

Capítulo 3

Métodos de diferenciação de bebidas e Incerteza de medição

Existem vários métodos que podem ser usados para diferenciar líquidos. Segundo a Medida Provisória nº 2.158-35, um condutivímetro (equipamento usado para medir a condutividade elétrica) deve ser utilizado para a diferenciação entre as espécies de líquidos que alimentam a enchedora. Será demonstrado na parte experimental desta dissertação (capítulo 4) que nem todas as bebidas podem ser diferenciadas somente pela análise de condutividade, pois alguns tipos de refrigerantes apresentam valores de condutividade na mesma faixa, ou próximos, que alguns tipos de cerveja. Isso seria particularmente problemático nas enchedoras de latas, pois na mesma máquina podem ser envasados tanto cerveja, quanto refrigerantes (refrigerantes e não alcoólicos como chás, por exemplo). Como o imposto (IPI) para cervejas é mais alto que o imposto para refrigerantes, essa superposição nas faixas de condutividade torna-se um problema na hora de calcular o imposto a ser pago pelas bebidas envasadas nas enchedoras de latas. O presente capítulo explica algumas metodologias tradicionais aplicáveis ao SMV para identificação do tipo de bebida, como a densimetria e a potenciometria (ambas cogitadas pelo CenPRA durante o estudo para a composição do SMV) e a Condutividade (atual metodologia aplicada em todos os SMVs instalados nas fábricas de Cerveja), assim como a proposta de um novo método de identificação, através de um sensor à fibra óptica de índice de refração. Além disso, descreve conceitos básicos de Incerteza de Medição, cujos cálculos serão aplicados no Capítulo 4.

3.1

Densimetria

É freqüente ocorrer que grandezas físicas antigas se desdobrem em diferentes facetas: é o caso da densidade, quase tão antiga quanto o próprio conceito de peso. Esta é a razão pela qual foram criados, ao longo do tempo, conceitos como os de densidade absoluta, gravidade específica etc. [41]

No tempo da Roma antiga, havia unidades de peso tais como o talento para medir grandes quantidades de prata e ouro, e a libra para as pequenas quantidades. Nessa época, verificava-se a qualidade do ouro através da sua densidade em relação à água. [41]

A densidade é a relação entre a massa de uma substância e o volume que ela ocupa: [41]

$$\rho = \text{massa/volume} \quad \text{g/cm}^3 \text{ ou } \text{kg/m}^3 \text{ (SI)} \quad (1)$$

Geralmente, a densidade de líquidos é determinada através de picnômetros: recipientes construídos para permitirem a determinação do peso de um volume conhecido de líquido. Recentemente, estão disponíveis medidores eletrônicos de líquidos (densímetros) onde pequenas amostras de líquido são colocadas em um oscilador mecânico e a densidade é determinada medindo-se a frequência de ressonância, que é uma função da densidade do material. A vantagem deste método é que não é necessário determinar a massa nem o volume da amostra, o que torna a medição extremamente rápida. [41]

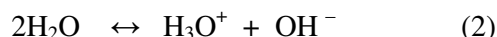
Existem algumas desvantagens na utilização do densímetro de linha:

- sensibilidade a vibrações, pois seu princípio de medição baseia-se na frequência natural do tubo interno, podendo causar bolhas que mascarariam os resultados;
- possível dificuldade na limpeza, pois uma parte da bebida tem que ser desviada da tubulação principal para dentro de uma tubulação fina no interior do densímetro, o que poderia gerar problemas com a velocidade da vazão do fluido;
- a massa específica varia com a temperatura.

