

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA ELÉTRICA**

Rafael Bidese Puhl

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE AUTO-
MATIZAÇÃO DE ANÁLISE QUÍMICA PARA MONITO-
RAMENTO DE CLORO, PH E TURBIDEZ EM APLICA-
ÇÕES DO AGRONEGÓCIO**

Florianópolis
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA ELÉTRICA**

Rafael Bidese Puhl

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE AUTO-
MATIZAÇÃO DE ANÁLISE QUÍMICA PARA MONITO-
RAMENTO DE CLORO, PH E TURBIDEZ EM APLICA-
ÇÕES DO AGRONEGÓCIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Djones Vinicius Lettnin, PhD

Florianópolis
2017

Puhl, Rafael Bidese

Desenvolvimento de um sistema de automatização de análise química para monitoramento de cloro, pH e turbidez em aplicações do agronegócio. / Rafael Bidese Puhl; orientador, Djones Vinicius Lettnin ; - Florianópolis, SC, 2017.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

Inclui referências

1. Desinfecção. 2. Automatização. 3. Optoeletrônica
4. Fotometria. 5. Bomba Peristáltica. I.
Lettnin, Djones Vinicius. II. Universidade Federal de Santa Catarina. III. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. IV. Desenvolvimento de um sistema de automatização de análise química para monitoramento de cloro, pH e turbidez em aplicações do agronegócio.

Rafael Bidese Puhl

**DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE
AUTOMATIZAÇÃO DE ANÁLISE QUÍMICA PARA
MONITORAMENTO DE CLORO, PH E TURBIDEZ EM
APLICAÇÕES DO AGRONEGÓCIO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 21 de março de 2017.

Marcelo Lobo Heldwein, Dr. Eng.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Djones Vinicius Lettnin, Dr. Eng.
Orientador

Raimes Moraes, Dr. Eng.

Hector Bessa Silveira, Dr. Eng.

Guillaume François Gilbert Barrault, Dr. Eng.

*À **toda** minha família,
eu amo vocês*

AGRADECIMENTOS

À minha companheira Ana Gabriela pela paciência, compreensão e dedicação ao longo de todos esses anos. Ao Marcelo e o Felipe, meus maiores incentivadores. À minha mãe Cristina, pelo exemplo de trabalhadora incansável e inabalável. Ao meu pai João, pelo incentivo e confiança. Ao meu irmão Eduardo pelo exemplo de irmão mais velho e de incansável dedicação acadêmica.

Ao orientador deste trabalho Prof. Djones V. Lettnin, pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos e por todas as contribuições que certamente aprimoraram este trabalho e documento.

À Dynamox Soluções Criativas, pela estrutura, apoio financeiro e pela oportunidade de integrar a equipe de desenvolvimento de um projeto tão ambicioso e multidisciplinar.

Aos sócios da empresa Guillaume Barrault e Alexandre Ferreira, pela orientação profissional e discussões técnicas sempre proveitosas ao longo desse período.

À toda a equipe da Dynamox-WaveTech pelas discussões técnicas, conversas descontraídas mais do que necessárias e demais colaborações para o desenvolvimento do projeto. Às demais pessoas envolvidas diretamente no projeto e sem os quais esse trabalho não teria avançado tanto em tão pouco tempo: Fernando Garcia, Márcio Junkes e, em especial, ao Yuri Juppa, pela dedicação e profissionalismo durante o andamento do projeto e ao Hansu Birol, por seu exemplo de liderança e ajuda com as análises dos dados.

A todos os amigos e amigas que estiveram ao meu lado ao longo desses anos de formação pessoal e profissional, eu sou um pouco de cada um de vocês, obrigado.

À Universidade Federal de Santa Catarina, ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e aos professores do departamento pelos ensinamentos transmitidos.

À CAPES, pelo apoio financeiro através da bolsa de pesquisa recebida durante o mestrado.

*Faça por você, faça por todos nós,
Faça por ninguém*

Rodrigo Lima

RESUMO

Atualmente, o agronegócio representa 1,8% do PIB brasileiro, cerca de 88,5 bilhões de reais. Apesar da incorporação de tecnologias de ponta, a perda na produção de ovos férteis ainda é significativa, sendo superior a 1%. Apenas nos Estados Unidos, essa fração corresponde a cerca de 90 milhões de ovos descartados anualmente. Essa perda se deve principalmente a infecções que acometem o embrião através das porosidades da casca, levando-o a morte prematura e tornando o ovo impróprio até mesmo para consumo humano. A indústria agrícola já oferece diferentes alternativas para realizar a sanitização de ovos de incubação, porém ainda não existe uma solução totalmente consolidada. Dentre as diversas possibilidades, a pulverização de água aquecida com altas concentrações de sanitizante representa a solução mais vantajosa, principalmente por consumir pouca água, evitar a contaminação entre os ovos e permitir o reaproveitamento do fluido sanitizante. Existe a patente de uma máquina líder no mercado nacional para sanitização de alimentos que, embora já automatize grande parte do processo, ainda possui etapas manuais para medição da concentração de cloro e pH. Este projeto aborda o desenvolvimento de um protótipo para automatizar o controle da concentração de cloro, pH e turbidez dessa máquina, incluindo soluções para componentes de *hardware* e de *software* necessários para a análise química da água. O projeto aqui apresentado foi baseado em análise por injeção de fluxo, utilizando a técnica de multi-comutação, bombas peristálticas para dosar os reagentes, um fotômetro baseado em LED RGB e uma matriz de fotodiodos para detecção. Por conveniência, foi utilizada uma plataforma de desenvolvimento Arduino para aquisição de dados, comando e controle do protótipo. Além de ter demonstrado, do ponto de vista de engenharia, a viabilidade da proposta de melhoria da máquina, o trabalho representa um grande passo na melhoria da qualidade de vida dos operadores da máquina e eficiência no processo.

Palavras-chave: Desinfecção. Automatização. Optoeletrônica. Fotometria. Bomba Peristáltica. LED RGB. Fotodiodo.

ABSTRACT

Nowadays, the agricultural business represents 1.8% of the Brazilian GDP, that is about 88.5 billions of reais. Despite the incorporations of state-of-art technology, the loss in fertile egg production is still significant, being higher than 1%. Just in the United States, this fraction corresponds to about 90 millions annually discarded eggs. Such loss is mainly due to infections that attack the fetus through the porosities of the eggshell, either killing it or making the egg improper for human consumption. The agricultural industry offers different alternatives to provide proper sanitization of eggs for incubation, though, there is not a consolidated solution for that problem. Among the many possibilities, the pulverization of hot water with high concentrations of sanitizer represents the more advantageous solution, mainly due to the reduced use of water, avoidance of contamination between the eggs and enabling the re-use of the sanitizing fluids. There is a patent for a national market leader machine for sanitizing food, that, even though, it automatizes the majority of the internal processes, it still have manual operations to measure chlorine concentration and pH. This project addresses the development of a prototype to automatize the chlorine, pH and turbidity control in that aforementioned machine, including solutions for the hardware components and software necessary to provide the chemical analysis of the water. The project that is presented here is based in flow injection analysis, using a multi-switching technique, peristaltic pumps for dosing the reagents, and RGB LED and fotodiode array based fotometer for detection. For convenience, it is used an Arduino development platform to acquire data, drive and control the prototype. In addition to having demonstrated, from the engineering point of view, the viability of the proposed upgrade for the machine, this work presents a large leap on the improvement of the operations quality of life and efficiency in the whole process.

Keywords: Disinfection. Automatization. Optoelectronics. Fotometry. Peristaltic Pump. RGB LED. Fotodiode.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Contextualização	3
1.2	Motivação	5
1.2.1	Equipamentos de Higienização de Alimentos	5
1.2.2	Monitoramento de Cloro Livre, pH e Turbidez	7
1.3	Justificativa	9
1.4	Objetivos	10
1.4.1	Objetivos gerais	10
1.4.2	Objetivos específicos	10
1.5	Metodologia	11
1.6	Organização do Trabalho	11
2	Fundamentação Teórica	13
2.1	Desinfecção de Alimentos por Cloro Livre	13
2.2	Princípios da Fotometria	15
2.2.1	Interação da Luz com a Matéria	15
2.2.2	Espectro Característico das Substâncias	17
2.2.3	Transmitância e Absorvância	18
2.2.4	Lei de Beer-Lambert	20
2.2.5	Protocolo Padrão de Medida de Cloro Livre	21
2.2.5.1	Reagentes	21

2.2.5.2	Curva de Calibração	22
2.3	Turbidez	22
2.4	Potencial de Hidrogênio	23
2.5	Metodologias de Automatização de Análises Químicas	25
2.5.1	Análise por Fluxo-Batelada	26
2.5.2	Análise por Injeção de Fluxo	27
3	Requisitos e Solução Proposta	31
3.1	Especificações	31
3.2	Requisitos	32
3.3	Proposta de Projeto	32
4	Implementação	35
4.1	Decomposição em Módulos	35
4.2	Fotômetro	36
4.2.1	Hardware	38
4.2.2	Montagem Mecânica	42
4.2.3	Firmware	43
4.2.4	Software	45
4.2.5	Experimentos	47
4.2.5.1	DOE1	48
4.2.5.2	DOE2	49
4.2.5.3	DOE3	49
4.2.6	Discussão	50
4.3	Sistema de Injeção de Fluxo	52
4.3.1	Hardware	52
4.3.2	Montagem Mecânica	54
4.3.3	<i>Firmware</i>	56
4.3.4	<i>Software</i>	56
4.3.5	Experimentos	56
4.3.5.1	DOE4	56
4.3.5.2	DOE5	57
4.3.5.3	DOE6	57
4.3.6	Discussão	58
4.4	Turbidímetro	60
4.4.1	Hardware	61
4.4.2	Montagem Mecânica	61
4.4.3	Experimentos	61

4.4.3.1	DOE7	61
4.4.4	Discussão	62
4.5	Integração dos Módulos	62
4.5.1	Montagem Mecânica e <i>Hardware</i>	62
4.5.2	<i>Firmware</i>	63
4.5.2.1	Diagrama de Casos de Uso	63
4.5.2.2	Diagrama de Estados	64
4.5.2.3	Diagramas de Classe	65
4.5.2.3.1	Integração dos Módulos	66
4.5.2.3.2	Instrumentação Óptica	67
4.5.2.3.3	Automatização da Análise	71
4.5.2.4	Menu de Navegação para Teste	74
4.5.2.5	Diagramas de Sequência	74
5	Resultados	79
5.1	DOE8	80
5.2	DOE9	80
5.3	DOE10	82
6	Discussão	87
6.1	Experimentos Pós-Integração	87
6.1.1	DOE8	87
6.1.2	DOE9	88
6.1.3	DOE10	89
7	Considerações finais	91
7.1	Conclusões	91
7.2	Trabalhos Futuros	94

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de blocos do funcionamento manual da máquina.	4
1.2	Modelos de sanitizadoras para alimentos de baixo e médio porte. (a) Lavadora de alimentos de baixa capacidade KF-400 da Kuhl Corporation [12]. (b) Sanitizadora de alimentos Sani-Touch Modelo 5S da National Poultry Equipment Corporation [10].	6
1.3	Equipamento para controle de cloro em piscinas Hydro-Guard HG702. (a) equipamento em posição de operação [36]. (b) equipamento aberto para inspeção[36]. . .	8
1.4	Modelos de medidores para alta concentração de cloro livre em água. (a) HI96771 <i>Ultra High Range Chlorine Portable Photometer</i> da Hanna Instruments[21]. (b) <i>High Range Chlorine ColorQ</i> da LaMotte[22].	9
2.1	Curvas características do comportamento do cloro em água. (a) Curva de demanda de cloro em água. Adaptada de [19]. (b) Relacionamento entre espécies de cloro disponíveis em água e o pH da solução. Adaptada de [19].	15

2.2	Espectro característico do Cloro adquirido por meio de espectrofotometria. Adaptado de [25].	17
2.3	Absorção em cubetas com diferentes concentrações e comprimentos de caminho de luz. Onde, I são intensidades luminosas, C são as concentrações da solução e l é o comprimento de caminho de luz na amostra. . .	19
2.4	Curva característica da Lei de Lambert-Beer.	20
2.5	Ilustração de um sistema de análise em fluxo-batelada.	26
2.6	Ilustração de como opera um sistema de análise em injeção de fluxo.	28
2.7	Ilustração do funcionamento da mistura passiva na análise de injeção em fluxo com e sem multi-comutação. . .	28
3.1	Diagrama de blocos para proposta de implementação completa para completar a automatização da máquina em questão.	33
4.1	Diagrama de decomposição do sistema em blocos.	36
4.2	Diagrama de blocos do TCS3200, <i>front-end</i> de aquisição.	39
4.3	Esquemático da placa das fontes de luz para o fotômetro.	40
4.4	Esquemático da placa de controle do TCS3200.	42
4.5	Foto das placas fabricadas para desenvolvimento do fotômetro. (a) placa com as fontes de luz. (b) placa com o TCS3200.	43
4.6	Sistemas montados para testar o fotômetro proposto. (a) vista frontal do sistema. (b) vista superior do sistema, onde pode ser visto o alinhamento entre a fonte, a cubeta e o fotodetector.	43
4.7	Mensagens utilizadas pelo no <i>Protocol Buffers</i> para comunicação do computador com o sistema embarcado. A esquerda a mensagem enviada para o sistema embarcado e a direita a mensagem que o sistema embarcado devolve para o computador.	45
4.8	Fluxograma do <i>firmware</i> utilizado para testes do fotômetro.	46
4.9	Resultados do experimento DOE1.	49
4.10	Resultados do experimento DOE2.	50
4.11	Resultados do experimento DOE3.	50

4.12	Sistemas montados para testar as bombas peristálticas. (a) sistema com as bombas peristálticas genéricas abaixo e as válvulas na parte superior. (b) vista frontal do sistema com as bombas da Welco, a direita é possível ver o reator utilizado nos testes e as conexões das mangueiras. (c) vista superior do sistema, mostrando a placa de controle utilizada para acionar as bombas. . . .	53
4.13	Esquemático da placa de acionamento das bombas peristálticas.	54
4.14	Fluxograma do <i>firmware</i> de testes o sistema de automação de análise.	55
4.15	Diagrama da bancada utilizada para testes das bombas peristálticas.	57
4.16	Resultados do experimento DOE4.	58
4.17	Resultados do experimento DOE5.	59
4.18	Resultados do experimento DOE6.	60
4.19	Avaliação do turbidímetro. (a) Foto da montagem para teste do turbidímetro. (b) Resultados do experimento DOE7.	62
4.20	Diagrama de casos de uso no sistema.	64
4.21	Diagrama de estados de uso no sistema integrado. . . .	65
4.22	Diagrama de classes para implementar a integração dos módulos do sistema.	66
4.23	Diagrama de classes para implementar as funções ópticas do sistema.	68
4.24	Máquina de estados para fazer a leitura das frequências do fotodiodo.	71
4.25	Diagrama de classes para implementar as funções de automatização de análise no sistema.	73
4.26	Diagrama navegação no menu de acesso do sistema para os testes finais.	75
4.27	Diagrama de sequência para uma medição completa do sistema.	76
4.28	Diagrama de sequência do procedimento de normalização do sensor óptico.	77
4.29	Diagrama de sequência da implementação do protocolo de mistura.	78

5.1	Resultado do DOE8A comprimento relativo igual a 4. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogenização da mistura.	81
5.2	Resultado do DOE8B comprimento relativo igual a 8. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogenização da mistura.	82
5.3	Resultado do DOE9A utilizando as proporções 10:1:1. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogenização da mistura.	83
5.4	Resultado do DOE9B utilizando as proporções 5:1:1. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogenização da mistura.	84
5.5	Resultado do DOE10 medidas de concentração elevada usando diluição com água. (a) resultado das medidas de concentração média. (b) medidas no tempo da homogenização da mistura.	85

Lista de Tabelas

2.1	Interação dos comprimentos de onda com a matéria e os comprimentos de onda que são transmitidos. Adaptada de [35]	16
2.2	Tabela indicadores de faixa curta de pH. Adaptado de [38]	24
2.3	Tabela de cores para o indicador de faixa larga de Bogen [37]	25
4.1	Descrição dos estados da máquina de estados e interação com os eventos para realizar medidas com o TCS3200.	72

Lista de Abreviaturas

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

DPD *NN-dietil-p-fenilenediamina* indicador colorimétrico para cloro livre.

LED Diodo Emissor de Luz.

MAPA Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

NTU Unidade Nefelométrica de Turbidez.

pH Potencial de Hidrogênio.

PIB Produto Interno Bruto.

ppm Partes por Milhão.

RGB Vermelho Verde e Azul.

CAPÍTULO 1

Introdução

A agroindústria brasileira foi responsável por aproximadamente 23% do PIB do país no ano de 2015. O setor emprega mais de 20% da mão-de-obra nacional, incluindo vagas informais e com carteira assinada [16].

Apesar da crise econômica atual, a agroindústria brasileira cresceu 1,8% em 2016. De acordo com dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o setor de carnes vem se destacando, com taxas de crescimento positivas entre 2006 e 2015. Mais especificamente, a produção de carne de frango foi 2,31% maior em relação ao ano anterior, ao passo que a de carne bovina cresceu 1,85% e a de carne suína, 1,69% [11].

Segundo estimativas do governo federal, o Brasil foi o maior exportador mundial de frango em 2015, com um total de 4,83 milhões de toneladas exportadas, seguido pelos Estados Unidos e pela União Européia, com 3,22 e 1,1 milhões de toneladas, respectivamente [11].

Devido ao êxodo rural e a redução da população no campo, a incorporação de novas tecnologias, focadas no aumento da produtividade e na melhoria da visibilidade do produtor, foi necessária para atender às demandas do mercado. Essas tecnologias incluem ferramentas

de auxílio a tomada de decisão, sementes geneticamente modificadas, maquinário para auxílio nas operações diárias, e o uso de redes sociais. De acordo com o MAPA, elas serão cada vez mais vitais para a manutenção da competitividade brasileira no cenário internacional [13].

A tendência de modernização já foi percebida pelo mercado agrícola, que vem aumentando continuamente os investimentos em novas tecnologias a fim de atender às necessidades da agroindústria [11]. Em pouco tempo, termos como agricultura de precisão, avicultura de precisão, e mais recentemente, zootecnia de precisão, já se tornaram parte do cotidiano do produtor rural [9]. Apesar da incorporação de tecnologias de ponta, devido à alta competitividade do mercado, pequenas perdas tornam-se inaceitáveis em alguns setores. Um exemplo é a produção de ovos férteis, que descarta anualmente mais de 1% da produção devido à contaminação [8]. Apenas nos Estados Unidos, isso equivale a mais de 90 milhões de ovos perdidos. Esse número poderia ser reduzido através de um aumento na eficiência do processo de sanitização [1].

A sanitização, ou desinfecção, é um processo caracterizado pela remoção ou destruição de agentes infecciosos presentes na superfície de alimentos e no ambiente. Geralmente está relacionada à aplicação de um agente sanitizante, e difere do processo de limpeza, que se limita a remover sujeiras e detritos com água e sabão. O processo que envolve limpeza e sanitização em equipamentos, mobiliários e superfícies é denominado higienização [28].

A ANVISA recomenda a utilização de alguns sanitizantes específicos para a desinfecção de ambientes e alimentos. Na indústria alimentícia, comumente utiliza-se soluções que tem como principal componente o cloro, cuja concentração depende da aplicação [33]. Geralmente, os sanitizantes são comercializados em concentrações elevadas e devem ser diluídos de acordo com a necessidade de cada aplicação. Por exemplo, uma solução concentrada de cloro pode conter até 30.000 mg/L de cloro livre. Entretanto, para limpeza de superfícies recomenda-se utilizar uma concentração de 10 mg/L , obtida por meio da diluição em água. Por brevidade de notação, neste documento, concentrações de cloro livre são tratadas como partes por milhão (ppm), em que 1 ppm equivale a 1 mg/L .

1.1 Contextualização

Este trabalho originou-se como um aprimoramento do processo de sanitização de uma máquina de higienização de alimentos.

Neste processo, os alimentos são colocados em bandejas na entrada à esquerda da máquina, passam pelo primeiro e segundo túnel, onde ocorrem a cloração e a secagem, respectivamente, e são retiradas da esteira manualmente. A água utilizada no processo de higienização fica armazenada no tanque imediatamente abaixo do primeiro túnel, e circula por meio de uma bomba d'água. Existe também um filtro mecânico, situado entre o primeiro túnel e o tanque, que obstrui a passagem de partículas grandes, como penas, folhas e galhos. A fim de garantir o correto funcionamento da máquina, esse filtro deve ser limpo periodicamente. A Figura 1.1 apresenta de forma esquematizada o funcionamento simplificado da máquina.

O procedimento de instalação define questões importantes associadas à operação da máquina. Durante esse período, um técnico observa o comportamento da concentração de cloro durante a passagem de algumas bandejas de alimentos. Utilizando uma fita colorimétrica, ele examina manualmente a concentração de cloro na água armazenada e estima a quantidade média de bandejas entre cada regulação.

Aumenta-se a concentração de cloro na água da máquina através do acionamento de uma bomba d'água. Ela dispara um jato que passa sobre um tablete de cloro, tipicamente utilizado para cloração de piscinas. Esse método é impreciso, especialmente pela falta de controle sobre a quantidade de cloro adicionada e pela não linearidade da dosagem com o tempo. No final da vida útil do tablete, ele começa a se desmanchar e pedaços maiores são arrastados para o tanque. Além disso, a falta de repetibilidade no processo pode provocar grandes oscilações nas concentrações de cloro na água. Condições extremas na concentração de cloro na água são indesejados. Caso a concentração seja muito baixa, não haverá desinfecção; e, caso seja muito alta, há a possibilidade de danos aos alimentos e do aumento excessivo da volatilização do cloro. Este último efeito é de grande importância, pois o gás Cl_2 é prejudicial à saúde.

A ação desinfetante do cloro é mais efetiva quando a substância encontra-se na forma de ácido hipocloroso ($HOCl$). Essa forma fica mais disponível quando o pH da água é levemente ácido. Portanto,

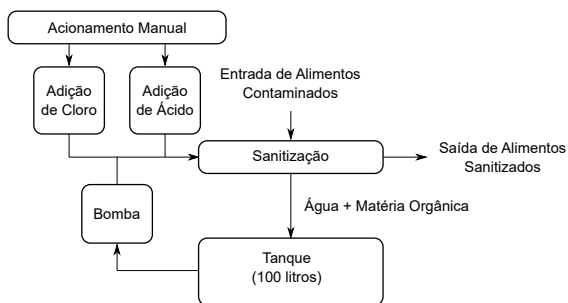


Figura 1.1: Diagrama de blocos do funcionamento manual da máquina.

é importante manter a pH da água armazenada em uma faixa que favoreça a presença do cloro nessa forma.

Até o início deste trabalho, à cada adição de cloro, uma dose de ácido era adicionada para compensar o aumento de pH. Apesar do equipamento possibilitar um controle preciso sobre a quantidade de ácido adicionada, a sua dose era determinada através de testes empíricos, e normalizada pelo número de bandejas. Como resultado, usualmente não se utilizava a dose correta.

O controle da turbidez da água era feito de maneira indireta. Através de inspeção visual humana, os alimentos saindo da máquina eram examinados e, caso apresentassem partículas depositadas sobre eles, a água do tanque era renovada.

