



Universidade Federal da Bahia
Instituto de Computação / Escola Politécnica

Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica

**SISTEMA ÓTICO PARA MONITORAMENTO
EM TEMPO REAL DO TEOR DE ÁGUA
LIVRE PRESENTE EM DIESEL -
METODOLOGIA APLICÁVEL A TANQUES
DE ARMAZENAMENTO DE
SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DO
PETRÓLEO.**

Leandro do Rozário Teixeira

TESE DE DOUTORADO

Salvador
15 de dezembro de 2023

LEANDRO DO ROZÁRIO TEIXEIRA

**SISTEMA ÓTICO PARA MONITORAMENTO EM TEMPO REAL
DO TEOR DE ÁGUA LIVRE PRESENTE EM DIESEL -
METODOLOGIA APLICÁVEL A TANQUES DE
ARMAZENAMENTO DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DO
PETRÓLEO.**

Esta Tese de Doutorado foi apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Mecatrônica.

Orientador: Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe

Salvador

15 de dezembro de 2023

T266 Teixeira, Leandro do Rozário.

Sistema ótico para monitoramento em tempo real do teor de água livre presente em diesel: metodologia aplicável a tanques de armazenamento de subprodutos da indústria do petróleo / Leandro do Rozário Teixeira. – Salvador, 2023.

102 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica - Universidade Federal da Bahia – Instituto de Computação / Escola Politécnica, 2023.

1. Fotometria. 2. Fluorimetria. 3. Água Livre. 4. Diesel. I. Pepe, Iuri Muniz. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 522.62

CDU: 616-083:173.4

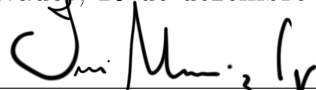
TERMO DE APROVAÇÃO

LEANDRO DO ROZÁRIO TEIXEIRA

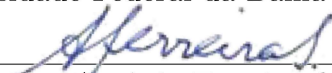
SISTEMA ÓTICO PARA MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DO TEOR DE ÁGUA LIVRE PRESENTE EM DIESEL - METODOLOGIA APLICÁVEL A TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.

Esta Tese de Doutorado foi julgada adequada à obtenção do título de Doutor em Mecatrônica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Mecatrônica da Universidade Federal da Bahia.

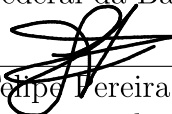
Salvador, 15 de dezembro de 2023



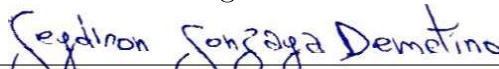
Prof. Dr. Iuri Muniz Pepe
Universidade Federal da Bahia - UFBA



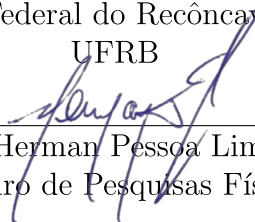
Prof. Dr. Antônio Ferreira da Silva
Universidade Federal da Bahia - UFBA



Prof. Dr. Felipe Ferreira Fleming
Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação
Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES



Prof. Dr. Geydison Gonzaga Demetino
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia -
UFRB



Prof. Dr. Herman Pessoa Lima Júnior
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Dedico a minha Mãe.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que ele tem feito na minha vida.

A minha mãe e meu irmão pela força, suporte e perseverança. Por continuarem sendo a motivação e causa de todas as minhas conquistas. Esse título é nosso.

A Juliane por ser meu porto seguro e o sorriso fora do meu rosto. Obrigado pela parceira que você foi/é por toda essa caminhada.

A meu orientador, o Prof. Dr. Iuri Pepe por todos os conhecimentos transmitidos, todas as oportunidades dadas e pelo seu humor ímpar que tornaram toda trajetória mais leve e divertida. Obrigado também pelas broncas que nortearam e acrescentaram muito na formação do profissional que me tornei. Muito obrigado por ser meu orientador durante toda minha carreira acadêmica e com muita alegria hoje tenho você como um grande amigo.

A Neto e sua família, em especial a minha tia Kida, por todo o carinho e cuidado que sempre tiveram por mim e minha família. Grande parte dessa conquista eu devo a vocês.

A Lorena, pela amizade fortalecida ao longo dos anos e pelo cuidado e preocupação que você sempre teve comigo. Foi uma honra e alegria dividir o caminho do doutoramento com você.

A Dion, pelas palavras motivacionais cirurgicamente declaradas. Você é um grande amigo no qual eu tenho bastante apreço.

A barreira, meus amigos de infância que sempre acreditaram em mim e me ajudaram a chegar até aqui. Neto, Árabe, João, Amaury, Eberth, Andressa, Gordo, Daniel, Carol, Ramon, Ricardo, Dai e Kaiser. Obrigado por relevarem as ausências.

A Gabi, que mesmo eu estando ausente por vários momentos sempre me recebeu com o maior sorriso que um dindo poderia querer. Sou muito grato a seus pais por me darem essa honra.

Ao Katet, família que fiz ao entrar na faculdade, Chico, Luiz, Erica, Pedro, Rasec, Laila e Profeta por sempre me apoiar e pela devida paciência comigo.

A Valmara, por sempre ter me ajudado na minha vida acadêmica, por ter me apresentado o laboratório e com esse pequeno gesto ter mudado meu rumo.

Ao LaPO, todos que contribuíram direta e indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho. Não seria possível essa realização sem o devido suporte e estrutura encontrada.

A banca, pela disponibilidade e sugestões.

A Capes, pelo apoio financeiro.

*De repente me assustei com o universo dentro de mim
Várias vozes eu calei no silêncio entendi
Que a sabedoria é a voz da infância lembrando
Que sentir é bem mais do que viver
Depender é o ato de quem crê em algo que outro não vê
Ser adulto é mais do que crescer
É entender que o tempo nos dá tempo pra voltar a ser
Uma criança*

—MAURO HENRIQUE (Música - Volta criança)

RESUMO

Os produtos e subprodutos originados a partir do petróleo, como o diesel, podem incorporar água durante o processo de produção, transporte e armazenamento assim como o biodiesel presente no diesel. A presença de água nestes produtos sempre foi um problema para a indústria, promovendo graves danos aos equipamentos onde serão usados e contribuindo para a corrosão nos tanques responsáveis pelo seu armazenamento. Este trabalho trata do desenvolvimento de uma metodologia de monitoramento e análise em tempo real que irá compor uma solução de engenharia capaz de identificar a presença de água livre em tanques de armazenamento fazendo o devido descarte de forma inteligente e autônoma. Para essa finalidade foi construída uma bancada de testes que simula o processo de armazenamento do diesel/biodiesel composta de: (i) tanque de armazenamento, (ii) tanque de descarte, (iii) tanque de limpeza, (iv) unidade ótica instrumentada operando na faixa do infravermelho próximo e ultravioleta, além de ler imagens, (v) dispositivos eletromecânicos para controle e acionamento dos modos de operação da planta desenvolvida e (vi) programa especialista para controle, aquisição e análise dos dados. A unidade ótica é capaz de analisar e classificar em tempo real o fluido presente em tanques de armazenamento por espectroscopia no infravermelho próximo e espectrofluorimetria UV assim como a utilização de técnicas de visão computacional para análise do fluido por meio de reconhecimento de imagem.

Palavras-chave: FOTOMETRIA, FLUORIMETRIA, ÁGUA LIVRE, DIESEL.

ABSTRACT

Products and byproducts derived from oil, such as diesel, can incorporate water during the production, transportation, and storage process, as well as the biodiesel present in diesel. The presence of water in these products has always been a problem for the industry, causing serious damage to the equipment where they will be used and contributing to corrosion in the tanks responsible for their storage. This work deals with the development of a real-time monitoring and analysis methodology that will compose an engineering solution capable of identifying the presence of free water in storage tanks, making the proper disposal in an intelligent and autonomous way. For this purpose, a test bench was built that simulates the storage process of diesel/biodiesel, composed of: (i) storage tank, (ii) disposal tank, (iii) cleaning tank, (iv) instrumented optical unit operating in the near infrared and ultraviolet range, in addition to acquiring images, (v) electromechanical devices for controlling and actuating the operating modes of the developed plant, and (vi) expert software for controlling, acquiring, and analyzing the acquired data. The optical unit is capable of analyzing and classifying in real time the fluid present in storage tanks by near-infrared spectroscopy and UV spectrophotometry, as well as the use of computer vision techniques for fluid analysis through image recognition.

Keywords: PHOTOMETRY, FLUORIMETRY, FREE WATER, DIESEL.

SUMÁRIO

Capítulo 1—Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo Geral	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
1.3 Hipótese de trabalho	3
1.4 Estrutura da Tese	3
Capítulo 2—Revisão Bibliográfica	5
2.1 PRESENÇA DE ÁGUA EM PRODUTOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	5
2.1.1 Uso de hidrogéis para a retenção da água livre/solubilizada.	8
2.2 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE SUBSTÂNCIAS	10
2.2.1 Espectrofotometria	10
2.2.2 Espectrofluorimetria	13
2.2.3 Instrumentos de medição ótica	14
2.2.3.1 Espectrofotômetro	14
2.2.3.2 Espectrofotômetro de infravermelho próximo	17
2.2.3.3 Espectrofluorímetro	18
2.3 VISÃO COMPUTACIONAL	19
2.3.1 Colorimetria	20
2.4 USO DA ESPECTROSCOPIA PARA ANÁLISE DE DIESEL	24
2.4.1 Uso de espectroscopia de infravermelho próximo e aprendizado de maquina para prever o teor de água em emulsões de biodiesel	24
2.4.2 Estudo da fluorescência em combustíveis derivados do petróleo	25
2.4.3 Desenvolvimento de dispositivos usando espectroscopia de fluorescência para análise de qualidade de óleos	26
Capítulo 3—Materiais e Métodos	29
3.1 PLANTA DE TESTES	29
3.2 UNIDADE ÓTICA	34
3.2.1 Estrutura mecânica	34
3.2.2 Fontes de radiação	38
3.2.2.1 Fonte de corrente	38
3.2.2.2 LEDs	40
3.2.3 Sensores	43

3.2.3.1	Fotodiodo	43
3.2.3.2	Câmara digital endoscópica	45
3.2.4	Sistema de aquisição de dados	46
3.2.4.1	Sistema embarcado	46
3.2.4.2	Amplificador de transimpedância	47
3.3	<i>SOFTWARE</i> DE AQUISIÇÃO	49
3.4	ENSAIOS DA PLANTA	51
3.4.1	Teste de conceito	51
3.4.2	Testes de validação	52
3.4.2.1	Teste 1 - Avaliação do comprimento de onda da fonte de radiação UV	52
3.4.2.2	Teste 2 - Avaliação da intensidade de corrente elétrica do LED UV	53
3.4.2.3	Teste 3 - Correlação entre as grandezas físicas aferidas pelo sistema.	55
3.4.3	Metodologia para aquisição e análise das imagens	55
Capítulo 4—Resultados e Discussão		59
4.1	Teste de conceito	59
4.2	Testes de validação	63
4.2.1	Teste de validação 1	63
4.2.2	Teste de validação 2	68
4.2.3	Teste de validação 3	70
Capítulo 5—Conclusões		75
5.1	TRABALHOS FUTUROS	76

LISTA DE FIGURAS

2.1	Diferentes formas de apresentação da água contida em diesel/biodiesel.	6
2.2	Desgaste provocado pela corrosão e ferrugem, devido a presença de água.	6
2.3	Água presente em misturas de biodiesel/diesel.	7
2.4	Aspecto de um tanque aéreo demonstrando as diferentes formas da água presente no armazenamento.	8
2.5	(a) Protótipo escala laboratório de tanque de armazenamento de combustível com água livre decantada. (b) Hidrogel intumescido após remoção parcial da água livre.	9
2.6	Representação gráfica dos possíveis fenômenos de interação da luz com a substância.	10
2.7	Representação do princípio básico da caracterização de amostras por espectrometria.	11
2.8	Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, onde a quantidade de luz I_o chega a amostra, I_t a luz que atravessa o meio e L o comprimento da amostra.	12
2.9	Representação gráfica do deslocamento de Stokes, em azul o espectro de absorção centrado em 440 nm e em vermelho o espectro de emissão em 543 nm.	13
2.10	Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe simples.	14
2.11	Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe duplo.	15
2.12	Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro multicanal.	16
2.13	Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro multicanal.	16
2.14	Representação de um espectrofluorímetro equipado com um CCD. Em detalhe, a visão interna do CCD com a luz decomposta em cada fotosensor.	19
2.15	Diagrama representativo das subáreas que compõem as aplicações em visão computacional.	20
2.16	Representação de cores no espaço RGB (esquerda) e HSV (direita).	21
2.17	Representação de cor no espaço CIEL*a*b*.	21
2.18	Representação geométrica do cálculo de ΔE entre as amostras A e B	22
2.19	Diferença de cor entre duas imagens capturadas de diferentes amostras.	23
2.20	Aplicação de espectroscopia de infravermelho próximo e modelos adquiridos a partir de redes neurais artificiais (RNA) para prever o tamanho médio das gotas e teor de água em emulsões de biodiesel.	25

2.21	(a) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras para os comprimentos de onda de 350 nm, 365 nm, 380 nm e 420 nm. (b) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras e diluídas em tolueno nas proporções de 1:10 e 1:100 excitadas em 365 nm.	26
2.22	(a) Diagrama de funcionamento do dispositivo de análise da qualidade de óleos vegetais usando fluorescência. (b) Foto do equipamento desenvolvido	27
3.1	Diagrama unifilar da planta evidenciando seus componentes e circuitos de operação.	30
3.2	(a) Foto da planta desenvolvida. (b) Tanque de armazenamento de diesel	31
3.3	Foto dos painéis de controle e sinótico	31
3.4	Diagrama unifilar do processo de calibração	32
3.5	Diagrama unifilar do processo de purga	33
3.6	Diagrama unifilar do processo de limpeza	33
3.7	Diagrama de blocos da unidade ótica evidenciando os seus componentes .	34
3.8	Diagrama demonstrativo da disposição dos componentes na estrutura mecânica da unidade ótica	35
3.9	Foto da unidade ótica (esquerda) e diagrama demonstrativo dos componentes construtivos da janela de visitação (direita)	36
3.10	Estrutura mecânica da unidade ótica	37
3.11	Diagrama elétrico da fonte de corrente desenvolvida.	38
3.12	Fonte de alimentação fabricado pela Fancy Module, modelo Dp30v5a, usada para controlar e monitorar a corrente de polarização do LED ultravioleta.	39
3.13	Foto das fontes de corrente em detalhes.	39
3.14	Representação gráfica de um LED de 5 mm e suas partes constituintes. .	40
3.15	Chip LED de 5 W utilizado como fonte de radiação ultravioleta e suas dimensões.	41
3.16	Desenho em CAD mostrando os constituintes internos do porta LED utilizado.	42
3.17	Estrutura de acomodação do LED UV impresso em 3D.	43
3.18	Simbologia técnica e diagrama de funcionamento de um fotodiodo.	44
3.19	Gráfico de sensibilidade em função do comprimento de onda de fotodiodos de silício e InGaAs a uma temperatura de 20 °C.	44
3.20	Foto da câmera digital do tipo endoscópio usado na unidade ótica.	45
3.21	Foto da unidade ótica instrumentada com os LEDs e sensores.	46
3.22	Sistema de aquisição de dados (a) e detalhe da montagem interna (b). . .	47
3.23	Diagrama de um amplificador de transimpedância (esquerda) e curva característica da tensão em função da corrente do fotodiodo (direita). . . .	48
3.24	Circuito condicionador de sinal composto 4 canais de amplificadores de transimpedância (esquerda) e detalhes da montagem interna (direita). . .	49
3.25	Interface gráfica do programa supervisorio, com a aba de gráficos selecionada.	50
3.26	Interface gráfica do programa supervisorio, com a aba de de monitoramento selecionada.	50

3.27	Interface gráfica do programa supervisor, com a aba de acionamento selecionada.	51
3.28	Amostras de diesel, MIX90, MIX80 e MIX70 utilizadas nos testes de validação 2 e 3.	54
3.29	Diagrama de aquisição e tratamento de imagens.	56
3.30	Imagem original (640x480 <i>pixels</i>), a imagem cropada na região central (480x100 <i>pixels</i>) e 3 regiões de interesse - ROI (160x100 <i>pixels</i> cada). . .	57
4.1	Gráfico da transmitância no infravermelho próximo e da luminosidade em função do tempo (em unidades arbitrárias)	60
4.2	Gráfico da luminosidade em função do tempo, em unidades arbitrárias, evidenciando as imagens das amostras capturadas.	61
4.3	Espectros do LED UV (a), unidade ótica vazia (b), unidade ótica preenchida com água (c) e com diesel (d).	62
4.4	Gráficos de intensidade da luz de fluorescência nos dois diferentes comprimentos de onda da radiação UV.	63
4.5	Imagem das misturas e representação visual da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel no comprimento de onda λ_1	64
4.6	Imagem das misturas e representação visual da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel no comprimento de onda λ_2	65
4.7	Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura da imagem original (esquerda) e imagem cropada (direita) para as diferentes comprimentos de onda λ_1 e λ_2	66
4.8	Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura nas 3 sub regiões de interesse (ROI 1 à esquerda, ROI 2 ao meio e ROI 3 à direita) para as diferentes comprimentos de onda λ_1 e λ_2	66
4.9	Imagens adquiridas das amostras de ar, água e diesel nos três comprimentos de ondas testados.	67
4.10	Imagens adquiridas das amostras para as 6 intensidades de corrente diferentes.	68
4.11	Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura para as diferentes intensidades de corrente de polarização do LED UV.	69
4.12	Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura para as diferentes intensidade de corrente de polarização do LED UV.	69
4.13	Gráficos de intensidade de luz transmitida no infravermelho (esquerda) e luz de fluorescência (direita) normalizadas nas diferentes amostras de diesel.	71
4.14	Gráfico da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura nas diferentes subregiões analisadas.	72
4.15	Fotos das amostras e representação visual da diferença de cor (ΔE_{00}) entre as amostras em relação ao diesel.	72
4.16	Matriz de correlação Pearson entre as grandezas medidas	73

LISTA DE TABELAS

2.1	Relação entre transmitância e absorbância.	12
2.2	Classificação dos equipamentos de espectrometria NIR com base na tecnologia de seleção de comprimento de onda.	17
2.3	Diferença de cor entre duas imagens capturadas de diferentes amostras.	24
3.1	Titulação das amostras de diesel/água no Teste 1.	53
3.2	Titulação das amostras de diesel/água dos teste de validação 2 e 3.	54
4.1	Coefficientes de correlação Pearson das medidas realizadas.	74
4.2	Coefficientes de correlação Spearman das medidas realizadas.	74

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Os tanques que transportam e armazenam o diesel estão expostos a graves problemas internos. Problemas esses que estão diretamente ligados a presença de água no combustível diesel e/ou biodiesel. A origem da água dentro dos tanques pode ocorrer de várias formas: devido ao ar que entra através do bocal de respiração dos caminhões tanques, da condensação nas paredes dos tanques ou mesmo devido a água de chuva (FREGOLENTE; MACIEL; OLIVEIRA, 2015; FREGOLENTE et al., 2017; ASTM, 2003; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2013; SØRENSEN et al., 2011). Quando o diesel está em etapa de transporte ou até mesmo de armazenamento a água encontrada nele promove corrosão nos tanques e o crescimento de microrganismos que se alimentam do próprio diesel (FREGOLENTE et al., 2017; HE et al., 2007; ASTM, 2003; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2013; BÜCKER et al., 2011; SØRENSEN et al., 2011). Além de utilizarem o diesel como alimento, esses microrganismos produzem ácidos que atacam as paredes dos tanques, causando a formação de uma substância conhecida como "borra do diesel", também chamada de "sedimento biológico".

A água presente nos tanques de armazenamento pode ser classificada em três situações: água solúvel, água emulsificada e água livre/ou água de lastro (FREGOLENTE et al., 2017).

Para solucionar esses problemas a indústria adota protocolos de construção, limpeza e operação desses tanques de forma a garantir a qualidade do combustível. A drenagem da água livre presente nesses tanques é feita regularmente e ocorre de forma manual a partir da avaliação visual das condições internas do tanque. A frequência de descarte depende das condições operacionais e climáticas. Trabalhos como o de Fregolente et al. (2017), pesquisam o uso de hidrogéis poliméricos adsorventes para a retenção da água livre/solubilizada presente em tanques de armazenamento de diesel/biodiesel.

Técnicas de espectrofotometria/espectrofluorimetria ótica são técnicas de análise não destrutiva, relativamente baratas, amplamente utilizadas para observar características óticas relacionadas a parâmetros físico-químicos de subprodutos da indústria do petróleo (TEIXEIRA, 2018). Dispositivos que utilizam essas técnicas tem como objetivo avaliar a qualidade e caracterizar produtos como diesel/biodiesel. De acordo com o trabalho de Chimenez (2011), o monitoramento de parâmetros óticos na reação de transesterificação do biodiesel, utilizando fluorescência, revelou resultados similares aos obtidos com a técnica de cromatografia líquida de alta performance, indicando a eficiência do método proposto.

Técnicas de visão computacional são extensivamente utilizadas para diagnósticos, avaliação e controle de qualidade nas mais diversas áreas do conhecimento. Nos últimos anos, trabalhos desenvolvidos nessa área tem se mostrado uma das alternativas aos métodos clássicos para análise e controle de qualidade de produtos e subprodutos relacionados à indústria do petróleo (BARELLI, 2019; FERREIRA; SPRICIGO, 2017).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver uma metodologia de monitoramento e análise em tempo real baseada em fotometria e espectrofotometria em função do tempo no infravermelho próximo, espectrofluorimetria UV-VIS e técnicas de visão computacional que irão compor uma solução de engenharia capaz de identificar a presença de água livre em tanques de armazenamento de subprodutos da indústria do petróleo, facilitando o devido descarte de forma inteligente e autônoma.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver uma solução de instrumentação ótica, composta de fontes de radiação, fotodiodos e uma câmera endoscópica como detectores de radiação e uma unidade ótica feita em aço inoxidável com janelas de sensoriamento feitas de sílica fundida.
- Estabelecer uma correlação entre os parâmetros físico-químicos do diesel com as características colorimétricas extraídas a partir de técnicas de visão computacional e fluorimetria.
- Desenvolver uma planta de testes para validação da solução de instrumentação e metodologia de análise, que seja portátil e capaz de simular processos de armazenamento, purga, calibração e limpeza do sistema.

1.3 HIPÓTESE DE TRABALHO

A hipótese assumida neste trabalho é que é possível monitorar água em diesel através de metodologias de ótica aplicada: (a) pela medida da transmissão de luz de longo comprimento de onda, (b) pela detecção da luz de fluorescência excitada a partir de luz de curto comprimento de onda. Como hipótese complementar assume-se que é possível obter e processar imagens, com resolução igual ou superior 640 x 480 *pixels*, tratadas por método de análise colorimétrica, baseado em visão computacional.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho é composto de cinco capítulos, sendo o primeiro a presente introdução, onde é possível ter uma visão geral do problema a ser abordado e dos objetivos do trabalho.

No segundo capítulo está a revisão bibliográfica. Nele foram abordados os pontos mais importantes para entendimento do estudo desenvolvido. O capítulo se inicia explicando as causas e as ações regulatórias sobre a presença de água em tanques de armazenamento de diesel/biodiesel. Em seguida, são apresentadas as técnicas de espectrofotometria e espectrofluorimetria, assim como técnicas de análise colorimétrica que serão utilizadas como lastro metodológico no desenvolvimento deste trabalho e, por fim, uma pequena discussão sobre os trabalhos correlatos ao tema proposto.

O terceiro capítulo trata dos materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho e das metodologias aplicadas para testar as hipóteses de trabalho.

No quarto capítulo são apresentados os resultados dos testes realizados e sua discussão.

No quinto e último capítulo são apresentadas as conclusões dos experimentos realizados e perspectivas de trabalhos futuros.

Neste capítulo será apresentada a revisão bibliográfica. Nele foram abordados os pontos mais importantes para entendimento do tema proposto e uma pequena discussão sobre técnicas de espectrofotometria e visão computacional.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRESENÇA DE ÁGUA EM PRODUTOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O óleo diesel é um combustível fóssil, derivado diretamente do petróleo, constituído principalmente por hidrocarbonetos. Utilizado para o abastecimento de veículos, ele apresenta a característica de absorver água da atmosfera e dependendo das condições de temperatura, a água pode ser decantada do diesel (FREGOLENTE et al., 2017).

A presença de água no diesel, ou mesmo no biodiesel de origem vegetal ou animal, pode ser classificada em três formas básicas: água solúvel, água emulsificada e água livre. A água solúvel ocorre quando a porção de água está dissolvida no combustível, geralmente não apresentando diferença visual para o combustível puro. A presença de água solubilizada é permitida pelas agências regulamentadoras quando presentes em pequenas concentrações. A água emulsificada é uma mistura de água e diesel em que as gotas de água estão dispersas no diesel, muitas vezes tornando a mistura turva. As gotas de água são tão pequenas que não sedimentam, mas permanecem suspensas no diesel. A água emulsificada pode ser formada em qualquer processo da linha de produção do diesel, da produção, passando pelo transporte até chegar ao armazenamento. A água livre ocorre devido à diferença de densidade entre o combustível e a água, produzindo uma mistura de fases distintas e perfeitamente destacadas (FREGOLENTE et al., 2017; ASTM, 2003; FAZAL; HASEEB; MASJUKI, 2013; SØRENSEN et al., 2011; AEA, 2019).

A Figura 2.1 apresenta amostras de diesel onde há a presença de água nas três situações citadas.



Figura 2.1 Diferentes formas de apresentação da água contida em diesel/biodiesel.
Fonte: (AEA, 2019)

Segundo a cartilha de boas práticas para armazenamento e condicionamento de diesel feita pela Associação Brasileira de Engenharia Automotiva (AEA, 2019), o diesel comercial é especificado para ter uma quantidade muito baixa de água (máximo de 200 partes por milhão). O biodiesel, no entanto, é altamente higroscópico, o que significa que absorve água naturalmente.

Ainda de acordo com a AEA (2019), a presença de água no biodiesel pode causar sérios problemas, como o crescimento de microrganismos, a hidrólise do combustível, a corrosão dos componentes metálicos do sistema de injeção de combustível, a formação de partículas que podem entupir o sistema de alimentação de combustível e a perda de lubrificidade do combustível. A Figura 2.2 mostra o desgaste provocado pela corrosão e ferrugem devido a presença de água no combustível.



Figura 2.2 Desgaste provocado pela corrosão e ferrugem, devido a presença de água.
Fonte: (AEA, 2019)

O biodiesel é mais higroscópico que o diesel de petróleo devido à sua estrutura molecular insaturada, à presença de ésteres alquílicos e à presença de grupos de ésteres carboxilatos. Isso significa que o diesel absorve mais água de acordo com a quantidade de biodiesel utilizada na mistura. Como resultado, a quantidade de água presente no combustível tende a aumentar com a mistura de biodiesel, conforme mostrado na Figura 2.3. Além disso, a água e o biodiesel formam emulsões mais estáveis com pequenas gotículas de água (NASCIMENTO; NOHARA, 2022).

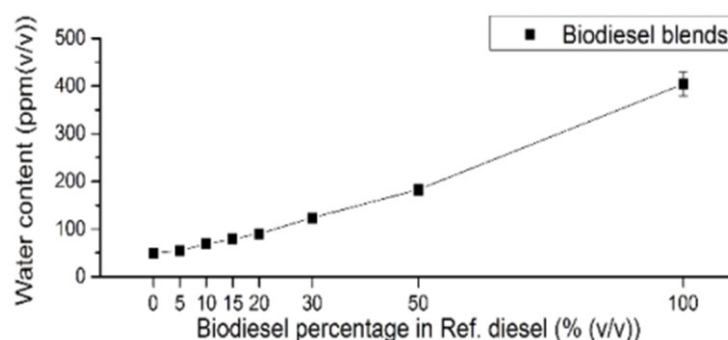


Figura 2.3 Água presente em misturas de biodiesel/diesel.
Fonte: (NASCIMENTO; NOHARA, 2022)

No Brasil a Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº16, publicada em 2018 (CNPE, 2018), determinou que fosse adicionado 11% de biodiesel ao diesel de petróleo e que esse valor fosse incrementado em 1% ao ano até atingir o limite de 15% no ano de 2023. Não existe, por parte dos fabricantes de componentes automotivos, distribuidores de combustíveis e da ANP, uma recomendação quanto à validade do diesel comercial. As condições de armazenamento têm grande influência na estabilidade do combustível e por essa razão é difícil indicar um prazo seguro. Considerando a adoção das Boas Práticas, a avaliação empírica mostra que não são observados problemas em um intervalo de tempo de 30 dias, que pode ser estendido em função das condições consideradas adequadas ao armazenamento. Esse é o menor período recomendado segundo a cartilha de boas práticas (AEA, 2019).

