



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
TECNOLOGIA PARA RECURSOS AMAZÔNICOS



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DETERMINAÇÃO DO TEOR ALCOÓLICO DE CACHAÇAS POR
IMAGENS DIGITAIS

KEYLA FREITAS SERRÃO

Itacoatiara – AM – Brasil

2014

KEYLA FREITAS SERRÃO

DETERMINAÇÃO DO TEOR ACÓOLICO DE CACHAÇAS POR IMAGENS
DIGITAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Tecnologia de Recursos Amazônicos.

Prof. Dr. Valdomiro Lacerda Martins
Prof^a. Dr^a. Margarida Carmo de Souza

Itacoatiara – AM – Brasil

2014

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S487d Serrao, Keyla Freitas
Determinação do Teor Alcoólico de Cachaças por Imagens
Digitais. / Keyla Freitas Serrao. 2014
45 f.: il. color; 29 cm.

Orientador: Valdomiro Lacerda Martins
Coorientadora: Margarida Carmo de Souza
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia para Recursos
Amazônicos) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Imagem Digital. 2. Sistema de cor RGB. 3. Teor Alcoólico. 4.
Scanner. 5. Cachaça. I. Martins, Valdomiro Lacerda II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

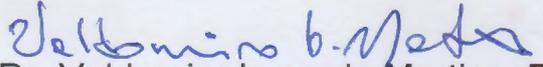
KEYLA FREITAS SERRÃO

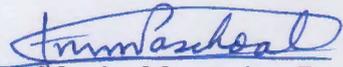
Determinação do teor alcoólico de cachaça por imagens digitais

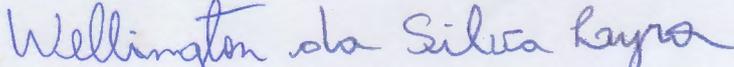
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos da Universidade Federal do Amazonas, como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia para Recursos Amazônicos, área de concentração Desenvolvimento Científico e Tecnológico em Recursos Amazônicos.

Aprovado em 31 de julho de 2014.

BANCA EXAMINADORA


Dr. Valdomiro Lacerda Martins, Presidente
Universidade Federal do Amazonas


Dra. Fabiana Maria Monteiro Paschoal, Membro
Universidade Federal do Amazonas


Dr. Wellington da Silva Lyra, Membro
Universidade Federal da Paraíba

DEDICO a Deus, meu orientador maior.

A meu anjo Sebastiana Freitas.

Aos meus pais Beto e Marlene.

Aos meus filhos Ian e Ana.

AGRADECIMENTOS

- Ao Senhor **Deus** por conceder realizar meus objetivos.
- A **Universidade Federal do Amazonas**, pela a oportunidade de realizar mais uma conquista.
- Aos meus pais, filhos e familiares, por estarem sempre me incentivando em todos meus projetos de vida.
- Ao professor **Dr. Valdomiro Lacerda Martins**, pelo acolhimento, paciência e orientação no desenvolvimento deste trabalho.
- A professora **Dra. Margarida Carmo**, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos demais professores pela valiosa contribuição no meu processo de formação acadêmica;
- Aos colegas **Aglison Gondim, Alexandre Silva, Fênix Rafaiela** pela ajuda nos experimentos no trabalho escrito e **Josenita Alves** pela colaboração na análise dos dados.
- Aos membros da GAIAQ pela amizade e convivência agradável.
- À Fundação de Amparo a Pesquisas do Estado do Amazonas - FAPEAM, pela bolsa concedida para realização deste projeto.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota."

Theodore Roosevelt

RESUMO

Título: “**DETERMINAÇÃO DO TEOR ALCOÓLICO DE CACHAÇAS POR IMAGENS DIGITAIS**”

Neste trabalho é proposto o uso de imagens digitais obtidas por *scanner* para determinação do teor alcoólico em cachaça. A obtenção da imagem de um objeto por *scanner* geralmente usa uma barra de radiação, que ao atingir a imagem, reflete a radiação para o sensor permitindo a reconstrução e armazenamento da imagem digital. Cada imagem, gerada de acordo com o sistema vermelho-verde-azul (RGB), fornece uma matriz de valores das componentes RGB. A norma dos vetores RGB foi adotada como resposta analítica para a construção das curvas de titulação baseadas nas imagens digitais. Para avaliar os resultados obtidos com o alcoômetro com aqueles obtidos por imagens digitais, um teste t emparelhado foi aplicado ao conjunto de dados para um nível de confiança de 95%. Verificou-se que não existe diferença significativa entre as duas metodologias para o nível de confiança considerado ($p < 0,05$). Os desvios padrão relativos dos resultados obtido pela metodologia proposta foram inferiores a 3,0%.

Palavras-chave: Imagens digitais, sistema de cor RGB, titulação, teor alcoólico, cachaça, scanner.

ABSTRACT

Title: "**DETERMINATION OF ETHANOL VALUE IN CACHAÇA BY DIGITAL IMAGES OBTAINED BY SCANNERS**"

This work proposes the use of digital images obtained by scanner to determine the alcohol content in cachaça. Obtaining the image of an object by scanner generally uses a bar of radiation reaching the image that reflects radiation to the sensor allowing the reconstruction and storage of digital images. Each image generated in accordance with the red-green-blue system (RGB) provides an array of values of RGB components. The standard of RGB vectors was adopted as analytical response to the construction of titration curves based on digital images. To evaluate the results with those obtained by Gay-Lussac Alcoholmeter with digital images, a paired t test was applied to the dataset to a confidence level of 95%. It was found that there was no significant difference between the two methodologies for the confidence level seen ($p < 0.05$). The relative standard deviations of the results obtained by the proposed method were less than 3.0%.

Keywords: Digital imaging, Color system RGB, Titration, Alcoholic content, Scanner.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Espaço tridimensional formado pelos eixos R, G e B	25
Figura 2. Subespaço vetorial de cores RGB (Red, Green, Blue) correspondendo as componentes R, G e B.....	26
Figura 3. Sistema de captura de imagens digitais. (1) scanner, (2) computador e (3) microplaca de 96 poços	31
Figura 4. Esquema da adaptação do scanner	31
Figura 5. Esquema de montagem do equipamento para destilação da cachaça	33
Figura 6. Software ImageJ utilizado para obter as componentes RGB	34
Figura 7. Curva de titulação por DIB para a amostra A	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites estabelecidos pelo MAPA para os componentes da cachaça	19
Tabela 2. Limites estabelecidos pelo MAPA para os contaminantes da cachaça	19
Tabela 3. Resultado das análises para as oito amostras de cachaça nomeadas de A a G.....	39

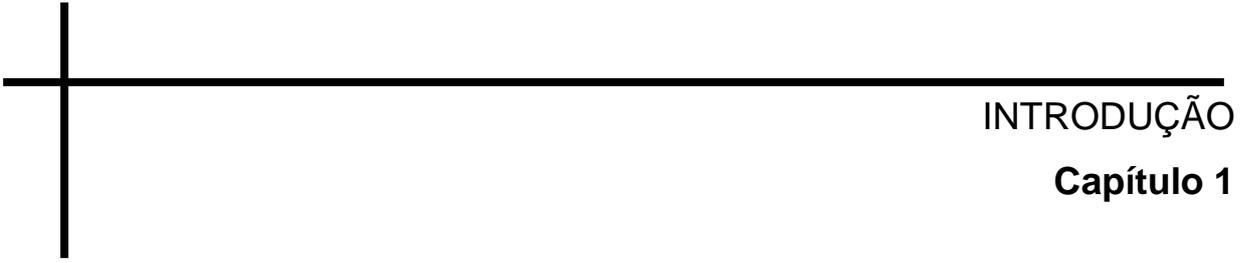
LISTA DE ABREVIATURAS

CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
CMOS	Semicondutor Metal-oxido Complementar
DIB	Baseado em Imagens Digitais
IBRAC	Instituto Brasileiro de Cachaça
INMETRO	Instituto Nacional de Meteorologia, Qualidade e Tecnologia
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIXEL	Elemento de imagem
RGB	Vermelho-Verde-Azul
USB	Barramento Serial Universal

