



Centro de Tecnologia e Urbanismo

Departamento de Engenharia Elétrica

Lucas da Silva Dias

Desenvolvimento de um fotômetro para detecção de adulteração de leite cru por adição de água baseado no uso da esfera de integração.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.



Lucas da Silva Dias

Desenvolvimento de um fotômetro para detecção de adulteração de leite cru por adição de água baseado no uso da esfera de integração.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas Eletrônicos
Especialidade: Instrumentação Eletrônica

Orientador:
Prof. Dr. José Alexandre de França

Londrina, PR
2017

Ficha Catalográfica

Dias, Lucas da Silva

Desenvolvimento de um fotômetro para detecção de adulteração de leite cru por adição de água baseado no uso da esfera de integração.. Londrina, PR, 2017. 63 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, PR. Departamento de Engenharia Elétrica .

1. Instrumentação eletrônica. 2. Espectrômetria NIR . 3. Detecção de fraude I. Universidade Estadual de Londrina. Departamento de Engenharia Elétrica. Departamento de Engenharia Elétrica . II. Título.

Lucas da Silva Dias

Desenvolvimento de um fotômetro para detecção de adulteração de leite cru por adição de água baseado no uso da esfera de integração.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. José Alexandre de França
Depto. de Engenharia Elétrica
Universidade Estadual de Londrina
Orientador

Prof. Dr. Maria Bernadete de M. França
Depto. de Engenharia Elétrica
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Francisco Granziera Júnior
Depto. de Engenharia Elétrica
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Elnatan Chagas Ferreira
Depto. de Eletrônica e Microeletrônica
Universidade Estadual de Campinas

19 de julho de 2017

“A vida vai ficando cada vez mais dura perto do topo” Friedrich Nietzsche.

Agradecimentos

À Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

Aos meus pais, pelos ensinamentos passados desde os primeiros minutos de vida, pela preocupação com a formação do meu caráter e pelas inúmeras palavras de apoio e incentivo nos momentos que foram necessários. Sou grato também aos meus irmãos, Bruna da Silva Dias e Thiago da Silva Dias, e a todos os meus familiares que contribuíram com minha formação pessoal.

Em especial à minha esposa Amanda de Souza Candia Dias, que não mediu esforços para trazer alegria e felicidade à minha vida, principalmente nos momentos de desânimos e angústias durante a realização deste trabalho.

À todos os meus amigos do laboratório que sempre se prontificaram em esclarecer algumas dúvidas e também colaboraram com o desenvolvimento do projeto compartilhando seus conhecimentos.

Ao professor Dr. José Alexandre de França pela oportunidade de trabalhar ao seu lado e pelas orientações ao longo do projeto. À química Ana Lúcia de Souza Madureira Felício pelos esclarecimentos e procedimentos prestados em sua área de atuação. Aos demais professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina.

Ao Laboratório de Inspeção de Produtos de Origem Animal (LIPOA) da Universidade Estadual de Londrina, por disponibilizar amostras de leite cru.

À Universidade Estadual de Londrina, pela utilização de suas instalações, pelo auxílio dado através de seus funcionários e colaboradores e à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

A adulteração do leite é uma prática que ocorre com frequência nos dias de hoje. Para evitá-la, amostras de leite são submetidas a testes físico-químicos, sendo o índice de crioscopia o principal teste para verificação de adição de água. Contudo, o uso de outros adulterantes mascaram a adição de água perante o crioscópio. Assim, novas técnicas vem sendo empregadas para detectar leites fraudados, dentre elas, a espectroscopia NIR, que se baseia na absorção de energia para adquirir informações físicas e químicas da amostra. O objetivo deste trabalho é apresentar um protótipo para análise de leite cru, determinando se a amostra contém água adicionada. O projeto foi arquitetado em módulos, onde cada módulo apresenta um microcontrolador responsável por desenvolver suas atividades, e está dividido em: emissão, recepção, controle de temperatura e interface. O módulo de emissão é composto pelas fontes emissoras de luz infravermelha (LEDs) e um *driver* para acionamento das fontes em corrente. O sistema de recepção é composto por uma esfera de integração, um sensor e um circuito de condicionamento. O controle de temperatura garante o funcionamento correto dos elementos ópticos, uma vez que os mesmos podem apresentar variações devido a mudança de temperatura. Por fim, o módulo de interface é responsável por interagir com o operador através de três botões e de um *display* alfanumérico 20x2. A calibração foi feita a partir de um conjunto de amostras com diferentes adulterações, posteriormente, um novo conjunto de amostras foi testado para validar o modelo criado pelo conjunto de calibração. O coeficiente de determinação (R^2) obtido pelo estimador, modelado a partir do conjunto de calibração, foi de 0,932. Na etapa de validação, o erro quadrático médio de predição (RMSEP) apresentado foi de 0,0267. Portanto, o protótipo é capaz de determinar a quantidade de água adicionada na amostra.

Abstract

Milk adulteration is a common activity nowadays. To prevent it, milk samples are tested and the most important test against added water is the cryoscope index. However, other substances are capable of confusing cryoscopes when they are added with water. Therefore, NIR spectroscopy is a new developed technique available to detect milk's fraud, that it is based on energy absorption to determine physical and chemical samples characteristics. This paper proposed the development of a new prototype to detect added water in raw milk. Its architecture is based on modules where each module contains a microcontroller to manage its activities. There are four modules: emission, detection, temperature control and interface. The emission system is composed by light sources (LEDs) and a driver to turn them on. The detection system contains an integrating sphere, a sensor and a conditioning circuit. The temperature control system provides a properly working of LEDs and sensor, because they change their characteristics with temperature. Finally, the prototype is operated by an 20x2 alphanumeric display and buttons. A set of samples was used to calibrate the system, after, other set of samples validated the model. The results presented 0,932 of coefficient of determination (R^2) and 0,0267 of root mean square error of prediction (RMSEP). Therefore, the prototype is capable of determining added water in raw milk.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Abreviaturas

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	4
2	Fundamentação Teórica	5
2.1	Fraudes no Leite	5
2.1.1	Método de processamento	5
2.1.2	Condições Sanitárias	6
2.1.3	Quantidade de Gordura	6
2.2	Espectroscopia NIR	8
2.2.1	História	8
2.2.2	Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo	9
2.2.3	Métodos de amostragem	12
3	Descrição do sistema	14
3.1	Solução proposta	14
3.1.1	Implementação do CAN	16
3.1.2	Acionamento dos LEDs	17
3.1.3	Definição dos comprimentos de onda	19
3.1.4	Sistema de recepção	20
3.1.5	Medição	25

3.1.6	Controle de Temperatura	27
3.1.7	Arquitetura Óptica	32
4	Resultados	36
4.1	Protótipo	36
4.2	Predição da quantidade de água adicionada no leite	41
4.3	Teste de estabilidade da temperatura dos LEDs e do sensor	49
5	Conclusão	52
5.1	Perspectivas para continuidade do trabalho	53
	Referências	55
	Apêndice A – Diagramas esquemáticos	58
A.1	Placa driver LEDs	59
A.2	Placa de controle do driver	60
A.3	Placa do sensor infravermelho	61
A.4	Placa do sistema de controle de temperatura	62
A.5	Placa do sistema de interface	63

Lista de Figuras

2.1	Estiramento simétrico da molécula de CH_3	10
2.2	Dobramento assimétrico da molécula de CH_3	10
2.3	Modelo Oscilador Harmônico.	11
2.4	Ilustração da diferença entre as curvas de energia potencial do oscilador harmônico ideal e o comportamento real dos átomos. . .	12
2.5	Técnicas de amostragem: (a) transmitância, (b) reflexão total atenuada, (c) reflexão difusa, e (d) reflexão especular.	13
3.1	Diagrama de blocos do protótipo.	15
3.2	Esquemático para utilização do CI MCP25625.	17
3.3	Fonte de corrente para acionamento dos LEDs.	18
3.4	Modelo de acoplamento entre o driver dos LEDs e o microcontrolador. .	19
3.5	Diagrama de blocos do circuito de condicionamento.	21
3.6	Esquemático do circuito de transimpedância.	22
3.7	Filtro passa-altas Sallen-Key de segunda ordem.	23
3.8	Esquemático do circuito de amplificação <i>Lock-in</i>	24
3.9	Esquemático do circuito somador inversor e do amplificador inversor com ganho ajustável.	25
3.10	Processo para realização de uma análise.	26
3.11	Esquema elétrico do circuito ponte H.	29
3.12	Fluxograma das tarefas executadas pelo controlador do módulo de controle de temperatura.	29
3.13	Estrutura de isolamento térmica.	30
3.14	Curva de desempenho do Peltier utilizado.	31
3.15	Sistema óptico.	32

3.16	Porções da esfera de integração desenvolvida.	33
3.17	Montagem da esfera de integração.	34
4.1	Protótipo desenvolvido - vista superior.	36
4.2	Interior da caixa de isolamento - sistema óptico e de recepção.	37
4.3	Esfera de integração revestida com $BaSO_4$ e com os LEDs instalados.	38
4.4	Interface entre o protótipo e o usuário.	39
4.5	Sinal de saída do circuito de transimpedância.	40
4.6	Sinal de saída do filtro passa-altas.	41
4.7	Sinal de saída do filtro passa-altas no domínio da frequência para três amostras de leite.	41
4.8	Sinal de saída do amplificador <i>Lock-in</i>	42
4.9	Bancada de testes.	44
4.10	Valores de saída do conversor A/D para os LEDs de 1450 nm, 1530nm e 1200 nm.	45
4.11	Valores preditos em relação aos valores reais.	45
4.12	Valores residuais em relação aos valores preditos.	46
4.13	Valores preditos em relação aos valores reais para o conjunto de calibração e de validação.	46
4.14	Valores residuais em relação aos valores preditos do conjunto de calibração e de validação.	47
4.15	Temperatura do ambiente controlado durante a realização do teste de quantificação de água adicionada.	48
4.16	Temperatura ambiente e temperatura da área controlada durante a realização do teste.	50
4.17	Valores de saída do conversor analógico-digital para os LEDs de 1450 nm, 1530 nm e 1200 nm, em relação ao tempo de realização do teste.	50
A.1	Diagrama esquemático da placa de driver dos LEDs.	59
A.2	Diagrama esquemático da placa de controle do driver dos LEDs.	60
A.3	Diagrama esquemático da placa do sensor infravermelho.	61

A.4	Diagrama esquemático da placa do sistema de controle de temperatura.	62
A.5	Diagrama esquemático da placa do sistema de interface.	63

Lista de Tabelas

3.1	LEDs adotados e suas faixas de emissão de energia.	20
4.1	Quantidade de água adicionada em cada amostra	43

Lista de Abreviaturas

A/D *Analog-to-digital*

CA Corrente Alternada

CAN *Controller area network*

CC Corrente Contínua

CI Circuito Integrado

dB Decibel

FIR *Far infrared* (infravermelho distante)

InGaAs Índio-Gálio-Arsênio

InGaAsSb Índio-Gálio-Arsênio-Antimônio

I²C *Inter-integrated circuit*

JM32 MC9S08JM32

LED *Light emitting diode* (diodo emissor de luz)

LIPOA Laboratório de inspeção de produtos de origem animal

MIR *Mid infrared* (infravermelho médio)

MLR *Multiple linear regression* (regressão linear múltipla)

MSC *Multiplicative scatter correction*

NIR *Near infrared* (infravermelho próximo)

P.A. Padrão Analítico

PCI Placa de circuito impresso

PCR *Principal component regression* (regressão por componentes principais)

PLS *Partial least square* (mínimos quadrados parciais)

PTFE Politetrafluoretileno

PWM *Pulse width modulation* (modulação por largura de pulso)

RMSEE *Root Mean Square Error of Estimate*

RMSEP *Root Mean Square Error of Prediction*

rpm rotações por minutos

SNR *Signal-to-noise ratio* (relação sinal ruído)

SNV *Standard normal variate*

SPI *Serial peripheral interface*

UHT *Ultra high temperature*

1 Introdução

A verificação da qualidade do leite é feita através de testes físico-químicos, por exemplo, teor de gordura, teor de acidez, índice crioscópico, entre outros. Para detecção de fraude no leite por adição de água, a determinação da crioscopia é o teste mais relevante, pois determina o ponto de congelamento da amostra e infere se há presença de água adicionada. Contudo, a adição de outras substâncias que diminuem o ponto de congelamento do leite, como o sal e o álcool, são capazes de mascarar a fraude perante a análise do crioscópio.

Buscando metodologias alternativas de análise de fraude, a espectroscopia no infravermelho próximo vem sendo largamente empregada, por se tratar de um processo rápido, não destrutivo e praticamente imune a trapagens. Seu princípio de funcionamento é a interação que ocorre entre a luz e as substâncias que compõem a amostra, permitindo adquirir informações quantitativamente e qualitativamente sobre suas propriedades físicas e químicas.

Devido a característica de que cada substância apresenta um espectro de absorção único, ou seja, a capacidade de absorver luz em função dos comprimentos de onda do infravermelho próximo não se repetem para diferentes substâncias, esta técnica é muito empregada na identificação de misturas. Desta forma, considera-se que a adição de outras substâncias para tentar mascarar o acréscimo de água no leite não influenciará a análise para determinação da quantidade de água. Porém, há uma grande dificuldade em se utilizar o leite cru como objeto alvo da análise. Estudos comprovam que os glóbulos de gordura são as principais causas da dispersão da luz NIR. O raio de luz, ao colidir com uma molécula, pode ser absorvido ou sofrer uma mudança em sua direção (espalhamento). A ocorrência da quantidade de espalhamentos que a luz sofre no leite está relacionada com o formato e tamanho dos glóbulos de gordura, bem como o comprimento de onda da luz. Outro fator importante é o processo de separação da mistura provocada pelos micro-organismos. A gordura tende a ocupar a parte superior do líquido (chamado de nata), ocorrendo com mais rapidez quanto maiores forem os glóbulos de gordura. Tais fatores influenciam cada análise de maneira diferente,

dificultando, ou até mesmo impossibilitando, a criação de um modelo de detecção com um alto fator de determinação.

Algumas técnicas já foram utilizadas para minimizar o efeito da gordura no leite cru. Por exemplo, submeter a amostra imediatamente à análise para que não haja separação da mistura (BRENNAN et al., 2013; ARTIME et al., 2008; KAWASAKI et al., 2008; SCHMILOVITCH et al., 2000). Contudo, esta técnica necessita que a análise seja feita no local da ordenha, expondo o equipamento a ambientes inóspitos. Retirada da gordura (SANTOS; PEREIRA-FILHO; RODRIQUEZ-SAONA, 2013) e homogeneização ultrassônica da amostra por sonda (HOP; LUINGE; HEMERT, 1993), que podem ser feitas através de procedimentos químicos específicos, requerendo equipamentos e conhecimentos práticos incomuns. Algoritmos matemáticos de correção do espalhamento da luz, por exemplo, o MSC (Multiplicative Scatter Correction) (ZHANG et al., 2014; WOO et al., 2002), e o SNV (Standard Normal Variate) (LAPORTE; PAQUIN, 1999), que minimizam o espalhamento da luz, mas não são suficientes caso a amostra não se apresente homogênea. Assim sendo, nenhuma das técnicas que acabaram de ser apresentadas foram aptas para sua implementação no protótipo.

O leite pasteurizado não apresenta interferência relevante no processo de análise por espectroscopia. A pasteurização elimina as características indesejáveis provocadas pela gordura, pois reduz o tamanho dos glóbulos, e elimina os microorganismos responsáveis pela formação da nata. Outros efeitos da pasteurização nas características físicas e químicas do leite é demonstrado por Lopez (2005). O leite UHT também não necessita de tratamento quando submetido à espectroscopia, conforme foi descrito por Ribeiro et al. (2016). Todavia, não há interesse em analisar leite pasteurizado ou UHT, pois já existe uma legislação que determina parâmetros para o controle de qualidade na indústria.

Diversos trabalhos analisaram o leite através de técnicas espectroscópicas com equipamentos comerciais. Hop, Luinge e Hemert (1993) quantificaram o teor de água em uma amostra com o infravermelho médio. Artime et al. (2008) e Laporte e Paquin (1999) determinaram a quantidade de gordura, proteína e lactose pela espectroscopia NIR. Kasemsumran, Thanapase e Kiatsoonthon (2007) criaram um modelo de detecção de fraude no leite capaz de identificar adições de água e soro do leite. Santos, Pereira-Filho e Rodriguez-Saona (2013) desenvolveram um modelo de detecção de fraude no leite utilizando o infravermelho médio com até cinco adulterantes. Portanto, a criação de modelos em equipamentos comerciais se torna um processo simples, necessitando apenas de um investimento de algumas centenas de milhares de reais para aquisição do equipamento. Em contra-partida,

verifica-se uma grande dificuldade na criação de equipamentos específicos para análise de substâncias utilizando o princípio da espectroscopia NIR. Lima (2012) desenvolveu um fotômetro com apenas dois LEDs para monitorar a quantidade de hidrocarbonetos na água. Porém, a análise de gás não apresenta diversidade de matriz e as amostras são preparadas com as mesmas matérias-primas, desta forma foi possível criar um modelo de detecção com apenas 2 variáveis. Brennan et al. (2013) utiliza-se de um sistema misto para medição de gordura do leite. Foi utilizado uma fonte emissora de luz de um equipamento comercial e desenvolvido um sistema de detecção próprio para essa aplicação. Assim, é possível observar um conjunto de pontos mais abrangente, melhorando o sistema contra variações de matriz, entretanto, foi utilizado partes comerciais de outros equipamentos ao invés de desenvolvê-lo completamente. Moreira et al. (2016) e Ribeiro et al. (2016) desenvolveram sistemas para detecção de fraude no leite por adição de água observando apenas alguns pontos no espectro. Porém, os dois trabalhos citados, utilizam-se de um controle no preparo das amostras para evitar a diversidade de matriz, além de utilizarem leite processado. Assim, pode-se concluir que já foi provado a eficiência na construção de equipamentos baseados na espectroscopia NIR, todavia, em todos os testes, sempre há um conjunto de amostras controlados. A grande dificuldade no desenvolvimento total de um protótipo é torna-lo versátil, permitindo que qualquer amostra possa ser analisada.

Pelo fato da tecnologia ter se mostrado muito promissora na análise de leite com espectrômetros comerciais, algumas empresas estrangeiras já lançaram dispositivos específicos para análise de leite com o uso do infravermelho, como, por exemplo, o LAKTAN 900 MILK ANALYZER da *Citizen Scale* e o IAMA NIR 350 da *Everest Instruments*. Contudo, a tecnologia empregada é basicamente a miniaturização de um equipamento comercial, onde é feita uma varredura do espectro, e o equipamento permite armazenar dados de calibração para determinação de gordura, lactose e diversos tipos de adulterantes.

Neste trabalho é apresentado um protótipo que tem por objetivo detectar leites fraudados com a adição de água. Sua arquitetura é baseada em módulos, onde cada módulo possui seu próprio microcontrolador. Portanto, os módulos são independentes uns dos outros, facilitando a montagem e a verificação de defeitos. O sistema possui basicamente quatro módulos: emissão, controle de temperatura, detecção e interface.

O sistema de emissão é composto por LEDs de InGaAs, que apesar de apresentarem uma largura de banda relativamente pequena, cobrem faixas no intervalo de 1.200 nm até 2.150 nm, e um *driver* de corrente para o acionamento das

fontes. O sistema de detecção é composto por uma esfera de integração, um sensor que é excitado por ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda na faixa de $1\ \mu\text{m}$ a $2,4\ \mu\text{m}$, e um circuito de condicionamento. Foi projetado um sistema de controle de temperatura para as fontes emissoras de luz e para o sensor, uma vez que esses elementos apresentam alterações de suas características com a mudança de temperatura. O elemento principal desse sistema é uma pastilha termoelétrica, que permite esquentar ou esfriar a área controlada de acordo com a temperatura ambiente. O porta amostra é uma placa de Petri de quartzo, que tem uma influência mínima na passagem da luz, e também permite analisar outros tipos de materiais, tornando o protótipo versátil. Por fim, o usuário opera o protótipo através de três botões e faz a leitura dos resultados em um *display* alfanumérico 20×2 ou pelo computador.

O Capítulo 2 apresenta conceitos sobre o método de detecção implementado e as características do objeto alvo da análise. Tais fatores justificam as escolhas adotadas na construção do protótipo. No Capítulo 3 é descrito cada etapa da construção do protótipo, apresentando detalhadamente todos os elementos utilizados, as formas em que foram dispostos e o modo em que operam. O Capítulo 4 apresenta a estrutura obtida com o desenvolvimento das etapas descritas no Capítulo 3, além dos resultados dos testes que foram realizados para avaliação da funcionalidade do protótipo. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros.

1.1 Objetivos

O objetivo do trabalho foi desenvolver um protótipo para estudo da detecção de adulterações de leite cru com água. Para isso, foi projetado um sistema de sensoramento da energia infravermelha, capaz de analisar a absorção de luz pela amostra em uma faixa do espectro. O equipamento apresenta uma estabilidade em relação a temperatura ambiente e protege os elementos ópticos internos contra degradação.

As etapas de desenvolvimento do projeto foram apresentadas com detalhes, afim de permitir que trabalhos futuros possam desenvolver estruturas parecidas para análise de substâncias por espectroscopia NIR.

2 Fundamentação Teórica

Este capítulo apresenta os conceitos fundamentais envolvidos no trabalho, possibilitando o entendimento das dificuldades apresentadas pela amostra e do princípio de funcionamento da técnica de detecção adotada.

2.1 Fraudes no Leite

O leite é um dos produtos agropecuários existentes mais importantes. Trata-se de um alimento rico em nutrientes essenciais ao crescimento e manutenção da vida humana. Estima-se que sua composição apresente mais de cem mil constituintes distintos, contudo, a maioria ainda não foi identificada. Na indústria, o leite é caracterizado em relação a três quesitos: método de processamento, condições sanitárias e quantidade de gordura presente.