3.2 Potenciometria

O termo pH (potencial hidrogeniônico ou potencial de hidrogênio iônico) é usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade de uma solução, ou seja, é o modo de expressar a concentração de íons de hidrogênio nessa solução. [18] O “p” vem do alemão *potenz* que significa poder de concentração e o “H” do íon hidrogênio [H⁺]. [47]

Quando em solução aquosa nas CNPT (Condições Normais de Temperatura e Pressão), isto é, temperatura igual a 0°C (273,15 K) e pressão igual a 101,325 Pa (1atm), um valor de pH igual a 7 indica neutralidade (em água pura) porque a água sofre dissociação espontânea originando íons H⁺ (mais precisamente descrito como H₃O⁺) e OH⁻, segundo a expressão: **[18-47]**



Representando-se a concentração em moles por litro, tem-se: **[18]**

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/l} \quad (3)$$

Define-se o pH pela expressão: **[18]**

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{ou} \quad \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \quad (4)$$

O [H₃O⁺] ou [H⁺] representa a atividade de íons H₃O⁺ ou H⁺ medidos em moles por litro, e log₁₀ representa o logaritmo na base 10. Desta forma, o pH define uma escala logarítmica de acidez. **[47]**

A atividade iônica sofre influência de diversos fatores, dentre eles a concentração, a temperatura e a presença de outros íons. **[19]**

A escala de pH é constituída de uma série de números variando de 0 a 14, os quais denotam vários graus de acidez ou alcalinidade. Valores abaixo de 7 e próximos de zero indicam aumento de acidez, enquanto valores de 7 a 14 indicam aumento da basicidade. **[18]**

A determinação do pH é feita através do método eletroquímico, utilizando-se, para isso, um pHmetro digital. **[18]**

A potenciometria é uma técnica que envolve espécies eletroativas, isto é, que sofrem reações de óxido-redução na superfície de eletrodos. Baseia-se na medida da força eletromotriz de uma célula galvânica, constituída de um eletrodo indicador (possui potencial constante e reprodutível), um eletrodo de referência (possui potencial constante e reprodutível) e um potencial de junção líquida (diferença de potencial - d.d.p.) que se desenvolve na interface de eletrólitos de diferentes composições). **[20]**

Para esse tipo de análise em bebidas, tanto nos experimentos quanto em linha, utiliza-se potenciometria direta, onde é feita a medição direta da atividade do íon. [20]

O pHmetro é um equipamento susceptível à interferência eletromagnética (conceito explicado no item 3.3), pois possui dezenas de componentes eletrônicos podendo funcionar como “antenas”, captando ruídos eletromagnéticos. [48]

Como curiosidade, sabe-se que o inventor da escala do pH, na verdade, estava tentando medir o quão ácida era a sua cerveja. Isso porque se deve utilizar fermento para produzir cerveja e o mesmo utiliza enzimas que só trabalham sob condições de pH ótimo, isto é, em pH com o valor ideal para que elas atuem. [21]

3.3 Condutividade

A condutividade eletrolítica, também chamada de condutância específica, é a capacidade de uma solução de conduzir corrente elétrica. A condutividade eletrolítica de soluções eletrolíticas difere da dos metais, enquanto a corrente elétrica é composta unicamente de elétrons livres nos metais, a condução é feita por íons nos líquidos. [22]

A condutância específica resulta da soma das contribuições de todos os íons presentes. Contudo, a fração de corrente transportada depende da concentração relativa e da facilidade com que se movimenta no meio, de onde concluímos que a condutância específica de um eletrólito varia com a concentração dos íons presentes. [22]

A condutância específica é definida como o recíproco da resistência específica de um elemento, em siemens por centímetro (S/cm), na temperatura de 25°C. A compensação da temperatura é um componente fundamental, visto que a condutividade da solução varia com a temperatura, tanto quanto varia com a concentração. Sendo assim, estabeleceu-se a temperatura de referência de 25°C (normalização ASTM - *American Society for Testing and Materials*).

A medida da condutância requer o uso da corrente alternada a fim de minimizar os efeitos da eletrólise, que ocasionam modificações na composição da solução.

