



**República Federativa do Brasil**

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



**(21) BR 102021023862-3 A2**

**(22) Data do Depósito:** 26/11/2021

**(43) Data da Publicação Nacional:**  
30/05/2023

**(54) Título:** PROCESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE E IDENTIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE ADULTERANTES OU CONTAMINANTES

**(51) Int. Cl.:** G01N 29/14; G01N 33/04.

**(52) CPC:** G01N 29/14; G01N 33/04.

**(71) Depositante(es):** UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO.

**(72) Inventor(es):** JOSÉ ALFREDO COVOLAN ULSON,; MARCOS MESSIAS DOS SANTOS JUNIOR; BRUNO ALBUQUERQUE DE CASTRO; MARIA IZABEL MERINO DE MEDEIROS; FERNANDO DE SOUZA CAMPOS.

**(57) Resumo:** PROCESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE E IDENTIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE ADULTERANTES OU CONTAMINANTES. A presente invenção se refere a uma nova técnica de controle de qualidade, monitoramento e diagnóstico de adulteração de leite por meio de emissão e recepção de ondas acústicas mecânicas e técnicas de processamento digital de sinais. A técnica apresentada é capaz de identificar a contaminação de leite por e classificar o tipo de substância adulterante. O invento também pode ser aplicado em qualquer outro líquido.



**PROCESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE E IDENTIFICAÇÃO DA  
PRESENÇA DE ADULTERANTES OU CONTAMINANTES**

**Campo da invenção:**

[001] O desenvolvimento de técnicas cujo objetivo é se garantir a segurança alimentar e o controle de qualidade na indústria de alimentos continuam a ser um campo em pleno desenvolvimento. Nesse contexto, devido ao seu alto valor nutricional, o leite bovino é um componente importante para a alimentação humana e é utilizado em diversos processos industriais. No entanto, o aumento de sua demanda também o tornou propenso a atividades fraudulentas e casos de adulteração foram relatados na última década. O grande volume de consumo o leite confere às indústrias e produtores de leite grande importância econômica em nível mundial. O comércio internacional e agências governamentais reguladores de saúde exigem comprovada qualidade do leite. A presente invenção refere-se a uma nova técnica para controle de qualidade e identificação de contaminação do leite bovino por meio da aplicação de transdutores piezelétricos de baixo custo e técnicas avançadas de processamento digital de sinais. A invenção se estende à processos que envolvam qualquer necessidade de controle de qualidade de líquidos. Adulterantes ou contaminantes aplicados ao leite bovino, como o peróxido de hidrogênio, ureia e bicarbonato de sódio, podem ser identificados por meio do invento proposto.

**Estado da técnica:**

[002] Atualmente, tanto a indústria quanto a ciência têm concentrado esforços no desenvolvimento de técnicas cujo objetivo é se garantir um elevado grau de segurança alimentar

humana. Entre os alimentos mais consumidos está o leite bovino, a qual tem sido alvo de adulterações nas últimas décadas. O objetivo dessas atividades fraudulentas é aumentar o seu volume ou prorrogar seu prazo de validade por meio da adição de substâncias que podem ser tóxicas ao organismo humano.

[003] Conforme descreve o documento de patente BR102015029541-3 A2, publicado em 12/12/2017, "Dispositivo Sensorial Olfativo Aplicado a Determinação de Contaminantes no Leite" e o artigo de Poonia, et al. (2016), substâncias como o peróxido de hidrogênio, bicarbonato de sódio, hidróxido de sódio, ureia ou mesmo a própria água podem ser utilizadas como adulterantes do leite bovino (POONIA, A. et al. **Detection of adulteration in milk: A review.** International Journal of Dairy Technology, vol. 70, p. 23-42, 2016).

[004] Diversas técnicas para o monitoramento da qualidade do leite foram propostas. Todavia, grande parte delas possui alto custo financeiro ou são restritas a ambientes laboratoriais, limitando seu uso como sistemas portáteis, como se aborda no documento de patente BR102015029541-3 A2, publicado em 12/12/2017, "Dispositivo Sensorial Olfativo Aplicado a Determinação de Contaminantes no Leite". Neste caso, pode-se citar, métodos como a cromatografia (IVANOVA, A. S., et al. **Method for determination of hydrogen peroxide in adulterated milk using high performance liquid chromatography.** Food Chemistry, v. 283, p. 431 - 436, 2019), espectrometria de infravermelho (JAWAID, S., et al. **Rapid detection of melamine adulteration**

**in dairy milk by SB-ATR-Fourier transform infrared spectroscopy.** Food Chemistry, v. 141, p. 3066 - 3071, 2013), a eletroforese (EGITO, A. S, et al. **Método eletroforético rápido para detecção da adulteração do leite caprino com leite bovino,** Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia, v.58, n.5, p.932-939, 2006).

