3 , e o nível DC do sinal é definido pelo valor dos resistores R_4 e R_5 . Por meio destes últimos, é possível posicionar o sinal v_2 dentro da faixa de 0 a 5V. Considerando novamente que

$$C_2 \ll \frac{1}{2\pi f R_3}, \quad (3.8)$$

então a saída do segundo estágio v_2 pode ser escrita como

$$v_2 = \begin{cases} -2 \left(\frac{R_1 R_3}{R_2} \right) I_{P_{L(i)}} + K_1, & \text{para } LED_i \text{ aceso, } i = 1, 2, 3, \\ K_1, & \text{para LEDs apagados,} \end{cases} \quad (3.9)$$

sendo

$$K_1 = -2 \left(\frac{R_1 R_3}{R_2} \right) I_{P_E} + \frac{5(R_2 + R_3)R_5}{R_2(R_4 + R_5)} - \frac{R_3}{R_2} V_L. \quad (3.10)$$

K_1 é então uma tensão fixa, no caso ideal, que pode ser ajustada pelos valores de R_4 e R_5 , mas que pode sofrer uma variação devido à influência de uma luz externa (relacionada ao fator I_{P_E}). É considerado que esta influência, que causaria um pequeno deslocamento do sinal v_2 no sentido negativo, não é suficiente para causar a saturação do amplificador neste estágio. Também é considerado que este componente de luz possui frequência nula, ou seja, pode ser entendida como constante ou com pouca variação em um longo intervalo de tempo; desta forma, isto pode corresponder, por exemplo, a variações na iluminação ambiente próxima ao equipamento. Assim, com estas considerações, a amplitude pico-a-pico de v_2 depende apenas da luz que chega ao sensor proveniente de um dos LEDs de sinal, e é possível ajustar os valores de R_4 e R_5 para produzir uma saída como mostrado na Figura 3.5.

Conforme discutido anteriormente, a diferença nas fotocorrentes geradas pelo sensor quando se

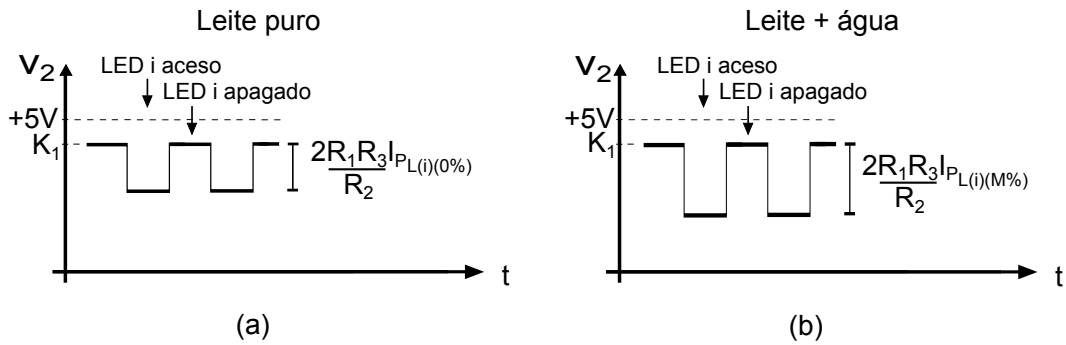


Figura 3.5 – Sinais v_2 esperados para amostras com (a) 0 % e (b) um valor arbitrário M % de água adicionada.

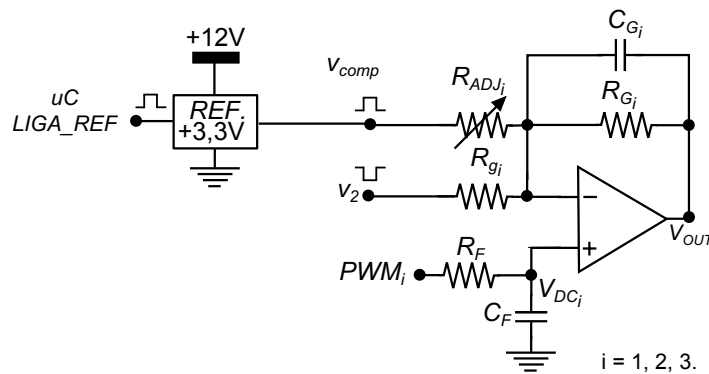


Figura 3.6 – Estágio de amplificação e condicionamento.

tem maior ou menor quantidade de água é relativamente pequena. Por consequência, também é pequena a diferença de amplitudes observada em v_2 para diferentes amostras, em comparação com cada sinal individualmente. É importante notar que, uma vez que o objetivo é quantizar a água adicionada ao leite, o interessante não é se obter um sinal com grande amplitude, e sim obter uma grande variação nas amplitudes para diferentes amostras. Para isto, uma simples amplificação no sinal v_2 não seria suficiente, pois a amplitude de cada sinal virtualmente ultrapassaria o limite de 5 volts. Isto impossibilitaria sua medição devido à saturação do amplificador. Por conta disto, é necessário realizar uma operação de forma a intensificar apenas a diferença, reduzindo os níveis de amplitude e possibilitando a digitalização com uma boa resolução. Assim, é proposto um terceiro estágio como o mostrado na Figura 3.6, sendo que existe um conjunto deste para cada LED, denotado pelo índice i .

Este estágio da Figura 3.6 tem a função de realizar simultaneamente três operações:

- amplificar o sinal v_2 e, por consequência, a diferença para quando se varia a quantidade de água (esta diferença será tão maior quanto maior a relação R_{G_i}/R_{g_i});
- reduzir os níveis de amplitude dos sinais (esta redução será tão maior quanto maior a relação R_{G_i}/R_{ADJ_i});
- ajustar o nível DC do sinal de saída para a faixa de 0 a 5V (este ajuste é controlado de forma automática pelo microcontrolador, por meio do sinal PWM_i como será discutido adiante).

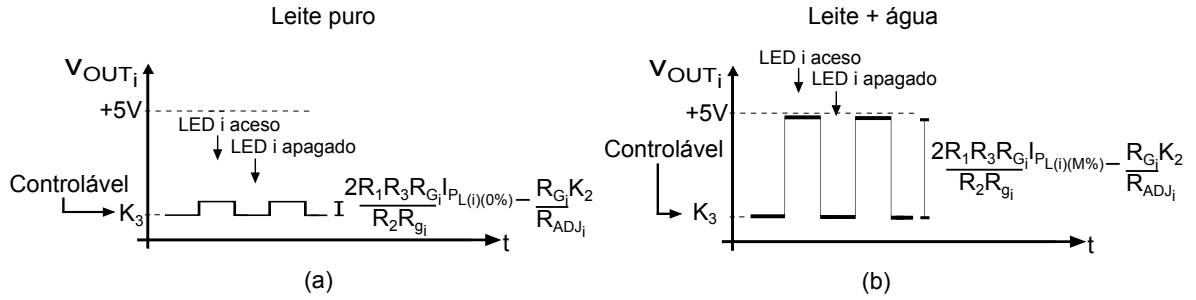


Figura 3.7 – Sinais v_{OUT_i} esperados para amostras com (a) 0 % e (b) um valor arbitrário M % de água adicionada.

Para realizar estas três funções, é utilizado um circuito somador inversor, em que a saída v_2 do estágio anterior é adicionada ao sinal v_{comp} . Este é um sinal quadrado com amplitude fixa K_2 igual a 3,3 V, proveniente de um CI referência de tensão (LT1461, da *Linear Technology*), a qual é pulsada na mesma frequência e em fase com cada um dos LEDs. Ou seja,

$$v_{comp} = \begin{cases} K_2, & \text{para } LED_i \text{ aceso, } i = 1, 2, 3, \\ 0, & \text{para LEDs apagados.} \end{cases} \quad (3.11)$$

Considerando novamente que

$$C_{G_i} \ll \frac{1}{2\pi f R_{G_i}}, \quad (3.12)$$

então a tensão de saída v_{OUT_i} do estágio de amplificação e condicionamento associado ao LED_i é dada por

$$v_{OUT_i} = \begin{cases} 2 \frac{R_1 R_3 R_{G_i}}{R_2 R_{g_i}} I_{P_{L(i)}} - \frac{R_{G_i}}{R_{ADJ_i}} K_2 + K_3, & \text{para } LED_i \text{ aceso, } i = 1, 2, 3, \\ K_3, & \text{para LEDs apagados} \end{cases} \quad (3.13)$$

sendo

$$K_3 = \left(1 + \frac{R_{G_i}}{R_{g_i}} + \frac{R_{G_i}}{R_{ADJ_i}} \right) V_{DC_i} - \frac{R_{G_i}}{R_{g_i}} K_1. \quad (3.14)$$

Como pode ser observado pela análise da Equação (3.13), ajustando-se o valor de R_{ADJ_i} é possível reduzir o nível de amplitude em v_{OUT_i} , e a diferença de amplitudes para amostras com maior ou menor quantidade de água (que depende da diferença em $I_{P_{L(i)}}$) está relacionada ao ganho dado por R_{G_i} e R_{g_i} . Além disto, pode-se verificar pela Equação (3.14) que uma mudança na tensão da entrada não-inversora V_{DC_i} altera o nível DC do sinal de saída, dado por K_3 , sem modificar a sua amplitude. Assim, é possível ajustar os valores de R_{G_i} , R_{g_i} e R_{ADJ_i} de forma a produzir uma saída v_{OUT_i} como a mostrada na Figura 3.7. Pode-se observar nesta figura que a amplitude pico-a-pico de v_{OUT_i} esperada apresenta agora uma variação significativa de uma amostra de leite puro para uma amostra com água.

Entretanto, para que este circuito funcione da forma esperada, é utilizada uma estratégia de controlar a tensão V_{DC_i} para garantir que o sinal de saída esteja dentro da região linear do amplificador.

Isto é necessário porque qualquer variação de *offset*, tal como pela influência de uma luz externa, poderia facilmente levar v_{OUT_i} à saturação, caso o nível DC dado por K_3 fosse fixo. Este controle é feito pelo microcontrolador por meio de um sinal PWM, com frequência de 50kHz, ligado a um filtro passa-baixas com frequência de corte da ordem de 0,5 Hz, de forma que a tensão V_{DC_i} assume a tensão média deste sinal. Com base no valor de v_{OUT_i} digitalizado pelo microcontrolador quando o LED_i está apagado, a largura de pulso do sinal PWM_i é ajustada para garantir que este sinal de saída não esteja saturado.

Uma vez ajustado o valor de R_{ADJ_i} , a amplitude do sinal de saída enquanto o LED_i é pulsado dependerá apenas do componente da luz que chega ao sensor devido ao LED, e o controle da tensão V_{DC_i} compensa a variação no nível DC ocorrida pela ação do componente de luz externa, dinamicamente. Então, seja definido V_i como a amplitude do sinal de saída v_{OUT_i} , dado pela diferença entre a tensão de v_{OUT_i} para o LED_i aceso e para os LEDs apagado na Equação (3.13), ou seja,

$$V_i = 2 \frac{R_1 R_3 R_{G_i}}{R_2 R_{g_i}} I_{P_{L(i)}} - \frac{R_{G_i}}{R_{ADJ_i}} K_2, \quad i = 1, 2, 3. \quad (3.15)$$

Esta equação mostra que o valor V_i é linearmente relacionado com $I_{P_{L(i)}}$ e, portanto, com a intensidade de luz emitida pelo LED_i que é transmitida pela amostra. É importante lembrar que todos os sinais elétricos estão limitados ao intervalo entre 0 e 5 volts. Porém, deve-se observar que V_i podem assumir valores positivos ou negativos, dependendo de R_{G_i} , R_{g_i} e do ajuste de R_{ADJ_i} , estando limitados ao intervalo entre -5 e +5 volts.

Uma vez definido o funcionamento do circuito de medição da luz, é importante relacionar a saída deste com a quantidade de água adicionada na amostra de leite. Como a intensidade de luz transmitida proveniente do LED_i é linearmente relacionada com a quantidade medida V_i , então pode-se escrever a Equação (2.6) da Lei de Beer-Lambert na forma

$$k_{0_i} V_i + k_{1_i} = I_I e^{-\alpha_i d M_f} \quad (3.16)$$

onde α_i é a absorvidade molar associada ao comprimento de onda do LED_i , λ_i , e k_{0_i} e k_{1_i} são constantes reais positivas. Assim, relacionando as Equações (3.4) e (3.16), tem-se

$$V_i = \frac{I_I}{k_{0_i}} e^{-\alpha_i d M_0} e^{-\alpha_i d M_0 \left(\frac{Q_{H_2O}}{100} \right)} - \frac{k_{1_i}}{k_{0_i}}. \quad (3.17)$$

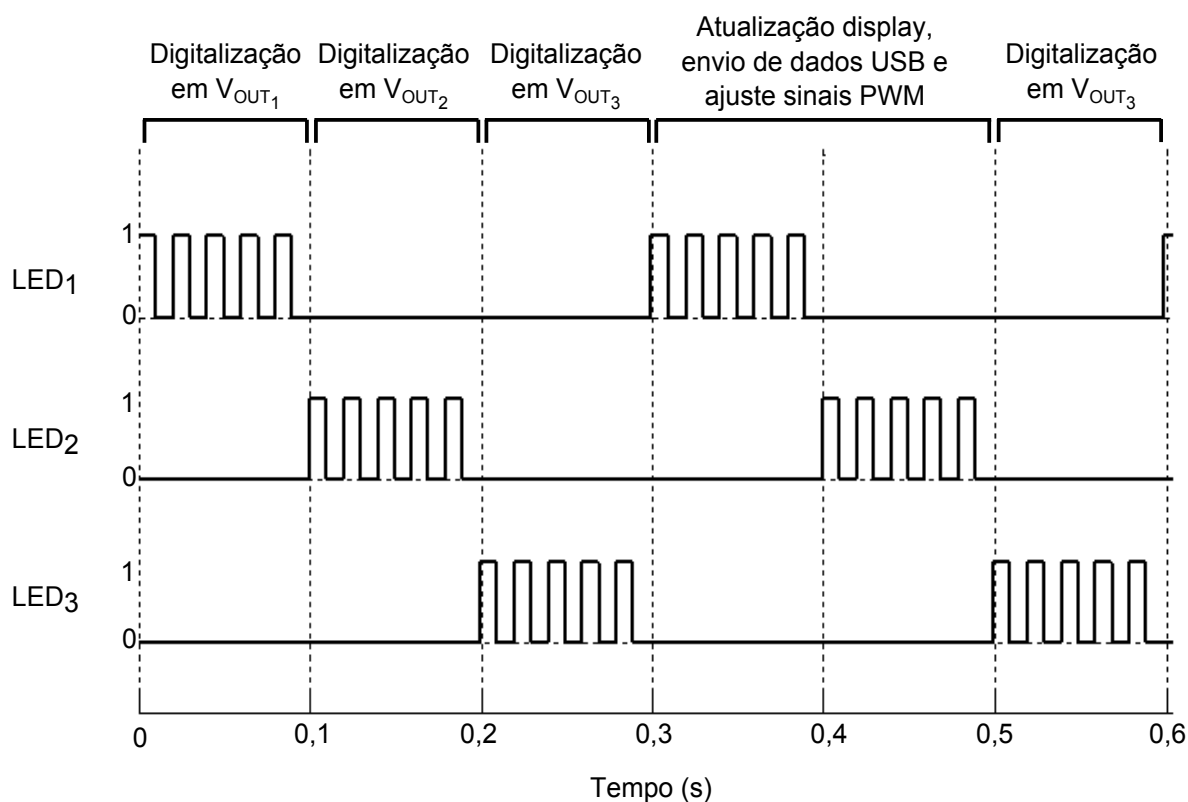
Então, considerando constantes os valores de I_I , α_i , d e M_0 , pode-se escrever de forma simplificada

$$V_i = c_{1_i} \cdot e^{c_{2_i} \cdot Q_{H_2O}} - c_{3_i}, \quad (3.18)$$

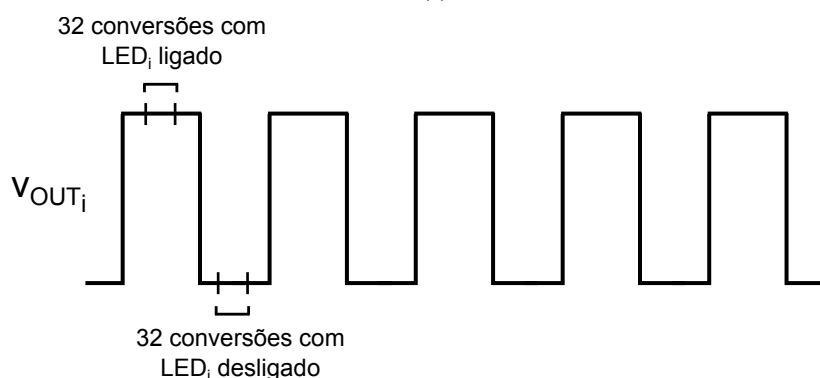
onde c_{1_i} e c_{2_i} e c_{3_i} são constantes reais positivas. Assim, a Equação (3.18) relaciona a quantidade medida V_i , que representa a amplitude do sinal de saída v_{OUT_i} , com a porcentagem de água adicionada na amostra, Q_{H_2O} . É possível observar que V_i , e portanto a intensidade de luz transmitida, é crescente com a quantidade de água adicionada. Esta equação corresponde à relação esperada de acordo com o funcionamento do sistema de detecção proposto e com a Lei de Beer-Lambert.

