

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**USO DA IMAGEM DIGITAL PARA QUANTIFICAÇÃO DE MISTURAS
DE ÓLEOS VEGETAIS USADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA
PRODUÇÃO DE POLIURETANAS**

GUILHERME MACAGNAN BURKHARDT

DEFESA DE MESTRADO

Curitiba-PR, agosto de 2015.

B959

Burkhardt, Guilherme Macagnan

Uso da imagem digital para quantificação de misturas de óleos vegetais usados como matéria-prima para produção de poliuretanas/ Guilherme Macagnan Burkhardt. – Curitiba, 2015.

61 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2015.

Orientador: Marcelo Kaminski Lenzi – Co-orientador: Marcos Lucio Corazza.

Bibliografia: p. 59-61.

1. Processamento de imagens. 2. Óleos vegetais. 3. Polímeros. 4. Misturas. 5. Espectrofotometria. I. Universidade Federal do Paraná. II. Lenzi, Marcelo Kaminski. III. Corazza, Marcos Lucio. IV. Título..

CDD: 665.3



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e quatro dias do mês de agosto de 2015, no Auditório Inferior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a septuagésima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR), Rafael Bruno Vieira (PPGEQ/UFPR), Arion Zandoná Filho (SOCIESC) e Eduarda Molardi Bainy (DEA/UFFS). Às 14h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Guilherme Macagnan Burkhardt** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Uso da imagem digital para quantificação de misturas de óleos vegetais usados como matéria-prima para produção de poliuretanas”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

Curitiba, 24 de agosto de 2015.

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
(PPGEQ/UFPR) – Orientador

Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira
(PPGEQ/UFPR) – Membro Interno

Prof. Dra. Eduarda Molardi Bainy
(DEA/UFFS) – Membro Externo

Prof. Dr. Arion Zandoná Filho
(SOCIESC) – Membro Externo

Uso Da Imagem Digital Para Quantificação De Misturas De Óleos Vegetais Usados Como Matéria-Prima Para Produção De Poliuretanas

por

GUILHERME MACAGNAN BURKHARDT

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Modelagem, Simulação, Otimização e Controle de Processos, Departamento de Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de:

Mestre em Engenharia Química

Comissão

Examinadora:

Prof. Dr. Arion Zandoná Filho SOCIESC/UFPR

Profa. Dra. Eduarda Molardi Bainy DEA/UFRS

Prof. Dr. Rafael Bruno Vieira PPGEQ/UFPR

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi PPGEQ/UFPR

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza PPGEQ/UFPR

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha esposa Gabriela e filha Alice pelo incentivo, confiança e amor incondicional.

Em especial ao professor. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, pela orientação, paciência, amizade e por tornar possível a execução desse trabalho.

Aos meus pais, irmã e todos os familiares e pessoas que guardo em meu coração.

Aos meus amigos e colegas de mestrado.

Ao meu empregador Dr. Gilberto Mingiueti que permitiu eu dedicar parte do meu tempo aos estudos.

Ao PPGEQ – UFPR, pela oportunidade de regressar na carreira acadêmica e permitir o aprofundamento do meu conhecimento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro que tornou possível a realização de cursar o mestrado.

Dedico este trabalho para meus amados pais,
Minha amada esposa e filha.
aos meus avós
e a todos pelo incentivo.

RESUMO

Nos últimos anos o uso de fontes renováveis tem atraído muita atenção devido ao seu alto potencial em substituir os derivados petroquímicos. Os polímeros provenientes do petróleo, cujo desenvolvimento tecnológico tem sido realizado há muitas décadas, possui hoje um papel relevante na sociedade moderna. Os poliuretanos são materiais que possuem muitas aplicações práticas como, por exemplo, na indústria automotiva, de móveis e utensílios, construção civil, indústria de calçados entre outras. Este trabalho tem por objetivo principal a aplicação da análise de imagem para avaliação quantitativa da mistura de óleos vegetais; azeite de oliva e canola, fazendo uso de informações da combinação de dados o espectro de absorvância na região do UV – visível e das imagens digitais relativos à decomposição das cores, associando estas a características físicas de misturas (azeite de oliva/óleo de canola). Para este estudo foram desenvolvidos modelos lineares considerando todas as possíveis combinações entre as variáveis independentes, sendo os três componentes de cor R, G, B e as absorvâncias nos comprimentos de onda selecionados 415nm, 440nm e 670nm. Levando em consideração os resultados obtidos observa-se que todos os modelos apresentam boa representatividade para os dados experimentais tendo em vista que os valores preditos foram muito próximos dos experimentais, sendo que foram usadas 11 misturas com concentração de azeite de oliva variando entre 0 a 100% para modelagem e uma amostra de 25% de concentração mássica de azeite de oliva para validação. Concluiu-se que os modelos apresentados levaram à predição muito próxima da amostra teste em que o uso dos componentes R, G e B da imagem digital associados ao UV-Visível representaram uma informação mais globalizada sobre a amostra, cujo o resultado da melhor predição foi de $24,4 \pm 0,6\%$.

Palavras-chave: Análise de imagem, óleos vegetais, polímeros, misturas e espectrofotometria.

ABSTRACT

In recent years the use of renewable sources has attracted much attention because of its high potential to replace the petrochemical derivatives. The polymers from oil, whose technological development has been done for decades, now has an important role in modern society. Polyurethanes are materials that have many practical applications, for example in the automotive, furniture and fixtures, construction, shoe industry and others. This work is primarily engaged in the application of image analysis for quantitative assessment of the mixture of vegetable oils; olive oil and canola, using information from the data combining the absorbance spectrum in the UV - visible and digital on the decomposition of color images, linking these to physical mixtures (olive oil / canola oil) . For this study were developed linear models considering all the possible combinations among the independent variables, the three color components R, G, B and the absorbance at selected wavelengths 415nm, 440nm and 670nm. Considering the results obtained it is observed that all models have good representation for the experimental data given that the predicted values were very close to experimental, and were used 11 blends with olive oil concentration ranging from 0 to 100 % for modeling and a sample of 25% mass concentration of olive oil for validation. It was concluded that the presented models have led to very close prediction of the test sample in which the use of the components R, G and B digital image associated with the UV-Visible represented a globalized information about the sample, which results in the best prediction was $24.4 \pm 0.6\%$.

Keywords: Image analysis, vegetable oils, polymers, mixtures and spectrophotometry.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1 POLIURETANOS	17
3.1.1 <i>Poliol</i>	18
3.2 DEFINIÇÃO DE IMAGEM.....	18
3.3 IMAGEM DIGITAL.....	18
3.4 DEFINIÇÃO MATEMÁTICA DE IMAGEM DIGITAL.....	19
3.5 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DE IMAGENS.....	20
3.5.1 <i>MAQUINA FOTOGRAFICA DIGITAL</i>	21
3.6 SENSORES	21
3.7 ANÁLISE DA IMAGEM	22
3.8 PROCESSAMENTO DE IMAGENS COLORIDAS.....	24
3.8.1 <i>Fundamento de cores (conceitos básicos)</i>	24
3.8.2 <i>Modelos de representação de cores</i>	26
3.8.3 <i>Modelo de cor RGB</i>	26
3.9 ESPECTRÔMETRO UV – VISÍVEL.....	29

3.10 PRINCÍPIO DA ABSORÇÃO DO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL	30
3.11 ESPECTROFOTÔMETRO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL.....	30
3.12 EQUIPAMENTOS UV-VISÍVEL	31
3.12.1 Esquemático do espectrofotômetro UV-visível.	31
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
4.1 ANÁLISE DA IMAGEM NO CONTEXTO ATUAL PARA DETERMINAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS QUÍMICOS.	34
5 METODOLOGIA.....	37
5.1 MATERIAL.....	37
5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	37
5.3 AQUISIÇÃO DE IMAGENS.....	38
5.4 ESPECTOMETRIA E MODELAGEM.....	38
6 RESULTADOS.....	39
6.1 AMOSTRAS COM A VARIAÇÃO DO PERCENTUAL MÁSSICO DE AZEITE DE OLIVA E CANOLA.....	39
6.2 DECOMPOSIÇÃO E APRESENTAÇÃO DOS DADOS EM RGB.....	39
6.3 ABSORBÂNCIA	42
6.4 APRESENTAÇÃO DOS MODELOS.....	44
6.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DAS PREDIÇÕES	47
6.6 VALIDAÇÃO DOS MODELOS.....	54
CONCLUSÃO	57
REFERÊNCIAS	59

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 PASSOS FUNDAMENTAIS EM PROCESSAMENTO DE IMAGENS DIGITAIS [FONTE: (GONZALES; WOODS,2007)].	22
FIGURA 2 EXEMPLO DE REGIÃO DE INTERESSE (ROI).....	23
FIGURA 3 DECOMPOSIÇÃO EM RGB DE UMA IMAGEM.....	25
FIGURA 4 CUBO DE CORES RGB. OS PONTOS AO LONGO DA DIAGONAL PRINCIPAL TÊM VALORES DE CINZA DESDE PRETO NA ORIGEM ATÉ BRANCO DO PONTO (1,1,1) [FONTE: O AUTOR (2015)].	28
FIGURA 5 ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM ESPECTRÔMETRO UV-VISÍVEL DE VARREDURA [FONTE: O AUTOR (2015)].	32
FIGURA 6 IMAGEM DIGITAL DAS MISTURAS DE AZEITE DE OLIVA E CANOLA.	39
FIGURA 7 COMPORTAMENTO DOS VALORES DECOMPOSTOS EM R (VERMELHO) DA IMAGEM DAS AMOSTRAS PARA CADA UMA DAS CONCENTRAÇÕES MÁSSICAS.	40
FIGURA 8 COMPORTAMENTO DOS VALORES DECOMPOSTOS EM G (VERDE) DA IMAGEM DAS AMOSTRAS PARA CADA UMA DAS CONCENTRAÇÕES MÁSSICAS.....	41
FIGURA 9 COMPORTAMENTO DOS VALORES DECOMPOSTOS EM B (AZUL) DA IMAGEM DAS AMOSTRAS PARA CADA UMA DAS CONCENTRAÇÕES MÁSSICAS.....	41
FIGURA 10 GRÁFICO DAS AMOSTRAS APRESENTADAS ANALISADAS EM UM ESPECTROFOTÔMETRO DE UV-VIS DE VARREDURA.....	42
FIGURA 11 MATRIZ DE CORRELAÇÕES.	43

FIGURA 12 O GRÁFICO (A) RELACIONA OS VALORES OBSERVADOS VERSOS OS PREDITOS PELO MODELO CLASSE1 MODELO 1 COM DOIS PARÂMETROS E O GRÁFICO (B) A DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS RESÍDUOS.....	48
FIGURA 13 O GRÁFICO (A) RELACIONA OS VALORES OBSERVADOS VERSOS OS PREDITOS PELO MODELO CLASSE3 MODELO 1 COM DOIS PARÂMETROS E O GRÁFICO (B) A DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS RESÍDUOS.....	49
FIGURA 14 O GRÁFICO (A) RELACIONA OS VALORES OBSERVADOS VERSOS OS PREDITOS PELO MODELO CLASSE1 MODELO 1 COM DOIS PARÂMETROS E O GRÁFICO (B) A DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS RESÍDUOS.....	50
FIGURA 15 O GRÁFICO (A) RELACIONA OS VALORES OBSERVADOS VERSOS OS PREDITOS PELO MODELO CLASSE3 MODELO 3 COM TRÊS PARÂMETROS E O GRÁFICO (B) A DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS RESÍDUOS.....	51
FIGURA 16 O GRÁFICO (A) RELACIONA OS VALORES OBSERVADOS VERSOS OS PREDITOS PELO MODELO CLASSE6 MODELO 4 COM TRÊS PARÂMETROS E O GRÁFICO (B) A DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS RESÍDUOS.....	52
FIGURA 17 O GRÁFICO (A) RELACIONA OS VALORES OBSERVADOS VERSOS OS PREDITOS PELO MODELO CLASSE 6 MODELO 5 COM TRÊS PARÂMETROS E O GRÁFICO (B) A DISTRIBUIÇÃO NORMAL DOS RESÍDUOS.....	53
FIGURA 18 COMPARAÇÃO DAS PREDIÇÕES DOS MODELOS PARA A AMOSTRA TESTE DE 25% DE AZEITE EM SUA COMPOSIÇÃO MÁSSICA.....	56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 ESTATÍSTICA DOS VALORES DAS COMPONENTES R,G,B E OS VALORES DAS ABSORBÂNCIAS PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS.....	40
TABELA 2 APRESENTAÇÃO DOS VALORES DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS.....	43
TABELA 3 LISTA DOS MELHORES MODELOS COMPOSTOS POR DOIS PARÂMETROS.....	45
TABELA 4 LISTA DOS MELHORES MODELOS COMPOSTOS POR TRÊS PARÂMETROS.....	46
TABELA 5 DADOS PARA VALIDAÇÃO DO MODELO (25% DE MASSA DE AZEITE DE OLIVA).....	55
TABELA 6 VALORES DAS PREDIÇÕES EM % E DOS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÕES NA FORMA DE DUAS VEZES O INTERVALO DE CONFIANÇA S_{MASSA} PARA: DOIS PARÂMETROS (2PAR), TRÊS PARÂMETROS (3PAR), CLASSE 1 (CLA1), CLASSE 3 (CLA3), CLASSE 6 (CLA6), MODELOS 1 (MOD1), MODELOS 2 (MOD2), MODELOS 4 (MOD4), MODELOS 5 (MOD5).....	55

NOMENCLATURA

A – absorvância;

$f(x,y)$ - intensidade de luz ;

I - intensidade de luz;

I_0 - intensidade de luz inicial;

I/I_0 – transmitância;

$i(x,y)$ – luminância;

mEq/Kg - índice de peróxidos;

nm – nanômetros ;

RGB – red, green e blue (vermelho, verde e azul);

ROI – Region of interest (região de interesse);

$r(x,y)$ - reflectância;

x e y - denotam coordenadas espaciais.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o uso de fontes renováveis tem atraído muita atenção devido ao seu alto potencial em substituir os derivados petroquímicos (MONTEVARO et al, 2005). Os polímeros provenientes do petróleo, cujo desenvolvimento tecnológico tem sido realizado há muitas décadas, possui hoje um papel relevante na sociedade moderna. Estima-se que a produção mundial de termoplásticos seja hoje da ordem de 180.000.000 t/ano (MONTEVARO et al, 2005).

Os poliuretanos (PU) foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937. Os poliuretanos são materiais que possuem muitas aplicações práticas como, por exemplo, na indústria automotiva, de móveis e utensílios, construção civil, indústria de calçados entre outras (HOWARD, 2002; TABONE, 2007).