[005] Alguns métodos dependem de ensaios químicos que se valem do uso de substâncias reativas, cálculo de pH, como no caso do documento de patente PTC/BR2015/050113 (WO2016/019447 AL), publicado em 11/02/2016, "Método e Kit para Identificação do Tipo de Leite" e também do documento CN101806746A, publicado em 20/04/2010, "Rapid testing method of zinc salt in milk".

[006] A patente americana US 8, 530, 830, B2, publicada em 12/04/2010, "Sensing Tehcniques for on-Farm Analysis of Milk Components" detecta adulteração no leite por meio da ionização deste líquido seguido por um processo de espectrometria de mobilidade iônica. Já a patente US2014/0065712 A1, publicada em 06/03/2014, "Rapid Detection of Urea in Adulterated Milk Using Thread Based Microfluidic System" tem como base um sistema micro capilar para se detectar contaminações com ureia.

[007] Abordagens eletrônicas relacionadas à capacidade de materiais semicondutores se interagirem com vapores químicos do meio em que se encontram instalados também são soluções para o diagnóstico de contaminação do leite. Neste sentido, o documento de patente BR102015029541-3 A2, publicado em 12/12/2017, "Dispositivo Sensorial Olfativo Aplicado a Determinação de Contaminantes no Leite", propõe

um sistema embarcado em que adulterantes presentes no leite são identificados por intermédio de um sensor de gás e de sistemas inteligentes.

[008] A patente americana US 7, 493, 798 B2, publicada em 17/05/2007, "Sensor for Detecting the Adulteration and Quality of Fluids", apresenta uma solução para a detecção de adulterações em líquidos como o leite. O invento é baseado na medição do tempo de relaxação do fluido quando ele não se encontra contaminado. Esse tempo é tomado como referência e a adulteração pode ser detectada pela variação deste parâmetro.

[009] Baseado nas discussões prévias, é notória a importância do desenvolvimento aparatos de instrumentação que possibilitem a identificação de adulteração de fluidos como o leite. O objetivo é se promover um elevado grau de segurança alimentar e aumentar o controle de qualidade industrial. Porém, não há nenhum registro de uma técnica de diagnóstico de contaminação do leite bovino que utilize apenas a reverberação de ondas acústicas e técnicas avançadas de processamento de sinais para se realizar o monitoramento da qualidade deste importante componente alimentar.

[010] A presente invenção propõe um sistema de baixo custo para a identificação de aditivos, adulterantes e contaminantes de leite bovino, por meio da emissão e recepção de sinais acústicos. Apresenta-se, o invento, como uma solução simples para se diagnosticar contaminações ou adulterações neste produto, sendo aplicável também a qualquer outro tipo de líquido. O invento é factível para aplicações portáteis e que demandam baixo custo

computacional. O invento apresentado é capaz de diagnosticar e classificar adulterantes do leite bovino por técnicas avançadas de processamento de sinais, que serão apresentadas no decorrer deste documento.

**Breve descrição da invenção:**

[011] Refere-se o presente pedido de patente a uma técnica de controle de qualidade e identificação de contaminação e adulteração de leite bovino por meio do uso dos transdutores piezelétricos e técnicas de processamento de sinais. O sistema é constituído de:

[012] Transdutores piezelétricos e suas variações, por exemplo, os diafragmas PZT ou qualquer outro transdutor de emissão acústica;

[013] Qualquer tipo de gerador de tensão elétrica que possa excitar os transdutores piezelétricos configurados como emissores de ondas;

[014] Um hardware de aquisição de dados para capturar os sinais dos transdutores durante a aplicação da técnica;

[015] Qualquer dispositivo digital, como microcontroladores computadores e suas variações, que será responsável pelo processamento digital de dados. Essa interface calculará todos os parâmetros do invento proposto.

[016] Com relação aos procedimentos: a descrição da invenção será feita com base em um estudo de caso, especificando as posições dos transdutores, os tipos de contaminantes empregados. Porém, a invenção estende-se aos mais diversos tipos de líquidos.