3.5 Lógica de acionamento dos LEDs e medição

Conforme descrito anteriormente, no sistema proposto a emissão da luz e a medição dos sinais de saída são feitos de forma sincronizada. O acionamento dos LEDs é feito pelo microcontrolador como mostra a Figura 3.8(a). Cada LED é pulsado por 5 vezes em períodos de 20 ms. Assim, os três LEDs piscam de forma alternada, continuamente durante todo o tempo em que o equipamento permanece ligado. A digitalização de cada sinal de saída v_{OUT_i} é feita somente durante o acionamento do respectivo LED.



(a)



(b)

Figura 3.8 – (a) Sequência de acionamento dos LEDs e medição dos sinais de saída; (b) Representação da digitalização do sinal de saída em cada período.

Cada ciclo de medição é composto pela digitalização dos três sinais de saída, v_{OUT_1} , v_{OUT_2} e v_{OUT_3} , para obtenção dos valores medidos V_1 , V_2 e V_3 . Então, estes valores são mostrados no display LCD e enviados para o computador pela USB. O ciclo é finalizado com atualização da razão cíclica dos sinais PWM_1 , PWM_2 e PWM_3 , que é feita com base nos valores digitalizados nos sinais de saída. Dessa forma, a cada 0,5 segundo um ciclo de medição é completado, e uma leitura para cada canal é obtido.

Já a digitalização dos sinais é feita como segue. Em cada período de 20 ms durante o acionamento do LED_i , o sinal de saída correspondente v_{OUT_i} é digitalizado 64 vezes: 32 vezes durante um terço do tempo em que o LED_i permanece aceso, e outras 32 vezes com o LED_i apagado, conforme está representado na Figura 3.8(b). Isto é feito para que os efeitos da comutação sejam desconsiderados. Assim, após os 5 pulsos, dois valores médios são calculados para representar os níveis de tensão “instantâneos” associados ao LED_i aceso e ao LED_i apagado. Por fim, da diferença entre estes dois níveis de tensão obtém-se os valores desejados V_i .

Finalmente, para avaliar o resultado da análise, é utilizada uma média móvel de 15 valores. Definiu-se como resultado final de uma análise o valor da média móvel tomado quando os últimos 15 valores “instantâneos” estiverem com uma variação máxima de +/- 6 mV. Assim, em outras palavras, a amplitude de v_{OUT_i} é avaliada ao longo do tempo até a sua estabilização, e uma quantidade V_i é tomada para representá-la.

3.6 Definição dos comprimentos de onda

Pode-se notar que os circuitos de emissão da luz, amplificação e condicionamento propostos são genéricos, para LEDs centrados em quaisquer comprimentos de onda na faixa de resposta do fotodiodo. Entretanto, é importante identificar alguns comprimentos de onda específicos que sejam mais adequados para esta aplicação. Para esta definição, deve-se considerar quais os comprimentos de onda que apresentem maior sensibilidade para a quantificação da água e, ao mesmo tempo, apresentem uma menor variação para mudanças em outros componentes do leite. Por fim, é importante também considerar as principais substâncias que são frequentemente utilizadas junto com a água na adulteração do leite.

Entretanto, como uma forma de avaliar a metodologia proposta, foram definidos três LEDs centrados nos comprimentos de onda relacionados com a absorção pelas moléculas de água: 970 nm, 1.200 nm e 1.450 nm. Embora estes possivelmente não sejam os comprimentos de onda mais indicados para esta aplicação, é importante observar que os conceitos apresentados no Capítulo 2 continuam válidos, e que os resultados obtidos podem ser melhorados a partir de um estudo futuro. Uma vez que os circuitos propostos são genéricos, pode-se modificar os LEDs e facilmente adaptar a medição para outros comprimentos de onda, sendo suficiente o ajuste dos valores de R_{G_i} , R_{g_i} e R_{ADJ_i} no circuito de amplificação e condicionamento.

Diante do exposto, é importante observar que os testes realizados neste trabalho, como forma de

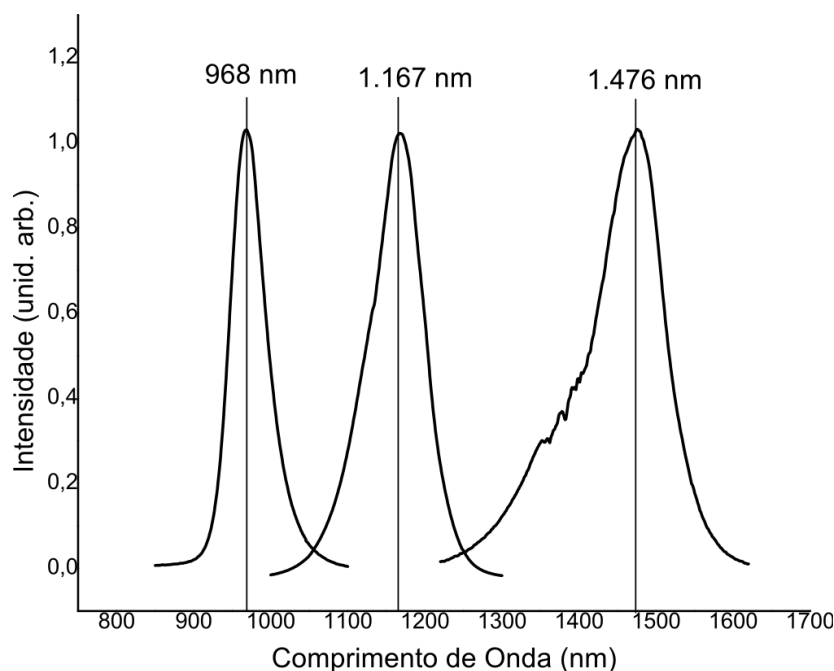


Figura 3.9 – Espectros de emissão obtidos experimentalmente para os LEDs com comprimentos de onda nominais $\lambda_1 = 970$ nm, $\lambda_2 = 1.450$ nm e $\lambda_3 = 1.200$ nm.

avaliação da metodologia proposta, consideram apenas a adulteração por adição de água. Além disso, as análises dos resultados experimentais, mostrados no Capítulo 4, são feitas de forma univariada para os três comprimentos de onda, uma vez que um modelo de calibração multivariada deve envolver uma análise mais complexa.

Uma vez definidos os três comprimentos de onda, os espectros de emissão dos respectivos LEDs foram verificados em um experimento realizado no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da UEL. Neste experimento, o espectro de emissão de cada LED foi obtido por meio de um monocromador com distância focal de 0,5 metro e a detecção foi feita por um fotodiodo de InGaAs resfriado termoeletricamente, utilizando técnicas *lock-in* padrão. Os espectros de emissão obtidos são mostrados na Figura 3.9. Pode-se observar nesta figura que os máximos de emissão para os LEDs com comprimentos de onda nominais $\lambda_1 = 970$ nm, $\lambda_2 = 1.450$ nm e $\lambda_3 = 1.200$ nm foram detectados em 968 nm, 1.476 nm e 1.167 nm, respectivamente.

3.7 Implementação do sistema proposto

Foi desenvolvido então um protótipo do sistema descrito nas seções anteriores. Neste sistema, foram utilizados os três LEDs definidos, considerando LED_1 com comprimento de onda $\lambda_1 = 970$ nm, LED_2 com $\lambda_2 = 1.450$ nm e LED_3 com $\lambda_3 = 1.200$ nm. Foram utilizados os LEDs L970-06, L1450-03 e L1200-03, da *Epitex*. Então, os circuitos de emissão da luz e de medição, mostrados novamente nas Figuras 3.10(a) e 3.10(b), foram ajustados como segue.

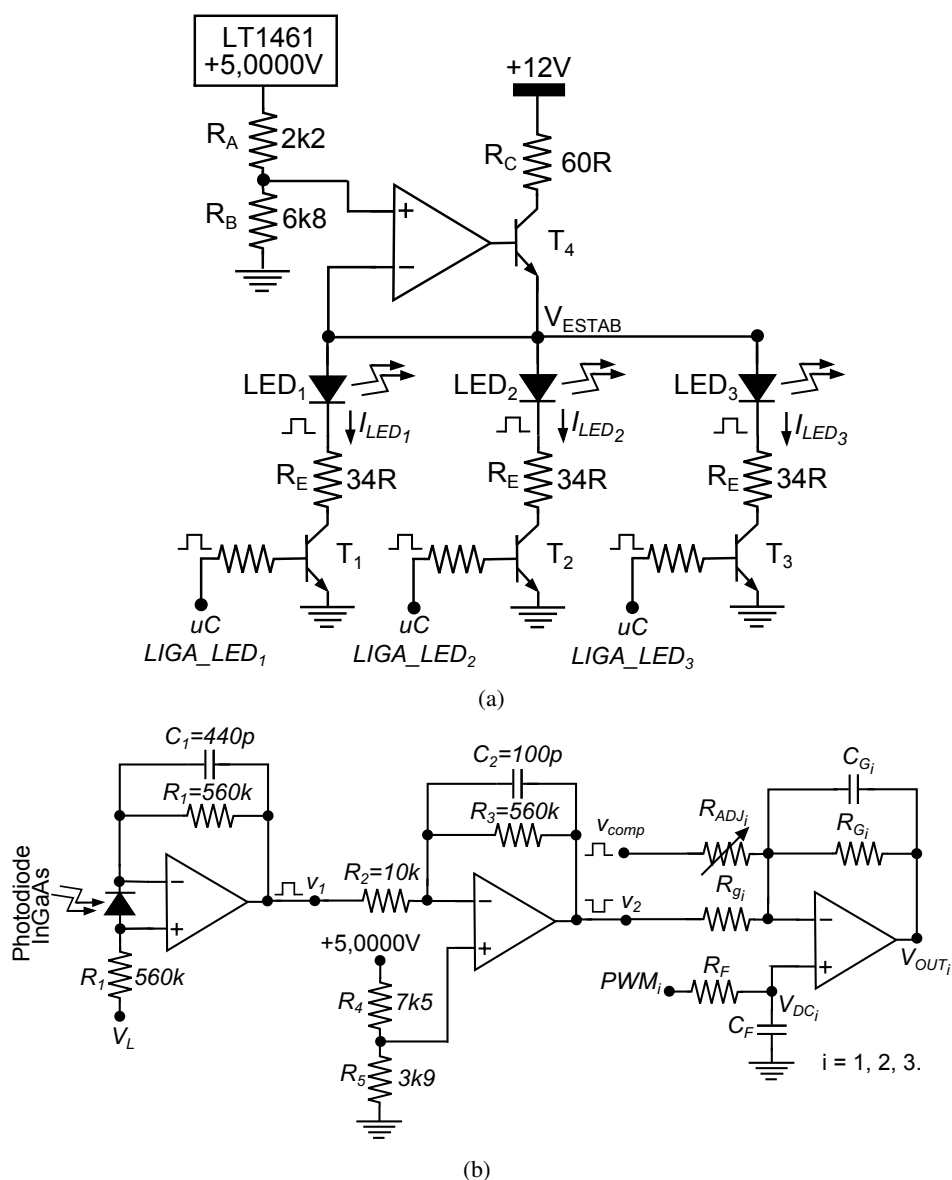


Figura 3.10 – Circuitos propostos: (a) para o acionamento dos LEDs; (b) para medição da luz transmitida.

- Primeiramente, os valores de R_A , R_B e R_E foram fixados em $2,2\text{ k}\Omega$, $6,8\text{ k}\Omega$ e $34\text{ }\Omega$ respectivamente. Dessa forma, as correntes obtidas nos LEDs, quando acionados pelo microcontrolador, foram de aproximadamente $64,8\text{ mA}$ para o LED_1 , $75,6\text{ mA}$ para o LED_2 e $68,5\text{ mA}$ para o LED_3 .
- Foram utilizados os valores de $R_1 = 560\text{ k}\Omega$ no primeiro estágio do circuito condicionador, $R_3/R_2 = 56$ como ganho no segundo estágio, $R_4 = 7,5\text{ k}\Omega$ e $R_5 = 3,9\text{ k}\Omega$.
- Foram adotados R_F e C_F iguais a $330\text{ }\Omega$ e $1000\text{ }\mu\text{F}$, respectivamente, na filtragem dos sinais PWM.
- Após alguns testes com amostras de leite puro e com 30% de água adicionada, foram definidos os valores de $R_{g_1} = R_{g_3} = 10\text{ k}\Omega$ e $R_{g_2} = 1\text{ k}\Omega$; $R_{G_1} = 120\text{ k}\Omega$, $R_{G_2} = 180\text{ k}\Omega$ e $R_{G_3} = 220\text{ k}\Omega$;
- R_{ADJ_1} e R_{ADJ_3} foram compostos por um resistor de $10\text{ k}\Omega$ em série com um potenciômetro de $50\text{ k}\Omega$, e R_{ADJ_2} , por um resistor de $220\text{ k}\Omega$ em série com um potenciômetro de $50\text{ k}\Omega$. Com o auxílio de um osciloscópio, estes potenciômetros foram ajustados de modo a reduzir as amplitude dos sinais de saída a níveis adequados dentro da faixa de 0 a 5 volts, para diferentes amostras.

Pode-se verificar nos valores adotados que, para se obter uma variação significativa na tensão de saída com a quantidade de água adicionada, os ganhos no terceiro estágio necessários foram de 12 vezes para o comprimento de onda de 970 nm , 22 vezes para o de 1.200 nm , e 180 vezes para o de 1.450 nm . Este ganho elevado para a faixa de 1.450 nm se deve principalmente à grande absorção da água nesta região.

Após os ajustes descritos, para avaliar o sistema proposto, foram realizados testes com amostras de leite diluídas com água em diferentes quantidades, e os resultados são apresentados no Capítulo 4.