2.1.1 Método de processamento

A legislação brasileira prevê dois métodos de tratamento térmico para o leite: a pasteurização e a esterilização, que visam eliminar bactérias e micro-organismos sem alterar seu valor nutricional.

O leite recém-ordenhado e resfriado é denominado de leite cru refrigerado. Ele não é submetido a nenhum dos tratamentos térmicos, todavia, de acordo com a Instrução Normativa nº 62/2011 (BRASIL, 2011), o leite deve ser depositado em tanques de refrigeração em até duas horas para resfriamento até 7 °C.

O leite classificado como pasteurizado sofre um aquecimento entre 72 °C a 75 °C, por 15 a 20 segundos, e em seguida é resfriado a 4 °C e envazado. Isto elimina os micro-organismos causadores de doenças, contudo, o prazo de validade se restringe a 5 dias.

O leite Longa Vida (UHT) é o leite líquido homogeneizado que é submetido a uma temperatura entre 130 °C e 150 °C, durante 2 a 4 segundos, imediatamente

seguido de um processo de resfriamento a 32 °C e envasado assepticamente. Este processo de esterilização faz com que o prazo de validade do leite seja de 3 meses, por consequência, é o mais consumido. Mais informações podem ser encontradas em Rodrigues et al. (2013), Lima e Durante (2014) e Nazario (2007).

2.1.2 Condições Sanitárias

O leite pode ser classificado em tipo A, tipo B e tipo C, dependendo de como a ordenha é feita e do tratamento dado ao leite recém ordenhado.

Para ser caracterizado como tipo A, o leite deve ser proveniente de um único rebanho, ordenhado mecanicamente, levado por tubulações ao local de pasteurização e homogeneização, e envasado. Portanto, não há contato manual com o leite e o mesmo é envasado na propriedade rural.

Para o tipo B, após ordenhado mecanicamente, o leite deve ser resfriado a 4 °C e levado para a indústria em caminhões-tanque. Antes do tratamento térmico, é permitido a mistura de leites de diferentes produtores. Logo, o envasamento do leite ocorre na fábrica.

O leite tipo C é o que apresenta o maior número de bactérias. Sua ordenha pode ser feita manualmente, e não há necessidade de resfriá-lo imediatamente após a coleta. Todavia, a legislação estabelece critérios para que o leite não apresente uma contaminação muito elevada. Tal classificação foi estabelecida na Instrução Normativa N° 51 pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2002).

2.1.3 Quantidade de Gordura

A classificação do leite em relação ao teor de gordura é bem conhecida pelas pessoas comuns, devido ao papel nutricional desempenhado por cada categoria. O leite integral apresenta um teor mínimo de gordura de 3%. É mais indicado para crianças, que necessitam de bastante energia, e adolescentes. Já o leite semidesnatado, deve apresentar um teor de gordura que compreende a faixa de 0,6-2,9%, enquanto que o leite desnatado pode possuir no máximo 0,5% de gordura. Eles são indicados para o consumo de adultos e idosos, devido ao elevado teor de cálcio, porém, evitando um acúmulo de gordura corporal.

Segundo o art. 476 do Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de

Produtos de Origem Animal (BRASIL, 1996), um leite normal deve apresentar as seguintes características:

- teor de gordura mínimo de 3%,
- acidez em grau Dornic entre 15-20,
- densidade a 15 °C entre 1028 e 1033,
- lactose - mínimo de 4,3%,
- extrato seco total - mínimo 11,5%,
- índice crioscópico - mínimo -0,55 °C,
- índice refratométrico no soro cúprico a 20 °C não inferior a 37 graus Zeiss.

Contudo, alguns produtores visando um benefício econômico, são capazes de incluir outras substâncias ao leite para aumentar o volume final da produção. Dentre os principais adulterantes, destacam-se:

1. Água: é o solvente mais barato encontrado na natureza. Além do mais, corresponde a 80% da constituição do próprio leite. Porém, quando incluído apenas água, um leite fraudado pode ser detectado facilmente, uma vez que a adição de água altera várias características do leite, como por exemplo, pH, densidade, ponto de congelamento, entre outros.
2. Soda Cáustica: Utilizada para diminuir a acidez do leite. Quando o leite tem parte de sua gordura retirada para fabricação de derivados, sua acidez aumenta. Assim, mistura-se soda cáustica para equilibrar seu pH.
3. Peróxido de Hidrogênio e Formaldeído: Utilizados para conservar leites que foram mal refrigerados, eliminando ou impedindo o crescimento microbiano.
4. Sal e Álcool: Quando misturados ao leite, diminuem seu ponto de congelamento. A crioscopia, teste que mede o ponto de congelamento do leite, é o principal teste para detecção de fraude no leite por adição de água, logo, a adição de água é sempre associada com outro adulterante para restabelecer um índice apropriado no teste de crioscopia.
5. Ureia: Tem o objetivo de aumentar os compostos nitrogenados, aumentando sua concentração v/v, uma vez que a adição de água provoca sua dissolução.

O leite apresenta uma dificuldade em determinar sua pureza devido a grande variação em sua composição. Os valores de referência de proteína, gordura, e outros constituintes variam de acordo com a raça da vaca, sua alimentação, a estação do ano, o clima da região, e outros fatores, que conseqüentemente, provocam uma variação no espectro de absorção. Assim, um sistema com inúmeras variáveis, requer uma calibração multivariável.

Ribeiro et al. (2016) descreve que o número de pontos do espectro a serem analisados deve ser igual ao número de variáveis do sistema, todavia, não se sabe o número certo de constituintes do leite e nem quais apresentam variações de uma amostra para outra. Porém, como a análise de muitos pontos encarece o processo, optou-se por observar a região que compreende as duas principais bandas características de absorção de água, utilizando o maior número de pontos disponíveis.

A Quimiometria dedica-se a estudar calibrações multivariadas, que através de recursos matemáticos e estatísticos, desenvolvem técnicas e algoritmos de análise de dados espectrais. As principais técnicas são: Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

2.2 Espectroscopia NIR

2.2.1 História

Durante o século XVII, a composição da luz branca era objeto de discussão de diversos pensadores, como René Descartes, Robert Boyle e Robert Hooke. Contudo, foi Isaac Newton quem formulou primeira teoria aceita sobre a composição da luz. Em 1671, Newton apresentou seu trabalho à sociedade dizendo que a luz branca é uma mistura heterogênea de raios com diferentes refrangibilidades, sendo corroborada pelo experimento do prisma atravessado pelo feixe de luz branca (NEWTON, 1671).

Todavia, a descoberta da luz infravermelha ocorreu somente no século XVIII por Fredrick William Herschel. Em um experimento para medir a energia da luz solar, após ser decomposta por um prisma, Herschel utilizou-se de um termômetro para medir o calor produzido por cada faixa de luz, variando do azul até o vermelho. A descoberta ocorreu quando o termômetro ultrapassou a faixa de luz vermelha e mesmo assim continuou tendo um incremento na sua temperatura (HERSCHEL, 1800).

Após estudos sobre as características da luz em todo seu espectro, a região do infravermelho foi subdividida em três categorias: Infravermelho próximo (Near Infrared - NIR), Infravermelho médio (Mid Infrared - MIR) e Infravermelho distante (Far Infrared - FIR). O infravermelho próximo, objeto de estudo deste trabalho, é definido por Sheppard, Willis e Rigg (1985) como a energia que compreende a faixa de 780 nm a 2.500 nm ($12.800 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$).

A utilização da energia infravermelha como princípio de análises espectrais teve um super crescimento entre os anos de 1930 e 1980, quando a técnica, de fato, passou a ser chamada de Espectroscopia no Infravermelho Próximo. Os pesquisadores identificaram que a energia utilizada neste tipo de análise é menor que a energia necessária para excitar um elétron, porém, também não mantém a molécula em seu nível de vibração fundamental. Assim, descobriu-se a capacidade de adquirir informações qualitativamente e quantitativamente sobre as interações moleculares das substâncias analisadas (PASQUINI, 2003).

Atualmente esta tecnologia é empregada nas mais diversas áreas para controle de qualidade e monitoramento de processos, por exemplo: agricultura (GELETA; GRAUSGRUBER; VOLLMANN, 2014), alimentos (POREP; KAMMERER; CARLE, 2015), petróleo (KHANMOHAMMADI; GARMARUDI; GUARDIA, 2012), farmacêutica (SCHEIBELHOFER et al., 2013), entre outros.

2.2.2 Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo

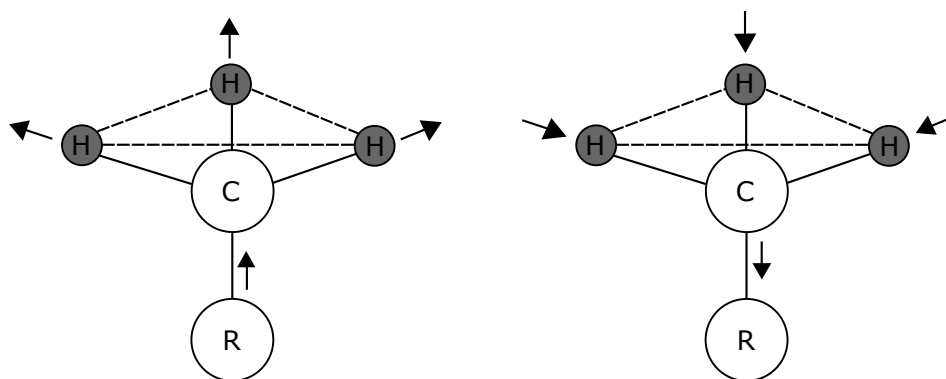
A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo é baseada na transferência de energia eletromagnética para mecânica associada ao movimento dos átomos. Toda molécula vibra em seu estado fundamental quando se encontra na temperatura ambiente, todavia, a incidência de luz, em determinados comprimentos de onda, pode ser absorvida pelas ligações covalentes da molécula, gerando movimentos de estiramentos e dobramentos (PASQUINI, 2003).

Os estiramentos correspondem ao afastamento ou aproximação dos átomos de uma ligação covalente e são subdivididos em simétricos e assimétricos. O estiramento simétrico ocorre quando todos os átomos se movimentam em uma mesma direção. Já o estiramento assimétrico possui, simultaneamente, aproximações e afastamentos de átomos, em direções diferentes. A Figura 2.1 ilustra um estiramento simétrico da molécula de CH_3 .

Os dobramentos são variações ou mudanças nos ângulos das ligações que

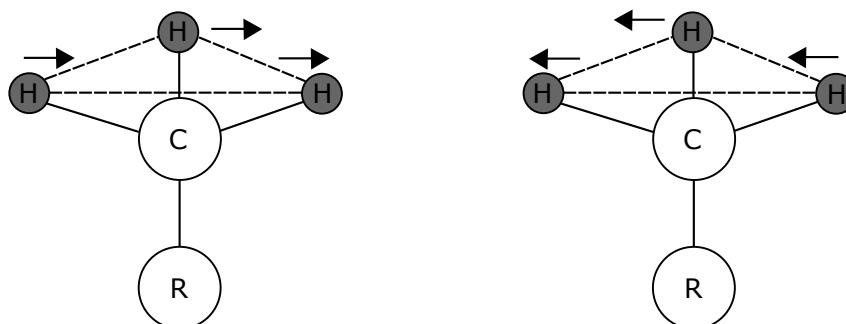
ocorrem no plano da ligação. Para moléculas com quatro átomos ou mais, os dobramentos também podem ser subdivididos em simétricos e assimétricos. A Figura 2.2 apresenta um dobramento assimétrico da molécula de CH_3 (WORKMAN; WEYER, 2008).

Figura 2.1: Estiramento simétrico da molécula de CH_3 .



Fonte: Adaptado de Workman e Weyer (2008)

Figura 2.2: Dobramento assimétrico da molécula de CH_3 .



Fonte: Adaptado de Workman e Weyer (2008)

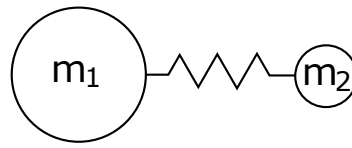
A espectroscopia vibracional não é exclusivamente utilizada com a luz infravermelha próxima, existem outras técnicas como a espectroscopia no infravermelho médio e a espectroscopia Raman que utilizam o mesmo princípio. Na realidade, o infravermelho próximo é uma região onde se observam estados vibracionais que correspondem às harmônicas das frequências fundamentais, sendo as frequências fundamentais correspondentes à região do infravermelho médio (OLIVEIRA, 2006). Portanto, pode-se dizer que a radiação NIR interage principalmente com sobretons vibracionais de moléculas polares, composta por ligações entre átomos fortes (carbono, oxigênio e nitrogênio) e átomos fracos (hidrogênio) (LESTANDER, 2003).

Para descrever fisicamente as vibrações moleculares, utiliza-se o modelo clássico da mecânica newtoniana de duas massas (m_1 e m_2) conectadas por uma mola, Figura 2.3, onde as massas representam os átomos, e a mola a ligação entre eles. A energia potencial do modelo (conhecido como Oscilador Harmônico) é descrita pela Lei de Hook:

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2, \quad (2.1)$$

onde r é a distância entre as massas, r_e é a distância de equilíbrio e k a constante elástica da mola.

Figura 2.3: Modelo Oscilador Harmônico.



Fonte: Burns e Ciurczak (2008)

A frequência de vibração fundamental, ν , do modelo é

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (2.2)$$

onde

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2.3)$$

Entretanto, o modelo apresentado é utilizado de forma didática, pois simplifica o comportamento real das vibrações moleculares e considera apenas um par de moléculas. A Figura 2.4 demonstra a diferença de energia entre o sistema real e o sistema ideal.

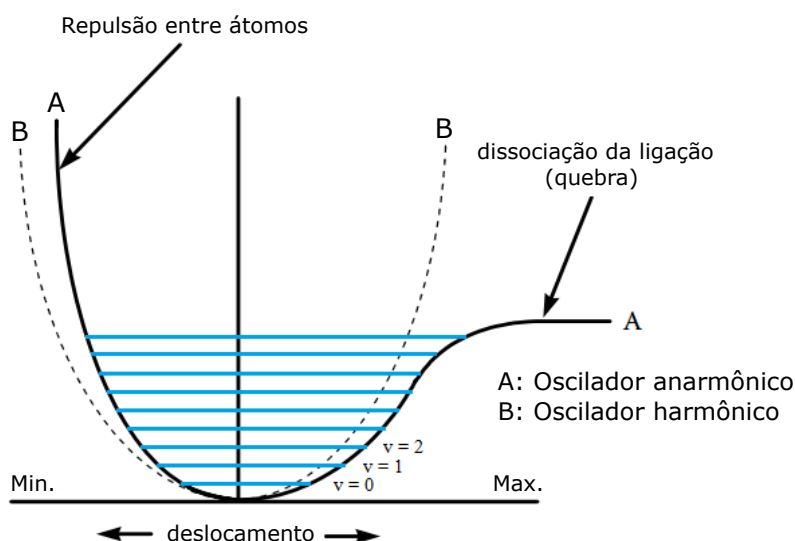
Na Figura 2.4, a curva tracejada corresponde ao sistema ideal e a curva de linha contínua ao sistema real. À medida que a distância r aumenta, a ligação química se enfraquece, podendo ocorrer seu rompimento caso a absorção de energia seja elevada. Este comportamento é descrito como anarmônico e apresenta níveis de energia discretos.

Assim, a solução da equação de Schrödinger para o comportamento vibracional das moléculas é

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \cdot \nu - x \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h \cdot \nu, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

onde ν é o número quântico vibracional, x é a constante de anarmonicidade, h é

Figura 2.4: Ilustração da diferença entre as curvas de energia potencial do oscilador harmônico ideal e o comportamento real dos átomos.



Fonte: Adaptado de Workman e Weyer (2008)

a constante de Planck, v é a frequência vibracional fundamental e E_{vib} é a energia associada ao nível quântico v (CHANG, 2010). Portanto, a Equação (2.4) descreve a energia necessária para a molécula ocupar um determinado estado vibracional.

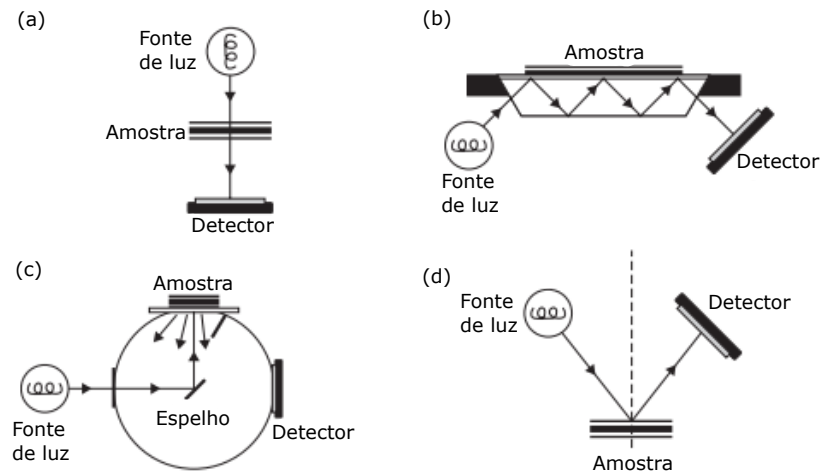
Pelo fato de apresentar níveis de energia discretos, só ocorrerá uma excitação molecular quando a energia transferida pelo fóton for exatamente igual à diferença entre os dois níveis de energias adjacentes, ou de seus sobretons. Isto significa que, para determinados comprimentos de onda, algumas frequências serão absorvidas, outras não, e algumas serão parcialmente absorvidas. A relação entre as intensidades de absorção e os comprimentos de onda é chamada de espectro de absorção de uma amostra (PASQUINI, 2003).

Os picos de absorção, que dependem da interação que ocorre entre a luz e a substância analisada, são considerados uma impressão digital das substâncias, pois cada substância tem um espectro de absorção único. Além do mais, a análise espectral também indica características sobre o estado físico das substâncias alvos.

2.2.3 Métodos de amostragem

Existem diversos métodos de amostragem associados ao uso da espectroscopia. Cada técnica tem suas vantagens e limitações, que são exploradas de acordo com a aplicação específica. A Figura 2.5 apresenta as principais técnicas utilizadas.

Figura 2.5: Técnicas de amostragem: (a) transmitância, (b) reflexão total atenuada, (c) reflexão difusa, e (d) reflexão especular.



Fonte: Adaptado de Sun (2009)

A transmitância, Figura 2.5(a), é o método de amostragem mais simples de implementação física. A radiação infravermelha atravessa diretamente a amostra e é detectada do outro lado. Sua principal vantagem é a alta relação sinal-ruído (SNR), porém, é limitada pela largura da amostra e pode requerer algum procedimento de preparação. Já nas técnicas de reflexão, o objeto alvo são os raios refletidos pela amostra, que na maioria das vezes não necessitam de nenhum procedimento de preparação.

A reflexão total atenuada, Figura 2.5(b), é uma das técnicas mais utilizadas recentemente. Tem como princípio a reflexão da luz eletromagnética quando encontra meios com índices de refração diferentes. Pelo fato de haver perda de luz na reflexão, é considerada atenuada, todavia, tem como vantagem a incidência da luz mais de uma vez na amostra. A reflexão difusa, Figura 2.5(c), ocorre quando a luz reflete de forma aleatória após incidir na amostra, devido à irregularidade de sua superfície. É mais indicado a substâncias sólidas, pós e líquidos não homogêneos. Por fim, a reflexão especular, mostrada na Figura 2.5(d), ocorre quando o ângulo de incidência da luz é igual ao ângulo de reflexão, devido à regularidade de sua superfície (SUN, 2009).

3 Descrição do sistema

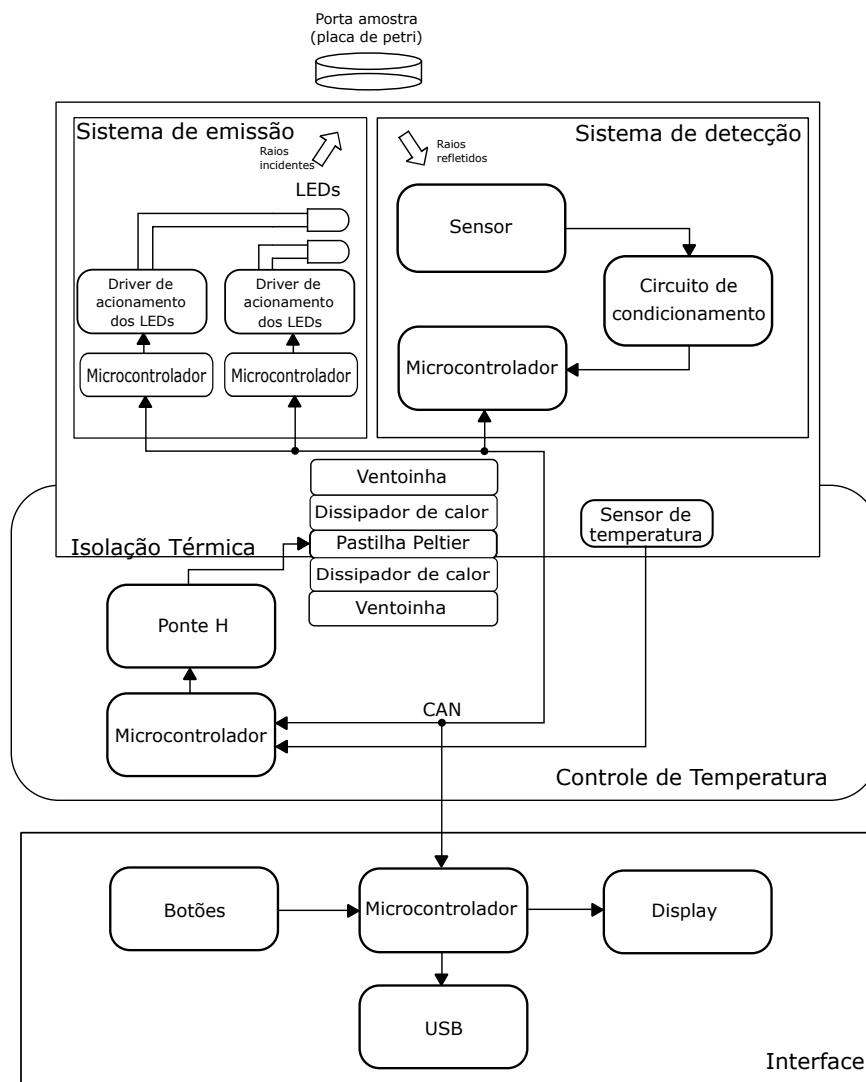
Este capítulo descreve as características do protótipo desenvolvido, apresentando os circuitos eletrônicos e os sistemas óptico e mecânico.