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 1	14
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Caracterização geral do problema	15
1.2 Objetivo	16
1.2.1 Objetivo geral	16
1.2.2 Objetivo específico	16
REVISÃO DE LITERATURA	17
CAPÍTULO 2	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 A Cachaça	18
2.2 Métodos para determinar o teor de etanol da cachaça	20
2.3 Imagens Digitais	21
2.3.1 Uso de scanner para obtenção de Imagens Digitais	23
2.3.2. Sistemas de cores e o modelo RGB	24
2.4 Métodos analíticos utilizando imagens digitais	27
MATERIAIS E MÉTODOS	29
CAPÍTULO 3	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Obtenção das amostras de cachaças	30
3.2 Soluções, reagentes	30
3.3. Equipamentos	30
3.4 Procedimento para titulação clássica e por DIB	31
3.4.1 Estudo das condições analíticas	32
3.4.2 Titulação da prova em branco	32
3.4.3 Titulação da amostra	33
RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
CAPÍTULO 4	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Procedimento para estimar o parâmetro analítico	37
4.2 Determinação do teor de etanol por titulação clássica e DIB	38

CONCLUSÃO	40
CAPÍTULO 5	40
5 CONCLUSÃO	41
5.1 Encaminhamentos futuros	41
REFERÊNCIAS	42



INTRODUÇÃO

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização geral do problema

A cachaça é considerada uma das bebidas mais populares do Brasil (AQUARONE et al., 2001). E depois da cerveja, é a segunda bebida alcoólica mais consumida no país e a terceira mais consumida no mundo (SOUSA et al., 2011; FERNANDES, 2013). A produção anual estimada em 1,4 bilhões de litros movimenta um capital de aproximadamente R\$ 1 bilhão e é responsável por mais de 400 mil empregos direto e indiretamente (SOUSA et al., 2011).

Por tratar-se de um produto consumido por todas as classes sociais, o mercado nacional e internacional demanda um produto com melhorias na qualidade, e assim o estabelecimento de um controle químico e sensorial superior ao existente (PINHEIRO, 2010; SOUSA et al., 2011). Para obtenção de cachaça com qualidade, faz-se necessário à realização de análises dos parâmetros físico-químicos, os quais estão regulamentados pela legislação nacional, que estabelece os padrões de identidade e qualidade da bebida.

Análises químicas são realizadas cotidianamente para determinação de uma grande variedade de substâncias (GOMES et al., 2008). Assim, várias técnicas instrumentais têm sido amplamente utilizadas para implementação de análise química quantitativa através da técnica de titulação. A determinação do teor alcoólico em cachaças por titulometria clássica envolve uma reação de oxirredução formando compostos coloridos. A medida da intensidade da cor também pode ser utilizada para determiná-los nessas amostras, que para se chegar ao ponto final, estas titulações empregam alíquotas que são armazenadas utilizando o sinal medido após a adição de cada incremento de titulante (GAIÃO et al., 2006). Dessa forma, a medida da intensidade da coloração possibilita a análise quantitativa em uma determinada amostra (GOMES et al., 2008).

O método de referência utilizado será a utilização do alcoômetro Gay Lussac. Os resultados obtidos serão comparados com as informações provenientes dos rótulos das amostras e posteriormente com os resultados do DIB. Apesar da densimetria ser recomendada como um método padrão para o controle de produtos de bebidas de qualidade, é um procedimento de destilação tedioso e lento

(LABANCA et al., 2006; HORWITZ apud PINYOU et al., 2011). Por outro lado, ela pode ser automatizada pelo uso de analisadores por injeção em fluxo (FI) (GONZALEZ apud PINYOU et al., 2011).

Nesse contexto, é proposto neste trabalho o uso de imagens digitais obtidas por *scanner* para determinar o teor alcoólico de cachaças comercializadas no município de Itacoatiara.

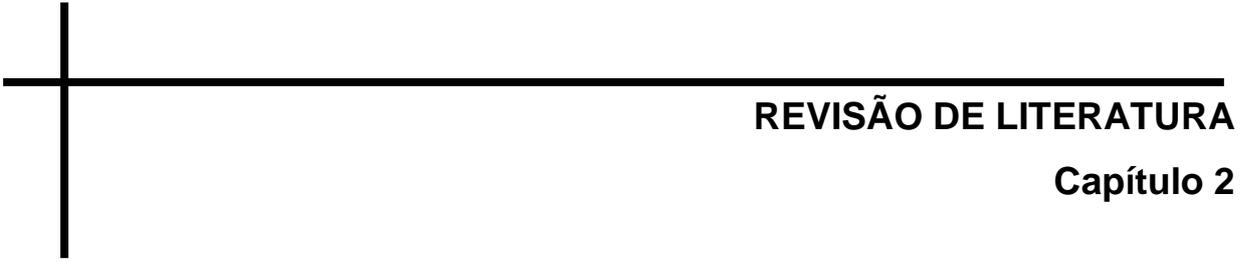
1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo geral

Determinar etanol em cachaça utilizando imagem digital capturada com o uso de um scanner.

1.2.2 Objetivo específico

- Determinar teor alcóolico em cachaças comercializadas no município de Itacoatiara;
- Usar o scanner como sistema de detecção;
- Relacionar as imagens digitais com a concentração do analito;
- Construir curvas de titulação a partir dos dados das componentes vermelha-verde-azul (RGB) das imagens digitais;
- Validar e comparar os resultados obtidos pelo alcoômetro Gay-Lussac com os obtido por Imagens Digitais (DIB) por meio de ferramentas estatísticas;



REVISÃO DE LITERATURA
Capítulo 2

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A Cachaça

O Brasil vem se destacando na produção de cachaça sendo a segunda bebida alcoólica mais consumida no Brasil (PINHEIRO, 2010; FRANÇA et al., 2011). Este líquido foi elevada ao posto de bebida nobre (AQUARONE et al., 2001), símbolo nacional, e terceiro destilado mais consumido no mundo, atrás apenas da vodca e do soju (FRANÇA et al., 2011).

De acordo com o Decreto nº. 4851 de 2003 e com a Instrução Normativa nº. 13 de 20 de junho de 2005 que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas.

***Cachaça** é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38 a 48% v/v à 20°C, obtida do mosto fermentado de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares (BRASIL, 2005; INMETRO, 2009).*

Por meio da Legislação Nacional (INMETRO, 2009) os padrões são regulamentados através da Instrução Normativa nº 13, de 30 de junho de 2005, sob a fiscalização do Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento (MAPA) (SILVA et al., 2009). Os padrões estabelecidos têm a finalidade de moderar a influência de cada componente na proteção à saúde pública e nas características sensoriais da bebida (MIRANDA et al., 2007; FRANÇA et al., 2011; FERNANDES, 2013) não significando, portanto, que a aguardente que ali se enquadre possa ser considerada produto de qualidade sensorial superior (MIRANDA et al., 2007).

A Instrução Normativa passou a exigir que a cachaça atendessem requisitos com limites máximos e mínimos de componentes orgânicos e inorgânicos em sua composição de modo a conferir à bebida características peculiares de aroma e sabor (NASCIMENTO et al., 2009; SILVA et al., 2009; FRANÇA et al., 2011; FERNANDES, 2013). Os limites dos componentes orgânicos e inorgânicos são apresentados nas **TABELAS 1 e 2.**

Tabela 1 – Limites estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA para os componentes da cachaça.