Conforme descrito neste documento, por conta das características hostis da aplicação em questão, propõe-se uma solução formada por uma metodologia de automatização de análise química e um fotodetector para realizar o monitoramento. Os elementos de automação e detecção são bastante semelhantes aos sistemas tipicamente encontrados em laboratórios de análise química. Entretanto, precauções extra tiveram de ser tomadas devido a grande quantidade de partículas suspensas na água analisada.

1.2 Motivação

Dentre as metodologias utilizadas por produtos comerciais ou listadas na literatura para a sanitização de alimentos, pode-se citar a higienização seca, úmida e por calor. Além destes, alguns métodos inovadores mostraram-se promissores em estudos acadêmicos, mas ainda não foram inseridos no mercado. Este é o caso a utilização de luz ultravioleta [2].

A higienização seca utiliza vapores de formol em uma câmara fechada para higienizar os alimentos. Entretanto, este método é geralmente evitado pelos riscos que o vapor de formol oferece a saúde das pessoas que operam as câmaras [15].

A higienização úmida consiste na utilização de água limpa ou com sanitizante e pode ser dividida em três tipos: imersão, lavagem em água corrente ou pulverização. Em higienização do primeiro tipo, todos os alimentos ficam imersos na mesma água. Nessas condições, caso algum contaminante esteja presente, ele pode ser transmitido a todos os alimentos e, portanto, é necessário que a solução possua uma concentração ainda maior de sanitizante. Na higienização úmida por água corrente, caso haja um ovo contaminado, ele não contamina os demais, pois a água não é reutilizada. Entretanto, a principal desvantagem desta abordagem é o desperdício de água. Finalmente, a higienização úmida por pulverização permite a redução do volume de água utilizado durante o processo, mas exige concentrações elevadas de sanitizante [6].

1.2.1 Equipamentos de Higienização de Alimentos

Produtores de médio porte utilizam usualmente sistemas adaptados na higienização dos alimentos. Apesar de funcionais, estas soluções não são otimizadas para esta aplicação e, muitas vezes, não garantem a completa sanitização dos alimentos. Produtores de grande porte, por outro lado, têm acesso a sistemas de nível industrial de alto desempenho e voltados para produção em larga escala.

Uma das soluções disponíveis no mercado é a lavadora de alimentos de baixa capacidade KF-400 [12], fabricada e comercializada pela empresa Kuhl Corporation, de Nova Jersey nos Estados Unidos. A Figura 1.2a apresenta uma foto deste equipamento. A KF-400 é o re-

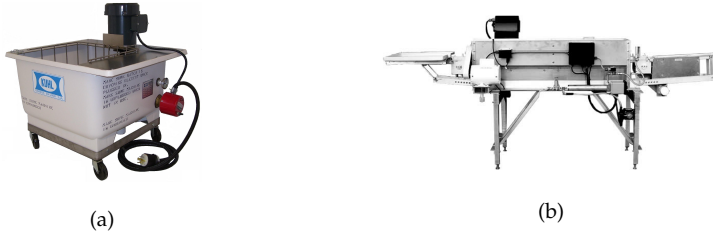


Figura 1.2: Modelos de sanitizadoras para alimentos de baixo e médio porte. (a) Lavadora de alimentos de baixa capacidade KF-400 da Kuhl Corporation [12]. (b) Sanitizadora de alimentos Sani-Touch Modelo 5S da National Poultry Equipment Corporation [10].

sultado de uma tentativa de industrialização do processo manual e arcaico de limpeza por higienização úmida de imersão. Nesse sentido, este equipamento utiliza um compressor para gerar bolhas e movimentar os alimentos imersos em água. Por possuir um tanque de 400 litros, ele permite a higienização 1200 unidades por hora. Além disso, a máquina em questão contém um elemento que aquece a água do tanque, a fim de manter a temperatura necessária para este processo de higienização. Após a utilização deste equipamento, é necessário realizar os procedimentos de secagem e armazenagem dos alimentos de maneira apropriada para evitar eventuais contaminações.

Outro produto normalmente utilizado por produtores de grande porte, apresentado na Figura 1.2b, é a Sani-Touch fabricada pela National Poultry Equipment Corporation [10], de Iowa nos Estados Unidos. Esse equipamento é mais completo que KF-400, oferecendo etapas adicionais de secagem e seleção dos alimentos. O processo de higienização da Sani-Touch utiliza escovas rotatórias com pulverização de água quente com sanitizante. E, em relação à secagem, utiliza escovas rotatórias e fluxo de ar forçado. Graças a estes aprimoramentos, a máquina é capaz de desinfetar 2500 unidades por hora. Apesar de utilizar menos água do que equipamentos baseados em fluxo corrente, esta máquina não é capaz de reutilizar a água durante o processo. Além disso, as escovas rotatórias entram em contato com todos os alimentos e pode propagar uma eventual contaminação.

No mercado nacional, existe uma Máquina para Higienização de Alimentos capaz de desinfetar entre 7 e 30 mil unidades por hora.

Este equipamento específico também executa as tarefas de sanitização e secagem dos alimentos. Para a desinfecção, utiliza-se a pulverização de água aquecida com sanitizante. Como a solução sanitizante fica armazenada em um tanque e é possível reaproveitá-la, o consumo de água deste equipamento é bastante reduzido. A fim de garantir a secagem completa de todos os alimentos, utiliza-se fluxo forçado de ar aquecido. O equipamento permite o controle de temperatura e dos sanitizantes durante o processo, garantindo sua qualidade. Apesar de automatizar o controle de algumas variáveis, a máquina necessita de intervenção humana na regulação da concentração de cloro e da turbidez da água.

1.2.2 Monitoramento de Cloro Livre, pH e Turbidez

As principais soluções presentes no mercado que auxiliam no monitoramento de cloro, pH e turbidez são voltadas para o controle de qualidade da água em piscinas. Grande parte dos equipamentos comerciais derivam de uma patente que está registrada em nome de Ben David [14]. A patente deposita o projeto de um sistema que automatiza a medição de cloro livre, a dosagem de reagentes e a limpeza mecânica da célula de medida. Seu funcionamento é totalmente livre de interação humana. O documento de patente não apresenta detalhes sobre o funcionamento do sistema, mas indica, apenas, a utilização de um LED monocromático com comprimento de onda entre 490 e 555 nm, e de um colorímetro na medição de cloro livre. As características do indicador colorimétrico e seu protocolo padrão de medidas são descritas detalhadamente na Seção 2.2.5. O mecanismo de agitação para garantir a mistura dos reagentes é composto de um êmbolo de aço inox localizado dentro da câmara de mistura e é movimentado por duas bobinas externas. Além disso, o êmbolo possui também cerdas de *nylon* nas extremidades que efetuam a limpeza interna da célula de medida. O mecanismo de dosagem dos reagentes não é mencionado. Essa patente deu origem a um equipamento comercial para controle de cloro em piscinas chamado HydroGuard HG-702[36].

O manual deste equipamento, apresentado na Figura 1.3, indica que o intervalo entre duas leituras pode variar entre 2 e 10 minutos. Além disso, o HG-702 apresenta faixa de medição de cloro livre entre 0 e 10 ppm, e utiliza um volume de reagentes (DPD) de 0,3



Figura 1.3: Equipamento para controle de cloro em piscinas HydroGuard HG702. (a) equipamento em posição de operação [36]. (b) equipamento aberto para inspeção[36].

ml/amostra. O mesmo equipamento é capaz de medir concentração total de cloro, pH, potencial de óxido-redução, turbidez, fluxo e temperatura da água. Finalmente, o equipamento permite o controle automatizado de pH e cloro. Ou seja, quando as leituras indicam valores fora da faixa pré-determinada, o HG-702 atua de forma a regular esses níveis. Para isso, uma válvula solenoide e uma bomba de dosagem química são utilizados. A bomba adiciona uma solução concentrada de cloro ou ácido clorídrico na água da piscina até que os valores pré-estabelecidos sejam atingidos. No Brasil, esse equipamento é comercializado pela empresa Nivetec Instrumentação e Controle Ltda, localizada em São Paulo.

Os equipamentos listados são capazes apenas de medir pequenas concentrações de cloro. Aplicações de higienização de alimentos, com pulverização de água com cloro, utilizam concentrações elevadas, na faixa entre 50 e 250 ppm. Por isso, esses equipamentos não são indicados para fazer medições na máquina em questão. No contexto industrial, existem sistemas compatíveis com altas concentrações de cloro livre em água. Entretanto, grande parte deles utilizam reagentes proprietários e/ou sugerem a diluição manual da amostra.

O HI96771 *Ultra High Range Chlorine Portable Photometer* [21], fabricado pela Hanna Instruments, de Padova, Itália, é um fotômetro portátil de cloro que suporta medir até 500 ppm. Apenas utilizando diferentes reagentes e cubetas proprietários da Hanna Instruments, o HI96771 é capaz de medir esses níveis de concentração de cloro livre



(a)



(b)

Figura 1.4: Modelos de medidores para alta concentração de cloro livre em água. (a) HI96771 *Ultra High Range Chlorine Portable Photometer* da Hanna Instruments[21]. (b) *High Range Chlorine ColorQ* da LaMotte[22].

em água. Por isso, é impossível simplesmente acoplá-lo a um Hydro-Guard e estabelecer uma solução completa. Existem outros equipamentos muito semelhantes ao HI96771. Um exemplo, é o *High Range Chlorine ColorQ*[22], comercializado pela LaMotte, de Maryland nos Estados Unidos. Ele possui faixa de leitura de até 700 ppm de cloro total, e também utiliza reagentes proprietários. Os dois equipamentos podem ser vistos na Figura 1.4.

1.3 Justificativa

Os equipamentos de higienização de alimentos comercialmente disponíveis possuem limitações. Máquinas de higienização úmida por imersão e água corrente desperdiçam grande quantidade de água; máquinas de higienização por vapor de formol são potencialmente danosas a saúde dos operadores; e as que utilizam calor são pouco eficientes. Consequentemente, grande parte das soluções voltadas à produção em larga escala utilizam uma variação do método de pulverização, que é o caso da máquina de higienização de alimentos em questão. Um problema da metodologia de pulverização é a necessidade de utilização de altas concentrações de sanitizantes, a fim de compensar o baixo volume de solução em contato com os alimentos. Quando se utiliza cloro como sanitizante e deseja-se reutilizar a água para desinfecção de outros alimentos, a quantidade cloro livre deve ser controlada. Isso ocorre pois, ao neutralizar os microrganismos nocivos ao embrião, o cloro livre é consumido. Esse efeito é apresentado na Seção

2.1.

Conforme discutido anteriormente, a literatura e o mercado disponibilizam soluções incompletas. Tanto soluções para controle de cloro e pH em ambientes como piscinas, quanto as que utilizam equipamentos laboratoriais, são incompatíveis com as necessidades apresentadas para a automatização da máquina dessa máquina. Dessa forma, é necessário desenvolver novos métodos capazes de solucionar todos os problemas presentes na aplicação.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivos gerais

Desenvolver um sistema de monitoramento de cloro livre, pH e turbidez em água que possibilite a automatização de sistemas de desinfecção de alimentos, proporcione uma maior segurança aos seus operadores, e garanta a qualidade do processo, evitando assim o desperdício e aumentando o lucro do produtor.

1.4.2 Objetivos específicos

- Avaliar, por meio de uma revisão bibliográfica, as metodologias de automatização de análise química mais adequadas à aplicação;
- Desenvolver sistema de automatização de dosagens para análise química expansível a protocolos genéricos;
- Desenvolver um sistema de instrumentação ótica baseada em um fotolorímetro;
- Caracterizar o funcionamento do processo de automatização na operação do equipamento;
- Caracterizar o funcionamento da instrumentação ótica para as faixas de operação do equipamento.

1.5 Metodologia

A metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho inicia com a análise do problema em questão, etapa em que são identificados os requisitos e definidas as especificações de projeto. Em seguida, realiza-se uma revisão bibliográfica a fim de determinar técnicas capazes de atender às especificações.

Foi então identificado que o trabalho poderia ser conduzido pela divisão em duas partes principais. Primeiramente, era necessário desenvolver um sistema capaz de fazer a automatização das dosagens de reagentes e promover a homogenização da mistura de amostra e reagentes. Posteriormente, o sistema de automatização deve apresentar a mistura homogênea a um fotodetector.

Ao abordar cada frente de trabalho, após a pesquisa de referenciais teóricos que embasassem as decisões de projeto, foram desenvolvidas propostas de solução para cada uma das partes. Para cada proposta foram elaborados experimentos que comprovassem seu funcionamento apropriado, quando alguma característica do sistema não está de acordo com o mínimo necessário para atender as especificações, volta-se a procurar soluções para aquela etapa específica do projeto. Depois que as propostas foram validadas separadamente, elas são integradas em uma solução completa para o monitoramento e novamente experimentos são realizados para garantir a operação correta do sistema comparando os resultados obtidos com as medidas feitas por um equipamento comercial para avaliar o funcionamento do sistema.

1.6 Organização do Trabalho

- O Capítulo 2 introduz o referencial teórico necessário para a melhor compreensão do trabalho nas áreas de fotometria, turbidez, pH e sistema de automatização de análise química.
- O Capítulo 3 apresenta os requisitos identificados juntamente com as especificações técnicas para o projeto e conclui com a apresentação de uma proposta prática para o sistema.
- O Capítulo 4 descreve o desenvolvimento do sistema, incluindo as escolhas de projeto para cada uma de suas partes, experimen-

tos utilizados para validar os protótipos, como foi feita a integração dos módulos e a modelagem e implementação do *firmware* de comando do sistema.

- O Capítulo 5 apresenta os resultados dos experimentos finais que validam o sistema de monitoramento como uma solução que atende às especificações do projeto.
- O Capítulo 6 apresenta a discussão dos resultados obtidos no capítulo anterior e faz considerações em relação ao desenvolvimento realizado.
- O Capítulo 7 finaliza o trabalho, revê de forma breve os resultados obtidos ao longo do trabalho e por fim, descreve os trabalhos futuros que devem dar continuidade ao trabalho aqui apresentado.

CAPÍTULO 2

Fundamentação Teórica

Nesse capítulo, apresenta-se os conhecimentos fundamentais para a compreensão do trabalho. Os tópicos abordados são principalmente os mecanismos relacionados à capacidade de sanitização de cloro em água, princípios básicos da fotometria que permitem medir a concentração de uma solução com base em características como a absorção de uma amostra a um comprimento de onda, princípios básicos da medição da turbidez e pH de uma amostra e, finalmente, considerações sobre metodologias de automatização de análise química, abordando os pontos positivos e negativos de cada uma das duas técnicas mais reconhecidas na literatura.

Considerações relacionadas à implementação são discutidos nos capítulos subsequentes onde se apresentam o desenvolvimento do sistema, resultados preliminares e finais do projeto.

2.1 Desinfecção de Alimentos por Cloro Livre

Há uma variedade de métodos que podem ser utilizados para reduzir a incidência de microrganismos em alimentos. Idealmente, o melhor método é aquele que é capaz de impedir a contaminação. Como

isso nem sempre é possível, surge a necessidade de lavar e sanitizar os produtos alimentícios para consumo, promovendo assim a desinfecção dos alimentos contaminados e, portanto, impedindo que estes ofereçam riscos saúde do consumidor [26].

O principais sanitizantes utilizados para instalações e alimentos tem como componente principal o cloro. Quando o cloro é adicionado na água ocorrem três tipos de reações que afetam a eficiência do cloro como desinfetante. Primeiro, substâncias como manganês, ferro e sulfato de hidrogênio dissolvidos em água reagirão de forma irreversível com o cloro. A qualidade da água melhora quando se removem estas substâncias. O cloro que reagiu dessa forma é perdido e não contribui com a desinfecção. Segundo, o cloro pode reagir de forma reversível com matéria orgânica e amônia na água e, assim, os resultados dessas reações são desinfetantes fracos. Finalmente, o cloro pode reagir com água se dissociando. Quando a água encontra-se com pH levemente ácido, os produtos dessa reação são desinfetantes eficientes, conhecidos como cloro livre ou cloro residual livre [27].

A Figura 2.1a apresenta a curva de demanda de cloro em água. No trecho *AB*: o cloro introduzido na água é imediatamente consumido na oxidação da matéria orgânica e inorgânica. Enquanto esses compostos não forem totalmente destruídos, não ocorrerá desinfecção e o cloro residual será nulo. No trecho *BB'*: o cloro combina-se com compostos nitrogenados, produzindo cloro residual combinado. No trecho *B'C*: o cloro oxida as cloraminas formadas na fase anterior, reduzindo os teores de cloro residual combinado. Finalmente, como esperado do ponto *C* em diante, com a oxidação do cloro residual combinado, elevam-se os teores de cloro residual livre e, a partir desse momento, essa água pode ser utilizada para desinfecção[19].

As principais formas em que se encontra o cloro dissolvido em água são: ácido hipocloroso (*HOCl*), ácido clorídrico (*HCl*) e íon hipoclorito ClO^- . Quando o meio está ácido ($pH < 7$) a maior parte do cloro estará disponível na forma Cl_2 e *HOCl*, e se o meio estiver alcalino ($pH > 7$), a maior parte do cloro estará disponível na forma ClO^- , como mostra a Figura 2.1b. A ação desinfetante do cloro é mais eficiente na forma de ácido hipocloroso. Portanto, também é importante manter a água do sistema em um pH que favoreça a presença de cloro na forma *HOCl* [34].

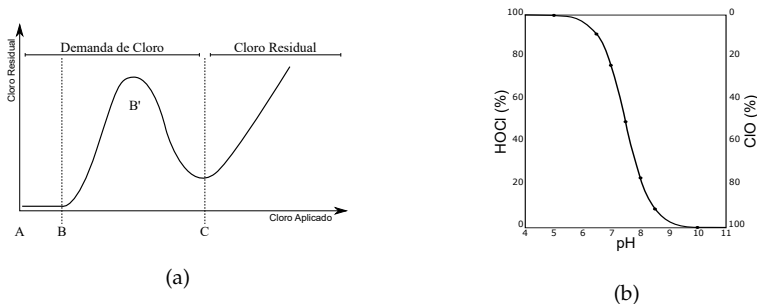


Figura 2.1: Curvas características do comportamento do cloro em água. (a) Curva de demanda de cloro em água. Adaptada de [19]. (b) Relacionamento entre espécies de cloro disponíveis em água e o pH da solução. Adaptada de [19].

O ácido hipocloroso geralmente é considerado como altamente destrutivo, pois é um oxidante não seletivo que reage fortemente com uma variedade de compostos intracelulares. O $HOCl$ age nas membranas das células causando uma mudança na sua permeabilidade, alterando a capacidade de transporte, fragmentando as proteínas e reagindo com os nucleotídeos [17].

2.2 Princípios da Fotometria

Para compreender a metodologia de medição utilizada nesse trabalho, é necessário rever os conceitos mais importantes relacionados à fotometria. Inicialmente, apresenta-se que a interação da luz com a matéria é dependente das características intrínsecas de cada substância em uma solução. Posteriormente, apresentam-se conceitos que embasam as medições fotométricas como transmitância e absorvância, além da justificativa de como esses valores podem quantificar a concentração de uma substância em uma amostra pela lei de Beer-Lambert.

2.2.1 Interação da Luz com a Matéria

Devido às diversas formas de interação da luz com a matéria é que a visão humana é capaz de distinguir as cores. Skoog et al. (2005) explicam porque uma solução vermelha é percebida e distinguida por

sua coloração[35].

Uma solução contendo $Fe(SCN)^{2+}$ é vermelha não porque o complexo adiciona radiação vermelha ao solvente, mas porque absorve o verde da radiação branca que penetra no frasco e transmite o componente vermelho de forma inalterada. Assim, em uma determinação colorimétrica de ferro baseada no seu complexo com tiocianato, o máximo de variação na absorbância com a concentração ocorre com a radiação verde; a variação da absorbância com a radiação vermelha é desprezível. Em geral, a radiação empregada em uma análise colorimétrica deve ser a cor complementar da solução do analito. (SKOOG et al., 2005, p. 685) [35]

A Tabela 2.1 apresenta a relação entre cor da luz absorvida versus a cor complementar transmitida, para várias partes do espectro visível.

Tabela 2.1: Interação dos comprimentos de onda com a matéria e os comprimentos de onda que são transmitidos. Adaptada de [35]

Região do Comprimento de Onda Absorvida (nm)	Cor da Luz Absorvida	Cor Complementar Transmitida
480-490	Azul-esverdeada	Laranja
490-500	Verde-azulada	Vermelha
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarela-esverdeada	Violeta
580-595	Amarela	Azul
595-650	Laranja	Azul-esverdeada
650-750	Vermelha	Verde-azulada

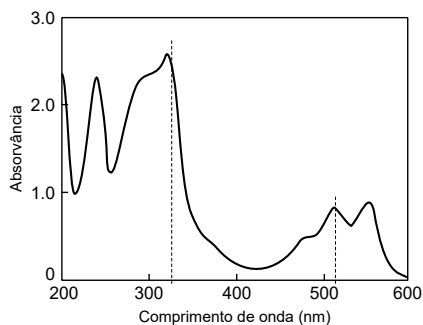


Figura 2.2: Espectro característico do Cloro adquirido por meio de espectrofotometria. Adaptado de [25].

2.2.2 Espectro Característico das Substâncias

Cada substância interage com a luz de uma forma diferente e, por meio do estudo desta interação, é possível identificar importantes características como a absorvância, transmitância e concentração da substância em uma solução.

Para se realizar uma análise espectrofotométrica ainda é necessário conhecer o espectro de absorção da amostra que se quer determinar. Isto é feito para definir qual o comprimento de onda da radiação incidente causará o máximo de absorção pela espécie a ser determinada e assim obter a melhor sensibilidade na sua quantificação. O espectro de absorção é obtido variando o comprimento de onda da radiação que incide sobre a amostra e medindo a quantidade de radiação absorvida em um espectrofotômetro, como pode ser visualizado na Figura 2.2 [4].

Uma vez que diferentes substâncias têm diferentes padrões de absorção, a espectrofotometria permite, por exemplo, identificar substâncias dissolvidas em soluções, com base no seu espectro. Permite também quantificá-las, uma vez que a quantidade de luz absorvida está relacionada com a concentração da substância, como será visto na Seção 2.2.4 [35].

Ainda, posteriormente à caracterização dos padrões de absorção das substâncias e sabendo quais os possíveis componentes de uma amostra, é possível utilizar comprimentos de onda discretos apenas

nos valores de pico de absorção dos componentes que se deseja quantificar [35]. Para o cloro, de acordo com a Figura 2.2, existe um pico em 240 nm, porém ele diminui com o aumento da concentração de cloro, sendo menos útil para análise química. Entre os picos de 516 nm e 314 nm, a sensibilidade do sistema para 314 nm é muito alta, dificultando uma medida precisa [25]. Tudo isso mostra que um fotômetro ou um colorímetro pode ser utilizado para identificar a concentração de uma espécie em uma solução, o que é bastante conveniente visto que esses equipamentos são muito mais simples, e portanto mais baratos, que espectrofotômetros.

2.2.3 Transmitância e Absorvância

Para entender os conceitos de transmitância e absorvância, inicialmente suponha uma solução concentrada de uma cor visível, como por exemplo uma solução de café passado. Separa-se esse café em duas cubetas idênticas, onde, na primeira (S_1) cubeta coloca-se o café diluído (metade água e metade café) e na segunda (S_2) o café puro.