3.1 Solução proposta

O diagrama de blocos do protótipo é apresentado na Figura 3.1. Evidencia-se a divisão estabelecida em módulos e a comunicação entre os microcontroladores pelo protocolo CAN, que foi adotado por apresentar uma capacidade de registro de erros, gerando atuações no sistema e garantindo a recepção correta. Outras características importantes do CAN é a *Multicast*, que permite que a mensagem seja transmitida a um conjunto de receptores simultaneamente, e a multi-mestre, em que vários nós podem pedir acesso ao barramento. Desta forma, não é necessário ter um único microcontrolador trabalhando como mestre de todo o sistema.

A fonte emissora de luz infravermelha é formada por um conjunto de seis LEDs, capazes de emitirem energia compreendida na faixa de 1.200 nm a 2.150 nm. Cada emissor é acionado individualmente através de um circuito fonte de corrente, que garante a mesma potência luminosa em todas as análises, com frequência de acionamento de 1 kHz. Cada *driver* de corrente possui quatro canais, logo, foi necessário a utilização de dois módulos para acionamento das fontes. Um microcontrolador MC9S08JM32 da *Freescale Semiconductor* é utilizado para gerar o sinal de acionamento e um potenciômetro digital determina o valor da corrente que flui sobre cada fonte.

Após a luz incidir na amostra, uma parte é absorvida de acordo com as característica das moléculas presentes, e outra parte é refletida e direcionada para o sensor pela esfera de integração. Foi utilizado o sensor PD24-03 de GaInAsSb fabricado pela *Roithner LaserTechnik*, cuja faixa de sensibilidade compreende o intervalo de 1 μm a 2,4 μm . Também foi utilizado um circuito de condicionamento de sinal, responsável por ajustar os níveis de tensão do sinal de saída e digitalizá-lo para envio ao microcontrolador.

Figura 3.1: Diagrama de blocos do protótipo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A variação de temperatura nos LEDs e no sensor provoca uma alteração em suas características de funcionamento, acarretando em um valor falso de medida. Para evitar esse problema, foi projetado um módulo de controle de temperatura que mantém os componentes na temperatura ideal de trabalho (25°C). O elemento principal desse sistema é uma pastilha termoeletrica capaz de esquentar ou esfriar os objetos alvos de acordo com a temperatura ambiente. Para permitir a inversão de polaridade da pastilha, consequentemente, possibilitar o resfriamento ou o aquecimento, foi projetado um circuito ponte H composto pelo circuito integrado de driver IR2108 e acionado por um microcontrolador JM32.

O módulo de interface apresenta um *display* alfanumérico 20×2 , e o envio de comandos para o protótipo é feito através de botões em seu painel. O protótipo também apresenta a possibilidade de envio dos resultados via USB para o computador.

3.1.1 Implementação do CAN

Devido a popularização atingida por este protocolo de comunicação, alguns microcontroladores tiveram o CAN incorporado como periférico. Todavia, somente os microcontroladores mais robustos contém este barramento, dificultando o acesso.

Para permitir que microcontroladores mais simples sejam conectados a redes CAN, foram desenvolvidos circuitos integrados que fazem a interface deste barramento com outros periféricos, simplificando o projeto. Um exemplo de circuito integrado, adotado neste trabalho, é o MCP25625, que faz a interface da rede CAN com o periférico SPI. Tal componente gerencia o sistema *Controller Area Network 2.0B*, com velocidades de transferências de dados de até 1 Mbps, também é compatível com o padrão automobilístico e pode ser conectado diretamente ao barramento CAN de outros transreceptores.

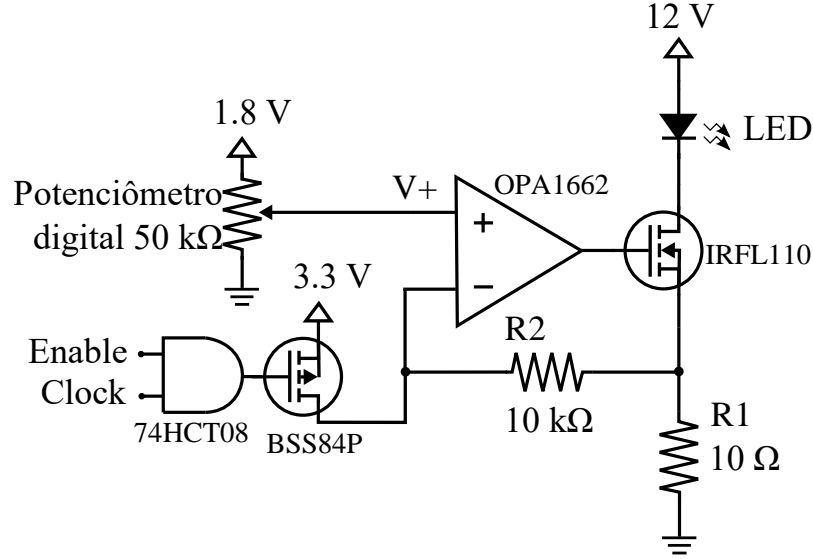
Para envio e recebimento de dados, o MCP25625, apresenta três *buffers* de transmissão (TX0, TX1 e TX2) e dois *buffers* de recepção (RX0 e RX1), cada um composto por 14 *bytes*. O primeiro *byte* é destinado ao controle do pacote, os cinco *bytes* subsequentes são identificadores e os últimos 8 *bytes* são de dados. O uso dos identificadores é vantajoso ao sistema pois serve para endereçamento dos módulos na rede. Quando uma mensagem é enviada ao barramento CAN, todos os módulos vão recebê-la no registrador MAB (*Message Assembly Buffer*), em seguida, os *bytes* de identificação são comparados aos identificadores do módulo, que transfere a mensagem aos *buffers* de recepção apenas se os identificadores combinarem. Logo, há uma redução de processamento por parte do controlador. Outra vantagem é que o gerenciamento do protocolo CAN é feito inteiramente pelo transreceptor, assim, a verificação da mensagem no recebimento, e o reenvio, caso a detecção apresente erros, são feitos automaticamente.

O esquemático do circuito eletrônico adotado é apresentado na Figura 3.2. O terminal VDDA alimenta o transceptor CAN e deve necessariamente ser conectado a alimentação de 5 V. Já os terminais VDD e VIO devem ser conectados a mesma alimentação do microcontrolador, que no caso do JM32 também é de 5 V. A ligação dos pinos identificados como livres ao microcontrolador é opcional, uma vez que podem acessados através do SPI. Por fim, o conector J2 apresenta o encaixe para o par de cabos trançados que faz a ligação física com os demais elementos conectados a rede.

Também foi criado um protocolo de comunicação interno a rede, para iden-

driver.

Figura 3.3: Fonte de corrente para acionamento dos LEDs.



Fonte: Adaptado de Ribeiro et al. (2016).

O sinal identificado como *Clock* determina a frequência de acionamento dos LEDs e o sinal *Enable* habilita a saída. Isto ocorre pois quando os dois sinais estão em alto, o transistor de canal P não entra em condução, assim, o resto do circuito se comporta como um circuito de fonte de corrente controlado por tensão, onde a tensão no terminal *Source* do transistor de canal N possui o mesmo valor da tensão na entrada não inversora, $V+$, do amplificador operacional. Portanto, a corrente que flui sobre o resistor $R1$, que corresponde a mesma corrente sobre o LED, é determinado pelo valor da tensão $V+$, dividido por sua resistência. O controle da corrente é feito pelo potenciômetro digital MCP4341, uma vez que a tensão da entrada não inversora é proporcional ao ajuste do *tap*. Por conseguinte, a corrente que flui sobre o LED é de

$$I_{LED} = \frac{390,625 \cdot n}{50 \cdot 10^4} \cdot 1,8 = 1,40625 \cdot 10^{-3} \cdot n \quad (3.1)$$

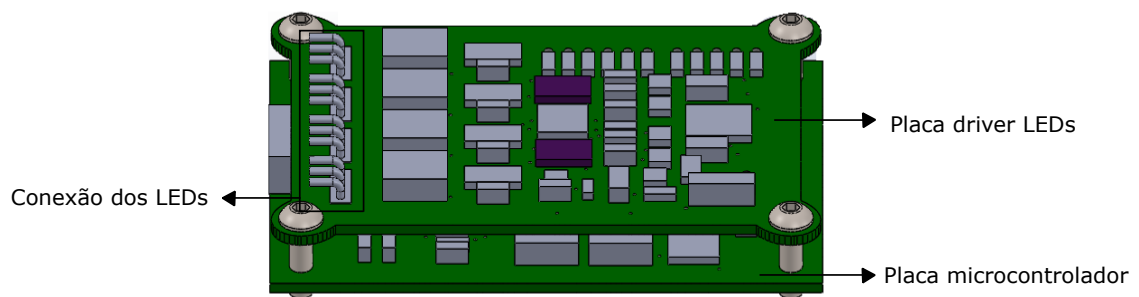
onde n corresponde ao número do *tap* ($0 \leq n \leq 128$). A vantagem desta configuração é que a corrente pode apresentar valores entre 0 A e 0,18 A, sendo o ajuste feito via *software*.

Quando um dos sinais *Enable* ou *Clock* está em nível lógico baixo, a saída da porta lógica também é baixa e o transistor de canal P grampeia a tensão de 3,3 V na entrada inversora do amplificador operacional. Por apresentar um valor de tensão superior a entrada não inversora, a saída do amplificador é de 0 V, uma

vez que sua alimentação é assimétrica. Logo, o transistor de canal N se mantém em corte e não flui corrente sobre os LEDs.

Contudo, o *driver* de acionamento das fontes não apresentava a configuração em módulos proposta neste trabalho. Assim, buscando aproveitar o material disponibilizado, projetou-se uma placa de circuito impresso com um microcontrolador e a interface CAN para acoplá-los junto ao *driver*. O modo de acoplamento é apresentado na Figura 3.4. Já o esquemático completo da PCI do microcontrolador pode ser visto na seção Apêndice A.

Figura 3.4: Modelo de acoplamento entre o driver dos LEDs e o microcontrolador.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.3 Definição dos comprimentos de onda

A obtenção de informações químicas e físicas de uma amostra está distribuída ao longo de todo espectro pois cada constituinte reage diferentemente a incidência de luz de um determinado comprimento de onda. Logo, para extrair todas as informações, deve-se analisar todo o espectro. Todavia, essa atitude encarece o projeto. Assim, a definição dos comprimentos de ondas utilizados deve ser feita de modo a garantir a máxima obtenção de informação sobre o objeto alvo da análise, que normalmente são os comprimentos de onda onde a substância apresenta o maior índice de absorção.

De acordo com Buning-Pfaue (2003), as bandas mais intensas de absorção de água correspondem aos comprimentos de onda de 970 nm, 1.190 nm, 1.450 nm e 1.940 nm. O autor também informa uma possível variação nos picos de absorção de acordo com os solutos que estão dissolvidos na água (solvente). Além do mais, foi visto no Capítulo 2 que devido a grande variação na composição das amostras de leite, é necessário analisar uma área mais abrangente do espectro. Dito isto, optou-se por determinar a absorbância do leite analisando pontos entre

os comprimentos de 1.200 nm e 2.150 nm.

O baixo consumo e a possibilidade do acionamento pulsado contribuíram para a implementação de LEDs como fontes emissoras, buscando cobrir o espectro no intervalo proposto. A Tabela 3.1 apresenta os LEDs adotados, seus comprimentos de onda centrais e a faixa em que apresentam intensidade superior a 50%. Todos os componentes adotados foram adquiridos na *Roithner LaserTechnik*.

Tabela 3.1: LEDs adotados e suas faixas de emissão de energia.

Componente	λ_c (nm)	FWHM ¹ (nm)	faixa de emissão (nm)	Potência (mW)
LED1200	1.200	100	1.150 - 1.250	5,0
LED1450	1.450	100	1.400 - 1.500	2,5
LED15-PR	1.530	150	1.455 - 1.605	2,5 - 5,0
LED17-PR	1.730	150	1.655 - 1.800	5,5 - 7,5
LED19-PR	1.950	150	1.875 - 2.025	1,0
LED21-PR	2.150	200	2.050 - 2.250	1,1

¹ *Full Width at Half Maximum* - Largura a meia altura

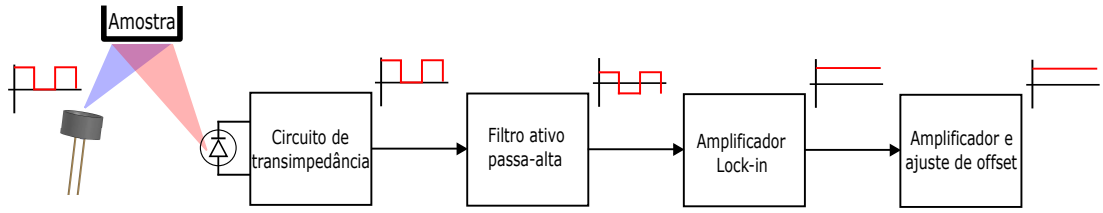
Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.4 Sistema de recepção

O sistema de recepção é composto pelo sensor e pelo circuito de condicionamento. O sensor utilizado, anteriormente apresentado, é do modelo PD24-03 da *Roithner LaserTechnik*, cuja faixa de excitação compreende o intervalo de 1 μm e 2,4 μm , com uma área de sensibilidade de 300 μm .

Após a sensibilização do sensor com a energia refletida pela amostra foi necessário implementar um circuito de condicionamento com o objetivo de adaptar os níveis de tensão de saída do sensor ao conversor A/D. Para isto, foi utilizada uma abordagem de detecção síncrona, normalmente implementada em transdutores com baixa amplitude de sinal. O circuito de condicionamento é composto de quatro estágios, conforme apresentado na Figura 3.5.

O elemento principal do circuito de condicionamento é um amplificador *Lock-in*, capaz de detectar sinais imersos em ruídos, mesmo com baixa SNR. Contudo, ele opera apenas em sinais CA, suprimindo o efeito de ruídos e de interferência de componentes ativos e de fontes de luz externas. Para que ele reconheça apenas o sinal de interesse, é necessário que seja fornecido um sinal de referência de mesma frequência e de fase fixa relacionada ao sinal de entrada. Logo, o sinal de *Clock*, visto na seção 3.1.2, que determina a frequência de acionamento das fontes, é fornecido ao sistema de recepção como sinal de referência.

Figura 3.5: Diagrama de blocos do circuito de condicionamento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O sinal pulsado das fontes emissoras, gera um sinal de corrente pulsado no sensor, proporcional a intensidade luminosa. O primeiro estágio do circuito de condicionamento converte o sinal de corrente em tensão através do circuito de transimpedância. Em seguida, são retiradas as componentes de baixas frequências pelo filtro passa-alta, além de aumentar o nível dos sinais não filtrados em aproximadamente 40 dB. Por conseguinte, o sinal de saída do filtro passa-alta apresenta apenas componentes alternadas. O amplificador *Lock-in* retifica o sinal de interesse e filtra as componentes de alta frequência, obtendo um sinal contínuo após este estágio. As influências de fontes externas que não apresentem a mesma frequência do sinal de interesse são eliminadas nesta etapa. Por fim, no último estágio, o valor de tensão é ajustado de 0 V a 5 V por um circuito de amplificação e *offset*. Na sequência, cada estágio é apresentado detalhadamente.

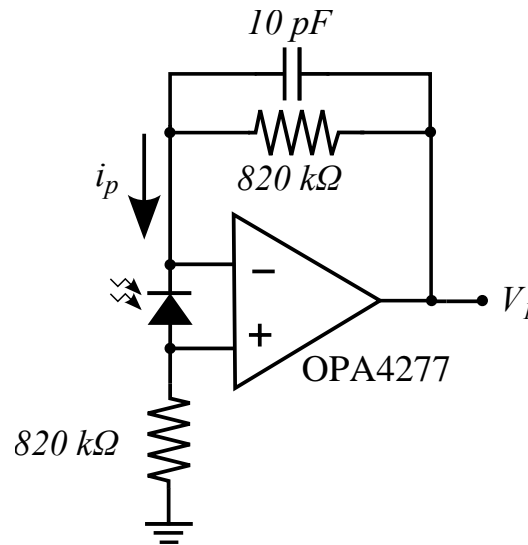
3.1.4.1 Circuito de transimpedância

O primeiro estágio do circuito de condicionamento corresponde a ligação do sensor a um amplificador operacional na configuração de transimpedância, que transforma o sinal de corrente, gerado pela intensidade luminosa que chega ao sensor, em tensão. O esquemático do circuito é apresentado na Figura 3.6. Por apresentar realimentação negativa, idealmente a tensão sobre o fotodiodo é nula. Ao incidir energia sobre o mesmo, é gerada uma corrente na ordem de nano-amperes, que flui sobre os resistores, gerando uma tensão de saída do estágio de

$$V_1 = 2 \cdot R \cdot i_p = 2 \cdot 820 \cdot 10^3 \cdot i_p, \quad (3.2)$$

onde i_p é a subtração da corrente gerada pela luz refletida da amostra (i_l) e da corrente de escuro (i_d), quando o LED está aceso. Com o LED apagado, a corrente i_p corresponde apenas a corrente de escuro.

Para implementação do circuito, foi utilizado o amplificador operacional OPA

Figura 3.6: Esquemático do circuito de transimpedância.

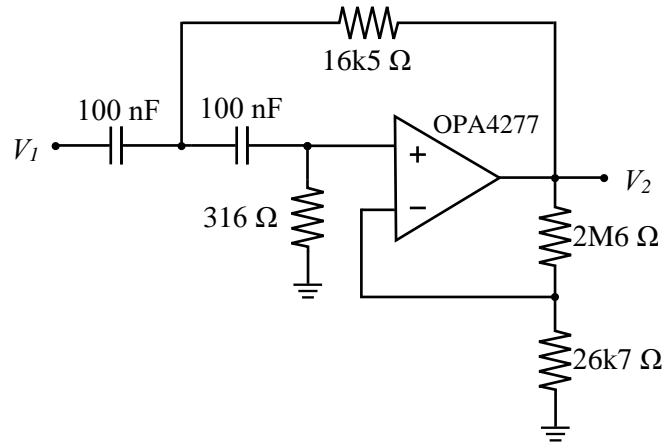
Fonte: Elaborado pelo autor.

4277 com uma fonte de alimentação simétrica $+12/-12$ V. Trata-se de um componente de precisão, com elevada rejeição a sinais de modo comum (140 dB) e da fonte de alimentação (130 dB), e baixa tensão de *offset* ($10 \mu\text{V}$) e coeficiente de temperatura ($\pm 0,1 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$).

3.1.4.2 Filtro ativo passa-alta

A abordagem de detecção síncrona com o amplificador *Lock-in* necessita que o sinal de interesse seja exclusivamente de corrente alternada. Contudo, o sinal de acionamento dos LEDs é pulsado, o que ocasiona uma resposta pulsada do sensor. Para ajustar o sinal de tensão, possibilitando a aplicação no amplificador *Lock-in*, foi utilizado um filtro passa-altas de segunda ordem com topologia *Sallen-Key*. Outra vantagem desse estágio, é eliminar qualquer outro sinal de interferência em baixas frequências, oriundos de interferências eletromagnéticas ou fontes de luz externas.

O esquemático do filtro utilizado é apresentado na Figura 3.7. Os componentes foram ajustados para apresentar uma frequência de corte de aproximadamente 700 Hz com resposta *Butterworth*, uma vez que o sinal de interesse possui 1 kHz. O filtro também amplifica o sinal na banda de passagem em 39,8 dB. Após esse estágio, o sinal de saída apresenta as características necessárias para a utilização do amplificador *Lock-in*.

Figura 3.7: Filtro passa-altas Sallen-Key de segunda ordem.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.4.3 Amplificador *Lock-in*

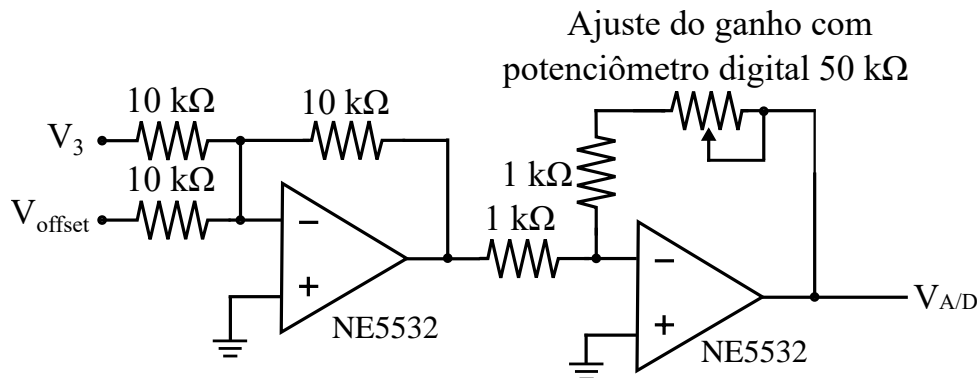
Os amplificadores *Lock-in* são usados para detectar e medir sinais CA da ordem de nano volts ou nano amperes, mesmo que o sinal esteja imerso em um ruído centenas de vezes maior. Tal efeito é obtido usando um sistema de detecção síncrona, ou seja, o sinal desejado deve apresentar uma frequência fixa e de valor igual ao sinal de referência. Essencialmente, ele se comporta como um filtro com largura de banda estreita, que elimina a maioria dos ruídos do sistema quando sintonizado na frequência do sinal medido.