A determinação da condutividade elétrica k de uma solução (geralmente chamada de condutometria) é inversamente proporcional à medida da resistência R (ou inverso da resistência), a condutância G , e a constante da célula c , que depende da geometria do arranjo experimental:

$$k = 1/R \times \ell/A = G \times c \quad (5)$$

Onde

k = condutividade (Scm^{-1})

R = resistência (Ω)

$G = 1/R$ = condutância (S)

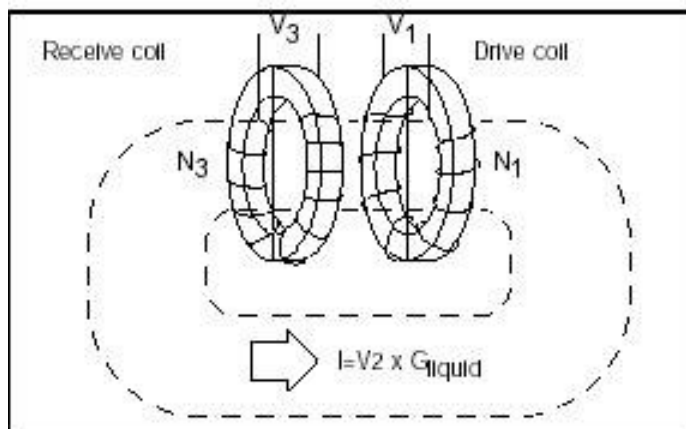
ℓ = comprimento do trajeto da medida (cm)

A = área seccional transversal (cm^2)

$c = \ell/A$ = constante da célula (cm^{-1}). [23]

Normalmente, são utilizados seus submúltiplos: $\mu\text{S} = 0,000001 \text{ S}$ e o $\text{mS} = 0,001 \text{ S}$. [22]

Ao contrário de um condutivímetro que utiliza um eletrodo de contato, o condutivímetro da marca Yokogawa, devidamente pré-qualificado pela Receita Federal para utilização no SMV, analisa a condutividade sem nenhum contato entre os eletrodos e o líquido processado, não alterando as características químicas do produto. Além disso, é muito importante em termos de segurança, pois não existe o risco do eletrodo se romper e cair na bebida a ser envasada. A medição é baseada em um acoplamento indutivo de dois anéis transformadores (toróides) pelo líquido (Figura 11). [8 e 9]



Inductive conductivity measurement principle

Figura 11 - Princípio do funcionamento do Condutímetro utilizado no SMV. [9]

O transmissor fornece uma tensão (V_1) de referência em uma alta frequência para a *drive coil*. O núcleo desta bobina é de um material de alta permeabilidade magnética, e um forte campo magnético é gerado no toróide. O líquido que passa através do furo do toróide pode ser considerado como um enrolamento secundário de uma volta. O campo magnético induzirá uma tensão (V_2) neste enrolamento secundário. A corrente induzida no enrolamento líquido é proporcional a esta tensão. A condutância do líquido é dada pela Lei de Ohm em um enrolamento de uma volta. [8]

A condutância ($G = 1/R$) é proporcional à condutividade específica e a um fator constante que é determinado pela geometria do sensor (comprimento dividido pela área de superfície do furo no toróide) e pela instalação do sensor.

O líquido flui através do segundo toróide e, conseqüentemente, volta a ser considerado como um enrolamento primário no segundo anel transformador. A corrente no líquido criará um campo magnético no segundo toróide. A tensão induzida (V_3), que é o resultado deste campo magnético, pode ser medida na saída. A tensão de saída desta bobina receptora é proporcional à condutividade específica do líquido processado. [8]

Devido a essa constituição, este tipo de condutímetro é susceptível à interferência eletromagnética, isto é, não possui imunidade na presença de uma perturbação eletromagnética, seja por um ruído eletromagnético, um sinal indesejado ou uma mudança do próprio meio de propagação. [48]

A interferência eletromagnética (*Electro Magnetic Interference – EMI*) é a ocorrência de alterações funcionais em um determinado equipamento devido a sua exposição a campos eletromagnéticos. A Figura 12 mostra exemplos de campos estacionários magnético e elétrico devido a fontes fixas. Ondas eletromagnéticas resultam da combinação de um campo magnético e um campo elétrico, ambos variantes no tempo (oscilantes) em planos perpendiculares. [48]

A interferência eletromagnética ocorre quando há energia transferida de um sistema para outro, e há um comportamento indesejável no receptor dessa energia. Em todos os casos ocorre devido à combinação entre fonte emissora, meio transmissor e receptor susceptível. Parada de funcionamento, alteração da leitura e leitura incorreta dos valores são alguns efeitos observados quando um equipamento sofre interferência eletromagnética. [48]