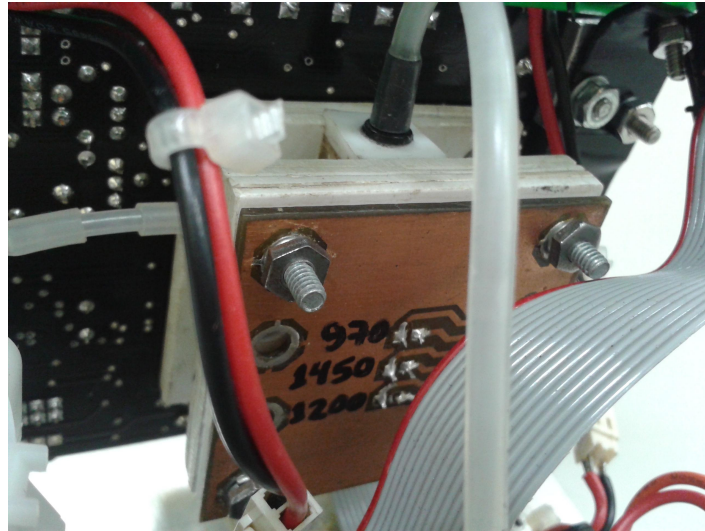
RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Protótipo do fotômetro desenvolvido

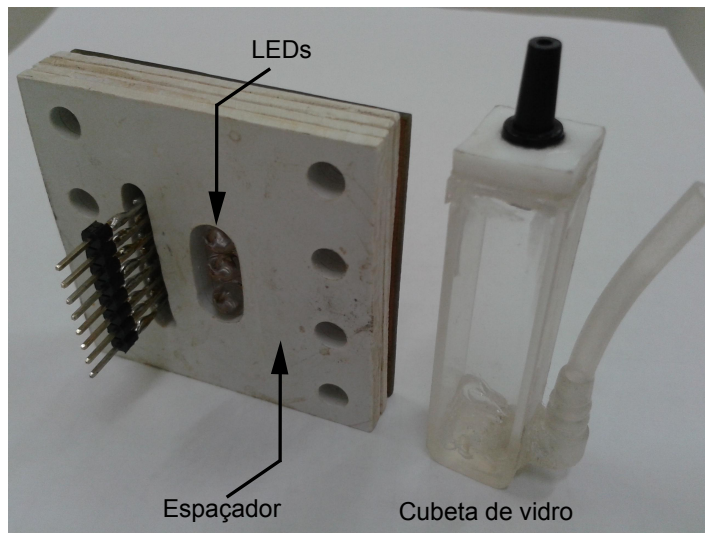
A Figura 4.1(a) mostra a célula de medição. Esta é composta pela cubeta de vidro e por uma placa com três LEDs, com comprimentos de onda $\lambda_1 = 970$ nm, $\lambda_2 = 1.450$ nm e $\lambda_3 = 1.200$ nm, os quais são mostrados nas Figuras 4.1(b) e 4.1(c). Os circuitos para emissão e detecção da luz descritos no Capítulo 3 foram implementados em uma placa única, a qual é mostrada na Figura 4.2. A operação do equipamento pode ser controlada pelo usuário por meio de três botões, destacados na Figura 4.2(a), os quais estão posicionados na parte superior da placa principal. Já a Figura 4.2(b) mostra a face oposta desta. Pode-se observar que o fotodiodo é soldado diretamente na placa principal. Além disto, a ligação dos LEDs na célula de medição é feita por meio de um conector. Dessa forma, foi eliminada a utilização de fios ou cabos nos circuitos analógicos, o que melhorou significativamente os resultados em comparação com testes realizados no início da pesquisa.

A cubeta, onde é inserida a amostra a ser analisada, fica posicionada entre os LEDs e o fotodiodo, permitindo assim que a luz emitida pelos LEDs atravesse a amostra e seja coletada pelo detector. Conforme mencionado no Capítulo 3, esta estrutura é montada de forma que a posição da cubeta em relação aos LEDs e ao fotodiodo não seja modificada, e as irregularidades existentes no vidro não influenciem nas medições. A montagem não requer nenhum tipo de alinhamento especial, a qual é definida pela posição dos conectores em ambas as placas. Neste sistema, o LED central fica posicionado no mesmo eixo do fotodiodo, uma vez que um único detector é utilizado.

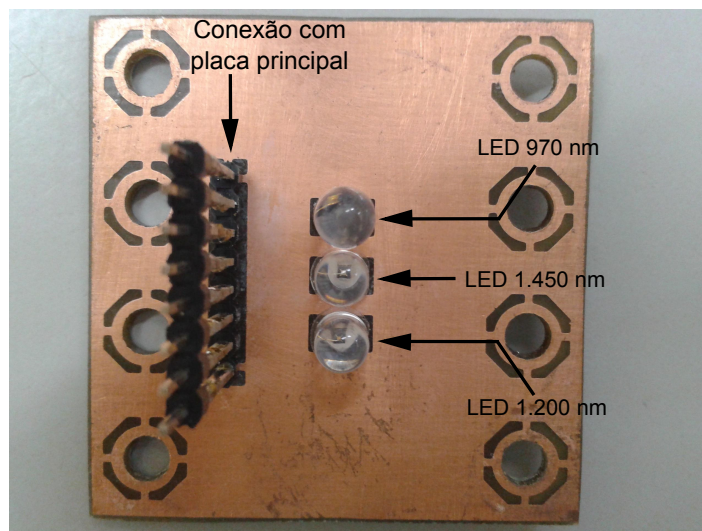
Por fim, pode-se observar ainda na Figura 4.2(b) um sensor de temperatura, o qual poderá ser utilizado na continuidade do desenvolvimento deste equipamento, para avaliar a resposta do sistema com relação à variação de temperatura.



(a)

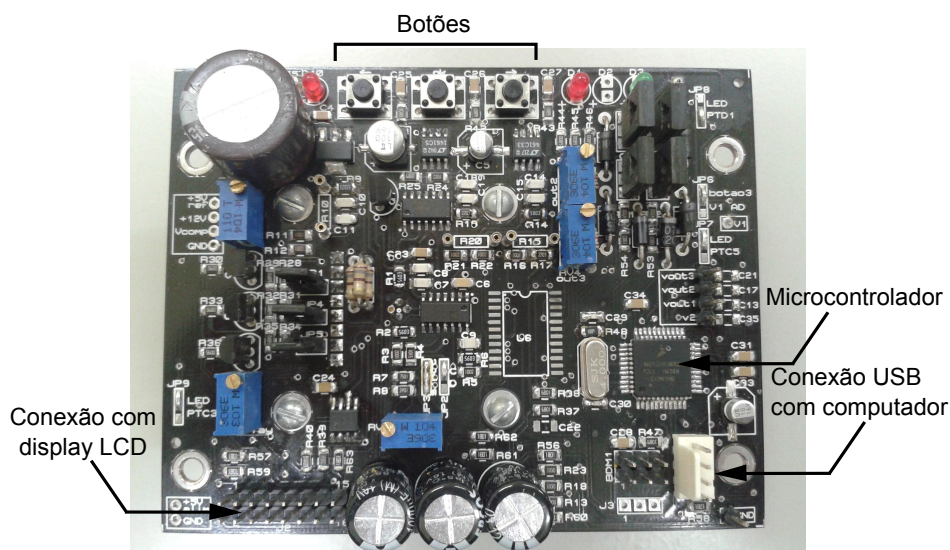


(b)

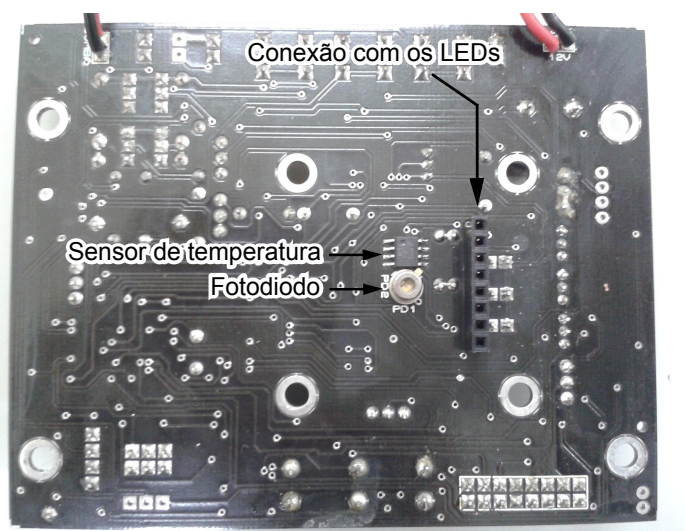


(c)

Figura 4.1 – (a) Foto da célula de medição; (b) cubeta de vidro e parte da estrutura da célula de medição; (c) placa com três LEDs infravermelhos.



(a)



(b)

Figura 4.2 – Placa eletrônica principal: (a) face frontal; (b) face oposta.

Na Figura 4.3 são apresentadas duas fotos do protótipo desenvolvido. Pode-se visualizar na Figura 4.3(a) a parte frontal do equipamento, onde estão posicionados a placa principal, o display para visualização dos dados medidos, e uma mangueira para entrada e saída do leite a ser analisado. As amostras de leite são inseridas na célula de medição por meio de uma bomba peristáltica, mostrada na Figura 4.3(b). Em comparação com um crioscópio, as dimensões ($14 \times 15 \times 19$ cm) e o peso (545 g) do equipamento desenvolvido representam uma vantagem significativa, as quais o tornam portátil e possibilitam a sua utilização em campo, durante a coleta do leite diretamente do produtor.

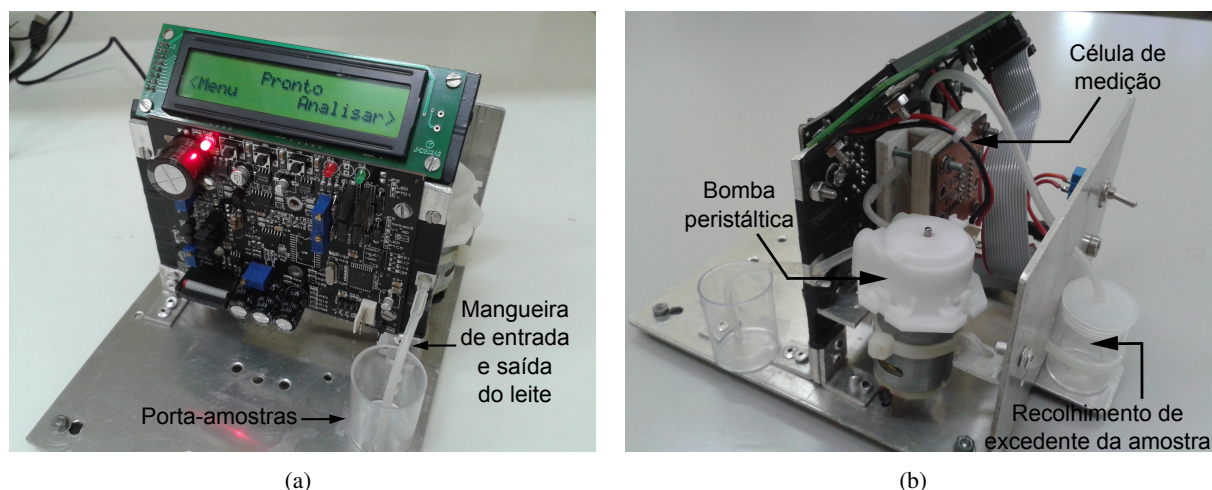


Figura 4.3 – Fotos do protótipo desenvolvido: (a) visão frontal; (b) visão lateral.

4.2 Sinais do circuito

As Figuras 4.4 a 4.8 apresentam as formas de onda em cada estágio do circuito de amplificação e condicionamento, que foram obtidas por meio de um osciloscópio Agilent DSO-X 2012A, para uma amostra com 20 % de água.

Na Figura 4.4, pode-se visualizar os sinais v_1 e v_2 , denotados por (a) e (b) respectivamente, bem como os sinais de acionamento dos LEDs, denotados por (c), (d) e (e). Pode-se observar que existem cinco pulsos de tensão para cada um dos LEDs, e que as amplitudes dos sinais v_1 e v_2 se modificam ao longo do tempo, uma vez que a intensidade de luz incidente no sensor é diferente para cada comprimento de onda. A amplitude do sinal no primeiro estágio, v_1 , é da ordem de 40 mV, quando o LED_1 é pulsado, e chega a menos de 20 mV quando o LED_2 é acionado. Já no segundo estágio, após amplificação de v_1 , o sinal v_2 chega a aproximadamente 1,2 V de amplitude para a primeira faixa de comprimentos de onda.

A Figura 4.5 mostra o sinal de saída relacionado ao LED_1 , v_{OUT_1} . Pode-se visualizar nesta figura uma saturação deste sinal durante o período de acionamento dos demais LEDs. Porém, a digitalização de v_{OUT_1} é feita somente quando o LED_1 é pulsado, período em que o sinal está na região linear do amplificador. De forma análoga, isto também acontece para os demais canais e seus respectivos LEDs. O mesmo sinal v_{OUT_1} da Figura 4.5 é mostrado na Figura 4.6, destacando-se agora apenas o período de tempo em interesse. As Figuras 4.7 e 4.8, por sua vez, mostram os sinais de saída v_{OUT_2} e v_{OUT_3} , respectivamente.

Conforme descrito anteriormente, a digitalização de cada sinal de saída é feita em duas etapas: com o respectivo LED aceso, e com o LED apagado. Pode-se observar nas Figuras 4.6 a 4.8 que existem picos nos instantes de comutação. Porém, este efeito não é considerado nas medições, uma vez que a digitalização é feita apenas durante um terço do tempo em que cada LED permanece aceso ou apagado, conforme descrito na Seção 3.5.

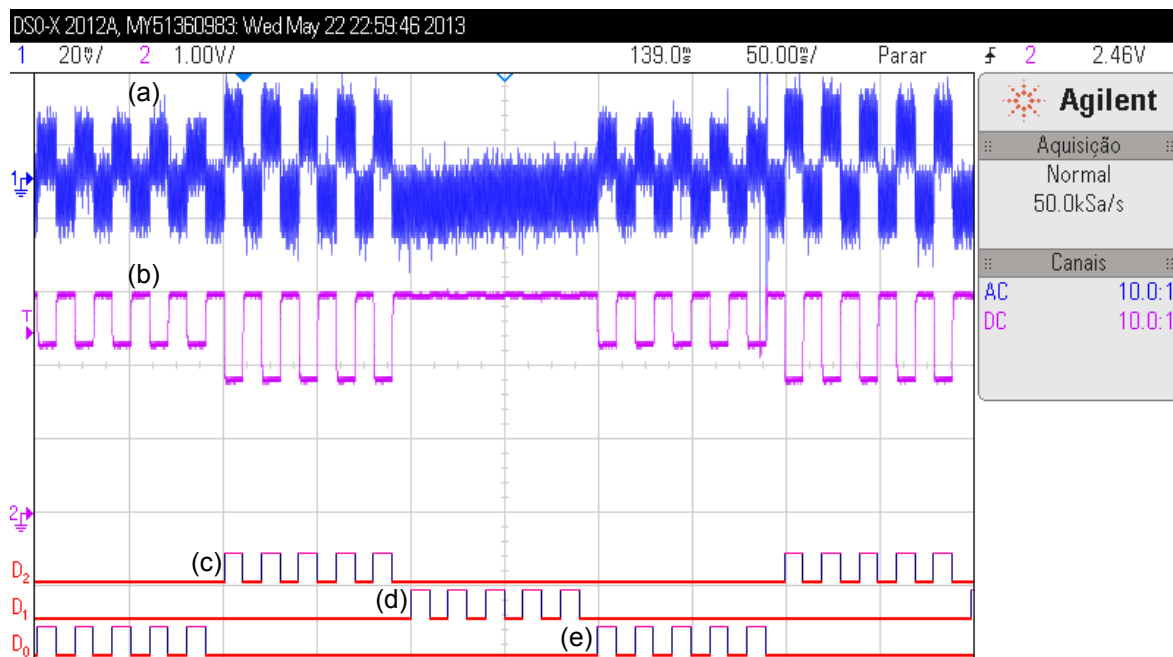


Figura 4.4 – (a) Sinal v_1 ; (b) sinal v_2 ; (c) sinal de acionamento do LED_1 ; (d) sinal de acionamento do LED_2 ; e (e) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.