As principais etapas deste processo é a multiplicação do sinal de entrada por um sinal de referência de mesma frequência, seguido por um filtro passa-baixas. Porém, esse filtro não possui simplesmente a função de filtrar o sinal diretamente. A combinação do multiplicador ligado em série ao filtro passa-baixas forma um circuito denominado detector sensível de fase, que é responsável por apresentar um sinal CC proporcional a amplitude do sinal de interesse e do sinal de referência, com uma componente alternada de frequência 2ω ¹. A dedução matemática do circuito detector sensível de fase é apresentado por Santos (2002).

A implementação física do amplificador *Lock-in* foi feita utilizando o circuito integrado AD630 da *Analog Devices*. O esquemático do circuito é apresentado na Figura 3.8. O AD630 foi utilizado para realizar a multiplicação do sinal de interesse com o sinal de referência. Seu funcionamento é baseado na troca da topologia de amplificação de acordo com o sinal de referência. Quando o *Clock* apresentar nível lógico baixo, o CI apresenta uma topologia de amplificador não inversor (circuito A), com um ganho de 2 V/V. Em oposição, se o sinal de

¹ ω corresponde a frequência do sinal de interesse e do sinal de referência.

Figura 3.9: Esquemático do circuito somador inversor e do amplificador inversor com ganho ajustável.



Fonte: Elaborado pelo autor.

apresenta 4 canais, 12 bits de resolução e interface SPI para envio dos dados ao microcontrolador.

3.1.5 Medição

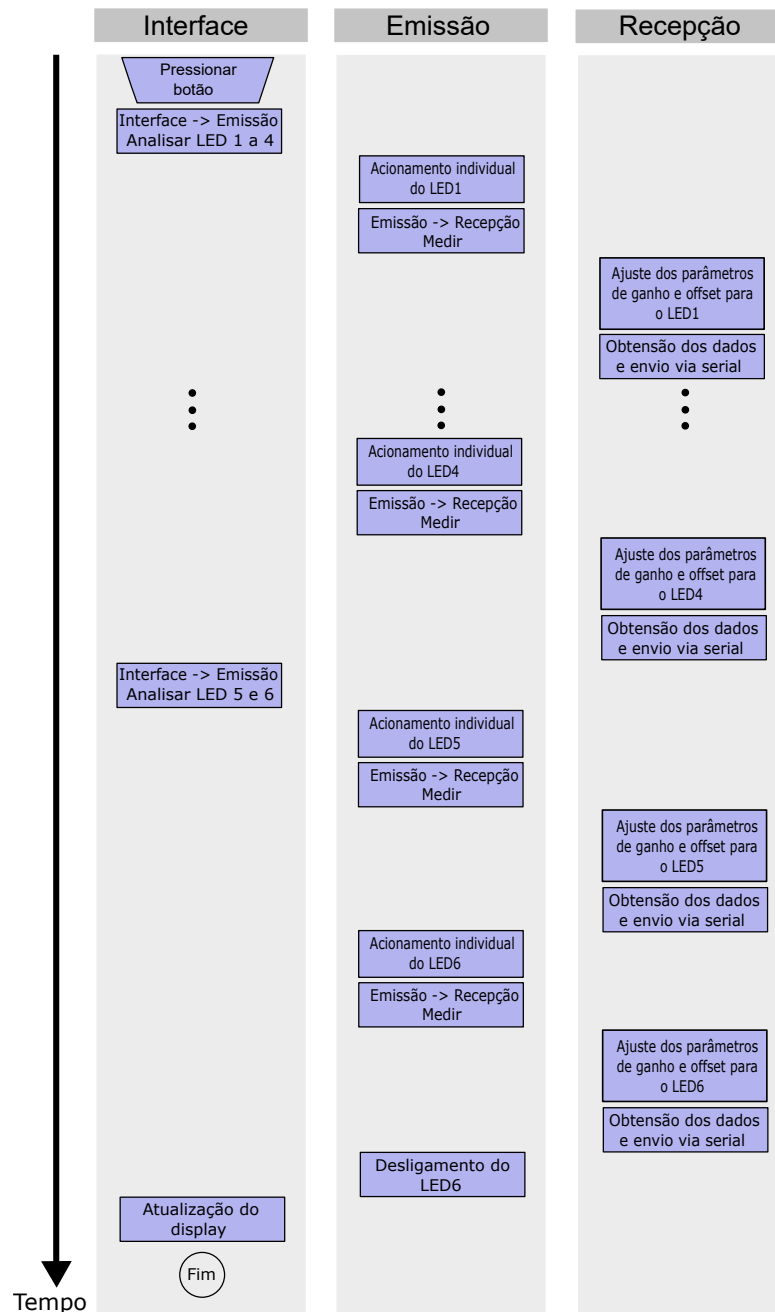
A forma em que os glóbulos de gordura são apresentados à análise influenciam diretamente nos resultados obtidos, conforme comprova Yin et al. (2014). Em muitos casos, pode até impedir a criação de um modelo confiável, devido a grande discrepância entre as amostras.

A luz ao incidir com uma molécula de gordura, pode ser absorvida ou sofrer uma mudança em sua direção (espalhamento). Isto é relacionado com o tamanho dos glóbulos bem como com o comprimento de onda da luz. Portanto, para evitar variações entre os tamanhos nos glóbulos de gordura das amostras, o leite cru passou por um processo de homogeneização anterior as análises. Todo o líquido obtido para testes foi aquecido a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ em banho termostático e homogeneizado num agitador magnético por 5 minutos a uma velocidade de aproximadamente 250 rpm. Posteriormente, foram preparadas as amostras com diferentes taxas de diluições e submetidas as análises.

O processo de medição é apresentado na Figura 3.10. A análise tem início quando o operador pressiona o botão “Analisar” na tela inicial. Logo, o módulo de interface envia um pacote de dados ao sistema de emissão, para iniciar o acionamento das fontes emissoras de luz infravermelha. Assim, o módulo emissor altera o nível lógico do sinal de *Enable* (Figura 3.3) do LED1 para alto, fazendo-o

piscar. Não é necessário ajustar a corrente de acionamento de cada LED instantes antes de acioná-los, uma vez que a configuração da corrente de cada emissor ocorre na inicialização do módulo. Na sequência, um comando é enviado ao sistema de recepção, informando-o que a aquisição de dados do LED1 deve ser feita.

Figura 3.10: Processo para realização de uma análise.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes do sinal ser coletado através do conversor analógico-digital, os potenciômetros digitais são configurados para ajustar o valor de ganho e *offset* do último estágio do circuito de condicionamento. A modificação dos valores instantes antes da coleta dos resultados é necessária pois cada emissor pode apresentar parâmetros diferentes, visto que a potência luminosa dos LEDs são diferentes

umas das outras. Em seguida, os valores são coletados, processados e enviados para um computador via USB para inspeção do usuário.

Finalizada a coleta de dados do LED1, o sistema de emissão aciona individualmente o LED2 e informa ao módulo de recepção para obter a resposta referente à esse emissor. Essas etapas são repetidas sucessivamente até que sejam obtidas as respostas dos LEDs do primeiro módulo (1 a 4), acionados individualmente. Na sequência, o sistema de interface informa ao segundo módulo emissor (LEDs 5 e 6) para iniciar o acionamento das fontes. O processo de medição é repetido novamente. Por fim, o módulo emissor desativa o último LED e o sistema de interface atualiza o *display*, deixando o conjunto apto para uma nova análise.

Para obtenção das medidas, cada LED é acionado por 300 ms. Esse intervalo compreende o tempo gasto nas trocas de informações entre os módulos, na configuração dos ajustes de ganho e *offset*, no processamento dos dados em no envio das informações via serial. Durante o processamento dos dados, são feitas 100 conversões A/D, cujo valor final corresponde a média aritmética dos dados adquiridos.

3.1.6 Controle de Temperatura

Alguns componentes que são utilizados na construção do protótipo apresentam características de funcionamento dependentes da temperatura, podendo alterar a intensidade de emissão da luz, ou sua transmitância, em relação aos comprimentos de onda. Tal variação pode provocar uma leitura equivocada do sistema, pois a diminuição de energia no sensor pode ser devido a variação da temperatura ambiente e não de sua absorção pela amostra.

Para evitar possíveis enganos de leitura devido a variação da temperatura de operação dos componentes, foi projetado um controle de temperatura para os LEDs e para o sensor, cujas características de funcionamento são correlacionadas com a temperatura. A escolha do valor de estabilização foi motivada principalmente devido aos LEDs, uma vez que o pico de intensidade de emissão da luz corresponde ao valor nominal apenas para 25 °C. Para os demais valores, pode ocorrer uma variação de até 40 nm em torno do valor nominal.

Assim, o sistema de controle de temperatura é composto por: dois dissipadores, duas ventoinhas, uma pastilha termoelétrica e um sensor de temperatura. A pastilha termoelétrica funciona devido ao efeito Peltier, que é a produção de um gradiente de temperatura na junção de dois condutores de materiais diferentes

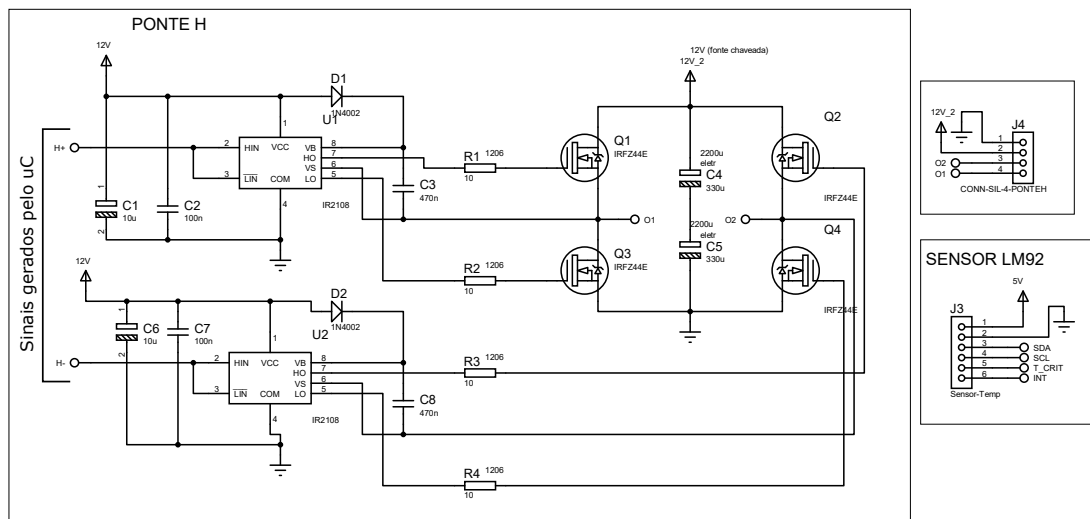
quando são submetidos a uma tensão, resultando no aquecimento de uma junção e no resfriamento da outra. Portanto, é possível controlar o aquecimento ou o resfriamento de um objeto de acordo com a polarização da tensão que é aplicada em seus terminais. Para aumentar sua eficiência, a diferença de temperatura entre as duas junções não pode ser elevada, o que justifica o uso do dissipador para diminuir a diferença de temperatura no lado oposto ao objeto de controle. Desta forma, a pastilha possibilita esfriar ou esquentar o local de controle. Um dissipador e uma ventoinha são instalados voltados ao sistema controlado, acelerando a troca de calor do ambiente para atingir a temperatura desejada mais rapidamente. O segundo conjunto dissipador/ventoinha é instalado em direção a parte externa, dissipando o gradiente de calor do lado oposto da pastilha peltier, e, por fim, através da medida de temperatura do sensor, os parâmetros de controle são ajustados.

O sensor de temperatura adotado foi o LM92. Sua escolha foi motivada por apresentar saída digital, com protocolo de comunicação I²C, possuir uma precisão de $\pm 0,33$ °C e uma resolução de doze *bits* de leitura e um *bit* de sinal. A resposta digital não apresenta influência de campos eletromagnéticos, ao contrário de sensores analógicos, e permite a verificação da mensagem transmitida através do *checksum*.

Foi projetado um circuito ponte H, que permite a polarização da carga nos dois sentidos, junto com um microcontrolador e o sensor de temperatura. O esquemático do circuito da ponte H está apresentado na Figura 3.11. Já o esquemático completo da placa eletrônica do módulo de controle de temperatura pode ser visto no Apêndice A.

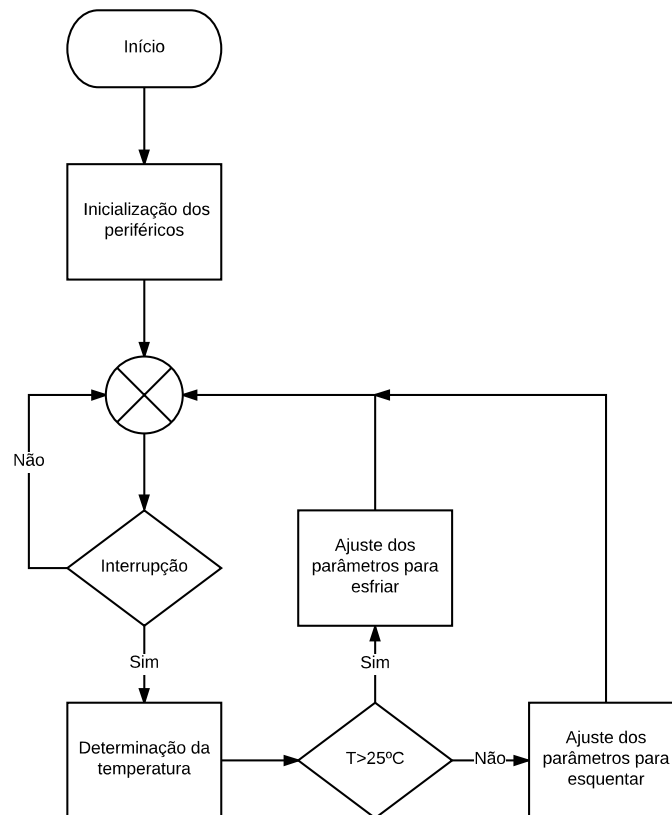
Os sinais H+ e H- são modulados por largura de pulso (PWM) e fazem o controle do acionamento das chaves através do CI IR2108. O atuador é conectado nos terminais identificados por O1 e O2, e, conseqüentemente, também é acionado de forma pulsada. O conector J3 permite a ligação do sensor de temperatura com o microcontrolador, enquanto que o conector J4 permite a ligação física da carga e sua fonte de alimentação. A fonte de alimentação da carga difere da alimentação dos circuitos integrados para evitar propagação de ruído e a mistura de sinais de controle com sinais de potência.

O módulo de controle de temperatura opera de forma independente, executando as tarefas descritas no fluxograma da Figura 3.12. O ajuste dos parâmetros é feito por um controlador PI cujas configurações são: Ganho Integral (Ki) de 750 e Proporcional (Kp) de 50. A determinação dos ganhos foram feitas empiri-

Figura 3.11: Esquema elétrico do circuito ponte H.

Fonte: Elaborado pelo autor.

camente.

Figura 3.12: Fluxograma das tarefas executadas pelo controlador do módulo de controle de temperatura.

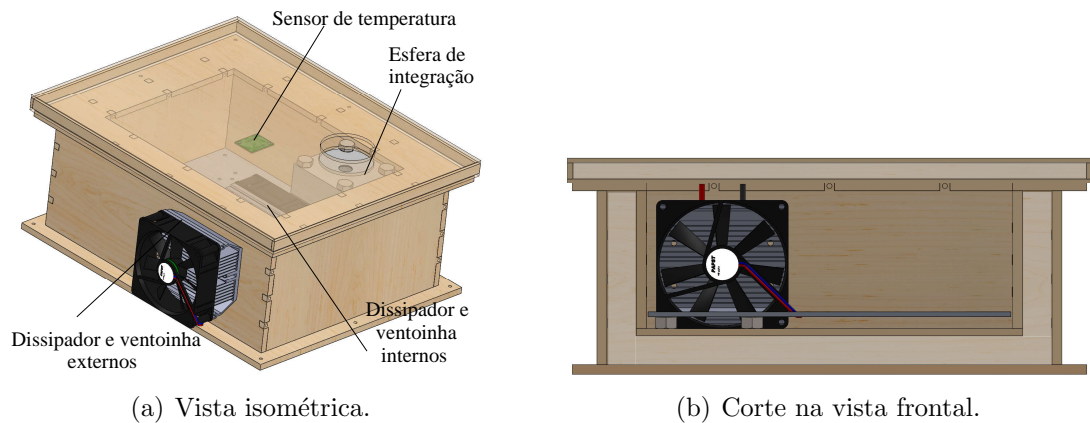
Fonte: Elaborado pelo autor.

A isolação física entre o ambiente externo e o ambiente controlado foi feita com lã de vidro, por ser um dos materiais de isolação térmica e acústica mais

tradicionais no mundo. Foram utilizadas duas caixas de MDF, feitas com chapas de espessura de 6 mm, para acomodação dos componentes, de modo que uma caixa envolve a outra, permitindo que a lã de vidro seja depositada entre elas.

A Figura 3.13 apresenta a estrutura de isolamento térmica. Na vista isométrica, é possível ver a disposição dos componentes. Entre os dois dissipadores foi colocado um tarugo de alumínio para transferência de energia entre a pastilha termoeletrica e o dissipador externo, uma vez que a isolação impede que o dissipador seja instalado junto a pastilha. O sensor foi posicionado no centro da tampa da caixa, o que gera um atraso na medição de temperatura antes da estabilização. Assim, para evitar *overshoots* grandes, o controlador PI foi ajustado para apresentar um tempo de resposta mais lento, que, conseqüentemente, diminui o *overshoot*.

Figura 3.13: Estrutura de isolação térmica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No corte na vista frontal, é possível observar o vão entre as caixas para a deposição de lã de vidro. A separação entre o ambiente controlado e o ambiente externo é de 3 cm, sendo 1,2 cm de MDF e 1,8 cm de lã de vidro. Contudo, a tampa possui apenas 0,6 cm de isolação em MDF e 1,0 cm em lã de vidro. Tal ocorrência deu-se ao fato da tampa apresentar um orifício para inserção da amostra, que dificultaria a operação do equipamento se a espessura fosse elevada. Para a isolação do sistema no local onde a amostra é analisada, foi utilizado um vidro de boro silicato com espessura de 3,5 mm, que permite a passagem da luz até a amostra, e evita a entrada direta do ar ambiente.

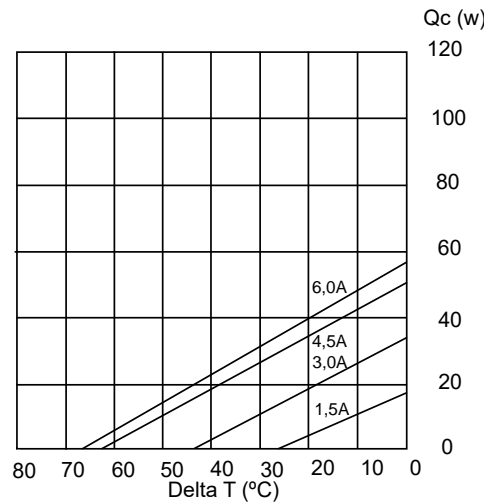
A escolha da pastilha termoeletrica foi feita com base nas leis termodinâmicas, que descrevem o comportamento da transferência de calor entre corpos com diferença de temperatura. Sabe-se que a potência dissipada por um objeto é descrita pela equação

$$q = -k \cdot A \frac{\partial T}{\partial x} \approx -k \frac{A}{L} \Delta T, \quad (3.4)$$

onde q é a quantidade de calor transferida [W], k é o coeficiente de condutividade térmica [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$], A é a área da seção transversal [m^2], e ΔT é a variação de temperatura [K]. Considerando a condutividade térmica da lã de vidro de 0,03, com espessura de 18 mm, exceto a tampa, que possui espessura de 10 mm, e uma diferença de temperatura de 30 K, dada as dimensões da estrutura de isolamento, que é composta por 2 faces de 92 mm x 162,5 mm, 2 faces de 92 mm x 222,5 mm, e por fim, 2 faces de 162,5 mm x 222,5 mm, a potência total dissipada, perpendicularmente, pela superfície da caixa é de, aproximadamente, 8,6 W. Portanto, optou-se pela escolha da pastilha termoeétrica TEC1-12706 da *Hebei*, que atende as necessidades do projeto. A corroboração é feita analisando o gráfico da Figura 3.14, onde observa-se a potência entregue pela pastilha de acordo com a diferença de temperatura entre as junções e a corrente drenada. Para um ΔT de 30 K, a pastilha consegue fornecer mais de 10 W, com uma corrente de 3 A.

A princípio, a escolha da pastilha pode parecer superdimensionada, contudo, pastilhas termoeétricas apresentam características de funcionamento complexas, e, normalmente, o coeficiente de performance é baixo quando a corrente de operação se aproxima da corrente máxima. Por conseguinte, costuma-se trabalhar com elementos mais potentes, para um melhor coeficiente de performance. Informações mais detalhadas do modo de funcionamento e dimensionamento de pastilhas termoeétricas é apresentado por Rowe (1995).