Tanques de armazenamento de diesel devem ser fabricados com materiais compatíveis e mantidos em condições adequadas para evitar a entrada de água e impurezas. Recomenda-se a utilização de sensores de presença de água, locais cobertos e ventilados, drenagem regular e limpeza periódica do tanque. É importante que o tanque seja utilizado exclusivamente para diesel comercial e que o combustível seja manipulado com cuidado, evitando a contaminação (FREGOLENTE et al., 2017).

Para mitigar o problema de água de lastro presente em tanques de armazenamento, a indústria adota protocolos de construção, limpeza e operação de tanques de combustível, a fim de garantir a qualidade do produto armazenado. A drenagem da água livre presente nesses tanques é realizada de forma regular e manual, com base na avaliação visual das condições internas do tanque. A frequência de descarte da água livre depende das condições operacionais e climáticas.

A Figura 2.4 mostra um exemplo de um tanque aéreo com a água presente em suas formas possíveis (água solubilizada, água emulsificada e água livre) juntamente com sedimentação de natureza orgânica e inorgânica (borra).

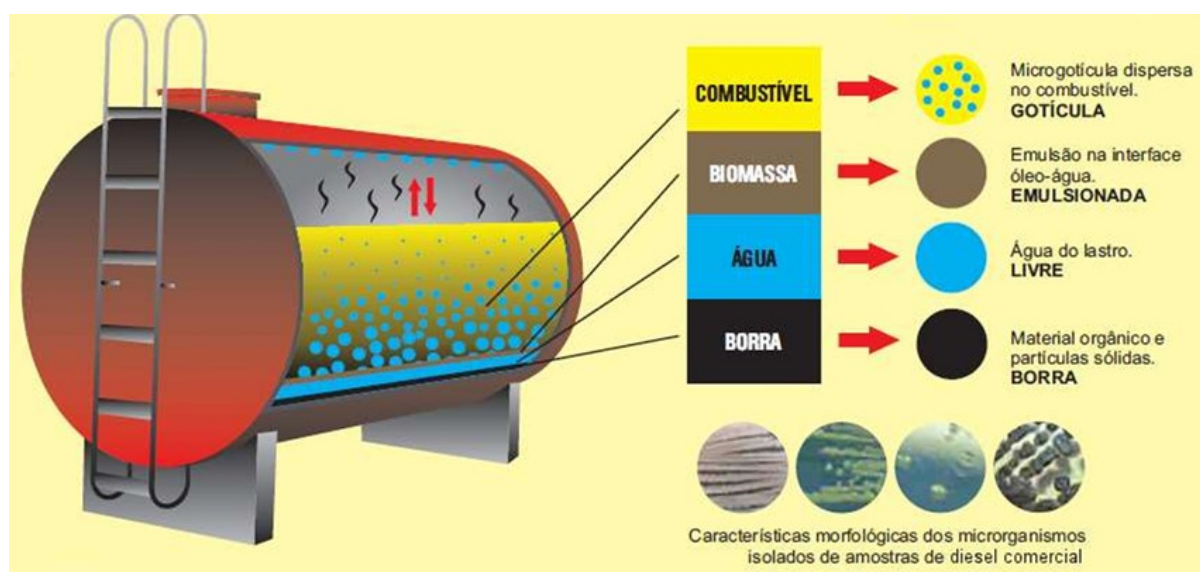


Figura 2.4 Aspecto de um tanque aéreo demonstrando as diferentes formas da água presente no armazenamento.

Fonte: (AEA, 2019)

2.1.1 Uso de hidrogéis para a retenção da água livre/solubilizada.

Segundo os trabalhos de Fregolente (2015 e 2017), uma solução para o problema da água presente em tanque de armazenamento de diesel/biodiesel seria a utilização de hidrogéis poliméricos adsorventes para a retenção da água.

Nestes estudos, hidrogéis hidrofílicos foram usados para remover a água presente em amostras de biodiesel e diesel. Os resultados mostraram que os hidrogéis foram capazes de diminuir o teor de água livre e também o teor de água solúvel presente nas amostras. A maior diminuição do teor total de água em amostras de biodiesel foi de 53,3% e para as amostras de diesel a redução do teor de água foi de 32,0%, a partir de amostras que continham 2160 ppm e 240 ppm de água, respectivamente. A maior diminuição do teor

total de água (água livre e solúvel) para amostras de diesel foi de 80,4%, a partir de uma amostra de diesel que inicialmente continha 348 ppm de teor total de água.

A Figura 2.5 mostra a ação do hidrogel em um ensaio de remoção de água livre em um protótipo de tanque feito em escala laboratorial.

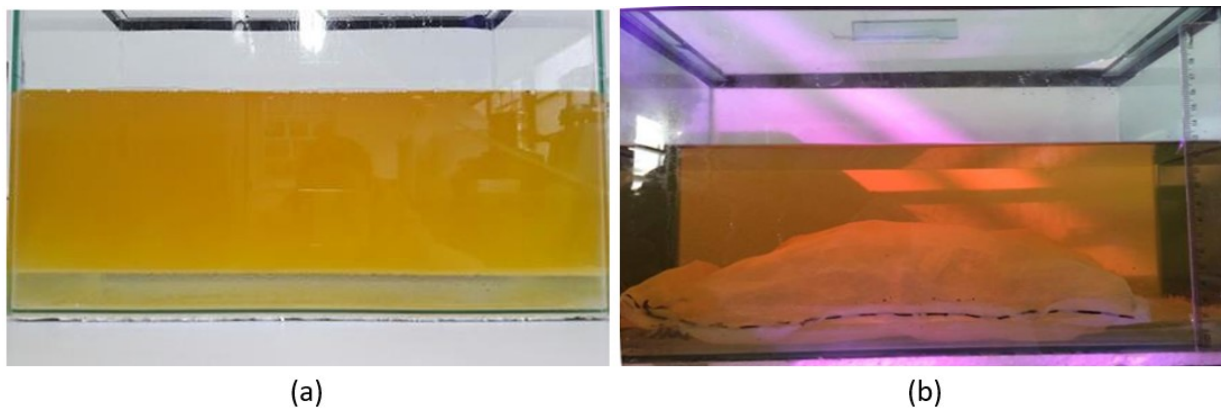


Figura 2.5 (a) Protótipo escala laboratório de tanque de armazenamento de combustível com água livre decantada. (b) Hidrogel intumescido após remoção parcial da água livre.

Fonte: (FREGOLENTE, 2017)

2.2 CARACTERIZAÇÃO ÓTICA DE SUBSTÂNCIAS

Segundo Teixeira (2018), quando a luz interage com a matéria (I_o), ela pode sofrer vários fenômenos ópticos. A luz pode ser transmitida (I_t) através do meio, refletida (I_r) pelo meio, ou absorvida (I_a) pela matéria. Outros fenômenos, como fluorescência (I_f) e espalhamento (I_{scat}), também podem ocorrer. Esses fenômenos são representados na Figura 2.6.

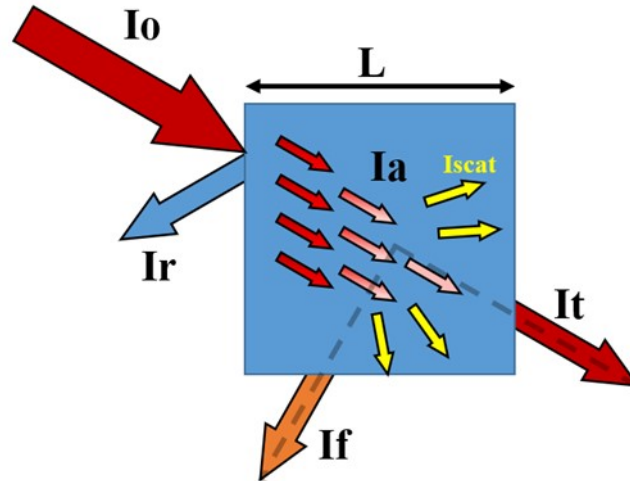


Figura 2.6 Representação gráfica dos possíveis fenômenos de interação da luz com a substância.
Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

A luz incidente será a contribuição desses diferentes fenômenos somados, como pode ser visto na Equação 2.1:

$$I_o = I_t + I_r + I_a + I_f + I_{scat} \quad (2.1)$$

O comportamento da matéria em relação à radiação eletromagnética depende do comprimento de onda (λ) da radiação. Para um dado meio, parte do espectro eletromagnético (UV, visível e IR) pode ser absorvido, enquanto outra parte pode passar pelo meio sem interagir.

2.2.1 Espectrofotometria

A análise ótica é um método analítico que se baseia na propriedade das substâncias de absorver radiação nos comprimentos de onda visível, ultravioleta ou infravermelho. Quando a radiação emitida por uma fonte passa pela amostra que se quer analisar, sua intensidade diminui devido às características intrínsecas do material estudado. O diagrama ilustrado na Figura 2.7 apresenta o princípio básico para a caracterização de amostras a partir da análise ótica.

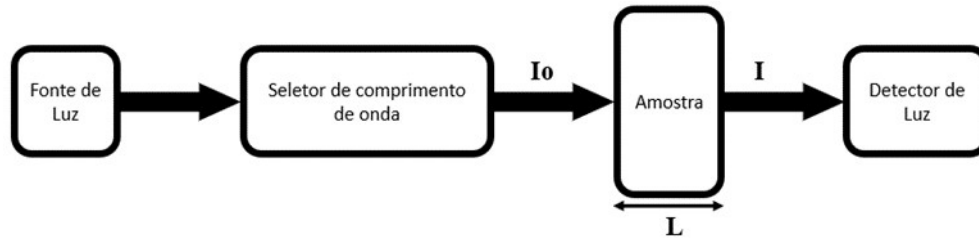


Figura 2.7 Representação do princípio básico da caracterização de amostras por espectrometria.

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

Pode-se definir como Transmitância, T , a fração da quantidade de radiação inicial que passa pela amostra sem que aja absorção, de acordo com a Equação 2.2:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.2)$$

onde T pode variar entre 0 e 1. De acordo com a Equação 2.3, é definido como transmitância percentual, $\%T$, a quantidade determinada por:

$$\%T = 100 \times T \quad (2.3)$$

A absorbância, também chamada de absorvância, é a grandeza física que mede a capacidade intrínseca aos materiais de absorver radiação em um determinado comprimento de onda do espectro eletromagnético. Pode-se calcular a absorbância a partir da transmitância de uma amostra, de acordo com a Equação 2.4:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2.4)$$

Se nenhuma luz for absorvida pela amostra, significa que $I_0 = I$, logo $A = 0$.

A Tabela 2.1 ilustra a relação de alguns valores de transmitância $\frac{I_0}{I}$, transmitância percentual $\%T$ e absorbância A .

Tabela 2.1 Relação entre transmitância e absorbância.

I/I_o	% T	A
1	100	0
0,1	10	1
0,01	1	2

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

A lei de Beer-Lambert caracteriza o modo como a luz é absorvida por moléculas. É comum dissolver o analito em um solvente que seja transparente ao comprimento de onda selecionado, para que possa ser medido o quanto de luz é capaz de atravessar uma dada amostra (FILARDI, 2016; PONTE, 2017), de acordo com a Equação 2.5:

$$A = \frac{4\pi k}{\lambda} \times c \times L = -\log \frac{I}{I_o} \quad (2.5)$$

sendo k o coeficiente de extinção, próprio de cada substância, λ o comprimento de onda do feixe de luz, L o caminho óptico ou distância percorrida pela radiação através da solução e c a concentração molar da substância absorvente no meio. A Figura 2.8 ilustra a representação gráfica da Lei de Beer-Lambert.

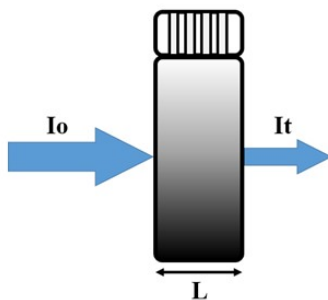


Figura 2.8 Representação gráfica da Lei de Beer-Lambert, onde a quantidade de luz I_o chega a amostra, I_t a luz que atravessa o meio e L o comprimento da amostra.

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

Substituindo a grandeza $\frac{4\pi k}{\lambda}$ por α (que recebe o nome de absortividade, sendo a característica da substância que indica a quantidade de luz absorvida num determinado comprimento de onda.), pode-se chegar a Equação 2.6:

$$I = I_o \times 10^{(-\alpha.c.L)} \quad (2.6)$$

e determinar a intensidade de luz transmitida numa amostra de espessura L , em função das características físico-químicas da substância analisada.

2.2.2 Espectrofluorimetria

Luminescência é a emissão de luz por uma substância quando ela é exposta a um estímulo, como luz, reação química ou radiação ionizante. Esse fenômeno envolve a absorção de energia e sua subsequente reemissão na forma de radiação, que pode ser visível ou não.

A luminescência pode ser classificada em três tipos principais: fluorescência, fosforescência e eletroluminescência. Essa classificação depende do mecanismo físico de excitação, da natureza do estado excitado e de seu tempo de vida.

Em sistemas orgânicos, a luminescência geralmente ocorre pela transição entre os estados vibracionais das moléculas. A luz de emissão, neste caso, sofre um deslocamento de Stokes (*Stokes Shift*), ou seja, a energia de emissão é menor que a energia de excitação da molécula. Como consequência, a luz emitida tem um comprimento de onda maior que o da luz de excitação, conforme ilustrado na Figura 2.9.

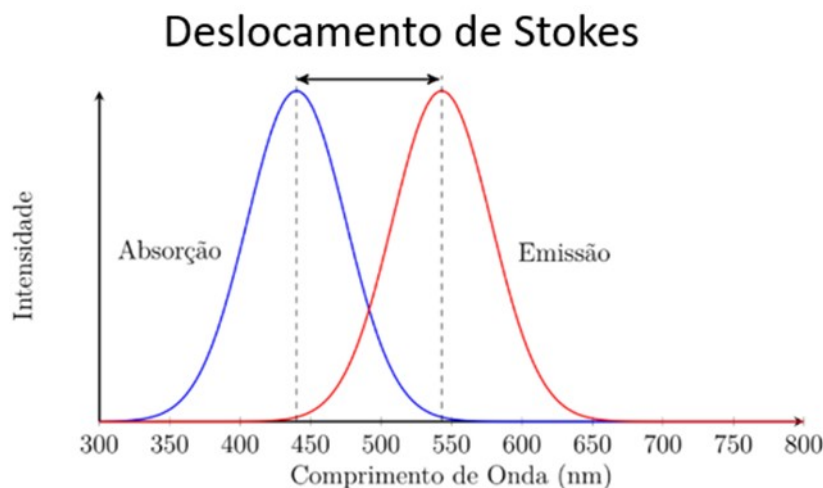


Figura 2.9 Representação gráfica do deslocamento de Stokes, em azul o espectro de absorção centrado em 440 nm e em vermelho o espectro de emissão em 543 nm.

Fonte: (FILARDI, 2016)

2.2.3 Instrumentos de medição ótica

Espectrômetro é o termo usado para denominar os instrumentos capazes de medir os fenômenos óticos que atuam sobre uma substância que se queira analisar. Eles podem operar em uma ampla faixa do espectro eletromagnético ou em comprimentos de onda específicos. Quando esses equipamentos medem as intensidades de radiação absorvida, transmitida, ou ambos, recebem o nome de espectrofotômetro ou simplesmente fotômetro (MARTINHO, 1994; FILARDI, 2016; TEIXEIRA, 2018).

Apesar dos diferentes tipos e modelos encontrados no mercado os espectrofotômetros e os espectrômetros apresentam uma estrutura básica semelhante. É comum a todos os seguintes elementos; (i) uma fonte de radiação, seja varrendo uma faixa do espectro eletromagnético ou apenas um comprimento de onda específico, (ii) um compartimento porta-amostra, (iii) um sistema de detecção da radiação de interesse, com sensor, etapa de condicionamento de sinal, (iv) uma etapa de aquisição de dados e (v) um instrumento de medição, onde pode ser feita a visualização da medida.

2.2.3.1 Espectrofotômetro Os espectrofotômetros são instrumentos capazes de medir a intensidade de radiação transmitida, absorvida, e/ou refletida I_t , I_a e I_r por uma amostra quando esta é submetida a uma luz de excitação I_o . Fazendo uso desse equipamento, é possível determinar a concentração de uma substância química, em solução, a partir da luz absorvida. Os espectrofotômetros podem ser de três tipos: feixe simples, duplo feixe e multicanal. A Figura 2.10 ilustra um espectrofotômetro de feixe simples.

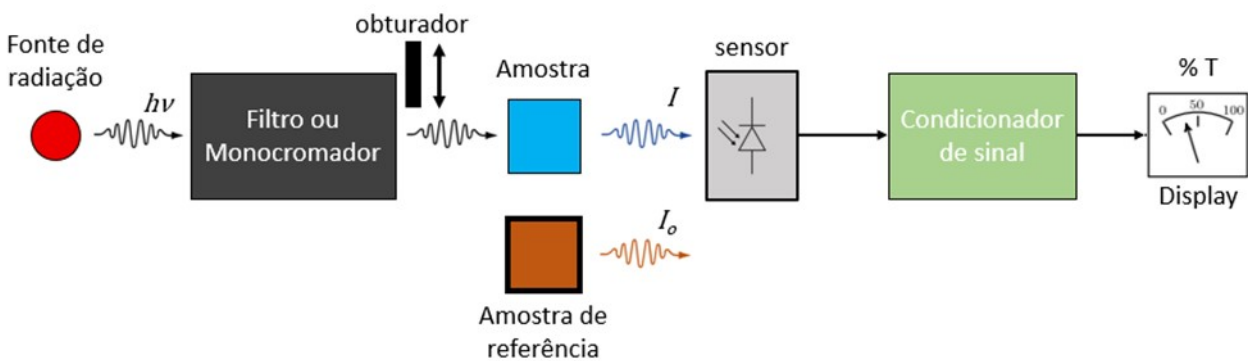


Figura 2.10 Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe simples.

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

É comum, em equipamentos que fazem espectrometria, com a finalidade de evitar erros de medição, serem usadas fontes de tensão estabilizada como fonte de alimentação. Qualquer flutuação no valor da tensão de alimentação resulta na mudança da intensidade

da luz durante a análise da amostra. A fonte de luz pode ser pulsada (eletronicamente ou mecanicamente) a fim de diferenciar a luz emitida pela fonte de radiação da luz proveniente do ambiente.

O monocromador é responsável por separar a luz em seus diferentes comprimentos de onda, isolando um comprimento de onda específico para análise da amostra em questão. O detector é o elemento que produz uma corrente elétrica proporcional à intensidade da radiação no comprimento de onda emitido pela fonte, para isso se faz uso de fotomultiplicadoras, fototransistores, fotodiodos entre outros sensores óticos.

O espectrofotômetro de duplo feixe é um instrumento onde a luz emitida pela fonte se divide em dois feixes: o feixe da amostra, que incide sobre a amostra a ser analisada, e o feixe de referência, que incide sobre uma amostra de referência. Nesta configuração, o sinal analisado representa a razão entre as intensidades de luz do feixe da amostra e do feixe de referência. Desta maneira, qualquer variação na intensidade de luz da fonte não será percebida, uma vez que ambos os feixes sofrem as mesmas flutuações, que são canceladas no cálculo da transmitância. Assim, o equipamento é capaz de realizar a medida da transmitância em função dos diferentes valores de referências e ainda ter uma fonte de luz única. A Figura 2.11 apresenta o funcionamento de um espectrômetro de feixe duplo.

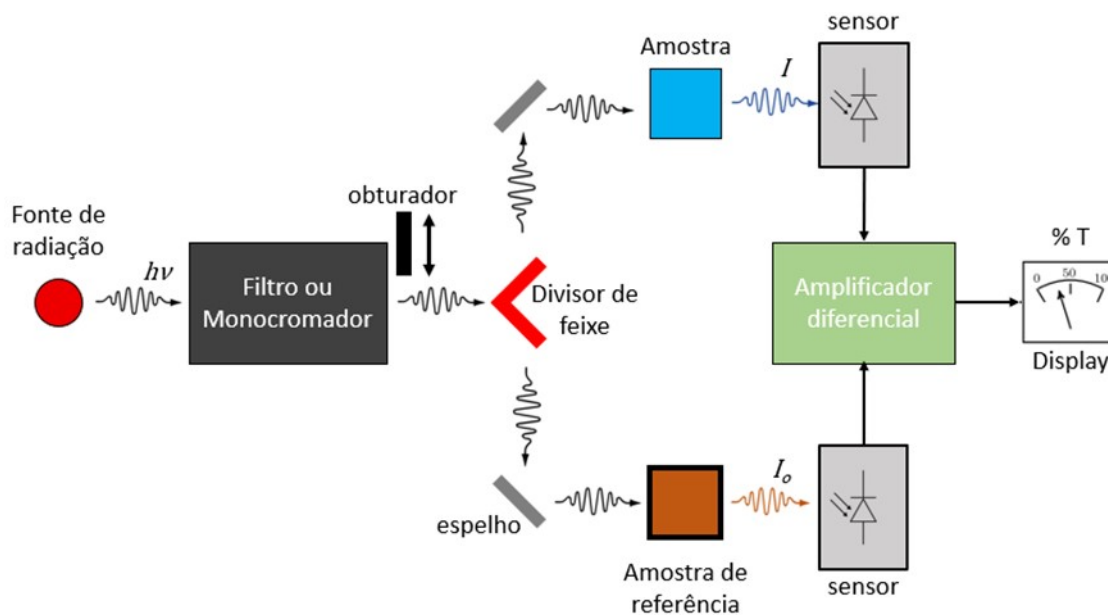


Figura 2.11 Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro de feixe duplo.

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

Os espectrofotômetros multicanais são relativamente recentes, aparecendo no mercado na década de 80. Eles são mais complexos que o de feixe simples e feixe duplo e apre-

sentam como elemento sensor um conjunto de diodos fotossensíveis ou uma câmera CCD (*charge-coupled device*) (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017; FILARDI, 2016). Esses equipamentos são compostos de elementos discretos de imagem em silício (“fotossítios”), num único circuito integrado (chip), cuja tensão de saída é proporcional à intensidade da luz incidente. A Figura 2.12 ilustra alguns modelos de uma matriz de fotodiodos.

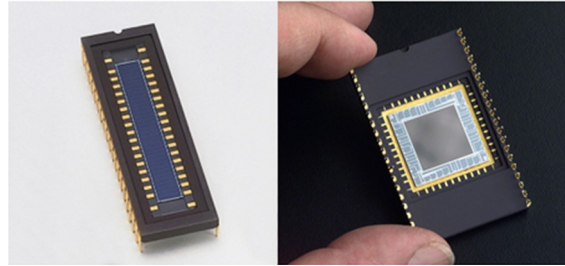


Figura 2.12 Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro multicanal.

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

A principal característica dessa configuração é a capacidade de medir simultaneamente os vários comprimentos de onda da luz, já decomposta por uma grade de difração. Assim, a resposta à intensidade de luz emitida pela amostra é uma curva de múltiplos pontos ou espectro, e não mais apenas um valor único mostrado num *display*. A Figura 2.13 apresenta o funcionamento de um espectrofotômetro multicanal.

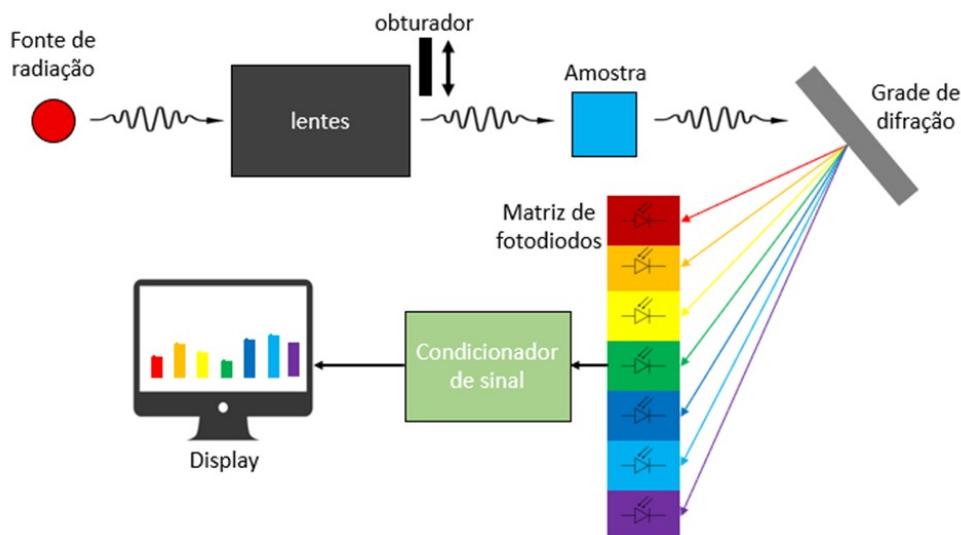


Figura 2.13 Diagrama que ilustra o princípio de funcionamento de um espectrofotômetro multicanal.

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

2.2.3.2 Espectrofotômetro de infravermelho próximo Um espectrofotômetro NIR pode ser construído com os mesmos componentes ópticos utilizados em instrumentos que trabalham na faixa do ultravioleta e do visível. Este fato torna o custo de um instrumento NIR menor, quando comparado com o espectrofotômetro do infravermelho médio e distante (MIR – *Mid-infrared* e FIR – *Far-infrared*) (PASQUINI, 2003).

Os detectores de luz utilizados em espectrofotômetros no infravermelho próximo são baseados em silício, PbS e InGaAs, materiais fotocondutores. Possuem alta sensibilidade na faixa de comprimento de onda utilizada e apresentam uma velocidade de resposta alta (PASQUINI, 2003).

Os espectrofotômetros NIR podem ser classificados a partir da tecnologia empregada para a seleção do comprimento de onda conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Classificação dos equipamentos de espectrometria NIR com base na tecnologia de seleção de comprimento de onda.

Tipos de equipamentos
Instrumentos baseados em filtros – filtros baseados em interferência (Fabri-Perrot); Filtros ajustáveis acústicos-ópticos (AOTF - <i>Acoustic-Optical Tunable Filters</i>)
Fonte de radiação baseada em LEDs – instrumentos com seleção de banda
Instrumentos dispersivos – baseado em grade de dispersão (planas ou côncavas). Feixe duplo e único; Multicanal (matriz de fotodiodos); Multiplexados.
Interferométrica (Transformada de Fourier)

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

Segundo Pasquini (2003), há uma tendência em reduzir o preço e o tamanho dos instrumentos com o objetivo de tornar possível a análise de substâncias *in situ*, fazendo uso de diodos emissores de luz (LED) como fonte de radiação. Esses dispositivos podem emitir radiação em diversas regiões do espectro eletromagnético com o pico de radiação bem definido em um comprimento de onda de interesse.

O baixo custo de LEDs, na faixa do infravermelho próximo, faz com que equipamentos baseados nesse dispositivo reforçem com a tendência atual de diminuir o custo e tamanho das soluções de engenharia encontradas no mercado.

2.2.3.3 Espectrofluorímetro A fluorescência é um fenômeno de emissão de luz que ocorre quase que imediatamente após a extinção da excitação. Em função dessa característica, existem dois tipos de equipamentos capazes de realizar a medida dessa classe de luminescência: o espectrofluorímetro e o espectrofluorímetro resolvido no tempo (FILARDI, 2016).

No espectrofluorímetro, a amostra é excitada durante todo o tempo de aquisição. No espectrofluorímetro resolvido no tempo, a luz de excitação é pulsada por modulação ou mudança de fase.

Os espectrofluorímetros, em geral, medem a fluorescência (I_F), mas também podem realizar as outras medidas (I_A , I_R , I_T) usando técnicas de caracterização de amostra já discutidas. No mercado, são encontrados equipamentos de feixe simples, duplo feixe e multicanal, com uma ou mais fontes de luz, sistema computadorizado de aquisição de dados etc.

A Figura 2.14 ilustra um espectrofluorímetro dispersivo com uma fonte de luz, um porta amostra, um sistema de condicionamento de luz, um módulo CCD e a saída de dados em formato digital. A amostra é iluminada pela fonte de luz de excitação, e a luz de fluorescência é coletada a 90° por uma fibra ótica. A fibra conduz a luz até um espelho côncavo que reflete a luz coletada sobre uma rede de difração, decompondo-a em seus diferentes comprimentos de onda.