Então, direciona-se dois feixes com a mesma intensidade luminosa (I_1) em um comprimento de onda específico, e.g. 515 nm que atravessasse as duas amostras S_1 e S_2 . Ao observar as intensidades que foram transmitidas pela amostras, $I_{t,1}$ através de S_1 e $I_{t,2}$ através de S_2 , é esperado que $I_{t,1}$ seja maior que $I_{t,2}$. Isto acontece porque mais partículas interagem com o feixe na amostra S_2 do que na amostra S_1 [35].

Ainda que a concentração seja mais alta em S_2 , ou seja, existe mais partículas no caminho do feixe para absorver a intensidade, outra maneira de alterar a absorção do feixe é alterando o diâmetro da cubeta. Por exemplo, utilizando uma cubeta mais larga para medir a solução da S_2 , é possível que haja tantas partículas no caminho da luz quanto em uma cubeta menor com uma solução mais concentrada[35]. A lei de Beer-Lambert que rege esse fenômeno será explicada em maiores detalhes posteriormente na Seção 2.2.4 .

$$T_1 = I_1/I_0 \tag{2.1}$$

$$T_2 = I_2/I_0 \tag{2.2}$$

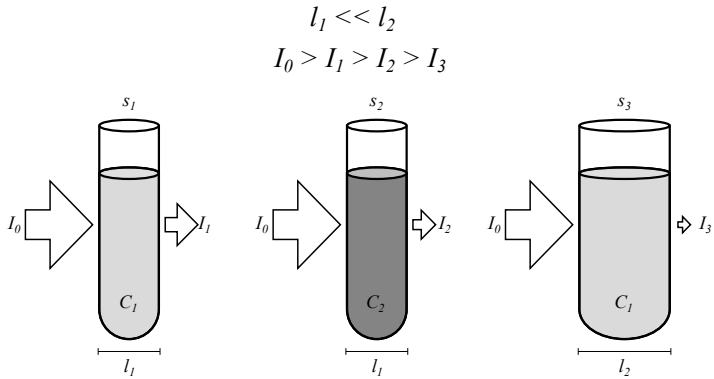


Figura 2.3: Absorção em cubetas com diferentes concentrações e comprimentos de caminho de luz. Onde, I são intensidades luminosas, C são as concentrações da solução e l é o comprimento de caminho de luz na amostra.

$$A = \log_{10}(1/T) = -\log_{10}(T) \quad (2.3)$$

Este fenômeno dá origem à duas grandezas importantes para caracterizar uma amostra, transmitância e absorvância em um comprimento de onda. Onde a transmitância se refere à normalização da intensidade transmitida pela intensidade incidente (Equação 2.1 e 2.2) e a absorvância se refere ao logaritmo na base dez do inverso da transmitância (Equação 2.3). A transmitância é aqui apresentada por duas equações diferentes para mostrar que as medidas de duas amostras diferentes que devem ser normalizadas pelo mesmo valor de intensidade incidente I_0 [35].

É importante lembrar que parte da intensidade luminosa incidida na amostra é refletida e espalhada. A reflexão ocorre devido à diferença nos coeficientes de difração do ar, material da cubeta e da amostra sendo analisada. O espalhamento ocorre quando estes meios não são transparentes e homogêneos. Para se evitar esses efeitos interferentes, que são indesejados para uma medida precisa, é necessário ter algumas precauções[35].

Para evitar o espalhamento, geralmente utilizam-se técnicas para aumentar a homogeneidade da amostra, como fazer uma etapa de fil-

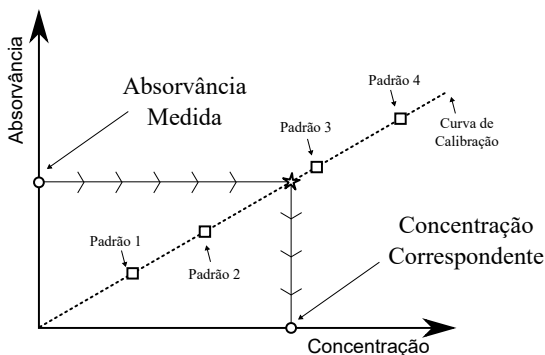


Figura 2.4: Curva característica da Lei de Lambert-Beer.

tagem mecânica, eliminando partículas em suspensão, e a utilização de cubetas transparentes. Para evitar a reflexão, utiliza-se cubetas de paredes finas de material transparente. De forma geral, para eliminar erros de absorção por todos os efeitos não controlados, antes de se fazer a medida com uma amostra, é feita uma medida para a normalização. Mede-se primeiro uma cubeta com uma solução similar à amostra que não absorva aquele comprimento de onda que será utilizado, e então posteriormente troca-se a solução da cubeta pela amostra que se deseja medir juntamente com reagentes apropriados para fazer a colorimetria. Finalmente, normalizando a absorção da amostra pela da solução sem o indicador (solução branca), obtém-se a medida correta [35].

2.2.4 Lei de Beer-Lambert

$$A = \alpha l C = -\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.4)$$

onde A é a absorvância, α é o coeficiente de absorção ($L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), l é a distância percorrida pela luz dentro da amostra pelo feixe de luz transmitido (cm) e C é a concentração da amostra ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Como foi mencionado anteriormente, analisando a Lei de Beer-Lambert, como o α é uma constante para um determinado sistema, ao diminuir o comprimento do caminho que a luz percorre (l), aumenta-

se a faixa dinâmica de medida, porém perde-se resolução na absorvância.

2.2.5 Protocolo Padrão de Medida de Cloro Livre

O *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*[5], define os padrões mundiais para análise química de água e efluentes. Dentre os protocolos padrão de medida descritos nesse documento, o método mais relevante a se notar para esse trabalho é o método DPD (*N,N*-dietil-*p*-fenilenediamina) colorimétrico (4500-CI G).

Como detector, o método sugere utilizar um espectrofotômetro capaz de medir o comprimento de onda de 515 nm ou um fotômetro de filtro equipado com um filtro de transmissão com banda de 490 nm a 530 nm. O método padrão sugere ainda que se utilize sempre cubetas padrão de 1 cm de diâmetro, que o material da cubeta seja transparente e não sejam reutilizadas durante a medida.

O método padrão é indicado para medir concentrações de cloro livre de 0,1 mg/l a 5 mg/l, em sistemas mais controlados até 10 mg/l e sugere que para medir concentrações maiores, a amostra deve ser diluída e, posteriormente, compensar o resultado de acordo com a diluição que foi feita.

No processo de medição, deve ser utilizado volume de amostra apropriado para o colorímetro ou fotômetro utilizado. Em geral, o volume utilizado é baseado nas cubetas mais fáceis de se encontrar no mercado que suportam até 12 mL. Em uma cubeta desse tipo, para medida de cloro livre, deve-se colocar 0,5 mL de solução tampão e 0,5 mL de indicador DPD e, posteriormente, adicionar a amostra de 10 mL, misturar e fazer a leitura imediatamente.

Para facilitar o escalamento dos volumes da amostra, fica a indicação para notar que o protocolo é baseado em proporção e não volumes absolutos. Assim, pode-se considerar o protocolo com uma proporção de amostra:buffer:DPD, equivalente à 20:1:1.

2.2.5.1 Reagentes

Utilizam-se dois reagentes para fazer a medida de cloro livre pelo método DPD colorimétrico prescrito pelo *Standard Methods for the Exami-*

nation of Water and Wastewater. Esses reagentes são uma solução tampão e um indicador.

A solução tampão é uma mistura utilizada para evitar que o pH de uma determinada amostra sofra grandes variações. No protocolo padrão, ela é utilizada para fixar o pH da amostra em 6,5. Assim, a medida colorimétrica acontece em um pH estável e conhecido.

O indicador DPD, que dá nome ao método, é uma mistura que apresenta coloração rósea quando na presença de cloro livre, sendo que a intensidade da cor é proporcional à concentração de cloro livre presente na amostra.

As composições químicas dos reagentes não serão apresentadas, pois fogem do escopo do trabalho. Mais informações a respeito podem ser encontradas no documento do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. No escopo desse trabalho, esses reagentes serão adquiridos de terceiros previamente preparados na sua forma líquida e armazenados de acordo com as instruções.

2.2.5.2 Curva de Calibração

De acordo com o método padrão, para fazer medidas entre 0,1 ppm a 10 ppm, é necessário fazer uma curva de calibração anteriormente. O método sugere preparar soluções com cloro livre nas concentrações de: 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 ppm diluindo uma solução padrão de cloro de 100 ppm e fazer as medidas de absorção para cada uma das amostras utilizando as concentrações de reagentes apropriadas. Com isso, utiliza-se a curva do gráfico de absorvância por concentração de cloro livre como curva de calibração (Figura 2.4). Desse modo, a partir de um novo valor de absorvância é possível inferir qual a concentração de cloro livre da amostra.

2.3 Turbidez

A turbidez está associada à transparência de uma solução líquida. De forma geral, a turbidez de um líquido está associada à dispersão de partículas na solução, geralmente invisíveis à olho nu. As partículas sólidas podem ter tamanhos diversos. As dimensões e a massa dessas partículas determina se elas são capazes de sedimentar em um intervalo de tempo apreciável [18].

A turbidez pode ser medida através de efeitos ópticos. Uma possibilidade de medição é através da refração de um feixe de luz, geralmente medido com 90° de desvio em relação à trajetória do feixe-fonte de luz que é transmitido através de uma amostra. Este método é conhecido por nefelometria [32].

Uma das medidas de turbidez realizadas por nefelômetros calibrados é o NTU (*Nephelometric Turbidity Units*). A correlação entre a medida de NTU e a quantidade total de partículas suspensas depende de cada situação, sendo que sólidos grandes e pesados, que rapidamente sedimentam em uma solução, não são computados para a medida de turbidez [29].

De forma geral, para fontes de luz que operam com frequências na região da luz visível, há um problema associado à absorção de luz para amostras de alta turbidez (tipicamente > 1000 NTU). Além disso, existe uma relação entre o comprimento de luz e as dimensões típicas das partículas consideradas na água analisada. Partículas pequenas, costumam refletir melhor luz com comprimentos de onda menores e partículas maiores costumam refletir luz com comprimento de onda maior. Além disso, a intensidade de luz que é espalhada pelas partículas é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, fazendo comprimentos de onda grandes inviáveis para detecção[31].

No tratamento de água, algumas referências da literatura, apresentam bons resultados utilizando a faixa de infravermelho próximo. Essa faixa tem se apresentado um bom compromisso entre um comprimento de luz não visível com comprimento de onda pequeno[3].

2.4 Potencial de Hidrogênio

O pH é uma escala para a medida do potencial de hidrogênio de uma solução aquosa, indicando se a solução é ácida ou alcalina. Soluções com o pH abaixo de 7 são consideradas ácidas, soluções com pH maior que 7 são consideradas alcalinas e soluções com pH igual a 7 são consideradas neutras[23].

A medição colorimétrica de pH em uma solução é feita por meio de indicadores, que podem ser de faixa larga ou faixa estreita. Os indicadores são substâncias químicas que alteram suas propriedades

colorimétricas (cor) de acordo com o pH da solução. Grande parte dos indicadores são de duas cores, sendo uma cor antes e outra depois de seu intervalo de viragem. A viragem acontece em um valor determinado de pH para cada tipo de indicador. Assim, selecionando-se o indicador corretamente é possível identificar o valor do pH analisando a cor da solução. Porém, fora dos intervalos de transição as cores ficam inalteradas. Desta forma, é possível determinar qualitativamente o valor do pH apenas na faixa próxima do intervalo de viragem[38].

Por exemplo, adicionando um indicador como o Vermelho de Fenol a uma solução com $\text{pH} < 6,6$, a solução terá cor amarela, e a medida que acidificamos a solução para, por exemplo, em $\text{pH} 7$, a solução fica alaranjada e assim segue até o ponto em que se ultrapassa a barreira do $\text{pH} 8$, quando a solução passa a ser vermelha e continuará vermelha, mesmo que o pH seja aumentado ainda mais. A Tabela 2.2 mostra os indicadores de pH na que podem ser utilizados na faixa de interesse para a aplicação em questão[38]

Tabela 2.2: Tabela indicadores de faixa curta de pH. Adaptado de [38]

Indicador	Cor abaixo	Intervalo	Cor a cima
Púrpura de Bromocresol	amarelo	5,2-6,8	violeta
Azul de Bromotimol	amarelo	6,0-7,6	azul
Vermelho de Fenol	amarelo	6,6-8,0	vermelho
Púrpura de metacresol	amarelo	7,4-9,0	azul-púrpura
Azul de Timol	amarelo	8,0-9,6	azul

Comercialmente estão disponíveis também os indicadores de faixa larga para pH, conhecidos como indicadores universais. Os indicadores universais são combinações de indicadores de faixa curta que resultam em um único indicador que varia sua cor de acordo com o pH em várias faixas. Um exemplo disso é o indicador de Bogen, detalhado na Tabela 2.3, onde, detectando a cor da solução é possível saber o pH da solução[37].

Tabela 2.3: Tabela de cores para o indicador de faixa larga de Bogen [37]

Solução	Cor	Intervalo de pH
Ácido Forte	Vermelho	0-2
Ácido	Laranja	2-4,8
Ácido Fraco	Amarelo	4,8-7
Neutro	Esverdeado	7
Base Fraca	Verde	7-7,5
Base	Azul	7,5-11
Base Forte	Lilás	11-14

2.5 Metodologias de Automatização de Análises Químicas

A automatização de processos de análise química é uma tecnologia utilizada comumente em laboratórios de análise. Os equipamentos utilizados em laboratórios realizam análises com extrema precisão para diversos segmentos da indústria alimentícia, saúde e qualidade da água. Esse instrumentos utilizam sistemas automatizados com componentes extremamente precisos e de alta confiabilidade o que faz com que os componentes sejam extremamente caros e, portanto, muitas vezes proibitivos para algumas aplicações que poderiam se beneficiar desse processo de automatização[7].

Dentre as metodologias utilizados para implementar sistemas deste tipo, destacam-se principalmente os sistemas de análise por fluxo-batelada e análise por injeção de fluxo. A principal diferença entre os sistemas é que o sistema de fluxo-batelada necessita de um componente eletro-mecânico para realiar a mistura dos reagentes com a amostra em uma câmara de mistura e a análise por injeção de fluxo utiliza um mecanismo passivo para fazer essa mistura e faz a detecção diretamente no fluxo [7].

A não ser pela necessidade de um agitador externo, os componentes necessários para montar os dois tipos de sistemas são muito semelhantes. Para transportar, dosar os reagentes e a amostra são utilizadas bombas peristálticas. As bombas peristálticas evitam o contato das soluções com o sistema eletro-mecânico das bombas. Além disso, os dois

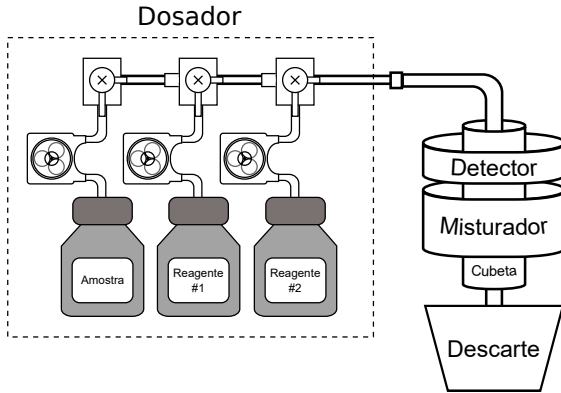


Figura 2.5: Ilustração de um sistema de análise em fluxo-batelada.

sistemas também necessitam de um sistema de acionamento das bombas e as demais partes do sistema são componentes mecânicos como suportes, tubos, mangueiras e conexões. Lembrando que todos componentes que tem contato direto com os reagentes e a amostra não podem interferir no processo de medição.

2.5.1 Análise por Fluxo-Batelada

Na análise de fluxo-batelada, utiliza-se a injeção em fluxo para chegar até uma câmara principal onde ocorre o processamento da amostra para posterior detecção. Um exemplo de um sistema em fluxo-batelada pode ser visto na Figura 2.5. Os principais constituintes de um sistema de análise por fluxo-batelada são: um sistema de propulsão para transportar os fluidos no processamento da amostra (Dosador), onde tipicamente são utilizadas bombas peristálticas. Câmara de mistura (Cubeta), onde é feito o processamento da amostra por meio de um agitador/misturador magnético (Misturador), e finalmente, um sistema de detecção para fazer a medida necessária (Detector). Após a detecção, o conteúdo da cubeta é descartado [7].

2.5.2 Análise por Injeção de Fluxo

Na análise por injeção em fluxo clássica utiliza-se três líquidos principais a serem inseridos, um carregador, uma amostra e os reagentes necessários para análise. Sistemas desse tipo geralmente apresentam problemas relacionados a dispersão da amostra e do reagente no líquido carregador, que embora seja inerte, pode acabar diluindo a amostra. Outro método em fluxo conhecido por fluxo com multi-comutação busca fugir de problemas relacionados ao carregador. De acordo com Barreto I. (2012), a principal característica deste sistema é a inserção de pequenas alíquotas da amostra e dos reagentes de forma consecutiva e alternada, formando zonas de reação que favorecem o processo de homogeneização entre a amostra e o reagente. As principais vantagens de sistemas desse tipo são o aumento da precisão e da sensibilidade analítica, além da diminuição no volume de reagente por análise[7].

Na implementação de metodologias de análise em fluxo, geralmente utiliza-se bombas peristálticas e válvulas para selecionar os fluxos dos reagentes. A Figura 2.6 mostra uma possível implementação de análise em fluxo separando o sistema em quatro partes principais, um dosador, um misturador, um detector e um recipiente para descarte. No dosador, utilizam-se conectores, mangueiras e bombas que não interajam com os reagentes sendo transportados. O misturador, nesse caso é totalmente passivo, sendo implementado apenas por um comprimento maior de mangueira para garantir a homogeneização dos reagentes para que sejam analisados pelo detector[24].

Na análise por injeção em fluxo, quando os fluidos passam pelos tubos ou mangueiras, eles se misturam passivamente devido ao arrasto maior nas bordas dos tubos do que no meio. Ou seja, a velocidade do fluido no centro do tubo é maior que próximo as extremidades como é ilustrado pela Figura 2.7. O efeito dessa diferença de velocidade entre a extremidade e o centro do duto é fazer a mistura passiva dos fluidos [30]. Como mencionado anteriormente, ao adicionar a multi-comutação dos reagentes ilustrado na Figura 2.7b. A multi-comutação é caracterizada pela divisão dos volumes que devem ser injetados no sistema em volumes menores para que se possa intercalar entre os reagentes, fazendo isso, é necessário um reator menor para que a solução se torne homogênea e ainda, evitar que ocorra reações

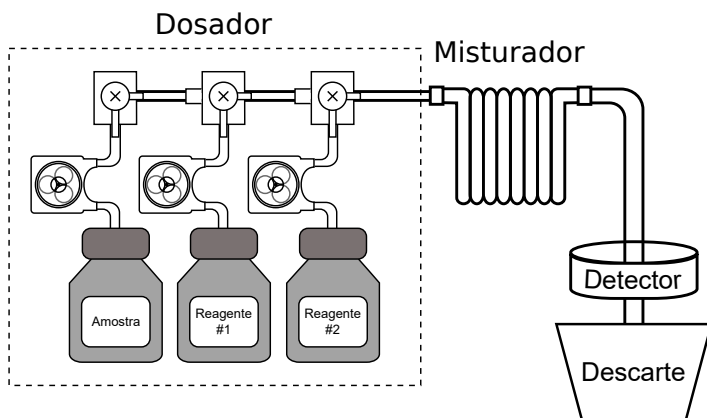


Figura 2.6: Ilustração de como opera um sistema de análise em injeção de fluxo.

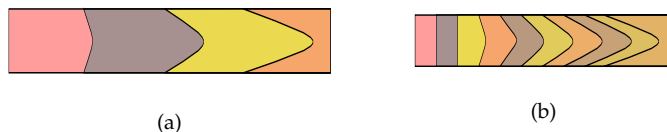


Figura 2.7: Ilustração do funcionamento da mistura passiva na análise de injeção em fluxo com e sem multi-comutação.

rápidas entre reagentes adjacentes [30].

Um componente crítico em um sistema de injeção de fluxo é a bomba peristáltica, pois elas devem ser capazes de dosar volumes pequenos e portanto capaz de ser acionada por períodos curtos para garantir a multi-comutação de forma precisa e reprodutível. Por exemplo, para um mesmo tempo de acionamento, a bomba peristáltica deve dosar um mesmo volume, tanto para uma só bomba ao longo da operação quanto em uma bomba em relação a outra. Assim, introduz-se aqui o conceito que será utilizado quando for detalhado o funcionamento do *firmware* e quando são analisados os resultados dos experimentos que são os conceitos de segmento e sequência. Onde cada um dos segmentos é caracterizado pela injeção de um dos reagentes ou amostra no fluxo e a sequência é o conjunto de segmentos respectivo

à proporção do protocolo de injeção que está sendo utilizado. No funcionamento contínuo do sistema, ele injeta várias sequências ao longo do reator, para que todos os segmentos sejam misturados homogeneamente e a mistura seja detectada ao final do reator.

Requisitos e Solução Proposta

Foram apresentadas demandas de melhoria a ser feita para a máquina proprietária. A partir das demandas, a Dynamox gerou as especificações e, posteriormente, foram levantados os requisitos deste projeto. Após um estudo da aplicação, literatura específica, equipamentos disponíveis na indústria foi elaborada uma proposta de solução que atendesse todos os requisitos.

3.1 Especificações

- Controlar o nível de Cloro Livre na água;
- Controlar o pH na água;
- Medir turbidez da água;
- Medir múltiplos parâmetros com um mesmo hardware (Cloro, pH e outros);
- Capacidade de implementar os protocolos genéricos para análise de água;
- Não necessitar intervenção humana para funcionar.

3.2 Requisitos

- Capacidade de medir concentrações de Cloro Livre da ordem de 0 a 200 ppm;
- Capacidade de controlar a concentração de Cloro de acordo com uma referência;
- Capacidade de medir pH entre 5 e 8;
- Capacidade de controlar pH de acordo com uma referência;
- Dosar realimentação de substâncias no controle do pH e cloro da água;
- Automatizar o processo de amostragem da máquina.

3.3 Proposta de Projeto

Para o desenvolvimento do trabalho, foi pesquisado na literatura soluções que pudessem atender a todos os requisitos do projeto de forma simultânea. Porém, só foram encontradas soluções separadas que atendiam parcialmente os requisitos do projeto. Então, para garantir todos os requisitos, foi elaborada uma proposta de solução para o problema proposto.

Como o ambiente de operação é bastante hostil, principalmente devido a quantidade de matéria orgânica e partículas em suspensão presentes na água que deve ser analisada, foi projetado um sistema que opera em paralelo ao tanque, utilizando uma bomba para circular a água do tanque pelo equipamento de análise. Durante o ciclo de água do tanque pelo equipamento, o fluxo de água é dividido em dois, um fluxo maior e um menor, onde, a partir do fluxo menor é que realiza-se a amostragem da água do tanque para análise e onde se adiciona substâncias para controle do tanque. Para coletar amostras da água do tanque para o sistema de análise automatizada foi desenvolvido um conector com um filtro, e além disso, foi desenvolvido um conector para adicionar substâncias ao fluxo menor.