Figura 3.14: Curva de desempenho do Peltier utilizado.

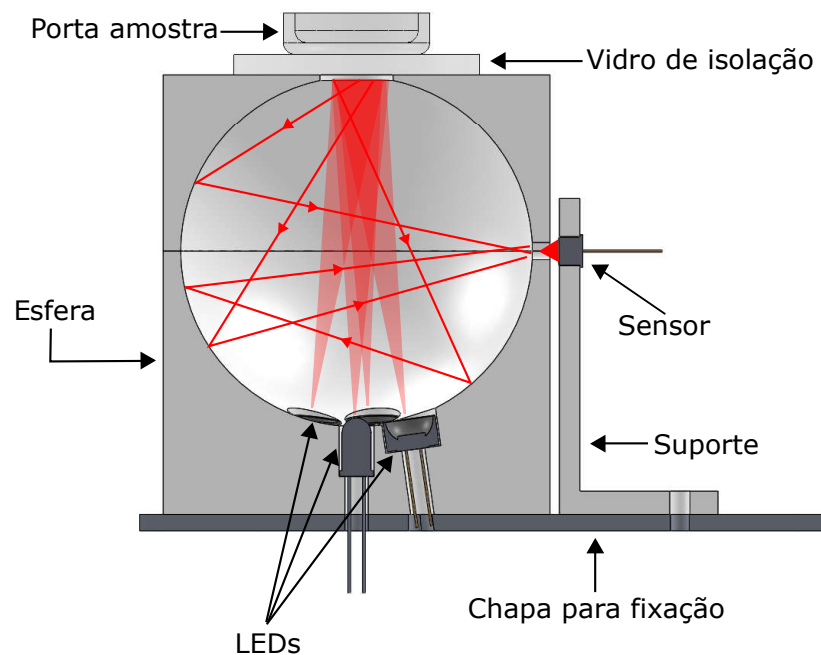


Fonte: Hebei Corporation (2005).

3.1.7 Arquitetura Óptica

A estrutura óptica projetada para o protótipo está apresentada na Figura 3.15. Ela é composta por uma esfera de integração com três orifícios (um para a entrada de luz, outro para apresentar a amostra, e o último é uma fenda para saída dos raios refletidos), as fontes emissoras de luz infravermelha, um vidro de isolamento, um suporte para o sensor e um sensor de luz infravermelha.

Figura 3.15: Sistema óptico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

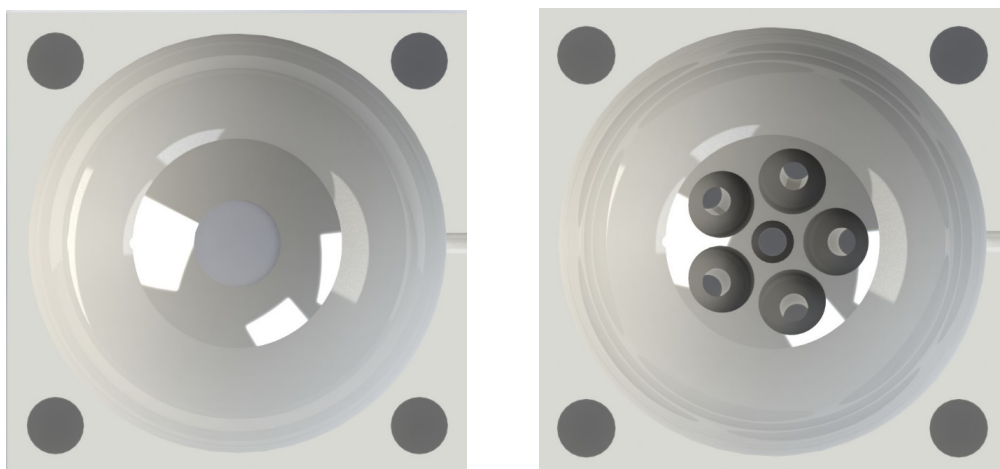
O sistema de detecção apresenta o método de amostragem por refletância difusa. Os raios emitidos pelos LEDs são direcionados à amostra, que absorve parte desta energia, e reflete difusamente o restante. A esfera de integração é usada para integrar o fluxo luminoso em um orifício de saída, onde os raios incidem sobre o sensor. Esta configuração permite que quase todos os raios refletidos da amostra sejam apresentados ao sensor, tornando o espectro obtido mais representativo. Logo, o uso das esferas é indicado para substâncias não homogêneas ou que apresentem refletância semi-direcionada.

O porta amostra utilizado comporta aproximadamente 3 ml de amostra e é fabricado de quartzo, matéria-prima ideal para o uso da espectroscopia, pois apresenta uma transmitância próxima de 99%, todavia, o custo elevado acaba limitando seu uso em alguns projetos. O vidro de isolamento, que impede que haja uma transferência mais rápida de calor com o ambiente externo, é de boro silicato

e apresenta 42 mm de diâmetro. Ele evita que o ar entre na estrutura de controle térmico, mas ao mesmo tempo, permite a passagem de raios infravermelhos até a amostra. Esse objeto não pôde ser feito de quartzo devido ao custo. Uma chapa metálica de aço inoxidável foi cortada a laser para garantir a fixação e alinhamento dos componentes ópticos no interior do ambiente isotérmico. Para instalação do sensor próximo ao orifício de saída da luz, foi utilizado um suporte feito em plástico ABS em uma impressora 3D, que é preso a chapa metálica através de parafusos em sua base.

A esfera de integração foi implementada neste projeto por ser utilizada na maioria dos equipamentos comerciais para análises de espectroscopia NIR por refletância difusa. Ela garante que quase a totalidade da luz refletida pela amostra chegue ao sensor. Esferas comerciais apresentam diâmetro de 50 mm a 250 mm, com revestimento de PTFE ou Sulfato de Bário ($BaSO_4$), e em geral, a área dos furos não pode ultrapassar 5% da área total da esfera. Para aplicação no projeto, foi desenvolvida uma esfera num software CAD e impressa em plástico ABS branco por uma impressora 3D. Ela foi feita em 2 partes, permitindo que as fontes de luz fossem posicionadas pela parte interna da esfera. A parte inferior apresenta o local de instalação dos LEDs e metade do orifício de saída de luz para o sensor. Já a parte superior, apresenta o orifício para exposição da amostra aos raios e a outra metade do orifício de saída. Por praticidade, a parte externa da esfera apresenta um formato paralelepipedal. A Figura 3.16 apresenta os detalhes de construção da esfera.

Figura 3.16: Porções da esfera de integração desenvolvida.



(a) Porção superior - fenda da amostra.

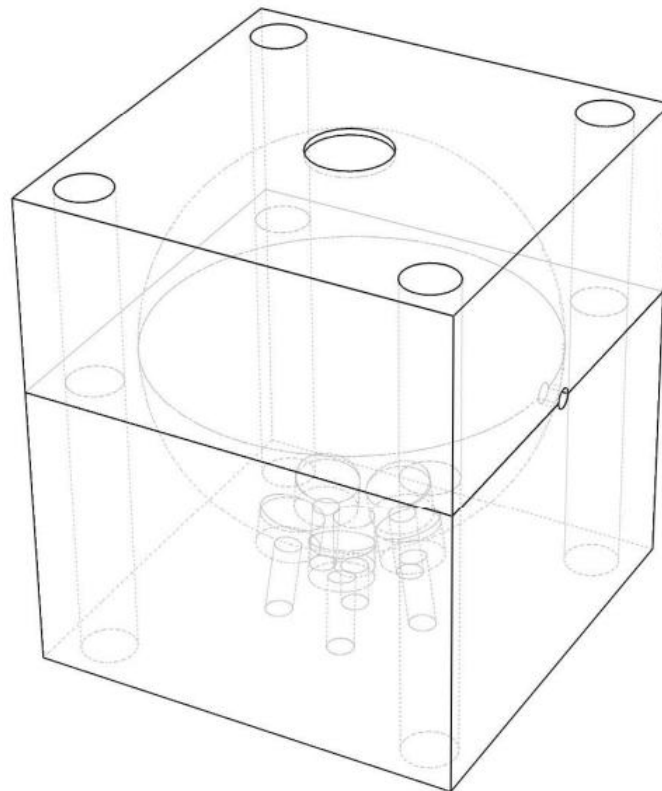
(b) Porção inferior - Fendas dos LEDs.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A esfera de integração possui diâmetro de 60 mm, um orifício de 6 mm de diâmetro e outros cinco de 9,5 mm para instalação das fontes de luz, um orifício

de 12,5 mm de diâmetro para exposição da amostra, e um orifício de saída da luz de 3 mm de diâmetro, ou seja, a área dos furos correspondem a 4,61% da área da esfera, respeitando as recomendações de no máximo 5%. Em toda a esfera, a espessura mínima da parede de plástico ABS é de 3 mm, e a conexão entre as duas partes é feita por parafusos de 8 mm. A Figura 3.17 demonstra a montagem da esfera de integração. As dimensões da parte externa são de 66x66x75,3 milímetros. O diâmetro da esfera é relativamente pequeno uma vez que dimensões menores favorecem um feixe de saída mais intenso, contudo, esferas maiores apresentam uma homogeneidade de feixe melhor, devido as inúmeras difusões que ocorre com os raios a cada reflexão na esfera. Apenas um LED apresenta ângulo de incidência na amostra de 0 °. Os demais LEDs possuem ângulos de incidência de 8 °, respeitando o limite recomendado que é de no máximo 10 °.

Figura 3.17: Montagem da esfera de integração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O plástico ABS apresentou um índice de refletância baixo quando analisado em um equipamento comercial, comparado ao PTFE (material que apresenta o maior índice de reflexão, cerca de 99%). Consequentemente, foi estudada uma forma de revestimento afim de incrementar o poder de refletância de sua superfície. O ideal seria a implementação do PTFE, mas o alto custo impossibilitou sua aplicação. O material utilizado como revestimento foi o sulfato de bário, que também é usado na construção de esferas comerciais. Sua preparação foi baseada

na patente US 6555608 B2 (*White standard paint*), que apresenta as concentrações de matérias-primas e os procedimentos para preparação da tinta de revestimento, todavia, algumas medidas foram alteradas para facilitar sua aplicação.

A elaboração da tinta e pintura da esfera foi desenvolvida pela Ana Lúcia de Souza Madureira Felício, mestre em química, utilizando sulfato de bário P.A. (Vetec, Sigma Aldrich [®], Brasil), água destilada, álcool etílico 99% (Qhemis [®], Brasil) e álcool polivinílico (PVA) com massa de 85-124 e pureza 99% hidrolisado (Sigma Aldrich [®], EUA). As proporções são de 45%, 27%, 27% e 1% para, respectivamente, sulfato de bário, água destilada, álcool etílico e álcool polivinílico. Os componentes foram pesados em balança analítica de 0,001 g. A água foi aquecida a 90 °C, em seguida foi adicionado o PVA e a mistura foi mantida em um banho termostático por 5 minutos a 90 °C. Após, agitou-se por 1 minuto em vórtex. A dissolução do PVA foi verificada e quando necessário, a etapa de agitação foi repetida. Com a mistura de PVA e água homogênea, foi adicionado o álcool etílico, agitando no vórtex. A solução deve permanecer incolor e sem precipitação. A essa solução foi adicionado o sulfato de bário agitando vigorosamente. A aplicação foi realizada com a tinta ainda quente.

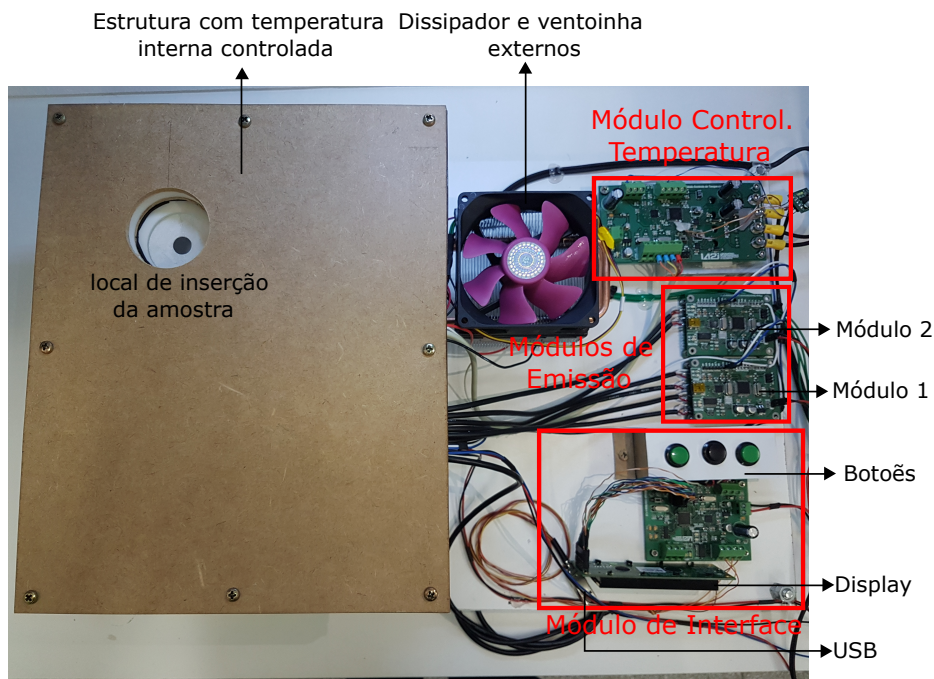
4 Resultados

Este capítulo apresenta o protótipo que foi desenvolvido para avaliar a presença de água no leite cru, bem como os demais testes para validação do mesmo.

4.1 Protótipo

O protótipo desenvolvido é apresentado na Figura 4.1. Foi utilizado uma chapa de madeira de 6 mm de espessura para fixação de todos os componentes, combinados com parafusos e porcas M3, evitando possíveis danos devidos a partes móveis e também mantendo o conjunto organizado.

Figura 4.1: Protótipo desenvolvido - vista superior.



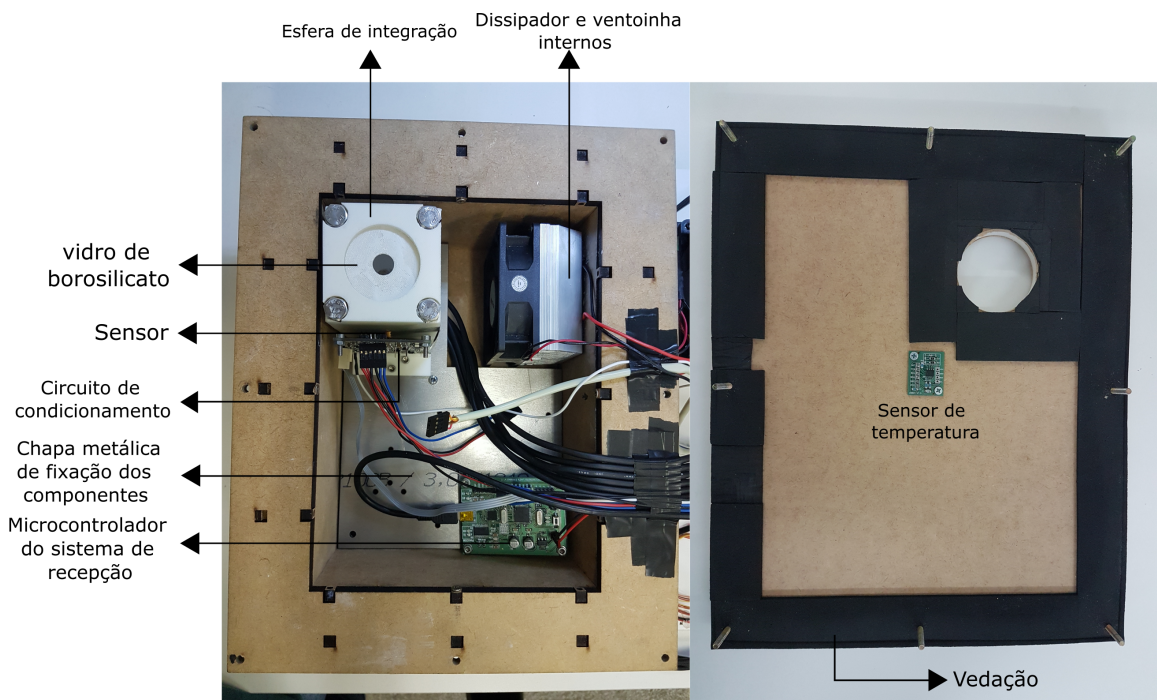
Fonte: Elaborado pelo autor.

No lado esquerdo, foi instalado a estrutura que apresenta a temperatura interna controlada, e que contém o sistema óptico e de recepção, responsáveis pela medição da energia absorvida pela amostra. Já no lado direito, foram fixadas as

placas do módulo de interface, emissão e controle de temperatura. Os botões, o *display* e o cabo USB se apresentam em torno da placa de interface.

Na Figura 4.2 é observado o interior da caixa de isolamento. O sensor de temperatura foi fixado a tampa utilizando parafusos auto atarraxantes, e a ligação dos cabos é feita por um conector fêmea acoplado a uma barra de pinos, que possibilita o encaixe/desencaixe de maneira simples, facilitando a montagem. Para melhorar a vedação entre a caixa e a tampa, evitando que pequenas frestas possibilitem uma troca de energia mais rápida com o ambiente, foi instalado uma fita de espuma adesiva nas bordas da tampa e no entorno do local de apresentação da amostra. Por possuir certa capacidade de compressão, a fita permite que os cabos passem entre a tampa e a caixa, sem provocar frestas.

Figura 4.2: Interior da caixa de isolamento - sistema óptico e de recepção.



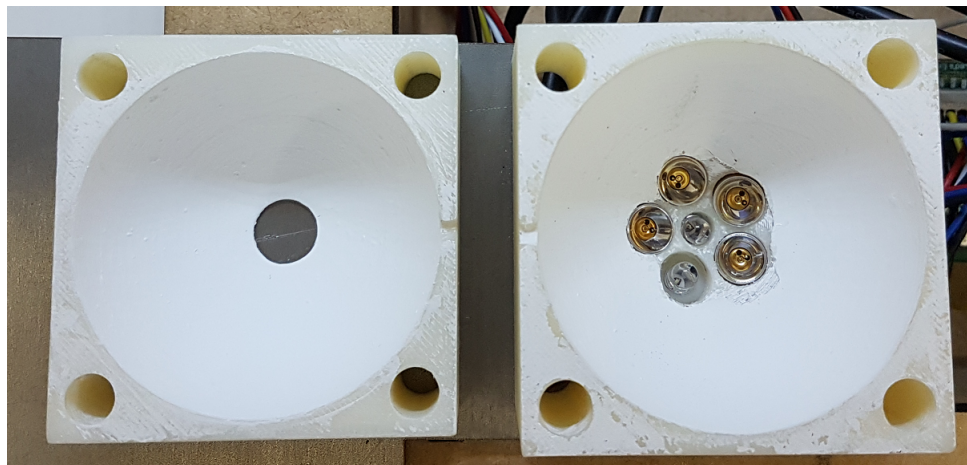
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para organizar e alinhar os elementos ópticos, foi instalado uma chapa de aço inoxidável, utilizada como base. Por apresentar fabricação em corte a laser, sua precisão na disposição dos componentes é elevada. Foi utilizado um espaçador entre a caixa e a base, permitindo que os cabos de energia para acionamento dos LEDs possam ser conectados aos mesmos. Por apresentar restrições nas dimensões da placa do circuito de condicionamento, a fim de garantir o melhor acoplamento possível entre a esfera e o sensor, não foi utilizado um microcontrolador junto ao circuito de condicionamento, visto que isso resultaria num aumento significativo de placa. Para isto, utilizou-se novamente mais uma unidade da placa projetada

apenas com o microcontrolador e os sistemas de comunicações, para conectar os dados de saída e aos demais módulos do sistema. Assim, o microcontrolador foi alocado no interior da caixa, ocupando o espaço que encontrava-se disponível.

A Figura 4.3 mostra o interior da esfera de integração. Ela é composta de plástico ABS e foi feita utilizando-se uma impressora 3D com resolução de 0,15 mm por camada. A fixação dos LEDs foi feita apenas por pressão, visto que os furos para seus encaixes praticamente não apresentam folgas. O processo de pintura da parte superior da esfera foi simples, pois não apresentava descontinuidades, como resultado, foi obtido um acabamento satisfatório. Em contra-partida, por apresentar diversos orifícios e a necessidade de não escorrer tinta nos furos de encaixe dos LEDs, a pintura da parte inferior da esfera foi trabalhosa, por consequência, parte da tinta entre os furos dos LEDs se desprende. Pelo fato de ser funcional mesmo com essa falha na pintura, não foram verificadas as desvantagens adicionadas ao sistema devido a esse problema.

Figura 4.3: Esfera de integração revestida com $BaSO_4$ e com os LEDs instalados.



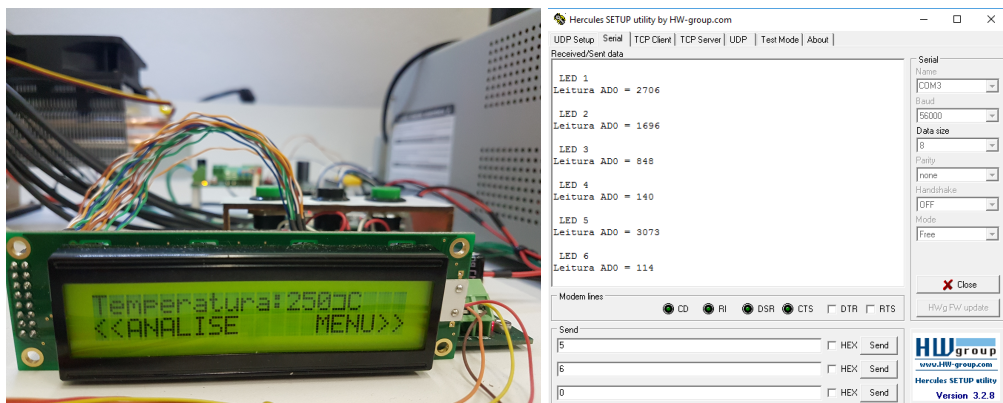
Fonte: Elaborado pelo autor.