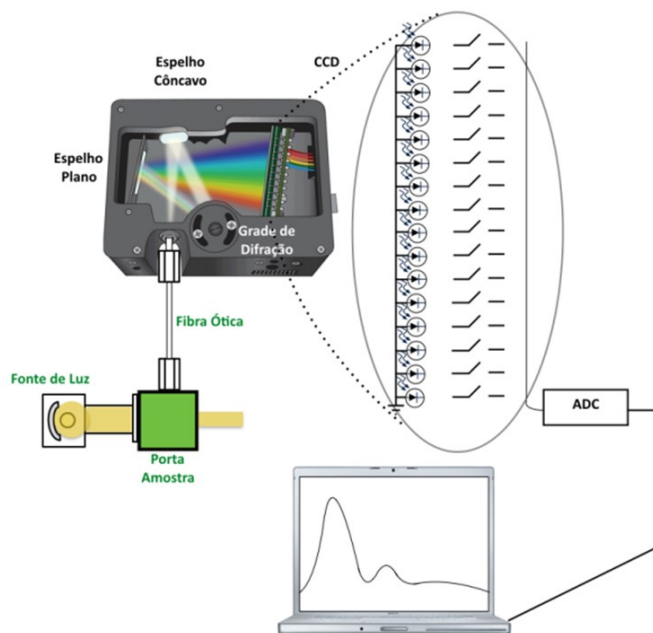


Figura 2.14 Representação de um espectrofluorímetro equipado com um CCD. Em detalhe, a visão interna do CCD com a luz decomposta em cada fotosensor.

Fonte: (FILARDI, 2016)

A luz decomposta chega a um espelho plano, que a reflete sobre o CCD. Este dispositivo converte o estímulo luminoso em um valor de tensão, proporcional ao número de fótons de cada energia. Um parâmetro importante deste tipo de sensor é o tempo de integração, que determina a duração do período de coleta de fótons por cada elemento sensor da matriz.

2.3 VISÃO COMPUTACIONAL

Segundo os trabalhos de Ballard (1991) e Brown (1984 e 2014), Visão Computacional é a ciência que estuda e desenvolve tecnologias que permitem que máquinas enxerguem e extraiam características do meio, através de imagens capturadas por diferentes tipos de sensores e dispositivos. Essas informações extraídas permitem reconhecer, manipular e processar dados sobre os objetos que compõem a imagem capturada. Apesar de trabalhos como o de Brown (1984) terem sido publicados nos anos 80, as primeiras menções sobre Visão Computacional ocorreram na década de 50. Já os primeiros trabalhos foram iniciados por volta de 20 anos depois. A Figura 2.15 apresenta as diversas subáreas que compõem o que se entende como visão computacional.

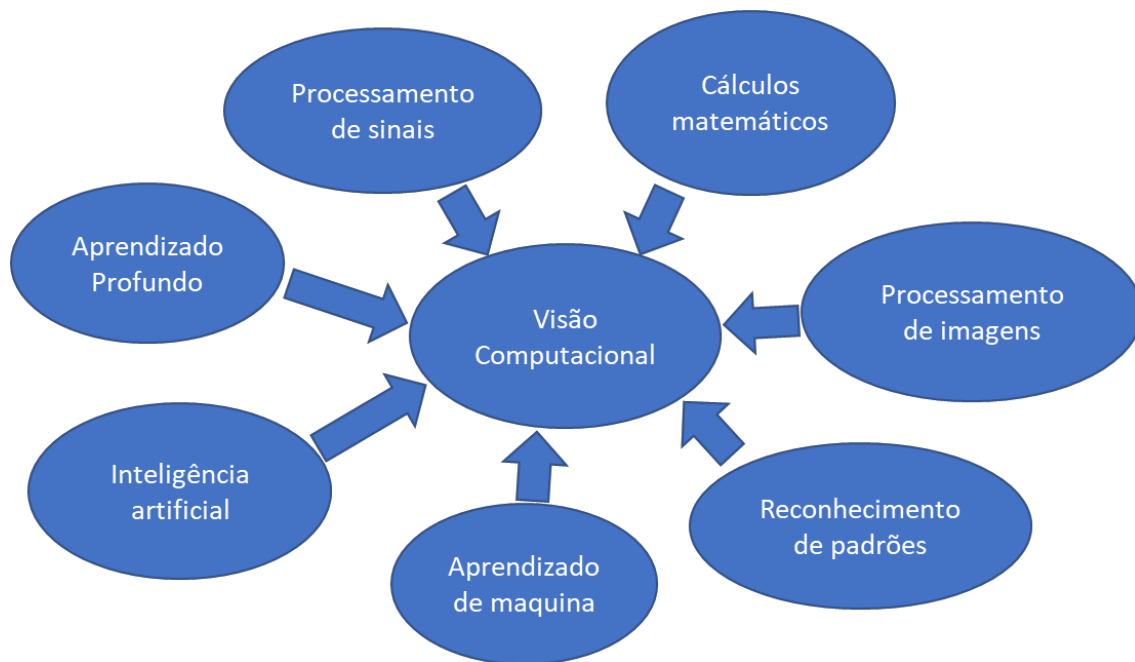


Figura 2.15 Diagrama representativo das subáreas que compõem as aplicações em visão computacional.

Fonte: (Barelli (2019), adaptado pelo autor)

2.3.1 Colorimetria

Segundo Nyström (2006), a colorimetria é a ciência de medir, representar e computar a cor de uma forma que leva em conta a interação entre os aspectos físicos da cor e os aspectos fisiológicos da visão humana.

A palavra cor é comumente empregada em três sentidos distintos. Na química, é utilizada como um termo genérico para se referir a corantes, pigmentos e outros materiais que possuem a capacidade de absorver e refletir luz. Na física, a cor é entendida como um fenômeno óptico, relacionado à frequência da luz que é refletida por um objeto. Já na fisiologia e psicologia, a cor é estudada como uma sensação visual, que é gerada pelo cérebro a partir da informação captada pelos olhos (FERREIRA; SPRICIGO, 2017).

Segundo Barelli (2019), um espaço de cores é um modelo matemático que descreve as cores visíveis. Ele é usado para representar cores em dispositivos digitais, como monitores, impressoras e *scanners*. Existem muitos sistemas utilizados para representar digitalmente as cores, cada um com suas próprias características. Alguns dos espaços de cores mais comuns incluem:

- RGB: O espaço de cores RGB (*Red*, *Blue* e *Green*) é baseado nas três cores primárias (para formação de cor aditiva): vermelho, verde e azul. As demais cores são criadas combinando diferentes proporções dessas três cores.

- O espaço de cores HSV é baseado nas três propriedades da cor: matiz (determina a tonalidade da cor e é representada como a abertura angular normalizada do círculo colorimétrico), saturação (também chamado de "pureza" da cor, mede a quantidade de cinza presente, quanto menor a saturação maior será a presença de tons de cinza na cor) e o valor (representa o brilho da cor).
- CIEL*a*b*: O espaço de cores L*a*b* é baseado em três propriedades da cor: luminosidade, o croma a* (que representa a variação da cor entre o vermelho-verde) e o croma b* (que representa a variação da cor entre o azul-amarelo).

As Figuras 2.16 e 2.17 apresentam a representação de cor nos espaços RGB, HSV Lab.

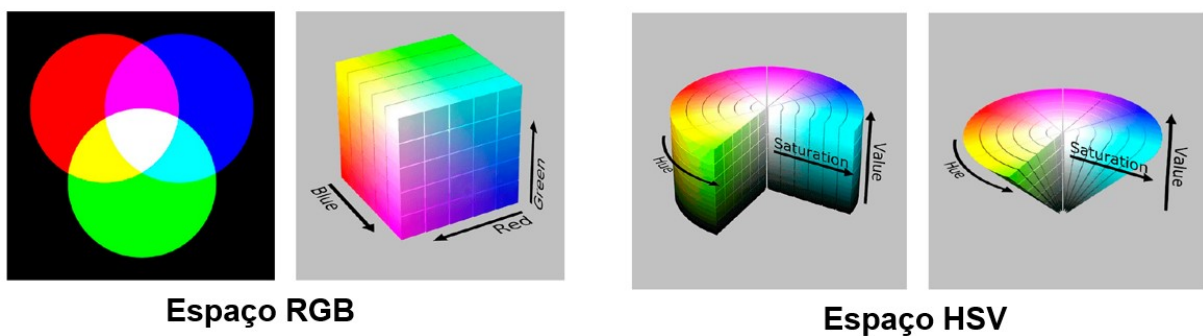


Figura 2.16 Representação de cores no espaço RGB (esquerda) e HSV (direita).
Fonte: (BARELLI, 2019)

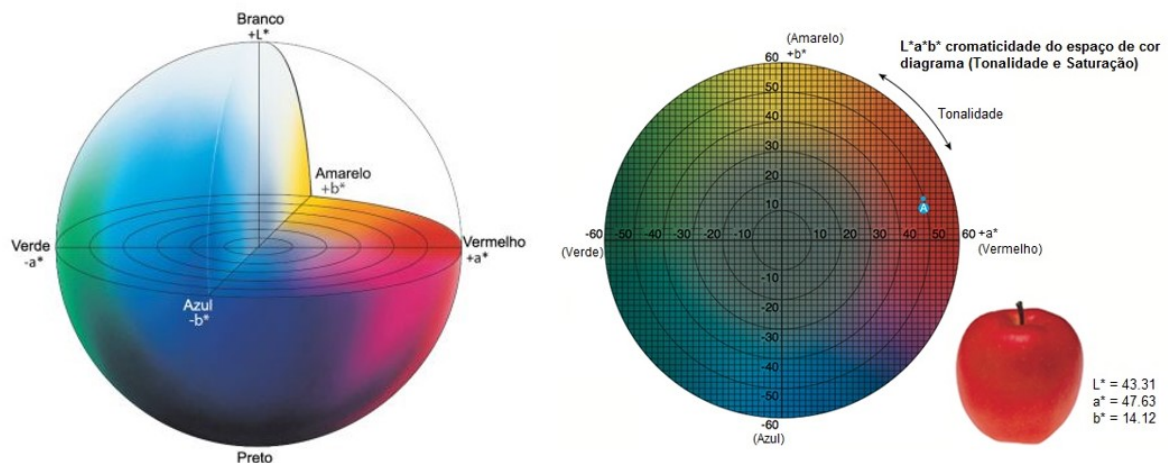


Figura 2.17 Representação de cor no espaço CIEL*a*b*.
Fonte: (KONICA MINOLTA

(<https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>), acessado em setembro de 2023 adaptada pelo autor)

A base da colorimetria é um conjunto de padrões, definidos pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE - *Comission Internationale de l'Eclariage*), a principal organização para a padronização de métricas e terminologia de cores. O espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$ permite calcular a diferença de cor entre duas amostras (ΔE) a partir dos parâmetros colorimétricos. Pela natureza cartesiana do sistema, calcular a diferença entre as cores nada mais é que a distância entre pontos no espaço cartesiano, como mostrado na Figura 2.18.

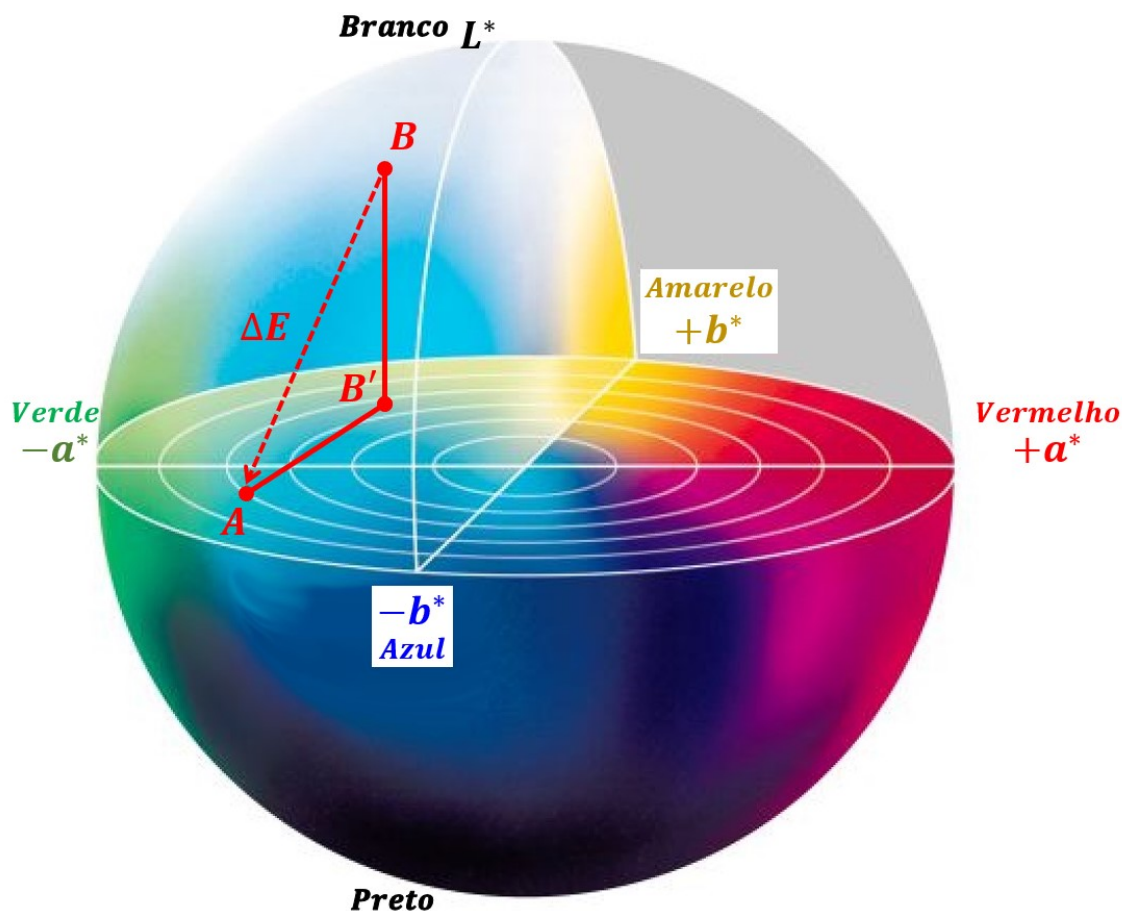


Figura 2.18 Representação geométrica do cálculo de ΔE entre as amostras A e B.

Fonte: (KONICA MINOLTA

(<https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>), acessado em setembro de 2023 adaptada pelo autor)

O índice ΔE quantifica a diferença de cor entre duas amostras. O limiar de percepção da diferença entre duas cores (JND – *Just Noticeable Difference*) de ΔE é de aproximadamente 2,3. Em outras palavras, se duas cores têm um ΔE menor que 2,3, a diferença é imperceptível para o olho humano; se o ΔE é maior que 2,3, a diferença é perceptível.

O ΔE_{76} ou ΔE_{1976} : é a equação original ΔE , desenvolvida pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), como apresentado na Equação 2.7.

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (2.7)$$

onde ΔE é a diferença de cor, L é a luminosidade, a é o eixo cromático que representa a variação da cor entre o verde-vermelho e b é o eixo cromático que representa a variação da cor entre o azul-amarelo.

A Figura 2.19 mostra a diferença de cor entre duas imagens capturadas de diferentes amostras.

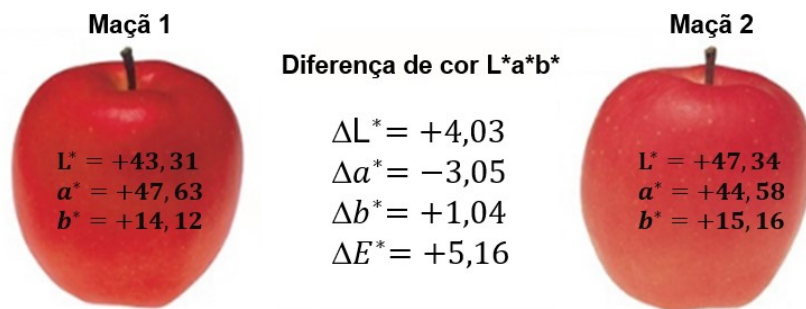


Figura 2.19 Diferença de cor entre duas imagens capturadas de diferentes amostras.
Fonte: (Barelli (2019), adaptada pelo autor)

No entanto, a percepção humana das cores é subjetiva e não linear. Em geral, os olhos humanos são mais sensíveis às mudanças no croma (pureza ou intensidade de cor) do que à luminosidade. Isso significa que o mesmo ΔE entre dois amarelos e dois verdes provavelmente parecerá diferente aos nossos olhos. Para levar em consideração a subjetividade da percepção humana das cores, foram desenvolvidas ao longo dos anos equações ΔE mais recentes.

ΔE_{94} ou ΔE_{1994} : a definição de 1976 do espaço de cores CIE L*a*b* foi aprimorada para abordar não uniformidades perceptivas, com a introdução de pesos específicos de aplicação derivados de dados de tolerância de um teste de pintura automotiva. O ΔE_{94} utiliza o espaço de cores L*C*h que é a representação em coordenadas cilíndrica do espaço L*a*b*. Os valores de C^* e h^* são calculados a partir dos valores de a^* e b^* , como apresentado na Equação 2.8.

$$\Delta E_{94} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{ab}}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H_{ab}}{k_H S_H}\right)^2} \quad (2.8)$$

onde ΔE_{94} é a diferença de cor revisada, ΔL é diferença da luminosidade, ΔC_{ab} é a diferença de saturação do croma ($C_{ab} = \sqrt{a^2 + b^2}$) e ΔH_{ab} é a diferença do ângulo de tonalidade ($H_{ab} = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 - \Delta C_{ab}^2}$), a origem do eixo começa em $+a^*$ (0° é vermelho)

e se movimenta em sentido anti-horário.

Os coeficientes k e S são parâmetros para compensar as não-uniformidades perceptuais da espaço de cores CIEL*a*b*. Os valores k_C , k_H e S_L são, na maioria dos casos, unitários. Já os valores k_L , S_C e S_H dependem da aplicação. A Tabela 2.3 mostra os valores de k_L , S_C e S_H a depender da aplicação.

Tabela 2.3 Diferença de cor entre duas imagens capturadas de diferentes amostras.

	Artes gráficas	Industria têxtil
k_L	1	2
S_C	$1 + 0,045C$	$1 + 0,048C$
S_H	$1 + 0,015C$	$1 + 0,014C$

FONTE: AUTOR

ΔE_{00} ou ΔE_{2000} : é uma revisão da equação ΔE 1994 que adiciona algumas correções para solucionar o problema da não uniformidade na perceptiva, como apresentado na Equação 2.9.

$$\Delta E_{00} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{k_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'_{ab}}{k_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{k_H S_H}\right)^2 + R_T \frac{\Delta C'_{ab}}{k_C S_C} \frac{\Delta H'}{k_H S_H}} \quad (2.9)$$

onde os parâmetros são os mesmo descritos na Equação 2.8 com a adição de R_T que é a função de escala adicional da saturação do croma e ângulo de tonalidade.

2.4 USO DA ESPECTROSCOPIA PARA ANÁLISE DE DIESEL

Neste tópico serão apresentadas pesquisas que correlacionam os assuntos abordados neste capítulo a cerca do tema proposto desse trabalho de tese.

2.4.1 Uso de espectroscopia de infravermelho próximo e aprendizado de maquina para prever o teor de água em emulsões de biodiesel

Em seu trabalho, Bampi (2013) usou a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e técnicas de aprendizado de máquina para prever o tamanho médio das gotículas e o teor de água em emulsões de água/biodiesel. A água possui característica ótica de absorver radiação eletromagnética no comprimento de onda no infravermelho, enquanto o diesel permite a transmissão de certos comprimentos de onda dessa faixa do espectro. O biodiesel utilizado na pesquisa era uma mistura de óleo de soja com óleo de origem animal e os resultados mostraram que a espectroscopia NIR é uma metodologia que tem sensibilidade para inferir essas propriedades das emulsões. Os modelos de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS - Partial least squares) e redes neurais artificiais (RNA) obtiveram resultados satisfatórios, com erros médios próximos ao desvio padrão experimental, como mostrados na Figura 2.20.

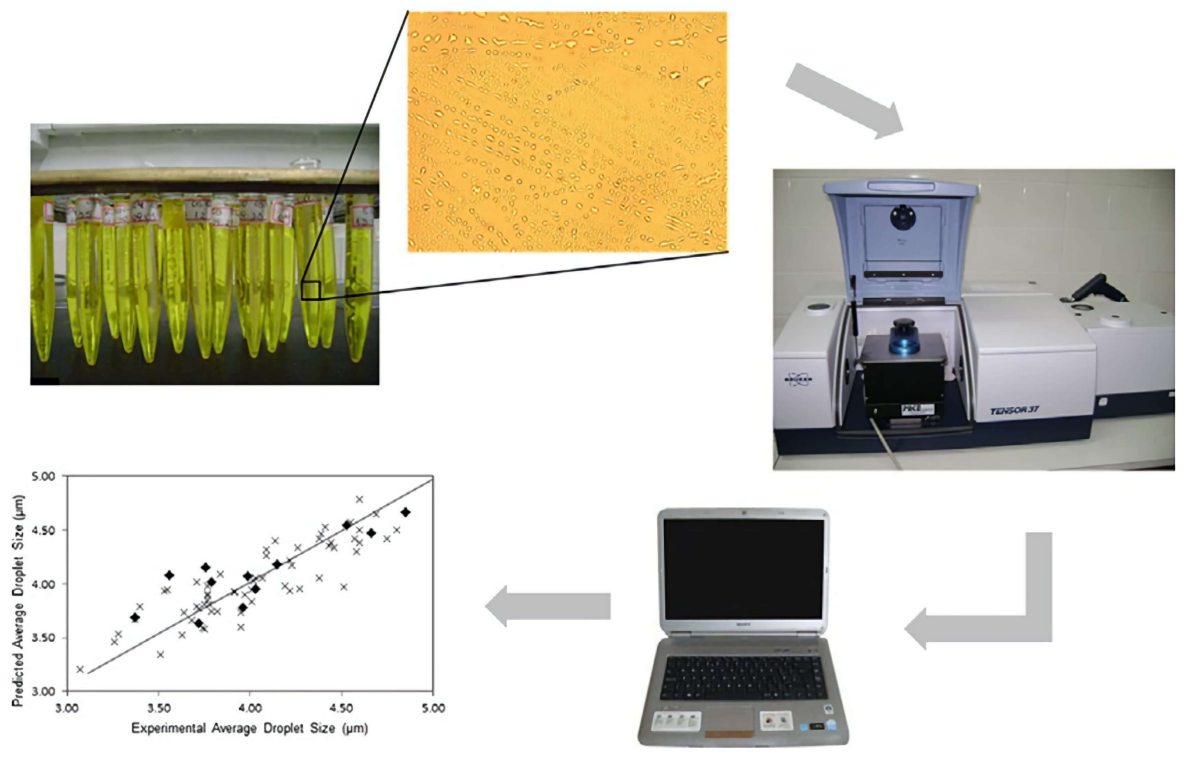


Figura 2.20 Aplicação de espectroscopia de infravermelho próximo e modelos adquiridos a partir de redes neurais artificiais (RNA) para prever o tamanho médio das gotas e teor de água em emulsões de biodiesel.

Fonte: (BAMPI, 2013)

Os resultados dessa pesquisa indicam que a espectroscopia NIR é uma boa alternativa para a determinação do tamanho médio das gotículas e do teor de água em emulsões de água/biodiesel.

2.4.2 Estudo da fluorescência em combustíveis derivados do petróleo

No trabalho de Nascimento (2014), foi utilizada a fluorescência para analisar o perfil óptico de combustíveis derivados de petróleo, detectando possíveis moléculas responsáveis por este fenômeno, dentre as diversas moléculas orgânicas que constituem essas substâncias. Foram analisadas amostras de diesel S-10 puro e diluído em diferentes concentrações de solvente (Tolueno) para diferentes comprimentos de onda de excitação afim de obter o espectro de fluorescência, como mostrado na Figura 2.21 (a).

O diesel apresentou um comportamento diferente dos demais produtos analisados ao ser diluído em tolueno. Em vez de diminuir sua intensidade de fluorescência, o diesel aumentou sua intensidade quando diluído como mostra a Figura 2.21 (b).

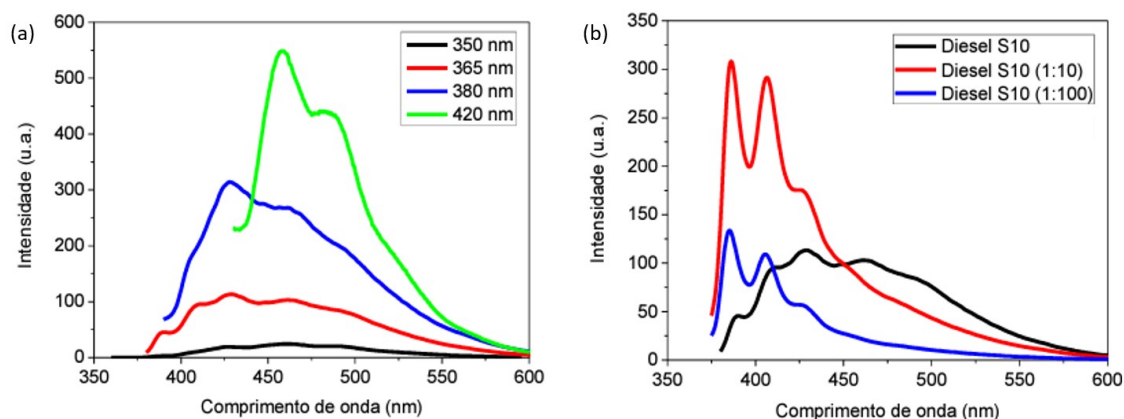


Figura 2.21 (a) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras para os comprimentos de onda de 350 nm, 365 nm, 380 nm e 420 nm. (b) Espectros de emissão das amostras de diesel S-10 puras e diluídas em tolueno nas proporções de 1:10 e 1:100 excitadas em 365 nm.

Fonte: (NASCIMENTO, 2014)

Esse fenômeno pode ser explicado pela teoria da espectroscopia. O diesel tem uma alta densidade ótica, o que proporciona uma absorvância elevada, isso faz com que a luz incidente não seja capaz de excitar a amostra de forma apropriada. Parte da luz é absorvida e outra desviada, o que prejudica a medida da fluorescência.

Portanto, quanto maior a densidade ótica, menor a quantidade de luz que atravessa a amostra, o que leva a uma diminuição da intensidade de fluorescência. No caso do diesel, a alta densidade ótica é compensada pela diluição em tolueno, que reduz a absorvância e permite que mais luz excite a amostra. .

2.4.3 Desenvolvimento de dispositivos usando espectroscopia de fluorescência para análise de qualidade de óleos

Dispositivos e metodologias utilizando espectroscopia de fluorescência vem sendo desenvolvidos ao longo dos anos para análise de qualidade de óleos e evitar adulterações. Venturini (2021), em seu trabalho, desenvolveu um sensor minimalista, portátil e de baixo custo que pode realizar a avaliação da qualidade do azeite de oliva usando espectroscopia de fluorescência e aprendizado de máquina. A Figura 2.22 (a) mostra o diagrama do dispositivo proposto, já na Figura 2.22 (b) destaca a portabilidade do equipamento desenvolvido. O potencial da tecnologia proposta é explorado analisando vários azeites de oliva de diferentes níveis de qualidade, azeite extra virgem, azeite virgem e azeite lampante.