Para atender aos requisitos de medição sem a necessidade de intervenção humana no processo; é necessário que o sistema seja capaz de dosar volumes pequenos de reagentes, de água do tanque e de água

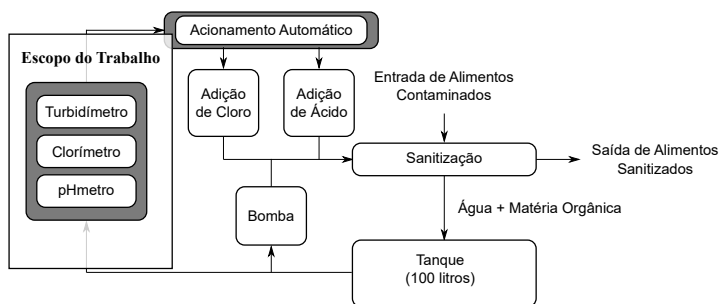


Figura 3.1: Diagrama de blocos para proposta de implementação completa para completar a automatização da máquina em questão.

livre de cloro. Para realizar esse processo, foi projetado um sistema de análise por injeção em fluxo com multi-comutação. Nesse sistema, bombas peristálticas dosam os reagentes sem entrar em contato direto com eles; e mistura dos reagentes acontece passivamente por meio de um reator. Para fazer a análise da mistura homogênea, logo após passar pelo reator, a mistura é analisada por um detector óptico.

Para fazer a detecção, foi utilizado um fotocolorímetro. Para detectar as concentrações de cloro, é necessário medir a absorção da amostra para o comprimento de onda verde (515 *nm*), de acordo com o Standard Methods, para medir o pH da amostra, como foi escolhido o indicador de Bogen, por esse atender uma faixa maior que os indicadores simples. Com isso, passa a ser necessário medir a cor da solução. Para isso, pode-se utilizar a absorção da solução para componentes vermelho, verde e azul, extraindo assim, os componentes RGB da solução.

Finalmente, uma vez que é possível medir a concentração de cloro e o pH da água, são utilizadas bombas peristálticas para adicionar soluções concentradas de cloro ou solução ácida a fim de controlar os valores dessas variáveis.

Em paralelo ao sistema de análise, utiliza-se um turbidímetro para fazer a verificação da limpidez da água e interromper o funcionamento da máquina caso a turbidez da água passe um limite pré-estabelecido.

A Figura 3.1 apresenta o diagrama de funcionamento da máquina, com a proposta de desenvolvimento explicada anteriormente. Faz

parte do escopo do projeto aqui apresentado, o desenvolvimento do sistema de monitoramento utilizado para o controle da máquina; ou seja, o clorímetro, o pHmetro e o turbidímetro. A solução completa para prover total independência do sistema deve implementar o acionamento automático das doses corretas de solução concentrada de cloro e ácido, juntamente com os demais componentes mecânicos que ficarão como proposta para trabalhos futuros.

Ainda, esclarece-se aqui, que considerações metrológicas das medições, como rastreamento de erro, repetibilidade e linearidade, não estão dentro do escopo deste trabalho e, portanto, serão indicadas como trabalhos futuros ao final deste documento.

CAPÍTULO 4

Implementação

O desenvolvimento do sistema foi dividido em duas frentes principais: a metodologia de automatização de análise química, e a instrumentação óptica utilizada no colorímetro e no turbidímetro. Assumiu-se que esses subsistemas poderiam mais tarde ser integrados com os dispositivos de filtragem e de circulação paralela em uma solução completa. Nesse capítulo, o sistema de monitoramento é dividido em blocos, para os quais são apresentadas e justificadas as escolhas de projeto e os resultados obtidos na validação. Ao final do capítulo, apresenta-se como foi realizada a integração de todas as partes envolvidas no monitoramento, juntamente com a modelagem e implementação do *firmware* de comando do sistema.

4.1 Decomposição em Módulos

O sistema completo foi dividido em módulos para implementação de um fotômetro e de um sistema de automatização de análise química. A Figura 4.1 apresenta a interação desses dois módulos com o sistema completo, com destaque para os blocos que fazem parte do desenvolvimento deste trabalho.

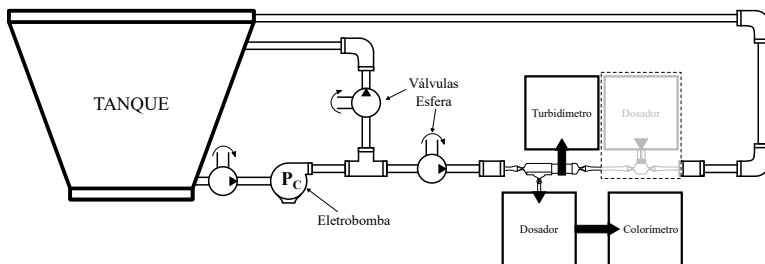


Figura 4.1: Diagrama de decomposição do sistema em blocos.

O módulo de automatização de análise na Figura 4.1, representado pelo bloco *Dosador*, é composto por um conjunto de bombas peristálticas com acionamento direto que dosam os reagentes necessários para fazer a análise e os coloca em um fluxo contínuo por multi-comutação em uma tubulação única. As bombas peristálticas são ligadas a uma placa para controle das bombas e são acionadas por saídas digitais de um microcontrolador. Além disso, a tubulação é formada por mangueiras de silicone, e utilizam-se conectores de PVC e um reator passivo para garantir a mistura homogênea dos reagentes.

O módulo de análise fotométrica na Figura 4.1, representado pelo bloco *Colorímetro*, é composto por uma fonte luminosa e um detector de intensidade luminosa. Nessa implementação, para o colorímetro utiliza-se um LED RGB como fonte luminosa, enquanto que para o turbidímetro utiliza-se um LED de infravermelho próximo. Para ambos, utiliza-se como detector de intensidade luminosa uma matriz de fotodiodos com filtros ópticos. A matriz utilizada possui internamente um conversor de corrente para frequência. Para realizar a leitura de frequência, comandar o controle do fotodiodo e acionar os LEDs é utilizado um kit de desenvolvimento de um microcontrolador.

4.2 Fotômetro

Para realizar as medições fotométricas, propõe-se um colorímetro. Com isso, a mesma implementação é capaz de fazer as medidas da concentração de cloro livre, pH e turbidez. Para realizar todas as funciona-

lidades necessárias, é preciso utilizar dois módulos com implementações semelhantes, pois, a medição da turbidez acontece antes da filtração mecânica. O fotodetector e as medições de pH e cloro livre acontecem depois. Além disso, o turbidímetro utiliza um posicionamento diferente da fonte luminosa. Finalmente, a fonte de luz utilizada para detectar a turbidez que é diferente da fonte para detectar cloro livre e pH.

Como premissa básica, o sistema precisa gerar um feixe luminoso em diferentes comprimentos de onda e medir a intensidade dos feixes transmitidos ou refratados pela amostra. Para medir concentração de cloro livre pelo Standard Methods, deve ser utilizado um comprimento de onda na faixa de 515 nm. Para determinar o pH da amostra utilizando o indicador de Bogen, é necessário medir a transmissão da amostra em vermelho, verde e azul para inferir a cor da amostra misturada com indicador. Para medir a turbidez, mede-se a luz espalhada pela amostra a um ângulo de 90 graus do emissor. Para análise de qualidade de água utiliza-se geralmente um LED com comprimento de onda em infravermelho próximo.

Colorímetros, diferentemente dos espectrofotômetros, são sistemas que medem transmissão e calculam a absorção das amostras em comprimentos de onda específicos. É muito comum nesses casos, equipamentos comerciais utilizarem LEDs que emitam luz nos comprimentos de onda desejados como fontes luminosas. Para detectar a cor de uma solução, é possível analisar a transmitância da amostra para os comprimentos de onda vermelha, verde, e azul e, a partir dessas componentes principais, por meio do código RGB, identifica-se a cor da solução.

Existem diversas maneiras de se detectar a intensidade luminosa. Grande parte das aplicações utilizam fotodiodos como transdutores. Os circuitos utilizados para converter a leitura do fotodiodo para uma grandeza compatível com sistemas microcontrolados são bastante críticos, ocupam uma grande área de placa e utilizam diversos componentes. Uma solução alternativa é utilizar um circuito integrado que já implemente esse circuito de interfaceamento com o sensor e disponibilize a resposta do mesmo de forma mais amigável para um sistema digital, economizando tempo de projeto e facilitando a miniaturização do módulo.

Para que a leitura seja confiável, é necessário que as medidas aconteçam em uma câmara escura, onde apenas a luz da fonte de luz do fotômetro passa pela amostra e chega ao detector. Portanto, o suporte mecânico do colorímetro precisa garantir essa isolação e o alinhamento entre a amostra, o fotodetector e a fonte de luz.

4.2.1 Hardware

Os requisitos para a fonte de luz utilizada nesse módulo são ditadas pelos protocolos que devem ser utilizados nas medições. Para medir cloro livre, é necessária uma fonte de luz com comprimento de 515 *nm*; e para medir pH, é necessário detectar a cor da amostra com o indicador. Além disso, como é possível utilizar outros tipos de sanitizantes que podem ser detectados por meio de análise colorimétrica, é importante manter o sistema capaz de implementar outros protocolos de medição. Dessa forma, seria ideal que fosse utilizada uma luz branca com espectro totalmente plano. Essa, porém, é uma solução de difícil implementação na aplicação em questão, principalmente devido às características hostis do ambiente. Para fazer a filtragem dos comprimentos de onda são necessárias peças delicadas como prismas, grades de difração, e espelhos finamente alinhados.

Existem algumas opções de implementação para o módulo de medição de concentração de cloro e pH. Uma delas é utilizar um LED discreto em 515 *nm* e adicionar mais dois LEDs discretos, um vermelho e um azul. Entretanto, todas as fontes de luz que incidem sobre a amostra deveriam idealmente vir do mesmo ponto no espaço para que todos feixes percorressem o mesmo trajeto. Ainda assim, é possível compensar a diferença nas distâncias entre as fontes de luz arranjando os LEDs de forma que todos estejam a mesma distância do fotodetector e que todos passem pelo mesmo comprimento de amostra. Contudo, isso torna o sistema bastante susceptível a problemas mecânicos. Como as fontes deveriam estar no mesmo ponto no espaço, um LED RGB com os três LEDs dentro do mesmo encapsulamento reduz drasticamente a distância de uma fonte de luz para a outra, de modo que as preocupações sobre a disposição das luzes passa a ser um problema menor, além de manter a possibilidade de analisar colorimetricamente outras substâncias que podem ser utilizadas como sanitizante por meio das outras cores.

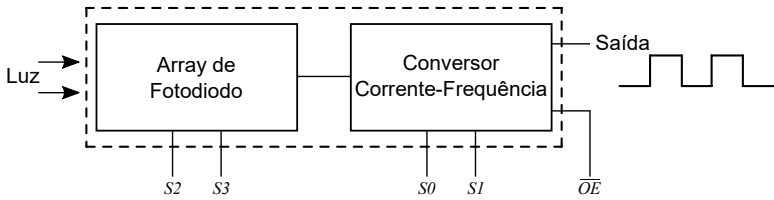


Figura 4.2: Diagrama de blocos do TCS3200, *front-end* de aquisição.

Foi pesquisado dentre os componentes disponíveis no mercado um LED RGB que apresentasse as características desejadas. Os LEDs RGB com encapsulamentos radiais com topo arredondado, encapsulamento clássico de LEDs, não apresentaram documentação a respeito de seus espectros de emissão. Por isso, foi procurado um LED que fosse melhor caracterizado. Assim, foi encontrado o componente LRTB-GFTG, da OSRAM Microelectronics que possui os LEDs RGB acionáveis independentemente em um encapsulamento *through hole* de seis pinos (P-LLC 6) e documentação bastante completa. Esse LED RGB tem seu LED de cor verde com centro do espectro em 519 nm, o que é suficiente de acordo com o Standard Methods para um fotômetro de filtro.

As soluções integradas para detecção de luz disponíveis no mercado podem diminuir o custo de implementação pela facilidade de já ser integrado com um *front-end* de aquisição. Alguns componentes desse tipo disponíveis no mercado são o TSL230R e o TCS3200 da AMS-TAOS USA Inc., e o HDJD-S822 da Broadcom. O sensor da Broadcom já está obsoleto, o que não é adequado para novos projetos. Ao comparar as duas soluções da AMS-TAOS, ambas oferecem funcionalidades semelhantes, sendo que a principal diferença entre os dois é que o TCS3200 possui uma matriz de fotodiodos de 16 por 16 dividida em 4 quadrantes, onde sobre cada quadrante é colocado um filtro óptico das cores vermelho, verde e azul. O quarto quadrante da matriz fica sem filtro, portanto absorve um espectro mais largo da luz. Os dois componentes tem saída em frequência, sendo assim é necessário a leitura de uma porta digital do microcontrolador para identificar a frequência e assim saber a intensidade luminosa que atingiu o sensor conforme mostra o diagrama de blocos do TCS3200 apresentado na

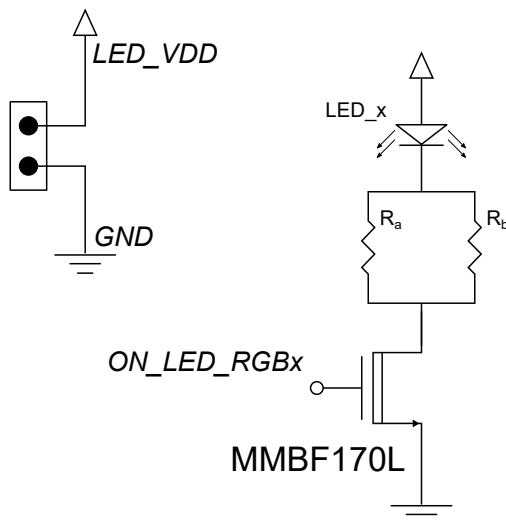


Figura 4.3: Esquemático da placa das fontes de luz para o fotômetro.

Figura 4.2. Fazendo uma varredura entre os componentes vermelho, verde e azul da luz transmitida é possível detectar a cor da amostra, fazendo assim, esse componente o mais indicado para a aplicação.

Para comandar os LEDs, foi projetado um circuito de polarização direta. A Figura 4.3 apresenta o esquemático da placa de comando dos LEDs, que são acionados por transistores ligados a portas digitais de saída do microcontrolador. Portanto, para cada LED deve haver uma saída digital *ON_LED_RGBx* responsável pelo seu acionamento. Foram então determinadas as correntes de polarização de cada um dos LEDs de acordo com a documentação do componente para manter a mesma emissão de luminosidade nos três LEDs. O *datasheet* do LED RGB apresenta as características de irradiância de cada um dos LEDs do conjunto em relação à corrente de polarização. De acordo com esse documento, para que o LED vermelho tivesse irradiância do mesmo valor que os LEDs verde e azul, seria necessário utilizar a metade do valor de corrente de polarização. Finalmente, optou-se por polarizar os LEDs verde e azul com 200 mA e o LED vermelho com 100 mA,

controlando a corrente pelos resistores R_a e R_b . Na solução proposta, todos os LEDs são acionados por transistores de potência MMBF170L da ON Semiconductor, com capacidade de conduzir até 500 mA.

Para controlar o circuito do fotodiodo não é necessário nenhum componente externo, apenas o circuito integrado e conectores de acesso para seus pinos como pode ser visto na Figura 4.4. O TCS3200 da AMS-TAOS é um conversor de luz para frequência que permite programar sua escala de saída por meio dos sinais digitais PD_S0 e PD_S1 , e selecionar qual conjunto de fotodiodos será lido por meio dos sinais digitais PD_S2 e PD_S3 . Esses sinais podem ser acionados pelo sistema de controle ou pré-fixados para valores lógico alto ou baixo, de acordo com a aplicação. Uma vez que é necessário analisar as diferentes componentes da cor, neste trabalho essas entradas são disponibilizadas para que um módulo de controle possa fazer uma varredura entre as componentes. O sinal de saída PD_OUT do TCS3200 é diretamente conectado ao microcontrolador para que se faça a leitura, enquanto que o sinal PD_OE habilita a saída do fotodiodo. Vale ressaltar que o esse último sinal é ativo baixo, ou seja, é acionado com nível lógico baixo.

Para os testes preliminares o sinal PD_OE não é de grande importância, sendo mantido em nível lógico baixo. Em situações em que é necessário fazer a leitura de mais de um TCS3200, pode-se conectar suas saídas a mesma entrada do microcontrolador e utilizar o sinal PD_OE para ativar o sensor que se deseja ler. Essa estratégia é utilizada na leitura do colorímetro e do fotômetro com um mesmo microcontrolador.

Dimensões maiores e especificações menos restritas foram utilizadas no projeto de placas de circuito impresso para as fontes de luz e para o fotodiodo, com o intuito de acelerar o desenvolvimento. A essas placas foram adicionados suportes para que elas pudessem ser acopladas a parte mecânica do protótipo. Para conexão com o kit de desenvolvimento utilizado no controle do sistema, foram deixados expostos, por meio de conectores, alguns pontos de interesse do circuito. O kit escolhido para fazer os acionamentos e a leitura dos testes foi o Arduino MEGA 2560 devido às facilidades oferecidas por essa plataforma em ambientes de prototipagem e pela existência de uma grande comunidade apta a fornecer suporte. Outros modelos de Arduino

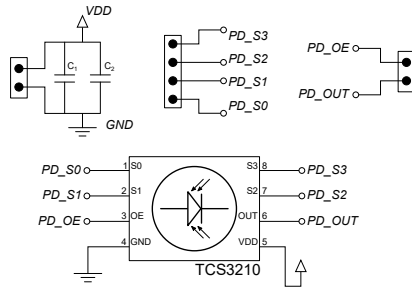


Figura 4.4: Esquemático da placa de controle do TCS3200.

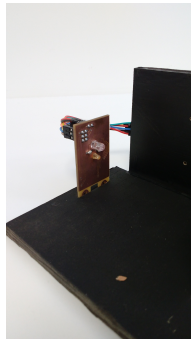
mais simples também poderiam ter sido utilizados, porém optou-se pelo MEGA 2560 devido à disponibilidade do mesmo na empresa.

4.2.2 Montagem Mecânica

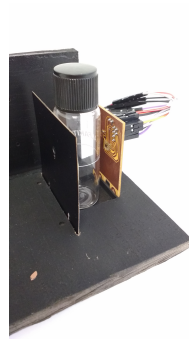
Para simular um ambiente como uma câmara escura para fazer as medições, utilizou-se uma caixa de espuma escura com tampa. Nessa caixa foi feito um pequeno orifício para passagem do cabo de alimentação e comunicação com o fotômetro. Foram utilizados suportes para garantir o correto posicionamento de cada cubeta e para realizar medidas diretamente nas mangueiras de silicone, configuração esta que será mantida no sistema final. Dessa forma, é possível utilizar cubetas e mangueiras diferentes para os experimentos planejados. A montagem mecânica do fotômetro foi realizada de forma a permitir futuras modificações e facilitar a realização de testes para avaliação do desempenho do sistema. Além disso, garantiu-se que houvesse um caminho de luz direto da fonte luminosa para o fotodetector, passando pelo centro da amostra.

Juntamente com a parte de instrumentação, foi acoplado o Arduino ATMEGA 2560 responsável por controlar as placas com os LEDs e com o fotodetector, e enviar para um computador os resultados das medições para registro.

Para garantir que não houvesse nenhuma reflexão da fonte luminosa para o fotodetector que não fosse exclusivamente o feixe de luz que passa pela amostra, todas as outras partes internas foram pintadas

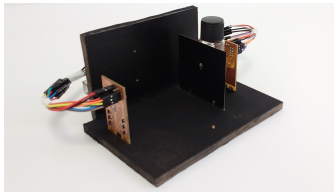


(a)

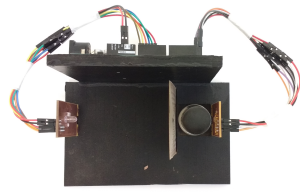


(b)

Figura 4.5: Foto das placas fabricadas para desenvolvimento do fotômetro. (a) placa com as fontes de luz. (b) placa com o TCS3200.



(a)



(b)

Figura 4.6: Sistemas montados para testar o fotômetro proposto. (a) vista frontal do sistema. (b) vista superior do sistema, onde pode ser visto o alinhamento entre a fonte, a cubeta e o fotodetector.

com tinta preta fosca e os componentes eletrônicos e placas de circuito impresso foram cobertos por fita isolante preta. A Figura 4.6 mostra a montagem final utilizada para testes do fotômetro.

4.2.3 Firmware

Nessa etapa do projeto, foi desenvolvido um *firmware* para comando e leitura do protótipo de validação. Entre as funções desse *software*, estão o acionamento dos LEDs e a leitura do sensor de luz que capta a intensidade luminosa passando pela amostra.

Uma vez que o dispositivo de medição desenvolvido deverá ser

capaz de se comunicar com o computador central da máquina objeto desse trabalho, foi utilizado um formato de serialização de mensagens de forma a facilitar a comunicação entre esses dois sistemas heterogêneos e, conseqüentemente, a integração de ambos. Mais especificamente, foi adotado como padrão o formato *Protocol Buffers*, desenvolvido pelo Google disponibilizado por meio de uma licença *Open-Source*. Uma vez definidas as estruturas das mensagens a serem utilizadas, é possível gerar código em diferentes linguagens como Python, Java, C++ e C# para a serialização e deserialização das mesmas. Como o projeto em questão utiliza um microcontrolador com recursos restritos, recorreu-se a uma implementação do *Protocol Buffers* conhecida *nanopb*, desenvolvida especificamente para sistemas embarcados. A biblioteca *nanopb* também é de código aberto, está disponível no GitHub do desenvolvedor e, embora não seja proprietária do Google, é suportada pela empresa. A principal vantagem da utilização do *nanopb* é que a biblioteca ocupa menos de 1 kB da memória de programa do sistema e também não faz uso de grandes quantidades de memória RAM.

Para se comunicar com o *nanopb* durante os testes, foi utilizada uma rotina em Python executando em um computador conectado ao o protótipo através da porta USB. Embora o sistema da máquina seja implementado em C++ e execute em um ambiente Linux. O *Protocol Buffers* é independente de linguagem e plataforma, mesmo tendo sido realizados utilizando um outro ambiente e uma outra linguagem, todos os testes ainda continuam válidos.

No fluxo de desenvolvimento, define-se mensagens que serão trocadas entre os dispositivos em um arquivo do tipo *proto* utilizando uma sintaxe em alto nível, conforme ilustrado pela Figura 4.7. Posteriormente, esse arquivo é compilado utilizando o compilador específico do *nanopb* para gerar a biblioteca que deve ser adicionada ao projeto. Utiliza-se o mesmo arquivo *proto* juntamente com o compilador nativo do *Protocol Buffers*, para gerar o módulo que deve ser importado no projeto em Python.

Um fluxograma representativo do *firmware* utilizado para validação do protótipo pode ser visto na Figura 4.8 e é explicado a seguir. Inicialmente, o fotômetro funciona como um escravo que espera por uma mensagem do tipo *ReadMessage* que venha do computador, que

```

message ReadMessage {
    required int32 rgb_r = 1;
    required int32 rgb_g = 2;
    required int32 rgb_b = 3;
    required int32 rgb_x = 4;
}

message LightMessage {
    required bool rgb_r = 1;
    required bool rgb_g = 2;
    required bool rgb_b = 3;
}

```

Figura 4.7: Mensagens utilizadas pelo no *Protocol Buffers* para comunicação do computador com o sistema embarcado. A esquerda a mensagem enviada para o sistema embarcado e a direita a mensagem que o sistema embarcado devolve para o computador.

atua como mestre. Uma vez que uma mensagem é detectada, captura-se o dado serializado e, por meio da biblioteca gerada pelo compilador *nanopb*, o dado é decodificado para uma estrutura de dados do tipo *struct*. A mensagem que o sistema recebe indica qual dos LEDs deve ser acionado para fazer a medida. Utilizando a biblioteca *FreqCount*, mede-se a frequência de saída para cada um dos filtros disponíveis no TCS3200. A biblioteca *FreqCount* será explicada em maiores detalhes quando se tratar do *firmware* dos módulos integrados para evitar repetições. A partir desses dados, a mensagem de resposta do tipo *LightMessage* é inicializada, serializada e enviada como retorno para o computador. Devido ao tipo de codificação que o *Protocol Buffers* utiliza, o tamanho da mensagem pode variar, então, ao trafegar a mensagem serializada, adiciona-se um cabeçalho contendo um indicador de início de mensagem seguido por um *byte* que indica o tamanho da mensagem que segue.