Componentes	Limites mg 100 mL ⁻¹ álcool anidro	
	Mínimo	Máximo
Acidez volátil, em ácido acético	–	150
Ésteres, em acetato de etila	–	200
Aldeídos, em aldeído acético	–	30
Furfural + hidroximetilfurfural	–	5
Álcoois superiores*	–	360
Congêneres**	200	650

* Álcoois superiores = (isobutílico + isoamílicos + n-propílico)

** Congêneres = (acidez volátil + ésteres + aldeídos + furfural/hidroximetilfurfural + álcoois superiores)

Fonte: Brasil, 2005.

Tabela 2 – Limites estabelecidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA para os contaminantes da cachaça.

Contaminantes	Limite Máximo
Orgânicos	
Carbamato de etila ($\mu\text{g L}^{-1}$)	150
Álcool sec-butílico (2-butanol) (mg 100 mL ⁻¹ álcool anidro)	10
Álcool metílico (mg 100 mL ⁻¹ álcool anidro)	20
Álcool n-butílico (1-butanol) (mg 100 mL ⁻¹ álcool anidro)	3
Inorgânicos	
Cobre (mg L ⁻¹)	5
Chumbo ($\mu\text{g L}^{-1}$)	200
Arsênio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	100

Fonte: Brasil, 2005.

A qualidade da matéria-prima é de grande importância na produção do álcool, estando diretamente relacionada com a época de colheita da cana-de-açúcar. A colheita influencia nas características físico-químicas e microbiológicas e pode, mais

tarde, acarretar em alterações nas fases da fermentação, destilação e finalmente nas características químicas do álcool produzido (FIGUEIREDO et al., 2008). Além disso, as variações na composição química podem influenciar nas características físico-químicas e sensoriais da cachaça.

Segundo Siebald e colaboradores (2009), a composição química completa não é conhecida. Deve se considerar também que sua constituição varia de acordo com a região e o procedimento empregado na elaboração da bebida.

Portanto, os aspectos gerais de qualidade da cachaça exigem a realização de análises físico-químicas que monitorem a composição inorgânica (metais e outros), como cobre, e orgânica (componentes secundários) como açúcares superiores, teor de furfural e álcoois superiores (CARVALHO et al., 2011; SILVA et al., 2012).

2.2 Métodos para determinar o teor de etanol da cachaça

Vários métodos têm sido utilizados para a quantificação de etanol, tal como densimetria, cromatografia em fase gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência, espectroscopia de infravermelho, espectrofotometria e biossensor enzimático (PINYOU et al., 2011).

Na determinação do teor de etanol as metodologias são diversificadas, sendo todas com o propósito de garantir a qualidade desse produto. Foi criado eletrodos de níquel e algumas ligas metálicas (Sn, Ru), assim como materiais nonoestruturados para a determinação de etanol em amostras de bebidas e medicamentos, utilizando técnicas como voltametria cíclica, a cronoamperometria, a espectroscopia de impedância eletroquímica, a microscopia de força atômica e a microscopia de transmissão (Silva, 2007).

Nove cachaças produzidas em laboratório e duas de marcas comerciais foram submetidas à identificação e quantificação dos compostos voláteis por cromatografia gasosa, foi verificado a concentração máxima de etanol produzida pela cepa 2 de 5,4 °GL. (SILVA et al., 2009).

Uma nova metodologia para a determinação de etanol foi a detecção fotométrica empregando um fotômetro de LED com máximo de emissão em 590 nm. O módulo de análise constituído pelo injetor e um conjunto de válvulas selenóides foi projetado para implementar o processo de reamostragem, adição intermitente de

reagentes e transporte da zona da amostra com fluxo de ar (SANTOS JUNIOR, 2012).

A análise instrumental da cachaça é realizada mais usualmente empregando-se técnicas cromatográficas. Essas análises objetivam relacionar a qualidade do produto com a presença ou ausência de certas substâncias, verifica-se se a bebida atende aos padrões internacionais e moderam a influência de cada um desses componentes na proteção à saúde pública (FERNANDES, 2013).

Cromatografia em fase gasosa é recomendada como método padrão para a determinação de etanol em bebidas e combustível gasóleo (Horwitz apud Pnyou et al., 2011). Miranda e colaboradores (2007) analisaram aguardentes de cana e cachaça mediante métodos físico-químicos e cromatográficos quanto aos seus padrões de qualidade. As 11 marcas verificadas como conformes à legislação atual estavam em não conformidade com a legislação anterior apenas quanto à concentração de álcoois superiores.

As titulações estão entre os procedimentos analíticos mais exatos. Em uma titulação, o analito reage com uma substância padronizada (titulante) em uma reação de estequiometria conhecida. Geralmente, a quantidade de titulante é variada até que a equivalência química seja alcançada, como indicado pela mudança de cor de um indicador químico. A quantidade de analito presente na amostra está relacionada com a substância padronizado (titulante) necessária para atingir a equivalência química. A mesma quantidade pode ser obtida por meio de uma curva de titulação (SKOOG, 2006).

As curvas de titulação visam à determinação do volume do ponto final e são construídas a partir das respostas de uma propriedade (absorção molecular, pH e condutividade) que depende da técnica instrumental escolhida (espectrofotometria, potenciometria e condutimetria) (GAIÃO, 2006).

2.3 Imagens Digitais

O uso de imagens digitais representa uma oportunidade corrente para o desenvolvimento de métodos para determinações quantitativas rápidas e diretas em análise química (LOPEZ-MOLINERO, 2010). Para Gonzalez & Woods (2002), uma imagem pode ser entendida como uma representação visual de um objeto, ou seja,

uma estruturação em um plano, que permite a percepção de intensidades e profundidades dos sinais luminosos refletidos ou emitidos por um objeto do mundo real.

Uma imagem no cérebro humano pode ser interpretada como um resultado de um estímulo luminoso. Quando uma fotografia ou uma cena real é observada, o olho humano associa os comprimentos de onda refletidos com os padrões de cores armazenados e o cérebro humano interpreta estas imagens (HENNO, 2010).

O digitalizador de uma imagem no computador trabalha de modo similar: a cena real é capturada por um dispositivo eletrônico, tal como uma máquina fotográfica ou um *scanner* e o sinal é convertido em uma forma numérica (FILHO & NETO, 1999).

Na forma digital, as imagens podem ser quantificadas, manipuladas e transformadas matematicamente, pois um computador não é capaz de processar imagens contínuas, visto que trabalha com números discretos e se faz necessário que as imagens sejam, primeiramente, convertidas na forma de matriz como arranjos bidimensionais de pontos (FILHO & NETO, 1999).

Para fazer a conversão de imagem real em uma forma numérica, a solução é delimitar e subdividir uma área em uma grade, contendo milhões de quadrados em um arranjo bidimensional de igual tamanho chamado *pixel*, sendo cada um deles associado a um valor numérico da intensidade da cor naquele ponto (SANGWINE & HORNE, 1998).

Os valores numéricos desses *pixels* representam uma discretização da intensidade luminosa captada por uma determinada área, variando em valores ou percentagem, dependendo do espaço de cor utilizado (GONZALEZ & WOODS, 2002).

Uma imagem digital pode ser representada na forma de uma matriz com M linhas (altura da imagem) e N colunas (largura da imagem), conforme **Equação 1**.

$$f(x,y) = \begin{bmatrix} f(0,0) & \cdots & f(0,N-1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ f(M-1,0) & \cdots & f(M-1,M-1) \end{bmatrix} \quad (1)$$

Os elementos da matriz $f(x,y)$ da **Equação 1** são definidos como números 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, por exemplo, o sistema de cores RGB (Red, Green and Blue) (ALVES, 2011).