O termo polioli é a abreviação para os álcoois polifuncionais. São compostos oligoméricos (di ou polihidroxilados), os quais, juntamente com os isocianatos, são componentes essenciais para a formação dos poliuretanos. Os compostos de baixa massa molar, tais como glicol etilênico, glicerol, butanodiol e trimetilpropanol atuam como extensores de cadeia ou agentes de ligação cruzada. Um iniciador polifuncional para a síntese de polióis para poliuretanos elásticos é o glicerol, composto que apresenta três grupos hidroxilas por Mol (92g/Mol). A produção de biodiesel vem gerando glicerol em abundância. (VILAR, 2007)

O biodiesel foi definido pela National Biodiesel Board (associação sem fins lucrativos, responsável pela coordenação da indústria de biodiesel nos Estados Unidos), como o derivado alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel) (CARVALO, 2009).

Entre os principais subprodutos do biodiesel estão o glicerol, a lecitina, o farelo e a torta oleaginosa. O glicerol bruto (glicerol, sabões, água, álcoois, ácidos graxos e sais), gerado na obtenção de biodiesel se constitui em 10% da produção e, destes 10%, 80% é glicerol (CARVALHO, 2009).

Para detectar misturas de óleos vegetais muitas técnicas analíticas têm sido empregadas e, apesar das vantagens de cada uma delas, todas necessitam de procedimentos de preparação de amostras, os quais exigem a manipulação dos produtos a serem analisados (GONILELLI et al, 2013).

Desde o advento dos computadores digitais na década de 1960, e seu enorme potencial para a realização de tarefas de análise de imagem começou a se tornar claras as tentativas e muitos foram os feitos para isso. Um sucesso inicial foi o notável reconhecimento óptico de caracteres, e seguindo os anos surgiu o reconhecimento da análise de impressões digitais, juntamente com um grande número de aplicações médicas.

Durante a última década, a vigilância tem sido objeto de muitos estudos e algoritmos bastante sofisticados foram desenvolvidos para o rastreamento de veículos e pessoas (rastreo - por um lado, para controlar o tráfego e para garantir a segurança nas estradas, e por outro para a detecção ou mesmo antecipar crimes em tempo real) (DAVIES, 2009).

Até o recente advento dos métodos de análise instrumental, a grande maioria dos ensaios foram realizados com base nos ensaios colorimétricos à base de reagente, quer sob a forma de testes no local qualitativos ou quantitativos, em forma de titulações. Enquanto os métodos instrumentais substituíram quase completamente titulações, testes no local mantém sua popularidade como métodos de rastreo, devido à sua facilidade de uso e baixo custo operacional, combinado com a capacidades de alto rendimento (BYRNE et al, 2000).

Recentemente, tem havido um aumento rápido na tecnologia da fotografia digital, tanto em termos de hardware e software de desempenho. Os fortes indícios são de que este rápido desenvolvimento vai continuar nos próximos anos, impulsionado pelo baixo custo, aquisição de imagem de alto desempenho para produtos de consumo e da Web. A combinação da fotografia digital e ensaios colorimétricos potencialmente oferece uma rota para o alto rendimento qualitativo e medições analíticas quantitativas (BYRNE et al, 2000).

Vários trabalhos têm sido relatados na literatura a fim de explorar a utilização da cromatografia em fase gasosa, cromatografia líquida, ressonância magnética nuclear, infravermelho com transformada de Fourier, voltametria de onda quadrada, e calorimetria de varrimento diferencial, entre outros, para o controle de óleo vegetal de qualidade. No entanto, a maior parte dos métodos são altamente sofisticados, caros e laboriosos (COSTA et al 2015).

Hoje em dia, a imagem digital é cada vez mais importante devido à sua capacidade para realizar a análise de baixo custo rápido e não-invasivo sobre os alimentos. Na verdade, uma grande variedade de câmeras digitais e equipamentos de digitalização tem contribuído para aumentar o número de artigos publicados explorando o uso de webcam, scanner, telefones celulares e câmera digital para monitorar a qualidade de várias amostras de alimentos. Além disso, outra característica positiva do uso de imagem digital para monitorar a qualidade dos alimentos é que ele substitui o sistema visual humano, muitas vezes empregada neste tipo de análises. Portanto, a utilização da imagem digital elimina o carácter subjetivo de análises, bem como a dependência do sistema visual humano, que é substancialmente influenciado por condições ambientais e sujeito a inconsistências (MILANEZ & PONTES, 2013).

Levando em consideração a necessidade de controle de qualidade nos processos produtivos podemos nos basear na legislação vigente na Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 (Brasil, 2005) que determina a classificação dos óleos vegetais, utilizando métodos de baixo custo e rápida análise para manter uma padronização do produto final. O presente trabalho visa utilizar a análise de imagem digital, para identificar características em misturas de óleos vegetais; tendo como objeto de estudo amostras de azeite de oliva e óleo de canola.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo principal a aplicação da análise de imagem para avaliação quantitativa da mistura de óleos vegetais; azeite de oliva e canola, fazendo uso de informações da combinação de dados o espectro de absorbância na região do UV – visível e das imagens digitais relativos à decomposição das cores, associando estas a características físicas de misturas (azeite de oliva/óleo de canola).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo principal do trabalho as seguintes etapas foram realizadas:

- Estudo de técnicas de processamento, análise de imagens e suas aplicações em alimentos e polímeros;
- Utilização do programa de tratamento de imagens Delphi 6;
- Uso de um espectrômetro UV – na região do visível para o levantamento dos espectros de Absorbância;
- Validação do sistema de análise de imagem e a combinação dos espectros de absorbância por meio de correlações estatísticas, levando em consideração equações lineares de primeira ordem com a importância da análise estatística dos resultados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 POLIURETANOS

Os poliuretanos (PU) diferem de outros polímeros, por não terem uma fórmula empírica que seja representativa de um todo. Porém, usualmente representa-se o poliuretano por suas unidades monoméricas. Os poliuretanos (PU) são usualmente sintetizados a partir da reação de poliadição de um isocianato, di ou polifuncional e um póliol. As diferentes características químicas e físicas dos poliuretanos são obtidas pela adição de outros compostos químicos que atuam como agentes de expansão, catalisadores, agentes de ligação cruzada, agentes de extensão de cadeia, surfactantes, aditivos, entre outros. A escolha dos reagentes para a síntese dos poliuretanos, bem como, a proporção entre eles é responsável pelas diferentes propriedades físicas e químicas do produto final, que irão direcionar as aplicações do mesmo dentro do setor produtivo (ALVES, 2011).

São várias as aplicações dos poliuretanos. Dentre elas, podemos destacar os elastômeros, as tintas ou adesivos e as espumas rígidas e flexíveis, que compõe a maior parte do mercado de PU. As espumas rígidas e flexíveis podem ser preparadas por dois processos: 1) Processo “one-shot” no qual todos os reagentes são misturados em uma única etapa de mistura (RIVERA-ARMENTA, et al 2004) e 2) O pré-polímero é preparado pela reação de isocianato orgânico com poliois apresentando um teor pré-determinado (estequiométrico) de –NCO livre (ALVES, 2011).

3.1.1 Polioli

O termo “polioli” é abreviatura para alcoóis polifuncionais. São compostos que ao lado dos isocianatos são componentes essenciais para a formação dos poliuretanos. As características mais importantes desta classe de compostos são a funcionalidade e a massa molar, as quais são utilizadas como referência para um dos métodos de classificação de PUs. Os polióis reagem com o grupamento NCO do isocianato na síntese dos poliuretanos. Podem ser (a) polióis poliéteres, sintetizados pela polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno; (b) polióis poliésteres, sintetizados pela reação de policondensação de um diácido em excesso de um diol e (c) polióis acrílicos, obtidos pela copolimerização de monômeros acrílicos convencionais (ALVES, 2011).

3.2 DEFINIÇÃO DE IMAGEM

Segundo GONZALES & WOODS, 2007, a definição de imagem pode ser entendida como uma representação visual de um objeto, ou seja, uma estruturação em um plano, que refere-se à função bidimensional de intensidade de luz $f(x,y)$, onde x e y denotam coordenadas espaciais e o valor f em qualquer ponto (x,y) é percepção de intensidades e profundidades dos sinais luminosos refletidos ou emitidos por um objeto do mundo real.

3.3 IMAGEM DIGITAL

Uma imagem digital é uma imagem discretizada tanto em coordenadas espaciais quanto em brilho, ela pode ser considerada como sendo uma matriz cujos índices de linhas e colunas identificam um ponto na imagem, e o correspondente valor do elemento da matriz

identifica o nível de cinza naquele ponto. Os elementos dessa matriz digital são chamados de elementos da imagem, “pixels”. (GONZALES & WOODS, 2007; ALBUQUERQUE, 2002; ALVES, 2011).

3.4 DEFINIÇÃO MATEMÁTICA DE IMAGEM DIGITAL

A imagem digital pode ser definida matematicamente como uma função bidimensional de intensidade da luz $f(x,y)$, em que o valor nas coordenadas espaciais x e y é uma combinação de duas componentes: luminância $i(x,y)$ e reflectância $r(x,y)$, conforme apresentado na Equação 01 (ALVES, 2011):

$$f(x,y) = i(x,y).r(x,y) \quad (01)$$

Em que,

$$0 < i(x,y) < \infty \quad (02)$$

$$0 \leq r(x,y) \leq 1 \quad (03)$$

No qual a Equação 02 referente à luminância, depende da quantidade de luz incidente sobre o cenário em questão e a Equação 03 referente a reflectância e é limitada à total absorção da luz pelos objetos ($r=0$) ou à total reflexão dos raios luminosos ($r=1$), dependente das características superficiais dos objetos observados (FERNANDES, 2011; ALVES, 2011).

Assim, uma imagem digital $f(x,y)$ pode ser representada por uma matriz (Equação 04), cujos os índices de linha e coluna identificam um ponto (pixel) da imagem e representam o

nível de cinza naquele ponto onde M são as linhas (altura da imagem) e N as colunas (largura da imagem), apresentando o formato da Equação 06.

$$\begin{array}{cccc}
 f(0,0) & f(0,1) & \dots & f(0, M - 1) \\
 f(1,0) & f(1,1) & \dots & f(1, M - 1) \\
 \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
 f(N - 1,0) & f(N - 1,1) & \dots & f(N - 1, M - 1)
 \end{array} \tag{04}$$

Os elementos da matriz $f(x,y)$ são definidos nos inteiros não negativos entre 0 e 255, que pode ser definido apenas por um único valor - imagem monocromática, ou por um conjunto de valores dentro de um modelo de cores, como por exemplo o sistema de cores RGB (Red, Green and Blue).

3.5 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DE IMAGENS

A obtenção e o processamento de imagens digitais resultam da integração de diversas tecnologias, ou seja, uma ampla escala de hardware, software e fundamentos teóricos, sendo aplicadas em diferentes áreas como, medicina, petróleo, robótica, geografia, industrial e etc, na maioria das vezes por se tratar de sistemas em que a visão humana não alcança. (GONZALES & WOODS, 2007, ALVES, 2011)

O primeiro passo no processo é a aquisição da imagem, isto é, adquirir uma imagem digital. Para fazer isso necessitamos de um sensor para imageamento e a capacidade de digitalizar o sinal produzido pelo sensor. Nesta etapa estão envolvidos fatores como: a escolha do sensor, o conjunto de lentes a utilizar, as condições de iluminação, a resolução, dentre outros (FERNANDES, 2011). O sensor neste caso em específico utilizou-se uma câmera digital e obtendo uma imagem bidimensional.

3.5.1 MAQUINA FOTOGRAFICA DIGITAL

A fotografia digital é uma imagem que usa câmeras que contem linhas de fotodetectores eletrônicos que captura as imagens através de uma lente focalizadora. As imagens capturadas são digitalizadas e armazenadas como um arquivo de computador para um posterior processamento digital, visualização ou impressão. As imagens digitais podem ser impressas, armazenadas, manipuladas, transmitidas e arquivadas usando técnicas digitais e computacionais.

É uma das muitas formas de imagens digitais. As imagens digitais também são adquiridas por equipamento não fotográfico, tal como, tomógrafos computadorizados e radiotelescópios.

3.6 SENSORES

Os sensores de imagem leem a intensidade de luz, e o dispositivo de memória armazena a informação da imagem em cores espaciais “Red” vermelho, “Green” verde e “Blue” azul (RGB) ou em meta arquivos raw.

Hoje as câmeras digitais se tornaram populares, há modelos topo de linha e com altos valores, bem como câmeras mais comuns de baixo custo, além das web-cams e câmeras digitais acopladas em praticamente todos os telefones celulares disponíveis no mercado. A armazenagem é facilitada pelo acesso aos cartões de memória de baixo custo e também a transmissão pela rede de informações “internet”.

3.7 ANÁLISE DA IMAGEM

A análise de imagem envolve diversas etapas, como aquisição da imagem descrito na Seção 3.5, pré-processamento, segmentação, representação e descrição, reconhecimento e interpretação representado na Figura 1.

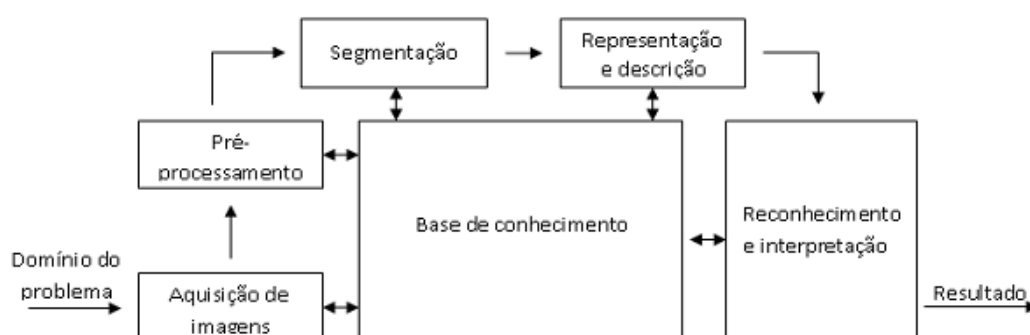


Figura 1 Passos Fundamentais em processamento de imagens digitais [Fonte: (GONZALES; WOODS,2007)].

Para melhor compreender a vasta área de análise de imagens é importante conhecer o conceito de ROI (“Region of Interest” - Região de Interesse) representado na Figura 2, ou seja, uma parte específica da imagem que é definida por algoritmos de segmentação (automaticamente) ou por interação do usuário, que contém as informações relevantes a serem processadas (ALBUQUERQUE, 2002).