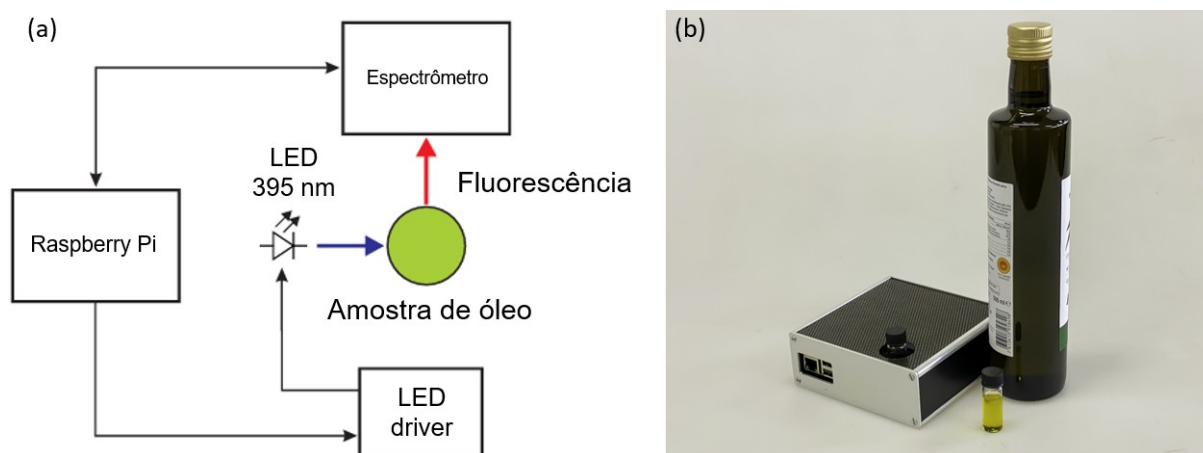


Figura 2.22 (a) Diagrama de funcionamento do dispositivo de análise da qualidade de óleos vegetais usando fluorescência. (b) Foto do equipamento desenvolvido
Fonte: (VENTURINI, 2021)

Atualmente, a determinação da qualidade do azeite de oliva é realizada pelos produtores por meio de análise química e avaliação organoléptica. A análise química requer equipamentos avançados e conhecimento químico de laboratórios certificados, e portanto tem acesso limitado.

Os dados espectrais obtidos nessa pesquisa foram analisados usando métodos de aprendizado de máquina, incluindo redes neurais artificiais. A análise realizada neste trabalho demonstra a possibilidade de realizar a classificação do azeite de oliva nas três classes mencionadas com muito boa precisão.

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados para a construção da bancada e os ensaios realizados durante a pesquisa, desde a preparação das amostras aos ensaios em bancada.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PLANTA DE TESTES

O objetivo dessa pesquisa é o desenvolvimento de uma metodologia capaz de monitorar e analisar, em tempo real, a presença de água livre em tanques de armazenamento de diesel/biodiesel. Para tal, foi construída uma planta de testes, em escala de bancada, contendo uma unidade ótica instrumentada capaz de analisar o fluido de interesse usando técnicas de fotometria, espectrofotometria em função do tempo no infravermelho próximo, espectrofluorimetria UV-VIS e visão computacional.

A bancada de testes simula o processo de armazenamento do diesel/biodiesel e é composta de: (i) tanque de armazenamento, (ii) tanque de descarte, (iii) tanque de limpeza, (iv) unidade ótica instrumentada operando na faixa do infravermelho próximo e ultravioleta, além de adquirir imagens, (v) dispositivos eletromecânicos para controle e acionamento dos modos de operação da planta desenvolvida e (vi) software especialista para controle, aquisição e análise dos dados adquiridos. A planta conta com três circuitos de operação: circuito de calibração, circuito de purga e circuito de limpeza.

A Figura 3.1 apresenta o diagrama unifilar da planta evidenciando seus componentes e circuitos de operação.

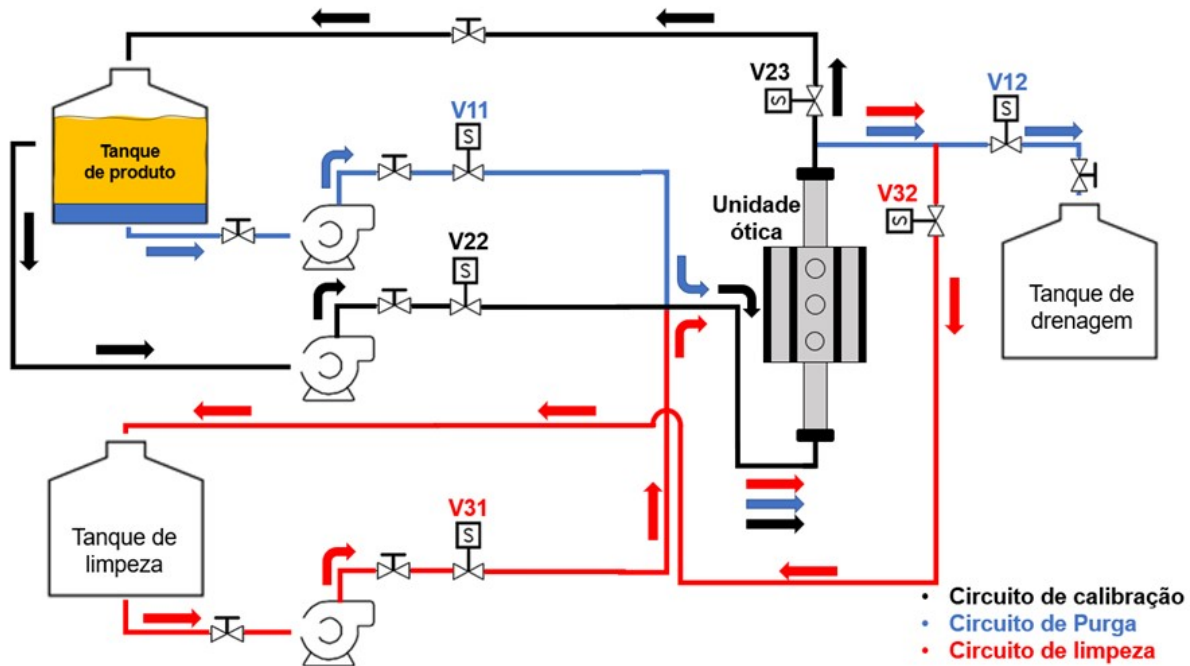


Figura 3.1 Diagrama unifilar da planta evidenciando seus componentes e circuitos de operação.

A estrutura mecânica foi montada em uma bancada de granito, usando recipientes plásticos como tanques de armazenamento, drenagem e limpeza. A parte hidráulica foi feita com tubos e válvulas manuais em PVC.

A parte eletromecânica é composta por 3 eletrobombas, responsáveis pela circulação dos fluidos em seus respectivos circuitos. O controle da planta é feito por um Controlador Lógico Programável (CLP) da Delta (modelo DVP10SX), com circuitos auxiliares contendo relés de acionamento e contadoras acomodadas em caixas de comando elétrico. Também foram usadas válvulas solenoides para controle e seleção dos modos de operação. O sistema também conta com painel sinótico para acionamento manual e sinalização dos processos.

A Figura 3.2(a) mostra a planta construída enquanto a Figura 3.2(b) mostra em detalhes o tanque de armazenamento do diesel. A Figura 3.3 mostra em detalhes o painel sinótico do sistema construído.

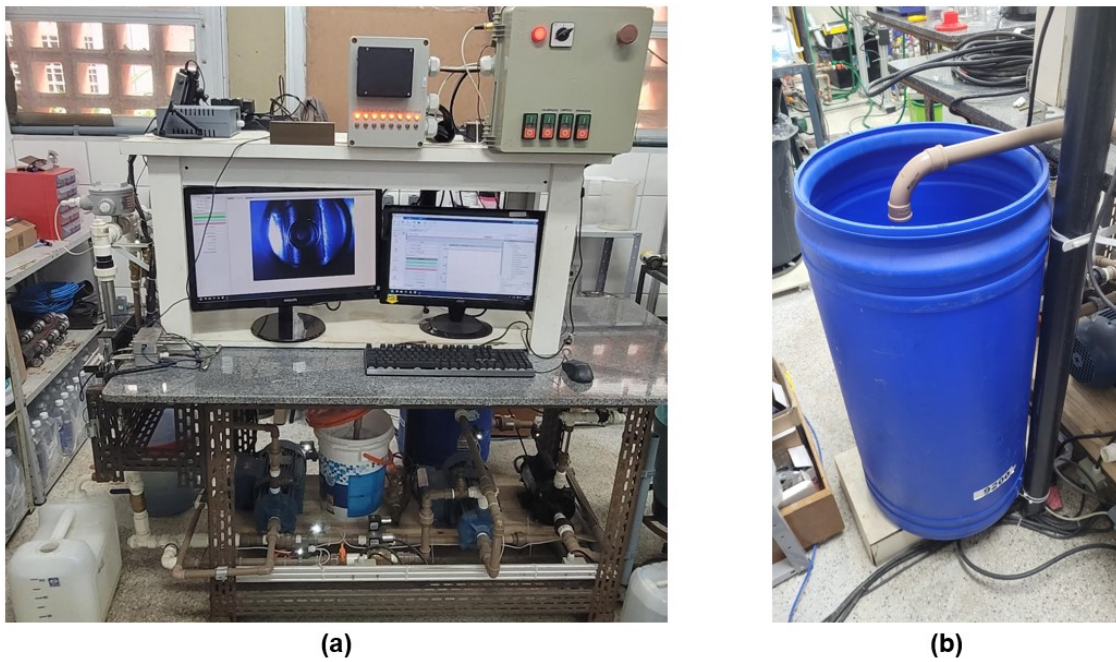


Figura 3.2 (a) Foto da planta desenvolvida. (b) Tanque de armazenamento de diesel



Figura 3.3 Foto dos painéis de controle e sinótico

Os modos de operação da planta são:

Calibração - O sistema funciona em malha fechada com o tanque de produto. O diesel é retirado de um ponto do tanque onde se garante a presença do produto puro, passa pela unidade ótica, onde as propriedades óticas de fotometria no infravermelho próximo, fluorimetria e colorimétricas são mensuradas e usadas como parâmetros de classificação do fluido de interesse. Duas válvulas manuais foram instaladas nesse circuito para intertravamento do sistema além de duas válvulas solenoides (V22 e V23) utilizadas para acionamento manual/automático do processo. A Figura 3.4 apresenta o diagrama unifilar do processo de calibração.

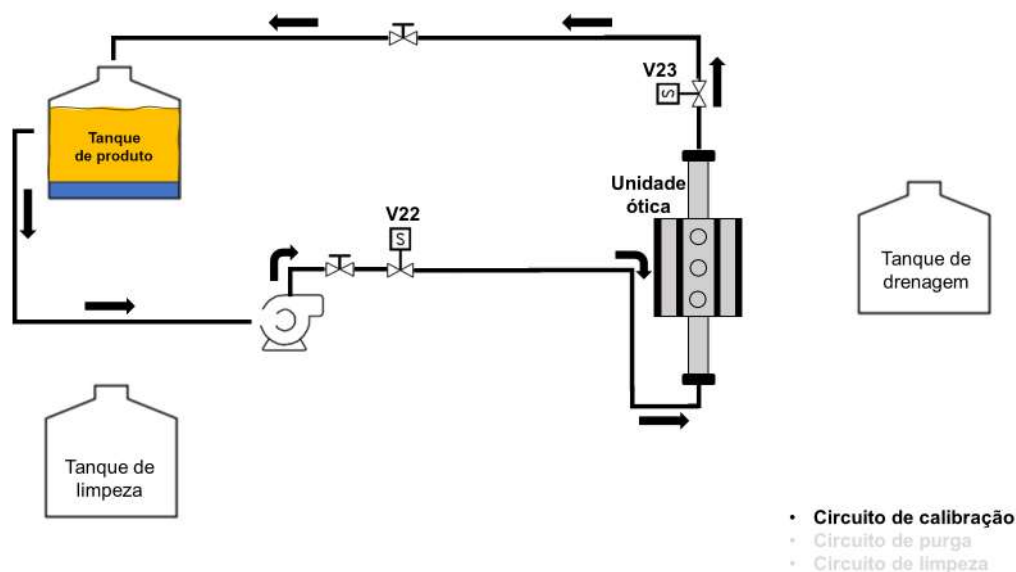


Figura 3.4 Diagrama unifilar do processo de calibração

Purga - O sistema funciona retirando fluido de um ponto inferior do tanque, passa pela unidade ótica onde as propriedades óticas de fotometria no infravermelho próximo, fluorimetria e colorimétricas são mensuradas e comparadas com os parâmetros configurados pelo processo de calibração. O sistema purga o fluido para um tanque de drenagem caso não haja similaridade dos valores mensurados com os pré-estabelecidos. Válvulas manuais foram instaladas nesse circuito para intertravamento do sistema além de válvulas solenoides (V11 e V12) utilizadas para acionamento manual/automático do processo. A Figura 3.5 apresenta o diagrama unifilar do processo de purga.

Limpeza - O sistema funciona passando substância detergente em malha fechada com o tanque de limpeza. O intuito desse processo é realizar a limpeza da unidade ótica de modo a garantir a qualidade das medidas. Neste circuito também foi colocado intertravamento assim como válvulas solenoides (V31 e V32) utilizadas para acionamento do processo. A Figura 3.6 apresenta o diagrama unifilar do processo de limpeza.

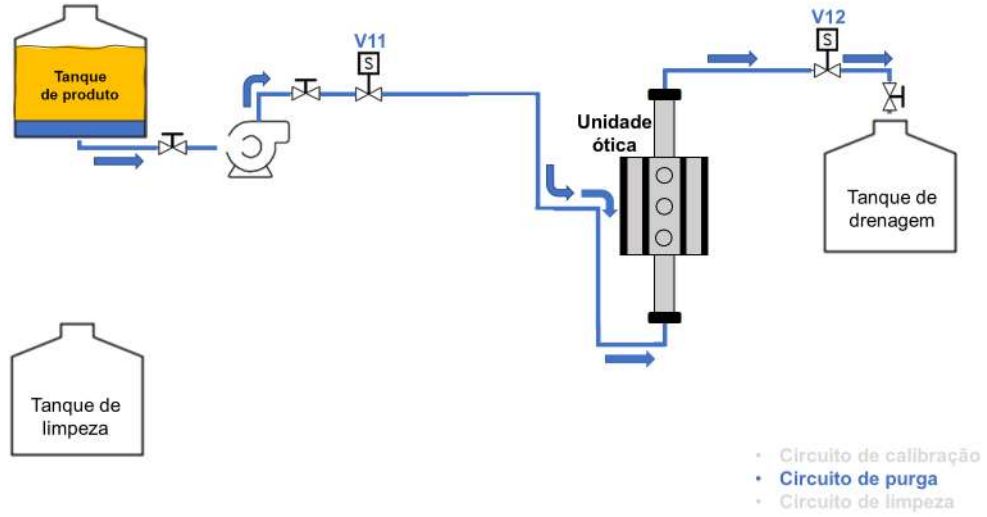


Figura 3.5 Diagrama unifilar do processo de purga

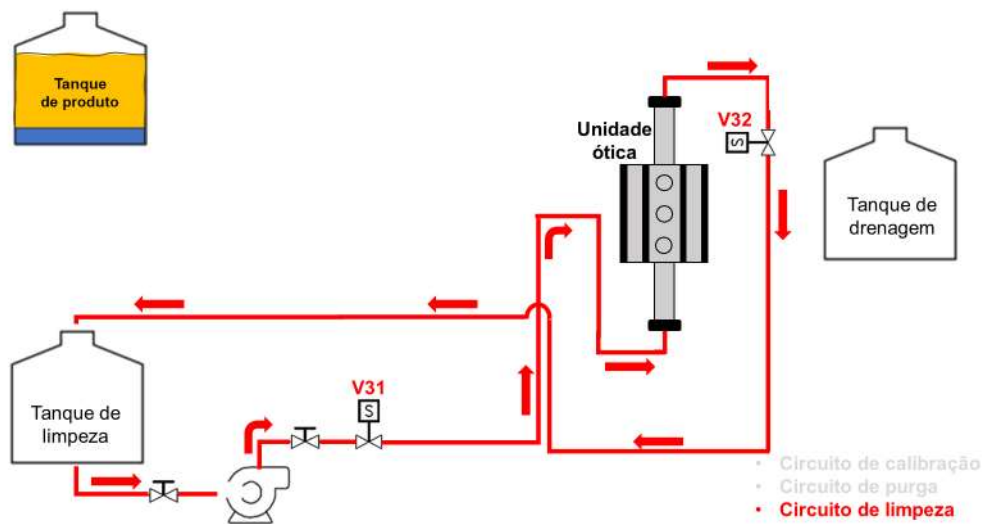


Figura 3.6 Diagrama unifilar do processo de limpeza

3.2 UNIDADE ÓTICA

Foi desenvolvida uma unidade ótica instrumentada responsável pelas medidas dos parâmetros óticos de fotometria, fluorimetria e colorimétricos, ou seja, agrega funções de um fotômetro, fluorímetro e câmera digital para aquisição de imagens.

O dispositivo é composto por: (i) estrutura tubular para conexão com a linha feito em aço inoxidável, (ii) fontes de radiação eletromagnética nas faixas do infravermelho próximo e ultravioleta, (iii) fontes de corrente para os LEDs, (iv) sensores de radiação (fotodiodos), (v) câmera endoscópica, (vi) amplificador de transimpedância com 4 canais para condicionamento de sinal, (vii) sistema de aquisição de dados com 4 canais de conversores analógicos/digitais, amplificador de ganho programável e 15 bits de resolução e, por fim, (viii) um computador para armazenamento, monitoramento e análise dos dados.

A Figura 3.7 mostra o digrama de blocos da unidade ótica.

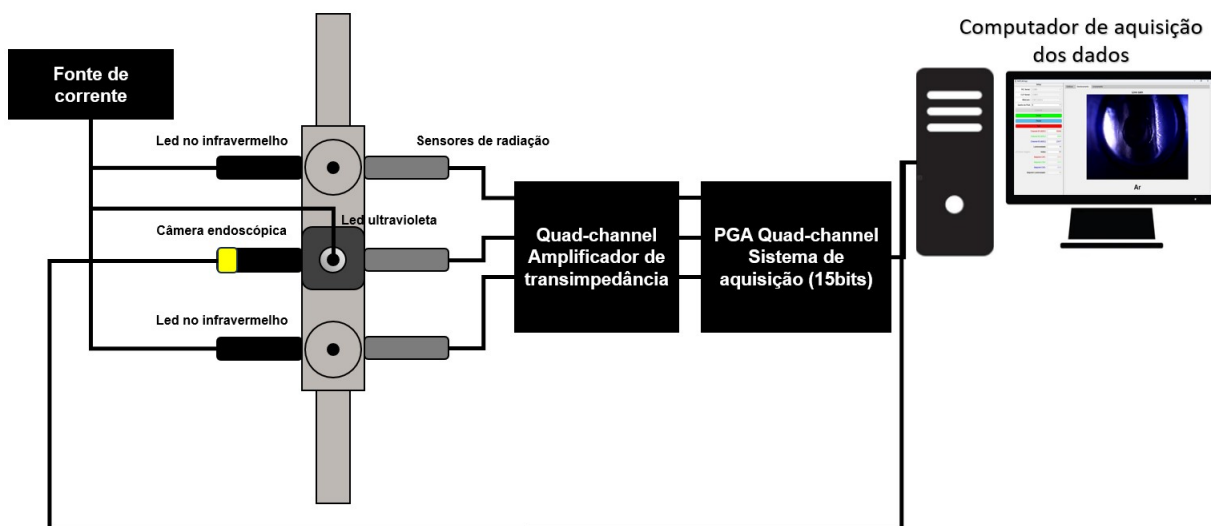


Figura 3.7 Digrama de blocos da unidade ótica evidenciando os seus componentes

3.2.1 Estrutura mecânica

A estrutura mecânica da unidade ótica foi usinada em aço inoxidável, com acesso para instalação de tubulação roscável e 9 janelas de visitação para acomodação dos sensores. As janelas de visitação estão localizadas em três das quatro paredes da estrutura onde 3 pares foram feitas para visada direta, possibilitando as medidas de fotometria no infravermelho e 3 janelas perpendiculares para medidas de fluorimetria

Os LEDs e sensores de infravermelhos foram instalados na parede lateral esquerda e

direita (em visada direta), nas janelas superior e inferior. O LED ultravioleta foi instalado na parede frontal na posição central enquanto o sensor na faixa do visível e câmera endoscópica foram colocados nas paredes laterais, como podem ser vistos na Figura 3.8.

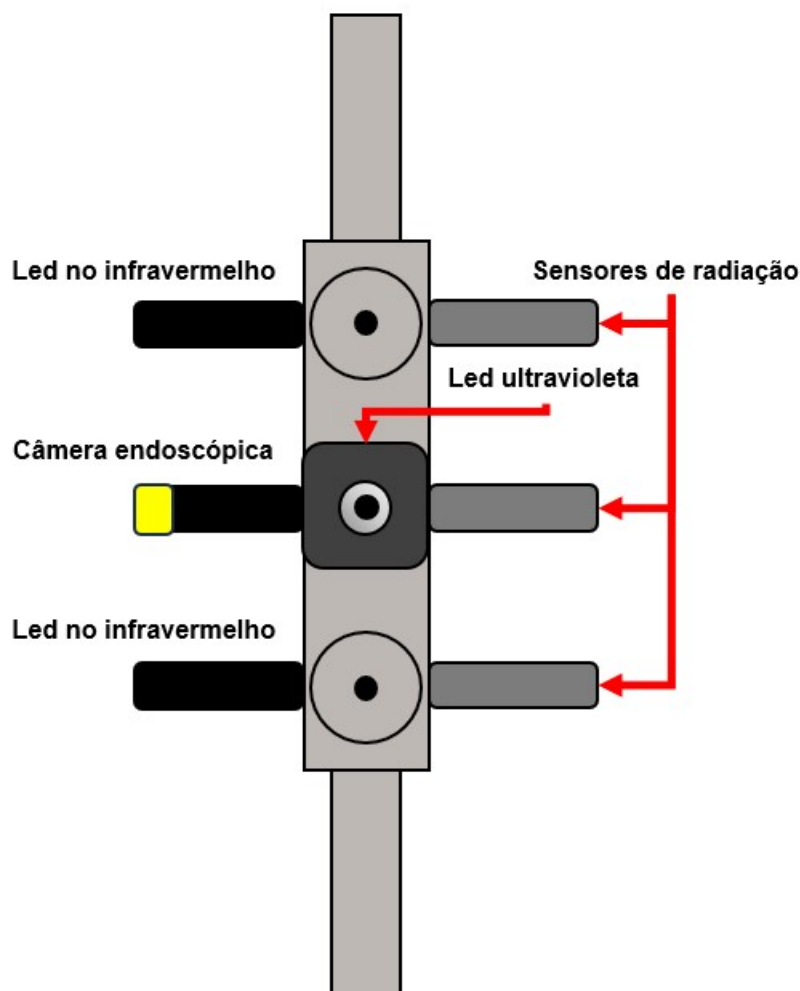


Figura 3.8 Diagrama demonstrativo da disposição dos componentes na estrutura mecânica da unidade ótica

Os pontos de visitação são desmontáveis para limpeza e usam sílica fundida como janela ótica para não absorver os comprimentos de onda utilizados nas análises.

A Figura 3.9 mostra a unidade ótica com as janelas de visitação desmontadas e o diagrama de peças que a compõem. A Figura 3.10 mostra a unidade ótica com os componentes instalados.

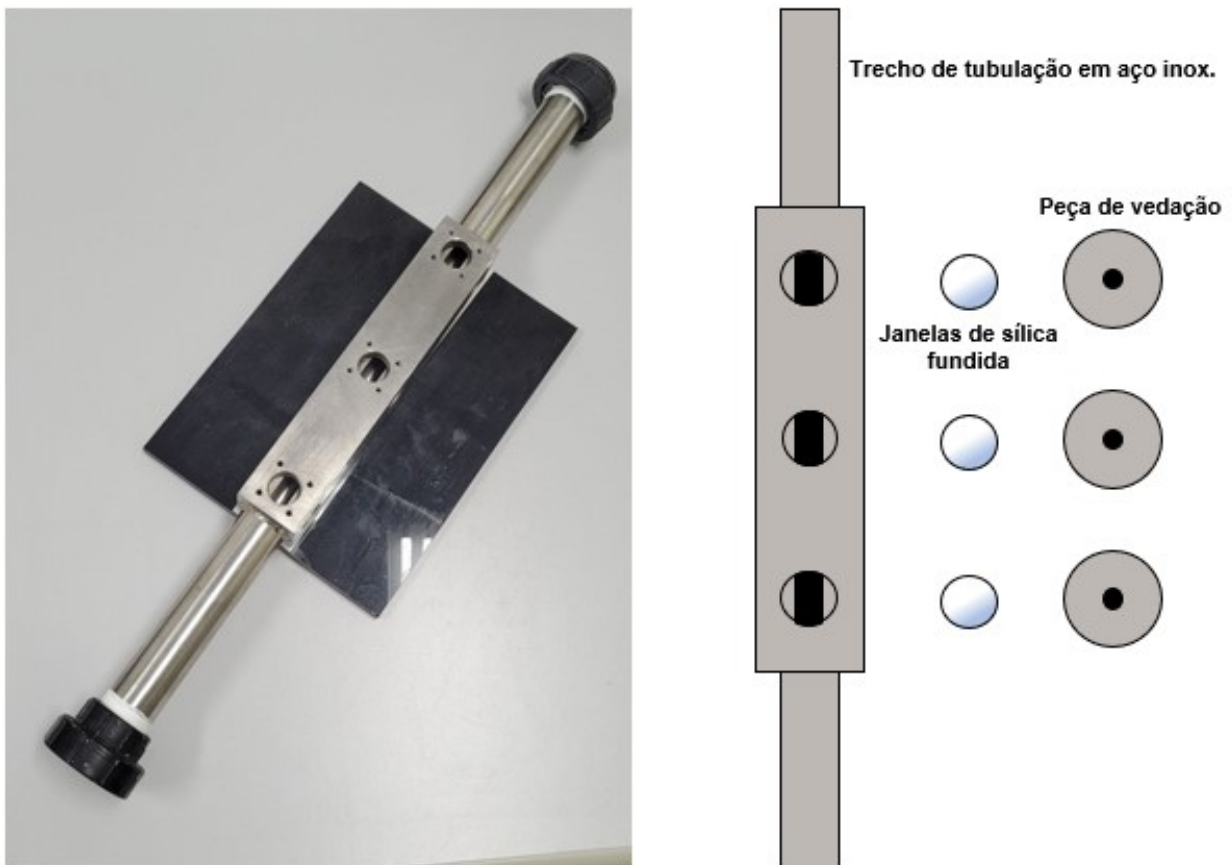


Figura 3.9 Foto da unidade ótica (esquerda) e diagrama demonstrativo dos componentes construtivos da janela de visitação (direita)

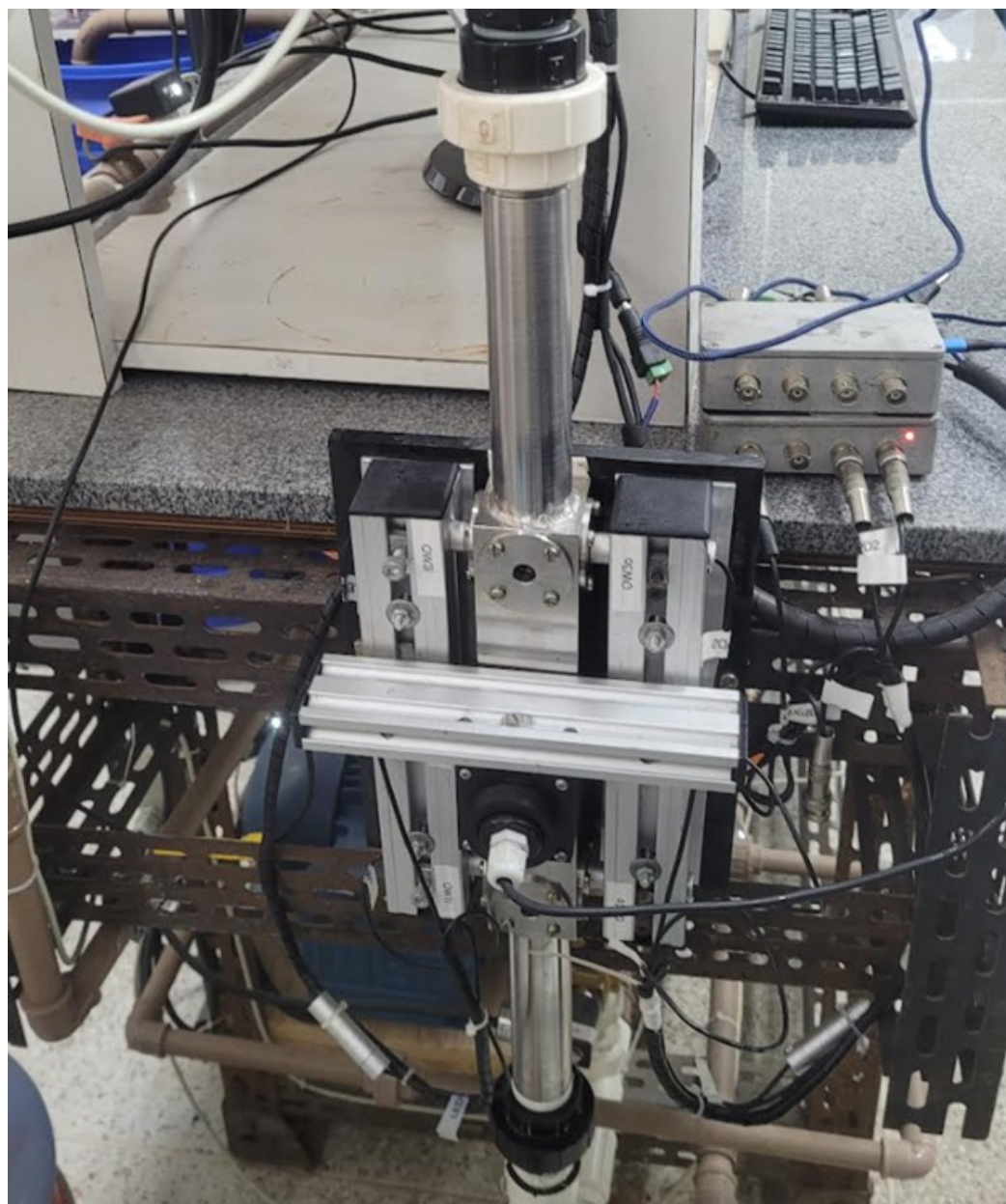


Figura 3.10 Estrutura mecânica da unidade ótica

3.2.2 Fontes de radiação

Neste trabalho, utilizou-se fontes de radiação em diferentes comprimentos de onda para realizar análises de fotometria e fluorimetria do fluido que passa pela unidade ótica. Esses elementos serão descritos nos tópicos a seguir.