4.2.4 Software

Para automatizar os testes de avaliação de desempenho, acumular os resultados e apresentar resultados parciais foi escrito um *script* em Python que roda em um computador. Para iniciar um experimento, o usuário entra com a especificação dos testes e executa o *script*, conectando assim, o computador ao fotômetro pela interface serial virtual. Posteriormente, o sistema executa uma rotina de calibração, armazenando as informações para normalização dos dados em um arquivo *".ini"*. Esse arquivo pode ser utilizado posteriormente em outras medidas. Então o *script* requisita as medidas especificadas de

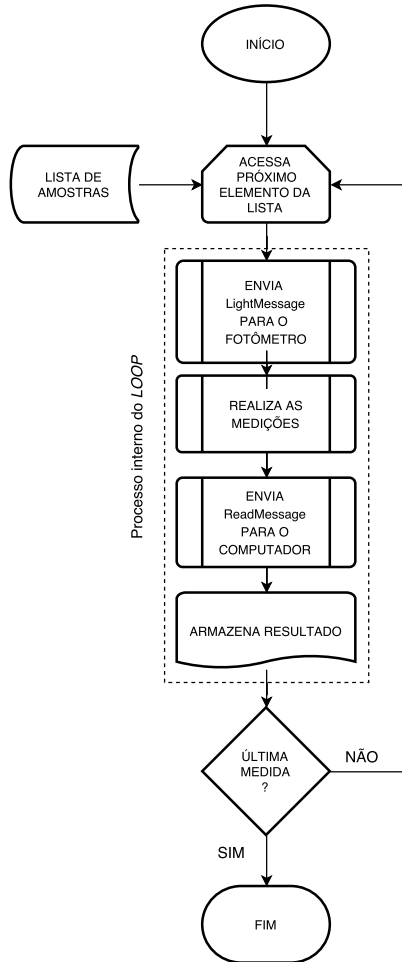


Figura 4.8: Fluxograma do *firmware* utilizado para testes do fotômetro.

maneira pseudo-aleatória enviando uma mensagem serializada utilizando o *Protocol Buffers* e aguarda por uma resposta. Ao receber a resposta, o *script* acumula os resultados das medidas em um arquivo do tipo ".csv" que é analisado posteriormente, utilizando o Microsoft Office Excel.

É importante lembrar que o resultado da leitura da intensidade luminosa feita pelo fotodiodo em forma de frequência também deve ser

calibrado nessa etapa do projeto. A calibração é feita em *software*, posterior à aquisição dos dados. Quando se deseja iniciar uma medição de uma série de amostras, primeiro é necessário apresentar ao fotômetro uma forma de fazer a normalização das medidas e para isso, utiliza-se uma amostra que é chamada de amostra branca. Em geral, prepara-se uma amostra para ser analisada e antes de adicionar um indicador mede-se a absorção daquela amostra. Como no escopo desse trabalho, as amostras são geralmente transparentes, pois seu solvente principal é água, utiliza-se uma amostra de água pura como amostra branca nas validações.

$$f_{n,j} = \frac{f_{o,j} - f_d}{f_{w,j} - f_d} \quad j = 0, 1, 2 \quad (4.1)$$

Ao colocar a amostra branca no fotômetro, duas medidas são realizadas, uma medida da frequência de saída do fotodiodo com todas as fontes luminosas desligadas (f_d), que geralmente é um valor muito próximo de zero e uma medida com cada LED aceso, um por vez ($f_{w,j}$) onde j representa cada um dos LEDs vermelho, verde e azul. Ou seja, a intensidade luminosa que atravessa a amostra não pode ser menor que f_d e não pode ser maior que $f_{w,j}$. Assim, quando a amostra é apresentada para o fotômetro, posteriormente à calibração utiliza-se a Equação 4.1 para calcular a frequência de saída em relação à calibração. Como a frequência de saída é proporcional à intensidade luminosa, pode-se afirmar que o resultado dessa equação também é uma medida da transmitância, tal qual a apresentada nas Equações 2.1 e 2.2.

4.2.5 Experimentos

Para avaliar a proposta de fotômetro foram planejados experimentos que pudessem comprovar características desejadas no seu desempenho. Para isso, utiliza-se a metodologia de desenho do experimento (DOE), onde previamente se estuda que experimentos trazem o melhor compromisso entre a extensão dos testes e os resultados que se busca. Para isso foi planejado o DOE1, para mostrar a repetibilidade e capacidade de detecção de diferentes concentrações de uma amostra. O DOE2, para avaliar os diferentes diâmetros possíveis para fazer a análise e o DOE3 para verificar a capacidade do sistema de distinguir

e determinar as cores de uma solução. As soluções foram preparadas utilizando uma balança de precisão da marca Shimadzu, modelo BL320H, a qual é capaz de medir até 320 gramas com uma divisão de 0,001 gramas e linearidade de $\pm 0,001$ grama, juntamente com uma pipeta graduada para garantir as corretas proporções nas soluções.

4.2.5.1 DOE1

Nesse experimento, foi utilizada uma mangueira de silicone, de 6 mm de diâmetro externo e 4 mm de diâmetro interno, posicionada com o auxílio de um adaptador no caminho direto entre o LED e o fotodiodo para fazer as medidas. O objetivo desse experimento é avaliar a repetibilidade das medidas de uma mesma amostra e avaliar se o sistema é capaz de identificar diferentes concentrações de uma solução. Para isso, foi utilizada uma solução estável, colorida e concentrada que foi posteriormente diluída em concentrações relativas à concentração total em cinco recipientes diluídas com diferentes proporções de água pura. Nos recipientes, ficaram amostras com concentrações linearmente espaçadas, sendo uma amostra completamente com água para calibração, uma com 25% de água e 75% de solução concentrada, uma com 50% de água e 50% de solução concentrada, uma com 75% de água e 25% de solução concentrada e, finalmente, uma somente com a solução concentrada. Pegando essas amostras, uma a uma, injeta-se na mangueira com uma seringa de propósito geral até encher toda a mangueira e faz-se mil medidas, em sequência, da intensidade transmitida. Foi escolhido utilizar mil medidas pela disponibilidade de tempo de realizar maiores ensaios e, ainda, esse teste tem o objetivo de validar o sistema proposto sem utilizar uma metrologia rigorosa.

Os resultados compilados desse experimento podem ser vistos na Figura 4.9 e são analisados na discussão dos resultados dos experimentos. A Figura 4.9a demonstra a alta linearidade na medida, o que é característico de Lei de Beer-Lambert. Para todas as concentrações, o desvio padrão nas medidas foi menor que 1%, menos para a amostra com concentração relativa de 50%, os resultados para essa amostra estão apresentados em forma de histograma na Figura 4.9b.

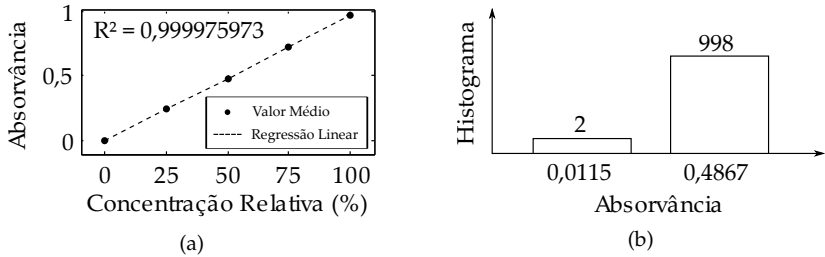


Figura 4.9: Resultados do experimento DOE1.

4.2.5.2 DOE2

Nesse experimento, utilizou-se cubetas diferentes para avaliar a resposta do sistema aos diferentes materiais, formas e comprimentos de luz. Foi utilizada uma mangueira de silicone com diâmetro interno de 4 mm e diâmetro externo de 6 mm, uma cubeta plástica transparente quadrada com comprimento de luz de 10 mm e cubetas de vidro cilíndricas de 15, 20 e 25 mm de comprimento de luz. Foram preparadas amostras para normalização utilizando apenas água em todas as cubetas e mangueira e soluções de diferentes concentrações relativas com 25%, 50% e 75%. A combinação de cubetas e mangueira juntamente com as possibilidades de concentração relativa foram aleatorizadas com 10 réplicas de cada medida. Ou seja, ao todo foram feitas 150 medidas de maneira aleatória entre todas as possibilidades, mais as 5 amostras brancas para normalização. As trocas de cubetas foram feitas manualmente, o *script* em Python, permite que o operador confirme quando a troca foi feita para realizar as próxima medida.

Os resultados compilados desse experimento podem ser vistos na Figura 4.10 e são analisados na discussão dos resultados dos experimentos.

4.2.5.3 DOE3

Nesse experimento, foram utilizadas cubetas plásticas transparentes e quadradas, onde foram preparadas uma amostra branca (E) e amostras de concentrações relativas de 25% (A), 50% (B), 75% (C) e 100% (D). Foi então feito o mesmo processo de aleatorização utilizado no DOE2, para 5 réplicas de cada concentração onde, para cada cubeta fo-

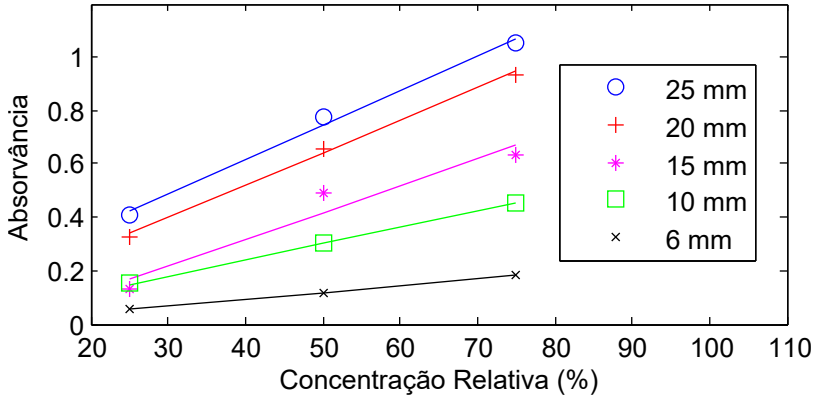


Figura 4.10: Resultados do experimento DOE2.

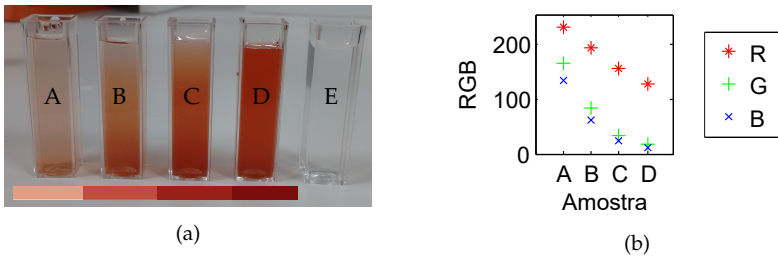


Figura 4.11: Resultados do experimento DOE3.

ram medidas as transmitâncias para as componentes vermelha, verde e azul utilizando o LED RGB e os filtros do fotodiodo. Os resultados compilados desse experimento podem ser vistos na Figura 4.11 e são analisados na discussão dos resultados dos experimentos. Os valores apresentados no gráfico da Figura 4.11b são valores médios para cada uma das amostras. Na Figura 4.11b abaixo das cubetas estão quadradinhos com a cor resultante após a transformação para RGB.

4.2.6 Discussão

Os experimentos realizados mostraram que, de forma geral, o desempenho da instrumentação proposta é suficiente para atender os requisitos.

Os resultados demonstrados pelo DOE1 mostram que para uma

mesma amostra, o sistema apresentou desvio padrão bastante satisfatório a não ser pela amostra com concentração relativa de 50%, porém foi detectado que durante essas medidas houve manipulação da tampa da câmara escura que pode ter ocasionado a entrada de luz na câmara, o que justifica um valor de leitura de absorvância mais baixo, já que pode ter havido um caminho de luz, da luz externa até o fotodiodo. Além disso, a característica é altamente linear, condizente com o esperado pela Lei de Beer-Lambert.

Os resultados do DOE2 demonstram alguns resultados que seriam esperados de acordo com a Lei de Beer-Lambert em relação ao comportamento linear das medidas, onde se muda o comprimento do caminho de luz, demonstrando que ao fazer a opção por fazer as medidas em uma mangueira de diâmetro menor é necessário considerar as relações entre resolução e faixa de medição. A partir dos resultados que foram obtidos adicionando e removendo cubetas do fotômetro, pode-se perceber que para alguns pontos o R^2 é maior do que no DOE1. Os resultados do DOE2 ainda confirmam que este modelo específico de mangueira é suficiente para fazer as medidas fotométricas, mesmo que a espessura das paredes sejam maiores em relação a espessura das paredes das cubetas de vidro. Os resultados apresentados pelos DOE1 e DOE2 demonstram a repetibilidade das medidas, a capacidade de diferenciação de concentrações nas soluções e a viabilidade de fazer medidas de forma confiável utilizando a mangueira de silicone, da mesma maneira que para cubetas.

Ainda em relação aos resultados do DOE2, tem-se uma segurança ao perceber que os resultados estão de acordo com o esperado pela teoria apresentada anteriormente. Para o mesmo conjunto de soluções, pode-se observar, que as quanto maior o caminho de luz na cubeta, maior é a absorção, justificando assim, as diferentes inclinações das curvas. Ainda deve ser considerado o material das cubetas e a espessura das paredes, porém para os casos aqui apresentados pode-se assumir que as paredes são pouco relevantes da absorção, em relação a amostra.

O DOE3 é direcionado a demonstrar a capacidade de identificar a cor da amostra por meio da absorção das componentes de luz vermelho, verde e azul. Ao analisar os resultados, é necessário ter em mente que, a fotografia tirada das cubetas, devido a iluminação, não são uma

representação totalmente válida da cor da solução e não havia a disposição equipamento específico para esse fim para que fosse possível confrontar os dados. Todavia, os resultados apresentam que é possível detectar a cor da amostra além de perceber diferentes variações na tonalidade da solução, indicando a possibilidade de identificar as cores da solução quando a amostra estiver misturada com o identificador de Bogen para determinar seu pH.

4.3 Sistema de Injeção de Fluxo

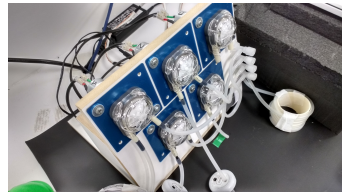
Para fazer a automatização do processo de análise química existe pelo menos duas possibilidades: a análise em fluxo-batelada e a injeção em fluxo. A análise por fluxo-batelada exige que a mistura das soluções seja feita de forma ativa, ou seja, é necessário um componente no sistema que homogenize a mistura dos reagentes e a amostra. Nesse projeto, é necessário ter em mente que o ambiente é bastante hostil para componentes eletromecânicos, em especial pelas altas concentrações de cloro em água e a presença de grande quantidade de matéria orgânica suspensa na água. Assim, deve-se favorecer soluções que sofram o mínimo com esses problemas, e por isso, optou-se pela análise de injeção em fluxo.

4.3.1 Hardware

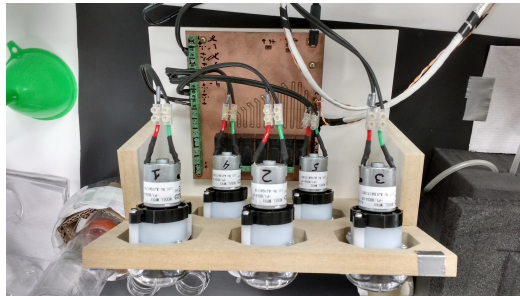
O *hardware* para implementação do sistema de injeção em fluxo é formado por um conjunto de bombas peristálticas e um circuito de acionamento capaz de acionar as bombas separadamente, as mangueiras que conectam as bombas e o reator que auxilia na homogeneização das misturas. Foram utilizadas bombas peristálticas para deslocar os reagentes e a amostra que, inicialmente, eram bombas genéricas disponíveis no mercado para *hobistas* que eram especificadas para ter capacidade injeção de 1 mL/s, porém elas apresentaram características compatíveis com a necessidade do sistema conforme será mostrado pelo DOE4. Com isso, bombas novas foram especificadas, buscadas no mercado e foram adquiridas bombas da Welco que, conforme pode ser visto no DOE5. Os sistemas de teste montados para avaliar as bombas são apresentados na Figura 4.12.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12: Sistemas montados para testar as bombas peristálticas. (a) sistema com as bombas peristálticas genéricas abaixo e as válvulas na parte superior. (b) vista frontal do sistema com as bombas da Welco, a direita é possível ver o reator utilizado nos testes e as conexões das mangueiras. (c) vista superior do sistema, mostrando a placa de controle utilizada para acionar as bombas.

O circuito de acionamento foi implementado utilizando transistores de potência MMBF170L da ON Semiconductor, os mesmos utilizados para acionar os LEDs da placa do sistema óptico. Os transistores operam como chaves de emissor comum para conectar o motor de corrente contínua da bomba peristáltica à alimentação de 12 V e utiliza um diodo 1N4148 da Vishay Semiconductors como diodo de roda livre para descarregar o enrolamento do motor quando desconectado da referência. A alimentação de 12 V é fornecida por uma fonte genérica comercial capaz de fornecer até 2 A.

Para implementar os circuitos de acionamento foi desenvolvida e fabricada uma placa de circuito impresso com o circuito necessário para acionar os motores de corrente contínua. O esquemático simpli-

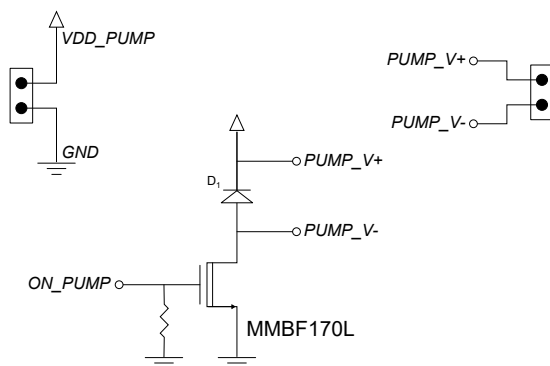


Figura 4.13: Esquemático da placa de acionamento das bombas peristálticas.

ficado para acionamento de uma bomba pode ser visto na Figura 4.13, esse esquemático se repete por 8 vezes (tamanho dimensionado para a primeira bancada de testes). Esse sub sistema é acionado por um kit de desenvolvimento da plataforma Arduino, o mesmo utilizado para testar o fotômetro, um Arduino Mega 2560.

4.3.2 Montagem Mecânica

A montagem mecânica final do sistema dependerá da disponibilidade de espaço para acoplar o sistema completo na máquina. Entretanto, é necessário que exista um suporte mecânico para as bombas peristálticas e a placa de controle para realizar testes preliminares de validação do sistema. Foi escolhido utilizar tubos e conexões de silicone para que fossem inertes às substâncias que são transportadas, que não influenciam nas reações químicas, para que as medidas fotométricas possam ser feitas através da mangueira (testada anteriormente pelo DOE1 e DOE2).

Existe um comprimento mínimo necessário de mangueira para que os reagentes se misturem corretamente com a amostra por meio da injeção em fluxo por multi-comutação. Este comprimento é dependente da miscibilidade dos componentes sendo transportados e dos volumes dos segmentos e é extremamente complexo de se avaliar analiticamente. Portanto, para cada teste com reagentes diferentes deve

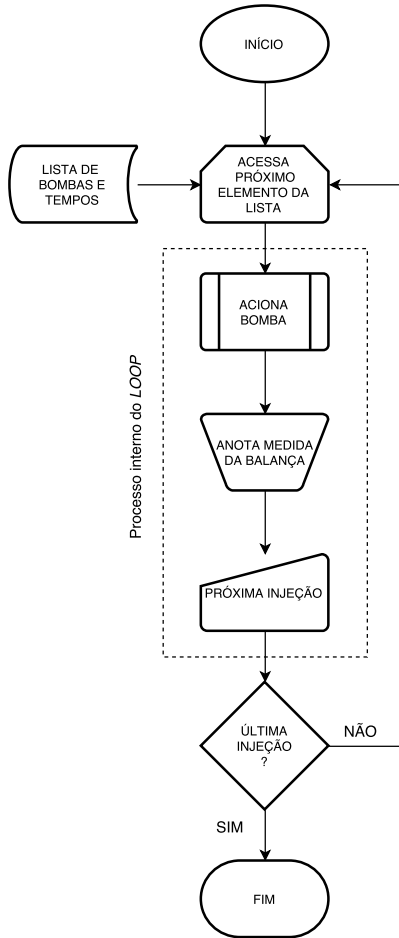


Figura 4.14: Fluxograma do *firmware* de testes o sistema de automação de análise.

ser avaliado se, ao passar pelo reator a mistura está homogênea. Isso pode ser feito ao analisar a absorvância da mistura a cada injeção das bombas peristálticas, quando o comprimento é suficiente, a mistura é homogênea e não apresenta grandes oscilações em sua absorvância.

4.3.3 Firmware

O *firmware* utilizado para a validação do módulo de injeção em fluxo é bastante simples e um fluxograma desse pode ser visto na Figura 4.14. Ele deve acionar as bombas peristálticas separadamente de acordo com um intervalo de tempo pré-determinado. Para isso, configura-se as portas digitais que são conectados os circuitos de acionamento das bombas. Então, cria-se externamente uma sequência de acionamentos e armazena-se os valores em memória. Esses são consultados um-a-um durante a execução dos testes. A cada acionamento de uma bomba, o sistema de controle espera por um comando via interface serial para acionar a próxima bomba.

4.3.4 Software

Para se comunicar com o Arduino Mega 2560 que controla as bombas peristálticas, utiliza-se a interface serial do micro-controlador por meio do *software* de controle da serial virtual PuTTY que é gratuito, de código aberto e suporta diversos tipos de conexões, mas que nessa aplicação só se utiliza a serial.

4.3.5 Experimentos

Para realizar os experimentos é necessário fazer a medição dos volumes injetados quando o sistema aciona as bombas peristálticas por períodos muito curtos. A Figura 4.15 apresenta um diagrama ilustrativo da bancada de testes. Como esses volumes são da ordem de microlitros, é necessário utilizar uma balança de precisão para conseguir medir os volumes de água injetados pelas bombas. Sendo assim, foi utilizada a mesma balança da Shimadzu mencionada na Subseção 4.2.5. A leitura da balança é feita de forma manual e o resultado é anotado em uma planilha do Microsoft Office Excel a cada comando enviado pelo PuTTY para o controlador do sistema de injeção.

4.3.5.1 DOE4

Nesse experimento, foram utilizados bombas conectadas ao mesmo conjunto de mangueiras. Primeiramente garante-se que a mangueira está completamente cheia de água e então, inicia-se o experimento.