[017] Dessa forma, foi projetado um tubo para depósito de amostras de leite bovino em estado puro e adulterado, conforme Figura 1. Dois transdutores piezelétricos foram acoplados nas extremidades desse tubo, com objetivo de se reverberar ondas acústicas nas amostras de leite. Um dos transdutores foi configurado como emissor de ondas e, o outro, como sensor.

[018] Selecionou-se volumes de leite puro e adulterados com peróxido de hidrogênio, ureia e bicarbonato de sódio.

[019] Para a propagação das ondas acústicas nas amostras de leite, um sinal elétrico de frequência variável foi emitido. Os sinais recebidos pelo sensor foram processados digitalmente. A implementação do algoritmo para identificação e classificação da adulteração do leite será mostrado a seguir. Cabe destacar que o invento se estende também a qualquer outro tipo de configuração de sinal emitido (amplitude, fase, ciclos, frequência (as) e forma) ou de qualquer outra quantidade, tipo e configuração de transdutores que possam emitir e receber ondas acústicas mecânicas. O invento também pode ser aplicado para comprovar a presença de adulterantes, contaminantes e qualquer tipo de aditivos alimentares como, por exemplo, vitaminas, sais minerais etc.

**Breve descrição das figuras:**

[020] Para melhor compreender o invento, seguem as descrições das figuras apresentadas:

[021] **Figura 1:** tubo de ensaio elaborado para aplicação do invento proposto.

[022] **Figura 2:** representação esquemática do invento.

[023] **Figura 3:** gráfico do índice CCSD.

[024] **Figura 4:** gráfico do índice RMSD.

[025] **Figura 5:** gráfico do índice CCDM.

[026] **Figura 6:** gráfico da técnica cromática para separação de dados.

**Descrição detalhada da invenção:**

[027] O leite selecionado para a realização deste estudo foi o leite integral tipo A. Este leite foi escolhido por ser o mais próximo in natura, pois não contém estabilizantes, conservantes ou aditivos, além de possuir níveis de gordura padronizados. Selecionou-se uma amostra sem contaminação e mais 3 tipos de amostras contaminadas com 0,5 % de peróxido de hidrogênio, ureia e bicarbonato de sódio. A concentração de contaminante adotada é comumente encontrada em processos de fraude na indústria alimentícia.

[028] Um sinal chirp de amplitude 1 V, passo de 2 Hz e de faixa entre 0 e 65 kHz foi aplicado ao transdutor emissor por um dispositivo de aquisição de dados (NI USB-6211 - National Instruments ®). Os sinais oriundos do transdutor receptor foram coletados a uma taxa de amostragem de 250 kHz pelo mesmo dispositivo NI USB-6211. De posse dos dados, esses sinais foram processados digitalmente com a aplicação de índices estatísticos de comparação de sinais bem como da técnica cromática. Cabe destacar que qualquer tipo de gerador de sinais, osciloscópios, microcontroladores e sistemas de aquisição de dados podem ser utilizados para excitar e

realizar a leitura dos transdutores. O experimento dessa invenção é resumido na Figura 2. O teste foi realizado 100 vezes para cada amostra de leite (puro, contaminado com ureia, bicarbonato de sódio e peróxido de hidrogênio).

[029] Dentre diversas métricas de comparação de sinais, os índices estatísticos CCDM, RMSD e CCSD se mostram eficazes em se diagnosticar diferenças em diversos tipos de sinais (CASTRO, B. A.; BAPTISTA, F. G.; CIAMPA, F. **New signal processing approach for structural health monitoring in noisy environments based on impedance measurements.** Measurement, v. 137, p. 155-167, 2019), (FARRAR, R.; WORDEN, K. **Structural Health Monitoring: A Machine Learning Perspective**, 1 ed., John Wiley & Sons, Chichester, 2013). Deste modo, esse invento propõe a aplicação desses índices mediante a comparação entre duas assinaturas de sinais captados pelo transdutor receptor: a primeira, tomada como referência, extraída quando a amostra do leite é considerada pura. Após uma suspeita de contaminação uma nova amostra é realizada. A diferença entre a nova medida e a baseline pode ser um indicativo de adulteração ou mesmo discrepâncias na qualidade do líquido. Nesse sentido, o índice RMSD (*root mean square deviation*), que é baseado na norma Euclidiana e o CCDM (*correlation coefficient deviation metric*), baseado no coeficiente de correlação, são definidos como:

$$[030] \text{RMSD} = \sum_{n=1}^N \sqrt{\frac{(y_c[n] - y_p[n])^2}{y_p[n]^2}}$$

(1)

$$[031] \quad CCDM = 1 - \frac{\text{cov}(y_c[n], y_p[n])}{\sigma_{y_a} \sigma_{y_r}}$$

(2)

[032] Sendo  $y_p[n]$  e  $y_c[n]$ , respectivamente, os sinais amostrados para a condição de leite bovino puro e contaminado.  $\sigma_{y_r}$  e  $\sigma_{y_a}$  representam o desvio padrão de cada assinatura em questão e "cov" a covariância.  $N$  representa o número total de amostras do sinal.