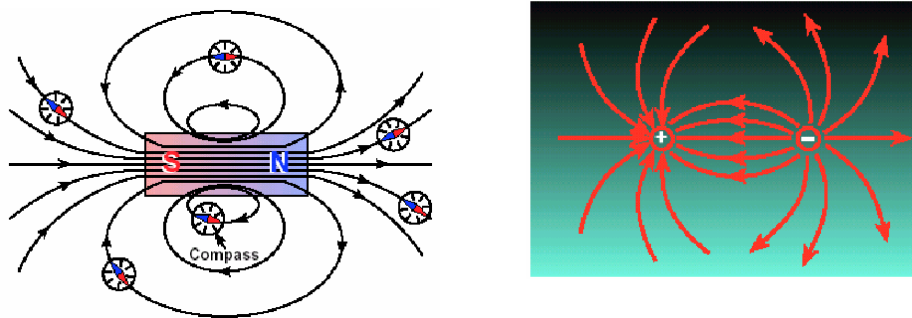


Figura 12 – Campos estacionários devidos a fontes fixas: magnético e elétrico. [48]

3.4 Índice de refração com a utilização da fibra óptica

Uma fibra óptica é composta basicamente de material dielétrico (isolante elétrico, em geral sílica ou plástico), segundo longa estrutura cilíndrica de dimensões microscópicas (uma fibra óptica padrão possui 125 μm de diâmetro) comparáveis às de um fio de cabelo humano, conforme se pode observar na Figura 13. [24 e 28-29]

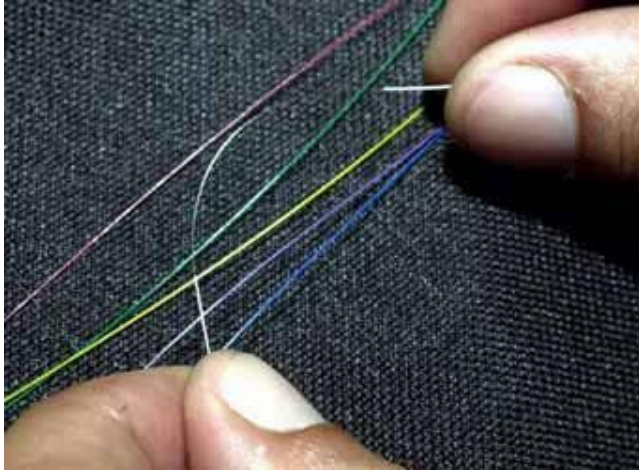


Figura 13 – A fibra óptica pode ser comparada, em suas dimensões, a um fio de cabelo. [29]

São guias de onda, e podem ser informalmente entendidas como "encanamentos de luz": a luz acoplada a uma das extremidades percorre a fibra até sair pela outra extremidade (Figura 14), podendo este percurso atingir centenas de quilômetros sem a necessidade de que o sinal seja regenerado. [24] O máximo de transmissão (mínimo de absorção) de uma fibra óptica padrão é em 1,55 μm .



Figura 14 – Fibras ópticas. A luz quando aplicada a uma das extremidades, após percorrer a fibra, sai pela outra extremidade. [29]

A fibra óptica consiste em um núcleo central, cujo índice de refração é maior que o índice de refração da camada que o reveste (casca). Revestindo a casca, há uma capa de plástico que protege a fibra contra a abrasão, tornando-a

menos quebradiça. Em alguns casos, há ainda outra capa de plástico externa que pode envolver uma ou mais fibras. A Figura 15 mostra as quatro camadas de um cabo de fibra óptica. [24]