O termo análise está relacionado com a extração de informações da região de interesse, informações estas, ou parâmetros, que podem ser quantificadas em relação de porcentagem ou em valor absolutos de pixels. Sendo possível, ainda na análise, a saída do sistema não ser uma

imagem, mas sim um gráfico ou um valor referente à propriedade da imagem a que se deseja estimar, no caso a ser estudado optou-se pela quantificação dos valores RGB das imagens.

Segundo MENDES (2008), as técnicas de análise de imagens são dependentes da complexidade e do tempo de resposta que envolve o problema. No entanto, como um sistema computacional não possui a mesma capacidade de distinção de objetos de um humano, os algoritmos interagem sobre os pixels (elemento de imagem) de forma a separar parâmetros da região de interesse, ou seja, isolar os objetos do fundo, com o intuito de obter medidas específicas, como área, perímetro, posição na imagem, texturas, quantidade de elementos, classificação e reconhecimento de formas, que melhor se adequam ao resultado esperado.

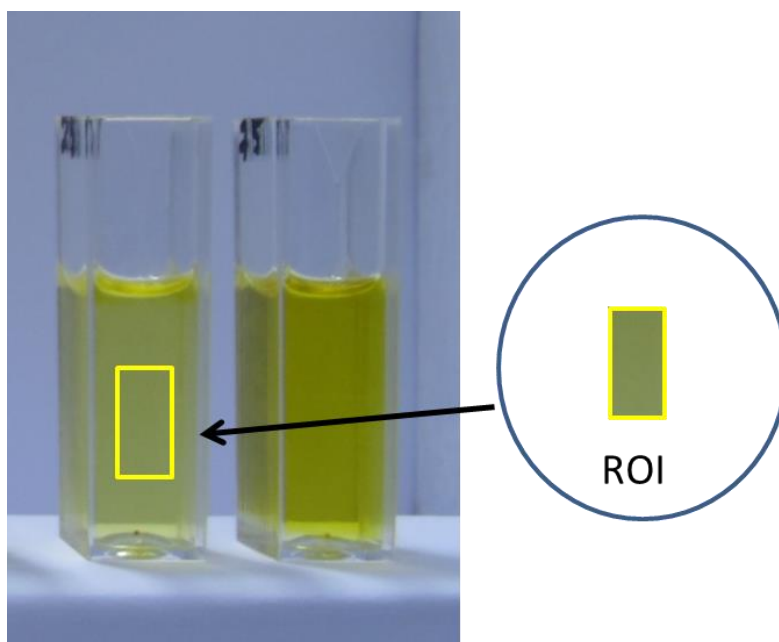


Figura 2 Exemplo de região de interesse (ROI).

Ao fim do processamento é a parte da análise que apresentará resultados de forma quantitativa, chamado de parametrização (GONZALEZ & WOODS, 2007; RUSS, 1995; DOUGHERTY, 1994), que identifica e calcula parâmetros nos objetos segmentados. Esses

resultados, por exemplo, podem ser o diâmetro de uma partícula, o volume de líquido em um tanque ou a quantidade de pixels e sua tonalidade em vermelho, verde ou azul.

3.8 PROCESSAMENTO DE IMAGENS COLORIDAS

O uso de cores em processamento de imagens é motivado por dois fatores principais: primeiramente, em análise de imagens automatizadas, a cor é um descritor poderoso que frequentemente simplifica a identificação do objeto de uma cena. Em segundo lugar, em análise de imagens desempenhada por seres humanos, a motivação para uso de cores é que o olho humano pode discernir milhares de tons e intensidades de cores, comparado a cerca de apenas duas dúzias de tons de cinza (GONZALEZ & WOODS, 2007).

3.8.1 Fundamento de cores (conceitos básicos)

Embora o processo psicofisiológico de percepção de cor pelo sistema nervoso central humano ainda não seja totalmente compreendido, os aspectos físicos da cor vêm sendo estudados há muitos anos por inúmeros cientistas e engenheiros, constituindo hoje um sólido conjunto de conhecimentos teóricos (GONZALEZ & WOODS, 2007; FILHO & NETO, 1999).

Para a cor ser vista, é necessário que o olho seja atingido por energia eletromagnética. Vemos um objeto através da luz refletida por ele. Se ele parece verde à luz do dia é porque, embora seja banhado pela luz branca do sol, ele reflete somente a parte verde da luz com comprimentos de onda primariamente no intervalo de 500 a 570nm (10^{-9} m) enquanto absorve a maior parte da energia de outros comprimentos de onda.

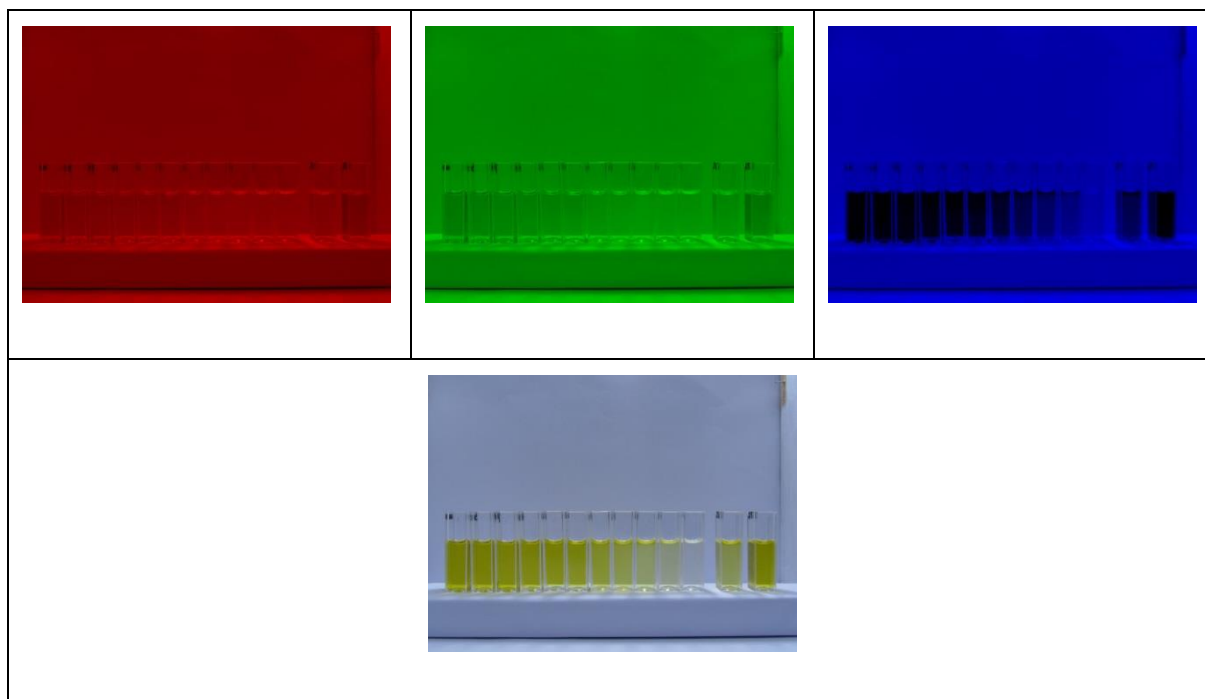


Figura 3 Decomposição em RGB de uma imagem.

A teoria de percepção cromática pelo olho humano baseia-se em estabelecer que os cones (células fotossensíveis que compõem a retina juntamente com os bastonetes) se subdividem em três classes, com diferentes máximos de sensibilidade situados em torno do vermelho (R- Red), do verde (G- Green) e do azul (B- Blue). Desta forma, todas as sensações de cor percebidas pelo olho humano são na verdade combinações das intensidades dos estímulos recebidos por cada um destes tipos de cones. Estas três cores são denominadas cores primárias aditivas, pois é possível obter qualquer outra cor a partir de uma combinação aditiva de uma ou mais de uma delas, em diferentes proporções (Figura 3). Para efeito de padronização, o CIE (Commission Internationale de l'Eclairage - Comissão Internacional de Iluminação) atribuiu, em 1931, os seguintes comprimentos de onda a estas cores primárias: azul = 435,8nm, verde = 546,1nm, vermelho = 700nm. (1nm = 10^{-9} m) (GONZALEZ & WOODS, 2007).

3.8.2 Modelos de representação de cores

O universo de cores que podem ser reproduzidas por um sistema é chamado de espaço de cores, sendo este definido como um método formal, necessário para se quantificar as sensações visuais das cores, que podem assim ser mais precisamente especificadas. O objetivo dos modelos de cores é permitir a especificação de cores em um formato padronizado e aceito por todos. Um modelo de cores é uma representação tridimensional na qual cada cor é representada por um ponto no sistema de coordenadas 3-D (FERNANDES, 2011).

A maioria dos modelos em uso atualmente é orientada ao hardware (impressoras ou monitores coloridos, por exemplo) ou as aplicações que utilizam manipulação de modelos mais utilizados para representação de cores são: RGB (red, green, blue), CMY(cyan, magenta, yellow), YIQ (padrão NTSC de TV em cores) e HSI (hue, saturation, intensity), às vezes também denominado HSV (hue, saturation, value) (GONZALEZ & WOODS, 2002). Apresentamos a seguir mais detalhes sobre os padrões RGB.

3.8.3 Modelo de cor RGB

O modelo RGB, cada cor aparece nos seus componentes espectrais primários as cores aditivas vermelhas (R), verdes (G) e azuis (B), este modelo baseia-se num sistema de coordenadas cartesianas, cujo subespaço de interesse é o cubo unitário apresentado na Figura 4 no qual os valores de RGB estão nos três cantos; ciano, magenta e amarelo estão nos outros três cantos; preto está na origem e branco está no canto mais distante da origem. Neste modelo, a escala de cinza, estende-se do preto até o branco ao longo da linha juntando estes dois pontos, e as cores são pontos sobre ou dentro do cubo, definidas por vetores estendendo-se a partir da origem. Assume-se que todos os valores de cor foram normalizados, de modo que o cubo

representado é unitário, portanto, todos os valores de R, G e B são assumidos estar no intervalo de [0,1]. Os tons de cinza são representados ao longo da diagonal principal do cubo, que vai da origem (ponto correspondente a cor preta) até o vértice que corresponde à cor branca. Cada tom ao longo dessa diagonal é formado por contribuições iguais de cada primária. Logo, um tom de cinza médio entre o branco e o preto é representado por (0,5; 0,5; 0,5). (GONZALEZ; WOODS, 2000; MARQUES FILHO, 1999).

As cores nesse sistema podem ser expressas da equação 05 (MACHADO, 2006):

$$C_{\lambda} = rR + gG + bB \quad (05)$$

A resposta do olho aos estímulos espectrais não é linear e, por isso, algumas cores não podem ser reproduzidas pela sobreposição das três primárias. Isso significa que algumas cores existentes na natureza não podem ser mostradas nesse sistema.

O modelo RGB está intimamente associado às superfícies emissoras de luz. É por esta razão que este modelo é utilizado quase que universalmente pelos equipamentos que manipulam a emissão de luz, tais como os monitores e os televisores a cores. Os filmes fotográficos e cinematográficos, e as gravações em vídeo baseiam -se também no modelo RGB.

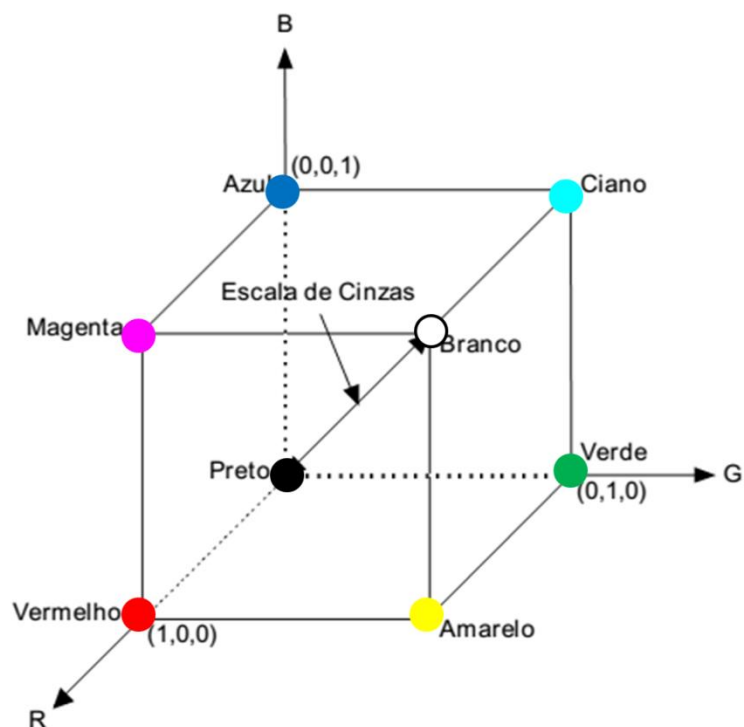


Figura 4 Cubo de cores RGB. Os pontos ao longo da diagonal principal têm valores de cinza desde preto na origem até branco do ponto (1,1,1) [FONTE: O autor (2015)].

O modelo é omissivo quanto ao que é uma cor primária pura, ou seja, não define qual o comprimento de onda a que corresponde cada uma das três cores primárias. Esta omissão tem consequências na reprodução da cor. Com efeito, verificam-se variações sensíveis de monitor para monitor e, no caso dos televisores, a publicidade menciona muitas vezes a expressão “cores mais vivas e naturais”.

Tradicionalmente, as implementações do modelo RGB nos sistemas gráficos empregam valores inteiros entre 0 e 255 para exprimir o valor da intensidade de cada componente, em vez de valores reais normalizados entre 0 e 1. Esta idiosincrasia teve origem no fato do processamento de valores inteiros serem muito mais rápidos do que o processamento

de valores reais, desde os primeiros sistemas gráficos, além de que a notação com inteiros ser mais simples de escrever e apreender do que a notação com valores reais fracionários.

Resumindo-se, as vantagens deste modelo são a grande simplicidade geométrica, suporte a um controle direto sobre o dispositivo (computação mínima) e facilidade de implementação.

No modelo RGB a representação utilizada é a de 8 bits para cada canal de informação, fazendo um total de 24 bits por pixel. Com isso é possível gerar mais de 16 milhões de cores diferentes (KOYA, 2001).

Neste trabalho usamos o sistema de cores RGB, ou seja, um conversor de 8 bits que pode assumir valores de 0 (zero) à 255, assim cada pixel pode assumir um entre 16.777.216 (28x28x28) valores possíveis de cor.