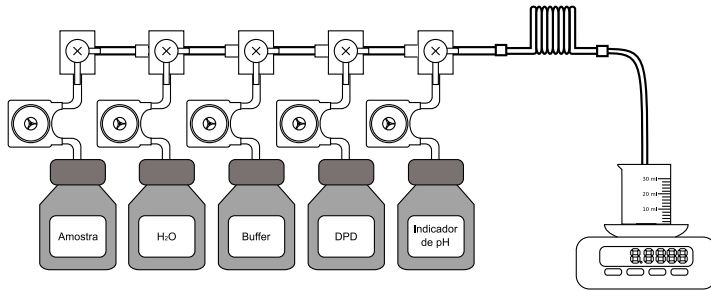


Figura 4.15: Diagrama da bancada utilizada para testes das bombas peristálticas.

Inicialmente, foi definido um intervalo de tempo para acionar as 5 bombas durante 500 ms, posteriormente, foi criada uma sequência pseudo-aleatória das bombas a serem acionadas naquele período e descarregada para o Arduino. A mangueira que é comum a todas as bombas despeja seu conteúdo em um recipiente que está sobre a balança de precisão e a cada injeção, após a estabilização do valor da balança o peso atual é anotado manualmente em uma planilha do Microsoft Office Excel. Os resultados compilados desse experimento podem ser vistos na Figura 4.16 e são analisados na discussão dos resultados dos experimentos.

4.3.5.2 DOE5

Nesse experimento, realiza-se o mesmo procedimento que foi adotado no DOE4. Porém, desta vez com as bombas da Welco e acionando cada bomba por um segundo. Os resultados compilados desse experimento podem ser vistos na Figura 4.17 e são analisados na discussão dos resultados dos experimentos.

4.3.5.3 DOE6

Nesse experimento, utilizando as bombas peristálticas da Welco, deseja-se recriar os experimentos que foram realizados para o fotômetro que utilizaram a mangueira para detectar a concentração da solução. Assim, anexa-se o fotômetro ao final reator do sistema de automatização

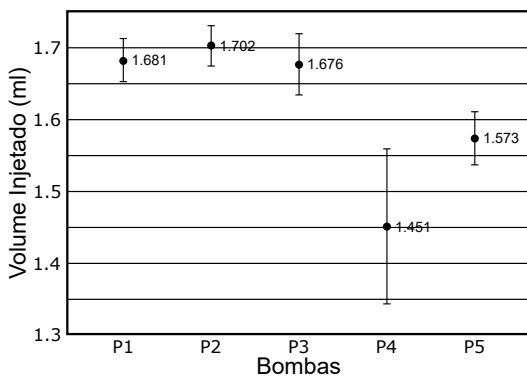


Figura 4.16: Resultados do experimento DOE4.

de análise para medir as absorvâncias de diferentes concentrações de solução misturadas pelo sistema de automatização. Então, utilizando 2 bombas peristálticas e adicionando água e uma solução colorida de concentração estável são misturados os reagentes de maneira a obter misturas de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% de concentração. As medições ocorrem a cada adição de segmento para analisar se a amostra está homogênea. Os resultados compilados desse experimento podem ser vistos na Figura 4.18 e são analisados na discussão dos resultados dos experimentos.

4.3.6 Discussão

Os experimentos realizados mostraram que as bombas peristálticas que estavam sendo utilizadas inicialmente não tinham um comportamento adequado, ou seja, não exibiam características que possibilitassem a repetibilidade das injeções de volumes constantes, como mostra o resultado obtido pelo DOE4. É possível perceber que cada bomba não é consistente nas injeções de volume e quando analisamos a consistência de uma bomba para outra, tem-se novamente um comportamento imprevisível. Se cada bomba individualmente tivesse um comportamento previsível ao longo do tempo, poderia ser feita uma caracterização de cada bomba no instante que essa é instalada em um

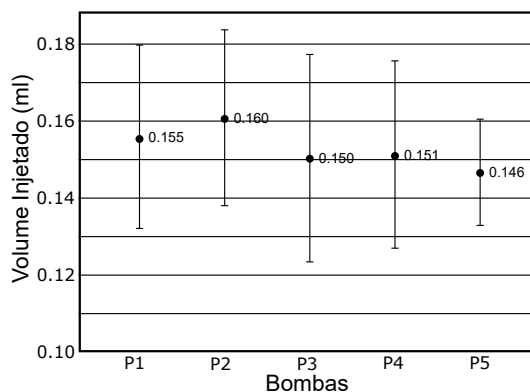


Figura 4.17: Resultados do experimento DOE5.

equipamento e ela poderia ser utilizada. Por isso, foi procurado outro dispositivo que fosse capaz atingir as necessidades da aplicação dando origem ao DOE5.

No DOE5, realizou-se um experimento com as bombas da Welco. Observou-se que a dispersão em torno da média dos volumes injetados por cada bomba não é estatisticamente significativa e cada bomba em comparação com as outras, também não é diferente. O que leva a crer que todas as bombas desse modelo terão um comportamento semelhante. Além disso, as bombas mostraram que são capazes de dosar volumes bastante pequenos quando acionados por tempos curtos, o que é bastante desejável para realizar a multi-comutação dos reagentes.

Finalmente, um experimento integrado com o fotômetro mostra a capacidade do sistema de dosar volumes controlados e de forma repetida indicando que o protótipo deve funcionar quando utilizado com cloro. É interessante comparar os resultados de forma qualitativa do DOE1 com o DOE6, já que no DOE1 foi utilizada a balança de precisão para criar as amostras. Assim, pode-se caracterizar que o fotômetro faz medidas confiáveis, dessa forma, ao realizar o DOE6, pode-se confiar nas medidas do fotômetro para validar a mistura dos reagentes. Como a miscibilidade das soluções utilizadas nesse experimento, não

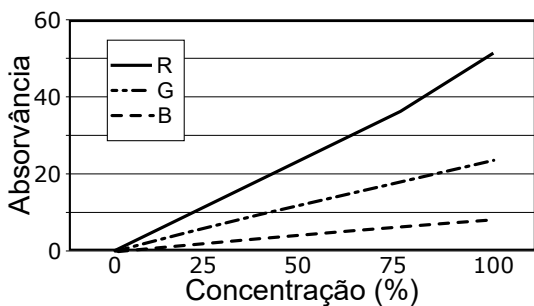


Figura 4.18: Resultados do experimento DOE6.

ocorreram problemas de homogeneização das amostras e não foi necessário utilizar reatores, as mangueiras da instalação já foram suficientes para misturar os reagentes de forma satisfatória.

4.4 Turbidímetro

O turbidímetro proposto utiliza a mesma estrutura básica do fotômetro. Esse, difere-se apenas em alguns quesitos como o comprimento de onda do LED e o alinhamento entre a fonte luminosa e o detector. Além disso, esse módulo é tratado separadamente, pois, na aplicação final, este fica fisicamente separado do fotômetro que mede a concentração de cloro livre e o pH.

O turbidímetro deve medir a quantidade de matéria suspensa na água da máquina para decidir se o operador deve realizar a troca da água. Desta forma, não é necessário que o turbidímetro seja calibrado de acordo com nenhum padrão utilizado para qualidade da água, visto que o operador pode definir um limiar de turbidez para que a máquina o avise da necessidade de trocar a água.

Para realizar as medições de turbidez, assim como no fotômetro, utiliza-se uma câmara escura para bloquear a interferência de outras fontes de luz que não o LED.

4.4.1 Hardware

É utilizada a mesma plataforma de *hardware* eletrônico que foi utilizado para o fotômetro com a exceção do LED, que nesse caso é utilizado um comprimento de onda de infra-vermelho próximo e do kit de desenvolvimento que controla o sistema. No turbidímetro, foi utilizado um Arduino Uno sem perda de generalidade. Essa mudança não traz diferenças significativas para essa aplicação, visto que não é necessário grande poder de computação.

4.4.2 Montagem Mecânica

A montagem mecânica difere-se principalmente no alinhamento da fonte de luz com o fotodetector, pois utiliza a nefelometria como metodologia de medida de turbidez. Sendo assim, a fonte de luz e o detector formam um ângulo de 90 graus. Dessa forma, a intensidade luminosa medida pelo detector será proveniente apenas de espalhamentos causados por partículas em suspensão na amostra.

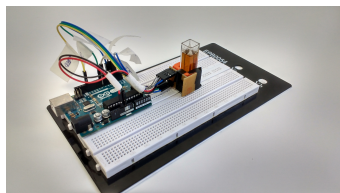
Como na aplicação final, a turbidez é medida em um cano de maior diâmetro que as mangueiras utilizadas no fotômetro, para a validação, são utilizadas cubetas quadradas de plásticas transparentes de tamanho padrão (10 *mm*).

4.4.3 Experimentos

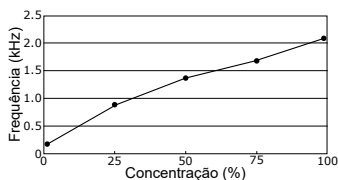
Para validar o funcionamento do turbidímetro, foi desenhado um experimento que avalia se o turbidímetro é capaz de medir diferentes concentrações de partículas suspensas. A seguir apresenta-se detalhadamente o desenho do experimento e os resultados obtidos.

4.4.3.1 DOE7

Nesse experimento, planeja-se demonstrar a capacidade de diferenciar diferentes concentrações de matéria suspensa em água por meio da nefelometria utilizando o turbidímetro proposto. Para isso, foram preparadas amostras utilizando água mineral limpa e terra vermelha. Foi preparada uma solução que representasse uma turbidez de 100% e a partir dessa concentração foram diluídas amostras de com turbidez relativa de 75%, 50% e 25%. Além disso, foi também medida a



(a)



(b)

Figura 4.19: Avaliação do turbidímetro. (a) Foto da montagem para teste do turbidímetro. (b) Resultados do experimento DOE7.

turbidez da água mineral limpa. Os resultados das medidas diretas do fotodiodo e uma foto da montagem mecânica para validação estão representados na Figura 4.19.

4.4.4 Discussão

Os resultados do DOE7 mostram que a proposta de turbidímetro é capaz de diferenciar diferentes níveis de turbidez. Como a medida de turbidez a ser realizada nessa aplicação deve ser meramente comparativa, ou seja, o usuário deve configurar uma turbidez máxima para o sistema operar, os resultados apresentados na Figura 4.19b são suficientes para a validação do sistema proposto.

4.5 Integração dos Módulos

4.5.1 Montagem Mecânica e *Hardware*

A integração dos módulos é muito simples do ponto de vista mecânico: coloca-se os sistemas em série, primeiro o sistema de dosagem dos reagentes e, posteriormente, o fotômetro para fazer a detecção. Nesse momento, os dois sistemas são conectados a um mesmo Arduino MEGA, que controla os dois sistemas por meio das placas de controle de cada um dos módulos. Para comunicação com o sistema e apresentação dos dados lidos é utilizado novamente a porta serial do Arduino MEGA acessada pelo computador através do PuTTY.

4.5.2 *Firmware*

Nessa seção, é apresentada a modelagem de *firmware* realizada para o sistema em completo. A partir do diagrama de casos de uso foi criado um diagrama de classes para representar o sistema e posteriormente, o código foi implementado em linguagem C/C++, utilizando o Atmel Studio da Atmel Corporation juntamente com a extensão Visual Micro, da Visual Micro Limited, que possibilita a integração do Atmel Studio com os kits de desenvolvimento da Arduino. Buscou-se, sempre que possível, implementar o código de forma que este fosse facilmente migrável para qualquer outro microcontrolador que seja utilizado na versão final desse ou de outro projeto.

4.5.2.1 Diagrama de Casos de Uso

Em sua aplicação final, este projeto não terá interações com o usuário. A interface será diretamente com o sistema de controle da máquina. Ainda assim, alguns parâmetros para a operação do sistema terão de ser inseridas por um usuário em algum momento, quando por exemplo a máquina for instalada. Desta forma, ainda é necessária uma interação com o usuário, porém que é mediada pelo sistema de controle central.

A não ser quando a máquina é instalada, o único uso que o usuário final terá para com o sistema é ligar e desligar o sistema. No momento da instalação, o usuário terá que informar o sistema de algumas variáveis como, qual reagente está em cada bomba, dimensões finais das mangueiras de instalação. Como nesse trabalho ainda não se tem o sistema completo para integração com o controle central da máquina, imagina-se que o usuário toma a posição da máquina e passa a operar o sistema diretamente.

Com isso, planeja-se que algumas opções de comando do sistema necessitem implementação para o completo funcionamento do sistema. Esses casos foram abordados um-a-um, levando à elaboração do diagrama de caso de uso apresentado na Figura 4.20.

No caso de uso de *Ligar*, o usuário executa a ação de alimentar o sistema e, com isso, o sistema passa a um estado onde ele aguarda a próxima ação do usuário para realizar algum procedimento. Nos casos de uso *Medir pH* e *Medir Cloro* o sistema realiza a sequência de

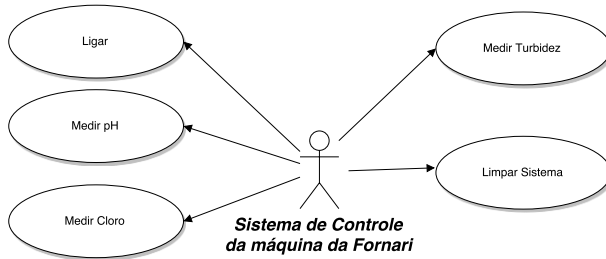


Figura 4.20: Diagrama de casos de uso no sistema.

amostragem nas bombas peristálticas do protocolo para a medição de cada uma das variáveis, de acordo com as configurações do sistema e os reagentes necessários, faz a medição fotométrica e retorna para o usuário o resultado da medida para que ele realize uma próxima ação. No caso para *Medir Turbidez*, muito semelhante aos dois últimos casos, não há protocolo de medição. A turbidez é medida diretamente na água suja por um fotômetro separado. Finalmente, no caso *Limpar Sistema*, o sistema passa um volume fixo de água por todas as mangueiras para livrar de restos de cloro que possam danificar o sistema à longo prazo.

4.5.2.2 Diagrama de Estados

Quando o usuário interage com o sistema, supõe-se que já foi realizada a instalação do equipamento e os parâmetros de calibração já foram determinados. Ao interagir com o sistema, este comporta-se como a máquina de estados apresentada na Figura 4.21. Quando ligado, este mantém-se no estado *Idle* esperando por um evento que sirva como transição para um dos outros estados possíveis. Na aplicação, esses eventos são acionados por classes que implementarão o sistema de controle das variáveis monitoradas por esse trabalho. Porém, para fins de depuração nesse trabalho, utiliza-se um menu de navegação para operar o sistema. O menu de navegação será tratado em maiores detalhes na Seção 4.5.2.4.

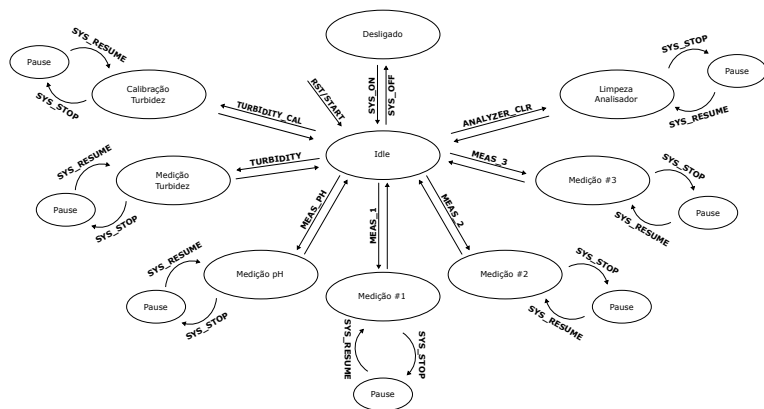


Figura 4.21: Diagrama de estados de uso no sistema integrado.

4.5.2.3 Diagramas de Classe

A partir do diagrama de caso de uso e do diagrama de estados, foi então desenvolvido um diagrama de classes que permitisse implementar todas as funcionalidades previstas de maneira a sempre manter a generalidade para sistemas que podem medir variáveis diferentes das previstas nesse trabalho.

Na modelagem para esse sistema, foi considerado que para cada variável que se deseja monitorar, será instanciado um objeto da classe *Medidor*. Esse medidor terá seus respectivos *Sensor* e *Dosing*, com características específicas do tipo de medida que deve fazer. A próxima camada da modelagem é responsável por interagir com os *hardwares*, onde cada *Sensor* deve possuir um *LED* e um *MD_TCS3200* e um *Dosing* deve possuir um *Protocol*.

Ao inicializar um *Medidor*, todas suas dependências são inicializadas, tanto a atribuição de valor à variáveis de controle, como instanciar os objetos pertinentes e fazer configurações das portas de entrada e saída do microcontrolador utilizado. Os métodos de configuração, inicialização, *getters* e *setters* não estão presentes nos diagramas por brevidade.

Nesta seção, primeiramente apresenta-se a classe *Monitor* que controla os periféricos utilizados para monitoramento, posteriormente,

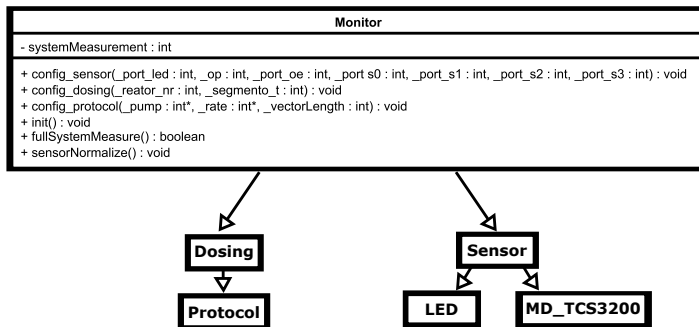


Figura 4.22: Diagrama de classes para implementar a integração dos módulos do sistema.

separa-se em duas frentes novamente, uma de instrumentação óptica e uma de automação das dosagens. A instrumentação é implementada por uma classe *Sensor*, juntamente com suas duas classes filhas, *LED* e *MD_TCS230* que funcionam como *drivers* dos periféricos de *hardware* utilizados e a automação é implementada pela classe *Dosing* com seu *driver* para bombas peristálticas *Protocol*.

4.5.2.3.1 Integração dos Módulos A classe *Monitor* é a classe que atua como um controlador das outras classes. O diagrama de classe mostrado na Figura 4.22, é um diagrama simplificado da implementação da classe *Monitor* que indica as outras classes que se relacionam com ela e que serão explicadas em extensão no decorrer da seção.

O único atributo dessa classe, *systemMeasurement*, é responsável por armazenar a última medida válida do sistema. Além disso, apresenta-se agora um descritivo em alto nível da funcionalidade de cada um dos métodos apresentados na Figura 4.22.

- **config_sensor():** a chamada desse método com seus parâmetros configura a classe *Sensor*, a classe *LED* e a *MD_TCS3200*, indicando os pinos de entrada e saída em que estão posicionados fisicamente o LED e o fotodiodo utilizado para esse medidor.
- **config_dosing():** a chamada desse método com seus parâmetros configura a classe *Dosing*, indicando os pinos de saída em que estão posicionados fisicamente as bombas.

- **config_protocol():** a chamada desse método com seus parâmetros configura o protocolo a ser implementado pela classe *Protocol*. Esse método de configuração foi separado do *config_dosing()*, por simplicidade de implementação.
- **init():** a chamada desse método desencadeia as chamadas de métodos de inicialização em cada uma das outras classes de que essa classe depende. As inicializações são mais relacionadas a aspectos de configuração do microcontrolador, como habilitar os pinos físicos como saída ou entrada, determinar os valores iniciais das portas e inicializar a comunicação serial do sistema.
- **sensorNormalize():** a chamada desse método deve ser feita previamente a uma medida que espera-se que seja válida. Esse método chama as rotinas de dosagem da classe *Dosing*, para que, de acordo com a classe *Protocol*, complete as mangueiras do sistema com a proporção de amostra e água para então fazer a chamada à classe *Sensor* para fazer a medida utilizada para normalização de uma medida de amostra, esse resultado fica armazenado pela classe *Sensor*.
- **fullSystemMeasure():** a chamada desse método realizará a medida que se deseja, chamando os métodos da classe *Dosing* para comandar o acionamento das bombas peristálticas e dos métodos da classe *Sensor* para fazer as medidas a cada injeção de sequência.

4.5.2.3.2 Instrumentação Óptica O *firmware* do sistema de instrumentação óptica é dividido em três classes principais. De acordo com a modelagem proposta, cada instância da classe *Sensor* interage diretamente com a classe *LED* e a classe *MD_TCS3200*. Cada objeto *Sensor* será responsável por medir uma variável específica. O fotodiodo é implementado pela classe *MD_TCS3200*, que é uma adaptação da biblioteca disponível para leitura do sensor TCS230, para o sensor com filtro de cores TCS3200, e a fonte luminosa é implementada pela classe *LED*.

A classe *Sensor* tem atributos que armazenam resultados importantes do sistema que são requisitados pela classe *Monitor*.

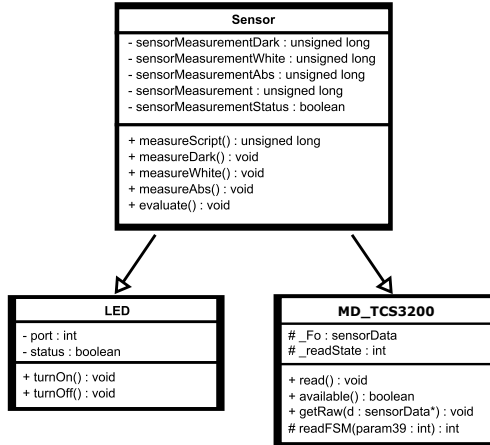


Figura 4.23: Diagrama de classes para implementar as funções ópticas do sistema.

- **sensorMeasurementDark:** último valor medido para calibração de medida em escuro do fotodiodo.
- **sensorMeasurementWhite:** último valor medido para calibração de medida em máxima transmitância do fotodiodo.
- **sensorMeasurementAbs:** último valor medido em número absoluto da frequência de lida.
- **sensorMeasurement:** valor da última medida, já com o valor normalizado pelos atributos *sensorMeasurementWhite* e *sensorMeasurementDark*.
- **sensorMeasurementStatus:** estado da medida do sensor, quando a medida está disponível a variável é *true*, enquanto está medindo a variável está com valor *false*.

Além disso, a classe *Sensor* também tem seus métodos para acessar as informações das instâncias da classe *LED*, *MD_TCS3200* e de seus atributos.

- **measureScript():** este método realizará a medida do sensor óptico, acionando a fonte de luz através da classe *LED* e chamará os

métodos da classe *MD_TCS3200* para fazer a medida da frequência de saída do fotodiodo. Esse método, chama o método *MD_TCS3200::ready*, aguarda até que o método *MD_TCS3200::available* retorne *true*, informando que o resultado da medida do fotodiodo já está disponível. Para acessar esse dado, é chamado o método *MD_TCS3200::getRawData* para pegar os valores em frequência lidos pela classe *MD_TCS3200*.

- **measureDark():** realiza a medida em escuro através do método *measureScript()* e atribui o valor ao atributo *sensorMeasurementDark*.
- **measureWhite():** realiza a medida em máxima transmitância através do método *measureScript()* e atribui o valor ao atributo *sensorMeasurementWhite*.
- **measureAbs():** realiza a medida de uma amostra através do método *measureScript()* e atribui o valor ao atributo *sensorMeasurementAbs*.
- **evaluate():** normaliza o valor do atributo *sensorMeasurementAbs*, pelos valores dos atributos *sensorMeasurementWhite* e *sensorMeasurementDark* de acordo com a Equação 4.1 e atribui o valor do resultado à variável *sensorMeasurement*. Ainda, ao encontrar o valor final da variável, avalia-se se o valor medido é um valor válido. Finalmente, o resultado dessa avaliação é atribuído ao *sensorMeasurementStatus*.