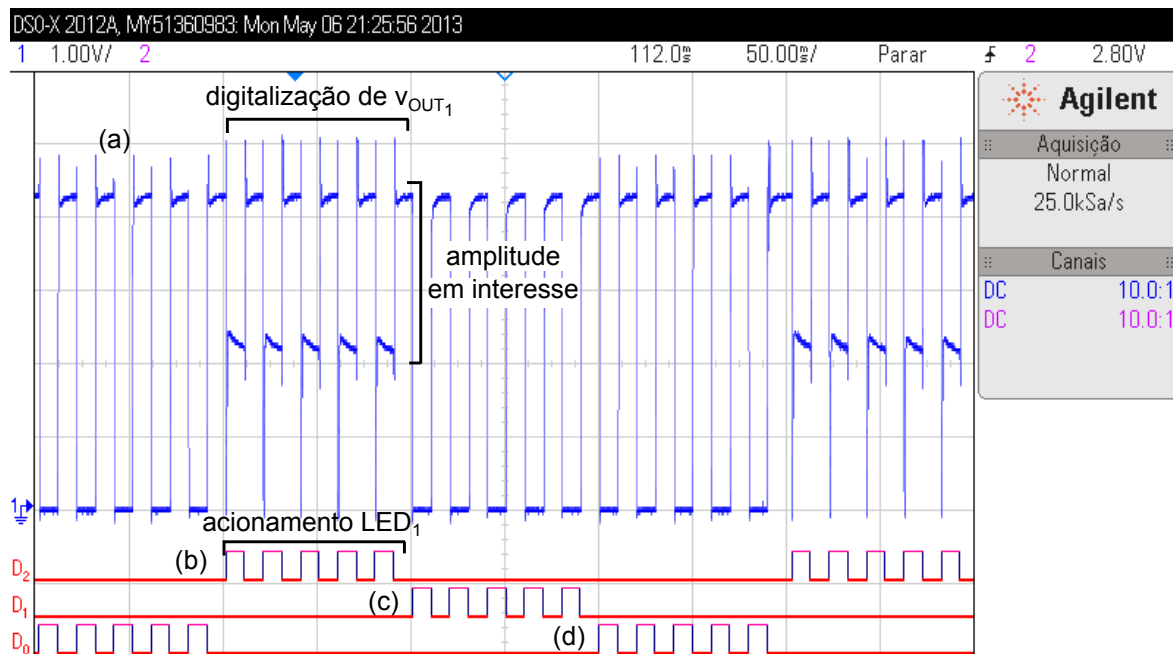


Figura 4.5 – (a) Sinal v_{OUT1} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.

Pode-se verificar ainda que, na Figura 4.6, o nível de tensão em v_{OUT1} é maior durante o período em que o respectivo LED está apagado. O mesmo pode ser observado na Figura 4.8 para v_{OUT3} , diferentemente do que acontece com o sinal v_{OUT2} na Figura 4.7. Isto é devido ao ajuste particular

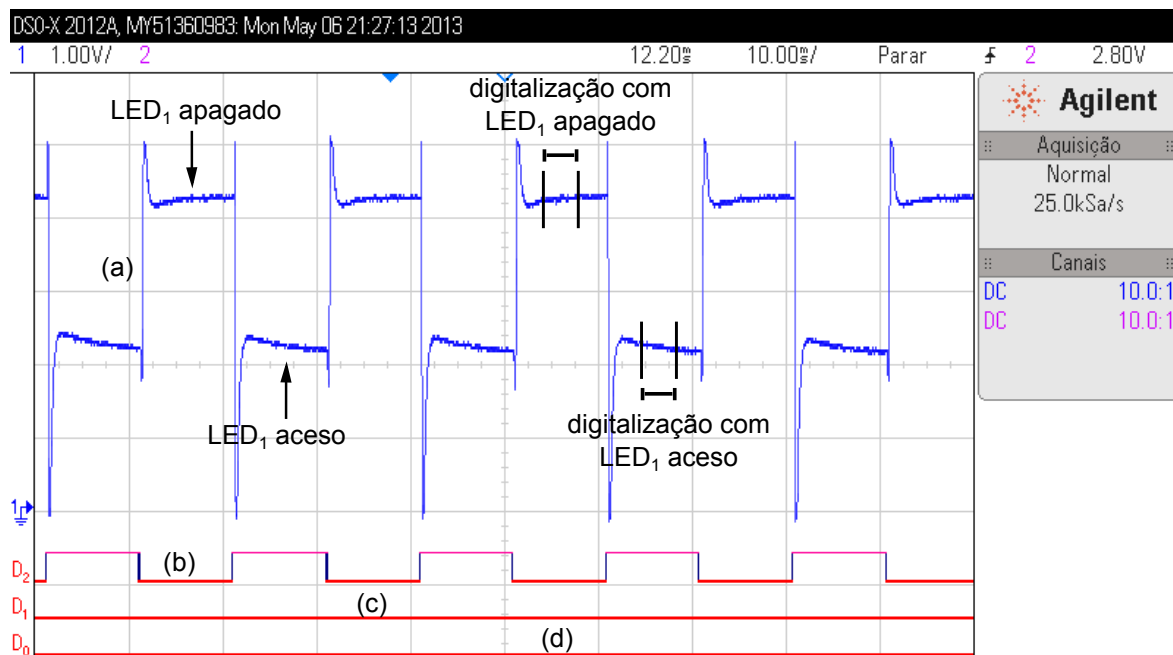


Figura 4.6 – (a) Sinal v_{OUT1} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.

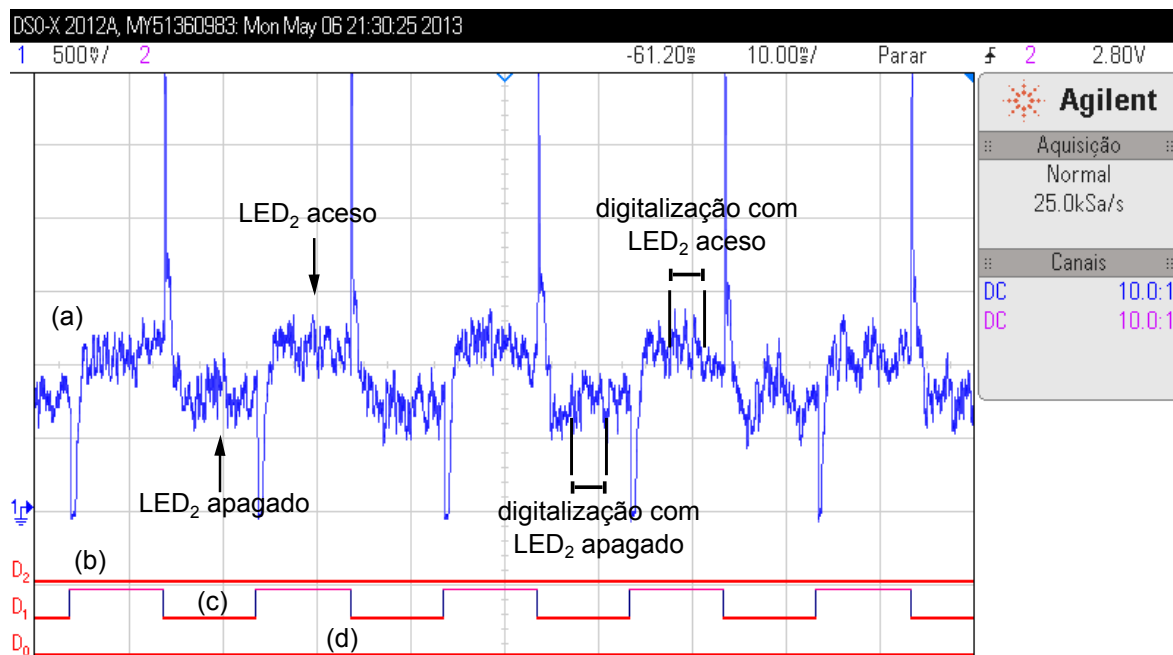


Figura 4.7 – (a) Sinal v_{OUT2} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.

de cada potenciômetro R_{ADJ1} , R_{ADJ2} e R_{ADJ3} . Para este caso, após a digitalização destes sinais, seriam obtidas as quantidades $V_1 < 0$, $V_2 > 0$ e $V_3 < 0$.

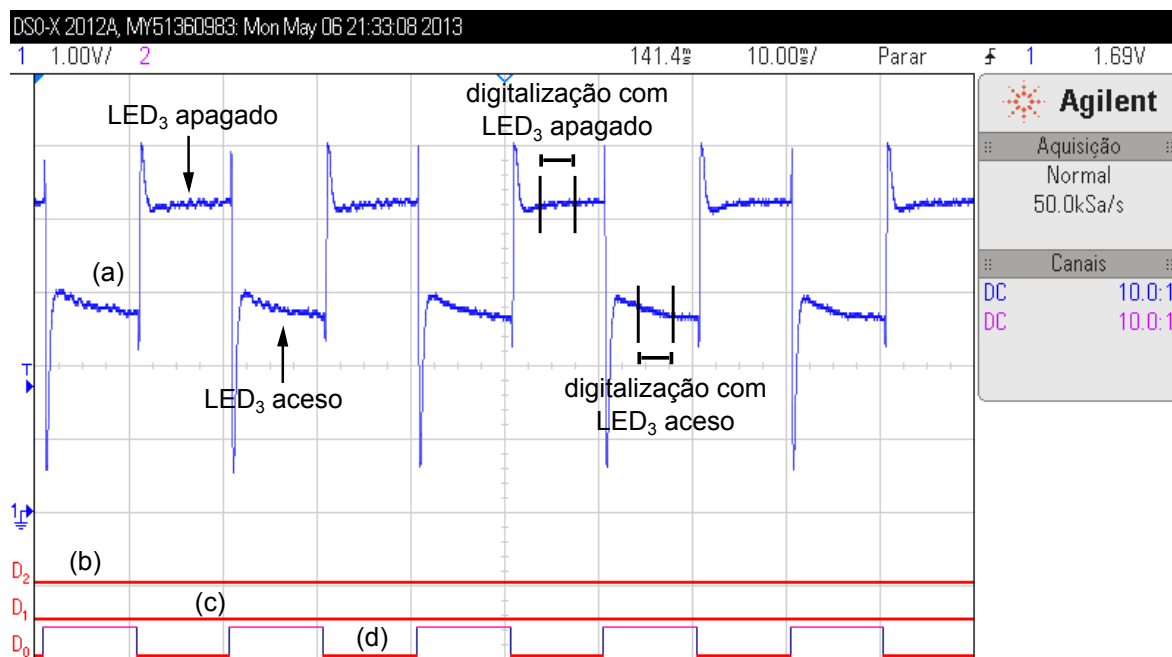


Figura 4.8 – (a) Sinal v_{OUT3} ; (b) sinal de acionamento do LED_1 ; (c) sinal de acionamento do LED_2 ; e (d) sinal de acionamento do LED_3 , para uma amostra contendo 20 % de água.

Nas próximas seções, são apresentados resultados de testes realizados com amostras de leite diluídas com água em diferentes quantidades. Em todos os testes, o equipamento foi mantido ligado por um período de 10 minutos antes do início das análises para estabilização. Isto foi adotado após testes preliminares, os quais mostraram que o acionamento dos LEDs de forma ininterrupta apresentam melhor estabilidade nos resultados.

4.3 Sinais digitalizados ao longo do tempo

Foram realizadas análises com amostras de leite diluídas, contendo 0, 4, 8, 12, 16 e 20 % de água adicionada. Então as quantidades V_1 , V_2 e V_3 , conforme definidas na Equação (3.15), foram medidas. Para isto, os sinais v_{OUT1} , v_{OUT2} e v_{OUT2} foram digitalizados pelo conversor A/D do microcontrolador, em 12 bits, conforme descrito na Seção 3.5. As Figuras 4.9 a 4.12 mostram os valores medidos ao longo do tempo.

Na Figura 4.9, pode-se observar que o valor medido V_1 é relativamente estável ao longo do tempo, e que seu valor é maior quando se tem maior quantidade de água, conforme esperado, de acordo com as equações apresentadas na Seção 3.1. Para os ajustes adotados no circuito de detecção, foi possível obter uma variação bastante significativa do valor medido, cerca de 1,9 volts para a faixa de 0 a 20 % de água na amostra.

A Figura 4.10 mostra os valores medidos V_2 relacionados ao segundo LED. Pode-se verificar nesta figura que, neste caso, a variação obtida entre amostras é menor, da ordem de 300 mV para a faixa de

0 a 20 % de água. Consequentemente, observa-se que, para cada amostra, a dispersão dos dados ao longo do tempo se torna mais significativa. Assim, após a filtragem por meio da média móvel de 15 valores, o resultado obtido é mostrado na Figura 4.11. Esta filtragem também foi aplicada aos demais comprimentos de onda. Por fim, a Figura 4.12 apresenta os valores medidos V_3 , onde se observa uma variação entre amostras de cerca de 2,1 volts.

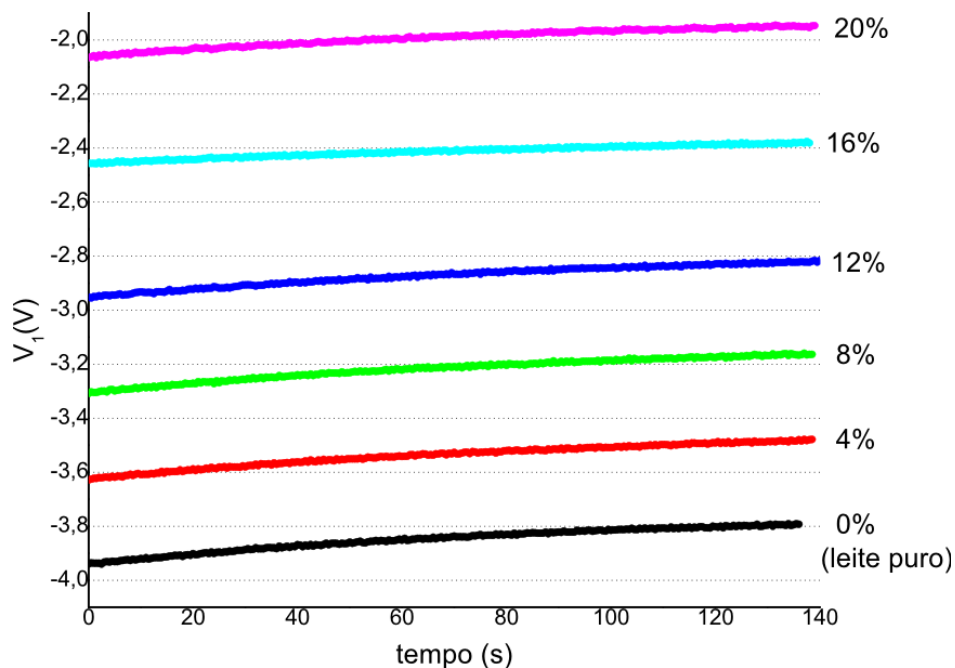


Figura 4.9 – Valores medidos V_1 , para o LED de 970 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra.

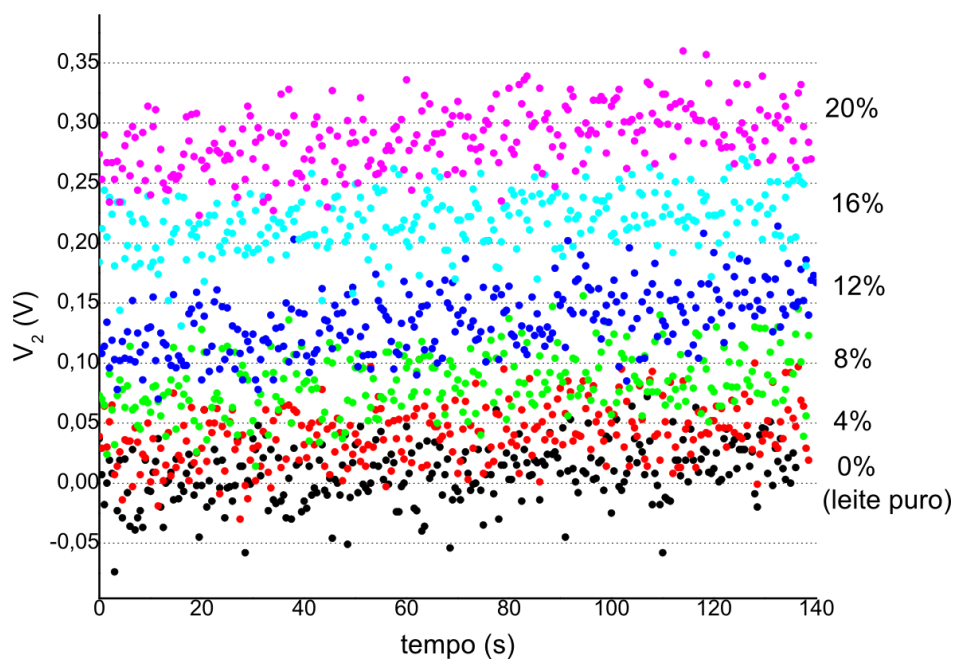


Figura 4.10 – Valores medidos V_2 , para o LED de 1.450 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra.