3.9 ESPECTRÔMETRO UV – VISÍVEL

A espectroscopia ultravioleta na região do visível (UV-Visível) refere-se ao espectro de absorção na região do espectro que compreende a região do ultravioleta ao visível. Isto significa que este método utiliza a faixa da luz visível ao adjacente perto do ultra-violeta (HARVEY, 2000).

A absorção na gama do visível afeta diretamente a cor percebida dos produtos químicos envolvidos. Nesta região do espectro eletromagnético, as moléculas sofrem transições electrónicas. Esta técnica é complementar à espectroscopia de fluorescência, em que a fluorescência lida com transições de estado excitado para o estado fundamental, enquanto as

medidas de absorção de transições do estado fundamental para o estado excitado (SKOOG et al., 2013).

3.10 PRINCÍPIO DA ABSORÇÃO DO ULTRAVIOLETA – VISÍVEL

Moléculas que contêm π -elétrons ou elétrons não-ligantes (N-elétrons) podem absorver a energia na forma de luz ultravioleta ou visível. Para excitar estes elétrons orbitais moleculares anti-ligação superiores mais facilmente é que quanto maior for o comprimento de onda da luz que pode absorver (SKOOG et al., 2013).

3.11 ESPECTROFOTÔMETRO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

O instrumento utilizado na espectroscopia de ultravioleta-visível é chamado de UV/Vis espectrofotômetro. Ele mede a intensidade da luz que passa através de uma amostra (I), e compara-a com a intensidade da luz antes da sua passagem através da amostra (I_0). A relação I/I_0 é chamada transmitância, e é normalmente expressa como uma percentagem (% T). A absorbância, A, baseia-se na transmitância, equação 06:

$$A = - \log (\% T / 100 \%) \quad 06$$

O espectrofotômetro de UV-visível, também pode ser configurado para medir a refletância. Neste caso, o espectrofotômetro mede a intensidade da luz refletida a partir de uma amostra (I), e compara-a com a intensidade da luz refletida a partir de um material de referência (I_0) (tal como um azulejo branco). A relação I/I_0 é chamada de refletância, e é normalmente expressa como uma percentagem (% R) (SKOOG et al., 2013).

3.12 EQUIPAMENTOS UV-VISÍVEL

As partes básicas são um espectrofotômetro de uma fonte de luz, um suporte para a amostra, uma rede de difração em um monocromador ou um prisma para separar os diferentes comprimentos de onda de luz, e um detector. A fonte de radiação é muitas vezes uma lâmpada de filamento de tungstênio (300-2500nm), uma lâmpada de arco de deutério, que é contínua ao longo da região ultravioleta (190-400nm) e uma lâmpada de arco de xénon, que é contínuo de 160-2000nm; ou, mais recentemente, os diodos emissores de luz (LED) para os comprimentos de onda visíveis. O detector é, tipicamente, um tubo fotomultiplicador, um fotodiodo, um agrupamento de fotodíodos, ou um dispositivo de carga acoplada (CCD). Os detectores de fotodíodo individuais e tubos fotomultiplicadores são utilizados como varreduras monocromáticas, cujo filtro de luz é aplicado de modo que apenas a luz de um único comprimento de onda atinge o detector ao mesmo tempo. O sistema de varredura monocromática desloca a rede de difração de "passo" de cada comprimento de onda de modo a que a sua intensidade pode ser medida como uma função do comprimento de onda (HARVEY, 2007).

3.12.1 Esquemático do espectrofotômetro UV-visível.

No instrumento de duplo feixe, a luz é dividida em dois feixes antes de atingir a amostra. Um feixe é usado como a referência; o outro feixe passa através da amostra como mostra a Figura 5. A intensidade do feixe de referência é tomada como 100% de transmissão (ou absorbância 0), e a medição é mostrada a razão das duas intensidades de feixe. Alguns instrumentos de feixe duplo tem dois detectores (fotodiodos), e a amostra e feixe de referência são medidos ao mesmo tempo (HARVEY, 2007).

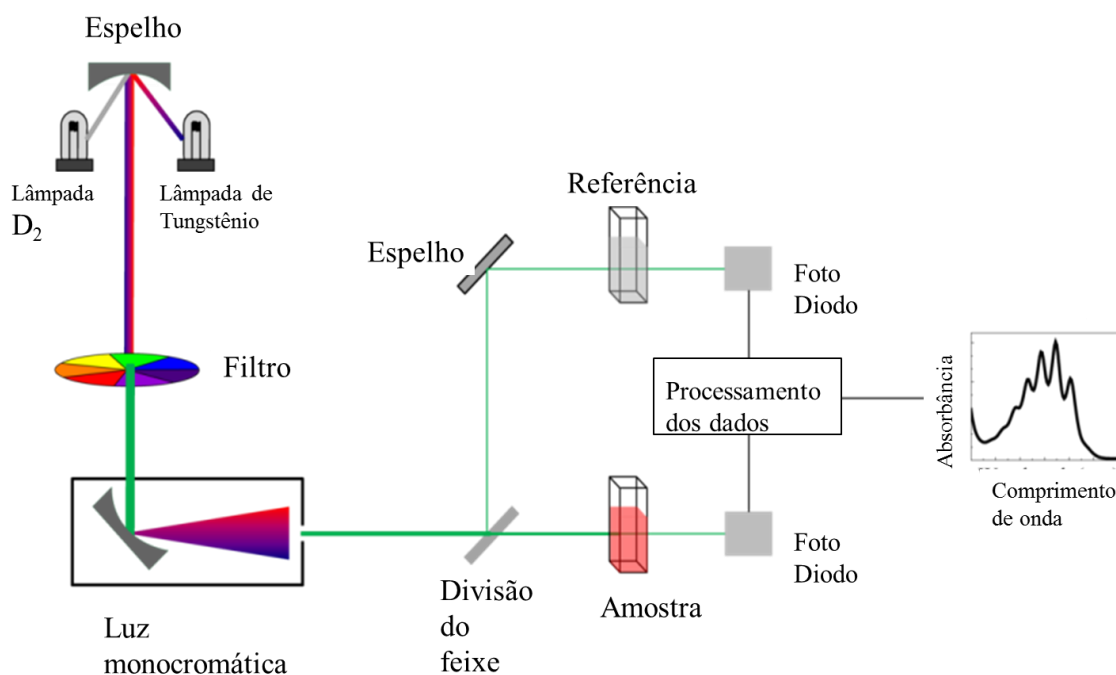


Figura 5 Esquema simplificado de um espectrômetro UV-Visível de varredura [FONTE: O autor (2015)].

As amostras de UV / Vis são mais frequentemente líquidas, embora a absorvância de gases e mesmo de sólidos pode também ser medida. As amostras são tipicamente colocadas num anteparo transparente, conhecida como uma cubeta. As cubetas são tipicamente de forma retangular, normalmente com uma largura de 1 cm (Esta largura torna-se o comprimento do percurso, caminho ótico). Tubos de ensaio podem também serem usados como cubetas em alguns instrumentos. O tipo de recipiente da amostra utilizada deve permitir que a radiação atravessasse sobre a região espectral de interesse. As cubetas mais amplamente utilizadas são feitas de sílica fundida ou de quartzo, porque são transparentes em todas regiões do UV visível e infravermelho próximo. Cubetas de vidro e de plástico também são comuns, embora o vidro e

a maioria dos plásticos absorvem no UV, o que limita a sua utilidade para comprimentos de onda visíveis (HARVEY, 2007).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 ANÁLISE DA IMAGEM NO CONTEXTO ATUAL PARA DETERMINAÇÃO DE DIFERENTES COMPOSTOS QUÍMICOS.

A análise de imagem, é amplamente utilizada na medicina, no que refere-se ao Diagnóstico Por Imagem, desde os anos 70, esta tecnologia vem sendo empregada para a análise de tomografias computadorizadas, exames de Medicina Nuclear, nos anos 90 nas imagens de ressonância magnética. A partir deste momento as imagens digitais tomam conta devido aos métodos computacionais. Entretanto quando falamos destes ramos de atividade vinculamos sempre tons de cinza, ou de contraste.

A abordagem que este trabalho pretende realizar é implementação da análise de cores das imagens digitais como complementação de métodos já bem consolidados tal como espectroscopia de UV- Visível ou somente o uso da imagem.

Podemos citar alguns artigos dos quais empregam basicamente este método I- Classificação de óleos vegetais, II – Aplicação de imagens digitais para determinar a cor em amostras de mel da Argentina e III – Uso da imagem digital de um iPhone como um colorímetro para detecção de tetraciclina em leites.

I – Milanez e Pontes (2013) apresentam um método simples e não-carro baseado em imagem e reconhecimento de padrões técnicas digitais para a classificação de óleos vegetais comestíveis com relação ao tipo (soja, canola, girassol e milho) e o estado de conservação (prateleira com o prazo de validade expirado e não-expirado). Para o efeito, as imagens de amostra de óleo

vegetal foram obtidos a partir de uma webcam e a distribuição de frequência de índices de cor no vermelho-verde-azul (RGB), matiz (H), a saturação (S), intensidade (I), e canais em tons de cinza foram obtidas. Análise discriminante linear (LDA) foi utilizado para construir modelos de classificação com base de um subconjunto de variáveis reduzida.

II – Dominguez e Centuriòn (2014) realizaram o estudo da cor do mel a fim de obter uma medição rápida e objetiva, utilizando um método analítico com base em imagens de análise digital combinada com calibração multivariada (mínimos quadrados parciais). Três modelos de cores, RGB (vermelho-verde-azul), HSB (matiz-saturação-brilho) e em tons de cinza, foram usados para analisar as imagens digitais. Em substituição ao método mais utilizado para que baseia-se na comparação óptica, utilizando um colorímetro de Pfund, cujo método é trabalhoso, demorado e é com base numa avaliação subjetiva.

III – Masawat et al (2015), fabricaram um colorímetro portátil baseado em imagens digitais de um iPhone para monitorar tetraciclina (TC) no leite bovino. Um aplicativo chamado ColorConc foi desenvolvido para o iPhone, que utiliza um algoritmo imagem correspondente para determinar a concentração TC em uma solução. Os valores de cor; vermelho (R), verde (G), azul (B), matiz (H), a saturação (S), o brilho (V), e cinza (GR) foram medidos a partir de imagens de cada uma das soluções padrão TC. A solução de TC foi extraída a partir de amostras de leite usando a extração em fase sólida (SPE) e a concentração foi prevista por comparação com os valores de cor numa base de dados. Neste estudo conseguiram determinar os resíduos

de TC no leite em concentrações mais baixa do que limite de detecção de $0,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ e limite de quantificação de $1,5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ da técnica proposta.

Até o presente momento após extensa pesquisa bibliográfica não foram encontrados artigos ou publicações envolvendo a quantificação de misturas de azeite de oliva e óleo de canola usando análise de imagem.

5 METODOLOGIA

5.1 MATERIAL

As matérias primas foram utilizadas em sua forma comercial, sem nenhum tratamento prévio, sendo: Azeite de Oliva Extra Virgem (acidez máxima $\leq 0,5\%$, índice de peróxidos (mEq/Kg): ≤ 20.0) da marca Gallo, produzido e Envasado por: Victor Guedes, Ind. Com. S.A. na cidade Abrantes, Pais Portugal, fabricado em 05/2014 sendo o número do lote 4129S0096 com a validade até 11/2015 e 100% Óleo Refinado de Canola da marca Liza, produzido e Envasado por: Cargil Agricola S.A. cidade de Mairinque estado de São Paulo, Pais Brasil, fabricado em 09/05/2014 sendo o número do lote 05C com a validade até 09/05 /2015. Todas as amostras foram provenientes de um único lote e num curto intervalo de tempo.

5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, prepararam -se as amostras para análise em cubetas de poliestireno de face ótica de 1cm, sempre se baseando em sua fração mássica, onde as matérias primas, azeite de oliva e canola, foram misturadas com uma variação de 0% a 100%, com intervalo de 10%, sendo então, onze amostras de concentração mássica diferentes.

Além destas onze amostras, mais uma foi preparada contendo uma concentração conhecida 25%, a qual será utilizada para validação do sistema, totalizando assim doze amostras ao final do estudo.

5.3 AQUISIÇÃO DE IMAGENS

Após a realização das amostras foi feita a aquisição das imagens, com uma máquina fotográfica digital Marca Sony®, modelo DSC-H100 fabricado no Polo Industrial de Manaus no estado do Amazonas país de origem Brasil, Número de série 8111984, com uma resolução de 5 megapixels, zoom de 1,4x, ISO 80 e abertura 4:3 em modo luz ambiente. Para tentar minimizar o fator iluminação sobre as amostras, utilizou-se uma câmara de coloração interna branca, onde a fonte de iluminação foi constante durante a tomada da fotografia.

Para a análise de imagem dos valores de cores no sistema RGB para todas as amostras em questão, foi desenvolvido um algoritmo no programador Delphi 6, facilitando a aquisição dos dados, ressaltando que a imagem não sofreu nenhum pós processamento.

5.4 ESPECTOMETRIA E MODELAGEM

Posteriormente, foi obtido um espectro de varredura (190nm a 900nm) de todas as doze amostras, utilizando : Equipamento Espectrometro UV - Visível, Marca Cary modelo 100 Scan em uma faixa de varredura de 310 a 900nm, num intervalo de amostragem de 1 nm do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.

Foram selecionadas para a análise dos resultados as absorbâncias de três comprimentos de onda referentes aos picos do espectro das amostras, os quais apresentaram maior desvio padrão entre si.

Os dados foram tratados estatisticamente pelo Software Statistica (estimação de parâmetros).

6 RESULTADOS

6.1 AMOSTRAS COM A VARIAÇÃO DO PERCENTUAL MÁSSICO DE AZEITE DE OLIVA E CANOLA

A Figura 6 apresenta a imagem digital das misturas de azeite de oliva e canola utilizadas para análise de decomposição da cor, bem como para análise espectrofotométrica de UV-VIS. Na Figura 6 são indicados os percentuais de azeite de oliva, bem como uma mistura teste a ser utilizada para validação do método.

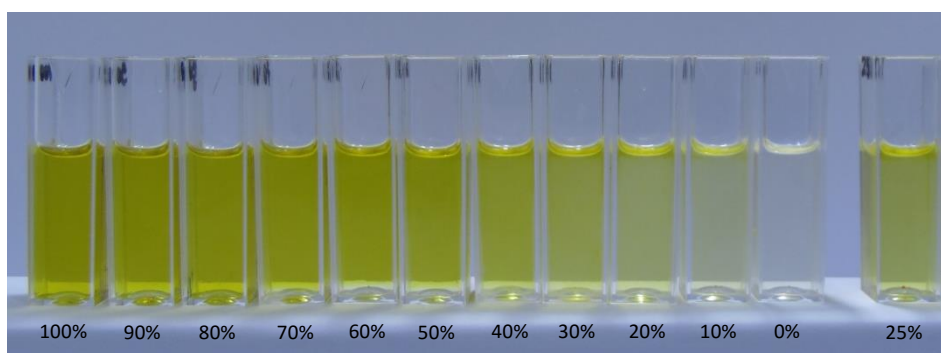


Figura 6 Imagem digital das misturas de azeite de oliva e canola.