A classe *LED* implementa a interação com o *hardware* necessário para acionar as fontes de luz por períodos específicos. Seus atributos são bastante básicos para controle, inicialização e controle de fluxo.

- **port:** porta do microcontrolador que aciona a fonte de luz.
- **status:** estado da porta de saída do microcontrolador, se estiver em estado alto (fonte de luz ativada) a variável estará com valor *true*, caso contrário estará com valor **false**.

Os métodos implementados na classe *LED* são principalmente para a interação com o *hardware*, controle de fluxo do sistema e são apresentados a seguir.

- **turnOn():** leva o valor do pino de saída (*port*) para nível lógico alto, acionando a fonte luminosa, e atribui o valor *true* para o atributo *status*.
- **turnOff():** leva o valor do pino de saída (*port*) para nível lógico baixo, desligando a fonte luminosa, e atribui o valor *false* para o atributo *status*.

Finalmente, a classe *MD_TCS3200* opera como um *driver* de comunicação com o TCS3200. Essa classe é uma adaptação da biblioteca disponível para o sensor da mesma família TCS230. Essa classe utiliza uma biblioteca disponível na plataforma Arduino chamada *FreqCount*, essa biblioteca permite fazer a leitura da frequência de oscilação em um dos pinos de entrada de qualquer um dos kits Arduino. A biblioteca *FreqCount* conta quantas bordas de subida acontece em um tempo determinado por uma das variáveis de configuração da biblioteca. Os atributos dessa classe são utilizados para inicializar as portas de comunicação do microcontrolador, armazenar resultados das leituras e controlar o fluxo da máquina de estados que faz a leitura da frequência e por brevidade não serão explicados em extensão nesse trabalho. Os métodos dessa classe realizam a leitura da frequência de saída do fotodiodo e passam os valores das leituras para a classe *Sensor* e são explicados a seguir.

- **read():** esse método inicializa a máquina de estados utilizada para fazer a leitura das frequências para os quatro fotodiodos da matriz de diodos do TCS3200 chamando o método protegido *readFSM()*.
- **available():** esse método retorna *true* quando o resultado da medição que foi iniciada pela chamada do método *read* está completa.
- **getRaw():** retorna o valor armazenado em um atributo local da classe que guarda o valor da última leitura feita.
- **readFSM():** a leitura da frequência de saída do TCS3200 é feita por meio de uma máquina de estados finitos apresentada na Figura 4.24 e complementada pela Tabela 4.1, onde as rotinas executadas em cada estados são explicadas detalhadamente.

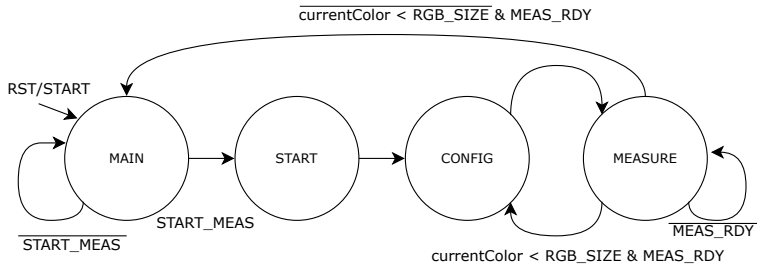


Figura 4.24: Máquina de estados para fazer a leitura das frequências do fotodiodo.

4.5.2.3 Automação da Análise A modelagem do *firmware* de automação de análise utiliza duas classes, uma classe *Dosing* que representa um controlador do sistema de automação e a classe *Protocol* que interage diretamente com as bombas peristálticas para implementar o protocolo de medida que se deseja, de acordo com a aplicação.

A classe *Dosing* necessita ser inicializada com parâmetros relativos às dimensões físicas da instalação para dimensionar os tempos de preparo do sistema para análise das amostras. Os atributos armazenam principalmente características físicas do sistema.

- **segmento_t**: tempo de acionamento da bomba peristáltica para adicionar um segmento no fluxo.
- **sequencia_t**: tempo de acionamento das bombas peristálticas para adicionar uma sequência no fluxo.
- **completa_t**: tempo necessário acionando uma bomba peristáltica para completar todo o sistema com um reagente/amostra/água.
- **reator_nr**: comprimento relativo do reator em relação ao comprimento total de um segmento.

Os métodos da classe *Dosing* comandam as rotinas para preparação do sistema para medida e chamada dos métodos da classe *Protocolo*.

- **segmentoBomba()**: é um método que, de acordo com um índice da bomba desejada, chama os métodos da classe *Protocol* para acioná-la adicionando um segmento no fluxo.

Tabela 4.1: Descrição dos estados da máquina de estados e interação com os eventos para realizar medidas com o TCS3200.

Estado	Descrição
<i>MAIN</i>	Estado onde o fluxo de código acontece normalmente até que seja necessária fazer uma medida, quando o evento <i>START_MEAS</i> é ativado, caso contrário o sistema segue operando de acordo com outras máquinas de estado.
<i>START</i>	Quando o evento <i>START_MEAS</i> transiciona o sistema para o estado <i>START</i> , habilita-se o TCS3200 que será lido, inicializa-se o contador dos filtros e o sistema faz a transição para o próximo estado.
<i>CONFIG</i>	O estado <i>CONFIG</i> seleciona qual dos filtros será medido e inicializa a leitura feita pela biblioteca <i>FreqCount</i> .
<i>MEASURE</i>	O estado <i>MEASURE</i> é onde as medidas são feitas. O sistema permanece nesse estado até que uma medida esteja pronta. Quando a medida está pronta, ela é armazenada em uma estrutura dentro de um objeto da classe <i>MD_TCS3200</i> . Esse loop acontecerá até que se atinja o número máximo de filtros a serem medidos. Quando todas as medidas forem concluídas, o sistema volta para o estado <i>MAIN</i> , que agora pode acessar os dados medidos.

- **sequenciaBomba():** é um método que, de acordo com um índice da bomba desejada, chama os métodos da classe *Protocol* para acioná-la adicionando uma sequência ao fluxo.
- **completaBomba():** é um método que, de acordo com um índice da bomba desejada, chama os métodos da classe *Protocol* para acioná-la completando todo o sistema com um determinado re-agente.
- **sequenciaMistura():** chama os métodos da classe *Protocol* que implementam o protocolo da mistura que foi configurada previamente para adicionar uma sequência ao fluxo.
- **completaMistura():** chama os métodos da classe *Protocol* que im-

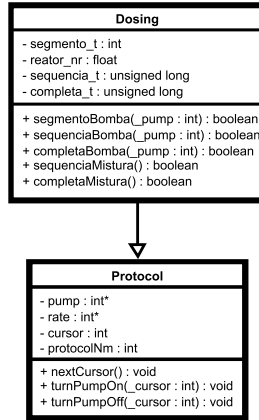


Figura 4.25: Diagrama de classes para implementar as funções de automatização de análise no sistema.

plementam o protocolo da mistura que foi configurada previamente para completar as mangueiras com a mistura desejada.

A classe *Dosing* utiliza a classe *Protocol* para conectar o sistema com o *hardware*. Para isso, a classe *Protocol* tem atributos para controlar a parte física do sistema.

- **pump**: índice da bomba dentro do vetor de bombas peristálticas.
- **rate**: proporção de injeção dessa bomba para o protocolo que ela está implementando.
- **protocolNm**: índice do protocolo no vetor de definições de protocolo.

A classe *Protocol* implementa um protocolo específico determinado pelo usuário através de seus métodos que interagem com o *hardware*.

- **nextCursor()**: move o cursor que indica qual foi o último reagente que foi injetado no fluxo, para que seja possível fazer uma detecção a cada injeção de segmento. Esse método é utilizado, principalmente, quando se deseja analisar a miscibilidade das substâncias para dimensionar o reator.

- **turnPumpOn():** simplesmente liga uma das bombas de acordo com o seu índice no vetor de bombas.
- **turnPumpOff():** simplesmente desliga uma das bombas de acordo com o seu índice no vetor de bombas.

4.5.2.4 Menu de Navegação para Teste

Como não foi feita a integração completa com o sistema de controle da máquina, foi desenvolvido um menu de navegação para que um usuário pudesse testar todas as funcionalidades do sistema pela porta serial. A Figura 4.26 mostra um diagrama de navegação desse menu principal. Na Seção 4.5.2.5, apresenta-se o diagrama de sequência para algumas terminações do menu de navegação.

No menu de navegação, é possível testar as funcionalidades isoladas do fotômetro acessando a opção *Colorímetro* e funcionalidades do sistema de automatização de análise pela opção *Bombas*. Além disso, é possível testar o sistema de monitoramento completo por meio da opção *Monitoramento*.

Ao controlar o sistema utilizando um menu desse tipo, é possível simular os comandos que o sistema de controle da máquina deve enviar para o equipamento de monitoramento. Assim, é possível planejar com maior eficiência o protocolo de troca de informações entre o sistema de controle das condições da água e o sistema da máquina.

4.5.2.5 Diagramas de Sequência

O diagrama de sequência apresentado na Figura 4.27 corresponde ao sistema de monitoramento efetuando uma medição completa utilizando um determinado protocolo.

Assume-se que, previamente, a chamada do método *fullSystemMeasurement* apresentado no diagrama, foram chamadas as rotinas de configuração e inicialização das variáveis das classes dependentes. Dessa forma, já foram passados os endereços das variáveis onde os resultados das operações devem ser colocados, fazendo com que grande parte das chamadas de métodos não tenham retornos. Além disso, outros métodos utilizados para acessar valores das variáveis estão disponíveis, mas não aparecem nesse diagrama. Por simplicidade

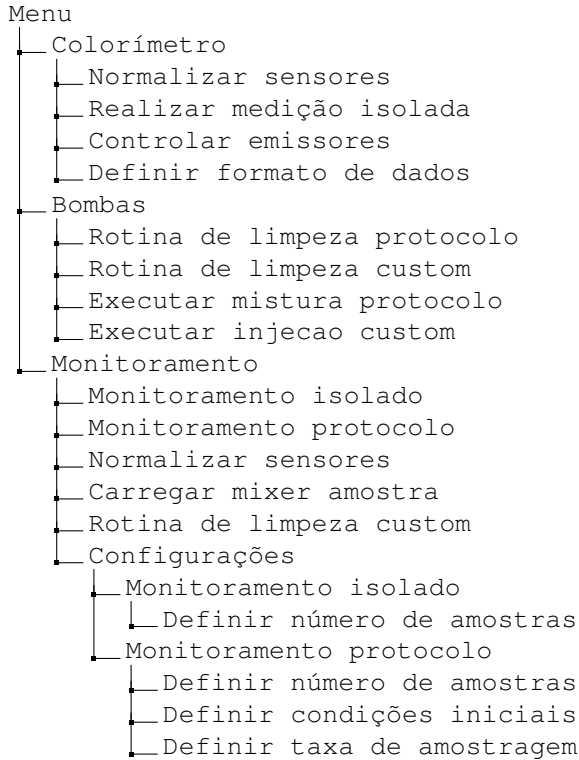


Figura 4.26: Diagrama navegação no menu de acesso do sistema para os testes finais.

de apresentação, diagramas de sequência internos ao diagrama principal são apresentados separadamente e serão explicados a seguir.

Ao chamar o método *fullSystemMeasurement* de um objeto da classe *Monitor*, esse chama diretamente a classe *Dosing* para que preencha todo o reator até o fotodetector com amostra para realizar a medida da amostra "branca". A classe *Dosing* utiliza chamadas a métodos da classe *Protocol* para ligar e desligar as bombas. Posteriormente, chama-se o método *sensorNormalize* que é apresentado na Figura 4.28.

O método *sensorNormalize* desliga todos os LEDs disponíveis, realiza a medida da frequência de saída do fotodiodo e atribui o valor de saída à variável *measurementDark*. Posteriormente, aciona o LED, realiza a medida da frequência de leitura para amostra "branca", desliga o

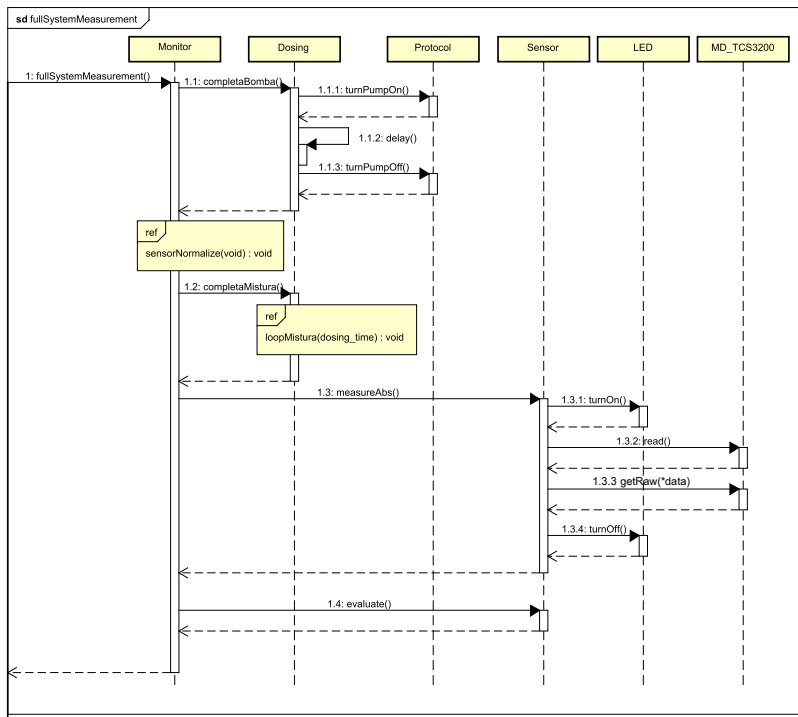


Figura 4.27: Diagrama de seqüência para uma medição completa do sistema.

LED e atribui o valor medido à variável *measurementWhite*. Com isso, já é possível realizar uma medida e utilizar os valores medidos para normalização.

Voltando à Figura 4.27, após a normalização, chama-se a classe *Dosing* para que complete o sistema com a mistura de reagentes que se deve medir. Com isso, é executado o *loop* apresentado na Figura 4.29. Esse *loop* é executado até que se atinja o limite de tempo referente ao preenchimento do reator com a mistura. Internamente, utiliza-se um cursor para apontar para uma bomba específica do protocolo, aciona-se essa bomba durante o tempo necessário de acordo com o protocolo, desliga-se a bomba e incrementa-se o cursor.

Nesse momento, tem-se o reator preenchido com a amostra da água e demais reagentes de acordo com a proporção definida pelo protocolo. Deve-se então realizar a medida absoluta chamando o método

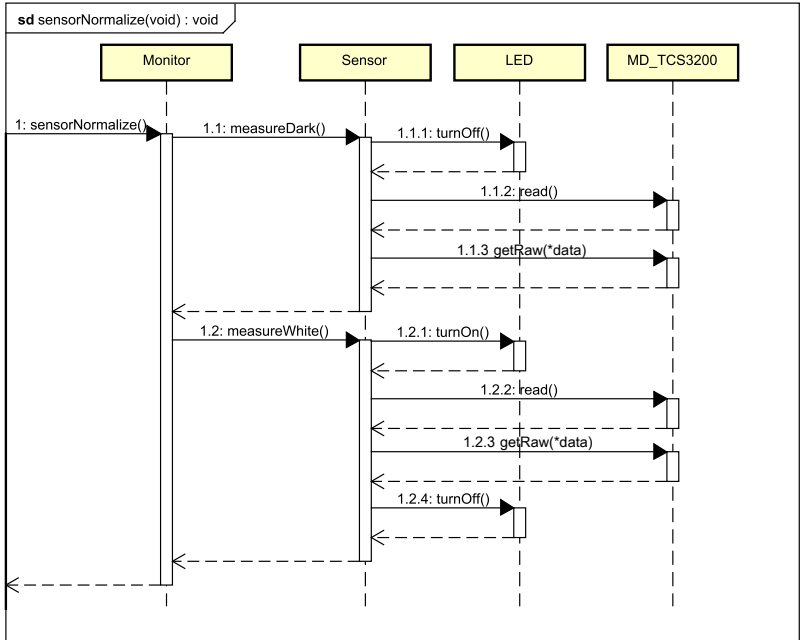


Figura 4.28: Diagrama de sequência do procedimento de normalização do sensor óptico.

measureAbs da classe *Sensor*. Esse método aciona o LED correspondente, realiza a medida diretamente no reator, desliga o LED e atribui o valor absoluto em frequência do valor lido ao atributo *measurementAbs*.

Para que o valor da medida seja calculado em absorvância ao invés de frequência, a classe *Monitor* chama o método *evaluate* da classe *Sensor* que aplica a Equação 4.1, disponibiliza o resultado no atributo *sensorMeasurement* e sinaliza com o atributo *sensorMeasurementStatus* se essa é uma medida válida ou não.

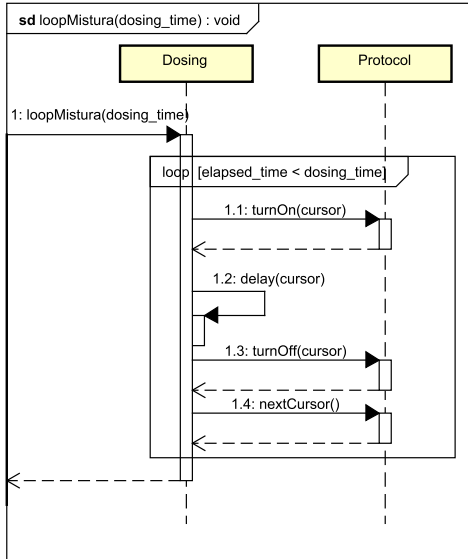


Figura 4.29: Diagrama de sequência da implementação do protocolo de mistura.

CAPÍTULO 5

Resultados

Nesse capítulo, apresentam-se os resultados obtidos após a integração dos módulos de automatização das dosagens de reagentes e o fotômetro. Os resultados são apresentados da mesma forma que na validação no Capítulo 4, por meio de desenhos de experimentos juntamente com seus resultados que serão discutidos em maior profundidade no Capítulo 6.

Para fazer os experimentos que são apresentados no capítulo de resultados, foram adquiridos uma solução padrão de cloro concentrada em 1000 ppm, uma solução de DPD e de tampão de fosfato. As amostras são preparadas utilizando a mesma balança de precisão da Shimadzu mencionada anteriormente. Como comparação para as medidas do equipamento, utiliza-se o equipamento HI96771 da Hanna Instruments, mostrado na Figura 1.4a, entre cada amostra é realizada uma rotina de limpeza do sistema utilizando água livre de cloro e ao terminar as medidas faz-se a limpeza e o esvaziamento das mangueiras do sistema.

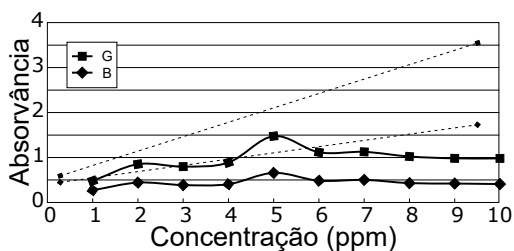
5.1 DOE8

No DOE8, deseja-se analisar a influência do reator na homogeneização das substâncias que irão ser misturadas na aplicação. Como é muito complexo determinar o tamanho correto do reator analiticamente, analisa-se o efeito da variação do comprimento efetivo do reator na homogeneidade da solução. São preparadas 10 amostras com concentração de cloro linearmente espaçadas, a partir da amostra padrão. Posteriormente, foi medida a concentração da amostra padrão utilizando o HI96771, para conferir a real concentração naquele momento e calcular os valores de concentração real para cada uma das amostras. Para facilidade, utiliza-se como métrica para o comprimento do reator, a noção de comprimento relativo, que significa quantas vezes uma sequência completa cabe no comprimento de mangueira total disponível. Nesse experimento, avalia-se dois valores de comprimento relativo: 4 e 8. Na injeção dos reagentes utiliza-se a proporção que é sugerida pelo protocolo descrito no documento de Standard Methods, ou seja, 20:1:1.

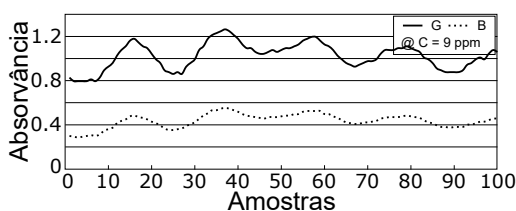
Os resultados da leitura do sistema para essas amostras e comprimento relativo do reator igual a 4, podem ser vistos na Figura 5.1a, onde as linhas cheias devem-se às medidas do sistema desenvolvido nesse trabalho e a linha pontilhada é interpolada a partir da medição dos pontos de concentração das amostras 3 e 10 com o HI96771. Na Figura 5.1b, mostra-se as medidas feitas ao longo do tempo para a concentração de 8,8 ppm, onde se faz uma medida da amostra a cada injeção de um segmento. A Figura 5.2 apresenta os resultados referentes às medidas para o comprimento relativo do reator igual a 8. Na Figura 5.2a apresentam-se as concentrações medidas para cada uma das amostras e, na Figura 5.2b, apresenta-se as medidas ao longo do tempo para amostra de 7,4 ppm.

5.2 DOE9

Para este experimento, pretende-se analisar uma variação no protocolo de injeção tal qual sugerido na série de documentos técnicos desenvolvidos pela Hach Company[20], que apresenta que é possível alterar as proporções de reagente para amostra protocolo dependendo



(a)

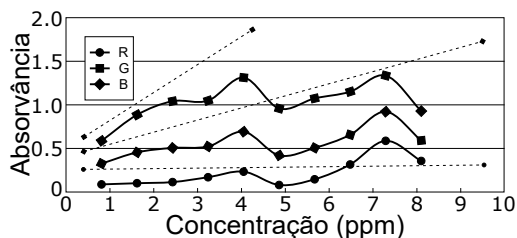


(b)

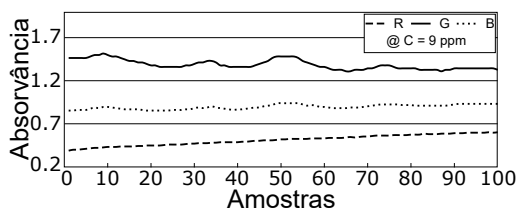
Figura 5.1: Resultado do DOE8A comprimento relativo igual a 4. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogeneização da mistura.

da aplicação. Para isso, foi planejado um experimento que varia as proporções de amostra para avaliar o efeito disso na absorção da amostra.