3.2.2.1 Fonte de corrente Os LEDs utilizados como fonte de luz para análise de fotometria no infravermelho próximo e luz de excitação para fluorimetria UV-VIS são polarizados por fontes de corrente contante.

Para os LEDs de infravermelho, foi desenvolvido uma fonte de corrente de intensidade variável. A fonte permite o ajuste da intensidade de corrente pela variação do potenciômetro $R2$ e a medida da corrente é feita por um voltímetro de painel aferindo a diferença de potencial elétrico no resistor $R4$, como apresentado no diagrama elétrico representado na Figura 3.11.

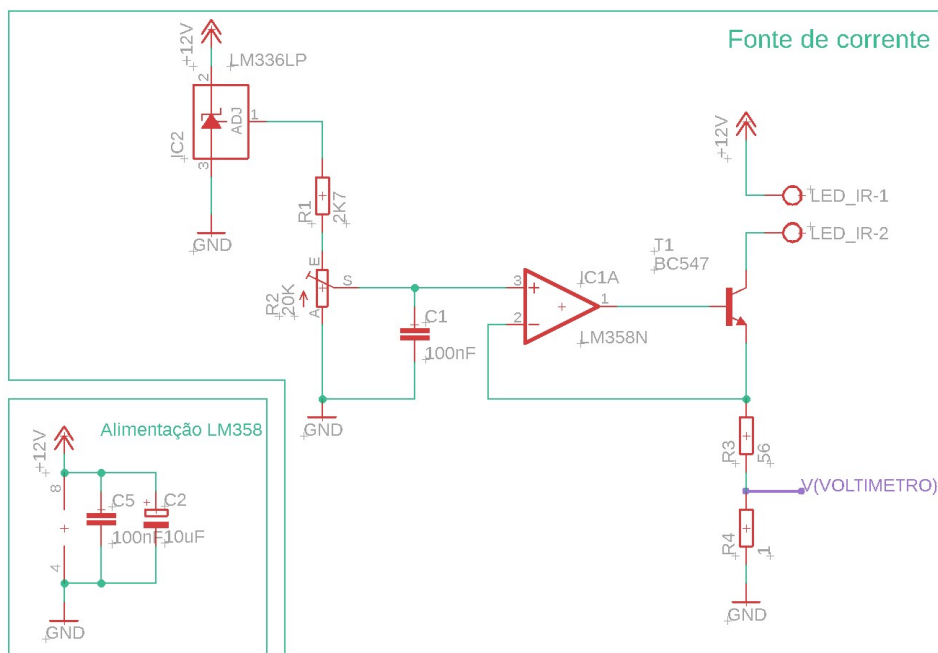


Figura 3.11 Diagrama elétrico da fonte de corrente desenvolvida.

Para o LED ultravioleta foi utilizada uma fonte de alimentação comercial fabricado pela Fancy Module, modelo Dp30v5a, que já possui um voltímetro e amperímetro para ajuste e monitoramento da corrente do sistema de radiação desenvolvido. O modelo utilizado tem escala ajustável da tensão da saída de 0 – 30,0V em incrementos de 0,01V, já a escala ajustável de corrente de saída é 0 – 5,00A, com incremento de 0,001A. A Figura 3.12 mostra a fonte de alimentação utilizada no LED ultravioleta.



Figura 3.12 Fonte de alimentação fabricado pela Fancy Module, modelo Dp30v5a, usada para controlar e monitorar a corrente de polarização do LED ultravioleta.

As fontes foram acomodadas em caixas plásticas para montagem de circuitos elétricos. Conectores do tipo MIC de três pinos foram utilizados para a conexão dos LEDs às fontes de corrente, como mostrado em detalhes na Figura 3.13



Figura 3.13 Foto das fontes de corrente em detalhes.

3.2.2.2 LEDs A optoeletrônica é a área do conhecimento que combina a ótica com a eletrônica. Ela estuda e desenvolve dispositivos que fazem uso da interação entre a luz e a matéria, como os semicondutores.

Alguns exemplos de dispositivos optoeletrônicos são:

- Diodo emissor de luz (LED): dispositivo que transforma energia elétrica em luz.
- Fotodiodo: dispositivo que converte luz em energia elétrica.
- Acoplamento óptico: dispositivo que permite a transferência de energia luminosa entre dois sistemas.
- Laser do estado sólido: dispositivo que gera luz coerente e monocromática.

Os dispositivos optoeletrônicos são amplamente utilizados em diversas aplicações, como telecomunicações (transmissão de dados por meio de fibras óticas); informática (uso em *displays*, *scanners*, impressoras, etc.); e medicina (diagnóstico e tratamento de doenças).

Segundo Malvino e Bates (2016), o diodo emissor de luz (LED), assim como o diodo comum, possui uma junção p-n, que necessita ser adequadamente polarizada para que opere corretamente. Em geral, o LED apresenta um encapsulamento de resina transparente, com um corte plano indicando o terminal do cátodo. O material semicondutor utilizado na fabricação do LED determina suas características essenciais, como o comprimento de onda da luz emitida. A Figura 3.14 apresenta um LED com a indicação de seus constituintes.

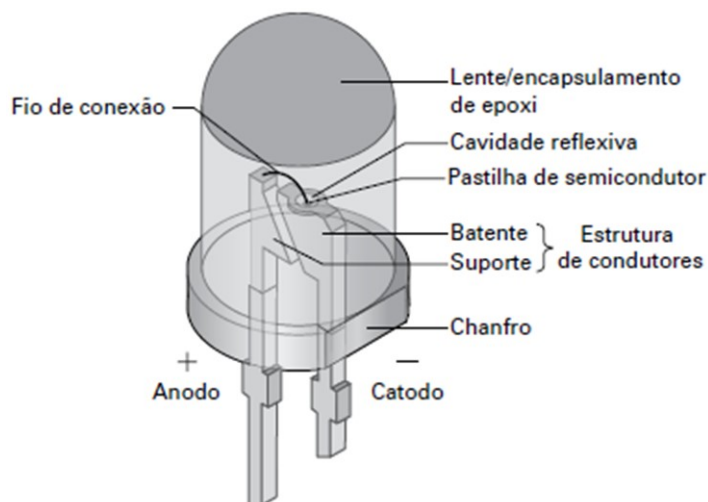


Figura 3.14 Representação gráfica de um LED de 5 mm e suas partes constituintes.

Fonte: (MALVINO; BATES, 2016)

Neste trabalho, foram usados LEDs de 5 mm operando em comprimentos de onda do infravermelho próximo e chip LEDs de 3 e 5 W potência para o ultravioleta da marca CHANZON. Os LEDs de potência necessitam de uma dissipador de calor para garantir o funcionamento e vida útil do mesmo.

A Figura 3.15 mostra o chip LED usado e suas dimensões.

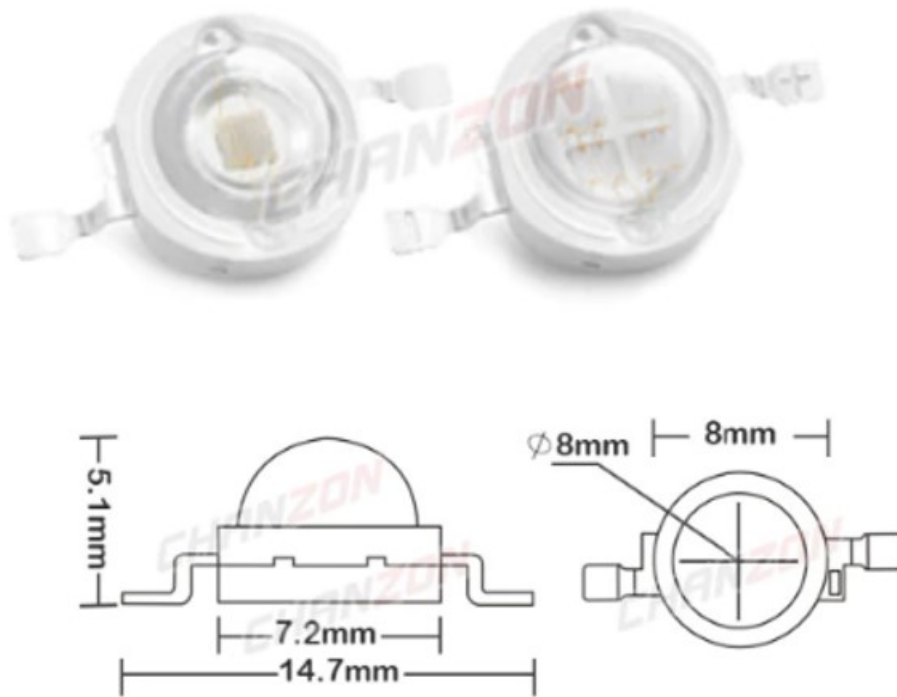


Figura 3.15 Chip LED de 5 W utilizado como fonte de radiação ultravioleta e sua dimensões.
Fonte: (CHANZON TECHNOLOGY CO, 2023), acessado em novembro de 2023
modificada pelo autor)

A solução dada para acomodação mecânica dos LEDs foi a mesma utilizada no trabalho de Filardi (2016), para os LEDs infravermelhos e um porta-LED feito em impressão 3D para o LED de potência ultravioleta. A Figura 3.16 apresenta uma vista explodida do invólucro utilizado.

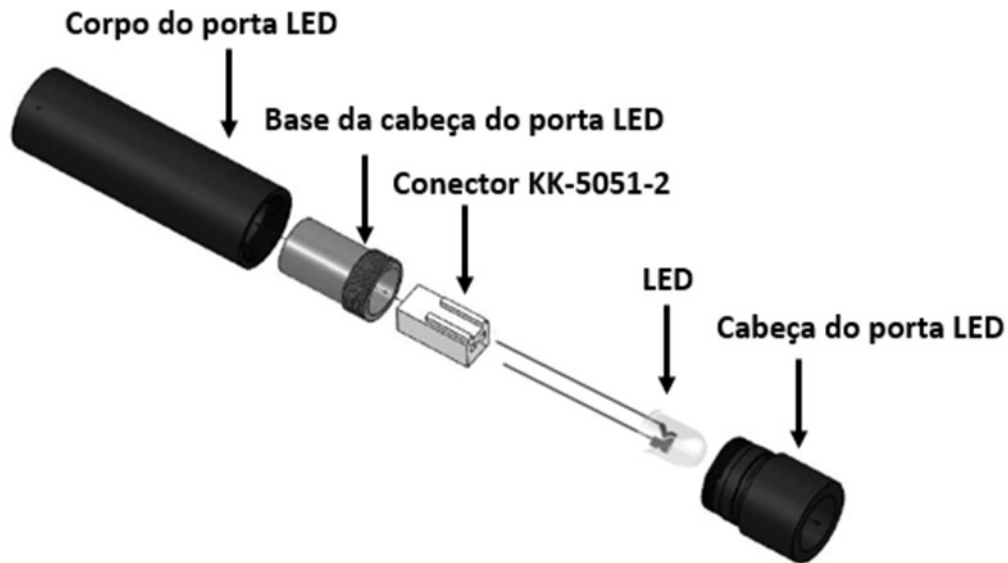


Figura 3.16 Desenho em CAD mostrando os constituintes internos do porta LED utilizado.
Fonte: Adaptado de FILARDI (2016)

O *housing* adotado para no trabalho de FILARDI (2016) (o espectrofluorímetro Q798FIL) é prático, flexível e robusto, permitindo a troca do LED sem a necessidade de soldagem, como pode ser visto na Figura 3.16. A soldagem de LEDs em placas de circuito impresso pode causar danos estruturais aos seus terminais e à pastilha semicondutora, o que pode alterar o comprimento de onda de emissão ou até mesmo destruir o LED (FILARDI, 2016).

O conector KK5051 elimina a necessidade de soldar os terminais do LED, tornando a reposição ou substituição tão simples quanto conectar um novo dispositivo.

O invólucro de acomodação do Chip LED UV foi feito em impressão 3D e possui espaço para o Chip LED já instalado em um tarugo de alumínio que funciona como dissipador de calor. O material utilizado foi o ASA (acrilonitrilo estireno acrilato), é um termoplástico de boa robustez mecânica e resistente à radiação ultravioleta. A Figura 3.17 apresenta o projeto 3D do porta LED que foi impresso.

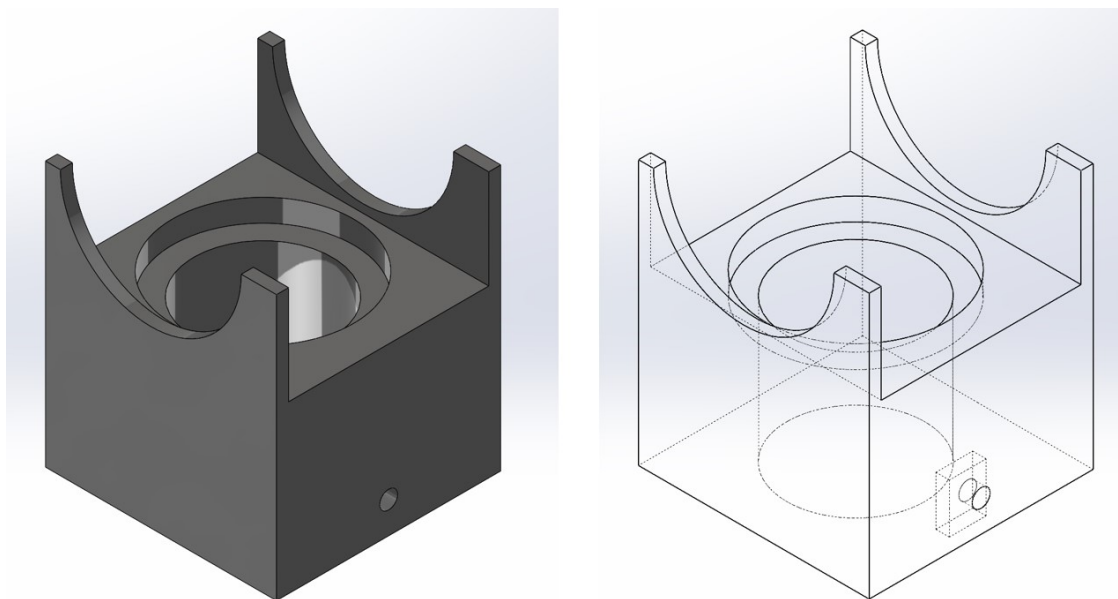


Figura 3.17 Estrutura de acomodação do LED UV impresso em 3D.

3.2.3 Sensores

Neste trabalho, utilizou-se sensores de radiação para diferentes comprimentos de onda de forma a realizar análises de fotometria e fluorimetria, além de uma câmera digital para captura do fluido que passa pela unidade ótica. Esses elementos serão descritos nos tópicos a seguir.

3.2.3.1 Fotodiodo O fotodiodo é um dispositivo semicondutor que, quando estimulado por radiação luminosa incidente na zona de depleção, gera uma corrente elétrica reversa devido à produção de pares elétron-lacuna. A intensidade da fotocorrente gerada é diretamente proporcional à intensidade da radiação luminosa incidente (TEIXEIRA, 2018).

A Figura 3.18 ilustra a simbologia e o diagrama de funcionamento de um fotodiodo.

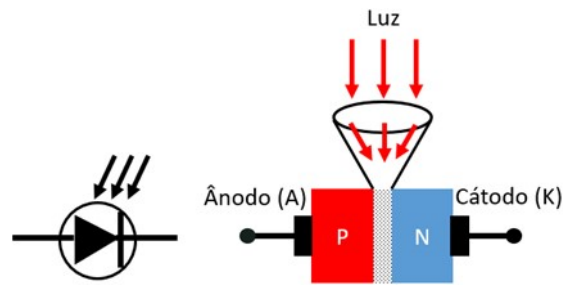


Figura 3.18 Simbologia técnica e diagrama de funcionamento de um fotodiodo.
Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

Neste trabalho, fotodiodos de InGaAs (Arseneto de gálio índio) foram utilizados para aferir a radiação no infravermelho próximo e fotodiodo de silício, para aferir a radiação visível oriunda da fluorescência das amostras devido às suas respectivas sensibilidades espectrais. A solução para acomodação dos fotodiodos foi a mesma usada para os LEDs de infravermelho.

A Figura 3.19 apresenta a curva de sensibilidade em função do comprimento de onda de fotodiodos de diferentes materiais.

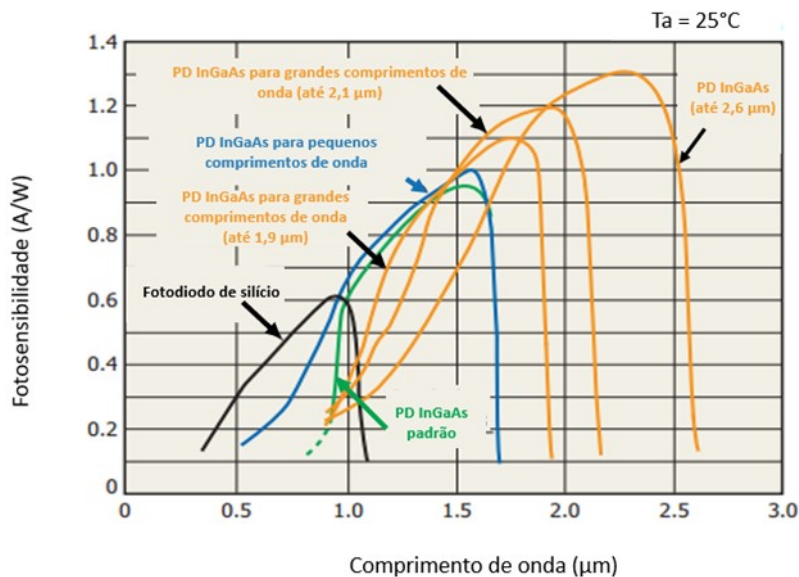


Figura 3.19 Gráfico de sensibilidade em função do comprimento de onda de fotodiodos de silício e InGaAs a uma temperatura de 20 °C.

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

3.2.3.2 Câmera digital endoscópica Uma câmera digital genérica, com conexão USB, tipo endoscópio, com resolução 640 x 480 *pixels* foi usada para aquisição das imagens de fluorimetria. A câmera foi colocada no mesmo *housing* de acomodação dos LEDs de 5 mm e dos fotodiodos. A Figura 3.20 apresenta a câmera endoscópica utilizada.



Figura 3.20 Foto da câmera digital do tipo endoscópio usado na unidade ótica.

A Figura 3.21 apresenta os LEDs, fotodiodos e câmera digital montados e posicionados na unidade ótica.

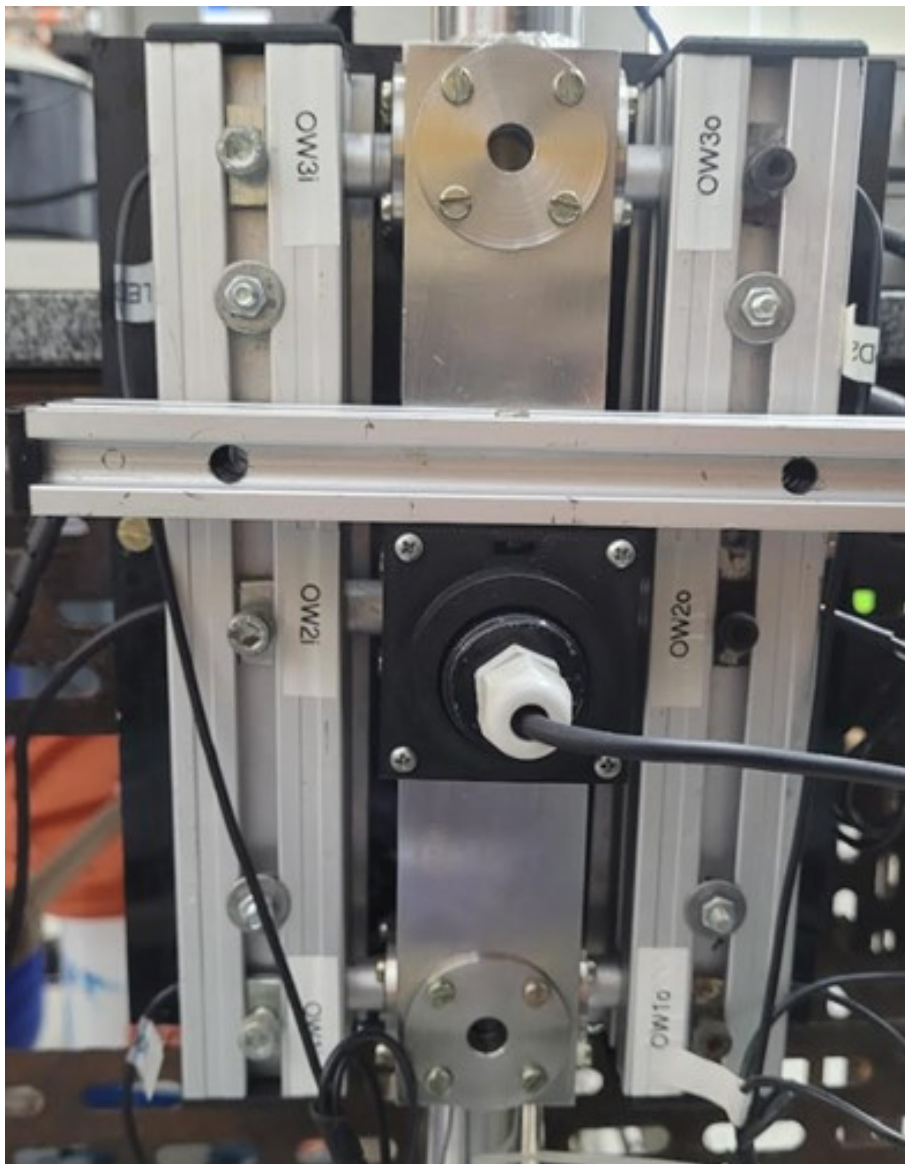


Figura 3.21 Foto da unidade ótica instrumentada com os LEDs e sensores.

3.2.4 Sistema de aquisição de dados

3.2.4.1 Sistema embarcado O sistema de aquisição de dados é composto pelo microcontrolador ESP-32 modelo WROOM-32, fabricado pela ESPRESSIF. Este microcontrolador possui 4 MB de memória *flash*, 25 entradas e saídas digitais configuráveis, 16 entradas de conversão analógico/digital (ADC) multiplexadas de 12 bits de resolução, além de suporte para comunicação USB, Bluetooth e WI-FI. Mesmo possuindo conver-

sores analógico digitais nesta placa, foi utilizado um módulo ADC externo devido às imprecisões inerentes a este modelo da ESP-32, em medições de sinais de pequenas intensidades.

O módulo ADC utilizado no sistema de aquisição é o ADS 1115. Este modelo possui 4 canais de aquisição, 16 bits de resolução (sendo 15 bits efetivos para medidas e 1 bit indicador de sinal), amplificador de ganho programável e utiliza o protocolo de comunicação I2C.

O *firmware* embarcado foi feito em linguagem de programação MicroPython e os dados aquisitados não passam por nenhuma conversão de unidades, ou seja, são avaliados fazendo-se a leitura bruta dos canais analógicos do módulo ADS 1115.

O sistema de aquisição foi acomodado em uma caixa de alumínio Hammond, modelo 1590b, para blindar os circuitos de ruídos eletromagnéticos. Foram utilizados conectores BNC para interligar o sistema ao circuito condicionador de sinal (amplificador de transimpedância)

A Figura 3.22 mostra o sistema de aquisição de dados montado (a) e o seu interior (b), respectivamente.

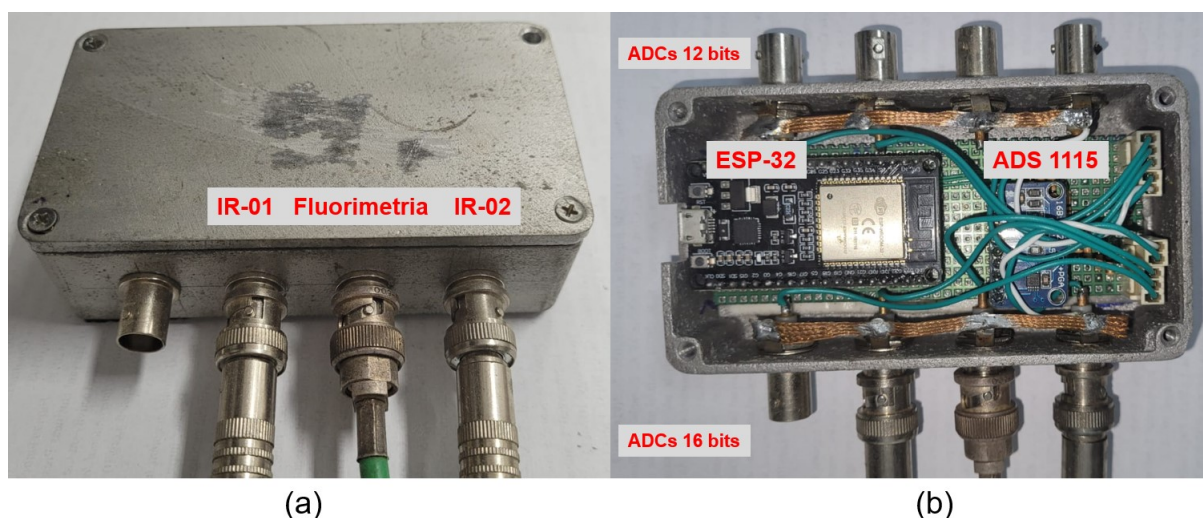


Figura 3.22 Sistema de aquisição de dados (a) e detalhe da montagem interna (b).

3.2.4.2 Amplificador de transimpedância Quando se deseja converter a corrente elétrica gerada por um dispositivo qualquer, como por exemplo, uma fotocorrente em uma tensão, faz-se uso dos conversores de corrente tensão, conhecidos como amplificador de transimpedância. Na configuração de amplificador de transimpedância, o próprio amplificador atua como conversor de corrente para tensão (o que geralmente se denomina

amplificador de corrente), com o ganho de tensão de saída ajustado pelo resistor de *feedback*. Um capacitor de *feedback* também é frequentemente utilizado para controlar a resposta de frequência do circuito, diminuindo o risco de oscilação. A tensão de saída (V_{out}) da etapa de transimpedância é dada pelo produto da fotocorrente gerada pelos fotodiodos (I_{PD}) e a resistência de realimentação (R_f), de acordo com a Equação 3.1:

$$V_{out} = -R_f \times I_{PD} \quad (3.1)$$

A Figura 3.23 apresenta o diagrama esquemático de um amplificador na configuração de transimpedância, assim como a curva de tensão em função da corrente gerada pelo fotodiodo.