6.2 DECOMPOSIÇÃO E APRESENTAÇÃO DOS DADOS EM RGB

Nesta etapa do estudo, foi utilizado um software desenvolvido em DELPHI, pelo orientador do autor deste, para programar um algoritmo simples de decomposição da cor. Assim, para a imagem de cada cubeta, foi selecionada uma ROI, gerando os componentes referentes à cor R (red), G (green) e B (blue) para cada mistura. O software armazenou os dados para análise estatística de cada componente de todas as amostras. A Tabela 1 apresenta a estatística descritiva básica das componentes R, G, B e os valores das absorvâncias nos comprimentos de onda de dois picos (415 e 670nm) e um vale e 440nm.

Tabela 1 Estatística dos valores das componentes R,G,B e os valores das absorbâncias para cada uma das amostras.

% Oliva na amostra	R medio	R desvio	G medio	G desvio	B medio	B desvio	ABS 415	ABS 440	ABS 670
100	114	2	121	2	5	1	3	3	1
90	117	2	124	2	5	2	3	2	1
80	120	2	128	3	11	4	3	2	1
70	122	3	130	3	15	5	2	2	1
60	123	4	132	4	16	7	2	2	1
50	123	4	133	4	24	9	2	1	1
40	128	2	139	2	45	4	2	1	0
30	132	2	144	3	73	5	1	1	0
20	134	2	147	2	102	3	1	1	0
10	132	3	143	2	127	4	1	1	0
0	131	3	144	3	167	3	0	0	0

Na Figura 7 ilustra o comportamento desta variável R em função do aumento da concentração de azeite de oliva na mistura.

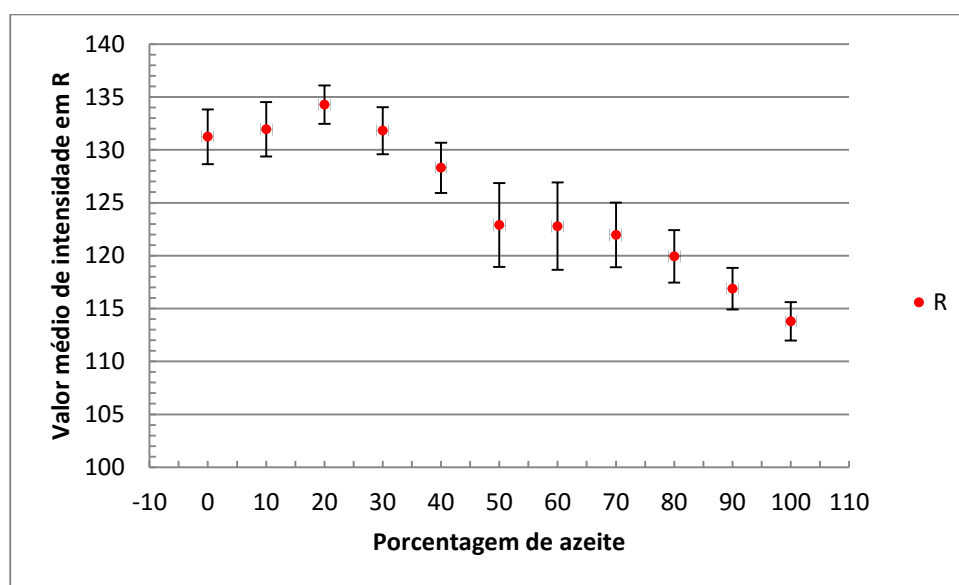


Figura 7 Comportamento dos valores decompostos em R (vermelho) da imagem das amostras para cada uma das concentrações mássicas.

Os resultados referentes à cor G podem ser vistos na Figura 8. Em relação ao componente B, os resultados estão expressos graficamente na Figura 9. Ao serem considerados os comportamentos em função da concentração do azeite de oliva na mistura, observa-se que o

componente R e o componente G possuem um maior grau de linearidade ao longo de sua faixa de variação, quando comparado ao componente B.

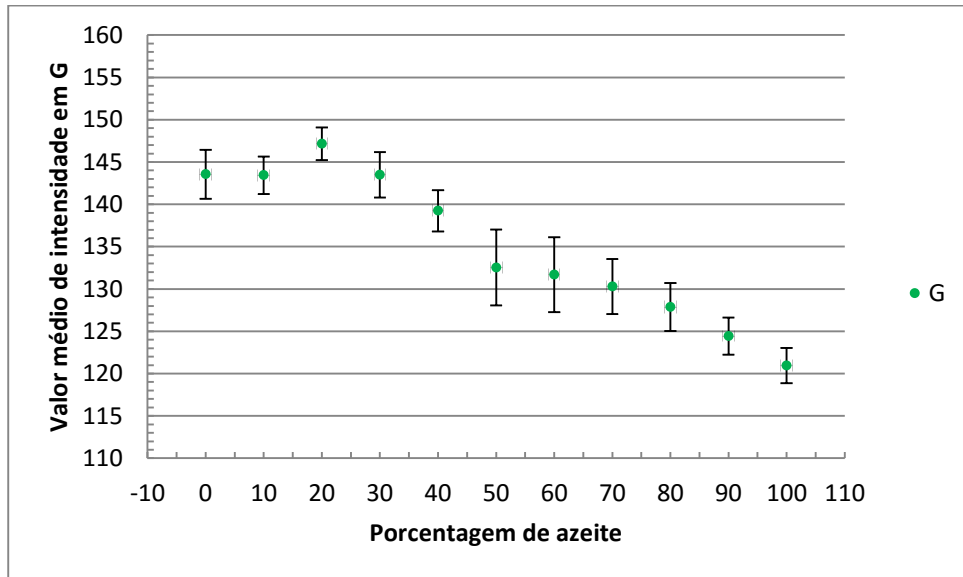


Figura 8 Comportamento dos valores decompostos em G (verde) da imagem das amostras para cada uma das concentrações mássicas.

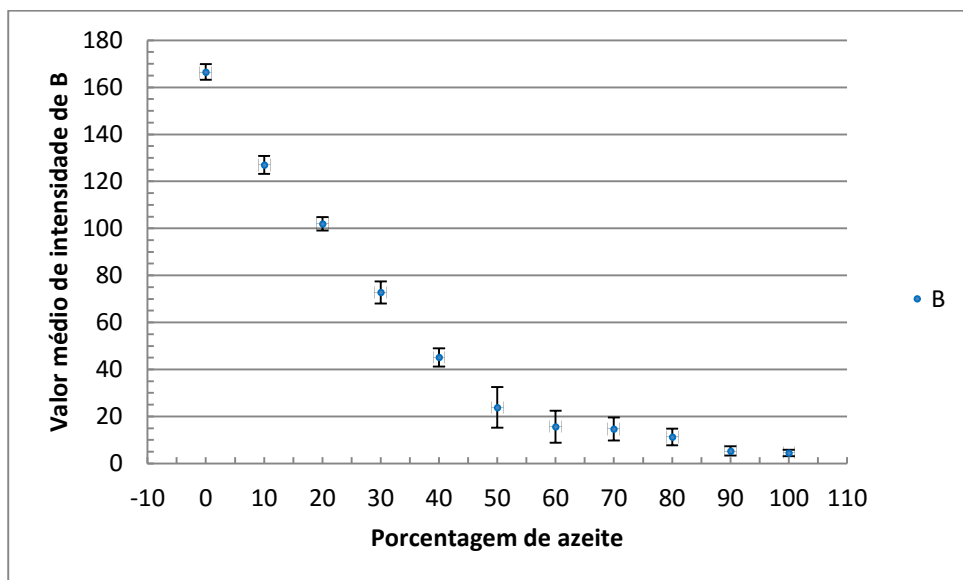


Figura 9 Comportamento dos valores decompostos em B (azul) da imagem das amostras para cada uma das concentrações mássicas.

6.3 ABSORBÂNCIA

As amostras apresentadas na Figura 6 foram analisadas em um espectrofotômetro de UV-VIS e apresentadas na Tabela 1 para complementar a caracterização e posteriormente a modelagem preditiva das misturas entre azeite de oliva e canola. A Figura 10 apresenta os espectros brutos para todas as composições. Para fins de modelagem, foram selecionados dois picos e um vale em comprimentos de onda cuja absorbância apresentasse maior variância (amplitude), indicando uma melhor diferenciação e evitando sobreposição de informações o mesmo que fora observado no trabalho proposto por Fernandes (2011).

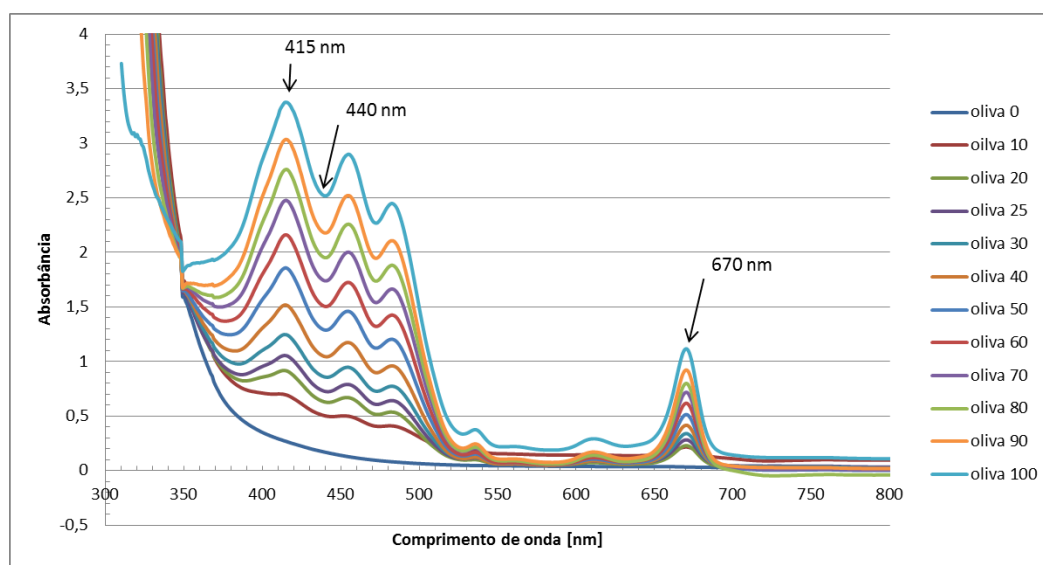


Figura 10 Gráfico das amostras apresentadas analisadas em um espectrofotômetro de UV-VIS de varredura.

Os estudos de modelagem tiveram por objetivo a determinação de equações capazes de descrever o percentual de azeite de oliva nas misturas a partir das componentes R, G, B e as absorbâncias nos comprimentos de onda 415nm, 440nm e 670nm. Desta forma, torna-se importante avaliar a correlação entre as variáveis. A Figura 11 apresenta a matriz de gráficos

de correlação, ao passo que a Tabela 2 apresenta os valores dos coeficientes de correlação entre as variáveis.

Tabela 2 Apresentação dos valores dos coeficientes de correlação entre as variáveis.

	Massa	ABS 415	ABS 440	ABS 670	R	G	B
Massa	1,00	1,00	1,00	0,99	-0,95	-0,96	-0,92
ABS 415	1,00	1,00	1,00	0,99	-0,95	-0,96	-0,93
ABS 440	1,00	1,00	1,00	1,00	-0,95	-0,96	-0,91
ABS 670	0,99	0,99	1,00	1,00	-0,95	-0,96	-0,89
R	-0,95	-0,95	-0,95	-0,95	1,00	1,00	0,83
G	-0,96	-0,96	-0,96	-0,96	1,00	1,00	0,85
B	-0,92	-0,93	-0,91	-0,89	0,83	0,85	1,00

Analisando os resultados, observa-se na Tabela 2 que a variável dependente, percentual mássico de azeite de oliva, apresenta forte correlação com as absorvâncias e os componentes da análise de imagem. Desta forma, modelos lineares entre estas variáveis devem ser capazes de fazer a predição adequada da composição da mistura observado visualmente na

Figura 11.

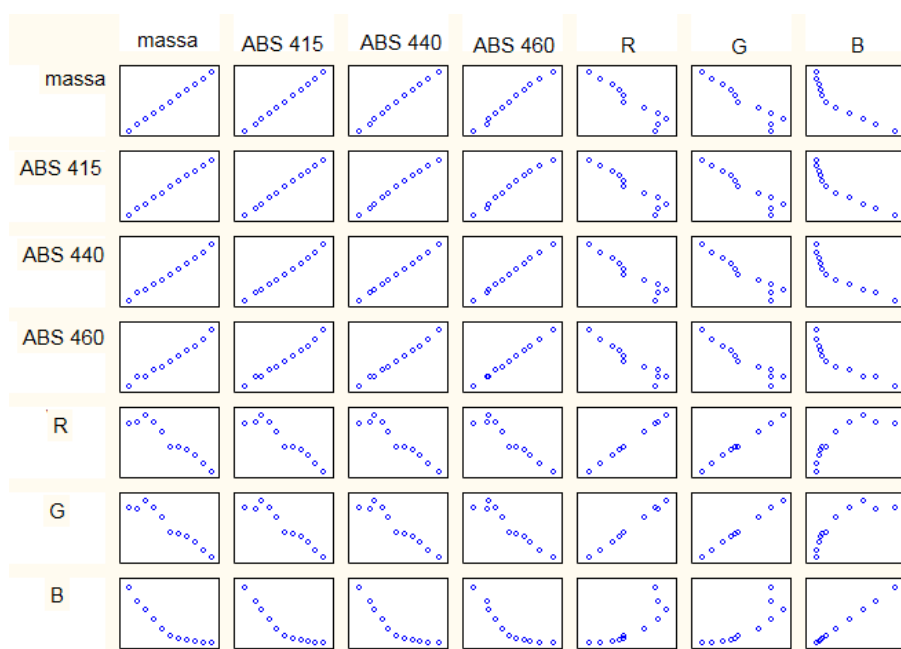


Figura 11 Matriz de correlações.