Para que uma imagem digital represente com fidelidade sua imagem original é necessário um número adequado de *pixels*, que deve ser capaz de representar os detalhes de um gráfico em uma determinada área. A resolução de uma imagem é definida pela capacidade de representar essa imagem com exatidão. Imagens com alta resolução contêm uma grande quantidade de informações e *pixels* (GOMES et al., 2008).

2.3.1 Uso de scanner para obtenção de Imagens Digitais

O uso de imagens tem sido muito difundido pelo fato de estar associado ao desenvolvimento de diversos setores, como aplicações industriais, comunicações e pesquisas. Na Química, aplicações vêm crescendo nos últimos anos, como na determinação fotométrica de compostos em matrizes de papéis e por cromatografia em camada delgada (GODINHO et al., 2008).

Os sistemas de aquisição de Imagens Digitais variam conforme a aplicação para qual é destinado. As diferenças são encontradas quanto ao princípio de aquisição, taxa de aquisição, a resolução das imagens adquiridas, o sistema de sensoriamento e a frequência do espectro luminoso utilizado. Para obtenção de imagens digitais são necessários dois elementos: dispositivos físicos captadores de imagem e digitalizador (FILHO & NETO, 1999).

Dispositivos físicos são sensíveis a espectros de energia eletromagnética e o digitalizador converte o sinal elétrico desses dispositivos para o formato digital (CARVALHO, 2003).

Existem diversos dispositivos físicos que podem ser utilizados para obtenção de imagem, os mais conhecidos são o *scanner* e a câmera de vídeo. A câmera de vídeo é o dispositivo visual mais comum em monitoramento de processos. A *webcam* é uma câmera de vídeo de baixo custo que captura imagens digitais transferido-as para o computador de modo quase instantâneo (ALVES, 2011).

As análises físico-químicas baseadas em técnicas analíticas convencionais acompanhadas pela variação da cor podem ser realizadas por imagens digitais obtidas por *scanner* (GODINHO et al., 2008).

A digitalização de uma imagem por um *scanner* geralmente usa uma barra de radiação que atinge a imagem, transferindo radiação suficiente para o sensor. Com a reflexão da radiação, o sensor pode reconstituir e armazenar a imagem digital. O modelo RGB é um modelo somatório das cores primárias que fornece a cor exibida e sua variação pode formar outras cores do espectro eletromagnético (380 – 730 nm) (GOMES et al., 2008).

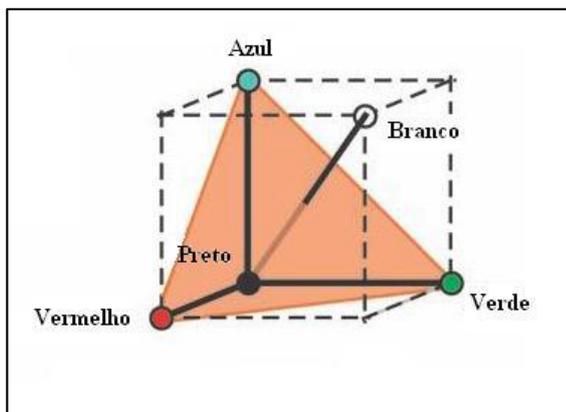
Com um instrumento de aquisição, a imagem é obtida por um processo de varredura no *scanner* cobrindo cada elemento da imagem (*pixel*). O sinal de vídeo (analógico ou digital) emitido pelo *pixel* é enviado ao computador, e no caso de sinal de vídeo analógico é convertido em digital. Este valor digital é armazenado na memória e finalmente processado (FAZANO, 2005 apud ALVES, 2011).

2.3.2. Sistemas de cores e o modelo RGB

As imagens formadas nas telas dos computadores, normalmente, utilizam o sistema RGB para a definição de cores. Nesse sistema, cada tom de cor é definido por três canais: R (vermelho), G (verde) e B (azul), que variam como índices inteiros de 0 a 255. O número total de cores possíveis é dada pelo produto da combinação das três componentes ($256 \times 256 \times 256 = 16.777.216$). Nesse formato, a cor corresponde a um ponto em um espaço tridimensional formado pelos eixos R, G e B (**Figura 1**) (GODINHO et al., 2008).

Em geral, são utilizadas três matrizes, cada uma com um sensor, para armazenar as informações de uma imagem. Os valores da cor vermelha são armazenados na matriz R, da cor verde na matriz G e da cor azul na matriz B. A intensidade de radiação de cada componente é armazenada com 8 bits, totalizando 256 níveis para a região do espectro visível, portanto, permitindo a aquisição de mais de 16 milhões de possibilidades de cores, a partir da combinação das três matrizes (R, G e B) (GOMES et al., 2008).

Figura 1 – Espaço tridimensional formado pelos eixos R, G e B.



Fonte: Tilley, 2011.

O modelo RGB pode ser interpretado como uma colorimetria por reflexão de luz, ou seja, um método no qual a luz, alcançando cada *pixel* no CCD, é refletida pelos objetos, em seguida passa por três filtros diferentes: vermelho, verde e azul, onde são lidos. Os dados são dimensionados e ajustados de forma a compensar para variações na condição de captura como: o nível de exposição (Brilho) e a cromaticidade iluminante (balanço de branco) (LOPEZ-MOLINERO, 2010).

O uso dos sensores Semicondutor Metal-óxido Complementar (CMOS) e Dispositivo de Carga Acoplada (CCD) têm sido amplamente introduzidos em química analítica por diferentes razões, como: rápida captura de imagem de fundo estável e boa linearidade. Estes sensores são capazes de converter a intensidade de luz que incide sobre ele em valores digitais que podem ser armazenadas como *bits*. A resposta analítica gera uma imagem que representa os padrões RGB de 8 *bits* (SENA, 2011).

Um CCD requer um conversor externo analógico-para-digital. Por outro lado, um CMOS tem a sua própria taxa de conversão para voltagem do sistema integrado dentro de cada *pixel* e, portanto, a saída é um sinal digital.

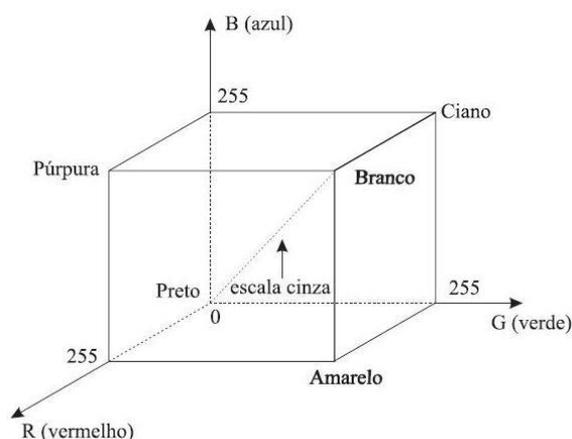
Na *webcam*, acessório comum para uso em computador/internet, a câmara CCD tem um custo menor em comparação com o circuito integrado (CMOS) que funciona de forma mais eficaz. Wongwilaia (2010) utilizou uma *webcam* para monitoramento contínuo de reações químicas que produzem mudança de cor.

Um modelo de cor é uma especificação em um sistema tridimensional de coordenadas e um subespaço deste sistema onde cada cor é representada por um único ponto (GONZALEZ & WOODS, 2002). Segundo Sangwine & Horne (1998),

muitos modelos de cores utilizados hoje foram criados para produção de hardware, tais como, monitores e impressoras, outros foram criados para aplicações onde o objetivo era a manipulação de cores.