Foram preparadas 10 amostras linearmente diluídas a partir de uma solução padrão concentrada, a concentração da solução concentrada foi medida e com isso foram calculadas as concentrações das amostras. As amostras número 3 e 10 foram medidas pelo equipamento da HI96771 para traçar as retas padrão. Para testar a influência da mudança de protocolo, foram realizados testes com duas mudanças, como o protocolo sugere 20:1:1. Foram testados protocolos utilizando maior proporção de reagentes, reduzindo o volume de amostra. Foram testados então 10:1:1 (DOE9A) e 5:1:1 (DOE9A). Devido a mudança dos tamanhos da sequências de injeção pela mudança no protocolo, para a mesma montagem do sistema, o DOE9A teve um



(a)



(b)

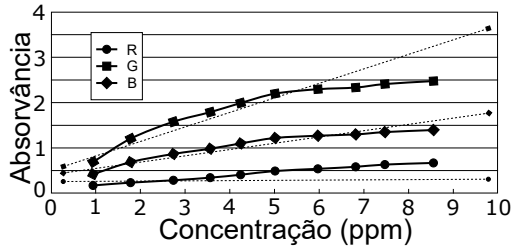
Figura 5.2: Resultado do DOE8B comprimento relativo igual a 8. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogeneização da mistura.

comprimento relativo de reator igual a 8 e o DOE9B igual a 12,6.

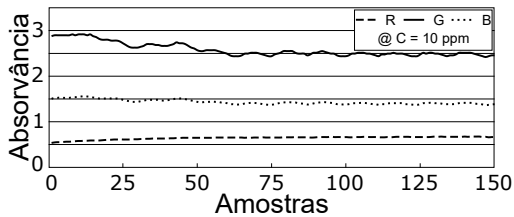
Os resultados do DOE9A podem ser vistos na Figura 5.3, onde a Figura 5.3a apresenta as medidas de concentração em linhas cheias e as medidas padrão em tracejado e a Figura 5.3b apresenta as medidas no tempo para a amostra 9. Os resultados do DOE9B podem ser vistos na Figura 5.4, onde a Figura 5.4a apresenta as medidas de concentração em linhas cheias e as medidas padrão em tracejado e a Figura 5.4b apresenta as medidas no tempo para a amostra 3.

5.3 DOE10

Esse experimento inclui a diluição da amostra, adicionando água como um dos reagentes na multi-comutação. O objetivo de experimento é garantir que o sistema seja capaz de analisar soluções onde a concen-



(a)

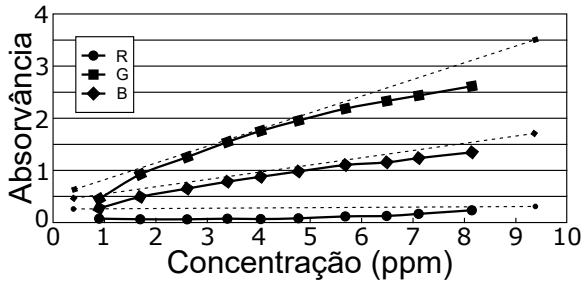


(b)

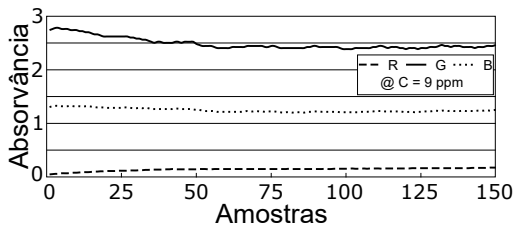
Figura 5.3: Resultado do DOE9A utilizando as proporções 10:1:1. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogeneização da mistura.

tração de cloro livre em água é superior aos valores sugeridos pelo Standard Methods[5].

Para esse experimento, preparam-se soluções com altas concentrações e programa-se o sistema de automação de dosagem para fazer a diluição da amostra concentrada em 10 vezes para que a amostra resultante esteja dentro dos limites de medida do protocolo. Com isso, foram preparadas amostras de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 ppm. Como, agora é utilizado um volume de água juntamente com as amostras é adicionado um reator que mantenha o comprimento relativo de 8. A Figura 5.5 apresenta os resultados das medidas fazendo essa diluição, onde na Figura 5.5a as linhas cheias são os valores medidos e a linha pontilhada representa a medida realizada com o fotômetro HI96771. A Figura 5.5b representa as medidas para a amostra com concentração de 60 ppm antes da diluição.

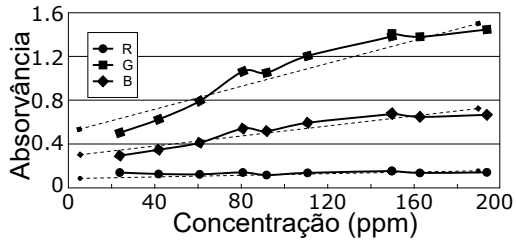


(a)

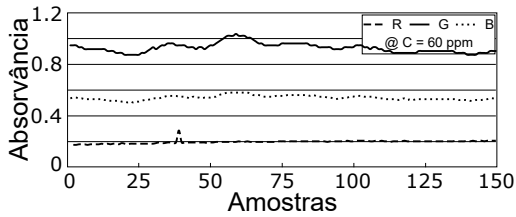


(b)

Figura 5.4: Resultado do DOE9B utilizando as proporções 5:1:1. (a) medidas de concentração comparadas com o padrão. (b) medidas no tempo da homogeneização da mistura.



(a)



(b)

Figura 5.5: Resultado do DOE10 medidas de concentração elevada usando diluição com água. (a) resultado das medidas de concentração média. (b) medidas no tempo da homogeneização da mistura.

CAPÍTULO 6

Discussão

Este capítulo apresenta a discussão sobre os experimentos e seus resultados descritos no capítulo anterior. As metodologias adotadas são avaliadas, os resultados são examinados e comparados com os valores esperados de acordo com a literatura.

6.1 Experimentos Pós-Integração

Nesta seção, discute-se os resultados obtidos pelos experimentos realizados após a integração do sistema de monitoramento, analisando as causas relacionadas aos comportamentos das curvas extraídas e como pode ser melhorado o sistema para que os resultados sejam mais fidedignos ao padrão ouro.

6.1.1 DOE8

No DOE8, foi analisada a influência do comprimento do reator na homogeneização da mistura dos reagentes. Introduzindo o conceito de comprimento relativo do reator, foram analisados dois comprimentos distintos para avaliar a influência na homogeneização da mistura.

Os resultados das concentrações medidas em comparação com as curvas de calibração feitas por um equipamento consagrado do mercado mostram, claramente que a concentração medida não é correta. Entretanto, quando observa-se variação da homogenização da amostra ao longo do tempo nos dois casos, é possível extrair uma informação extremamente relevante, que ficará ainda mais clara quando forem testadas situações em que o comprimento relativo do reator é ainda maior, a respeito da homogenização da amostra. A estabilização do valor de absorção após o reator demonstra que a amostra está chegando ao detector homogênea.

No experimento DOE8A, a absorvância da amostra flutua em $\pm 10\%$ do valor de absorvância e para o experimento DOE8B, nas últimas 20 amostras a variação é quase imperceptível. Isso, além de ser um indicativo de que o reator precisa ser de um tamanho suficiente para realizar a homogenização da amostra, já aponta para um valor para o comprimento relativo de 8. Isso também justifica o experimento DOE8B ter um desempenho melhor que o DOE8A nas curvas de concentração, já que para cada concentração, o ponto mostrado no gráfico *a* é resultado da média das últimas 20 medidas para aquela amostra.

Ainda assim, esses experimentos não demonstram características minimamente aceitáveis para medição de concentração de cloro livre em água.

6.1.2 DOE9

No DOE9, foi analisada uma variação de proporção de amostra para reagentes no protocolo padrão para medida de cloro livre em água. Como o experimento realizado anteriormente (DOE8) mostrou que o comprimento relativo de reator de 8 unidades é suficiente para fazer a mistura ficar homogênea, porém não fez com que as amostras ficassem com a coloração suficiente para demonstrar a concentração da amostra. Com isso, baseado nas adaptações do protocolo mencionadas na série técnica da Hach Company [20] foi proposto diminuir a proporção de amostra em relação aos demais reagentes, testou-se então utilizar a metade e a quarta parte de amostras na mistura. Como os segmentos foram naturalmente diminuídos pelo menor volume a ser injetado no fluxo, o comprimento relativo do reator é bastante favorável para fazer a homogenização das misturas. Nos dois experimentos,

DOE9A e DOE9B, o valor das últimas 20 medidas para uma mesma amostra se mostrou bastante estável sem variações relevantes.

6.1.3 DOE10

No DOE10, foi avaliada a detecção de concentrações elevadas de cloro utilizando diluição da amostra concentrada utilizando água livre de cloro. Nesse experimento, o sistema foi testado em uma situação mais realista para aplicação em sanitização por pulverização de água com sanitizante. Ou seja, o sistema teve que lidar com amostras com concentrações de cloro elevadas. Para fazer a análise dentro da faixa que se analisou aproximadamente linear pelos experimentos do DOE9, foi determinada uma taxa de diluição de dez vezes, para que a maior parte das amostras concentradas caibam na faixa linear de medição. Foi mantido o comprimento relativo de reator que se determinou nos experimentos anteriores de 8 unidades, aumentado o reator, já que cada sequência nesta configuração incorpora um grande segmento de água livre de cloro.

O resultado do DOE10 mostrou concordância na curva de concentrações do experimento do DOE9 dentro da faixa de 1 ppm a 7 ppm com a medida em diluição para concentrações mais altas, mostrando que o sistema é capaz de medir amostras com concentrações na faixa de operação da aplicação.

CAPÍTULO 7

Considerações finais

Este capítulo apresenta as conclusões obtidas com o desenvolvimento deste trabalho e sugere possibilidades de trabalhos futuros a fim de dar continuidade ao que foi apresentado, e aprimorar o sistema desenvolvido.

7.1 Conclusões

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de um sistema de instrumentação embarcado em uma máquina voltada para a indústria de avicultura de precisão que monitora cloro livre, pH e turbidez na solução utilizada para higienização de alimentos, melhorando a qualidade de vida dos operadores do sistema e diminuindo as perdas do produtor agrícola.

O desenvolvimento do sistema inicia-se com a necessidade de redução nas perdas de indústrias de avicultura. Foi identificado que existem máquinas disponíveis que fazem a higienização de alimentos, porém todas as máquinas disponíveis ainda possuem um quesito falho. A máquina líder de mercado para sanitização de alimentos, a máquina de higienização de alimentos, incorpora diversas tecnologias de

automatização de seus processos, fazendo com que ela seja capaz de sanitizar uma quantidade de alimentos por hora muito maior que seus concorrentes, em busca de melhorar seu processo, é necessário automatizar também o controle de variáveis como concentração de cloro livre, pH e turbidez. Devido as altas concentrações de cloro utilizadas pela máquina, as soluções do mercado que são voltadas para o ramo de manutenção de piscinas não atingem a faixa de medida necessária. Já os equipamentos de laboratório são capazes de medir faixas dinâmicas maiores, mas não são incorporáveis ao sistema.

Com isso, após realizar uma revisão da literatura e dos demais equipamentos disponíveis no mercado em busca de soluções para a demanda, encontrou-se soluções típicas de laboratórios de análise química que poderiam, depois de algumas modificações serem embarcadas no sistema completo para realizar o monitoramento e, posteriormente favorecer o controle das variáveis necessárias.

No desenvolvimento do projeto, foram revisados os conhecimentos do estado da arte em automatização de análise química, técnicas fotométricas de detecção de substâncias, pH e turbidez em água e protocolos consagrados na literatura de análise química. O estudo e revisão desses conceitos foram primordiais no desenvolvimento de um trabalho multidisciplinar e com tantos fatores que fogem do conhecimento básico ensinado nos curso de engenharia, em especial na área de engenharia elétrica e eletrônica. Além disso, constrói-se uma base de conhecimento em instrumentação óptica e automatização de processos químicos que pode ser de extrema utilidade para uma empresa que desenvolve soluções de automação industrial, onde problemas dessa espécie são recorrentes.

Após reunir essas informações, identificar seus requisitos de projeto e fazer a especificação do sistema, uma solução utilizando uma metodologia de automatização de protocolos de análise química juntamente com um detector fotométrico é proposto para o monitoramento multivariáveis químicas. Nesse momento, a parceria com o Laboratório Biológico foi extremamente valiosa para discutir possíveis problemas e soluções que sistemas desse tipo podem encontrar, tanto pelo sistema de automatização quanto pelos protocolos fotométricos de medida.

Posterior ao estudo e a proposta de projeto, segue o desenvolvi-

mento do projeto com a descrição da implementação de cada um dos módulos propostos, desde o projeto de circuitos, passando pela prototipagem e, finalmente, concluindo com a validação de cada um e o eventual re-especificação de componentes do sistema. Nessa etapa do projeto, a expertise da equipe da Dynamox Soluções Criativas em desenvolvimento de sistemas, juntamente com as ferramentas de prototipagem rápida e a metodologia de gestão de projeto utilizada foram primordiais para o rápido avanço do projeto. A utilização de kits de desenvolvimento da Arduino, juntamente com *scripts* em Python e demais ferramentas de *software* foram também fortes contribuintes no ágil desenvolvimento de um projeto complexo e multidisciplinar. Além da implementação física dos protótipos, a modelagem de *firmware* foi um grande desafio pela necessidade de manter o sistema totalmente autônomo e genérico para que fosse possível trocar o sanitizante, e portanto o protocolo que deve ser implementado pelo sistema sem grande retrabalho. Nesse momento, o uso de ferramentas de auxílio à modelagem de *firmware* foram imprescindíveis para conseguir estruturar um sistema complexo.

Finalmente, apresenta-se os resultados finais, após a integração dos módulos, para as medições que o sistema é proposto que indicam o bom funcionamento do sistema. Foi mostrado que é conhecido que existe um tamanho mínimo necessário do reator para fazer com que a mistura seja homogeneizada antes de que se tente detectar a concentração de cloro livre. Foi mostrado também, que o sistema é capaz de medir altas concentrações de cloro livre em água por meio da diluição automatizada da amostra. Além disso, o sistema utiliza um detector separado para avaliar a turbidez da água comparativamente de modo a selecionar um limiar de operação para a máquina. Finalmente, foi mostrado que o sistema é capaz de diferenciar cores, permitindo que se determine o pH da solução por meio do indicador universal de Bogen.

O principal benefício do desenvolvimento deste trabalho para o autor foi a oportunidade de interagir e implementar um sistema altamente multidisciplinar. Foram explorados e aprofundados os conhecimentos de instrumentação, projeto de sistemas embarcados, programação para sistemas embarcados, que são típicos do conhecimento de um profissional da área da engenharia elétrica e eletrônica e, além

disso, foi necessária a pesquisa, o estudo e a especificação de um sistema que envolve características de áreas como a mecânica e química. Concorrentemente ao desafio do desenvolvimento deste sistema, a experiência do desenvolvimento voltado diretamente para a indústria em um ambiente empresarial foi extremamente valioso para o crescimento pessoal e profissional do autor, principalmente no que tange o ritmo de trabalho e no relacionamento interpessoal característicos destes ambientes. Em relação ao futuro do projeto, espera-se que o projeto seja concluído em breve com a implementação do sistema de atuação, controle e, finalizando, com a industrialização da solução completa para embarcar na máquina.

7.2 Trabalhos Futuros

Esse trabalho faz parte de uma solução completa para automatizar o sistema de sanitização da máquina, algumas etapas dos projetos de atuação e controle já estão em andamento e espera-se que sejam concluídas em breve.

No que diz respeito aos desenvolvimentos do trabalho aqui apresentado, os trabalhos futuros são voltados à industrialização da versão final do produto. Em especial, destaca-se o desenvolvimento de placas de circuito impresso dedicadas para acomodar os circuitos necessários para o funcionamento do grande módulo de monitoramento.

Realizar mais testes de condições extremas típicas dos ambientes em que os equipamentos serão instalados para estimar o tempo de vida das peças do sistema e garantir o correto funcionamento em diversas circunstâncias possíveis.

Além disso, a realização de uma caracterização metrológica criteriosa é necessária para garantir o funcionamento do sistema dentro das especificações e deve ser feito antes que o equipamento seja colocado em um ambiente real de funcionamento.

Referências

- [1] U. S. D. O. Agriculture, "Hatchery Production 2015 Summary," Tech. Rep., 2016. [Online]. Available: <http://usda.mannlib.cornell.edu/usda/current/HatcProdSu/HatcProdSu-04-12-2016.pdf>
- [2] M. N. Al-Ajeeli, T. M. Taylor, C. Z. Alvarado, and C. D. Coufal, "Comparison of eggshell surface sanitization technologies and impacts on consumer acceptability." *Poultry science*, vol. 95, no. 5, pp. 1191–7, 2016. [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26944973>
- [3] C. W. ANDERSON, "Turbidity," in *USGS National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data*, 2005.
- [4] L. ANDRADE, J. C.; CUSTODIO, R.; KUBOTA, "Lei dos processos de absorção da radiação," *Universidade Estadual de Campinas*, 2000. [Online]. Available: <http://chemkeys.com/br>
- [5] APHA, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed. Washington, EUA: APHA/AWWA/WEF, 2005.
- [6] L. ARAÚJO, Wagner; ALBINO, "Desinfecção dos ovos incubáveis," in *Incubação Comercial*, 2011, ch. 9. [Online].

Available: <http://www.trnres.com/ebook/uploads/araujo/T{ }13210042509Araujo.pdf>

- [7] I. BARRETO, "Sistema Fluxo-Batelada Monossegmentado: Determinação Espectrofotométrica de Boro em Plantas," 2012.
- [8] R. BURNS, "Egg-sanitizer machine could save millions of chicks annuallyNo Title," 2013. [Online]. Available: <http://today.agrilife.org/2013/07/05/egg-sanitizer-machine/>
- [9] D. CARVALHO-CURI, Thayla; MOURA, "Ambiência de precisão na avicultura de corte: sua importância e ferramentas," 2016. [Online]. Available: <http://www.aviculturaindustrial.com.br/imprensa/ambiencia-de-precisao-na-avicultura-de-corte-sua-importancia-e-ferramentas/20160722-092338-Y060>
- [10] N. P. E. Co., "SaniTouch Model 5s." [Online]. Available: <http://www.nationalpoultryequipment.com/model{ }5s.htm>
- [11] L. CONTINI, Elisio; GASQUES, José; SAAB, Ali; BASTOS, Eliana; SILVA, "PROJEÇÕES DO AGRONEGÓCIO Mundial e Brasil até 2016/17," Tech. Rep., 2006.
- [12] K. Corporation, "KF-400." [Online]. Available: <http://www.kuhlcorp.com/cgi-bin/cp-app.cgi?usr=51J5319231{&}rnd=8467897{&}rrc=N{&}affl={&}cip={&}act={&}aff={&}pg=prod{&}ref=KF-400{&}cat=poultry-eggwashers{&}catstr=:poultry:poultry-eggwashers>
- [13] R. CRUZ, "Agronegócio mantém crescimento com tecnologia." [Online]. Available: <http://www.inova.jor.br/2016/05/02/agronegocio-crescimento-tecnologia/>
- [14] T. David, "A measuring cell," 2005. [Online]. Available: <https://google.com/patents/WO2005054824A1?cl=it>
- [15] I. N. de Câncer, "Formol ou Formaldeído," 2016. [Online]. Available: <http://www1.inca.gov.br/conteudo{ }view.asp?ID=795>

- [16] C. d. A. e. P. do Brasil, "Startups ganham força na agricultura," 2016. [Online]. Available: <http://www.cnabrasil.org.br/noticias/startups-ganham-forca-na-agricultura>
- [17] S. Dukan and D. Toutati, "Hypochlorous acid stress in *Escherichia coli* : resistance , DNA damage , and comparison with hydrogen peroxide stress . Hypochlorous Acid Stress in *Escherichia coli* : Resistance , DNA Damage , and Comparison with Hydrogen Peroxide Stress," *Journal of Bacteriology*, vol. 178, no. 21, pp. 6145–6150, 1996.
- [18] EPA, "Turbidity," in *In Water: Monitoring & Assessment*, 2012, ch. 5.5. [Online]. Available: <http://water.epa.gov/type/rs/monitoring/vms55.cfm>
- [19] FUNASA, "Manual De Cloração De Água Em Pequenas Comunidades Utilizando O Clorador Simplificado Desenvolvido Pela Funasa," p. 40, 2014.
- [20] D. L. HARP, "Current Technology of Chlorine Analysis for Water and Wastewater - Technical Information Series," 1999. [Online]. Available: <https://www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?code=61798>
- [21] H. Instruments, "HI96771." [Online]. Available: <http://hannainst.com/hi96771-ultra-high-range-chlorine-portable-photometer.html>
- [22] LaMotte, "High Range Chlorine ColorQ." [Online]. Available: <http://www.lamotte.com/en/browse/2063.html>
- [23] K. F. Lim, "Negative pH Does Exist," *Journal of Chemical Education*, vol. 83, no. 10, p. 1465, 2006. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed083p1465>
- [24] H. LIMA, "SISTEMA DE MULTICOMUTAÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE ÁCIDO ACETILSALICILICO EM FÁRMACOS," 2014.
- [25] L. Moberg and B. Karlberg, "An improved N , N -diethyl-p-phenylenediamine (DPD) method for the determination of free

chlorine based on multiple wavelength detection," *Analytica Chimica Acta*, vol. 407, no. 1-2, pp. 127–133, 2000.

- [26] A. Moreira, P. Ueg, L. Ribeiro, and U. E. G. Unucet, "Anais do IX Seminário de Iniciação Científica, VI Jornada de Pesquisa e Pós-Graduação e Semana Nacional de Ciência e Tecnologia UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS 19 a 21 de outubro de 2011," pp. 19–21, 2011.
- [27] W. H. Organization, "Chlorination Concepts," pp. 117–122. [Online]. Available: <http://www.who.int/water{ }sanitation{ }health/hygiene/emergencies/fs2{ }17.pdf>
- [28] T. PENNA, "Sanitização: A CHAVE PARA A SEGU-RANÇA DA SAÚDE PÚBLICA," Tech. Rep., 2005. [Online]. Available: <http://www.sti.fcf.usp.br/Departamentos/FBT/HP{ }Professores/Penna/EstudoDirigido/Sanitizacao.pdf>
- [29] U. O. o. W. Quality, "Turbidity — Units of Measurement," 2013. [Online]. Available: <http://or.water.usgs.gov/grapher/fnu.html>
- [30] R. e. a. ROCHA, "Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends," 2002.
- [31] M. SADAR, "Turbidimeter Instrument Comparison: Low-level Sample Measurements - Technical Information Series," 1999. [Online]. Available: <https://www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?code=61798>
- [32] S. Sensors, "Seapoint Turbidity Meter: User Manual," Exeter, NH, 2013.
- [33] V. SILVA, Eneo; Franco, "Regulamento Técnico Sobre os Parâmetros e Critérios para o Controle Higiênico-Sanitário em Estabelecimentos de Alimentos," no. 82, pp. 1–18. [Online]. Available: <http://www.inprocess.com.br/arquivos/index/b9bcb92c478f055fca4d7b9147c9a808.pdf>
- [34] O. SILVA, Mariano; LIRA, "Atuação da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano em Situações de Emergência," in *Situações de Emergências Relacionadas com*

Água para Consumo Humano, 2011, ch. 7. [Online]. Available: <https://ares.unasus.gov.br/acervo/bitstream/handle/ARES/1059/Unidade7-Parte2.pdf>

- [35] S. R. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. ; CROUCH, *Fundamentos de Química Analítica*, 8th ed. São Paulo: Editora Thomson, 2005.
- [36] B. I. W. Technologies, "HG-702." [Online]. Available: <http://www.blueitechnologies.com/products/hydroguard-hg-702-turbiplus/>
- [37] D. WALKER, *Acids and Alkalis*. Evan Brothers, 2007.
- [38] L. WHITTEN, K. W.; DAVIS, R. E.; PECK, *General Chemistry*, 6th ed. Saunders College Publishing, 1996.