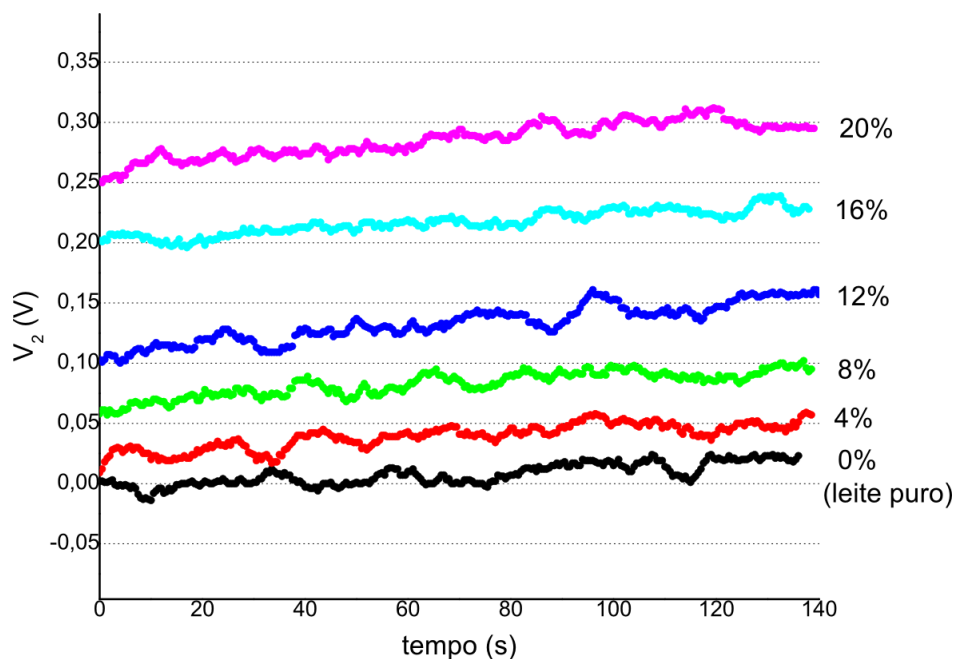


Figura 4.11 – Valores medidos V_2 , para o LED de 1.450 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra, utilizando uma média móvel de 15 valores.

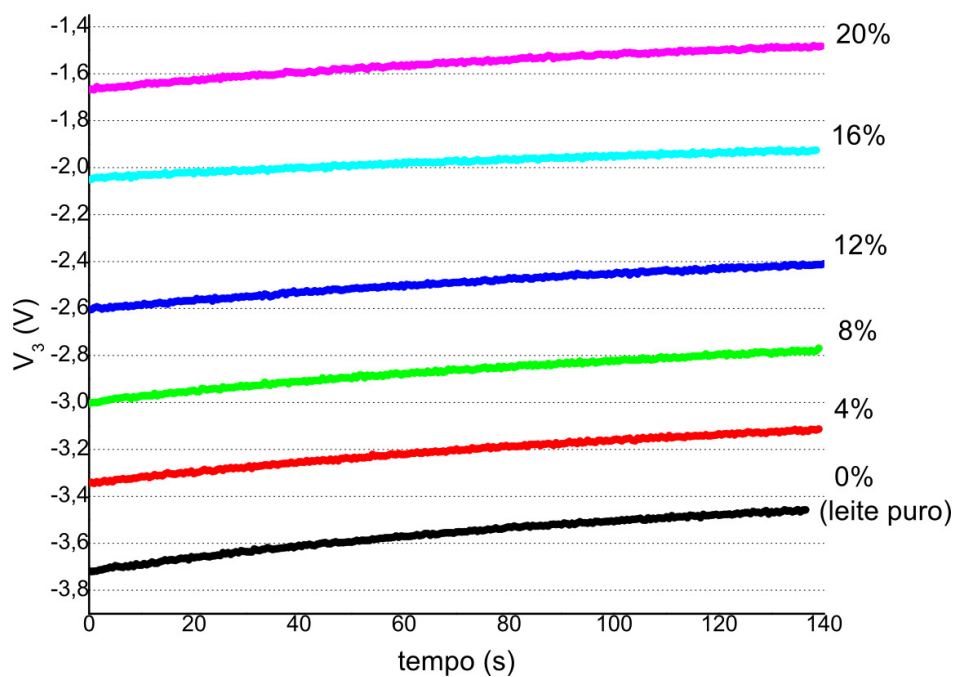


Figura 4.12 – Valores medidos V_3 , para o LED de 1.200 nm, ao longo do tempo com diferentes quantidades de água na amostra.

Observando os três casos, pode-se verificar que a menor variação entre amostras do valor medido foi obtida para o segundo LED, com comprimento de onda 1.450 nm. Isto foi verificado apesar de o ganho utilizado no circuito de condicionamento, para esta faixa de comprimentos de onda, ser 15 vezes maior em comparação com a primeira, e 8 vezes maior em comparação com a terceira. Além disto, deve-se considerar a estrutura física da célula de medição, segundo a qual seria esperado uma intensidade maior de luz incidente no detector para o LED_2 , já que este é o LED central, o que difere do obtido. Isto ocorre porque a região de 1.450 nm é a que apresenta maior absorção pelas moléculas de água, que é o principal constituinte do leite. Com isto, a intensidade de luz transmitida é menor, bem como é menor a variação produzida pela adição de água.

Também é possível verificar que existe uma deriva nos valores medidos, para as três faixas de comprimento de onda. O procedimento de medição, entretanto, é feito conforme definido na Seção 3.5, sendo que o resultado de uma análise é obtido em um tempo de aproximadamente 30 a 40 segundos. Este tempo é menor em comparação com um crioscópio, em que uma análise requer cerca de 2 a 2,5 minutos.

4.4 Avaliação da variação de *offset* por uma luz externa

Inicialmente, foi realizado um experimento com o objetivo de avaliar o funcionamento do sistema sob a influência de luz externa. Para isto, um LED exterior e sem qualquer relação com o equipamento foi fixado próximo ao porta-amostras a fim de simular uma fonte de luz interferente. Foi utilizado um LED com comprimento de onda 1.200 nm, acionado com uma corrente de aproximadamente 45 mA. Então, este LED foi pulsado em períodos de aproximadamente 90 segundos, e foram monitoradas as amplitudes dos sinais de saída e as razões cíclicas dos sinais PWM_1 , PWM_2 e PWM_3 aplicadas pelo microcontrolador. Os valores medidos ao longo do tempo para cada faixa de comprimento de onda são mostrados nas Figuras 4.13(a), 4.13(b) e 4.13(c).

Pode-se observar nestas figuras que, nos momentos de comutação do LED externo, os valores medidos V_1 , V_2 e V_3 são momentaneamente perturbados e se aproximam de zero. Isto acontece porque, quando o LED externo é aceso ou apagado, a luz interferente que é captada pelo fotodiodo afeta os sinais de saída v_{OUT_1} , v_{OUT_2} e v_{OUT_3} , como previsto, deslocando-os e levando-os momentaneamente à saturação. Nesse momento, pelo valor digitalizado com os sinais saturados, o microcontrolador detecta essa mudança e altera os sinais de controle PWM_1 , PWM_2 e PWM_3 a fim de modificar os níveis DC dos sinais de saída. Dessa forma, estes são restaurados e, a partir e então, permanecem dentro da região linear do amplificador. Assim, após um período transitório, os valores medidos retornam aos valores anteriores à comutação do LED externo, quando a digitalização volta a ser realizada com os sinais não-saturados.

Embora os valores medidos sejam momentaneamente afetados, as leituras realizadas durante o período em que algum dos sinais de saída estejam saturados não são consideradas no valor final da medição. Estas leituras correspondem aos pontos marcados com “estrela” nas Figuras 4.13(a), 4.13(b)

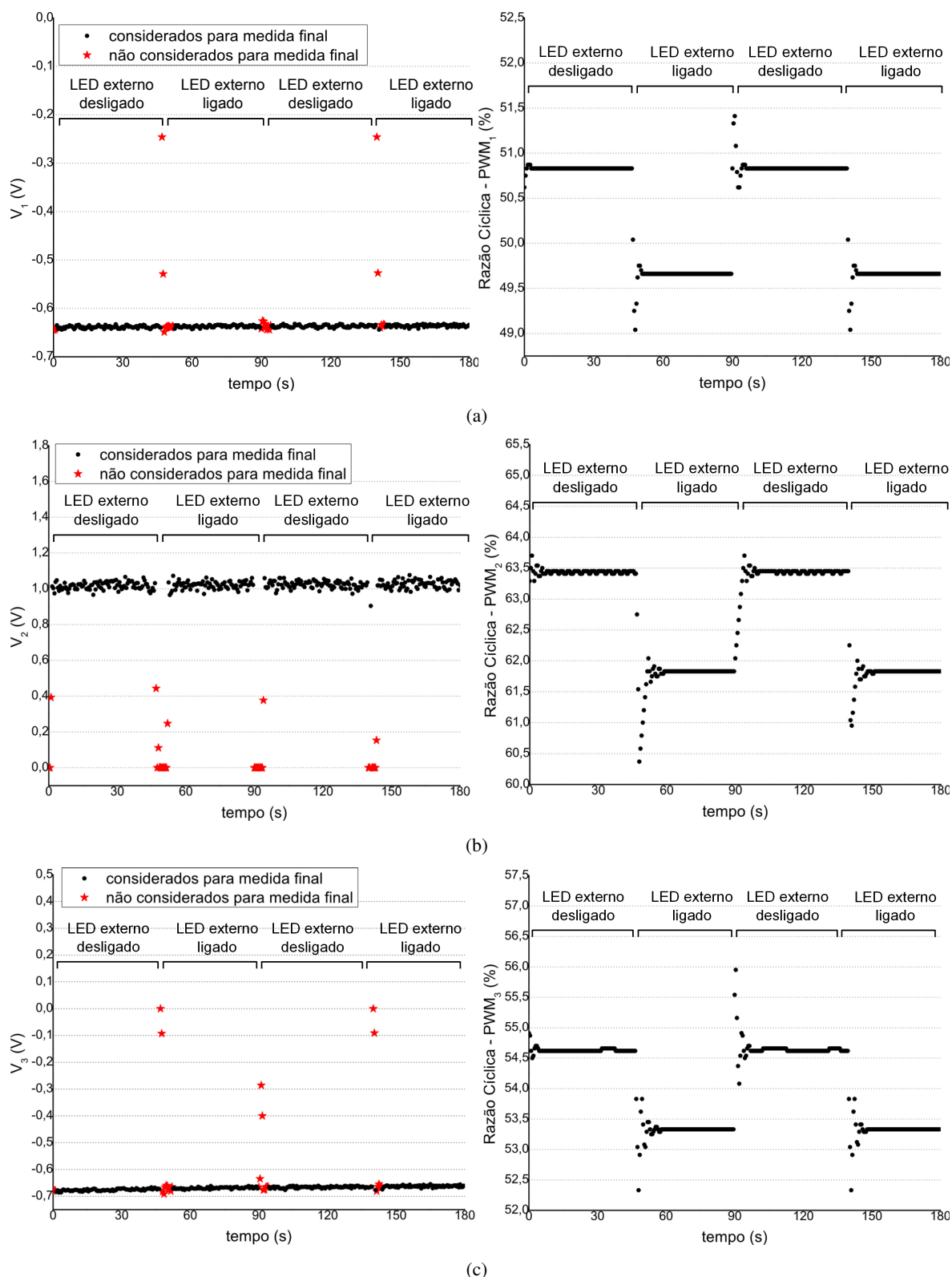


Figura 4.13 – Valores medidos e razões cíclicas dos sinais PWM ao longo do tempo, com o sistema sob ação de uma luz externa: (a) para $\lambda_1 = 970$ nm; (b) para $\lambda_2 = 1.450$ nm; (c) para $\lambda = 1.200$ nm.

e 4.13(c). Dessa forma, pode-se concluir que os valores efetivamente considerados para o resultado final da medição não são alterados, e se mantêm estáveis ao longo do tempo, conforme esperado.

Evidentemente, em situação normal de operação do equipamento, espera-se que a influência de luz externa seja muito menor do que a simulada neste experimento. Além disso, é importante notar que o experimento foi feito com a cubeta de vidro totalmente exposta à luz interferente, de forma que este efeito pode ser minimizado com a utilização de algum tipo de isolamento da luz no sistema óptico. Portanto, pode-se dizer que esta técnica de controle do nível DC adotada praticamente elimina a influência de luz externa no sistema.

4.5 Avaliação da repetitividade e sensibilidade

Posteriormente, para avaliar a precisão das medições fornecidas pelo protótipo, foi realizado um novo experimento utilizando amostras com 0 % e 25 % de água adicionada. Foram realizadas 10 medições com cada uma destas amostras, e os valores medidos para cada faixa de comprimentos de onda são apresentados na Tabela 4.1. Os resultados também são mostrados graficamente nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16.

Os valores das 10 medições foram utilizados para cálculo das médias em cada caso e dos desvios absolutos, dados pelo módulo da diferença entre os valores medidos e as médias correspondentes. Por fim, foram calculados os desvios absolutos médios mostrados na Tabela 4.1, que correspondem à média dos desvios absolutos individuais de cada medida.

Pode-se verificar nos dados da Tabela 4.1 que os desvios absolutos médios de V_1 , V_2 e V_3 foram 5 mV, 3 mV e 11 mV para a amostra de leite puro, e 3 mV, 3 mV e 5 mV volts para a amostra com 25 % de água adicionada. Observando agora as Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, pode-se observar que a variação dos valores entre as 10 medições é pouco significativa em comparação com a variação obtida com a mudança na quantidade de água.

Tomando como base as médias das 10 leituras, e considerando uma relação linear entre as tensões medidas e a quantidade de água, pode-se observar nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 que a sensibilidade obtida é de 101,2 mV/% para a primeira, 17,1 mV/% para a segunda, e 105,5 mV/% para a terceira faixas de comprimentos de onda. Daí, pode-se concluir que os desvios absolutos médios de V_1 , V_2 e V_3 correspondem, em quantidade de água adicionada, a 0,05 %, 0,18 % e 0,10 %, para a amostra de leite puro, e 0,03 %, 0,18 % e 0,05 %, para a amostra com 25 % de água adicionada.

Em termos dos desvios absolutos máximos, pode-se verificar pelos dados da Tabela 4.1 que o pior resultado foi obtido com a amostra de leite com 25 % de água adicionada, para a segunda faixa de comprimentos de onda, com um desvio de 11 mV, o que corresponderia a apenas 0,64 % de água adicionada. É conhecido que a sensibilidade de um crioscópio é de aproximadamente 0,0056 °H/% (o que está em conformidade com os resultados obtidos no teste com as 26 amostras mostrados na Figura 4.19), e que o desvio absoluto máximo é da ordem de 0,002 °H, ou seja, aproximadamente 0,36 % de água adicionada.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.