A representação do espaço de cores no Sistema de Monitor RGB pode ser também representada como um cubo, chamado cubo RGB. Para se obter uma determinada cor é usado um intervalo pré-especificado, normalmente de 0 a 255, sendo que a cor preta é obtida pela combinação (0, 0, 0), a cor branca (255, 255, 255), o vermelho (255, 0, 0), verde (0, 255, 0) e o azul (0, 0, 255). Quando a imagem utiliza o espaço vetorial RGB, o valor de $f(x,y)$ é um vetor com 3 componentes, correspondendo ao R, G e B, assim cada *pixel* é associado a um conjunto de três valores para representar uma cor (KOYA, 2001; CASTLEMAN, 1996). O subespaço de cores de interesse pode ser representado pelo cubo ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Subespaço vetorial de cores RGB (*Red, Green, Blue*) correspondendo as componentes R, G e B.



Fonte: GODINHO et al. 2008.

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).

O Modelo RGB é um sistema aditivo baseado na teoria dos três estímulos (*Tristimulus Color Theory*) proposta por Young-Helmholtz. Segundo essa teoria, o olho humano percebe a cor através da estimulação dos três pigmentos visuais presentes nos cones da retina, que possuem picos de sensibilidade aproximadamente nos seguintes comprimentos de onda: 730 micrometros

(vermelho), 546 micrometros (verde) e 435.8 micrometros (azul) (SLOCUM, 1999 apud MAZUR, 2013).

Os demais vértices representam o complemento de cada cor primária. Cada ponto no interior do cubo corresponde a uma cor que pode ser representada pelas três componentes (R, G, B), com os valores R, G e B variando de 0 a 255. 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 a cor branca (MAZUR, 2013).

O modelo RGB possui uma desvantagem: ele não é adequado para definição de cores baseando-se no sistema de percepção visual humano. Isso significa que nada garante que cores com representação próxima no espaço RGB sejam próximas em termos de percepção visual. Fica difícil determinar, visualmente, com exatidão, se uma cor é ou não a de interesse (MAZUR, 2013).

Para contornar esse tipo de problema, houve a necessidade da criação de Sistemas de Interface de Cor (CIE Lab) que fossem mais apropriados para interface com o usuário, de forma que pudesse ser determinada uma cor de forma mais intuitiva (ALVES, 2010; HOFFMANN, 2014).

2.4 Métodos analíticos utilizando imagens digitais

Uma das formas de analisar com velocidade e sem destruir amostras é usando o método analítico através da análise de imagens por computador. Trata-se de um método analítico de inspeção rápida, econômico que satisfaz uma exigência crescente por produção de qualidade.

Yam e Papadakis (2004) apresentaram um simples método que usa câmera digital e *software* gráficos para medir e analisar a cor objetivando quantificar as relações entre as observações visuais e medições físicas de cor de uma série de vinhos com referência à mudança de profundidade.

Gaião et al. (2006) também propôs uma nova técnica instrumental de detecção de titulação com base em imagens digitais capturadas por uma *Webcam* para a determinação de HCl (ácido Clorídrico) e H₃PO₄ (ácido fosfórico) em soluções aquosas e da alcalinidade total em amostras de água mineral e água de torneira. O sinal monitorado nas titulações foi calculado utilizando-se o sistema de cor RGB

para cada imagem adquirida. Os resultados obtidos foram similares aos gerados por titulação espectrofotométrica.

Em outra aplicação, Behrens e Diepenbrock (2006) utilizaram câmera digital para capturar imagens de canola (*Brassica napus*) durante o inverno alemão, possibilitando a determinação da estrutura da copa das plantas, bem como sua distribuição sobre o solo e o número de folhas.

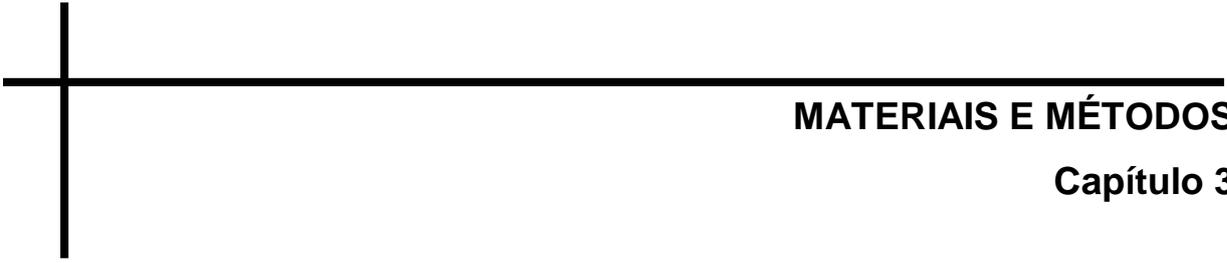
Antonelli et al. (2008) descreveram o uso de cores para classificar a qualidade de amostras de “pesto”, um típico molho italiano preparado com ervas. Os autores usaram uma máquina fotográfica para a aquisição das imagens digitais e a informação da cor foi analisada por procedimentos quimiométricos. As imagens foram decompostas em um diagrama de cores, que consistia no rearranjo das cores em seqüência para gerar um espectro contínuo. Dessa forma, as imagens puderam ser tratadas da mesma forma que em medidas espectrofotométricas por calibração multivariada.

Lyra et al. (2009) propôs um método semelhante para a medição de lítio, de cálcio e de sódio através da radiação emitida por o analito dentro de uma chama de ar-butano.

Du e Sun et al. (2009) mostraram em um trabalho de revisão, a aplicação de imagens digitais para a definição de padrões de qualidade, como tamanho, forma, cor e textura em alimentos. Entre os vários trabalhos selecionados pelos autores, os alimentos foram classificados em frutos do mar, frutas, grãos, vegetais, pizzas, bolachas e bolos. A forma e as cores (RGB e outras técnicas) dos alimentos foram avaliadas e o tratamento matemático das imagens digitais foi realizado utilizando-se ferramentas como análise multivariada e outras técnicas.

Mais recentemente, Lopez-Molinero (2010) utilizou uma câmara *webcam* aplicado às titulações com base em imagens digitais de misturas de ácido, propondo um novo método de caracterização química-ambiental da água usando uma câmera digital comercial.

A utilização de imagens digitais representa uma nova oportunidade para desenvolver metodologias para determinações analíticas quantitativas rápidas (SENA, 2011), prova disso são as recentes metodologias inéditas que têm sido descritos na literatura.



MATERIAIS E MÉTODOS

Capítulo 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção das amostras de cachaças

Sete amostras de cachaça de diferentes marcas foram adquiridas em supermercados da cidade de Itacoatiara-AM.

3.2 Soluções, reagentes

Foram preparadas e padronizadas soluções de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) (Cinética) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de acordo com o procedimento de iodometria descrito por Morita & Assumpção (2007). A solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ foi utilizada como titulante na determinação do teor de etanol nas amostras de cachaça. Foram preparadas também soluções de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (Synth) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, iodeto de potássio (KI) (Synth) 4,0 % e amido (Cinética) 1,0 %, utilizado como indicador. Essas soluções eram preparadas semanalmente a partir de reagentes PA, para garantir a qualidade e o resultado das reações.

3.3. Equipamentos

O sistema de captura de imagens digitais era constituído de um *scanner* HP Scanjet G2710; um computador com um processador AMD Athlon tm LE-1620 (2,4GHz, 1MB L2 cache) e uma microplaca de 96 poços, **Figura 3**.

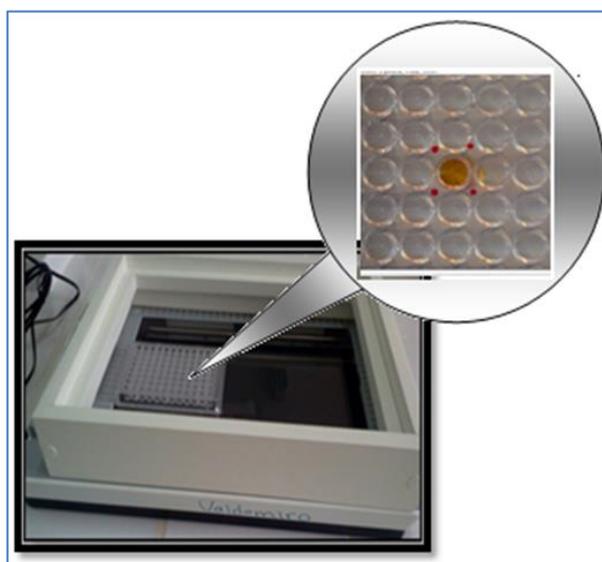
Figura 3 – Sistema de captura de imagens digitais. (1) scanner, (2) computador e (3) microplaca de 96 poços.