Antes de realizar a pintura da esfera, algumas metodologias de fabricação da tinta foram testadas, cuja eficiência foi corroborada por um equipamento capaz de medir a intensidade de energia infravermelha refletida pela amostra. Assim, cada variação de preparação da tinta foi aplicada (uma camada) em uma chapa de plástico ABS branco de 3 mm de espessura e submetida a análise. Como referência, utilizou-se um disco de Politetrafluoretileno (PTFE), cuja refletância é superior a 99%. A metodologia de preparação da tinta usada neste trabalho apresentou uma intensidade de reflexão de energia de 1.768, enquanto que o disco de PTFE apresentou um valor de 1.999. O valor obtido representa um índice de refletância de aproximadamente 88%, que foi considerado bom para início dos

testes. A refletância final obtida na esfera não foi medida devido a sua dificuldade de apresentação ao equipamento, dado seu formato.

A interação do protótipo com o usuário é feita através de um *display* alfanumérico, botões e pelo computador via comunicação serial USB. Após ser energizado e finalizada as configurações padrões de cada módulo, o sistema exibe na tela inicial, Figura 4.4, a opção de começar uma análise ou navegar pelo menu de comandos, e a temperatura do ambiente de controle. Caso nenhuma ação seja executada, a atualização do valor de temperatura ocorre a cada 3 segundos. Ao pressionar o botão esquerdo, o processo de análise é iniciado e são executadas as tarefas descritas na Figura 3.10, citadas anteriormente. Já o botão direito, permite navegar em um menu de comandos capaz de executar tarefas como ativar/desativar a comunicação USB no final da análise, e ativar os LEDs para verificação de funcionamento dos mesmos. Outras funções que se mostrem vantajosas ao longo da utilização do protótipo também poderão ser implementadas futuramente no menu.

Figura 4.4: Interface entre o protótipo e o usuário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

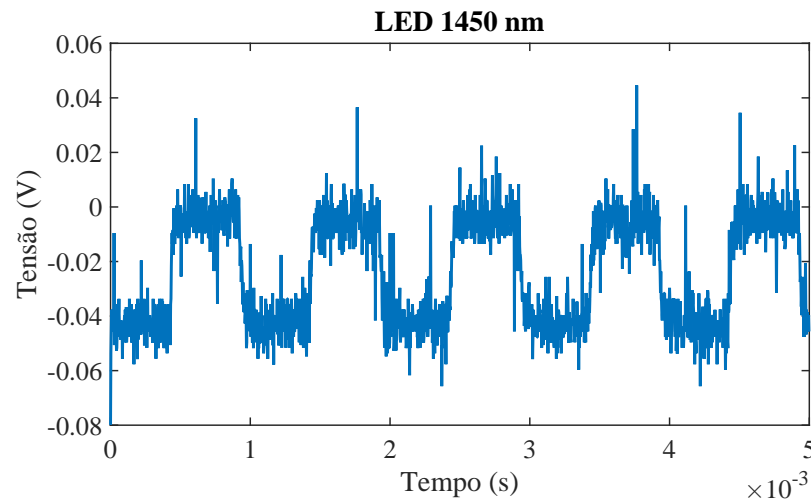
A Figura 4.4 também apresenta, no lado direito, a forma em que os resultados foram apresentados neste trabalho. Utilizando-se de um aplicativo de comunicação, foi exibido na tela do computador, o código de saída do conversor analógico-digital para cada LED. Isso permitiu que os dados fossem salvos e utilizados posteriormente em análises estatísticas para elaboração do modelo de regressão.

O fornecimento de energia para todos os módulos do sistema foi feito por uma fonte de alimentação linear variável, com dois canais de saída. Os canais foram conectados em série, permitindo fornecer uma alimentação simétrica (+12 V/-12 V) para o circuito de condicionamento, e uma alimentação assimétrica (+12 V/0

V) para os demais circuitos. A capacidade de corrente de cada canal é de 5 A, porém, a máxima corrente drenada pelo circuito, com o sistema de controle de temperatura operando em capacidade máxima, foi de aproximadamente 4 A.

Na Figura 4.5 está apresentado o sinal de saída do circuito de transimpedância para uma amostra de leite pura para o acionamento de um LED. O sinal praticamente não apresentou níveis de tensão com o LED apagado, contudo, com a fonte de luz acesa, a tensão de saída foi de aproximadamente 45 mV negativos. Verificou-se a presença de ruído devido a ativação da comunicação USB, com amplitude significativa nesta etapa. Também verificou-se que o sinal de saída deste estágio estava totalmente em fase com o sinal de acionamento dos LEDs, apresentando uma frequência de 1 kHz.

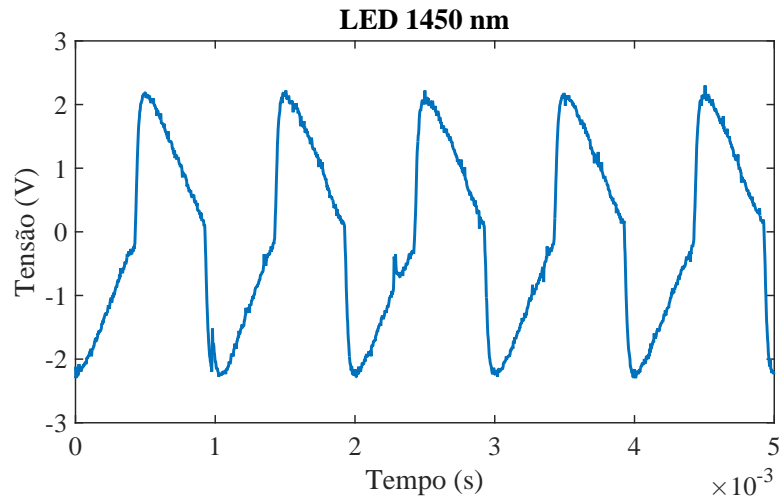
Figura 4.5: Sinal de saída do circuito de transimpedância.



Fonte: Elaborado pelo autor.

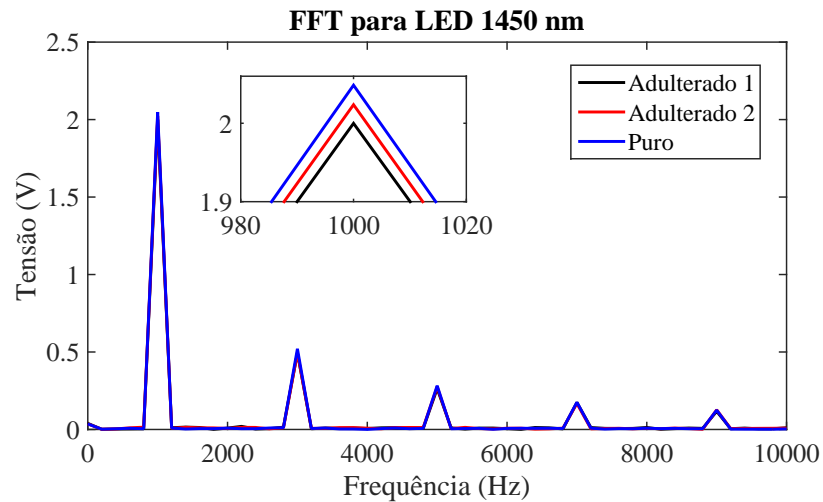
A Figura 4.6 apresenta o sinal de saída do filtro passa-altas *Sallen-Key* de segunda ordem para a mesma amostra citada a pouco. Verificou-se que o sinal manteve a frequência de 1 kHz, não houve defasagem de fase de 180 graus, contudo, pelo fato da frequência de corte do filtro ser de 700 Hz, há uma deformação da onda de saída. A amplitude do ruído é menos significativa nesta etapa, e o sinal presente na banda passante obteve um ganho de 94 vezes (39,5 dB), visto que a amplitude de pico-a-pico foi de aproximadamente 4,23 V.

A informação perdida com a filtragem do sinal não apresenta risco na determinação da quantidade de energia absorvida pela amostra. De acordo com a Figura 4.7, praticamente toda a informação desejada está contida na frequência de 1 kHz e seus harmônicos, portanto, a deformação do sinal não prejudica a análise. A grande dificuldade do sistema apresentado, é que a variação do sinal para uma amostra de leite puro em relação a amostras com adulterações de água

Figura 4.6: Sinal de saída do filtro passa-altas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

é muito pequena, conforme é apresentado na Figura 4.7.

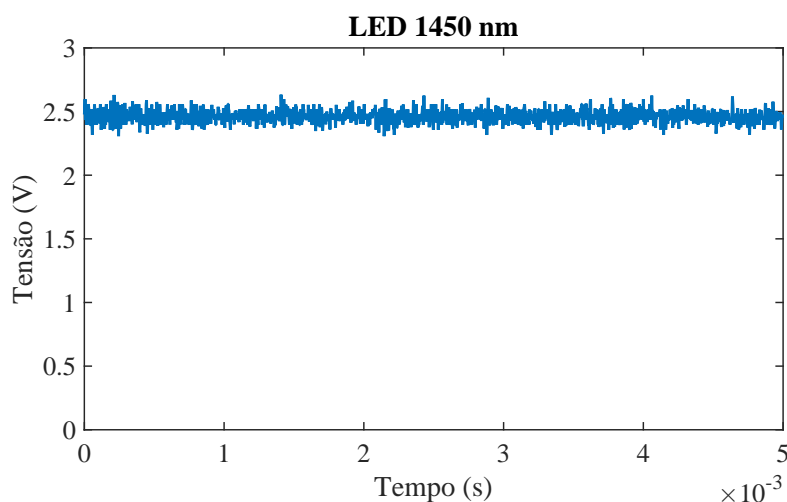
Figura 4.7: Sinal de saída do filtro passa-altas no domínio da frequência para três amostras de leite.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, a Figura 4.8 apresenta o sinal de saída posterior ao amplificador *Lock-in*. Como era esperado, o sinal de saída possui valor contínuo cuja amplitude é proporcional a amplitude do sinal de entrada.

4.2 Predição da quantidade de água adicionada no leite

Esta seção apresenta os testes realizados para avaliar a capacidade de predição da quantidade de água adicionada nas amostras de leite pelo protótipo desen-

Figura 4.8: Sinal de saída do amplificador *Lock-in*.

Fonte: Elaborado pelo autor.

volvido. Primeiramente, o leite cru refrigerado, fornecido pelo Laboratório de Inspeção de Produtos de Origem Animal (LIPOA) da Universidade Estadual de Londrina, foi aquecido a 40 °C em banho termostático e homogeneizado por 5 minutos em um agitador magnético a uma velocidade de aproximadamente 250 rpm. Visto que os glóbulos de gordura apresentam alta correlação com o espalhamento da luz infravermelha, houve uma padronização da quantidade e do tamanho dos glóbulos de gordura em toda a amostra. Na sequência, foram preparadas 50 amostras de leite com diferentes quantidades de água adicionada, utilizando 42 amostras para o conjunto de calibração e 8 amostras para o conjunto de validação. As amostras do conjunto de calibração foram feitas em duplicatas, portanto, o teste apresentou 21 níveis de adulterações diferentes para calibração, com 2 amostras cada. A quantidade de água adicionada variou de 0 ml a 4 ml, que corresponde a, respectivamente, 0% a 28,57% do volume da amostra.

Para elaboração das amostras foram utilizados 50 tubos Falcon. Cada tubo recebeu uma quantidade de 10 ml de leite através de uma micropipeta de 5000 μ l. Em seguida, foram adicionadas diferentes quantidade de água em cada tubo, conforme é apresentado na Tabela 4.1, utilizando micropipetas de 200 μ l, 1000 μ l e 5000 μ l. As amostras foram agitadas para mistura dos líquidos, e foi retirado 3 ml para a análise. As amostras de 1 a 42 correspondem ao conjunto de calibração e as amostras de 43 a 50, ao conjunto de validação. A quantidade de água adicionada nas amostras do conjunto de validação apresentaram valores diferentes das amostras de calibração, para verificar realmente se o modelo criado refletia o comportamento do analito¹ de interesse.

¹Alvo de análise em um ensaio.

Tabela 4.1: Quantidade de água adicionada em cada amostra

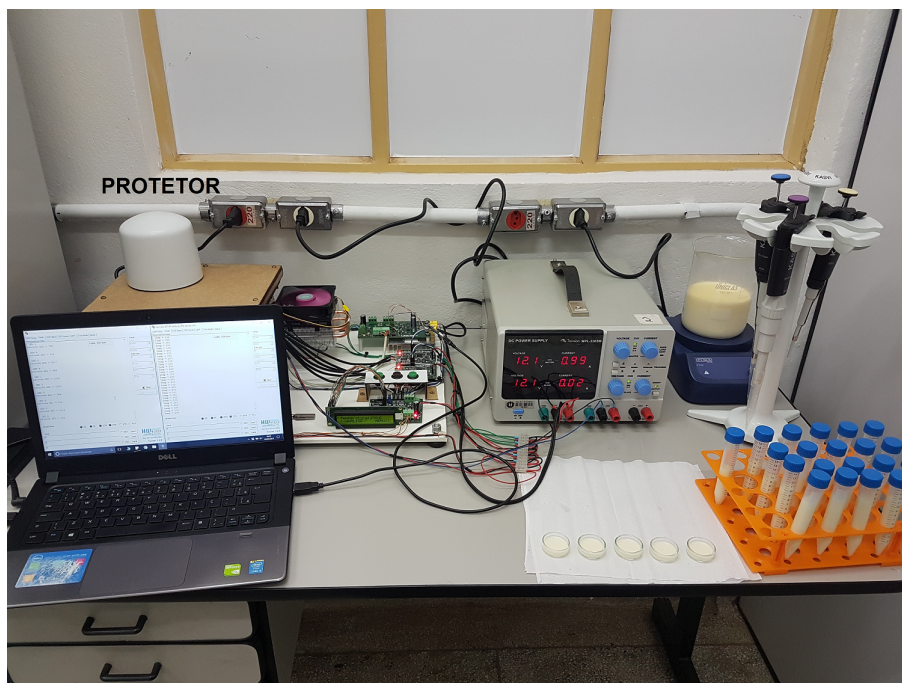
Amostra	Volume de leite (ml)	Volume de água (ml)	Quantidade de água adicionada (%)
1 e 2	10	0	0,00
3 e 4	10	0,2	1,96
5 e 6	10	0,4	3,85
7 e 8	10	0,6	5,66
9 e 10	10	0,8	7,41
11 e 12	10	1,0	9,09
13 e 14	10	1,2	10,71
15 e 16	10	1,4	12,28
17 e 18	10	1,6	13,79
19 e 20	10	1,8	15,25
21 e 22	10	2,0	16,67
23 e 24	10	2,2	18,03
25 e 26	10	2,4	19,35
27 e 28	10	2,6	20,63
29 e 30	10	2,8	21,88
31 e 32	10	3,0	23,08
33 e 34	10	3,2	24,24
35 e 36	10	3,4	25,37
37 e 38	10	3,6	26,47
39 e 40	10	3,8	27,54
41 e 42	10	4,0	28,57
43	10	0,3	2,91
44	10	0,7	6,54
45	10	1,1	9,91
46	10	1,9	15,97
47	10	2,3	18,70
48	10	2,5	20,00
49	10	3,3	24,81
50	10	3,7	27,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para análise, foi aplicada uma corrente de aproximadamente 110 mA no LED1200 e no LED1450, enquanto que para os demais LEDs, a corrente aplicada foi de aproximadamente 147 mA. Os valores foram ajustados de acordo com o limite superior de cada LED, para a frequência de 1 kHz. Para evitar interferência de fontes de luz externas, foi posicionado em cima da amostra, em todas as análises, um protetor com o interior todo preto, como mostra a Figura 4.9. O valor de saída coletado individualmente por cada fonte emissora, corresponde ao código de saída digital do conversor analógico-digital MCP3204 da *Microchip*. No circuito de condicionamento, no último estágio, os valores ajustados para a tensão de *offset* e ganho correspondem, respectivamente, a 0 V e 1, para todas

as fontes. Contudo, devido a baixa potência do LED19-R e do LED21-R, não foi possível extrair informações com suas utilizações. O LED17-R também não apresentou variações aparentes para os diferentes valores de água adicionada nas amostras, portanto, foram utilizados somente os valores apresentados pelos LEDs de 1200 nm, 1450 nm e 1530 nm.

Figura 4.9: Bancada de testes.

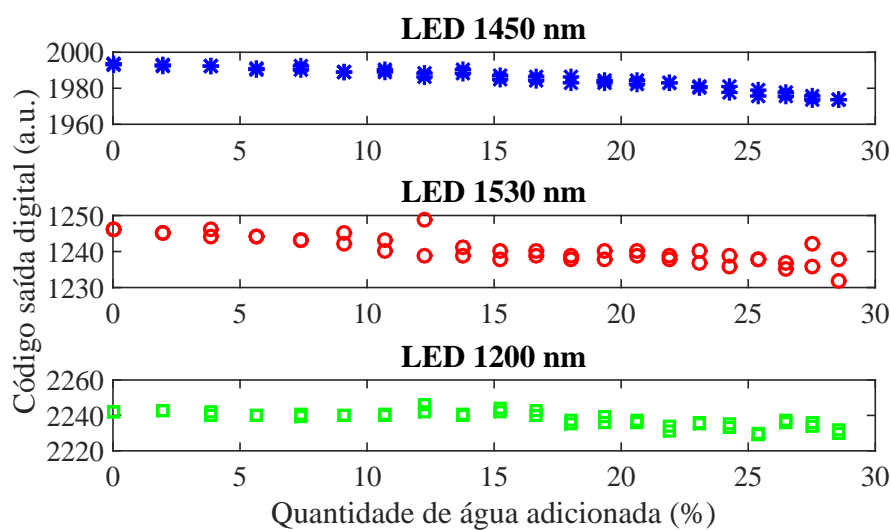


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 4.10 apresenta os valores medidos pelo conversor A/D em relação a quantidade de água adicionada. O modelo de calibração foi feito utilizando a soma dos valores de saída dos três LEDs, para cada taxa de adulteração. Isso ocorre porque com a utilização de apenas um LED, outras substâncias podem apresentar características de absorção muito próximas ao objeto de interesse, todavia, com o aumento do número de comprimentos de onda analisados, as chances de substâncias apresentarem as mesmas características diminuem.

Para criação do modelo de regressão foi utilizada a técnica MLR, com um intervalo de confiança de 0,95. O resultado é apresentado na Figura 4.11, que demonstra a quantidade de água adicionada estimada pelo modelo em relação ao valor real. Foram utilizados os dados apresentados pelas 42 amostras do conjunto de calibração. Verifica-se que duas amostras apresentaram valores que não pertencem ao intervalo de confiança (delimitado pelas linhas pontilhadas). Contudo, observando os valores residuais em relação aos valores estimados, Figura 4.12, que apresenta o quão distante o valor do modelo está do valor real, apenas a amostra

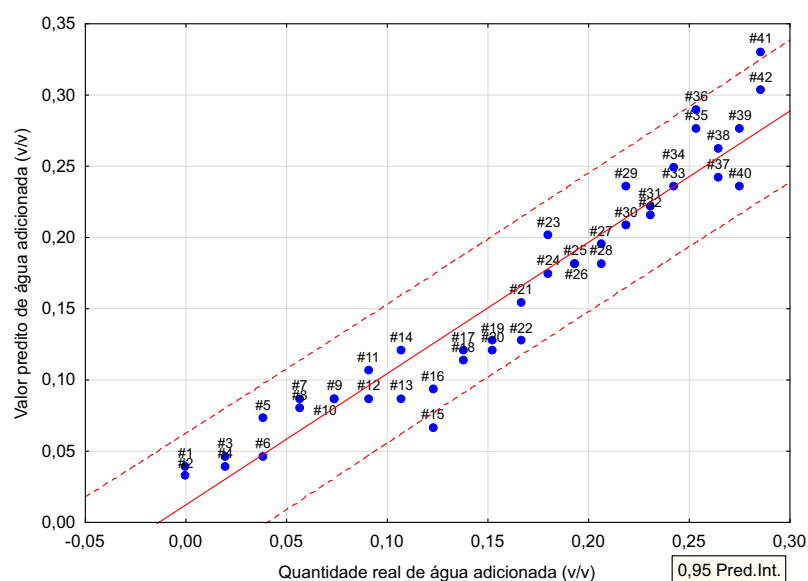
Figura 4.10: Valores de saída do conversor A/D para os LEDs de 1450 nm, 1530nm e 1200 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

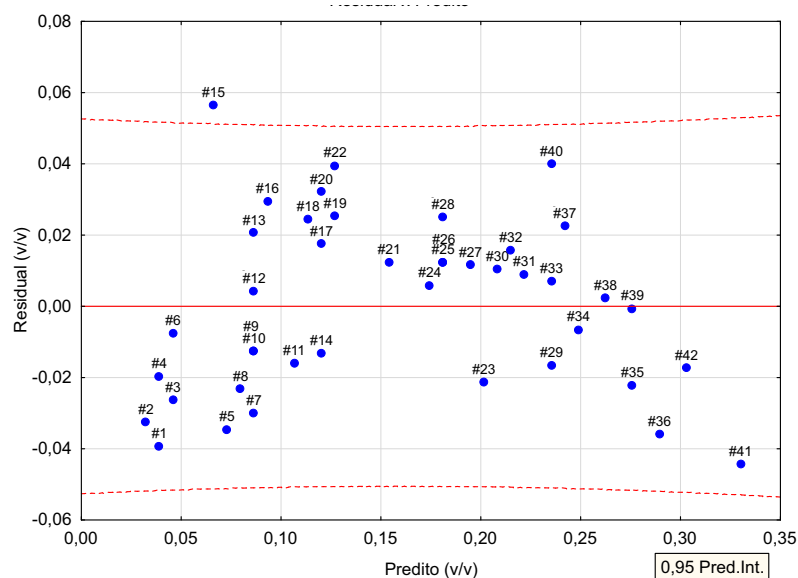
15 não pertence ao intervalo de confiança de 0,95. Consequentemente, apenas está amostra foi considerada anômala e retirada do conjunto de calibração.