Medição	Amostra de leite puro			Amostra com 25 % de água		
	V_1 (V)	V_2 (V)	V_3 (V)	V_1 (V)	V_2 (V)	V_3 (V)
1	-3,834	0,015	-3,446	-1,290	0,434	-0,783
2	-3,826	0,014	-3,437	-1,300	0,443	-0,798
3	-3,828	0,014	-3,435	-1,296	0,444	-0,793
4	-3,823	0,010	-3,425	-1,290	0,443	-0,786
5	-3,819	0,017	-3,414	-1,289	0,444	-0,778
6	-3,823	0,021	-3,420	-1,289	0,449	-0,781
7	-3,820	0,018	-3,417	-1,287	0,444	-0,777
8	-3,818	0,018	-3,413	-1,289	0,446	-0,780
9	-3,814	0,018	-3,406	-1,292	0,452	-0,780
10	-3,812	0,024	-3,405	-1,296	0,447	-0,786
Média (V)	-3,822	0,017	-3,422	-1,292	0,445	-0,784
Desvio absoluto máximo (V)	0,012	0,007	0,024	0,008	0,011	0,014
Desvio absoluto médio (V)	0,005	0,003	0,011	0,003	0,003	0,005

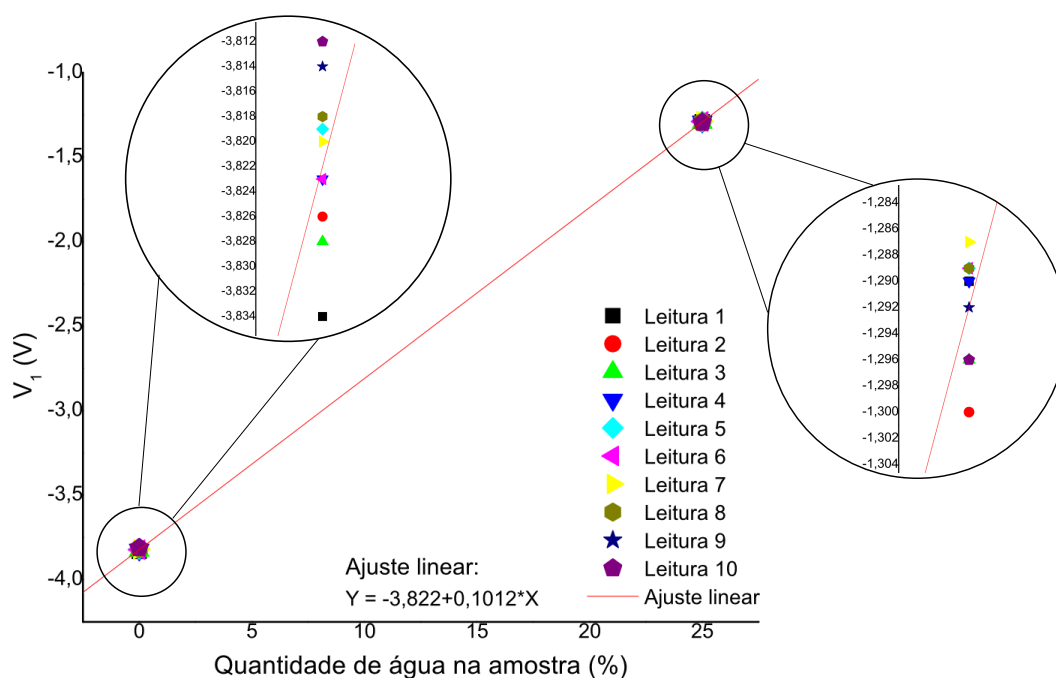


Figura 4.14 – Valores medidos V_1 , para $\lambda_1 = 970$ nm, em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.

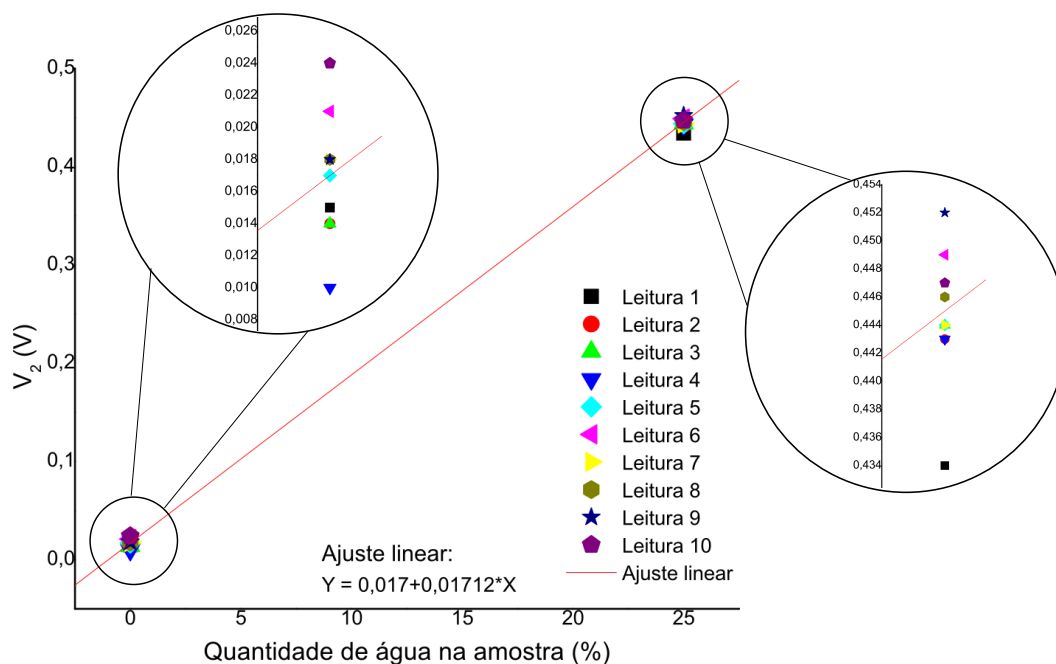


Figura 4.15 – Valores medidos V_2 , para $\lambda_2 = 1.450$ nm, em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.

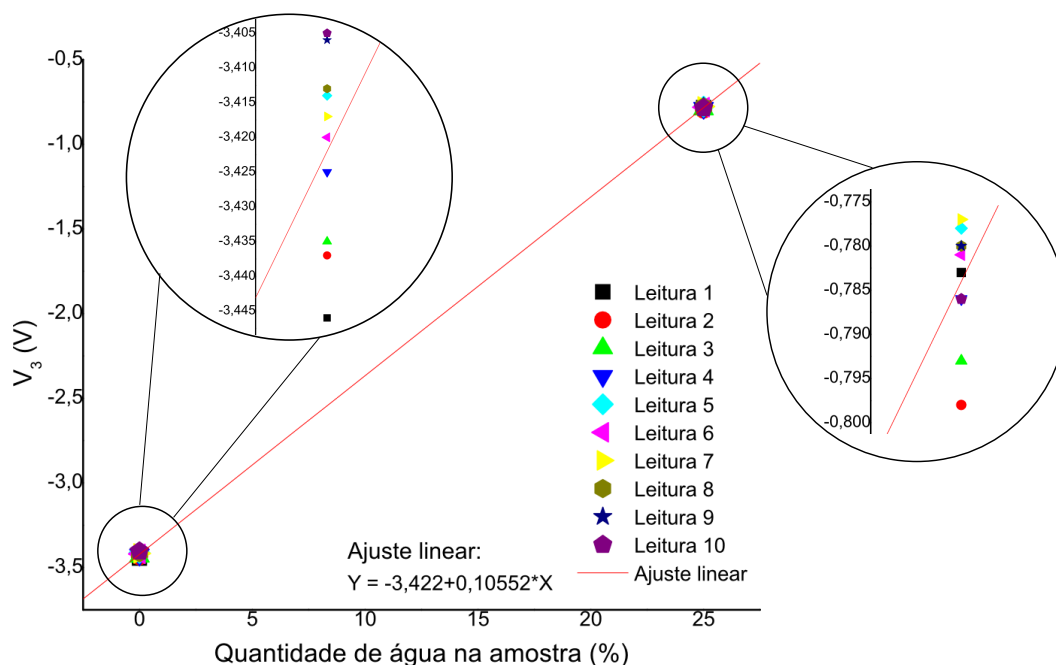


Figura 4.16 – Valores medidos V_3 , para $\lambda_3 = 1.200$ nm, em 10 medições para duas amostras com 0 % e 25 % de água adicionada.

4.6 Avaliação da variação dos sinais com a quantidade de água

Posteriormente, para avaliar se a Equação (3.18) modela bem o sistema proposto, foi realizado um novo experimento com 26 amostras contendo diferentes quantidades de água, as quais foram fornecidas pelo Laboratório de Inspeção de Produtos de Origem Animal (LIPOA), da UEL. As amostras foram obtidas pela diluição de leite pasteurizado integral, que foi feita da seguinte forma: foram preparados frascos contendo 100 ml de leite e, em cada um deles, foram acrescentadas diferentes quantidades de água, em múltiplos de 1 ml. Então, a quantidade de água em cada uma das amostras, em relação ao volume total, foi calculada por meio da equação

$$Q_{H_2O}[\%] = \left(\frac{VOL_{add}[ml]}{100 + VOL_{add}[ml]} \right) 100, \quad (4.1)$$

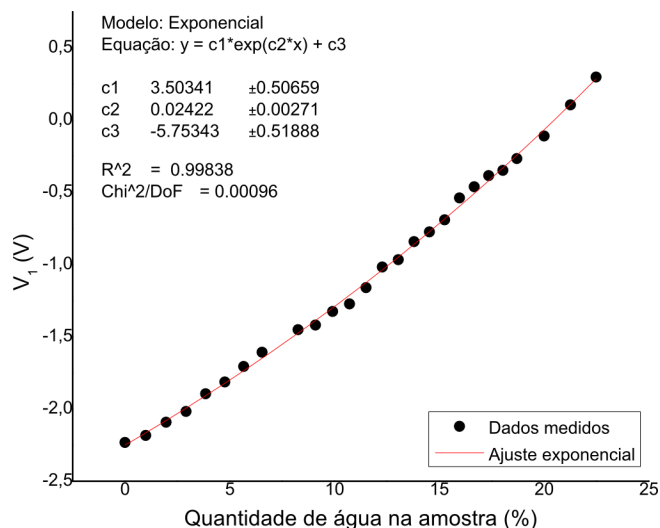
onde Q_{H_2O} representa a porcentagem de água adicionada presente na amostra em relação ao volume total, e VOL_{add} , o volume de água adicionado. Foram utilizadas amostras com água adicionada entre 0,00 (leite não adulterado) e 22,48 % (mistura de 100 ml de leite com 29 ml de água). Estas mesmas amostras foram também analisadas em um crioscópio eletrônico PZL 7000, da PZL, e os resultados obtidos foram comparados com os do protótipo proposto. Foram realizadas três medições para cada amostra, em ambos os equipamentos, e a média de cada uma foi utilizada nas análises dos resultados apresentados a seguir.

As Figuras 4.17(a), 4.17(b) e 4.17(c) mostram os valores medidos V_1 , V_2 e V_3 em função da quantidade de água, respectivamente. Em cada conjunto de dados, foi realizado um ajuste exponencial, que foi feito com base na relação esperada mostrada na Equação (3.18).

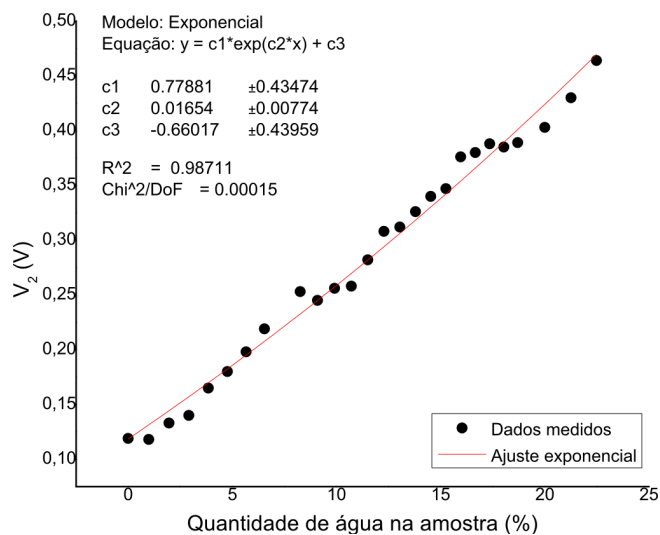
Pode-se observar nas Figuras 4.17(a), 4.17(b) e 4.17(c) que os coeficientes de determinação (R^2), geralmente utilizado como uma medida da qualidade do ajuste, foram de 0,998, 0,997 e 0,994 para as três faixas de comprimento de onda, respectivamente. Isto mostra uma boa correlação dos valores medidos com a quantidade de água adicionada, e valida, assim, o modelo esperado apresentado na Equação (3.18).

Por outro lado, a análise gráfica destes resultados também mostra que uma relação linear pode ser considerada para a faixa de medição entre 0 e 25 % de água. Nesse sentido, os mesmos dados são mostrados nas Figuras 4.18(a), 4.18(b) e 4.18(c), considerando agora um ajuste linear. Pode-se observar então que os coeficientes de determinação obtidos neste caso foram de 0,992, 0,991 e 0,992. Ou seja, a diferença na qualidade do ajuste entre os dois casos foi pouco significativa, o que mostra que uma aproximação linear pode ser utilizada.

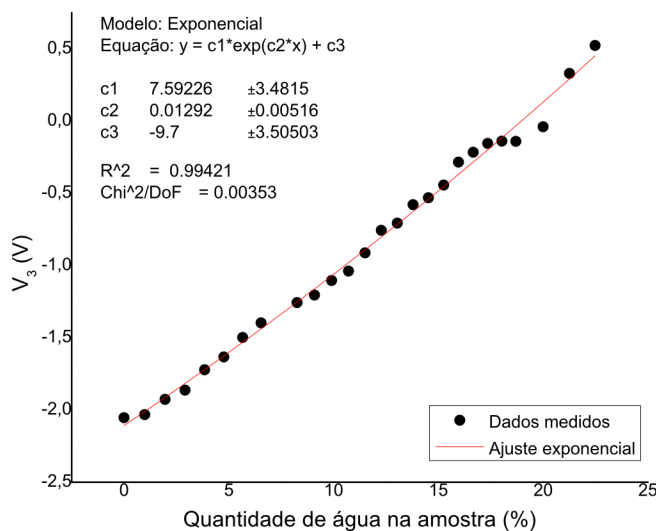
Por fim, a Figura 4.19 mostra os dados obtidos por meio do crioscópio eletrônico. O ajuste linear dos valores medidos mostra um R^2 de 0,999. Esta ótima qualidade no ajuste mostra a grande precisão do crioscópio na medição da temperatura de congelamento das amostras.



(a)

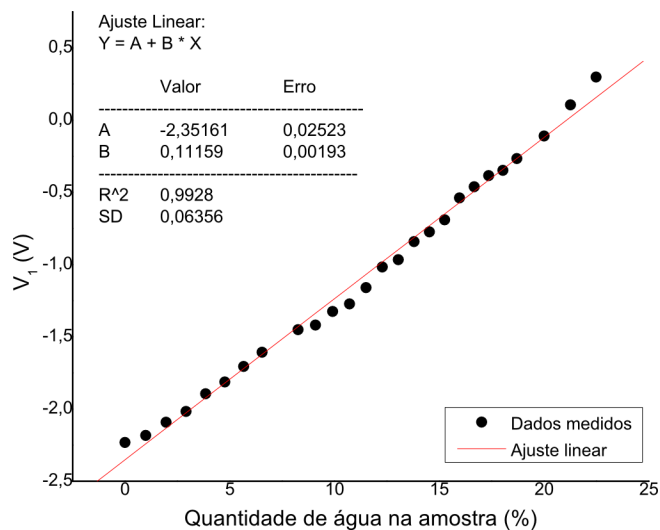


(b)

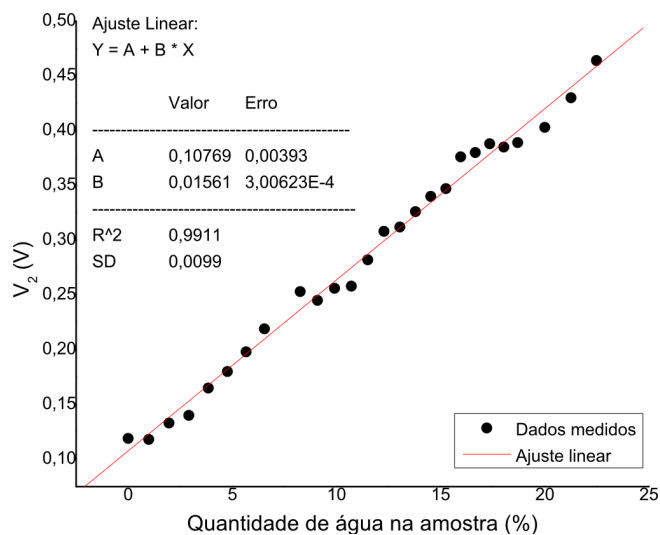


(c)

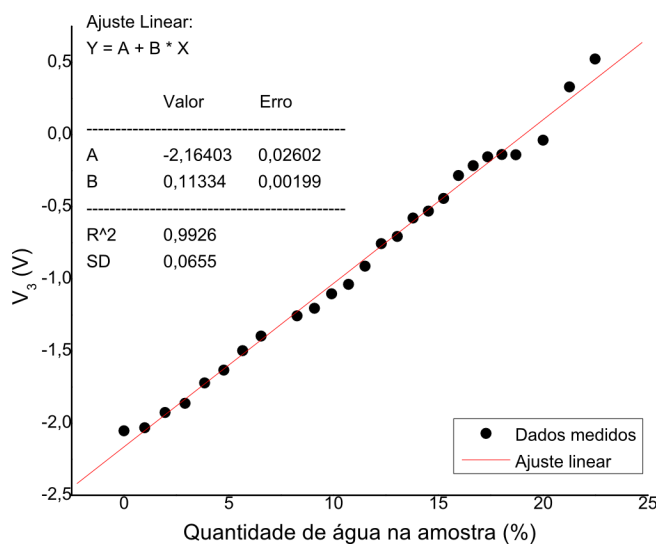
Figura 4.17 – Relação entre os valores medidos e a quantidade de água adicionada, com ajuste exponencial: (a) para $\lambda_1 = 970$ nm; (b) para $\lambda_2 = 1.450$ nm; (c) para $\lambda_3 = 1.200$ nm.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.18 – Relação entre os valores medidos e a quantidade de água adicionada, com ajuste linear: (a) para $\lambda_1 = 970 \text{ nm}$; (b) para $\lambda_2 = 1.450 \text{ nm}$; (c) para $\lambda_3 = 1.200 \text{ nm}$.