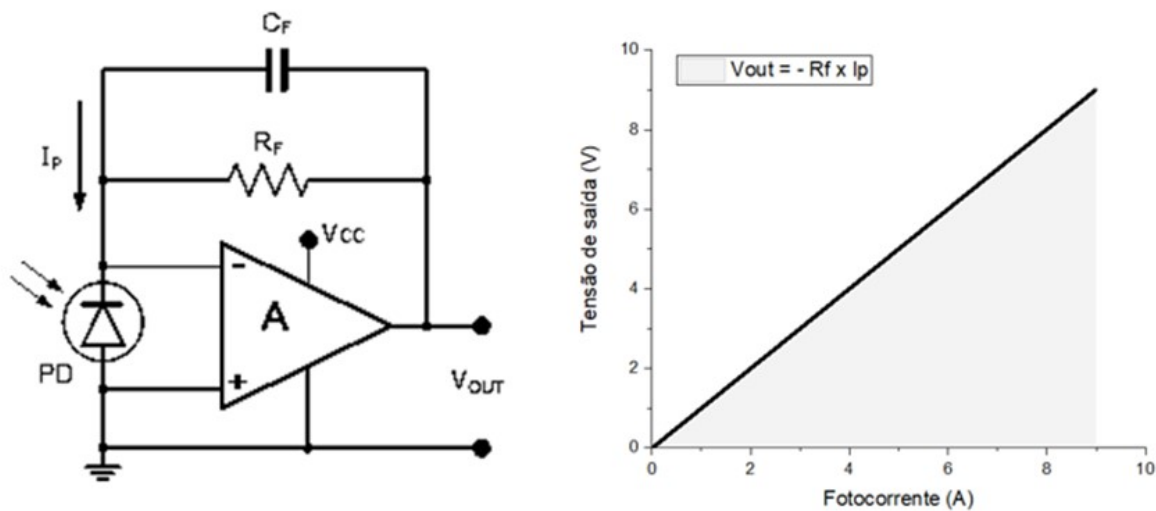


Figura 3.23 Diagrama de um amplificador de transimpedância (esquerda) e curva característica da tensão em função da corrente do fotodiodo (direita).

Fonte: (TEIXEIRA, 2018)

Foi montado um circuito de condicionamento de sinal com 4 canais, composto por amplificadores de transimpedância, chaves seletoras de ganho e conectores BNC (fêmea de painel na entrada de sinal), conectores BNC machos que preparam as medidas para serem lidas pelo sistema de aquisição, como apresentado na Figura 3.24. O circuito de condicionamento de sinal também foi acomodado em uma caixa de alumínio Hammond para blindagem eletromagnética.

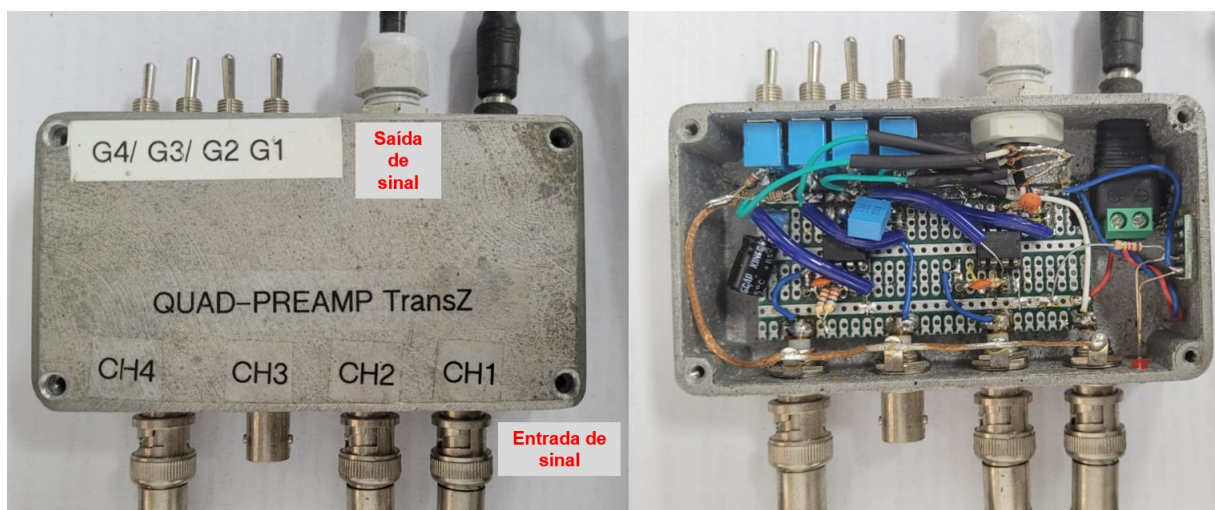


Figura 3.24 Circuito condicionador de sinal composto 4 canais de amplificadores de transimpedância (esquerda) e detalhes da montagem interna (direita).

3.3 SOFTWARE DE AQUISIÇÃO

Foi desenvolvido um programa especialista para monitorar e armazenar os dados adquiridos pela unidade ótica, assim como controlar os processos da planta construída. O programa desenvolvido neste trabalho, monitora e lê, em tempo real, a transmissão no infravermelho e a fluorescência oriundas do fluido que passa pela unidade ótica. O programa armazena os dados em um arquivo de texto para eventuais análises posteriores. O supervisão foi feito em plataforma Matlab via ferramenta *DesignApp*.

O programa conta com caixas de seleção das portas seriais dos sistemas de aquisição e CLP, seleção da câmera digital, seleção de ganho do amplificador de ganho programável, botões e painéis de monitoramento das grandezas mensuradas.

O programa supervisor possui três abas:

- Gráficos - representações gráficas das grandezas óticas e colorimétricas medidas.
- Monitoramento - visualização em tempo real das imagens no interior da unidade ótica classificando o fluido que se encontra na mesma.
- Acionamento - botões virtuais que mimetizam o painel de comando manual da planta de testes permitindo o controle de todos os modos de operação via interface homem-máquina.

As Figuras 3.25, 3.26 e 3.27 apresentam as diferentes telas da interface gráfica do *software*.

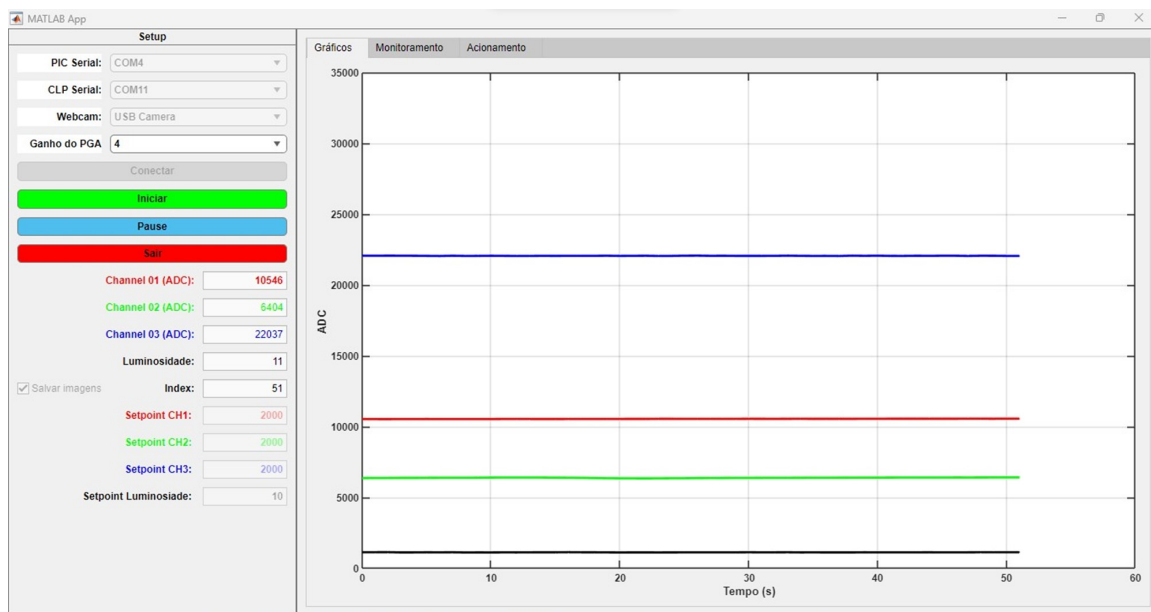


Figura 3.25 Interface gráfica do programa supervisor, com a aba de gráficos selecionada.

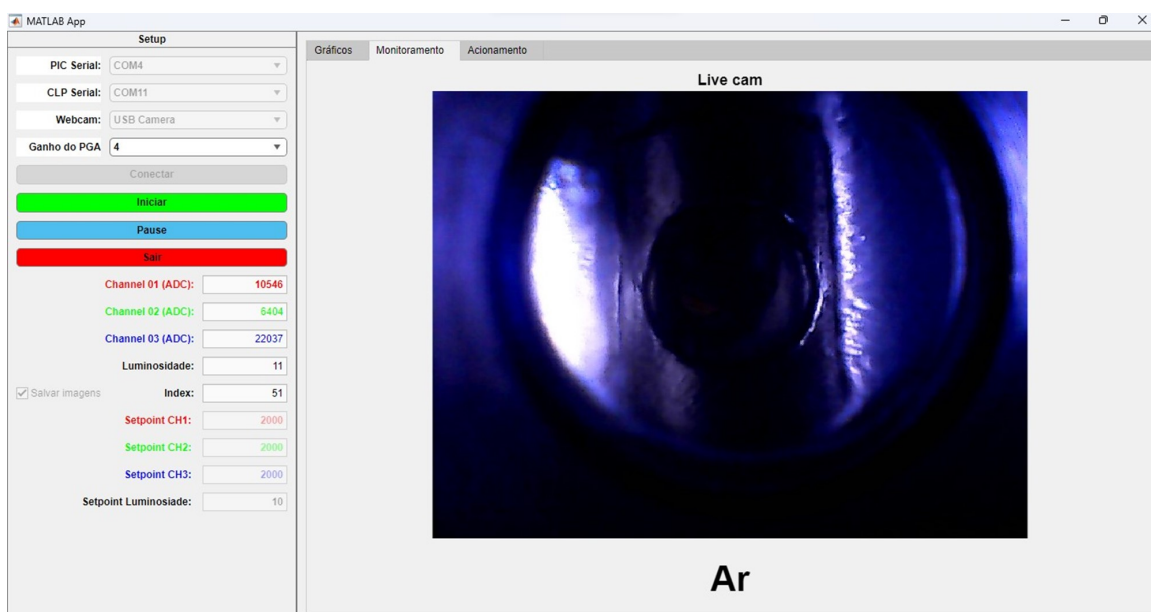


Figura 3.26 Interface gráfica do programa supervisor, com a aba de de monitoramento selecionada.

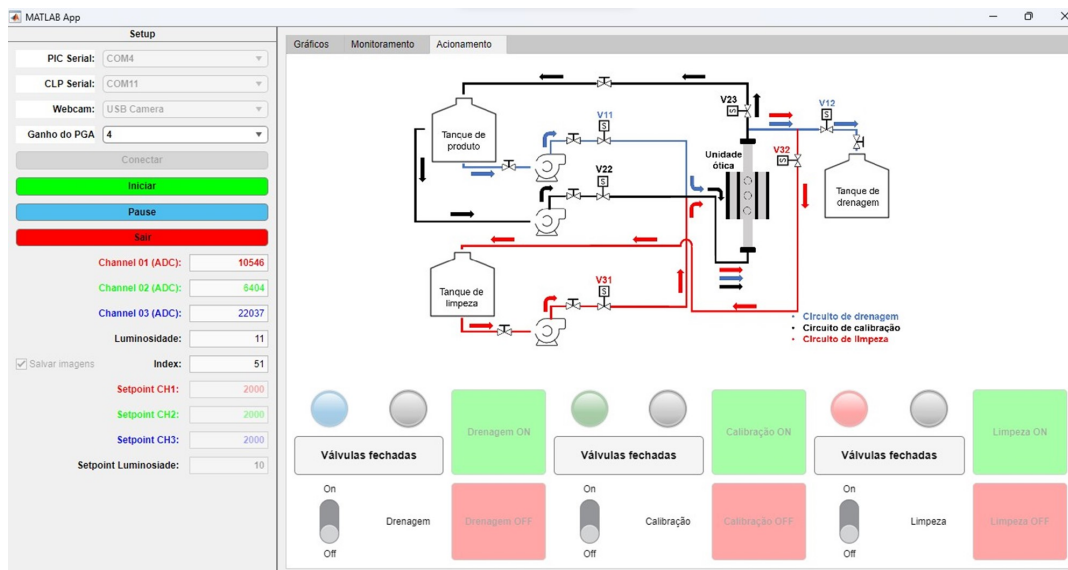


Figura 3.27 Interface gráfica do programa supervisor, com a aba de acionamento selecionada.

3.4 ENSAIOS DA PLANTA

Uma vez finalizada a construção da planta, foram realizados ensaios de conceito e validação do funcionamento dos sistemas e da metodologia proposta. A seguir serão apresentados os testes de conceito e validação da metodologia.

3.4.1 Teste de conceito

Foi realizado um teste de conceito da metodologia fazendo circular pela unidade ótica óleo vegetal de soja, água e ar. Em paralelo foram medidas as grandezas óticas e colorimétricas. O óleo de soja foi escolhido pela facilidade em adquiri-lo no comércio e por apresentar características óticas similares ao que são observados no diesel.

Foi medida a transmitância em dois comprimentos de infravermelho diferentes e a componente que mede a luminosidade no espaço de cor $CIEL^*a^*b$ a partir da imagem obtida da fluorescência das substâncias. Ainda no teste de conceito, foi feita a espectroscopia das amostras que serão estudadas (água e diesel) substituindo o sensor de luz visível localizado a 90° da radiação ultravioleta por um espectrômetro da OceanOptics modelo USB2000.

O objetivo do teste é avaliar a capacidade da planta em classificar os diferentes objetos de estudo citados, além de evidenciar seu caráter adaptativo e modular. Esta modularidade permite a mudança de metodologia das medidas, trocando medidas de fotometria por espectroscopia, uma vez que a estrutura mecânica já está preparada para essa adequação, substituindo o sensor fotodiodo pela fibra ótica acoplada em um espectrômetro.

3.4.2 Testes de validação

Foram realizados três testes para validar a metodologia proposta. O objetivo desses testes foi avaliar (i) o comprimento de onda de excitação para fluorescência, (ii) a intensidade da radiação UV e, uma vez selecionados o comprimento de onda e intensidade de radiação, (iii) a correlação entre as grandezas físicas aferidas pelo sistema. Os testes consistem em preencher a unidade ótica com água, ar, diesel e misturas de diesel/água em diferentes titulações. Tudo isso em paralelo à aquisição dos parâmetros de transmitância no infravermelho, medida de fluorimetria e cálculo da diferença de cor pelo CIEL*a*b*. Os testes de validação foram feitos em regime estacionário, sem fluxo de fluidos pela unidade ótica

3.4.2.1 Teste 1 - Avaliação do comprimento de onda da fonte de radiação UV

O objetivo desse teste é avaliar o comprimento de onda da radiação UV a ser usado na bancada. Foram testados três LEDs de potência, sendo dois LEDs de 3 W e um de 5 W, em diferentes comprimentos de onda (λ_1 , λ_2 e λ_3) utilizados no trabalho de Nascimento e Nohara (2022). Os LEDs de comprimento de onda λ_1 e λ_2 não apresentaram resultados satisfatórios. Os resultados serão discutidos no capítulo 4 dessa tese. A aquisição do terceiro LED (λ_3) atendeu as necessidades analíticas do sistema.

A metodologia adotada para este teste consiste em analisar amostras de diesel puro (recém comprado), água e misturas de diesel e água em diferentes titulações, de forma a avaliar o perfil de fluorescência das imagens aquisitadas para os diferentes comprimentos de onda de excitação. Foram feitas amostras com as titulações apresentadas na Tabela 3.1

Tabela 3.1 Titulação das amostras de diesel/água no Teste 1.

Amostra	Quantidade de diesel (%)	Quantidade de água (%)
MIX05	5	95
MIX10	10	90
MIX20	20	80
MIX35	35	65
MIX40	40	60
MIX45	45	55
MIX50	50	50
MIX60	60	40
MIX70	70	30
MIX80	80	20
MIX90	90	10
MIX95	95	5

As amostras foram preparadas em um agitador magnético durante 10 minutos de agitação e as medidas foram realizadas logo após este período.

Inicialmente, foi feita a aquisição dos dados de fotometria e imagem para a unidade ótica vazia (preenchida com ar), em seguida foram feitas as medidas com água, diesel e as misturas em diferentes titulações.

As amostras foram analisadas no período de 1 minuto, com intervalo de 1 segundo entre as medidas, totalizando 60 medidas de fotometria e fluorimetria, além de 60 imagens para cada uma.

3.4.2.2 Teste 2 - Avaliação da intensidade de corrente elétrica do LED UV

O objetivo desse teste é avaliar a intensidade ideal da corrente elétrica que polariza o LED de radiação UV utilizado para produzir as imagens de fluorescência. O LED UV tem 5 W de potência e segundo seu *datasheet* permite corrente de polarização de até 600 mA. Foram feitas análises da imagem de para 6 intensidades de corrente diferentes: 100, 200, 300, 400, 500 e 600 mA.

A metodologia adotada para este teste é similar ao teste de validação 1, que consiste em analisar amostras de diesel puro (recém comprado), água e misturas de diesel e água em diferentes titulações de forma a avaliar o perfil de fluorescência das imagens adquiridas para os diferentes correntes de polarização. Foram feitas amostras com as titulações apresentadas na Tabela 3.2

Tabela 3.2 Titulação das amostras de diesel/água dos teste de validação 2 e 3.

Amostra	Quantidade de diesel (%)	Quantidade de água (%)
MIX70	70	30
MIX80	80	20
MIX90	90	10

Após o tratamento e análise dos dados obtidos no Teste 01, observou-se que, para grandes titulações de água (65, 80, 90 e 95%), houve um aumento na luminosidade das imagens mesmo sem a presença majoritária da substância fluorescente. Para o Teste 02 e 03 foram testados apenas amostras com grande titulação de diesel sem prejudicar a proposta da metodologia uma vez que altas titulações de água são facilmente percebidas pelo sensoriamento de transmitância no infravermelho.

A preparação das amostras, tempo e intervalo das medidas foram os mesmos usados no teste de validação 1. A Figura 3.28 apresenta as amostras de diesel e as diferentes misturas usadas no teste de validação 2, que também foram usadas no teste de validação 3.



Figura 3.28 Amostras de diesel, MIX90, MIX80 e MIX70 utilizadas nos testes de validação 2 e 3.

3.4.2.3 Teste 3 - Correlação entre as grandezas físicas aferidas pelo sistema.

O objetivo desse teste é avaliar a correlação entre as grandezas físicas de fotometria e fluorimetria com o método de análise por diferença de cor obtido pelas imagens do perfil de fluorescência das amostras. Foi feita a análise de correlação entre as grandezas aferidas supondo uma relação estatística linear, correlação de Pearson, e uma relação estatística não paramétrica, correlação Spearman.

As amostras e metodologia usadas nesse teste foram similares às usadas no teste 2. Inicialmente, foi feita a aquisição dos dados de fotometria, fluorimetria e imagem com a unidade ótica vazia (preenchida com ar). Em seguida a unidade ótica preenchida com água e por fim preenchida com diesel puro. Após a aquisição dos dados das substâncias puras, foram feitas as medidas das misturas em sequência (MIX90, MIX80 e MIX70).

Todas as amostras foram analisadas no período de 1 minuto, com intervalo de 1 segundo entre as medidas, totalizando 60 medidas de fotometria e fluorimetria, além de 60 imagens para cada. A corrente elétrica do LED de infravermelho é de 10 *mA* e a do LED ultravioleta é de 300 *mA*.

3.4.3 Metodologia para aquisição e análise das imagens

Cada teste de validação gera 60 imagens, que serão analisadas no espaço de cor CIEL*a*b*. Foi feito um *script* em linguagem Matlab que monta um *Dataset* e extrai os parâmetros de luminosidade, croma a e croma b de cada uma das imagens adquiridas. De posse da média dos parâmetros é realizado o cálculo da diferença de cor usando a Equação 2.9 (ΔE_{00}). O Matlab já possui uma função, no pacote de processamento de imagens, para esta finalidade, bastando apenas inserir os parâmetros das imagens que serão comparadas. A Figura 3.29 apresenta o diagrama de aquisição e tratamento das imagens.

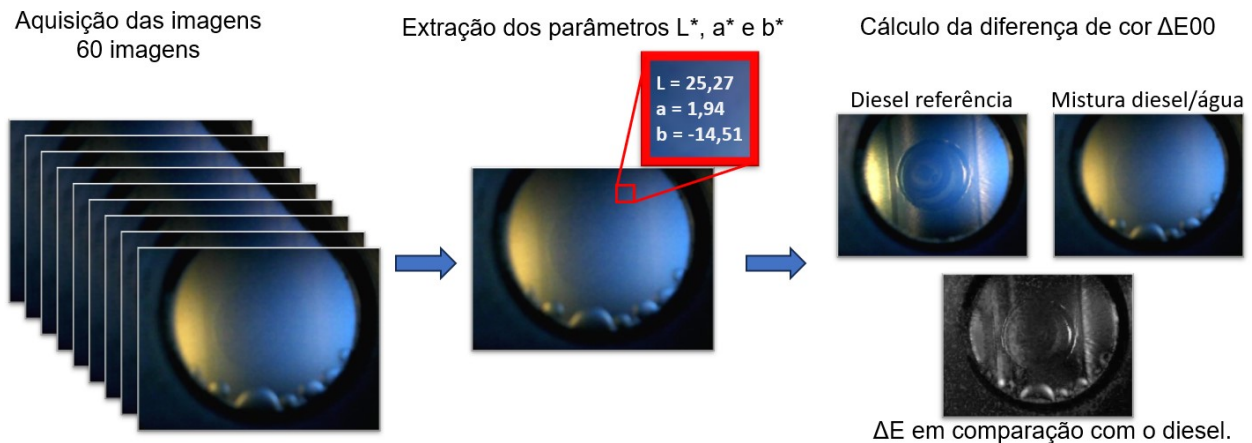


Figura 3.29 Diagrama de aquisição e tratamento de imagens.

A imagem em tons de cinza é a representação visual, *pixel a pixel*, da diferença de cor no espaço $CIEL^*a^*b^*$. Os *pixels* mais brancos representam uma maior diferença de cor entre o *pixel* da amostra analisada em relação a amostra de referência, enquanto os *pixels* mais pretos representam menor diferença de cor entre as amostras.

As imagens aquiridas foram divididas em 4 sub-regiões, além da original, para análise colorimétrica. O objetivo dessa segmentação é avaliar com uma maior clareza de detalhes as regiões de interesse, onde a observação da fluorescência se apresenta de formas diferentes.

Serão analisadas a imagem original (640x480 *pixels*), a imagem cropada na região central (480x100 *pixels*) e 3 regiões de interesse - ROI (160x100 *pixels* cada), como ilustrado na Figura 3.30.

A região cropada garante a análise da imagem em uma zona que não apresenta sombras da estrutura mecânica da unidade ótica. A região central foi subdividida em três outras regiões de interesse (ROI - *region of interest*) onde é feita análise na região mais afastada da entrada de radiação UV (ROI 1), na região central da unidade ótica (ROI 2) e na região mais próxima à entrada de radiação UV (ROI 3), respectivamente.

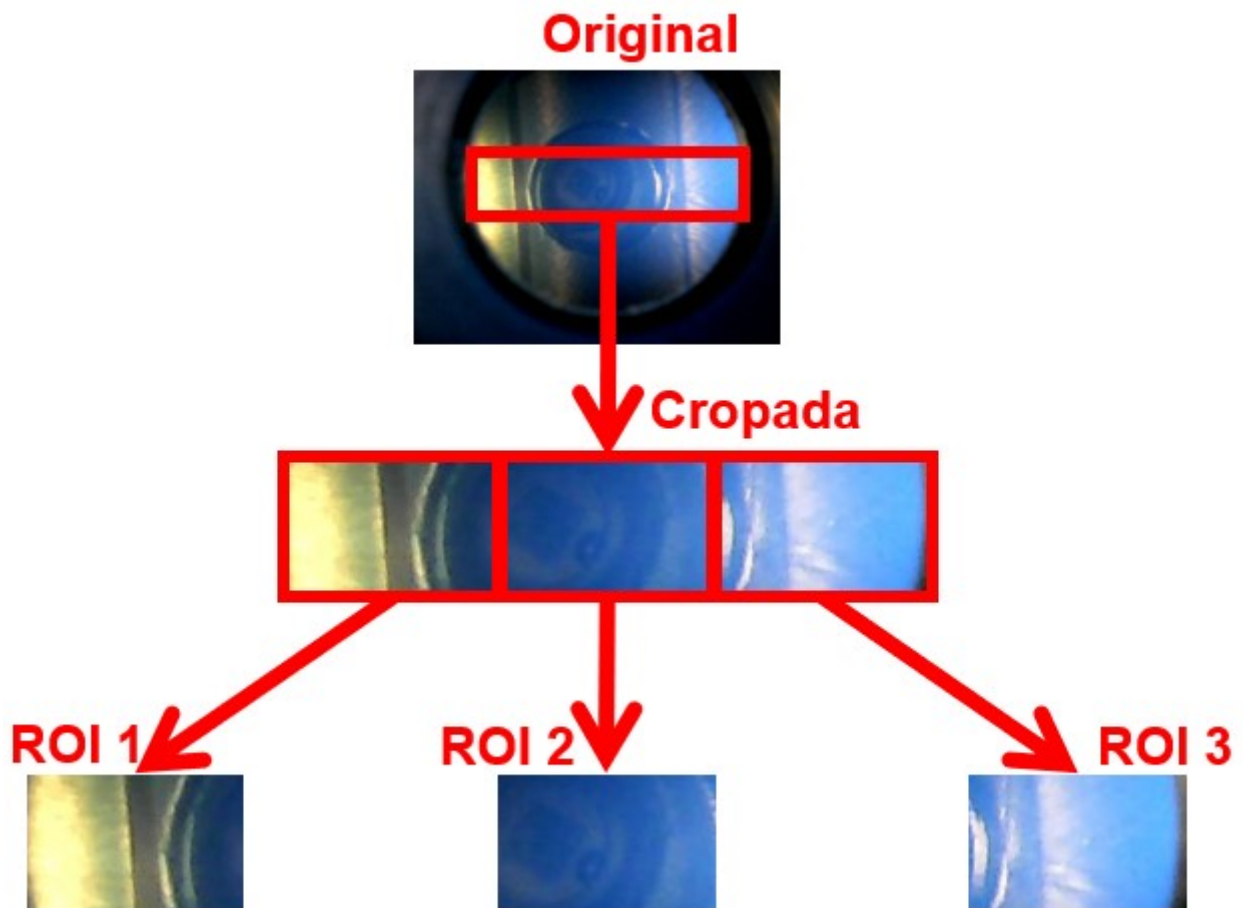


Figura 3.30 Imagem original (640x480 *pixels*), a imagem cropada na região central (480x100 *pixels*) e 3 regiões de interesse - ROI (160x100 *pixels* cada).

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos testes realizados e suas devidas discussões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesse capítulo foram analisados nos *softwares* OriginPRO e Matlab.

4.1 TESTE DE CONCEITO

Nesse teste, as grandezas de fotometria, fluorimetria e aquisição das imagens foram aferidas em fluxo. Os dados medidos no teste de conceito corroboram com a teoria (BAMPI; SCHEER; CASTILHOS, 2013; NASCIMENTO; NOHARA, 2022), uma vez que quando a unidade ótica está preenchida com água a transmitância no infravermelho próximo, para ambos os comprimentos de onda testados, apresentam valores expressivamente menores quando comparados a transmitância do óleo de soja (CH1 e CH2).

Isso ocorre devida característica da água em absorver esses comprimentos de onda enquanto o óleo é parcialmente "transparente" para essa radiação. A Figura 4.1 apresenta a aquisição feita em tempo real das grandezas físicas, associadas às medidas de transmitância no infravermelho próximo (CH1 e CH2) em paralelo a análise da grandeza colorimétrica de luminosidade, parâmetro extraído das imagens aquisitadas em tempo real.