Figura 4.11: Valores preditos em relação aos valores reais.



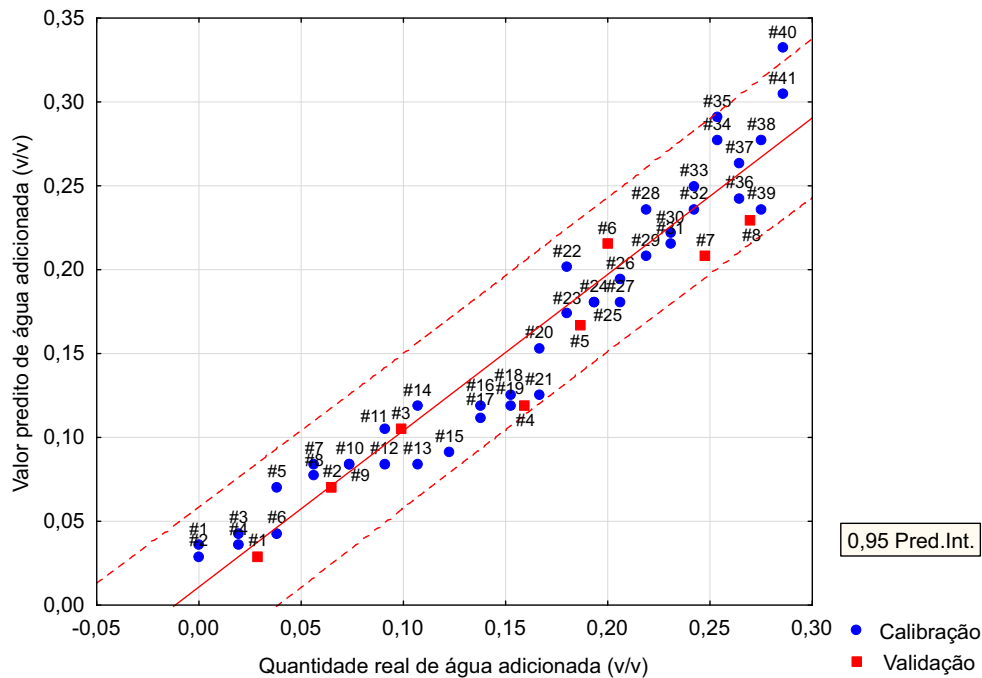
Fonte: Elaborado pelo autor.

Um novo modelo de calibração foi obtido com a retirada da amostra anômala e aplicado ao conjunto de validação, para verificar se o modelo se ajustou ao analito de interesse. A Figura 4.13 apresenta os valores estimados da quantidade de água adicionada em relação aos valores reais do conjunto de calibração e os valores preditos para o conjunto de validação. Já os valores residuais são apresentados pela Figura 4.14. Todos os valores apresentados, inclusive os de validação, estão

Figura 4.12: Valores residuais em relação aos valores preditos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

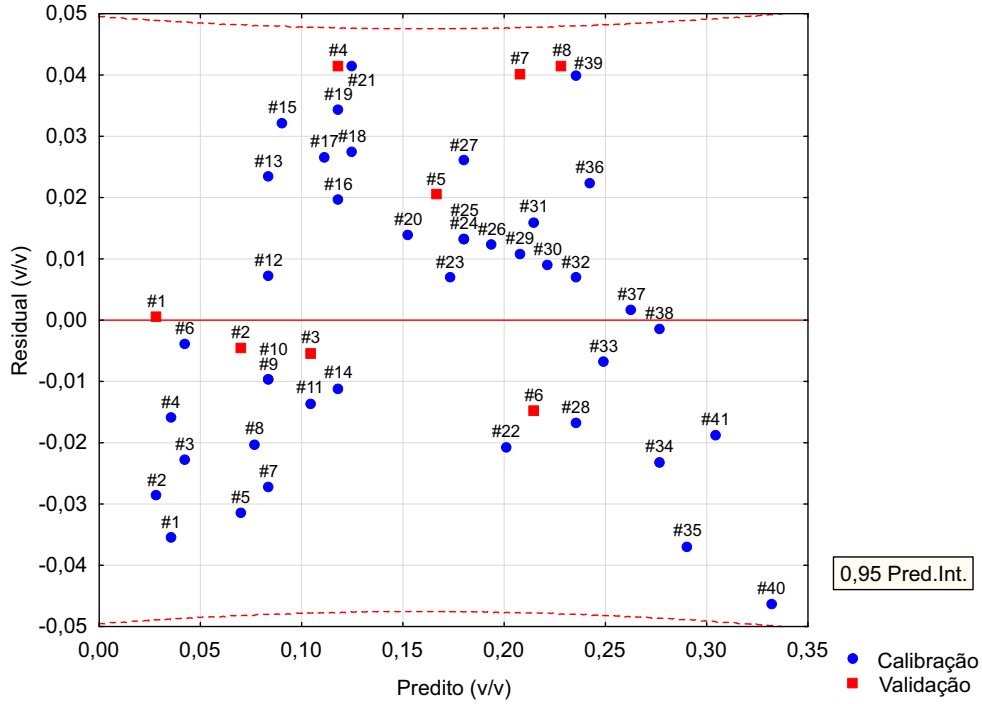
contidos no intervalo de confiança de 0,95, o que validou o modelo de calibração.

Figura 4.13: Valores preditos em relação aos valores reais para o conjunto de calibração e de validação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O modelo de regressão obtido a partir de todo o conjunto de calibração, é descrito pela equação

Figura 4.14: Valores residuais em relação aos valores preditos do conjunto de calibração e de validação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

$$P = -6,766 \cdot 10^{-3} \cdot x + 37,12, \quad (4.1)$$

onde P representa a quantidade de água adicionada e x, a soma dos valores de saída para os LEDs de 1450 nm, 1530 nm e 1200 nm. O índice de determinação (R^2) é de 0,9215 com um erro quadrático médio de estimação (RMSEE) de 0,0241. O maior erro de estimação foi na amostra 15, onde o modelo estimou 6,64% de água adicionada, sendo o valor real de 12,28%. Porém, o modelo utilizado para validação do sistema teve a amostra 15 considerada anômala e retirada do conjunto de calibração. A equação que descreve o novo conjunto é

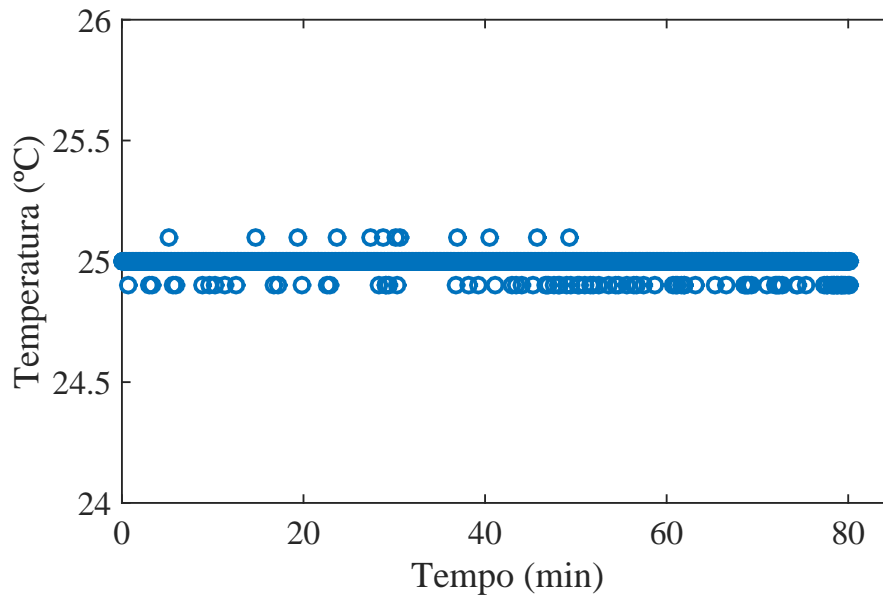
$$P = -6,896 \cdot 10^{-3} \cdot x + 37,83, \quad (4.2)$$

com um índice de determinação de 0,932 e um erro quadrático médio de estimação (RMSEE) de 0,0226. O maior erro de estimação do modelo adotado foi na amostra 40, cujo valor estimado foi de 33,21% para um valor real de 28,57%. Para o conjunto de validação, o erro quadrático médio de predição (RMSEP) foi de 0,0267.

Durante a realização do teste, a temperatura interna da caixa de isolamento foi monitorada para garantir que a variação nos valores medidos não correspondia a uma mudança de temperatura nos LEDs ou no sensor. A Figura 4.15 apresenta

os valores de temperatura do ambiente controlado ao longo do tempo. O teste durou aproximadamente 80 minutos, incluindo o tempo de preparo das amostras e análises. A variação máxima de temperatura foi de 0,1 °C, uma vez que o teste foi feito em local climatizado. O valor máximo e mínimo de temperatura foi, respectivamente, 25,1 °C e 24,9 °C. Outros detalhes da capacidade de manutenção da temperatura interna da caixa são abordados na próxima seção.

Figura 4.15: Temperatura do ambiente controlado durante a realização do teste de quantificação de água adicionada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos na avaliação do protótipo para a quantificação de água adicionada ao leite cru, mostram que realmente existe uma relação entre a quantidade de energia absorvida pela amostra e a quantidade de água adicionada, tornando-se possível sua quantificação. Os valores apresentados neste trabalho possuem um erro de estimação elevado, visto que grande parte das amostras diferem de 2% ou mais do valor real. O índice de determinação do modelo de calibração foi de 0,932, porém, por se tratar de uma técnica secundária, são aceitos valores maiores que 0,75. A grande dificuldade encontrada foi que o sistema apresentou variações mínimas na quantidade de energia absorvida para diferentes níveis de adulterações. Isso ocorreu devido a baixa potência dos LEDs e ao fato de que grande parte da energia emitida por eles incidia diretamente na esfera, por apresentarem um alto ângulo de abertura. A menor variação no modelo de predição do protótipo, que representa a mudança de 1 nível no código de saída do conversor analógico-digital, corresponde a uma variação de 0,7% de água adicionada. Contudo, outros trabalhos também tiveram grande dificuldade em determinar a quantidade de água adicionada no leite, tendo em conta de que a

água corresponde a 80% de sua composição. Kasemsumran, Thanapase e Kiatsoonthon (2007) apresentaram um índice de determinação (0,997) superior ao presente trabalho proposto, mas com medidas de erros de predição bem semelhantes, próximos de 0,022, usando um equipamento comercial com a refletância difusa como método de amostragem. Outras técnicas recentes para determinação da quantidade de água adicionada no leite, como apresentam Durante et al. (2016), que utilizam sensores para medição da impedância da amostra de leite para quantificar a quantidade de água adicionada, não apresentam sensibilidade superior a espectroscopia, obtendo uma sensibilidade mínima de 1%.

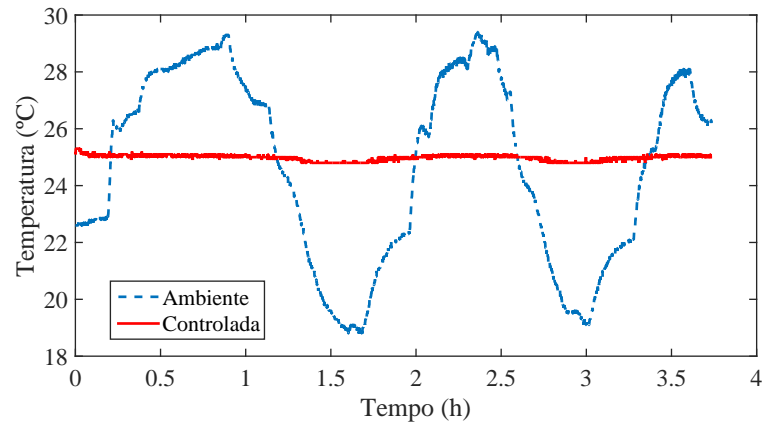
O uso da esfera de integração foi considerado promissor, pelo fato de apresentar um baixíssimo custo de fabricação, dada sua funcionalidade. Com apenas uma camada da aplicação de tinta, foi obtido um índice de refletância de 88%. Acredita-se que o valor possa ser incrementado com a aplicação de mais camadas. Durante a elaboração deste trabalho, todos os diagramas encontrados sobre o método de amostragem por refletância difusa eram compostos por uma esfera de integração, por captar praticamente todos os raios refletidos e apresentá-los de forma homogênea ao sensor, que corrobora a importância de sua aplicação e a necessidade do surgimento de estruturas mais baratas.

4.3 Teste de estabilidade da temperatura dos LEDs e do sensor

Nesta seção, são apresentados os resultados obtidos em um teste que verificou a capacidade do protótipo em manter a temperatura dos LEDs e do sensor constantes, ao mesmo tempo que também foi testada a capacidade de repetibilidade dos valores de saída. Para isso, foi utilizado um local climatizado com um ar-condicionado, que permitiu a variação da temperatura ambiente para valores superiores e inferiores ao *setpoint* de 25 °C. Foi utilizado um disco de PTFE como amostra devido a sua estabilidade química, pois amostras de leite poderiam apresentar variações a partir de certos minutos em repouso. A duração do teste foi de 3 horas e 44 minutos, apresentando valores de temperatura ambiente entre 18,8 °C e 29,4 °C. A temperatura da área controlada e do ambiente em relação ao tempo, são apresentadas na Figura 4.16.

O valor médio, máximo e mínimo, da temperatura interna da caixa de isolamento foi de, respectivamente, 24,98 °C, 25,3 °C e 24,8°C. Foram analisados 4487 pontos, haja visto que os valores de temperatura eram coletados a cada 3 segundos.

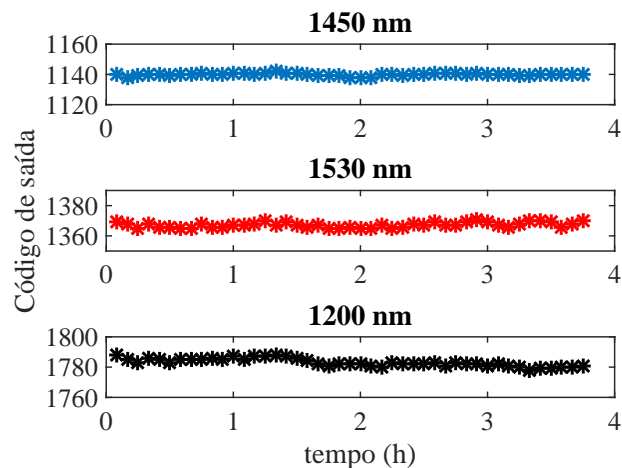
Figura 4.16: Temperatura ambiente e temperatura da área controlada durante a realização do teste.



As medidas mínimas de temperatura interna ocorreram nos valores mais baixos de temperatura ambiente, do mesmo modo que as medidas internas máximas ocorreram nos picos da temperatura ambiente. Esse comportamento era esperado devido a utilização de apenas um sensor no centro da estrutura, comprovando que ocorre um pequeno atraso na detecção e atuação do sistema em relação as variações de temperaturas externas.

A Figura 4.17 apresenta os valores de leitura dos LEDs de 1450 nm, 1530 nm e 1200 nm, durante a realização do teste. Foram coletados 45 medidas para cada LED, pois uma análise era feita a cada 5 minutos. O objetivo da coleta dos dados foi de analisar a repetibilidade do sistema para a mesma amostra, dada que a temperatura interna da estrutura de controle não apresentou variações significativas.

Figura 4.17: Valores de saída do conversor analógico-digital para os LEDs de 1450 nm, 1530 nm e 1200 nm, em relação ao tempo de realização do teste.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As respostas obtidas com o teste demonstra que o sistema é estável em termos de repetibilidade. O desvio padrão das medidas dos LEDs foram de: 0,925 para 1450 nm, 1,664 para 1530 nm e 2,597 para 1200 nm, que correspondem a, respectivamente, 0,081%, 0,122% e 0,146% dos valores médios de saída.

5 Conclusão

Foi apresentado neste trabalho um protótipo capaz de medir a intensidade de luz infravermelha refletida por amostras de leite cru, com o objetivo de quantificar as concentrações de água adicionada nas amostras adulteradas.

O sistema óptico mostrou-se funcional, pois a luz emitida pelos LEDs atinge a amostra, parte de sua intensidade é absorvida, e o restante de energia refletida, excita o sensor. A Figura 4.10 comprova esse funcionamento, pois apresenta um sinal referente a energia incidente no sensor, além da variação da energia absorvida por amostras contendo água. Os testes realizados mostraram que a adição de água no leite causa um incremento na absorção de energia nos comprimentos de onda de 1200 nm, 1450 nm e 1530 nm. A esfera de integração mostrou-se muito promissora, por apresentar um alto índice de refletância e um baixo custo. Trata-se de um dos principais elementos na aplicação da espectroscopia por refletância difusa, utilizada em equipamentos comerciais. Contudo, verifica-se a necessidade de melhorar essa configuração, pelo fato da variação entre as amostras ter sido muito pequena. Resultado de uma potência baixa de emissão e de parte da luz emitida não atingir a amostra.

O protótipo não apresentou os resultados da quantidade de água adicionada, pois foi configurado para coletar os dados e enviá-los ao computador, onde foram analisados por um *software* estatístico, para elaboração do modelo de calibração. O modelo de calibração apresentou um índice de determinação de 0,932 e um erro quadrático médio de predição (RMSEP) de 0,0267. Por se tratar de um método de medição secundário, o resultado é considerado aceitável dentro dos critérios de avaliação de laboratórios de análises. Os índices de qualidade não apresentam grandes discrepâncias comparados a outros trabalhos semelhantes. Portanto, os testes comprovam a eficiência na medição da quantidade de água adicionada no leite cru por espectroscopia.

A aquisição de dados utilizando a comunicação serial USB, permitiu que os dados fossem salvos na unidade de disco de forma organizada e de fácil acesso. Contudo, foi gerado um ruído de alta frequência, com amplitude significativa,

comparado ao sinal de saída do circuito de transimpedância. Posteriormente, a influência do ruído foi reduzida pelos outros estágios de condicionamento. Esse fato ocorreu pelo cabo USB não apresentar filtros indutivos nas extremidades, e não estar protegido por uma blindagem aterrada.

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam a capacidade do protótipo em controlar a temperatura de operação dos LEDs e do sensor, que consequentemente, contribuem para um funcionamento estável em relação a repetibilidade. Para um melhor desempenho da pastilha de efeito Peltier, é essencial dissipar o fluxo de energia gerado no lado oposto ao ambiente de controle. Portanto, optou-se por utilizar um dissipador de processadores de computadores, onde parte de sua estrutura utiliza o cobre como material de condução térmica ao invés do alumínio. A desvantagem do módulo de controle de temperatura foi a utilização de um sinal PWM para o acionamento da pastilha. Quando não há tensão aplicada em seus terminais, a pastilha não apresenta características de isolamento térmico, consequentemente, há uma transferência de energia entre os ambientes. Além disso, o uso de sinais pulsados diminui o tempo de vida útil deste componente.

Por fim, a estruturação do protótipo em módulos apresentou vantagens na manutenção e identificação de problemas de *firmware*. O uso do protocolo CAN foi bem avaliado, pois o sistema não apresentou erros de comunicação visíveis ao operador, uma vez que o transreceptor gerenciava o barramento CAN e reenviava automaticamente mensagens que apresentassem erros. Também houve uma diminuição de processamento por parte dos controladores dos módulos, dado que a verificação do receptor de uma mensagem era feita através dos próprios identificadores do transreceptor.

5.1 Perspectivas para continuidade do trabalho

O protótipo mostrou a possibilidade de determinar a quantidade de água adicionada em amostras de leite cru. Contudo, para apresentar um funcionamento mais robusto, capaz de identificar a água com uma exatidão maior, ou mesmo associada a presença de outras substâncias, é necessário que o sistema seja aperfeiçoado. Na sequência, são apresentados em formas de tópicos, estudos que possam contribuir para o aperfeiçoamento do protótipo.

- Avaliação do tamanho da esfera de integração e de seus orifícios, buscando a melhor relação entre homogeneidade de feixe e potência apresentada ao sensor.

- Aumento na potência ou na quantidade das fontes emissoras de cada comprimento de onda. Além de um alinhamento do feixe para que toda a energia incida primeiramente na amostra, buscando um aumento na diferença de energia absorvida por cada nível de adulteração.
- Controle da potência da pastilha de efeito Peltier por tensão utilizando conversores CC-CC, evitando que o sistema se apresente totalmente desligado em certos instantes de tempo.
- Eliminação de ruídos em alta frequência provenientes da comunicação USB através de filtros indutivos e blindagens.
- Avaliação da mistura de outras substâncias na determinação da quantidade de água adicionada.

Referências

ARTIME, C. E. C.; FUENTE, J. A. B. de la; GARCIA, M. A. P.; VEGA, R. M.; BLANCO, N. C. On-line estimation of fresh milk composition by means of vis-nir spectrometry and partial least squares method (pls). **IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference**, 2008.