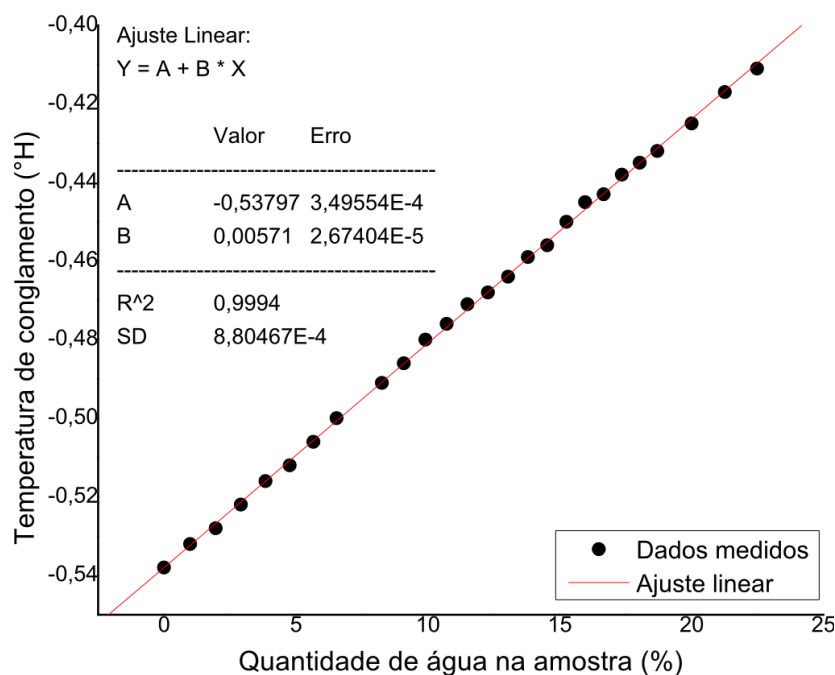


Figura 4.19 – Relação entre os valores medidos e a quantidade de água adicionada, com ajuste linear, para o crioscópio eletrônico.

Pode-se concluir, por meio deste experimento, que um modelo linear para a faixa de 0 a 25 % de água caracteriza bem o sistema, o que é uma característica desejável pois pode facilitar o tratamento dos dados bem como a implementação da calibração do equipamento. Além disso, desconsiderando a variação natural nos componentes do leite, a qual requer uma análise mais detalhada, pode-se dizer que os resultados obtidos para as três faixas de comprimento de onda são comparáveis aos do crioscópio, em termos da qualidade dos ajustes obtidos.

Por fim, como uma forma de avaliar os resultados das medições em termos da quantidade de água adicionada, avaliou-se a possibilidade de calibrar o instrumento com apenas dois pontos, considerando então uma relação linear. Para isso, implementou-se uma rotina no microcontrolador a fim de estabelecida uma relação entre as tensões medidas V_1 , V_2 e V_3 e a quantidade de água na amostra, de forma univariada, como segue. Foram determinadas três curvas de calibração, sendo uma para cada faixa de comprimentos de onda, utilizando duas amostras com quantidades de água adicionada 0,00 % (leite puro) e 23,07 % (obtida pela mistura de 100 ml de leite com 30 ml de água). Então, foram realizadas cinco leituras para cada uma das amostras, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.2. De posse destas leituras, os valores médios para as duas porcentagens de água foram calculados e utilizados para o cálculo das curvas de calibração. As curvas obtidas para cada uma das faixas de comprimento de onda foram:

$$Q_{H_2O}^{\lambda_1} = 8,655V_1 + 19,857, \quad (4.2)$$

$$Q_{H_2O}^{\lambda_2} = 59,324V_2 - 5,695, \quad (4.3)$$

$$Q_{H_2O}^{\lambda_3} = 8,592V_3 + 18,532, \quad (4.4)$$

onde $Q_{H_2O}^{\lambda_1}$, $Q_{H_2O}^{\lambda_2}$ e $Q_{H_2O}^{\lambda_3}$ representam as quantidades de água medidas para as três faixas de

Tabela 4.2 – Dados medidos para amostras com 0,00 % e 23,07 % de água adicionada, utilizados no levantamento das curvas de calibração.

Leitura	Amostra de leite puro			Amostra com 23,07 % de água		
	V_1 medido (V)	V_2 medido (V)	V_3 medido (V)	V_1 medido (V)	V_2 medido (V)	V_3 medido (V)
1	-2,253	0,101	-2,111	0,278	0,472	0,405
2	-2,294	0,093	-2,165	0,433	0,504	0,558
3	-2,281	0,098	-2,135	0,395	0,482	0,552
4	-2,332	0,093	-2,198	0,394	0,483	0,556
5	-2,312	0,097	-2,174	0,361	0,483	0,543
Média	-2,294	0,096	-2,157	0,372	0,485	0,529

comprimento de onda λ_1 , λ_2 e λ_3 , respectivamente; e V_1 , V_2 e V_3 representam os valores de tensão medidos.

Então, utilizando as Equações 4.2, 4.3 e 4.4, as análises realizadas com as 26 amostras conduzem aos resultados mostrados na Tabela 4.3, os quais também são apresentados graficamente na Figura 4.20. A tabela mostra as quantidades de água reais em comparação com as quantidades informadas pelo protótipo, para os três comprimentos de onda, bem como pelo crioscópio eletrônico.

Foram calculados também os erros absolutos de cada medição, dados pelo módulo da diferença entre a quantidade de água real e a quantidade de água medida em cada caso. Os dados da Tabela 4.3 mostram que o erro absoluto médio, dado pela média dos erros individuais de cada medição, foi maior para o comprimento de onda $\lambda_1 = 970$ nm, com 0,93 %. O menor valor foi obtido para o comprimento de onda $\lambda_3 = 970$ nm, com erro absoluto médio de 0,50 % de água, resultado menor do que o obtido com o crioscópio (0,57 %). Pode-se verificar ainda que o erro absoluto máximo também foi maior para a primeira faixa de comprimentos de onda (1,88 %), enquanto o melhor resultado em termos dos erros máximos foi obtido pelo crioscópio (1,56 %). Dessa forma, a diferença entre os erros absolutos obtidos pelo crioscópio e pelo protótipo proposto, em qualquer uma das faixas de comprimentos de onda, corresponde a menos de 0,4 % de água adicionada, no pior caso.

Tabela 4.3 – Comparação entre os valores reais e medidos.

Quantidade água real (%)	$LED_1 (\lambda_1 = 970 \text{ nm})$		$LED_2 (\lambda_2 = 1.450 \text{ nm})$		$LED_3 (\lambda_3 = 1.200 \text{ nm})$		Crioscópio	
	Quantidade água medida (%)	Erro absoluto (%)	Quantidade água medida (%)	Erro absoluto (%)	Quantidade água medida (%)	Erro absoluto (%)	Quantidade água medida (%)	Erro absoluto (%)
0,00	0,54	0,54	1,34	1,34	0,88	0,88	0,00	0,00
0,99	0,97	0,02	1,31	0,32	1,07	0,08	0,00	0,99
1,96	1,75	0,21	2,18	0,21	1,98	0,01	0,40	1,56
2,91	2,40	0,52	2,63	0,28	2,52	0,39	1,50	1,41
3,85	3,46	0,39	4,09	0,25	3,74	0,11	2,60	1,25
4,76	4,17	0,59	5,00	0,24	4,50	0,26	3,40	1,36
5,66	5,09	0,57	6,07	0,41	5,66	0,00	4,50	1,16
6,54	5,95	0,59	7,30	0,75	6,53	0,01	5,70	0,84
8,26	7,30	0,96	9,33	1,08	7,73	0,53	7,40	0,86
9,09	7,57	1,52	8,84	0,25	8,19	0,90	8,30	0,79
9,91	8,39	1,52	9,47	0,44	9,04	0,87	9,40	0,51
10,71	8,84	1,88	9,59	1,12	9,61	1,10	10,20	0,51
11,50	9,81	1,69	11,03	0,47	10,70	0,81	11,10	0,40
12,28	11,06	1,22	12,58	0,30	12,04	0,24	11,70	0,58
13,04	11,50	1,55	12,81	0,23	12,47	0,57	12,50	0,54
13,79	12,58	1,22	13,64	0,15	13,56	0,23	13,40	0,39
14,53	13,16	1,37	14,49	0,03	13,97	0,56	14,00	0,53
15,25	13,88	1,37	14,91	0,34	14,73	0,53	15,10	0,15
15,97	15,19	0,77	16,59	0,62	16,09	0,12	16,00	0,03
16,67	15,86	0,80	16,85	0,18	16,68	0,01	16,40	0,27
17,36	16,53	0,83	17,30	0,05	17,21	0,14	17,40	0,04
18,03	16,85	1,19	17,16	0,87	17,34	0,69	17,90	0,13
18,70	17,55	1,14	17,38	1,32	17,33	1,37	18,50	0,20
20,00	18,91	1,09	18,23	1,77	18,19	1,81	19,80	0,20
21,26	20,78	0,48	19,79	1,47	21,37	0,11	21,30	0,04
22,48	22,43	0,05	21,81	0,67	23,04	0,56	22,50	0,02
Erro absoluto máximo (%)		1,88		1,77		1,81		1,56
Erro absoluto médio (%)		0,93		0,58		0,50		0,57

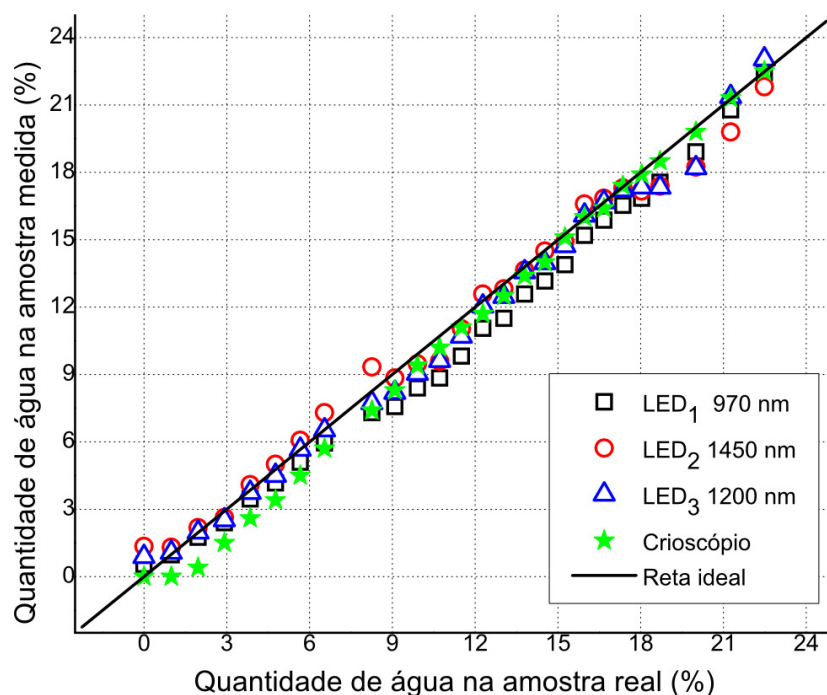


Figura 4.20 – Relação entre as quantidades de água real e medidas para as três faixas de comprimentos de onda e para o crioscópio eletrônico.

De forma geral, os resultados apresentados mostram que, em termos de linearidade e exatidão das medições, o desempenho do crioscópio eletrônico ainda é superior ao do protótipo proposto neste trabalho. Outros aspectos práticos também conferem uma vantagem ao crioscópio. A calibração deste é feita por meio de duas soluções padrão, enquanto a calibração do equipamento proposto necessitaria, a princípio, ser realizada com amostras de leite. Por fim, o equipamento proposto necessita de um cuidado maior com a limpeza, uma vez que o acúmulo de leite no interior do equipamento poderia comprometer o seu funcionamento. Entretanto, o protótipo proposto também apresenta grandes vantagens em relação ao crioscópio. Entre elas, pode-se destacar o seu tamanho e peso, que o torna portátil e possibilita a sua utilização em campo. Outro fator importante está relacionado com o tempo de análise, que para o protótipo proposto é cerca de um terço do tempo requerido pelo crioscópio. Além disso, o equipamento desenvolvido não utiliza partes móveis, diferentemente do crioscópio, o que pode significar uma melhoria em relação a problemas com desgastes e a necessidade de manutenção frequentes. Porém, a principal vantagem que se pretende alcançar no decorrer do projeto é que o equipamento seja mais robusto na detecção de fraudes do que o crioscópio. Isto pode ser obtido por meio de novos estudos para definição dos melhores comprimentos de onda, bem como da metodologia para uma calibração multivariada, se necessário.

É importante observar ainda que, em todos os testes apresentados, a influência da variação de temperatura no sistema não foi estudada. Evidentemente, este é um fator ainda a ser analisado. Assim, considerando que o equipamento desenvolvido é apenas um primeiro protótipo, acredita-se que, com o decorrer da pesquisa, os resultados do sistema proposto podem vir a ser tão bons quanto os do crioscópio, e que as melhorias desejadas em termos de imunidade às fraudes podem ser alcançadas.

CONCLUSÃO

Foi apresentado neste trabalho um protótipo de um equipamento para quantificação de água adicionada ao leite utilizando fotometria na região do infravermelho próximo. Foi desenvolvido um circuito para emissão de luz utilizando três LEDs, e também foi proposto um circuito de detecção e condicionamento dos sinais ópticos para a medição da luz transmitida pelas amostras.

Experimentos mostraram que a variação na intensidade de luz transmitida pelas amostras de leite com maior ou menor quantidade de água é pequena. Porém, o circuito de medição da luz proposto permite amplificar esta pequena diferença nos sinais gerados pelo fotodiodo, de forma eficiente. Foi proposta uma técnica de controlar os níveis DC dos sinais de saída, a qual foi feita por meio de modulação PWM e permite tornar o sistema imune à influência de luz externa, o que é um fator determinante na medição. O sistema é compacto e não requer alimentação simétrica, já que os amplificadores operacionais são alimentados apenas com tensão positiva de 5V.

Experimentos realizados com diversas amostras de leite mostraram que, para os comprimentos de onda 970 nm, 1.450 nm e 1.200 nm testados, a intensidade de luz transmitida tem uma relação exponencialmente crescente com a quantidade de água adicionada, sendo que a sensibilidade é menor para o comprimento de onda 1.450 nm. Entretanto, pode-se observar que é possível utilizar uma aproximação linear para os valores medidos, o que pode facilitar o tratamento dos dados medidos e a calibração do equipamento.