6.4 APRESENTAÇÃO DOS MODELOS

Os modelos matemáticos lineares foram desenvolvidos considerando todas as possíveis combinações entre as variáveis independentes, sendo os três componentes de cor R, G, B e as absorvâncias nos comprimentos de onda selecionados 415nm, 440nm e 670nm. A função objetivo para estimação de parâmetros foi a de mínimos quadrados, dada pela equação 07.

$$\sum_{i=1}^{NE} (massa_i^{EXP} - massa_i^{MOD})^2 \quad 07$$

A estimação de parâmetros foi feita no software STATISTICA, usando o pacote de estimação não linear. Em todas as simulações foi utilizado o método de Levenberg-Marquadt (LEVENBERG, 1944) e (MARQUARDT, 1963) sendo adotado um único critério de convergência dado por 10^{-6} e a estimativa inicial de todos os parâmetros foi 10^{-1} .

Para análise, os modelos foram classificados conforme a quantidade de parâmetros, além de terem sido simuladas todas as combinações possíveis.

Sendo que as classes são utilizadas para diferenciar o conjunto de possíveis combinações, facilitando a diferenciação e a interpretação dos dados. Por exemplo, para modelos com dois parâmetros é possível obter as seguintes classes, resultando em 21 modelos:

- Classe 1: $massa = a_0 + a_1 \cdot ABS_p$ (Total de 3 modelos)
- Classe 2: $massa = a_0 \cdot ABS_p + a_1 \cdot ABS_v$ sendo $p \neq v$ (Total de 3 modelos)
- Classe 3: $massa = a_0 \cdot ABS_p + a_1 \cdot COR_m$ (Total de 9 modelos)
- Classe 4: $massa = a_0 \cdot COR_m + a_1 \cdot COR_n$ sendo $m \neq n$ (Total de 3 modelos)
- Classe 5: $massa = a_0 + a_1 \cdot COR_m$ (Total de 3 modelos)

Onde:

- p, v: comprimento de onda = 415nm, 440nm e 670nm
- m, n: as cores R (Red); G(Green); B(Blue)

Para modelos com três parâmetros, obtém-se 35 modelos divididos em:

- Classe 1: $\text{massa} = a_0 + a_1 \cdot \text{COR}_m + a_2 \cdot \text{COR}_n$ (Total de 3 modelos)
- Classe 2: $\text{massa} = a_0 + a_1 \cdot \text{COR}_m + a_2 \cdot \text{ABS}_p$ (Total de 9 modelos)
- Classe 3: $\text{massa} = a_0 + a_1 \cdot \text{ABS}_p + a_2 \cdot \text{ABS}_q$ (Total de 3 modelos)
- Classe 4: $\text{massa} = a_0 \cdot \text{COR}_m + a_1 \cdot \text{COR}_n + a_2 \cdot \text{COR}_s$ (Total de 1 modelos)
- Classe 5: $\text{massa} = a_0 \cdot \text{COR}_m + a_1 \cdot \text{COR}_n + a_2 \cdot \text{ABS}_p$ (Total de 9 modelos)
- Classe 6: $\text{massa} = a_0 \cdot \text{COR}_m + a_1 \cdot \text{ABS}_p + a_2 \cdot \text{ABS}_q$ (Total de 9 modelos)
- Classe 7: $\text{massa} = a_0 \cdot \text{ABS}_p + a_1 \cdot \text{ABS}_q + a_2 \cdot \text{ABS}_o$ (Total de 1 modelos)

Onde:

- p, v e o: comprimento de onda = 415nm, 440nm e 670nm
- m, n e s: as cores R (Red); G(Green); B(Blue)

A Tabela 3 apresenta as três melhores simulações referentes a modelos de dois parâmetros. Na Tabela 4 é apresentada as três melhores simulações referentes aos modelos de três parâmetros, as simulações foram dispostas por classe e modelos com a apresentação da análise. São apresentados também os valores estimados para os parâmetros, bem como a covariância paramétrica.

Tabela 3 Lista dos melhores modelos compostos por dois parâmetros.

Classe 1 Modelo 1	
$\text{massa} = a_0 + a_1 \cdot \text{ABS}_{415}$	Função Objetivo= 10,63 R ² = 0,999 R= 0,999 a ₀ = -10,5 ± 0,7 a ₁ = 32,7 ± 0,3 Covariância entre a ₀ e a ₁ = -0,21
Classe 3 Modelo 1	
$\text{massa} = a_0 \cdot \text{ABS}_{15} + a_1 \cdot \text{R}$	Função Objetivo= 10,24 R ² = 0,999 R= 0,9995 a ₀ = 32,3 ± 0,3 a ₁ = -0,1 ± 0,0 Covariância entre a ₀ e a ₁ = -0,077
Classe 3 Modelo 2	
$\text{massa} = a_0 \cdot \text{ABS}_{15} + a_1 \cdot \text{G}$	Função Objetivo= 10,55 R ² = 0,999 R= 0,9995

$$a_0 = 32,2 \pm 0,3$$

$$a_1 = -0,1 \pm 0,0$$

$$\text{Covariância entre } a_0 \text{ e } a_1 = -0,001$$

A Tabela 4 apresenta os resultados referentes aos melhores modelos com três parâmetros. Em função do maior número de parâmetros, espera-se um menor valor da função objetivo para estes modelos, destaca-se que modelos envolvendo os componentes da análise de imagem R, G e B levam à parâmetros com menor desvio padrão percentual.

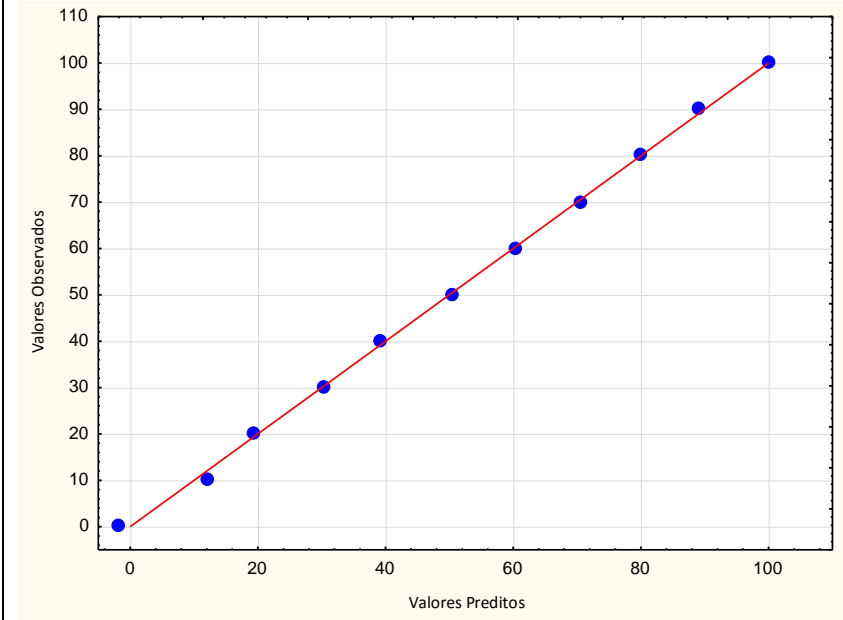
Tabela 4 Lista dos melhores modelos compostos por três parâmetros.

Classe 3 Modelo 3	
$\text{massa} = a_0 + a_1 \cdot \text{ABS440} + a_2 \cdot \text{ABS670}$	Função Objetivo= 5,593 R ² = 0,9995 R= 0,9997 $a_0 = -12,1 \pm 0,7$ $a_1 = 85,7 \pm 5,8$ $a_2 = -92,8 \pm 12,9$ Covariância entre a_0 e $a_1 = -3,291$ Covariância entre a_0 e $a_2 = 7,033$ Covariância entre a_1 e $a_2 = -74,225$
Classe 6 Modelo 4	
$\text{massa} = a_0 \cdot R + a_1 \cdot \text{ABS670} + a_2 \cdot \text{ABS440}$	Função Objetivo= 5,3744 R ² = 0,9995 R= 0,9997 $a_0 = -0,1 \pm 0,0$ $a_1 = -93,7 \pm 12,7$ $a_2 = 85,3 \pm 5,6$ Covariância entre a_0 e $a_1 = 0,050$ Covariância entre a_0 e $a_2 = -0,023$ Covariância entre a_1 e $a_2 = -71,281$
Classe 6 Modelo 5	
$\text{massa} = a_0 \cdot G + a_1 \cdot \text{ABS670} + a_2 \cdot \text{ABS440}$	Função Objetivo= 5,539 R ² = 0,9995 R= 0,9997 $a_0 = -0,1 \pm 0,0$ $a_1 = 165,9 \pm 12,9$ $a_2 = 32,4 \pm 5,7$ Covariância entre a_0 e $a_1 = 0,047$ Covariância entre a_0 e $a_2 = -0,022$ Covariância entre a_1 e $a_2 = -73,224$

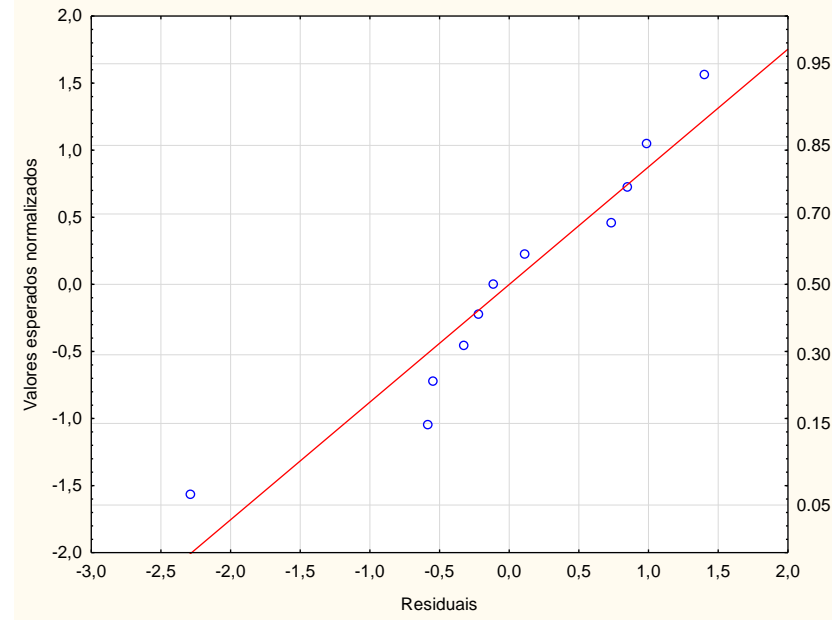
Observa-se que o uso dos componentes da análise de imagem acoplada à absorvância é mais atrativo do que apenas o uso de valores de absorvância para a predição da composição das misturas.

6.5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS DAS PREDIÇÕES

A seguir estão dispostos os gráficos relacionando os valores observado vs predito e de normalidade dos modelos.



(a)



(b)

Figura 12 O gráfico (a) relaciona os valores observados versus os preditos pelo modelo Classe1 Modelo 1 com dois parâmetros e o gráfico (b) a distribuição normal dos resíduos.

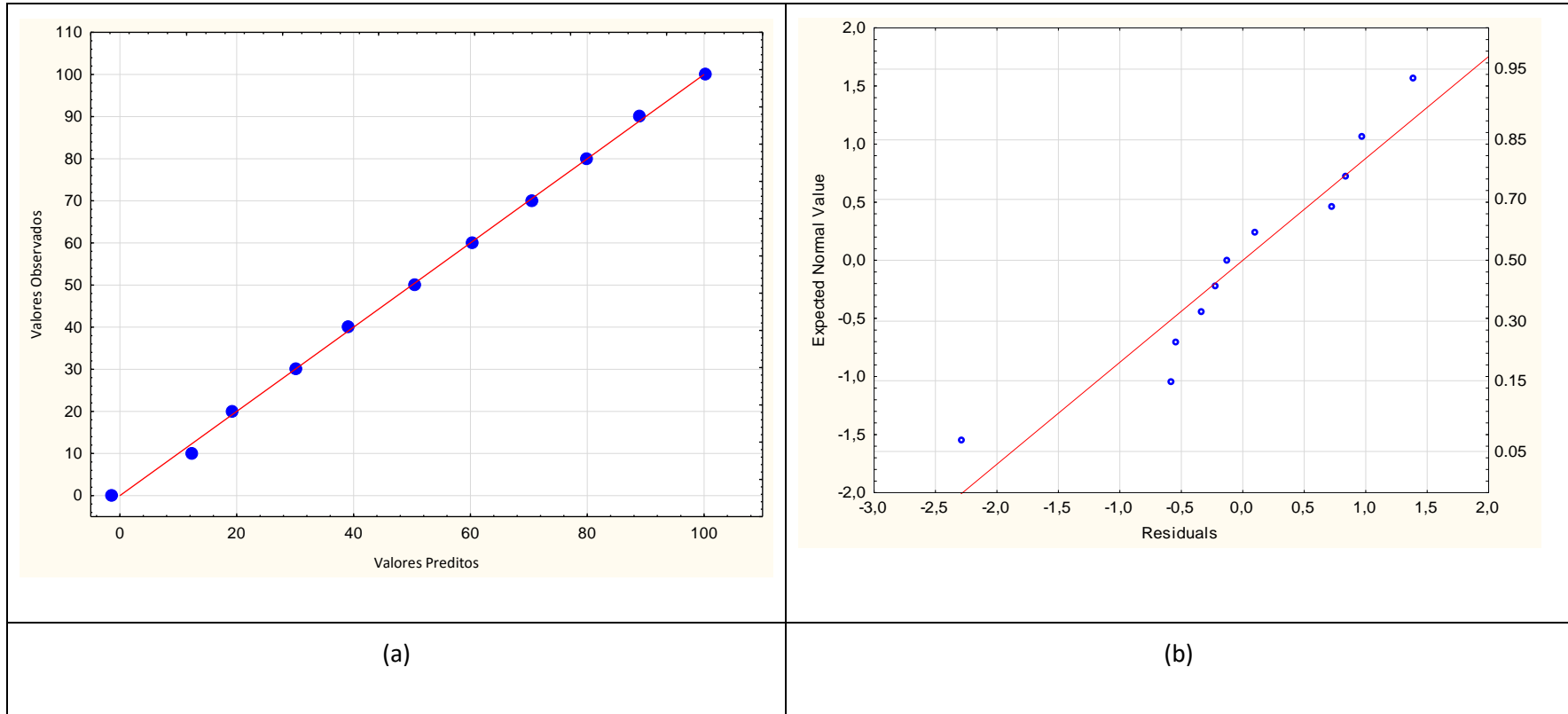


Figura 13 O gráfico (a) relaciona os valores observados versus os preditos pelo modelo Classe3 Modelo 1 com dois parâmetros e o gráfico (b) a distribuição normal dos resíduos.