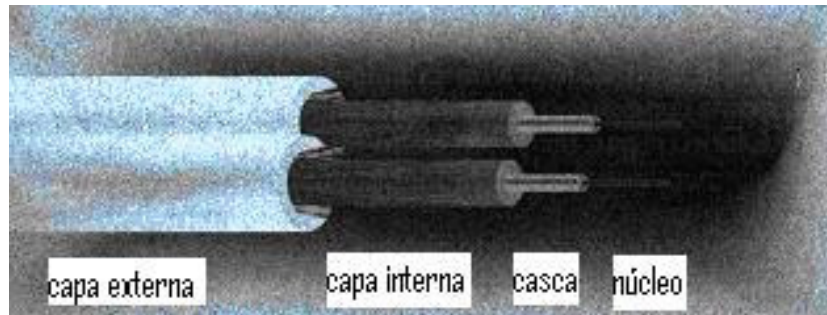


Figura 15 – Visualização das várias camadas do cabo de fibra óptica, da esquerda para a direita: capa protetora externa (plástico), capa protetora interna (plástico), casca (camada em torno do núcleo que impede a saída da luz do núcleo) e o núcleo. [29]

Há uma fonte de luz na entrada do núcleo da fibra que emite um cone de luz para dentro dela. A luz se propaga no interior da fibra óptica. Para que a reflexão interna total da luz ocorra, duas (2) condições devem ser satisfeitas: luz propagando em um meio de índice de refração maior incide num meio de índice de refração menor, e o ângulo de incidência (em relação à normal da interface) é maior que o ângulo crítico (Figura 16). O ângulo crítico é o ângulo para o qual a luz é refratada em 90° ($\theta_2 = 90^\circ$ na Figura 16b).

Na fibra óptica, o feixe de luz se propaga em um meio cujo índice de refração é n_1 (núcleo) e atinge a superfície de um outro meio com índice de refração n_2 (casca), onde $n_1 > n_2$. Desde que o ângulo de incidência (em relação à normal da interface núcleo/casca) seja maior ou igual ao ângulo crítico, ocorrerá o que é denominado de reflexão interna total, do que resulta o retorno do feixe de luz ao núcleo. [25] Assim, o feixe de luz acoplado na fibra percorre um caminho de ziguezague entre as paredes do núcleo, refletindo na interface núcleo/casca. [24]

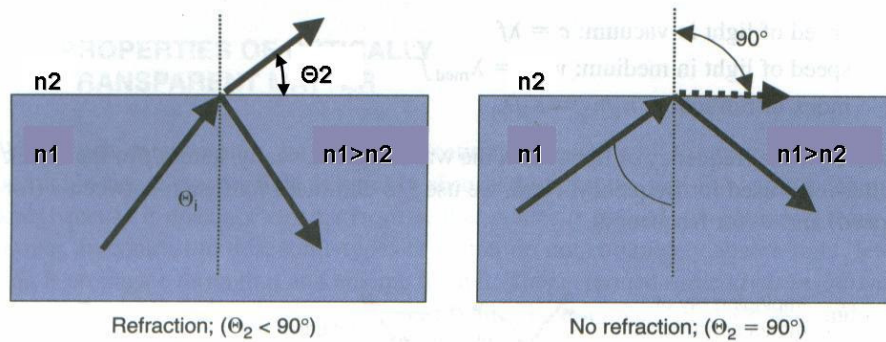


Figura 16 – A reflexão interna total na fibra óptica entre o núcleo (n_1) e a casca (n_2) ocorre para ângulos de incidência maiores que o ângulo crítico. (a) Para ângulos de incidência menores que o ângulo crítico, a refração ainda ocorre. (b) Feixe incidindo no ângulo crítico, ângulo no qual o ângulo de refração é igual a 90° . [50]

A relação entre estes ângulos e os índices de refração dos dois meios é dada pela Lei de Snell apresentada a seguir: [26]

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\text{sen } \theta_2}{\text{sen } \theta_1} \quad (6)$$

Existem dois tipos de fibras ópticas: multimodo e monomodo. As do tipo multimodo são fibras onde a luz é guiada em muitos ângulos. A atenuação é bastante alta quando comparada com as fibras monomodo, o que restringe as aplicações com fibras multimodo em aplicações de longa distância e de alta capacidade de transmissão. As do tipo monomodo eliminam completamente o alargamento do pulso devido aos diferentes ângulos da luz que está sendo guiada. Possui apenas um modo de propagação da luz ao longo do eixo da fibra. Isso é obtido usando-se pequenas diferenças entre os índices de refração do núcleo e da casca, bem como núcleos de diâmetro menor que os das fibras multimodo. Esse tipo de fibra óptica pode conduzir dados com uma taxa de bits muito mais elevada e por distâncias muito maiores que as fibras multimodo. [25]