3.4 Procedimento para titulação clássica e por DIB

O sistema de titulação colorimétrica foi montado utilizando um *scanner* adaptado, **Figura 4**, substituindo a tampa original por uma de madeira de aproximadamente 3 x 28 x 36 cm, para evitar influência da luz externa e permitir o manuseio da microplaca para a titulação colorimétrica.

Figura 4 – Esquema da adaptação do *scanner*.



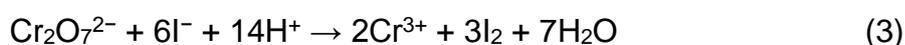
A titulação clássica foi realizada simultaneamente com a titulação colorimétrica. A determinação do teor de etanol baseada na metodologia de Cardebard (BURGOT, 2012). A titulação clássica e colorimétrica foi realizada em duas etapas: (1) titulação da prova em branco e (2) titulação da amostra. Antes das medidas da prova em branco e das amostras foram realizados alguns estudos para otimizar as condições analíticas.

3.4.1 Estudo das condições analíticas

Para otimização das condições analíticas foram realizadas sucessivas medidas em diferentes situações. Os estudos foram realizados afim de obter o menor tempo de reação e concentrações e consumo dos reagentes. Foi estudado também o melhor posicionamento da microplana sobre o vidro do *scanner*, bem como a melhor escolha dos poços. Nesses estudos observou-se que 30 minutos eram suficientes para reagir 0,2 mL da amostra com 3,0 mL de dicromato de potássio ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e 2,0 mL de ácido nítrico concentrado. Em relação a microplaca, quando esta era posicionada no centro do vidro do scanner e quando os poços centrais eram utilizados, observou-se uma menor reflexão das paredes dos poços, obtendo, assim, imagens mais nítidas das soluções contidas nesses poços.

3.4.2 Titulação da prova em branco

A prova em branco foi feita adicionando-se 3,0 mL da solução de dicromato de potássio, 10,0 mL de água, 2,0 mL de ácido nítrico concentrado e 4,0 da solução de iodeto de potássio 4,0 %. Nesta etapa o dicromato reage com iodeto produzindo iodo que é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio por retrotitulação (iodometria). As reações envolvidas são dadas abaixo.



A solução resultante foi deixada em repouso por 2 minutos e em seguida foi titulada com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, cuja reação é dada pela Equação 4. Durante a titulação, quando a solução se tornava

levemente amarelada era adicionado 1,0 mL da solução indicadora (amido 1,0 %) e continuava a titulação até que solução resultante se tornasse incolor.



3.4.3 Titulação da amostra

Cada amostra foi, inicialmente, submetida a uma destilação simples para minimizar os interferentes que pudessem reagir com o dicromato de potássio, além do etanol. A destilação foi realizada colocando-se 50 mL de cada cachaça e 100 mL de água no balão de destilação, conforme esquema representado na **Figura 5**.

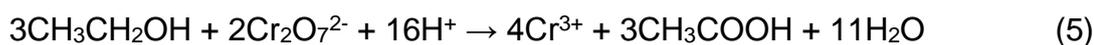
A solução diluída da cachaça foi preparada tomando-se 0,2 mL do destilado e transferindo-se para um balão volumétrico de 10,0mL aferindo-se com água destilada.

Figura 5 – Esquema de montagem do equipamento para destilação da cachaça.



A titulação da amostra diluída foi feita adicionando-se 4,0 mL da solução de dicromato de potássio, 2,0 mL de ácido nítrico 65 % e 0,2 mL da amostra diluída.

Este método baseia-se na reação de oxidação do álcool por dicromato de potássio, método modificado de Cardebard (BURGOT, 2012), cuja reação é representada abaixo.

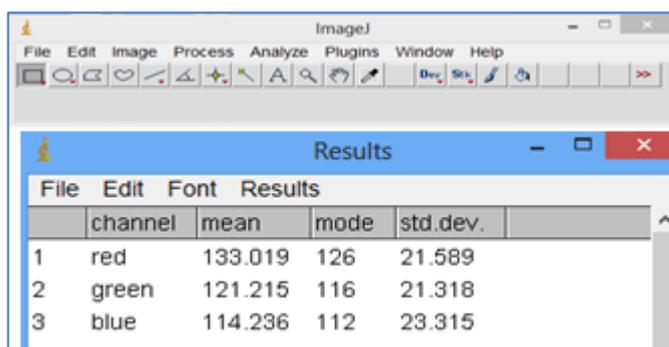


A solução resultante foi deixada em banho maria por 30 minutos a 40 °C. Quando a solução atingia temperatura ambiente, adicionava-se 10,0 mL de água e 3,0 da solução de iodeto de potássio 4,0 % (**Equação 3**). A solução resultante foi deixada em repouso por 2 minutos e em seguida foi titulada com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,05 mol L⁻¹ (**Equação 4**). Durante a titulação, quando a solução se tornava levemente amarelada era adicionado 1,0 mL da solução indicadora (amido 1,0 %) e continuava a titulação até que solução resultante se tornasse incolor.

Tanto para a prova em branco, quanto para a análise da amostra, uma imagem era capturada para cada 0,05 mL do titulante (Na₂S₂O₃) adicionado.

As imagens foram obtidas pelo software do fabricante do *scanner*, HP G2710, até atingir o ponto de equivalência. As imagens capturadas foram tratadas pelo software ImageJ (**Figura 6**) para obtenção dos valores das componentes RGB (Red, Green e Blue). A partir dos valores de RGB, uma curva de titulação foi traçada relacionando os valores da norma das componentes RGB em função do volume de titulantes adicionado para obtenção do parâmetro analítico.

Figura 6 – Software ImageJ utilizado para obter as componentes RGB.



	channel	mean	mode	std.dev.
1	red	133.019	126	21.589
2	green	121.215	116	21.318
3	blue	114.236	112	23.315

O teor de etanol (%C₄H₆O) das amostras de cachaça foi calculado considerando-se a estequiometria das reações envolvidas na titulação e o volume gasto do titulante para titular a prova em branco e a amostra, conforme Equação 6.

$$n_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_3\text{O}_7}{3 \text{ mol I}_2} \cdot \frac{3 \text{ mol C}_4\text{H}_6\text{O}}{2 \text{ mol K}_2\text{Cr}_3\text{O}_7}$$

$$m_{C_4H_6O} = n_{C_4H_6O} \cdot PM_{C_4H_6O} \quad \rightarrow \quad V_{C_4H_6O} = \frac{m_{C_4H_6O}}{d_{C_4H_6O}}$$

$$\%_{C_4H_6O} = \frac{V_{C_4H_6O}}{V_{amostra}} \cdot 100 \quad (6)$$

Onde $C_{Na_2S_2O_3}$ é a concentração padronizada de tiosulfato de sódio; $V_{Na_2S_2O_3}$ é a diferença dos volumes de tiosulfato de sódio gastos para titular a prova em branco e a amostra; $PM_{C_4H_6O}$ e $d_{C_4H_6O}$ é peso molecular e a densidade do etanol; $V_{amostra}$ é o volume da amostra diluída utilizado na titulação.