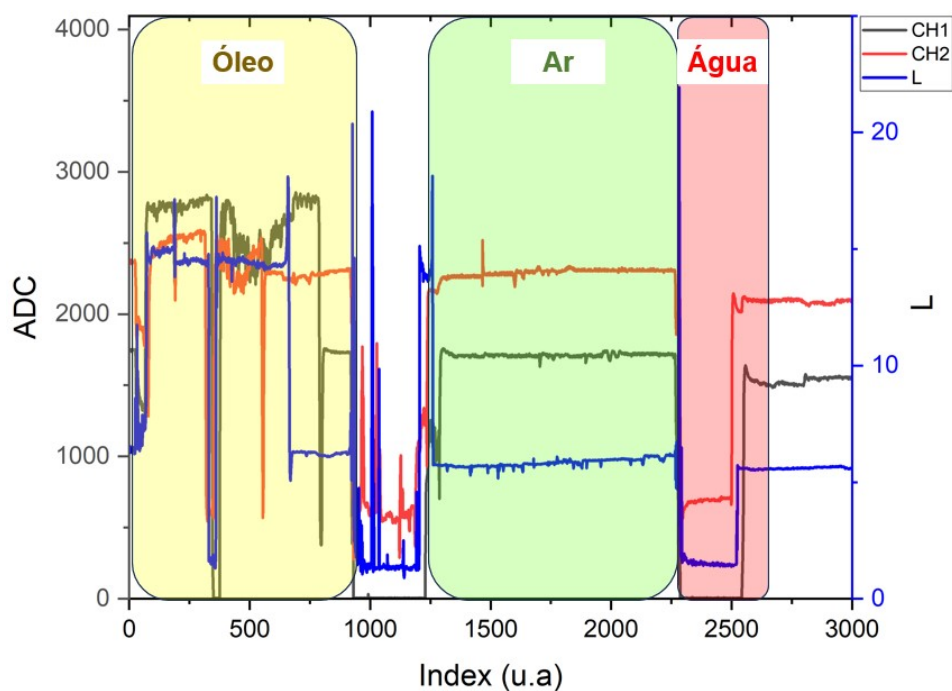


Figura 4.1 Gráfico da transmitância no infravermelho próximo e da luminosidade em função do tempo (em unidades arbitrárias)

A luminosidade das amostras (água, ar e óleo vegetal) apresentaram valores bem característicos e distintos. O teste evidencia o caráter fluorescente da amostra de óleo para o comprimento de onda no ultravioleta usado em comparação com a água, substância de análise que não fluoresce nesse comprimento de onda, como ilustrado na Figura 4.2.

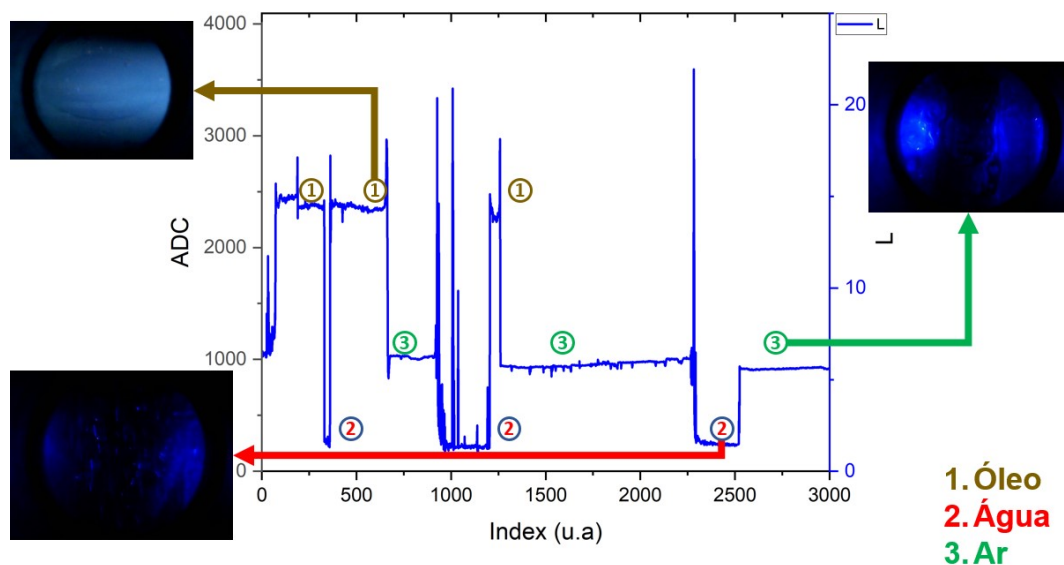


Figura 4.2 Gráfico da luminositade em função do tempo, em unidades arbitrárias, evidenciando as imagens das amostras capturadas.

O teste de conceito é válido para evidenciar a correlação entre a produção de fluorescência no óleo e o aumento na luminositade da imagem analisada, fazendo com que o método proposto neste trabalho seja viável como alternativa para determinação da presença de água em tanques de armazenamento. A análise da transmitância no infravermelho próximo, em paralelo à análise da luminositade, funciona como dupla checagem na classificação dos fluidos.

Foi feita a espectroscopia das amostras que serão usadas nos testes de validação. Para tal, foi inserida na planta uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro da OceanOptics modelo USB 2000. Os espectros do LED UV utilizado no trabalho (LED selecionado após os testes de validação), da unidade óptica vazia, preenchida com água e com o diesel são apresentados na Figura 4.3.

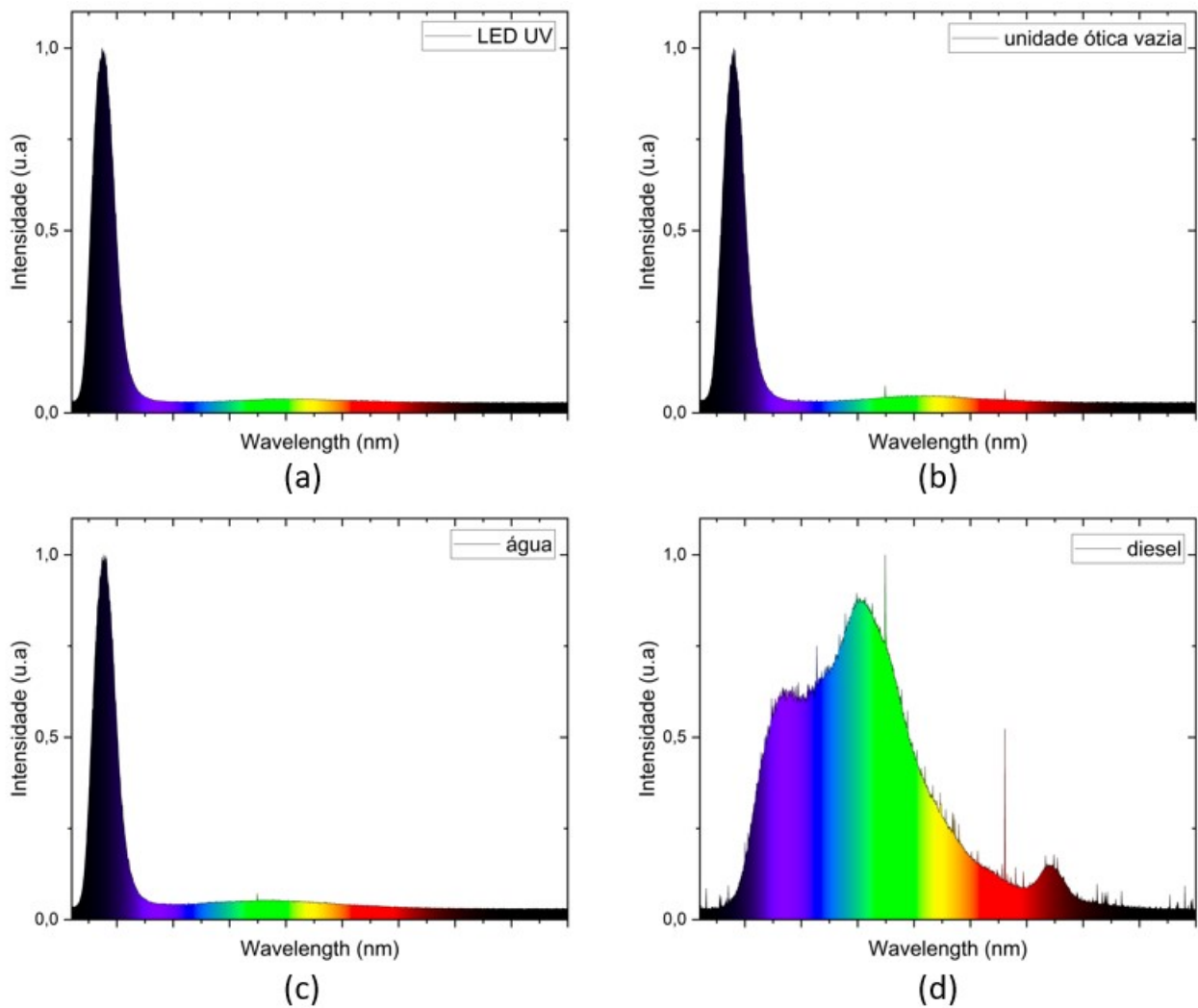


Figura 4.3 Espectros do LED UV (a), unidade ótica vazia (b), unidade ótica preenchida com água (c) e com diesel (d).

Nota-se que, para o comprimento de onda do LED UV utilizado na bancada, a unidade ótica vazia e preenchida com água funcionam como uma ótica especular, replicando o espectro de emissão do LED. Já a amostra do diesel analisado tem assinatura espectral similar a encontrada na literatura.

4.2 TESTES DE VALIDAÇÃO

A seguir serão apresentados os resultados dos testes de validação assim como a discussão pertinente aos mesmos.

4.2.1 Teste de validação 1

Os ensaios foram realizados, cronologicamente, à medida que os LEDs foram adquiridos. Por se tratar de comprimentos de onda amplamente utilizados em outras linhas de pesquisa, os LEDs λ_1 e λ_2 , que podem ser encontrados no mercado nacional, foram testados antes da chegada do LED de comprimento de onda λ_3 (comprimento de onda adquirido via importação).

Foram medidos os dados de fotometria no visível e dados colorimétricos extraídos das imagens para a unidade ótica vazia, a unidade ótica preenchida com água, unidade ótica preenchida com diesel puro além das misturas citadas no capítulo 3 para dois comprimentos de onda no UV (λ_1 e λ_2), como apresentado na Figura 4.4.

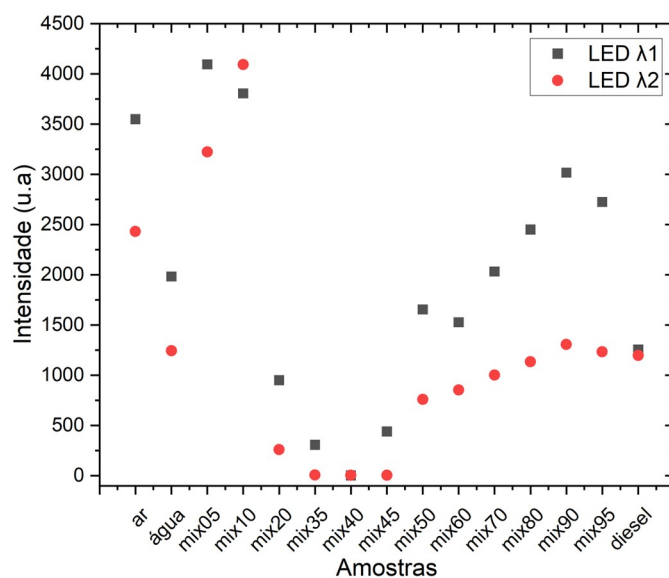


Figura 4.4 Gráficos de intensidade da luz de fluorescência nos dois diferentes comprimentos de onda da radiação UV.

Observa-se que as medidas de fluorimetria no visível apresentam uma diferença de cerca de 37% e 4% entre as amostras de diesel em relação a água para o comprimento de onda λ_1 e λ_2 , respectivamente. É possível notar que, as misturas com titulações maiores que 50% apresentam uma tendência, majoritariamente, de crescimento enquanto para misturas menores temos um comportamento não definido.

A partir dos dados extraídos pela metodologia citada no capítulo 3, foi feita a análise de diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação a amostra de diesel puro. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as fotos adquiridas pelo sistema e a representação visual da diferença de cor ΔE_{00} para os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 . Lembrando que os *pixels* mais brancos na representação visual denotam uma maior diferença de cor em relação a amostra de referência.

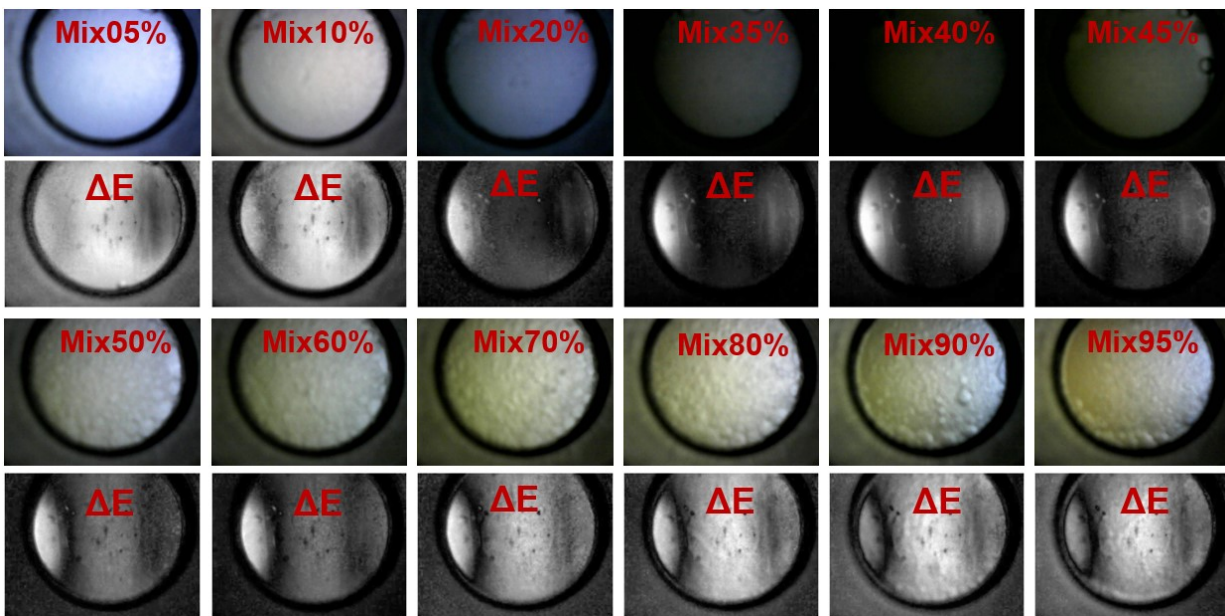


Figura 4.5 Imagem das misturas e representação visual da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel no comprimento de onda λ_1 .

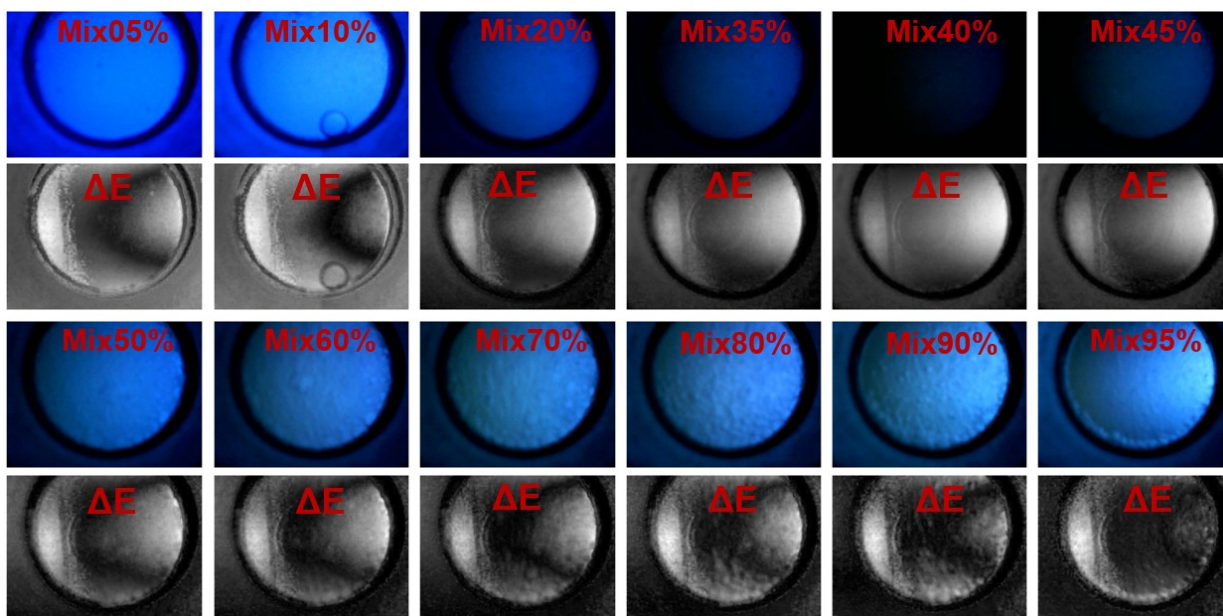


Figura 4.6 Imagem das misturas e representação visual da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel no comprimento de onda λ_2 .

É possível observar o escurecimento nas imagens de fluorescência nas amostras 35%, 40% e 45% com aumento na luminosidade em titulações mais baixas em ambos os comprimentos de onda. Acredita-se que o aumento da luminosidade seja devido a criação de um meio difuso (mistura de uma grande titulação de água e pouca titulação de diesel), que espalha a pequena faixa de luz visível presente no espectro de emissão dos LEDs UV. Essa análise não prejudica a validação do método uma vez que titulações tão elevadas de água são facilmente detectadas em uma análise visual assim como nos outros sensores instalados na unidade ótica, análise da transmitância no infravermelho.

Para as análises do LED de comprimento de onda λ_1 é possível observar que as imagens evidenciam um meio onde a fluorescência não é o fenômeno predominante e sim a difusão da luz visível (devido a adição do fluoróforo pelo fabricante).

Foram obtidos gráficos da diferença de cor de acordo com CIEL*a*b* 2000 para as imagens originais, cropadas e as regiões de interesse (ROI 1, ROI 2 e ROI 3) como representados nas Figuras 4.7 e 4.8.

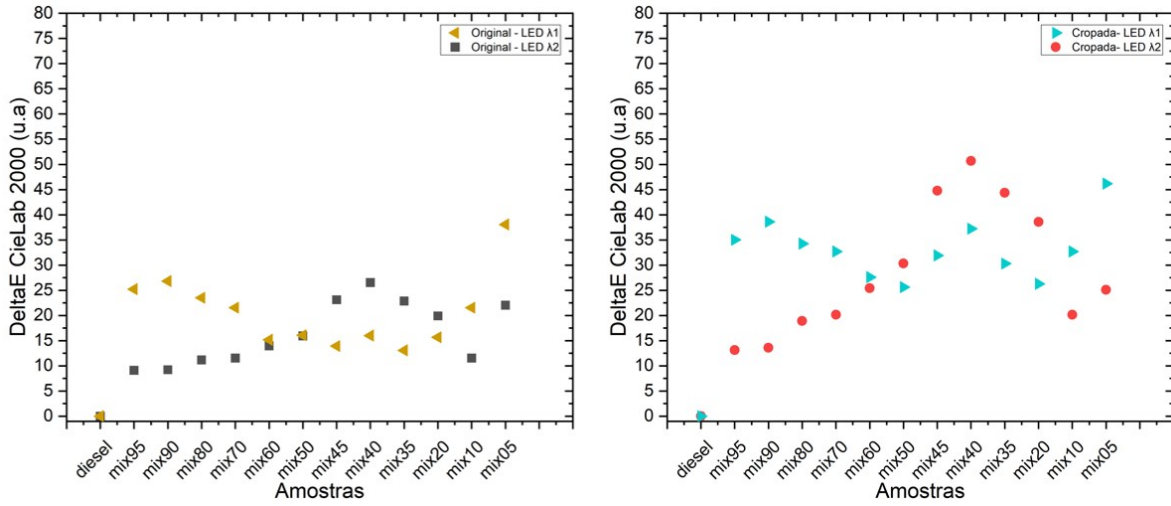


Figura 4.7 Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura da imagem original (esquerda) e imagem cropada (direita) para as diferentes comprimentos de onda λ_1 e λ_2 .

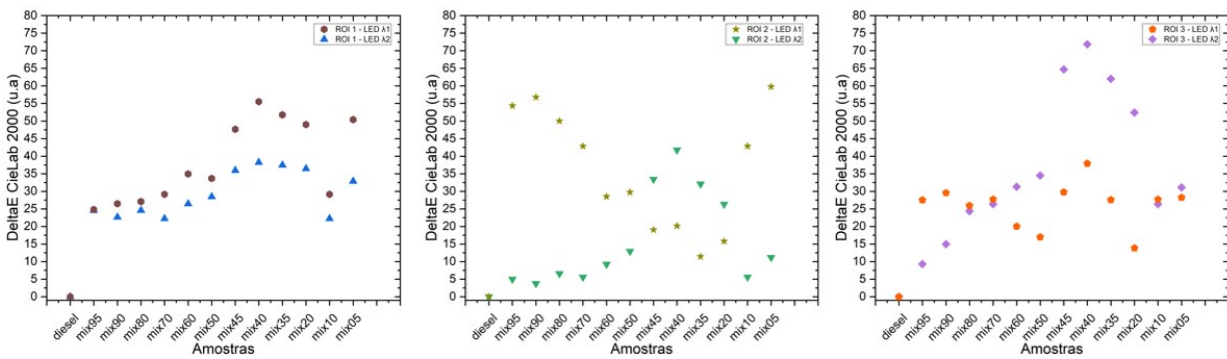


Figura 4.8 Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura nas 3 sub regiões de interesse (ROI 1 à esquerda, ROI 2 ao meio e ROI 3 à direita) para as diferentes comprimentos de onda λ_1 e λ_2 .

Observa-se que, para o primeiro comprimento de onda testado, a diferença de cor das amostras não apresenta correlação direta ou inversa com o aumento da titulação de água para a maioria das análises realizadas (imagem original, imagem cropada, ROI 2 e ROI 3). Na ROI 1 a diferença de cor apresenta uma tendência crescente com o aumento da titulação de água das amostras.

Já no comprimento de onda λ_2 , a diferença de cor apresenta uma tendência ao crescimento à medida que a titulação de água também aumenta. Esse crescimento é melhor visualizado nas análises representadas pela imagem cropada e a ROI 3. Esse efeito ocorre devido à análise da imagem ser feita somente no fluido em estudo, já que na imagem cropada as bordas da estrutura mecânica não são quantificadas no cálculo e na ROI 3, além de não contabilizar as bordas da estrutura, é a região mais próxima da entrada de radiação UV, não sofrendo da atenuação inerente à densidade ótica do meio.

Os comprimentos de onda da radiação UV avaliados neste teste apresentaram imagens de fluorescência bastante distintas para unidade ótica vazia, preenchida com água e diesel puro, como apresentadas na Figura 4.9.

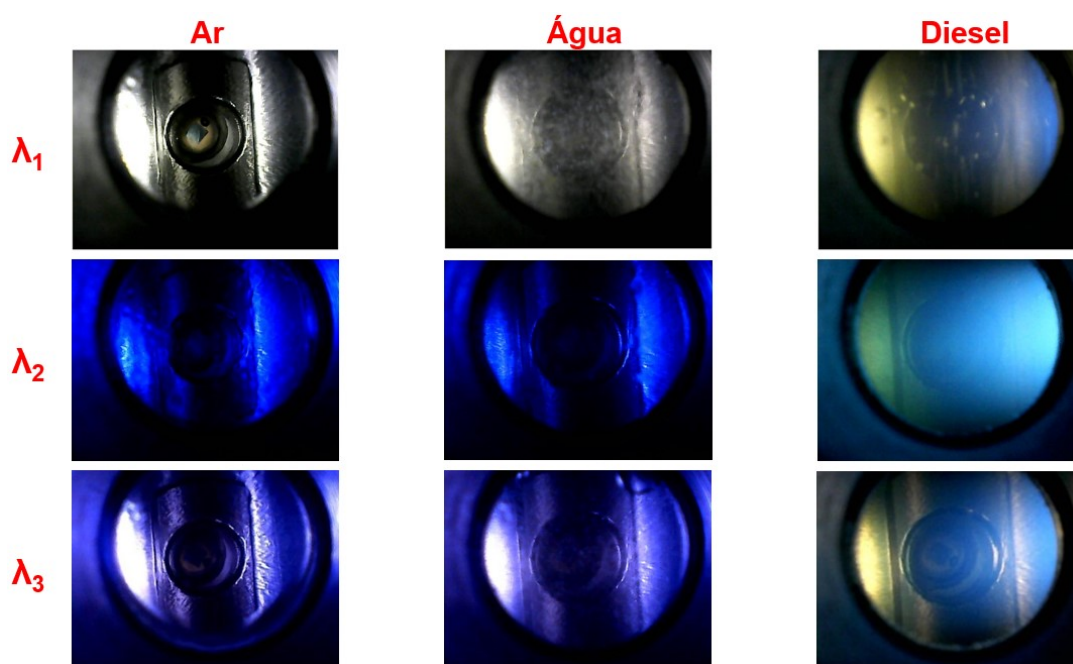


Figura 4.9 Imagens adquiridas das amostras de ar, água e diesel nos três comprimentos de ondas testados.

Note-se que o comprimento de onda λ_1 apresenta uma coloração esbranquiçada, mesmo se tratando de um LED ultravioleta (comprimento de onda não visível). Isso ocorre devido ao fluoróforo que o fabricante coloca na ótica presente no LED, como se trata de um comprimento de onda mais próximo a região do UV-B, radiação nociva ao olho humano, essa medida é feita para sinalizar ao usuário que o LED está em funcionamento. O LED de comprimento de onda λ_2 é um comprimento de onda mais próximo da região do visível e possui uma emissão residual na faixa do azul.

O LED de comprimento de onda λ_3 , que chegou posteriormente aos testes de validação 1, foi selecionado como fonte de radiação da bancada uma vez que o mesmo possui comprimento de onda próximo ao LED λ_2 , porém, apresenta uma faixa espectral mais definida no ultravioleta (menor faixa espectral residual no visível), além de possuir uma potência maior (5W).

4.2.2 Teste de validação 2

Os ensaios foram realizados, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3. O LED de radiação UV, utilizado para este teste, foi selecionado a partir da análise dos resultados do teste de validação 1.

Foram feitas imagens de fluorescência de todas as amostras, para 6 intensidades de corrente de polarização do LED de radiação UV, como apresentado na Figura 4.10.

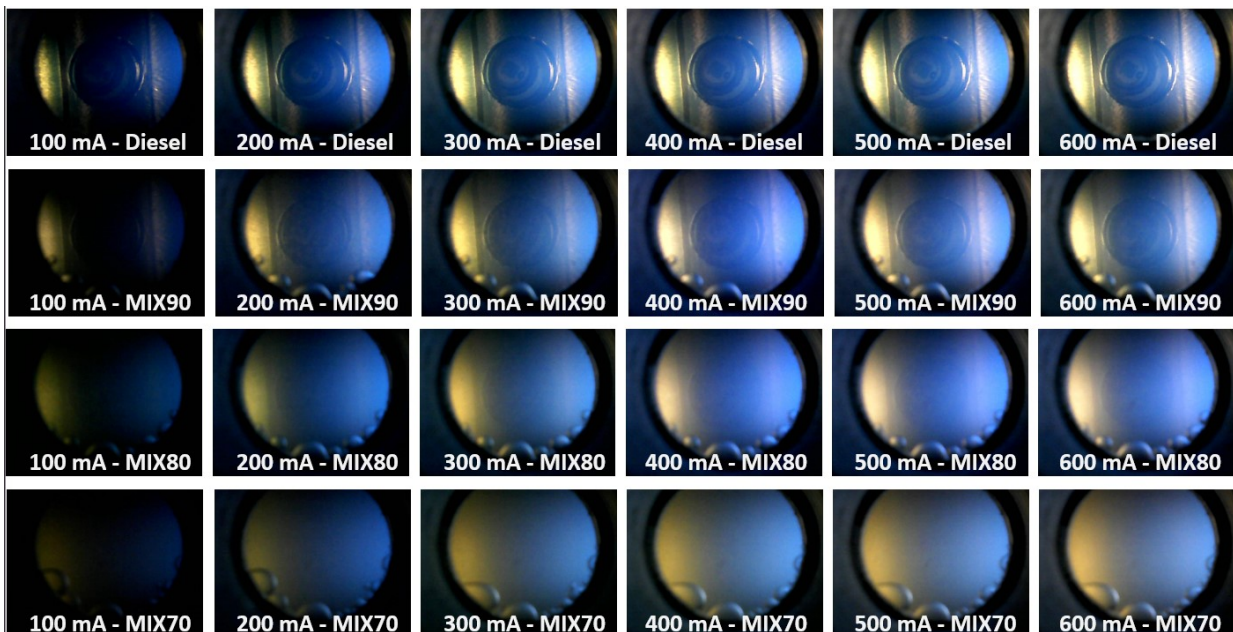


Figura 4.10 Imagens adquiridas das amostras para as 6 intensidades de corrente diferentes.