A comparação entre os resultados obtidos com o protótipo desenvolvido e com o crioscópio comercial mostra que o método proposto apresenta resposta semelhante e pode ser considerado equivalente à crioscopia, quando se considera os aspectos testados, para qualquer um dos comprimentos de onda utilizados. Foram realizados testes considerando um leite padrão, e a adulteração por adição de água foi simulada pela diluição deste. Os erros absolutos máximos obtidos em análises com 26 amostras foram de 1,56 % de água adicionada para o crioscópio eletrônico e, no pior caso, de 1,88 % para o protótipo desenvolvido, correspondente ao LED com comprimento de onda 970 nm. Em termos médios, o crioscópio obteve um erro absoluto médio de 0,57 % contra 0,93 % para o equipamento proposto, também no pior caso. Quanto à repetitividade dos valores medidos, em um conjunto

de 10 leituras, o protótipo apresentou um desvio absoluto máximo correspondente a 0,64 % de água adicionada, para o comprimento de onda de 1.200 nm. Esse valor comparável ao desvio absoluto máximo conhecido para um crioscópio eletrônico, que é da ordem de 0,36 % de água adicionada (correspondente a 0,002 °H).

Evidentemente, como já foi discutido anteriormente, não existe um leite que possa ser adotado como padrão de medição, de forma que as variações naturais na composição do produto também devem ser analisadas e comparadas nos dois equipamentos. Embora o desempenho do crioscópio eletrônico tenha sido ligeiramente superior ao do protótipo proposto em termos de exatidão das medições, o equipamento desenvolvido apresenta algumas vantagens em relação ao primeiro, tais como: menor tamanho e peso, que o torna portátil e possibilita a sua utilização em campo; menor tempo de análise, que é cerca de um terço do tempo requerido pelo crioscópio; e não utilização de estruturas mecânicas móveis, o que pode diminuir problemas com desgastes e a necessidade de ajustes ou manutenção frequentes. Também não são utilizados espelhos ou lentes para focalização da luz, o que dispensa a necessidade de ajustes na montagem. Estas características conferem uma grande praticidade ao sistema, permitindo uma futura utilização em larga escala.

Entretanto, a maior vantagem que se espera alcançar no decorrer do projeto é a capacidade de detectar e quantificar a adição de água mesmo que a adulteração seja feita juntamente com outra substância, considerando para isto as principais substâncias conhecidas que são utilizadas nas adulterações do leite. Isto depende, entretanto, de novos estudos espectrais mais aprofundados, a fim de selecionar um ou mais comprimentos de onda adequados para a aplicação, e também de elaborar um método de calibração multivariada, se for o caso.

Assim, propõe-se como trabalhos futuros realizar novos estudos espectrais considerando diferentes adulterantes bem como uma variedade maior de leites, provenientes de regiões ou de animais diferentes, por exemplo. Além disso, propõe-se um estudo levando em consideração a influência da variação de temperatura nas medições e, a partir deste estudo, o desenvolvimento de uma técnica de controle da temperatura do equipamento, ou de uma metodologia para compensação dos valores medidos de forma digital, caso necessário.

Por fim, é importante observar que a simplicidade do circuito de medição proposto permite fácil adaptação para outros comprimentos de onda diferentes dos testados neste trabalho. Para isto, são necessárias modificações apenas nos valores de alguns resistores para ajuste dos ganhos no circuito. Dessa forma, pode-se dizer que o sistema proposto é bastante genérico e pode ser facilmente adaptado para outras aplicações de análise de líquidos.

Bibliografia

- Artime, C. E. C., de la Fuente, J. A. B., Garcia, M. A. P., Vega, R., e Blanco, N. (2008). On-line estimation of fresh milk composition by means of vis-nir spectrometry and partial least squares method (pls). Em *Instrumentation and Measurement Technology Conference*, pp. 1471–1475.
- Brandão, M. C. M. P., Carmo, A. P., e M. J. B. Bell, V. C. A. (2010). Characterization of milk by infrared spectroscopy. *Rev. Inst. Latic. “Cândido Tostes”*.
- Burns, D. A. e Ciurczak, E. W., editors (2008). *Handbook of Near-infrared Analysis*, volume 35 of *Practical Spectroscopy*. CRC Press, 3 edição.
- Chagas, I. P. (2006). *Desenvolvimento de um Fotômetro Portátil NIR Para Determinação do Teor de água no álcool Combustível e do Teor de Etanol na Gasolina*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
- CQuali (2008). Cquali qualidade do leite - informações gerais. Disponível em <http://www.cquali.gov.br/data/Pages/MJ8F0048E8ITEMIDFBD8A1EB007A4CADBEF09F29C15C6431PTBRNN.htm>. Acesso em 21 dez. 2012.
- Embrapa (2007). Agência de informação embrapa crioscopia. Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia8/AG01/arvore/AG01_185_21720039246.html. Acesso em 21 dez. 2012.
- Embrapa (2013). Embrapa gado de leite. Disponível em <http://www.cnpqgl.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/producao/producao.php>. Acesso em 27 maio 2013.
- Fonseca, A. e Raimundo, I. M. (2007). A simple method for water discrimination based on an light emitting diode (led) photometer. *Analytica Chimica Acta*, 596:66–72.
- Gaião, E. N., Medeiros, E. P., Lyra, W. S., Moreira, P. N. T., Vasconcelos, P. C., Silva, E. C., e Araújo, M. C. U. (2005). Um fotômetro multi-led microcontrolado, portátil e de baixo custo. *Quim. Nova*, 28(6):1102–2205.
- Gentilin, F. A. (2012). Sistema de aquisição eletrônico baseado na reflectância do infravermelho próximo. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina.
- Graeme, J. G. (1995). *Photodiode amplifiers: op amp solutions*. McGraw-Hill.
- Johnson, M. (2003). *Photodetection and Measurement: Maximizing Performance in Optical Systems*. McGraw-Hill.
- Kasemsumran, S., Thanapase, W., e Kiatsoonthon, A. (2007). Feasibility of near-infrared spectroscopy to detect and to quantify adulterants in cow milk. *Analytical Sciences*, 23:907–910.

- Kedzierska-Matyszek, M., Litwinczuk, Z., Florek, M., e Barłowska, J. (2011). The effects of breed and other factors on the composition and freezing point of cows milk in poland. *Int. Journal of Dairy Technology*, 64(3):336–342.
- Laporte, M. F. e Paquin, P. (1999). Near-infrared analysis of fat, protein, and casein in cow's milk. *J. Agric. Food Chem.*, 47:2600–2605.
- Lima, K. M. G. (2012). A portable photometer based on led for the determination of aromatic hydrocarbons in water. *Microchemical journal*, 103:62–67.
- Nascimento, E. C. L. (2008). *Um Fotômetro Microcontrolado LED NIR, Portátil e de Baixo Custo para Análise Screening de Gasolinas Tipo C*. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba.
- Oliveira, F. C. C. (2006). *Modelos de Calibração Multivariada Associados à Espectroscopia Vibracional para Análise de Misturas Diesel - Óleos Vegetais*. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília.
- Pasquini, C. (2003). Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. Braz. Chem. Soc.*, 14(2):198–219.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., e Vyvyan, J. R. (2010). *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning, 4 edição.
- PZL (2012). Tecnologia em equipamentos: Crioscópios. Disponível em <http://pzltecnologia.com.br/laticinios/category/crioscopios/>. Acesso em 21 maio 2013.
- Sasic, S. e Ozaki, Y. (2001). Short-wave near-infrared spectroscopy of biological fluids. 1. quantitative analysis of fat, protein, and lactose in raw milk by partial least-squares regression and band assignment. *Analytical Chemistry*.
- Silva, P. H. F. (1997). Leite: Aspectos de composição e propriedades. *Química Nova na Escola*.
- Smith, B. (2002). *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice*. Academic Press.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
- Sun, D.-W. (2009). *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. Academic Press.
- Tsenkova, R., Atanassova, S., Toyoda, K., Ozaki, Y., Itoh, K., e Fearn, T. (1999). Near-infrared spectroscopy for dairy management: Measurement of unhomogenized milk composition. *Journal of Dairy Science*.
- Woo, Y.-A., Terazawa, Y., Chen, Y., Iyo, C., Terada, F., e Kawano, S. (2011). Development of a new measurement unit (milkspec-1) for rapid determination of fat, lactose, and protein in raw milk using near-infrared transmittance spectroscopy. *Int. Journal of Dairy Technology*.

APÊNDICE A

**ARTIGO PUBLICADO NO XIX
CONGRESSO BRASILEIRO DE
AUTOMÁTICA (CBA) 2012**

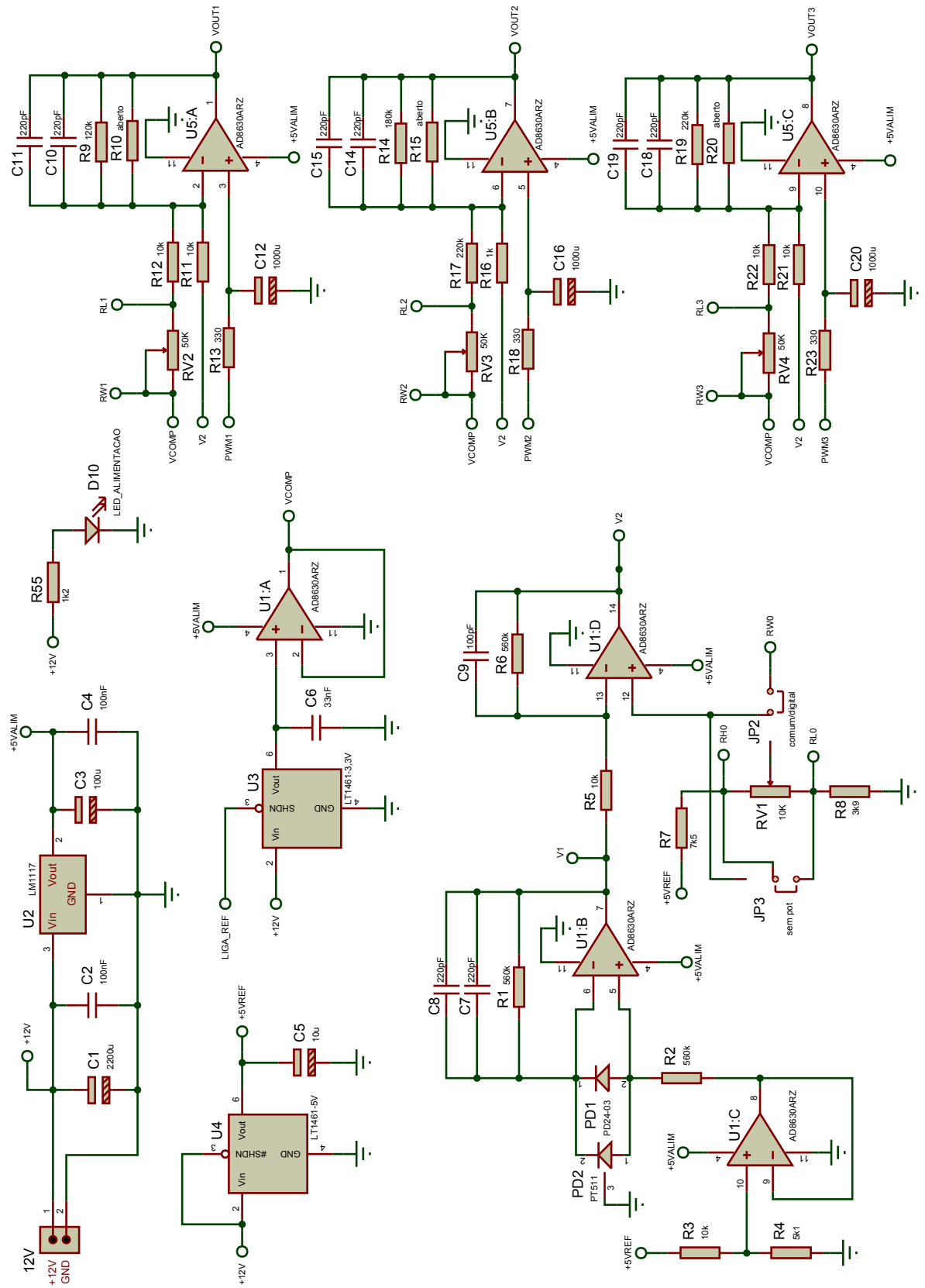
APÊNDICE B

**ARTIGO SUBMETIDO À REVISTA IEEE
TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION
AND MEASUREMENT**

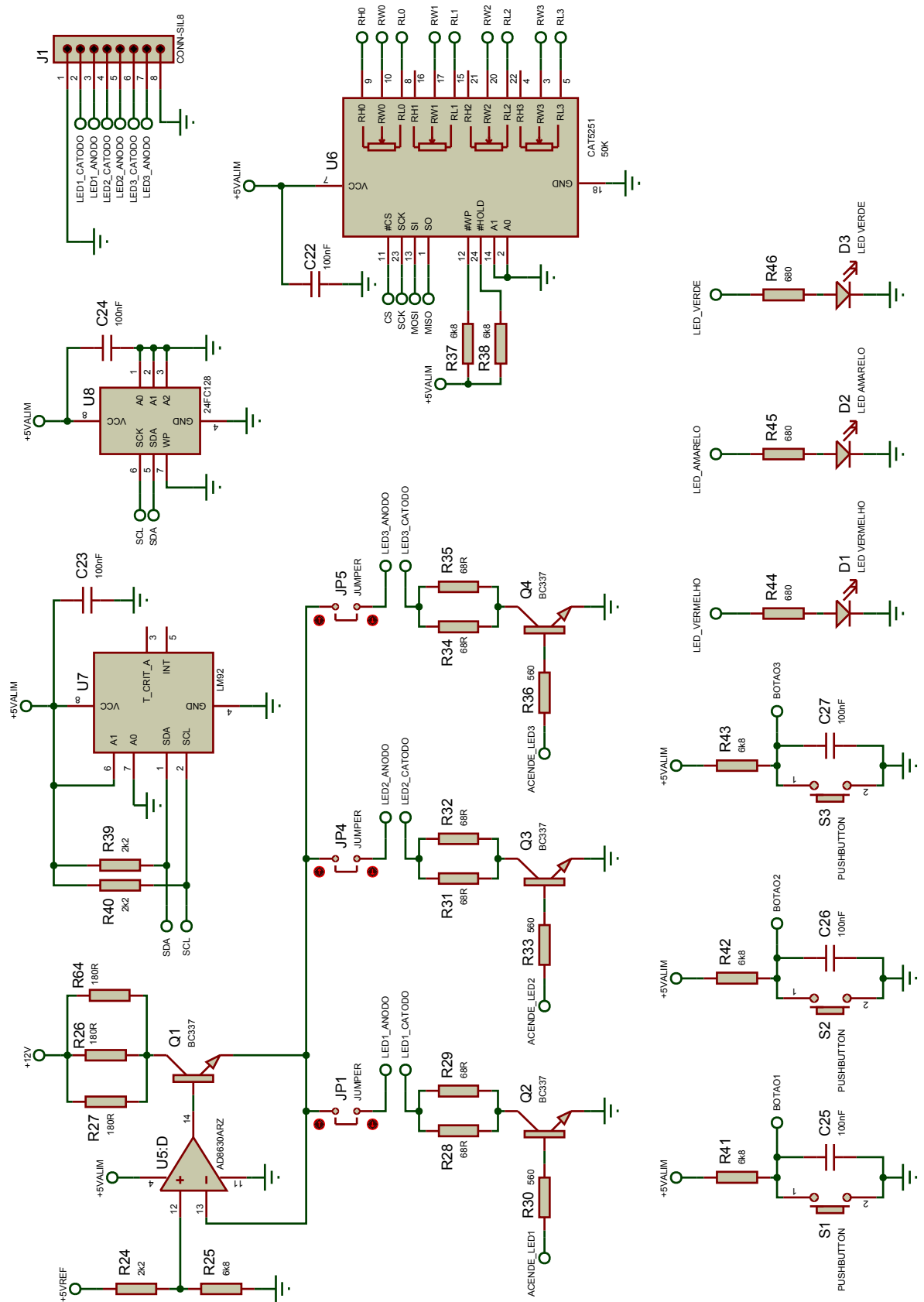
APÊNDICE C

DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PLACA PRINCIPAL

APÊNDICE C. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PLACA PRINCIPAL



APÊNDICE C. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PLACA PRINCIPAL



APÊNDICE C. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA PLACA PRINCIPAL