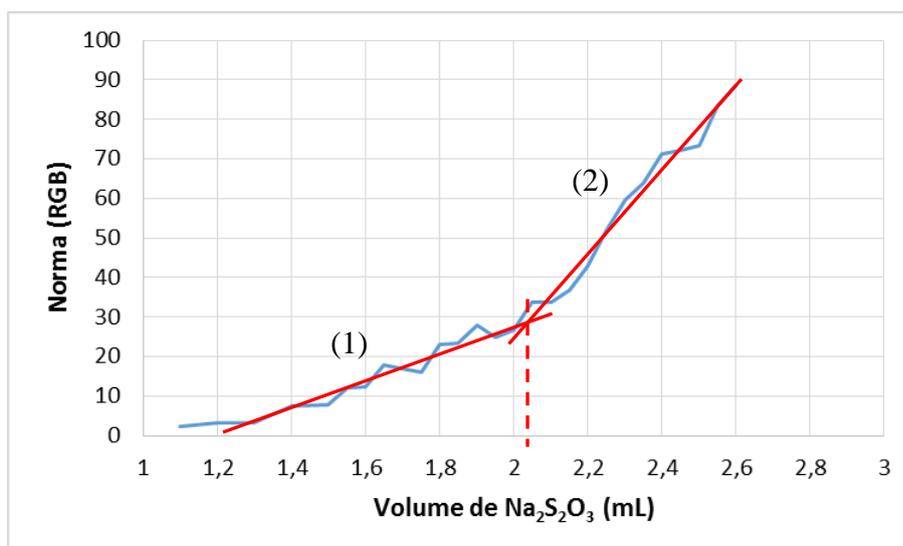
RESULTADOS E DISCUSSÃO
Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Procedimento para estimar o parâmetro analítico

Ao registrar um gráfico dos valores da norma das componentes RGB em função dos volumes adicionados do titulante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), observou-se que a curva cresce lentamente antes do ponto de equivalência a medida que se adicionava o titulante, conforme **Figura 7**.

Figura 7: Curva de titulação por DIB para a amostra A.



O parâmetro analítico foi determinado aplicando-se o método dos mínimos quadrados aos segmentos (1) e (2) da curva apresentada na Figura 7, deste modo foram obtidas duas equações:

$$y_1 = a_1x_1 + b_1 \quad (7)$$

$$y_2 = a_2x_2 + b_2 \quad (8)$$

A intercepção dos dois segmentos da curva ocorre quando $y_1=y_2=y$ e $x_1=x_2=x$. Sendo assim, as equações anteriores podem ser reescritas como:

$$y = a_1x + b_1 \quad (9)$$

$$y = a_2x + b_2 \quad (10)$$

Resolvendo o sistema de equações para x, tem-se:

$$x = \frac{b_1 - b_2}{a_2 - a_1} \quad (11)$$

O valor de x fornece o volume de titulante necessário para titular o excesso de dicromato de potássio, ou seja, o parâmetro analítico utilizado para calcular o teor de etanol nas amostras analisadas.

4.2 Determinação do teor de etanol por titulação clássica e DIB

Para obtenção de resultados reprodutíveis e confiáveis, foram realizados vários estudos a fim de obter uma boa relação entre as quantidades e concentrações dos reagentes empregados na titulação das amostras de cachaça. Esses estudos foram realizados utilizando diferentes teores de etanol em amostras sintéticas preparadas a partir do reagente PA de álcool etílico. Nesses estudos também foram testados diferentes tipos de ácidos (ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico) em diferentes concentrações.

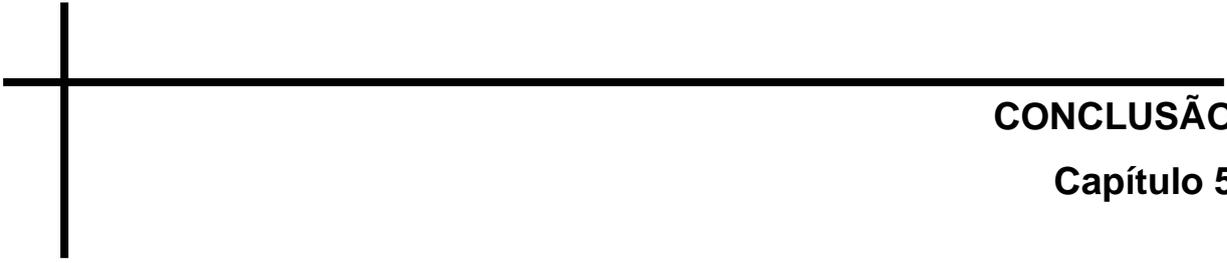
Quando os seguintes volumes e concentrações dos reagentes eram empregados: 3,0 mL de dicromato de potássio ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), 2,0 mL de ácido nítrico, 4,0 mL de iodeto de potássio (4,0 %) e uma amostra simulada de etanol 2,0 % era titulada com tiosulfato de sódio ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$), observou-se uma boa reprodutibilidade e coerência nas respostas. Nesse trabalho optou-se por utilizar o ácido nítrico por permitir uma melhor visualização das várias etapas envolvidas durante a titulação do excesso de dicromato de potássio com tiosulfato de sódio.

Otimizadas as variáveis que influenciam na determinação do teor alcoólico, sete amostras de cachaça foram analisadas em triplicatas com a utilização do alcoômetro, titulações clássicas, e DIB. Os resultados das análises são apresentados na **Tabela 3**. Os valores entre parênteses representam os desvios padrão dos teores de etanol para três determinações.

Tabela 3 – Resultados das análises para oito amostras de cachaça, nomeadas de A a G.

Amostra	Teor de Etanol (%)	
	Alcoômetro Gay-Lussac	DIB
A	39,0	39,0 (1,6)
B	40,0	39,3 (2,3)
C	39,0	38,3 (0,7)
D	40,0	39,8 (2,3)
E	40,0	39,0 (1,1)
F	39,0	38,5 (1,6)
G	39,0	38,9 (2,7)

Um teste *t* emparelhado foi aplicado ao conjunto de dados para um nível de confiança de 95%. Verificou-se que não existe diferença significativa, entre as duas metodologias para o nível de confiança considerado ($p < 0,05$), quando os resultados obtidos foram comparados com as medidas feitas com alcoômetro Gay-Lussac para as diferentes amostras de cachaça. Os desvios padrão relativos dos resultados obtidos pela metodologia proposta foram inferiores a 3,0%.



CONCLUSÃO

Capítulo 5

5 CONCLUSÃO

Visando demonstrar a viabilidade da utilização do scanner juntamente com o método DIB para a determinação do teor alcóolico de cachaça, os resultados obtidos com a metodologia DIB foram comparados com aqueles obtidos com alcoômetro Gay-Lussac, verificando-se uma boa concordância entre eles. Isto demonstra a viabilidade do uso de titulações DIB para análises de rotina na determinação do teor alcóolico com boa precisão e exatidão

Embora a utilização do alcoômetro Gay-Lussac seja a mais utilizada na indústria da produção da cachaça, a titulação por DIB requer uma quantidade da amostra na ordem de microlitros por análise, diminuindo o consumo da amostra e a quantidade de resíduos gerados. Nas medidas por alcoômetro foram utilizados 250 mL da amostra.

A metodologia proposta permitiu acompanhar as reações por conseguir identificar pequenas variações de cores durante a titulação. Além disso, a metodologia DIB utiliza instrumentação barata, quando comparado com os métodos instrumentais de análises como potenciometria, cromatografia e outros.

5.1 Encaminhamentos futuros

Para maximizar o uso do *scanner* que permite que em uma única digitalização seja realizado os vários estágios de uma titulação, pretende-se:

- Pelo uso dos 96 poços da microplaca a construção de toda curva de titulação.
- Avaliar a influência do uso de diferentes poços para construção da curva de titulação.
- Reavaliar os procedimentos utilizados para tratar as imagens obtidas por *scanner*, no que diz respeito a área selecionada para obtenção dos valores das componentes RGB.
- Reavaliar os cálculos também com base em outros sistemas de cor, como HSV.