Foi desenvolvido pela Gavea Sensors - Sistemas de Medição LTDA, empresa encubada do Instituto Gênesis (incubadora tecnológica da PUC-Rio), em parceria com o Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, o Detector

Óptico de Fluidos (DOF), um sensor a fibra óptica. O DOF realiza a aquisição dos dados de um refratômetro, que mede o índice de refração do fluido, e de um PT-100 (termômetro de resistência que se baseia na variação do valor da resistência elétrica de um condutor metálico em função da temperatura), que capta a temperatura do fluido, juntamente com uma estrutura para posicionamento dos elementos sensoriais.

O DOF acopla ao arquivo de dados valores do canal 1, do canal 2 e a razão entre os dois canais, visualizados em gráficos individuais. [27]

O DOF utiliza a reflexão de Fresnell – reflexão da luz que ocorre entre quaisquer dois meios dielétricos (ex.: vidro/ar ou vidro/água) – na extremidade da fibra óptica do sensor. Conhecendo-se o meio do qual a luz se origina, pode-se, pela intensidade da luz refletida, conhecer o índice de refração do segundo meio e, desta forma, identificá-lo (desde que uma calibração prévia tenha sido realizada). [26]

Para uma fibra do tipo monomodo, pode-se considerar a luz refletida como resultado de uma incidência normal à interface fibra-fluido. Neste caso, o coeficiente de reflexão, R , que indica a razão entre a intensidade luminosa refletida e a intensidade luminosa incidente, será dado por:

$$R = \frac{(n_i - n_f)^2}{(n_i + n_f)^2} \quad (7)$$

Onde n_i e n_f são os índices de refração do fluído e da fibra, respectivamente. [26]

O princípio do refratômetro óptico consiste em detectar a luz refletida pela interface de uma fibra óptica com um meio no qual ela esteja interagindo. Diferentes fluidos apresentam diferentes coeficientes de reflexão. [26]

O sistema óptico básico adotado (Figura 17) consiste em detectar a luz refletida pela interface de uma fibra óptica com um meio no qual ela esteja interagindo e compará-la com uma parcela da luz diretamente do emissor, que serve como referência da potência total emitida.[49]

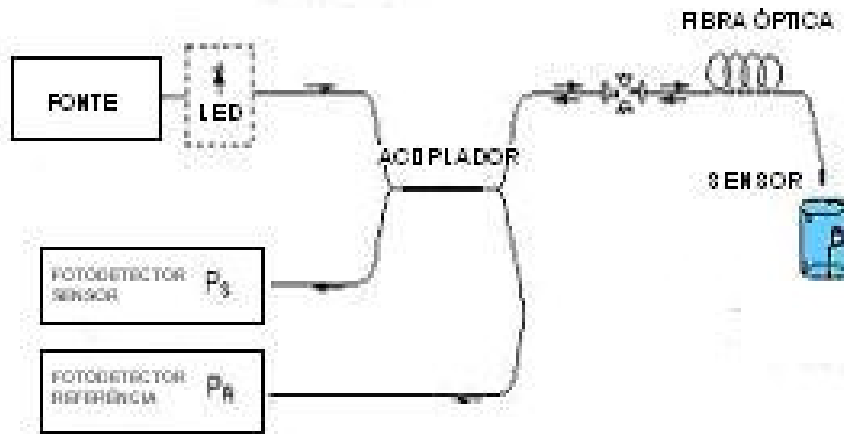


Figura 17 – Sistema óptico básico. [49]