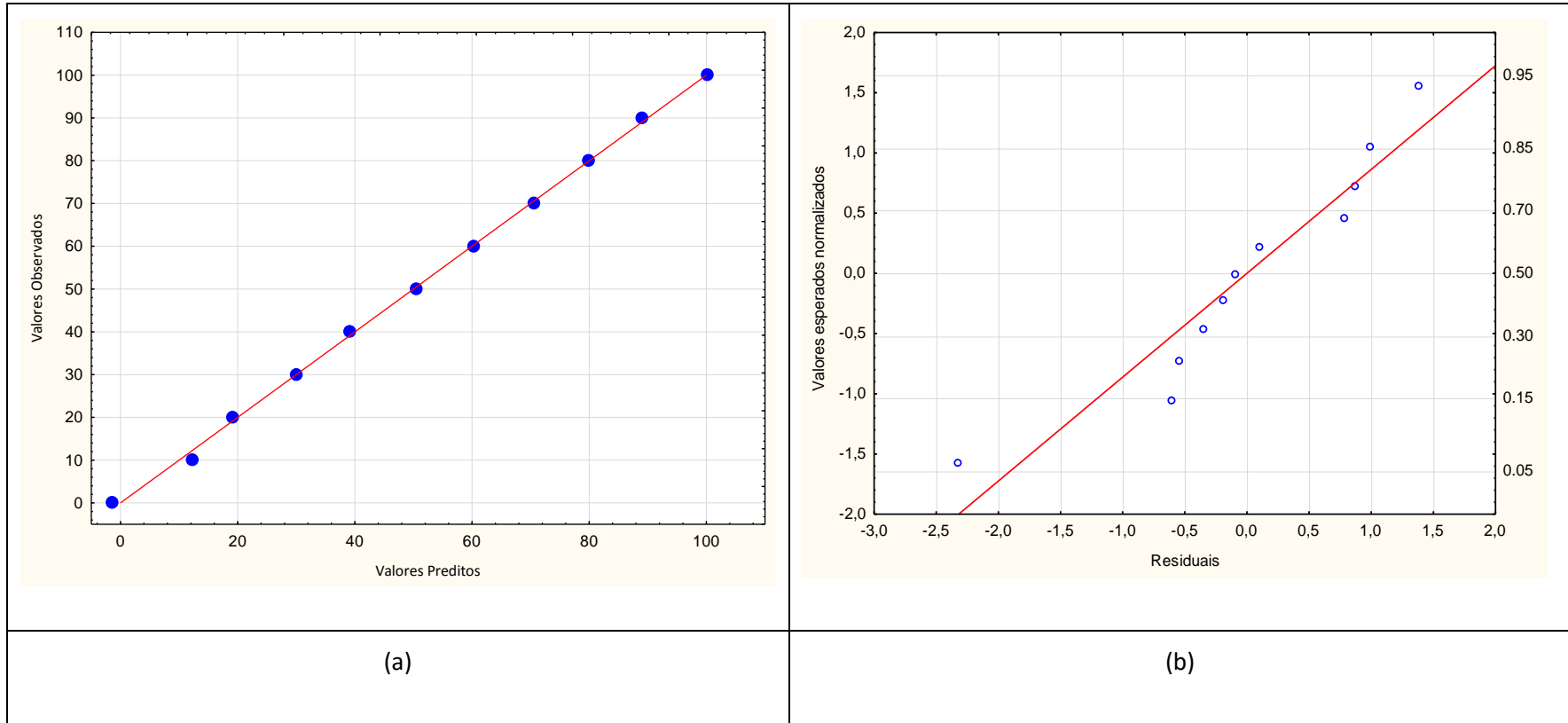


Figura 14 O gráfico (a) relaciona os valores observados versus os preditos pelo modelo Classe1 Modelo 1 com dois parâmetros e o gráfico (b) a distribuição normal dos resíduos.

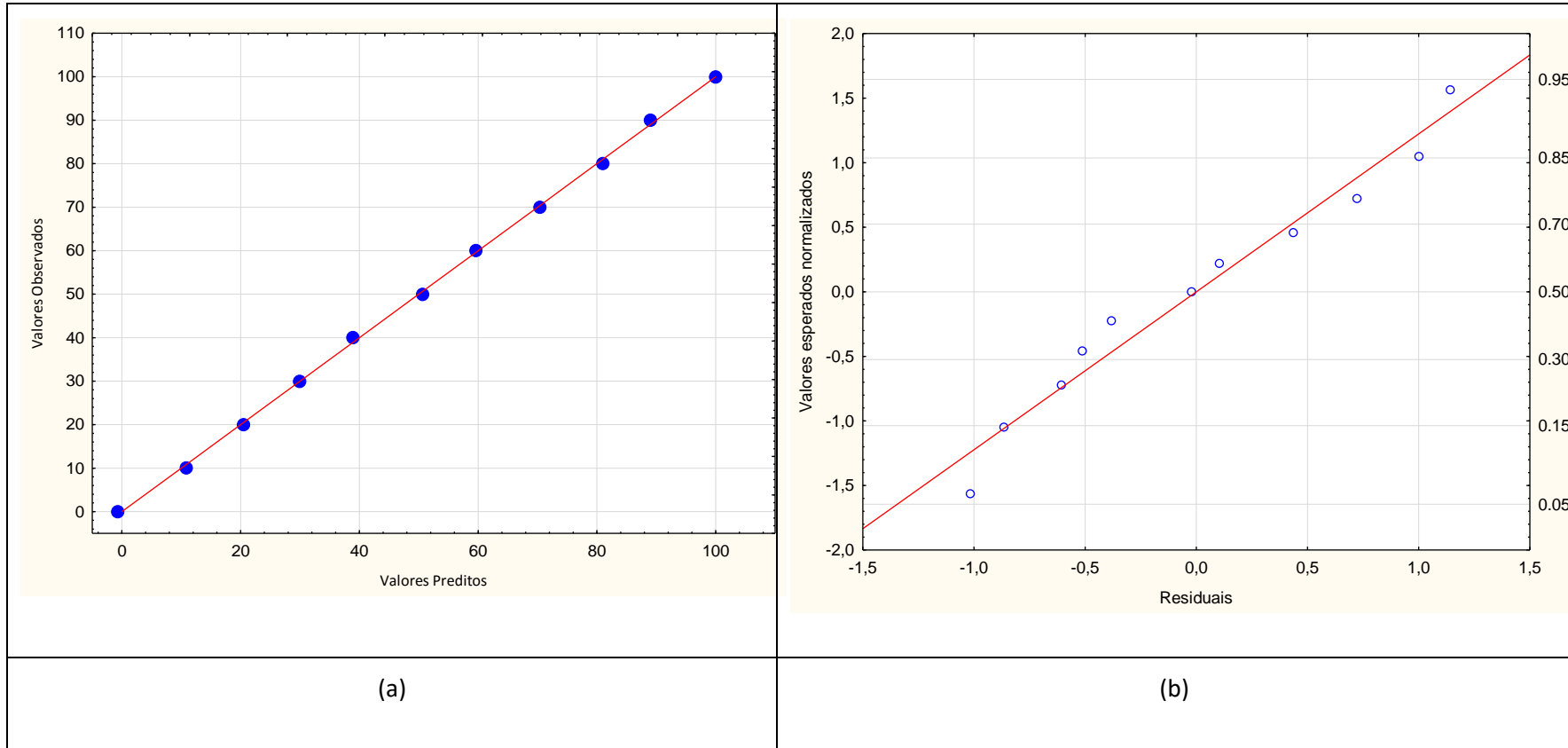


Figura 15 O gráfico (a) relaciona os valores observados versus os preditos pelo modelo Classe3 Modelo 3 com três parâmetros e o gráfico (b) a distribuição normal dos resíduos.

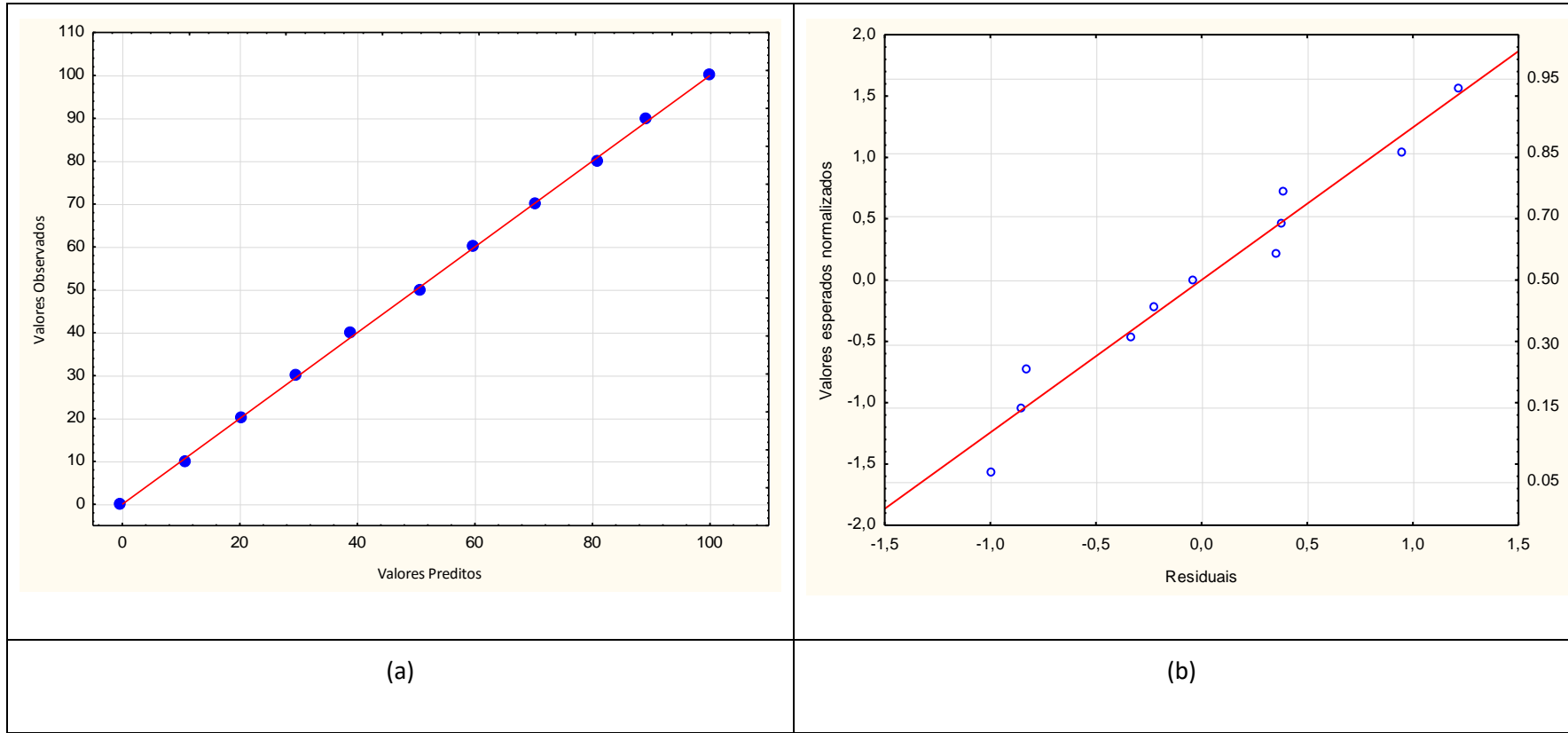


Figura 16 O gráfico (a) relaciona os valores observados versus os preditos pelo modelo Classe6 Modelo 4 com três parâmetros e o gráfico (b) a distribuição normal dos resíduos.

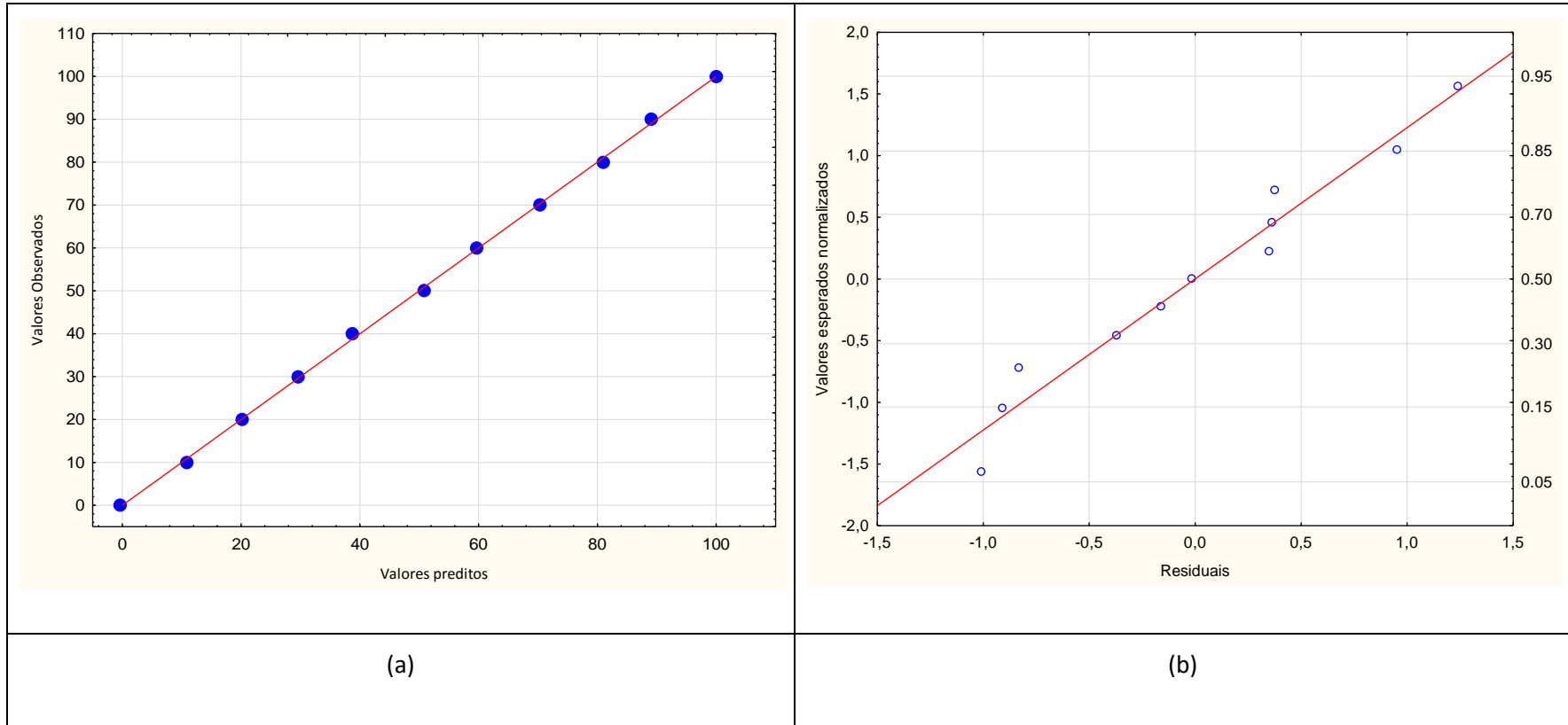


Figura 17 O gráfico (a) relaciona os valores observados versus os preditos pelo modelo Classe 6 Modelo 5 com três parâmetros e o gráfico (b) a distribuição normal dos resíduos.