As imagens adquiridas para uma corrente de polarização de 100 *mA* mostram uma baixa visibilidade para as amostras onde há mistura com água. Essa baixa visibilidade também foi observada na amostra MIX70, quando a corrente é de 200 *mA*.

Foram feitos os cálculos da diferença de cor ΔE_{00} para as 6 intensidades de corrente nas imagens e em todas as sub-regiões. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os gráficos da diferença de cor calculada em relação ao diesel para as diferentes correntes de polarização do LED.

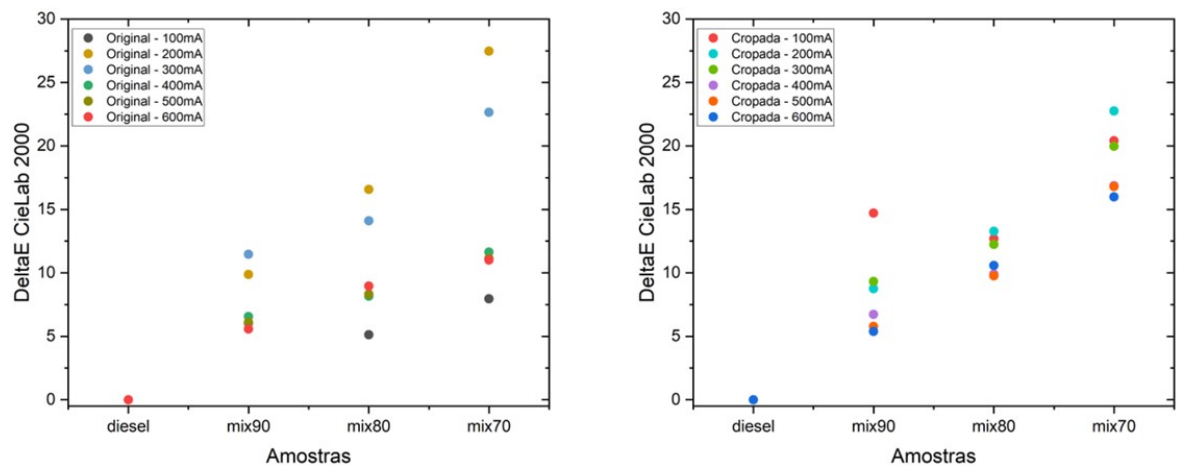


Figura 4.11 Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura para as diferentes intensidades de corrente de polarização do LED UV.

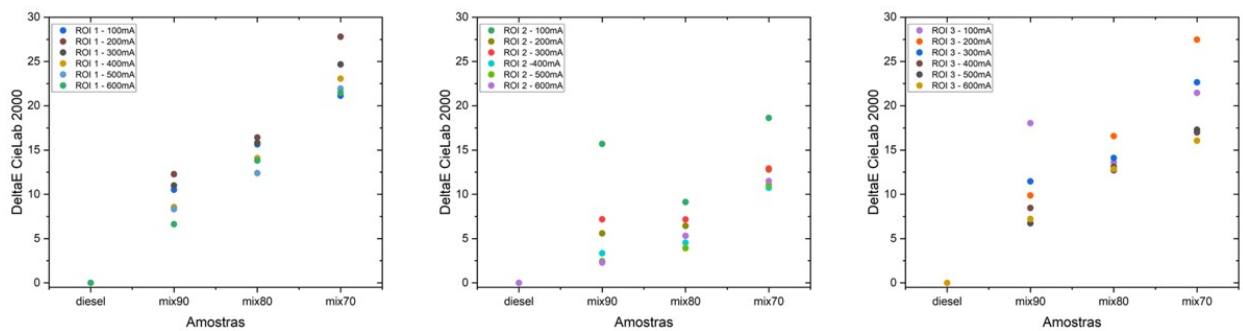


Figura 4.12 Gráficos da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura para as diferentes intensidade de corrente de polarização do LED UV.

Ao analisar os gráficos, é possível observar a tendência crescente da diferença de cor ΔE_{00} , com o aumento da titulação de água das amostras, em todas as sub-regiões analisadas para todas as intensidades de correntes avaliadas. As intensidades que apresentaram a maior inclinação de reta de tendência, para a imagem original, foram as 200 e 300 *mA*. Para as demais sub-regiões, o comportamento não apresenta discrepância significativa.

De acordo com o *datasheet* do LED, a corrente de polarização para funcionamento é de 600 *mA*, desde que o mesmo seja devidamente acomodado em um dissipador de calor. De modo a garantir a vida útil do LED e pela resposta observada nos ensaios, a intensidade de 300 *mA* foi definida como corrente de polarização padrão para o LED de radiação UV. A escolha foi feita devido à uma boa relação entre a curva do cálculo de diferença de cor e a produção de imagens mais claras para o monitoramento visual da unidade ótica quando comparado as imagens produzidas na intensidade de 200 *mA* (como pode ser visto pelas imagens mostradas na Figura 4.10).

4.2.3 Teste de validação 3

A média dos dados adquiridos da luz transmitida no infravermelho próximo e luz de fluorescência, para cada amostra, foram normalizadas pela média das medidas do "branco" da linha (medidas realizadas com a unidade ótica vazia). Os resultados obtidos apresentam uma diminuição na sua intensidade nas amostras com maior quantidade de água. No caso da transmitância NIR, os valores corroboram (BAMPI; SCHEER; CASTILHOS, 2013) com a teoria uma vez que a água absorve esse comprimento de onda. Já a fluorimetria mostra que com a uma menor titulação da substância fluorescente, o diesel, menor será a intensidade da luz de fluorescência.

A Figura 4.13 mostra os gráficos de intensidade de luz transmitida no infravermelho (esquerda) e luz de fluorescência (direita) normalizadas nas diferentes amostras de diesel.

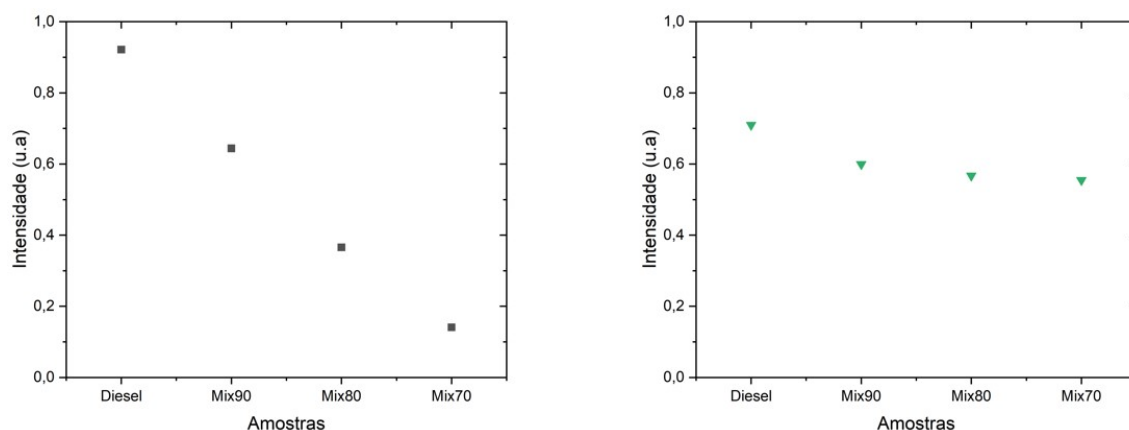


Figura 4.13 Gráficos de intensidade de luz transmitida no infravermelho (esquerda) e luz de fluorescência (direita) normalizadas nas diferentes amostras de diesel.

De posse das médias dos valores colorimétricos obtidos da análise das imagens adquiridas, foi feito o cálculo da diferença de cor (ΔE_{00}) das amostras MIX90, MIX80 e MIX70 em relação à amostra de diesel puro, como mostra a Figura 4.14.

O gráfico mostra que o aumento da quantidade de água causa o crescimento na diferença de cor. Nas análises da imagem cropada, ROI 1 e ROI 3 esse aumento é mais evidenciado.

No caso da imagem cropada, não são analisados os *pixels* pretos provocados pela sombra da estrutura mecânica da unidade ótica, fazendo-se apenas a análise da fluorescência da amostra de interesse. Já as regiões 1 e 3 se destacam por serem as regiões onde há a maior e menor intensidade de fluorescência, respectivamente.

A Figura 4.15 ilustra a diferença de cor, *pixel a pixel* de forma visual. Os *pixels* mais brancos representam uma maior diferença de cor entre a amostra analisada em relação a amostra de referência enquanto os *pixels* mais pretos representam menor diferença de cor entre as amostras.

Foi feito o cálculo do fator de correlação entre as grandezas mensuradas para avaliar a relação estatística entre os métodos. Os cálculos foram feitos no programa OriginPro, que possui recursos prontos para tal finalidade.

Supondo uma relação linear, os gráficos do coeficiente de correlação Pearson são apresentados na Figura 4.16.

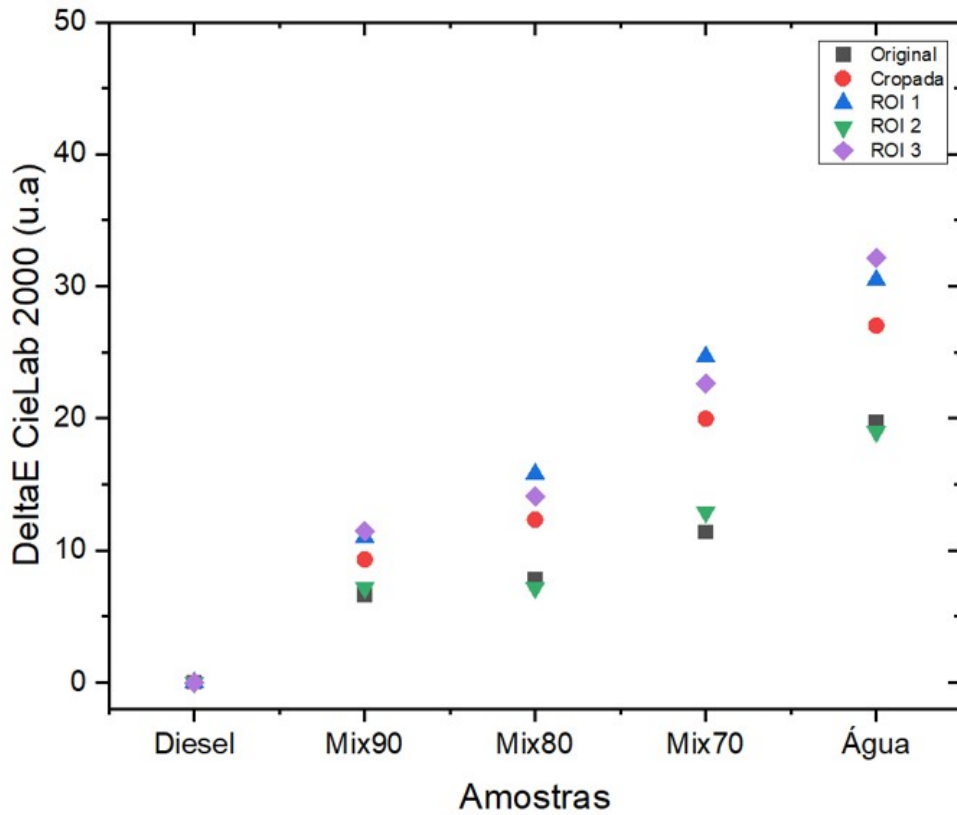


Figura 4.14 Gráfico da diferença de cor CIEL*a*b* 2000 em comparação ao diesel das amostras de mistura nas diferentes subregiões analisadas.

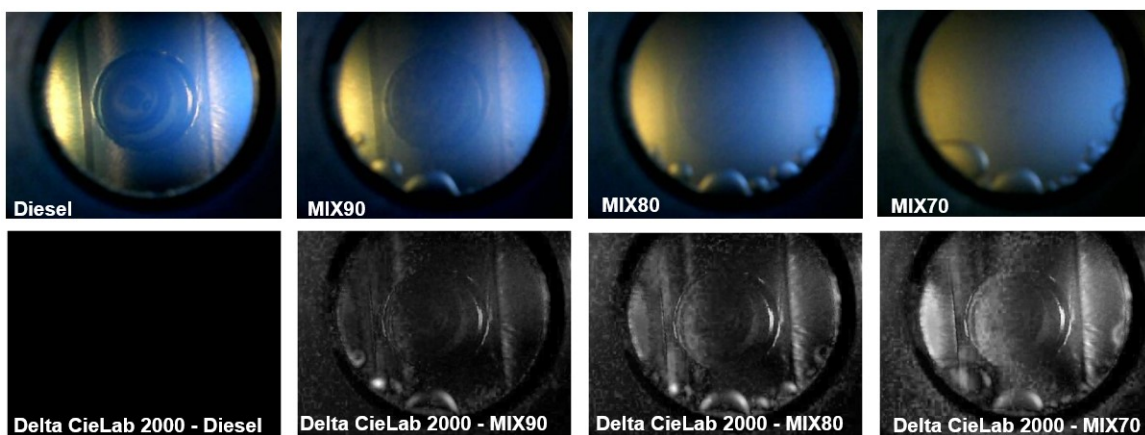


Figura 4.15 Fotos das amostras e representação visual da diferença de cor (ΔE_{00}) entre as amostras em relação ao diesel.

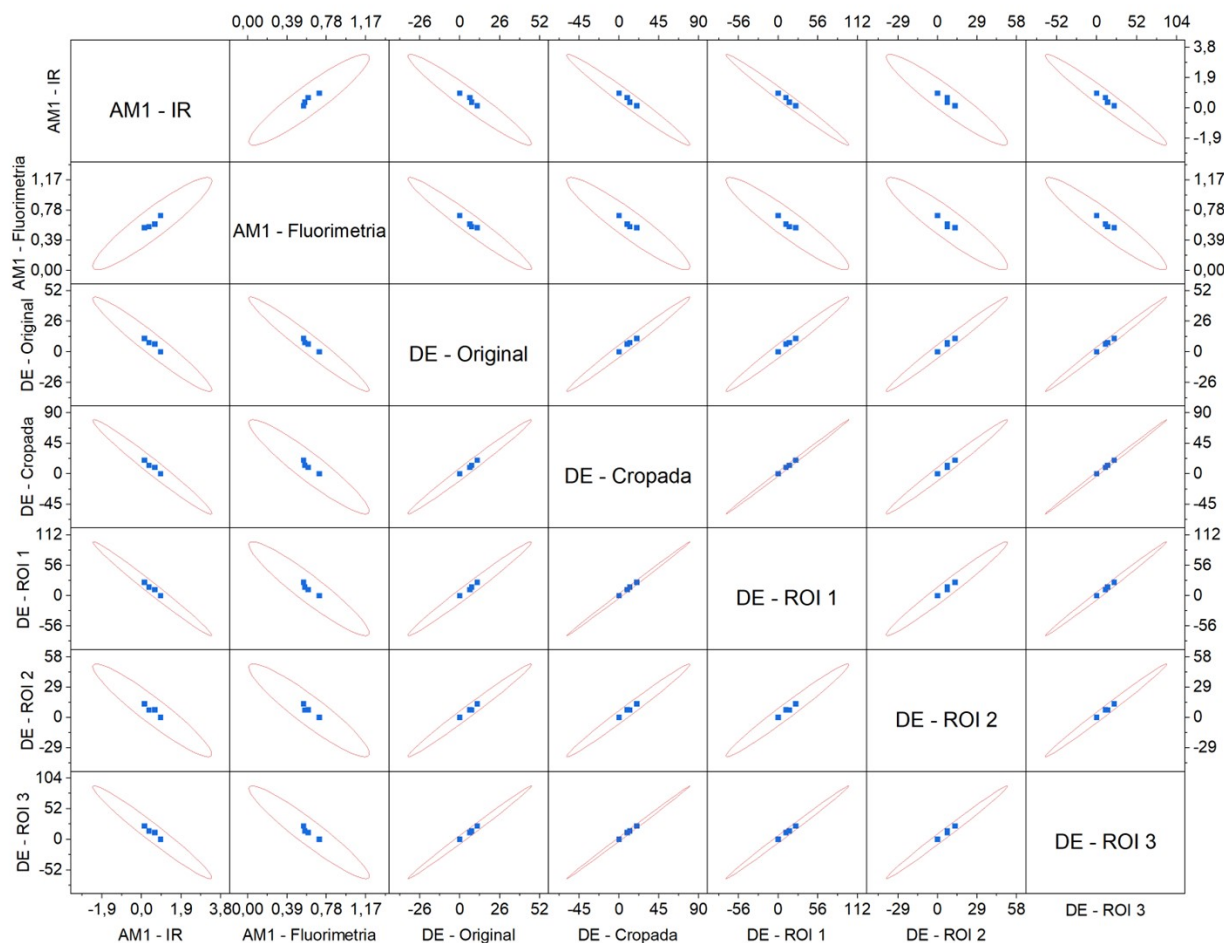


Figura 4.16 Matriz de correlação Pearson entre as grandezas medidas

Pode-se observar que as medidas de transmitância e fluorimetria apresentam uma relação inversa à medida colorimétrica. Com o aumento da titulação de água, as amostras ficam mais opacas à passagem de radiação na faixa do infravermelho próximo enquanto a diferença de cor fica mais evidente devido à diferença de cor, média da diferença *pixel* a *pixel*, em relação à amostra de referência (diesel).

A Tabela 4.1 apresenta os coeficientes de correlação Pearson entre as medidas realizadas nesse teste. O coeficiente de correlação de Pearson pode variar de -1 a +1. Um valor 0 indica que não há relação entre as duas variáveis. Um valor maior que 0 indica uma relação positiva, ou seja, à medida que o valor de uma variável aumenta, o valor da outra também aumenta. Um valor menor que 0 indica uma relação negativa, ou seja, à medida que o valor de uma variável aumenta, o valor da outra diminui.

Tabela 4.1 Coeficientes de correlação Pearson das medidas realizadas.

Correlação Pearson	AM1 - IR	AM1 - Fluorimetria	DE - Original	DE - Cropada	DE - ROI 1	DE - ROI 2	DE - ROI 3
AM1 - IR	1	0,92495	-0,96266	-0,9806	-0,98872	-0,94147	-0,97361
AM1 - Fluorimetria	0,92495	1	-0,96952	-0,93566	-0,93862	-0,92578	-0,94536
DE - Original	-0,96266	-0,96952	1	0,991	0,98849	0,98913	0,99562
DE - Cropada	-0,9806	-0,93566	0,991	1	0,99887	0,9892	0,99897
DE - ROI 1	-0,98872	-0,93862	0,98849	0,99887	1	0,98134	0,99662
DE - ROI 2	-0,94147	-0,92578	0,98913	0,9892	0,98134	1	0,99318
DE - ROI 3	-0,97361	-0,94536	0,99562	0,99897	0,99662	0,99318	1

As grandezas medidas apresentam uma forte correlação entre si, segundo o coeficiente de correlação Pearson.

Supondo uma correlação não linear entre as grandezas, foi calculado o coeficiente de correlação Spearman para avaliar a correlação das grandezas medidas. A Tabela 4.2 apresenta os coeficientes de correlação Spearman, que é uma medida de correlação não paramétrica que avalia a relação monotônica entre duas variáveis, ou seja, não assume que as variáveis estão distribuídas normalmente.

Tabela 4.2 Coeficientes de correlação Spearman das medidas realizadas.

Correlação Spearman	AM1 - IR	AM1 - Fluorimetria	DE - Original	DE - Cropada	DE - ROI 1	DE - ROI 2	DE - ROI 3
AM1 - IR	1	1	-1	-1	-1	-0,8	-1
AM1 - Fluorimetria	1	1	-1	-1	-1	-0,8	-1
DE - Original	-1	-1	1	1	1	0,8	1
DE - Cropada	-1	-1	1	1	1	0,8	1
DE - ROI 1	-1	-1	1	1	1	0,8	1
DE - ROI 2	-0,8	-0,8	0,8	0,8	0,8	1	0,8
DE - ROI 3	-1	-1	1	1	1	0,8	1

As grandezas medidas apresentam uma forte correlação, segundo o coeficiente de correlação Spearman.

Os fatores de correlação encontrados corroboram com o esperado uma vez que com o aumento da titulação de água tem-se uma relação direta de diminuição da fotometria no IR e fluorimetria, quanto maior a quantidade de água menor a transmitância pelo bloqueio do infravermelho e menor a fluorescência devido a menor quantidade de diesel na amostra.

A relação com a diferença de cor é inversa, como evidenciado pelos cálculos dos fatores de correlação. O aumento da titulação de água faz com que a diferença de cor das amostras com relação ao diesel puro aumente, uma vez que a substância responsável pela fluorescência se encontra em menor quantidade na amostra.

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões e também os trabalhos a serem realizados no futuro.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido uma metodologia de monitoramento e análise em tempo real baseada em fotometria e espectrofotometria em função do tempo no infravermelho próximo, espectrofluorimetria UV-VIS e técnicas de visão computacional. A metodologia proposta irá compor uma solução de engenharia capaz de identificar a presença de água livre em tanques de armazenamento de subprodutos da indústria do petróleo fazendo o devido descarte de forma inteligente e autônoma.

Como observado ao longo do capítulo anterior, as hipóteses de trabalho levantadas no início dessa tese foram testadas com êxito, mostrando que é possível diferenciar ar, água, diesel e misturas de diesel e água pela medida de transmissão de infravermelho. Da mesma forma a medição da intensidade de luz de fluorescência, para os diferentes ensaios experimentais propostos, mostram que essa técnica se presta a diferenciação das situações experimentais de interesse. Finalmente, foi possível tirar informação válida utilizando o tratamento das imagens obtidas pela câmera endoscópica. Vale a pena lembrar que os avanços obtidos neste trabalho, em particular no uso de diferentes sensores, associados a planta desenvolvida, especialmente no que concerne à unidade ótica aqui proposta, são contribuições e avanços inéditos, tanto no modo de operação, quanto na obtenção de uma solução de automação para a purga de água de lastro em tanques de armazenamento de subprodutos da indústria do petróleo.

A planta de testes construída está operacional e é capaz de simular, em nível de bancada, os processos de armazenamento, calibração, drenagem e limpeza de um dos subprodutos da indústria do petróleo, onde o objeto de estudo foi o diesel.

A planta pode ser operada via painel sinótico, assim como pela interface virtual via programa especialista. O programa desenvolvido é capaz de gerenciar a planta fazendo o controle dos processos, o monitoramento das grandezas físicas de fotometria e fluorimetria assim como a análise colorimétrica das imagens adquiridas em tempo real. O programa

é capaz de classificar os fluidos que passam pela unidade ótica a partir da metodologia desenvolvida nesse trabalho.

Foi construída uma unidade ótica instrumentada capaz de classificar e monitorar os fluidos presentes no tanque de armazenamento, fazendo o devida purga caso não seja o produto de interesse.

A unidade ótica tem forte caráter adaptativo e modular uma vez que a troca de sensores e fonte de radiação é feita pela simples troca de comprimentos de onda já preparados no *housing* de acomodação padrão usado para essa solução de engenharia.

No que tange o desenvolvimento da metodologia, foi possível observar, como resultado dos teste de conceito e validação, a clara distinção das amostras pelas análises dos métodos propostos. O método colorimétrico apresentou uma forte correlação quando comparado a métodos já conhecidos na literatura, como técnicas de fotometria no infravermelho próximo e fluorescência no ultravioleta. A metodologia testada foi embarcada no software especialista tornando-o apto para classificação dos fluidos via fotometria, fluorimetria e análise colorimétrica de fluorescência.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos foram muito promissores uma vez que geram alternativas para os métodos já utilizados na literatura.

Os próximos passos desse trabalho são:

- Testar a bancada para diferentes subprodutos da industria do petróleo.
- Testar a metodologia com amostras de emulsão de diesel.
- Avaliar a migração do *software* especialista para uma plataforma de código aberto como o Python.
- Avaliar a possibilidade de depositar a patente da metodologia desenvolvida.
- Integralizar a metodologia em um protótipo de engenharia para que os testes sejam realizados em campo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEA, A. B. d. E. A. *CARTILHA AEA DE BOAS PRÁTICAS – DIESEL COMERCIAL. ÓLEO DIESEL UTILIZADO NO BRASIL*. 2019. Disponível em: <https://aea.org.br/inicio/wp-content/uploads/2019/10/CartilhaCompleta.pdf>. Acesso em: 07 set 2023.

ASTM. *Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, Designation D 6751-02*. [S.l.]: ASTM International West Conshohocken, PA, 2003.

BAMPI, M.; SCHEER, A. d. P.; CASTILHOS, F. de. Application of near infrared spectroscopy to predict the average droplet size and water content in biodiesel emulsions. *Fuel*, Elsevier, v. 113, p. 546–552, 2013.

BARELLI, F. *Introdução à Visão Computacional Uma abordagem prática com Python e OpenCV*. [S.l.]: Casa do Código, 2019.

BÜCKER, F. et al. Impact of biodiesel on biodeterioration of stored brazilian diesel oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Elsevier, v. 65, n. 1, p. 172–178, 2011.

CHANZON TECHNOLOGY CO. *Ultra Violet Integrated Diode*. [S.l.], 2023.

CNPE, C. N. d. P. E. *Resolução Nº 16 de 24 de junho de 2018*. 2018. Disponível em: http://www.mme.gov.br/documents/36112/491934/1.+Resolu%C3%A7%C3%A3o_CNPE_16_2019.pdf. Acesso em: 01 set 2023.

FAZAL, M.; HASEEB, A.; MASJUKI, H. H. Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. *Corrosion Science*, Elsevier, v. 67, p. 50–59, 2013.

FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria-princípios e aplicações na agricultura. In: FERREIRA, MD (Ed. técnico). *Instrumentação pós-colheita em frutas e ...*, 2017.

FILARDI, V. L. *Espectrotopógrafo de fluorescência uv-vis para caracterização de substâncias e meios fluorescentes homogêneos ou não - spectratomus-uvis*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Bahia, 2016.

FREGOLENTE, P.; MACIEL, W. M. W.; OLIVEIRA, L. Removal of water content from biodiesel and diesel fuel using hydrogel adsorbents. *Brazilian Journal of chemical engineering*, SciELO Brasil, v. 32, p. 895–901, 2015.

FREGOLENTE, P. B. et al. Tecnologia para remoção de água livre em tanques de armazenamento de diesel/biodiesel. In: LATIN AMERICAN AND CARIBBEAN CONSORTIUM OF ENGINEERING INSTITUTIONS. *Global Partnerships for Development and Engineering Education: Proceedings of the 15th LACCEI International Multi-Conference*

for Engineering, Education and Technology, July 19-21, 2017, Boca Raton, FL, United States. [S.l.], 2017. p. 82.

HE, B. et al. Moisture absorption in biodiesel and its petro-diesel blends. *Applied engineering in agriculture*, American Society of Agricultural and Biological Engineers, v. 23, n. 1, p. 71–76, 2007.

MALVINO, A. P.; BATES, D. J. *Eletrônica-Vol. 2: 8ª Edição.* [S.l.]: McGraw Hill Brasil, 2016.

MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível. *Bol. da*, 1994.

NASCIMENTO, D.; NOHARA, E. L. Separação de água do diesel: biodiesel, parâmetros e normas. *Revista TAE*, v. 66, 2022.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian chemical society*, SciELO Brasil, v. 14, p. 198–219, 2003.

PONTE, V. S. *Identificação da adulteração de álcool combustível por adição de água usando led infravermelho.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2017.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of instrumental analysis.* [S.l.]: Cengage learning, 2017.

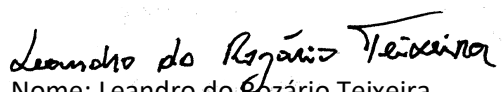
SØRENSEN, G. et al. Microbial growth studies in biodiesel blends. *Bioresource technology*, Elsevier, v. 102, n. 8, p. 5259–5264, 2011.

TEIXEIRA, L. D. R. *Soluções de espectrometria para monitoramento, controle e análise da estabilidade de asfaltenos em petróleo.* Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal da Bahia, 2018.

Salvador, 15/12/2023

DECLARAÇÃO

Declaro para os devidos fins que o texto final apresentado para a conclusão do meu curso de doutorado em Mecatrônica da Universidade Federal da Bahia é de minha autoria. Declaro também que quaisquer informações utilizadas neste texto, mas que sejam provenientes de outros trabalhos, têm fonte claramente expressa e, quando for o caso, o seu uso foi devidamente autorizado pelo(s) respectivo(s) autor(es).



Nome: Leandro do Rozário Teixeira

CPF: 033.629.475-14