Neste circuito (Figura 17), a luz de intensidade P_0 emitida pelo LED, é dirigida a um acoplador a fibra de duas entradas e duas saídas, dispositivo que permite combinar (misturador) ou separar (derivador ou *splitter*) sinais. Por uma dessas saídas, uma parte da luz (50%), de potência P_R , chega a um fotodetector, dispositivo utilizado para converter um sinal óptico em correspondente sinal elétrico, chamado de referência do circuito óptico. O restante da luz (50%) chega à extremidade da fibra (sensor) que se encontra imersa no meio sob medida. A luz refletida na interface fibra-meio, de intensidade P_S , retorna pela fibra, passa novamente pelo mesmo acoplador (desta vez em sentido contrário), sendo então detectada pelo outro fotodetector. As relações entre essas grandezas são definidas pelas seguintes expressões: [49]

$$P_S = C_1 \cdot R \cdot P_0 \quad (8)$$

$$P_R = C_2 \cdot P_0 \quad (9)$$

Onde C_1 e C_2 são constantes que incluem as perdas e razões de acoplamento existentes no acoplador óptico, e R é o coeficiente de reflexão fibra-meio.

Vantagens quanto à utilização do sensor à fibra óptica:

- alta sensibilidade;
- tamanho reduzido;
- alta flexibilidade e resistência;
- baixo peso;
- vida útil longa;
- longa distância de transmissão - até centenas de quilômetros;
- baixa reatividade química do material;
- índice de refração altera pouco com a temperatura do líquido;
- não há risco de alteração de características químicas como sensores que possuem eletrodos;
- o isolamento elétrico as torna ideal para operar em ambientes com alta voltagem;
- imunidade eletromagnética. [27]

3.5 Incerteza de Medição

De acordo com o VIM (Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia) [30], as definições para erro e incerteza de medição são:

(VIM 3.10) Erro de Medição, m

Resultado de uma medição menos o valor verdadeiro do mensurando.

(VIM 3.9) Incerteza de Medição, f

Parâmetro, associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser fundamentadamente atribuídos a um mensurando.

De acordo com as recomendações do Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (ISO-GUM), cuja versão brasileira foi publicada por ABNT, INMETRO e SBM [51], serão descritos alguns conceitos básicos da expressão de incerteza de medição.

A incerteza de medição é avaliada de acordo com os métodos de avaliação do Tipo A ou do Tipo B.

A avaliação do Tipo A pode ser aplicada nos casos em que tenham sido realizadas várias observações independentes para uma das grandezas de entrada sob as mesmas condições de medição. Caso haja suficiente resolução no processo de medição, haverá uma dispersão observável nos valores obtidos.

Seja a grandeza medida repetidamente a grandeza Q . Fazendo-se n observações estatisticamente independentes, obtêm-se n valores individuais q_j ($j=1,2,.., n$, onde $n > 1$). A estimativa da grandeza Q é \bar{q} , a média aritmética dos valores individuais observados:

$$\bar{q} = \left(\frac{1}{n} \right) \sum_{j=1}^n q_j \quad (10)$$

A incerteza de medição associada com a estimativa \bar{q} normalmente é avaliada como descrito a seguir. Uma estimativa da variância da distribuição de probabilidade fundamental é **variância experimental** $s^2(q)$ dos **valores de q_j** :

$$s^2(q) = \left(\frac{1}{n-1} \right) \sum_{j=1}^n \left(q_j - \bar{q} \right)^2 \quad (11)$$

O valor (positivo) da raiz quadrada de $s^2(q)$ é chamado de **desvio padrão experimental**. A melhor estimativa da variância da média aritmética \bar{q} é a **variância experimental da média**, dado por:

$$s^2\left(\bar{q}\right) = \left(\frac{s^2(q)}{n} \right) \quad (12)$$

A incerteza padrão $u\left(\bar{q}\right)$ associada à estimativa de entrada q é o **desvio padrão experimental da média**, denominada de incerteza padrão do Tipo A:

$$u\left(\bar{q}\right) = s\left(\bar{q}\right) \quad (13)$$

A incerteza padrão do Tipo B é a avaliação da incerteza associada à estimativa da grandeza Q quando esta avaliação da incerteza é realizada por outros meios que não a análise estatística de uma série de observações. Tais valores podem ser obtidos a partir de:

- dados de medições anteriores,
- experiência ou conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e instrumentos relevantes,
- especificações do fabricante,
- dados provenientes de calibração e de outros certificados,
- incertezas atribuídas a dados de referência provenientes de manuais ou publicações.