BRASIL. Decreto nº 1812, de 08 de Fevereiro de 1996. Altera dispositivos do Decreto nº 30.691, de 29 de Março de 1952, que aprovou o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal, alterado pelo Decreto nº 1.255, de 25 de Junho de 1962. Brasília, DF, Janeiro 1996.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 51 de 18 de Setembro de 2002. 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n. 62 de 29 de Dezembro de 2002. 2011.

BRENNAN, D.; ALDERMAN, J.; SATTLER, L.; O'CONNOR, B.; O'MATHUNA, C. Issues in development of nir micro spectrometer system for on-line process monitoring of milk product. **Measurement**, v. 33, p. 67–74, 2013.

BUNING-PFAUE, H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 82, p. 107–115, 2003.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of Near-Infrared Analysis Third Edition**. : CRC Press, 2008.

CHANG, R. **Físico-Química**. 3. ed. : McGraw-Hill, 2010.

DURANTE, G.; BECARI, W.; LIMA, F. A. S.; PERES, H. E. M. Electrical impedance sensor for real-time detection of bovine milk adulteration. **IEEE Sensors Journal**, v. 16, n. 4, p. 861–865, Fevereiro 2016.

GELETA, N.; GRAUSGRUBER, H.; VOLLMANN, J. Near-infrared spectroscopy of yellow endosperm pigment in wheat. **International Journal of Agriculture and Forestry**, v. 4, p. 446–450, 2014.

Hebei Corporation. **TEC1-12706 Datasheet**. <http://peltiermodules.com/peltier.datasheet/TEC1-12706.pdf>, 2005.

HERSCHEL, W. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. **Philosophical Transactions**, 1800.

HOP, E.; LUNGE, H. J.; HEMERT, H. V. Quantitative analysis of water in milk by ft-ir spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 47, n. 8, p. 1180–1182, 1993.

- KASEMSUMRAN, S.; THANAPASE, W.; KIATSOONTHON, A. Feasibility of near-infrared spectroscopy to detect and to quantify adulterants in cow milk. **Analytical Sciences**, v. 23, p. 907–910, July 2007.
- KAWASAKI, M.; KAWAMURA, S.; TSUKAHARA, M.; MORITA, S.; KOMIYA, M.; NATSUGA, M. Near-infrared spectroscopic sensing system for on-line milk quality assessment in a milk robot. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 63, p. 22–27, 2008.
- KHANMOHAMMADI, M.; GARMARUDI, A. B.; GUARDIA, M. de la. Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 135–149, 2012.
- LAPORTE, M.-F.; PAQUIN, P. Near-infrared analysis of fat, protein and casein in cow's milk. **Food Chemistry**, v. 47, n. 7, p. 2600–2605, 1999.
- LESTANDER, T. **Multivariate NIR Studies of Seed-Water Interaction in Scots Pine Seeds**. Tese (Doutorado) — Swedish University of Agricultural Sciences, 2003.
- LIMA, F. A. S.; DURANTE, G. **Sistema eletrônico portátil de qualificação do leite bovino**. 2014.
- LIMA, K. M. G. de. A portable photometer based on led for the determination of aromatic hydrocarbons in water. **Microchemical Journal**, v. 103, p. 62–67, 2012.
- LOPEZ, C. Focus on the supramolecular structure of milk fat in dairy products. **Reproduction Nutrition Development**, v. 45, p. 497–511, 2005.
- MOREIRA, M.; FRANÇA, J. A. de; FILHO, D. O. T.; BELOTI, V.; YAMADA, A. K.; FRANÇA, M. B. M.; RIBEIRO, L. S. A low-cost nir digital photometer based on ingaas sensors for the detection of milk adulterations with water. **IEEE Sensors Journal**, v. 16, n. 10, p. 3653–3663, 2016.
- NAZARIO, S. L. S. **Caracterização do leite utilizando técnicas de ultrassom e redes neurais**. Dissertação (Mestrado) — Unesp, 2007.
- NEWTON, I. New theory about light and colours. **Philosophical Transaction**, 1671.
- OLIVEIRA, F. C. C. **Modelos de Calibração Multivariada Associados à Espectroscopia Vibracional para Análise de Misturas Diesel-Óleos Vegetais**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Brasília, 2006.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical application. **J. Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 198–219, 2003.
- POREP, J. U.; KAMMERER, D. R.; CARLE, R. On-line application of near infrared (nir) spectroscopy in food production. **Trend in Food Science & Technology**, v. 46, p. 211–230, 2015.
- RIBEIRO, L. S.; GENTILIN, F. A.; FRANÇA, J. A. de; FELICIO, A. L. S. M.; FRANÇA, M. B. M. Development of a hardware platform for detection of milk adulteration based on near-infrared diffuse reflection. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 65, n. 7, p. 1698–1706, 2016.

RODRIGUES, E.; CASTAGNA, A. A.; DIAS, M. T.; ARONOVICH, M. **Manual Técnico 37: Qualidade do leite e derivados**. 2013.

ROWE, D. M. (Ed.). **Handbook of Thermoelectrics**. : CRC Press, 1995.

SANTOS, E. T. F. **Análise e desenvolvimento de um amplificador Lock-in digital**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2002.

SANTOS, P. M.; PEREIRA-FILHO, E. R.; RODRIQUEZ-SAONA, L. E. Rapid detection and quantification of milk adulteration using infrared microspectroscopy and chemometrics analysis. **Food Chemistry**, v. 138, p. 19–24, 2013.

SCHEIBELHOFER, O.; BALAK, N.; WAHL, P. R.; KOLLER, D. M.; GLASSER, B. J.; KHINAST, J. G. Monitoring blending of pharmaceutical powders with multipoint nir spectroscopy. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 14, n. 1, p. 234–244, 2013.

SCHMILOVITCH, Z.; SHMULEVICH, I.; NOTEA, A.; MALTZ, E. Near infrared spectrometry of milk in its heterogeneous state. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 29, p. 195–207, 2000.

SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C. Names, symbols, definitions and unit of quantities in optical spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 1, p. 105–120, 1985.

SUN, D.-W. (Ed.). **Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control**. : Elsevier, 2009.

WOO, Y.-A.; TERAZAWA, Y.; CHEN, J. Y.; IYO, C.; TERADA, F.; KAWANO, S. Development of a new measurement unit (milkspec-1) for rapid determination of fat, lactose and protein in raw milk using near-infrared transmittance spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 5, p. 599–604, 2002.

WORKMAN, J.; WEYER, L. **Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy**. : CRC Press, 2008.

YIN, J.; ZHANG, S.; YANG, H.; WANG, L.; ZHOU, Z. Influence of fat particle size on light scattering properties in milk quality testing. In: **IEEE Conference on Instrumentation and Measurement, Computer, Communication and Control**. 2014.

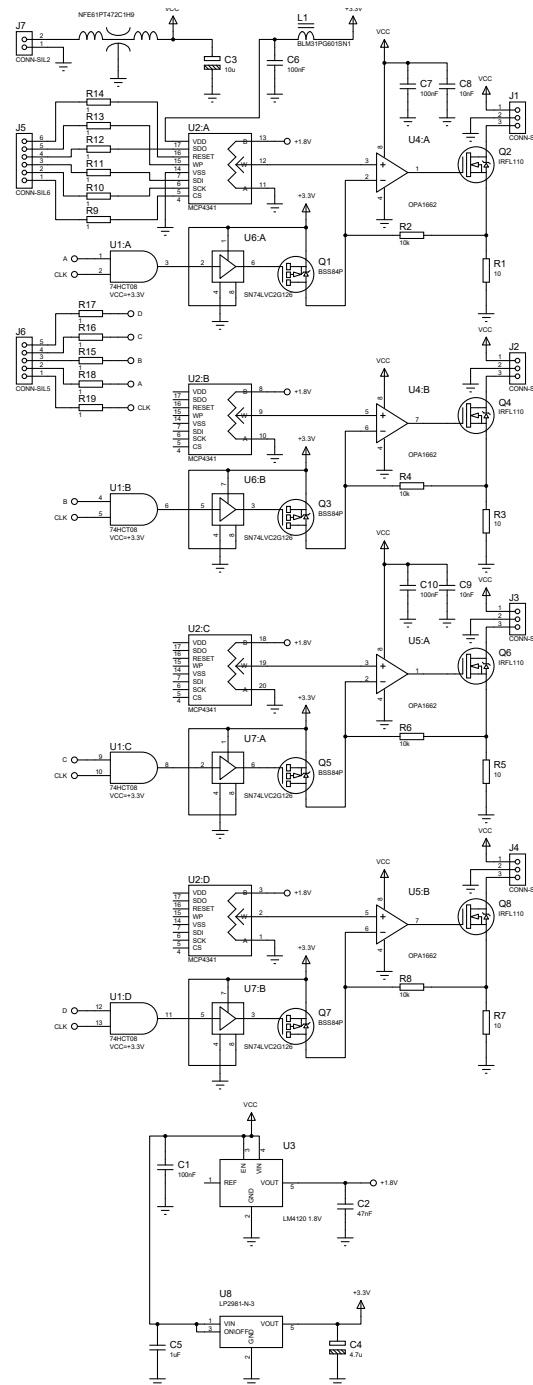
ZHANG, L.-G.; ZHANG, X.; NI, L.-J.; XUE, Z.-B.; GU, X.; HUANG, S.-X. Rapid identification of adulterated cow milk by non-linear pattern recognition methods based on near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 145, p. 342–348, 2014.

Apêndice A – Diagramas esquemáticos

Neste apêndice, são apresentados os diagramas esquemáticos completos de todas as placas projetadas.

A.1 Placa driver LEDs

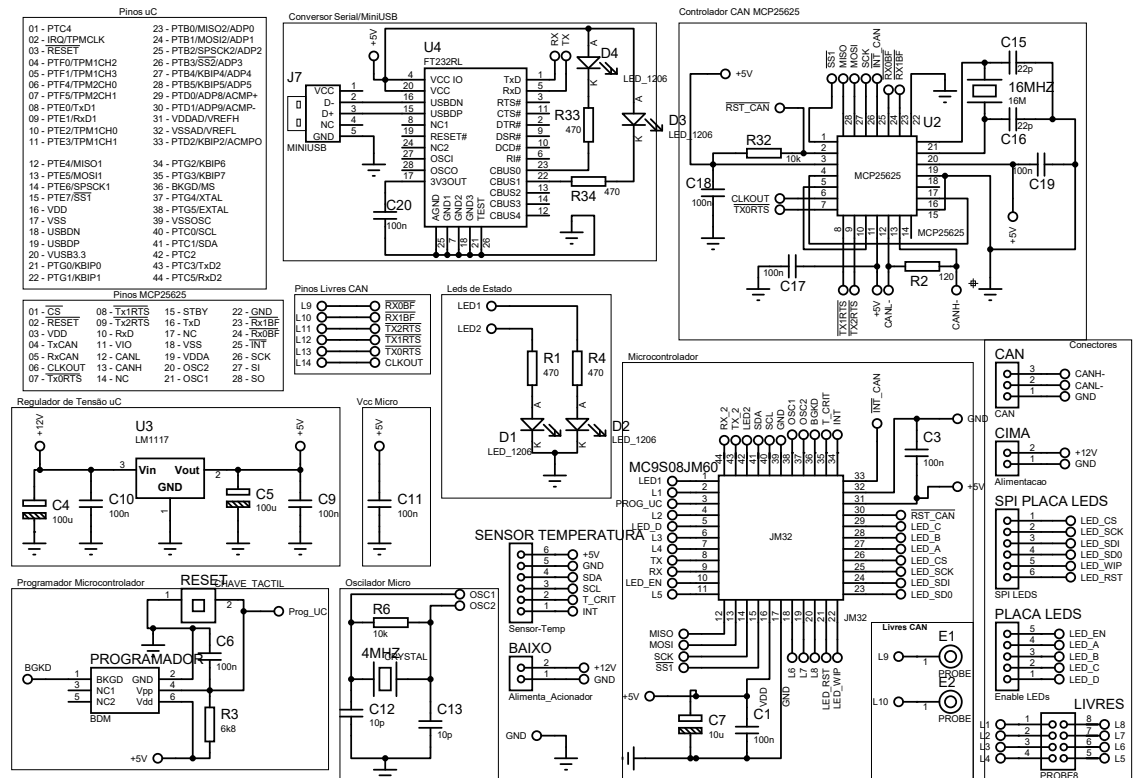
Figura A.1: Diagrama esquemático da placa de driver dos LEDs.



Fonte: Elaborado pelo autor.

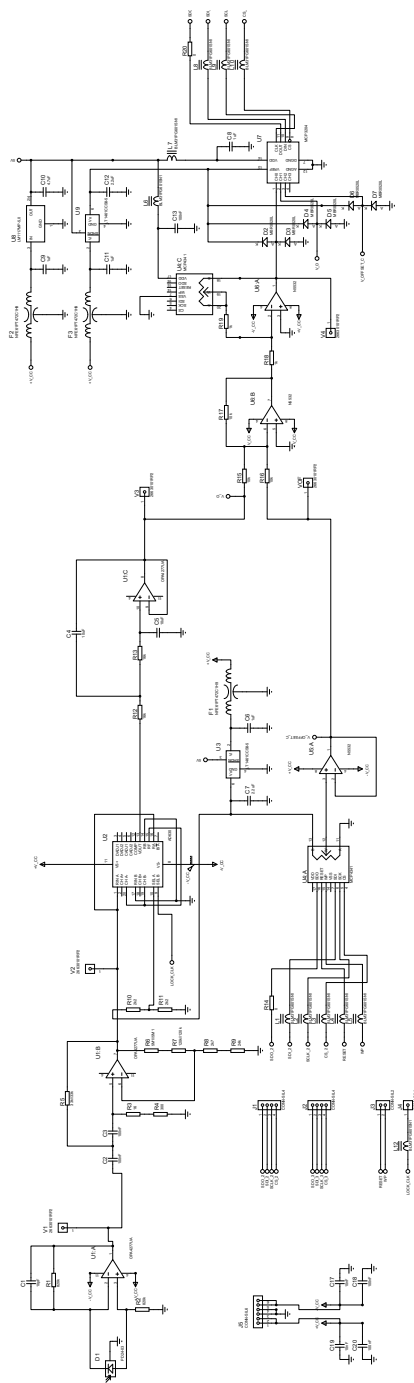
A.2 Placa de controle do driver

Figura A.2: Diagrama esquemático da placa de controle do driver dos LEDs.



Fonte: Elaborado pelo autor.

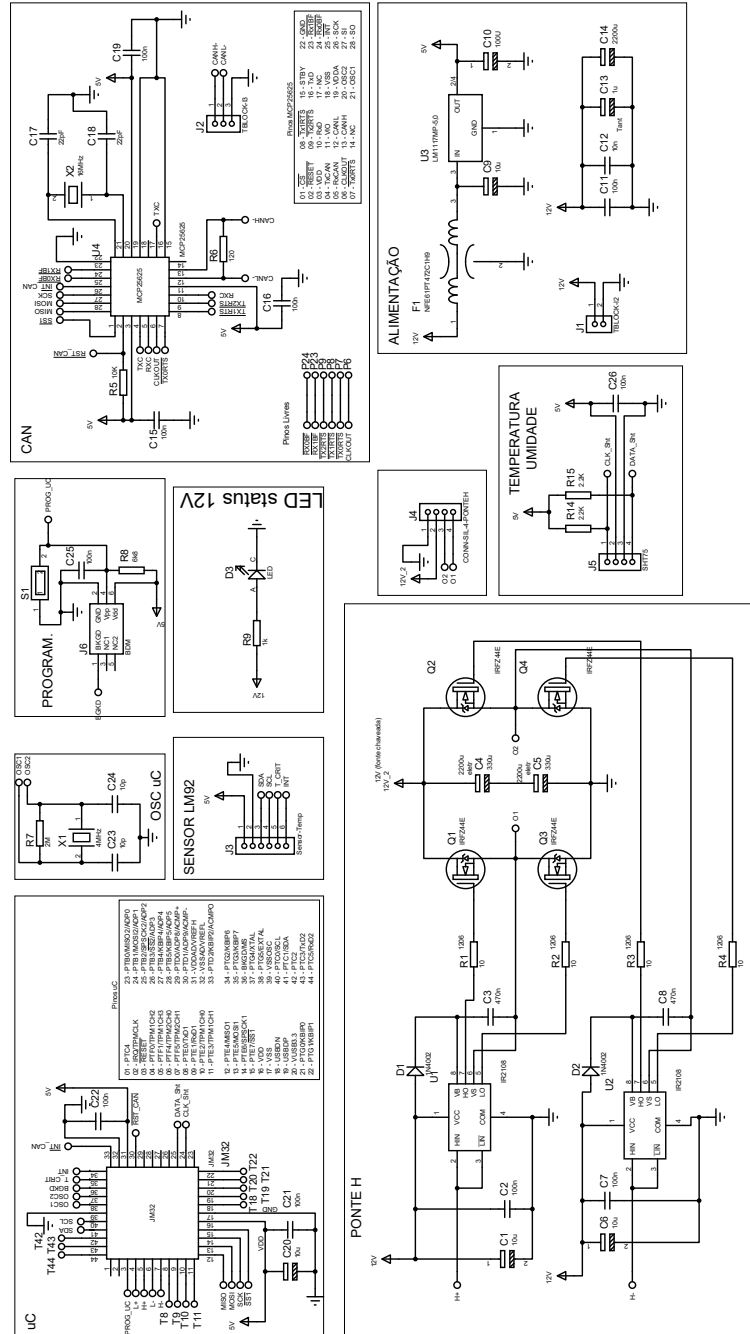
Figura A.3: Diagrama esquemático da placa do sensor infravermelho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A.4 Placa do sistema de controle de temperatura

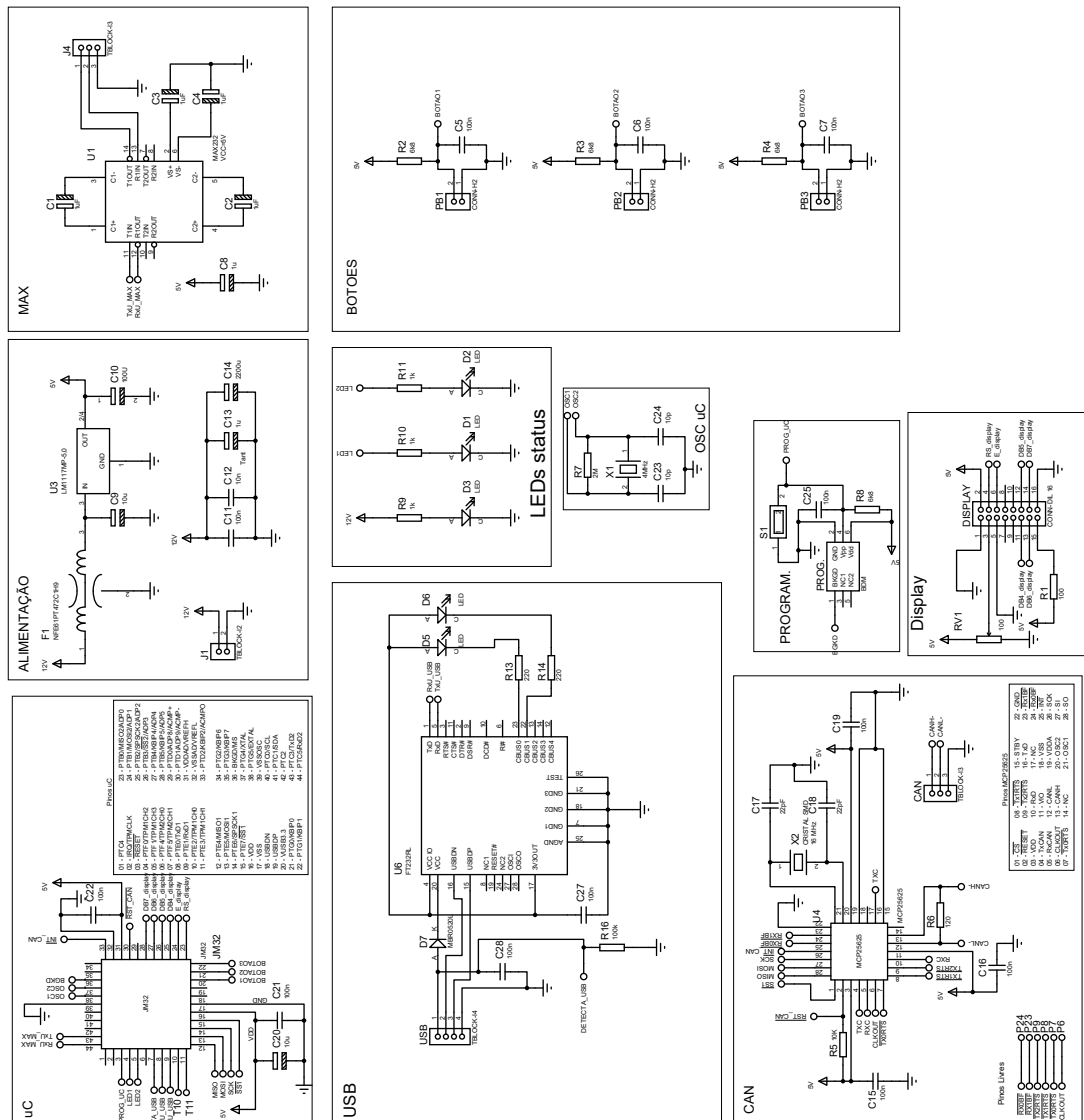
Figura A.4: Diagrama esquemático da placa do sistema de controle de temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A.5 Placa do sistema de interface

Figura A.5: Diagrama esquemático da placa do sistema de interface.



Fonte: Elaborado pelo autor.