Pretende-se também aplicar o método para determinar de contaminantes em cachaça, como metanol, aldeído e furfural.

REFERÊNCIAS

ALVES, Dorirley Rodrigo. **Avaliação dos modelos de cores RGB e HSV na segmentação de curvas de nível em cartas topográficas coloridas**. 2010. 65f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ALVES, Ediely Teixeira da Silva. **Aplicação de técnicas de análise de imagem para sistemas de engenharia química**. 2011. 90f. Dissertação de Mestrado - Curso de Pós - Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Modelagem, Simulação, Otimização e Controle de Processos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

ANTONIELLI, A. et al. **Analytica Chimica Acta**, v. 3, 515 p., 2008.

AQUARONE, Eugênio, et al. **Biotecnologia Industrial** .1. ed., São Paulo: Blucher, p.523, 2001.

BEHRENS, T; DIEPENBROCK, E. **Journal of Agronomy and Crop Science**, 192-295, 2006.

BRASIL. INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia. Portaria INMETRO / MDICE número 276 de 24/09/2009 - **Aprovar a revisão dos Requisitos de avaliação da conformidade para cachaça**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/rtac/pdf/RTAC001497.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e do Abastecimento. **Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005**. Regulamento Técnico para Fixação dos Padrões de Identidade e Qualidade para Aguardente de Cana e para Cachaça.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Decreto no 6.871, de 4 de junho de 2009**. Regulamenta a Lei nº 8918, de 14 de julho de 1994. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 5 jun. 2009. p. 20.

BURGOT, Jean-Louis. **Ionic Equilibria in Analytical Chemistry**. Springer: London, p. 394, 2012.

CARVALHO, G. B. et al. Avaliação dos parâmetros físico-químicos em diferentes marcas de cachaças comercializadas em Natal- RN. In: CONGRESSO NORTE – NORDESTE DE QUÍMICA. 4, Natal, 2011.

CARVALHO, A. A. **Estudo para implementação de algoritmos clássicos para processamento digital de imagens**. 2003. 75f. (Monografia de graduação), Universidade Federal de Lavras. Minas Gerais, 2003.

CASTLEMAN, K. R. **Digital image processing**. Prentice Hall, New Jersey, p. 667, 1996.

DU, C. J.; SUN, D. W. **Trends in Food Technology**, v. 15, p. 230, 2004.

FERNANDES, Oscar Willian Barbosa. **Avaliação da composição físico-química de cachaça de alambique obtida de cinco cultivares de cana-de-açúcar colhidas em três épocas de maturação**. 2013. 115 p. Tese de Doutorado - Programa de Pós - Graduação em Ciências Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas gerais, 2013.

FILHO, O. M.; NETO, H. V. **Processamento digital de imagens**. Brasport: Rio de Janeiro, 1999.

FRANÇA, N.; SÁ, O. R.; FIORINI, J. E. Avaliação da qualidade da cachaça artesanal produzidas no município de Passos (MG). **Ciência et Praxis**, v. 4, n. 7, 2011.

FIGUEIREDO, I. C.; MACIEL, B. F.; MARQUES, M.O. **A qualidade da cana-de-açúcar como matéria-prima para produção de álcool**. Nucleus, edição especial, p. 82-91, 2008.

GAIÃO, E. N. et al. Digital image-based titrations. **Analytica Chimica Acta**, 570: 283-290, 2006.

GODINHO M. S. et al. Classificação de refrigerantes através de análise de imagens e análise de componentes principais (PCA). **Química Nova**, 31, p. 1485-1489, 2008.

GOMES, M. S.; TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. Uso de Scanner em Espectrofotometria de Absorção Molecular: Aplicação em Experimento Didático Enfocando a Determinação de Ácido Ascórbico. **Química Nova**, 31, p. 1577-1581, 2008.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital image processing**. 2. ed., Prentice Hall, Nova Jersey, 2002.

HENNO, J. H. **A cor como fonte luminosa e a inserção do receptor**. 2010. 222f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Artes Visuais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

HOFFMANN, G. **CIELab Color Space**. Disponível em: <<http://docshoffmann.de/cielab03022003.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. **Dados de mercado**. Disponível em: <<http://www.ibrac.net>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

KOYA, T.K. **Sistema Automático para Contagem das Células do Sangue**. 2001. 96f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul , Porto Alegre, 2001.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; GOUVEIA V. J. P.; AFONSO R. J. C. F. Determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de minas gerais. **Química Nova**, v. 29, n. 5, 1110-1113, 2006.

LOPEZ-MOLINERO, A. et al.. Chemometric interpretation of digital image colorimetry. Application for titanium determination in plastics, **Microchemical Journal**, 96:380, 2010.

LYRA, W. S. et al. Digital image-based flame emission spectrometry. **Talanta**, 77, p. 1584-1589, 2009

MAZUR, S. **Proposta de simbologia para mapas de uso e ocupação do solo de projetos de assentamento de reforma agrária**. 2013, 180f. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências Geodésicas da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

MIRANDA, M. B. et al. Qualidade química de cachaças e de aguardentes brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas**, 27, p. 897-901, out-dez 2007.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação com indicadores de segurança e de descarte de produtos químicos**. 2. ed., São Paulo: Blucher, 2007.

NASCIMENTO, E. S. P.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Comparação de técnicas de determinação de ésteres em cachaça. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2323-2327, 2009.

PINHEIRO, S. H. M. **Avaliação sensorial das bebidas aguardente de cana industrial e cachaça de alambique**. 2010, 113 f. Tese de Doutorado Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2010.

SANGWINE, S. J.; HORNE, R. E. N. **The Colour Image Processing Handbook**. Chap-man and Hall: London. 1998.

SANTOS JUNIOR, F. G. Desenvolvimento de uma nova versão de injetor comutador automatico: determinação fotométrica de etanol em bebidas destiladas. 2012, 76 f. Dissertação de Mestrado Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SENA, R. C. et al. A simple method based on the application of a CCD camera as a sensor to detect low concentrations of barium sulfate in suspension. **Sensors**, 11, 864-875, 2011.

SIEBALD, H. G. L.; CANUTO, M. H.; SILVA, J. B. B. Alguns aspectos toxicológicos da cachaça. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 30, n. 248, p. 55-59, 2009.

SILVA, M. O. Desenvolvimento e caracterização de eletrodos com base no níquel para a determinação do etanol. 2007, 78 f. Dissertação de Mestrado Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVA, M.V. et al. Caracterização físico-química de aguardentes artesanais de cana-de-açúcar produzidas na região Sudoeste da Bahia. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.14, n.2, p.197-202, 2012

SILVA, P. H. A. et al. Avaliação cromatográfica de compostos voláteis de cachaças produzidas com leveduras de diferentes procedências. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, 29: 100-106 jan - mar, 2009.

SKOOG, D. A., et al. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª ed., São Paulo: Thomson, 2006.

SLOCUM, T. A. **Thematic Cartography and Visualization**. Estados Unidos: Prentice-Hall, 1999.

SOUSA, P. R. F. et al. Doseamento de etanol em cachaças comercializadas em Natal/RN In: CONGRESSO NORTE – NORDESTE DE QUÍMICA. 4. 2011. Natal.

TILLEY, R. **Colour and the Optical Properties of Materials**. 2. ed., John Wiley & Sons: United Kingdom, 2011.

YAM, K.; PAPADAKIS, S. A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. **Journal of Food Engineering**, 61, p. 137-142, 2004.

WONGWILAIA, W. et al. Webcam camera as a detector for a simple lab-on-chip time based approach. **Talanta**, 81, p. 1137–1141, 2010.