Após a análise dos gráficos (Figura 12 a Figura 17) observa-se que todos os modelos apresentam boa representatividade para os dados experimentais tendo em vista que os valores preditos são muito próximos dos experimentais como podem ser vistos nos gráficos (a) uma vez que os pontos situam-se muito próximos da reta de inclinação 45°. Além disso, observa-se que os resíduos tendem a seguir uma distribuição normal como podem ser observados no gráficos (b), isso é importante pois esta “normalidade” dos resíduos caracteriza a ausência de erros sistemáticos, assim eventuais diferenças entre dados experimentais e predições do modelo surgem em função de possíveis erros aleatórios inerentes a medição experimental.

6.6 VALIDAÇÃO DOS MODELOS

Com intuito de validação da técnica, foi feita uma mistura teste com composição 25% de azeite de oliva a qual também foi fotografada e analisada com o software para decomposição de cor nos componentes R, G e B, bem como foi realizada uma análise espectrofotométrica de UV-VIS. Os dados referentes à análise estatística da imagem são apresentados na Tabela 5. O desvio-padrão da predição do modelo é calculado com base em ISFER et al. (2010), assim, o desvio padrão da predição dos modelos de dois parâmetros é dado pela equação 08, ao passo que para os modelos de três parâmetros é dado pela equação 09.

$$S_{massa} = \sqrt{\left(\frac{\partial massa}{\partial a_0}\right)^2 \cdot S_{a_0}^2 + \left(\frac{\partial massa}{\partial a_1}\right)^2 \cdot S_{a_1}^2 + 2 \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_0}\right) \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_1}\right) \cdot S_{a_0-a_1}^2} \quad 08$$

$$S_{massa} = \sqrt{\left(\frac{\partial massa}{\partial a_0}\right)^2 \cdot S_{a_0}^2 + \left(\frac{\partial massa}{\partial a_1}\right)^2 \cdot S_{a_1}^2 + 2 \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_0}\right) \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_1}\right) \cdot S_{a_0-a_1}^2 + 2 \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_0}\right) \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_2}\right) \cdot S_{a_0-a_2}^2 + 2 \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_1}\right) \cdot \left(\frac{\partial massa}{\partial a_2}\right) \cdot S_{a_1-a_2}^2} \quad 09$$

Tabela 5 Dados para validação do modelo (25% de massa de azeite de oliva)

% Oliva na amostra	R medio	R desvio	G medio	G desvio	B medio	B desvio	ABS 415	ABS 440	ABS 670
25	125	2	138	3	79	4	1,055	0,727	0,283

As predições e os respectivos desvios padrão são apresentados na Tabela 6 para os modelos de dois parâmetros e três parâmetros. Ressalta-se que os valores das variáveis independentes (R, G, B, ABS415, ABS440, ABS670) foram considerados com desvio padrão desprezíveis.

Tabela 6 Valores das predições em % e dos respectivos desvios padrões na forma de duas vezes o intervalo de confiança S_{massa} para: dois parâmetros (2PAR), três parâmetros (3PAR), classe 1 (CLA1), classe 3 (CLA3), classe 6 (CLA6), modelos 1 (MOD1), modelos 2 (MOD2), modelos 4 (MOD4), modelos 5 (MOD5).

Modelos	Valor	erro
2 PARCLA1MOD1	24,0	0,8
2 PARCLA3MOD1	24,4	0,8
2 PARCLA3MOD2	24,3	0,8
3 PARCLA3MOD3	23,9	1,1
3 PARCLA6MOD4	24,4	0,6
3 PARCLA6MOD5	24,2	0,6

A Figura 18 apresenta a comparação das predições do modelo para amostra de 25%. Observa-se que os modelos, Classe 3 – Modelo 1 e 2 de 2 parâmetros e os modelos Classe 3 – Modelo 3 e Classe 6 Modelo 4 de 3 parâmetros contêm o valor teórico da predição em seu intervalo considerando duas vezes o desvio padrão. Podemos dizer que os modelos Classe 3

Modelo 1 – 2 parâmetro e Classe 6 Modelo 4 de – 3 parâmetros apresentam melhores resultados pois, se aproximam mais do valor de 25. Logo o modelo Classe 6 Modelo 4 de 3 parâmetro apresenta menor valor da função objetivo, o que caracteriza predições com maior verossimilhança.

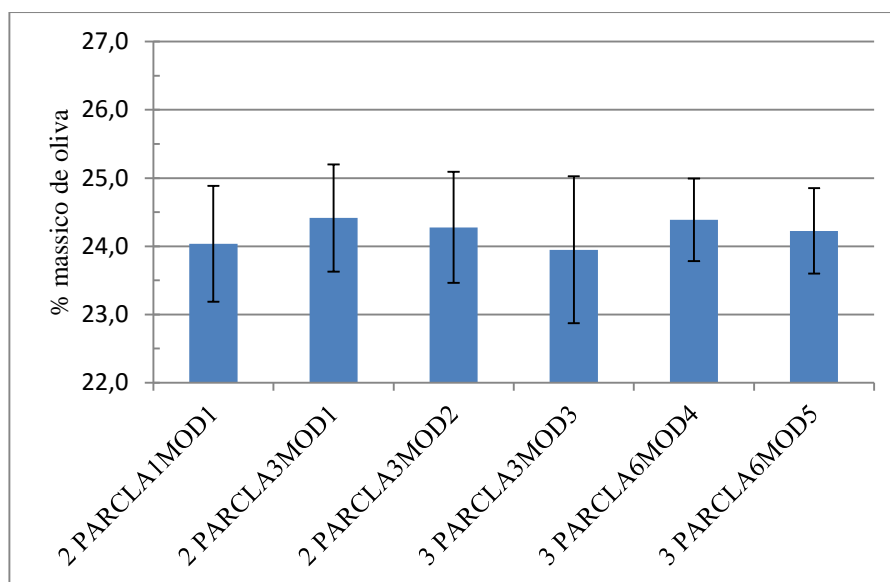


Figura 18 Comparação das predições dos modelos para a amostra teste de 25% de azeite em sua composição mássica.

Observa-se com base nos resultados obtidos que o uso da análise das absorvâncias associada a imagem digital permitiu uma melhor caracterização da composição de misturas de azeite de oliva e óleo de canola, quando comparado apenas ao uso de medições de absorvância em análises espectrofotométricas de UV-VIS. Tal fato pode ser comprovado pela comparação das predições dos modelos com o valor referência de 25% as quais se aproximam muito ao valor predito.

CONCLUSÃO

O objetivo principal foi estudar a aplicação da análise de imagem para avaliação quantitativa da mistura de óleos vegetais. A partir do desenvolvimento de modelos matemáticos lineares, fazendo uso de informações da combinação de dados, do espectro de absorbância na região do UV – visível e das imagens digitais relativos à decomposição das cores.

Durante o estudo inicial para a determinação dos modelos com significado físico, observou-se que 3 modelos de dois e três parâmetros foram satisfatórios para o estudo proposto num universo de 56 modelos.

Escolhido os modelos foram gerados simulações dos dados preditivos para uma amostra teste de 25% de mistura de azeite de oliva e óleo de canola. A partir de uma visão geral do comportamento dos resultados para os modelos propostos, concluiu-se que os modelos gerados escolhidos são bons para predizer o valor da amostra teste, cujo o melhor valor foi de $(24,4 \pm 0,6)\%$ para modelo de Classe 6 Modelo 4 de três parâmetros, tal modelo também apresentou menor valor da função objetivo, bem como menores valores percentuais de desvio padrão paramétrico e também baixa covariância paramétrica. Logo o modelo da Classe 1 Modelo 1 de dois parâmetros, que considera apenas absorbância, apresenta um valor para função objetivo pequeno, no entanto, a variância e covariância paramétrica são consideráveis. Desta forma, observa-se que modelos mistos levaram à melhor predição,

provavelmente pelo fato dos componentes R, G e B representarem uma informação mais globalizada sobre a amostra, diferentemente das absorbâncias que são específicas para cada comprimento de onda.

A partir deste estudo, abriu-se uma gama de possibilidades que poderão ser investigadas, tal como a construção de outros modelos para outras misturas, que visa utilizar a imagem digital para simular com maior realismo a quantificação de misturas de óleo vegetais e até estender para óleos combustíveis. Outra proposta seria o estabelecimento de uma metodologia utilizando imagens digitais, UV-Visível e Cromatografia Gasosa.

REFERÊNCIAS

1. ALBUQUERQUE, M. P.; ALBUQUERQUE, M. P. Processamento de Imagens: Métodos e Análises. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas –CBPF/MCT-RJ, 2002.
2. ALVES, E.T. S. Aplicação de técnicas de análise de imagem para sistemas de engenharia química. 90f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Curitiba, 2011.
3. BRASIL. Resolução RDC nº270, de 23 de set. de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Aprova o Regulamento Técnico referente a Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 23 set. 2005. Seção 1, nº 184, p.372-3. Disponível em: www.anvisa.gov.br. Acesso em: 05 jun. 2015.
4. BYRNE, L.; BARKER, J.; PENNARUM-THOMAS, G.; DIAMOND, D. Digital imaging as a detector for generic analytical measurements. *Trends in Analytical Chemistry*, v.19,n.8, 2000.
5. CARVALHO, S. M., WEBER, V., SILVA, T. N., BARRETO, P. L. Caracterização de poliuretano baseado em poliól sintetizado a partir de glicerol e hexametileno diisocianato. In *Anais do 10o Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, 2009*.
6. COSTA, G, B, FERNANDES, D, D, S., ALMEIDA, V, E., ARAUJO, T, S, P., MELO, J, P., DINIZ, P, H, G, Dias., VÉRAS, G., Digital image-based classification of biodiesel, *Talanta*, v.139, p.50-55, 2015.
7. COVAS, M.I.; NYSSÖNEN, K.; POULSEN, H.E.; KAIKKONEN, J.; ZUNFT, H.J.; KIESEWETTER, H.; GADDI, A.; DE LA TORRE, R.; MURSU, J.; BÄUMLER, H.; NASCETTI, S.; SALONEN, J.T.; FITÓ, M.; VIRTANEN, J.; MARRUGAT, J. The effect of polyphenols in Olive Oil on heart disease risk factors. *Annals of Intern Med.* v.145, p.333-341, 2006.
8. DAVIES, E.R. The application of machine vision to food and agriculture: a review. *The Imaging Science Journal*, v.57, p.197-217, 2009.

9. DOMINGUEZ, M. A.; CENTURIÓN, M.E. Application of digital images to determine color in honey samples from Argentina, *Microchemical Journal*, V.118, p.110-114, Buenos Aires, 2014.
10. DOUGHERTY, E. R. *Digital image processing methods*. Marcel Dekker, New York, 1994.
11. FERNANDES, J. K. Aplicação de técnicas de análise de imagem para avaliação de parâmetros em alimentos. 77f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Defesa: Curitiba, 2011.
12. FERRARA, L.A; RAIMONDI, S. A.; d'EPISCOPO, L.; GUIDA. L; RUSSO, D. A.; TEODORO, M. Olive oil and reduced need for antihypertensive medications. *Arch Intern Med*. v.160, p.837-842, 2000.
13. FILHO, O. M.; NETO, H.V. *Processamento Digital de Imagens*. Rio de Janeiro: Brasport, 1999.
14. GONILELLI, C. G.; SANTOS, M. S.; MARCONCIN, L. V.; COLNAGO, L. A. Uso da RMN-DT para detecção de adulteração em azeites de oliva comerciais lacrados de oliva comerciais lacrados. *Anais da IV Jornada Científica –Embrapa São Carlos*, São Carlos, 2012
15. GONILELLI, C. G.; SANTOS. M. S.; MARCONCIN, L. V.; COLNAGO, L. A. Uso da RMN-DT no desenvolvimento e validação de método para detecção de adulteração em azeites de oliva comerciais lacrados. . *Anais da V Jornada Científica –Embrapa São Carlos*, São Carlos, 2013
16. GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. *Processamento de Imagens Digitais*. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.
17. HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*. 1°ed. DePauw University: McGraw-Hill, 2007.
18. HOWARD, G.T. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 49, p. 252-252, 2002.
19. ISFER,L.A.D; LENZI,M.K.; LENZI,E.K. Identification of biochemical reactors using fractional differential equations, *Latin American Applied Research*, v. 40, p.193-198, 2010.
20. KOYA, T. K. Sistema Automático para Contagem das Células do Sangue. (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2001
21. LEVENBERG, K. A method for the solution of certain problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, v.2, p.164-168, 1944.
22. MONTEVARO L.L.; RIEGEL I.C.; PETZHOL C.L.; D. Samios. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 15 p. 151, 2005.
23. MARQUARDT, D. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, v.11, p.431-441, 1963.

24. MASAWA, T.P.; HARFIELD, A., NAMWONG, A. An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk, *Food Chemistry*, V. 184, p.23-29, Phitsanulok, 2015.
25. MACHADO, A. M. L. Extração automática de contornos de edificações utilizando imagem gerada por câmara digital de pequeno formato e dados lidar. 213f. Tese (Doutorado em Ciências Geodésicas) – Setor de ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
26. MENDES, J.D. C. Estimando Cobertura Vegetal por Análise de Imagens. (Monografia de Graduação). Universidade Federal de Lavras – UFLA. 57 p. Minas Gerais, 2008.
27. MILANEZ, M. T. D. K.; PONTES, C. J. M. Classification of edible vegetable oil using digital image and pattern recognition techniques. *Microchemical Journal*, v.113, p.10-16, 2013.
28. RUSS, J. C. *The image processing handbook*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
29. SKOOG, D. A.; WEST, D. M; HOLLER, F. J.. *Fundamentals of analytical chemistry*. 9th . ed. Brooks Cole, 2013.
30. VILAR, W.D. *Químicas e tecnologia dos poliuretanos*. 3o ed. São Paulo: Editora Pronor, 400p, 2007.