[033] Um outro índice estatístico que vem sendo aplicado para diferenciar sinais é o CCSD (*cross-correlation square deviation*), que é baseado na função correlação cruzada (CASTRO, B. A.; BAPTISTA, F. G.; CIAMPA, F. **New signal processing approach for structural health monitoring in noisy environments based on impedance measurements.** Measurement, v. 137, p. 155-167, 2019), (CASTRO, B. A.; BAPTISTA, F. G.; CIAMPA, F. **A comparison of signal processing techniques for impedance-based damage characterization in carbon fibers under noisy inspections.** Materials Today: proceedings, v. X, p. 1-5, 2020). Para a aplicação do leite contaminado, o índice pode ser reescrito como:

$$[034] \quad CCSD = \sum R_{y_c[n], y_p[n]} - R_{y_{p1}[n], y_{p2}[n]}$$

(3)

[035] Em que  $R_{y_c[n],y_p[n]}$  é a correlação cruzada produzida por uma inspeção (adulterada ou não) e um sinal extraído quando o leite está em estado puro, sem contaminantes.  $R_{y_{p1}[n],y_{p2}[n]}$  é a correlação cruzada produzida por dois sinais extraído com amostras de leite sem adulteração.

[036] O resultado da aplicação dos índices CCSD, RMSD e CCDM são apresentados, respectivamente, nas Figuras 3, 4 e 5. Foram calculados a partir da média de 50 ensaios para cada contaminante. Pela análise dos resultados obtidos, observa-se que os índices RMSD e CCSD foram eficazes na identificação da adulteração do leite bovino uma vez que seus valores, para amostras de leite puro permaneceram em torno de 0, e cresceram com a presença dos contaminantes.

[037] Para o índice RMSD a presença de bicarbonato fez com que seu valor crescesse para  $7.10^4$ . Para o peróxido de hidrogênio e a ureia esses valores foram de, respectivamente,  $14.10^4$  e  $12.5.10^4$ .

[038] O índice CCSD apresentou maior sensibilidade com a presença da adulteração. Para o leite contaminado com bicarbonato, peróxido e ureia, o índice cresceu para, respectivamente,  $3.3.10^{10}$ ,  $3.2.10^{10}$  e  $2.15.10^{10}$ .

[039] Já o índice CCDM foi eficaz apenas para o diagnóstico da contaminação do leite para o bicarbonato e peróxido, tendo em vista que os valores apresentados para o leite puro foram próximos ao leite adulterado com ureia.

[040] Os resultados obtidos pela aplicação dessas estatísticas apresentadas podem ser uma ferramenta efetiva no diagnóstico de adulteração e no controle de qualidade de

fluidos líquidos. Isso se dá devido ao crescimento dos valores dos índices com a adição dos contaminantes. Por conseguinte, essa metodologia pode ser aplicada também para se detectar variações em qualquer tipo de processo que envolva o controle de qualidade de um fluido líquido. Por exemplo, após a extração de uma característica média do funcionamento de um processo que demande monitoramento de líquidos, o emprego desses índices pode ser ferramenta primordial para o controle de qualidade industrial. Portanto, este invento é viável tanto para o monitoramento de contaminação de leite quanto para o controle de qualidade de processos que envolvam qualquer tipo de fluido líquido.

Uma outra abordagem apresentada por este invento é a técnica cromática (TC) de agrupamento de dados, que visa obter uma série de parâmetros que facilitam a extração de informações de um grupo complexo de sinais cujas características não podem ser facilmente identificadas (WANG, X.; et al. **UHF signal processing and pattern recognition of partial discharge in gas-insulated switchgear using chromatic methodology**. *Sensors*, v. 17, p. 177, 2017), (CASTRO, B. A.; et al. **Chromatic technique to distinguish damage from noise in Structure Health Monitoring Based on Impedance Measurements**, *IOP Measurement Science and Technology*, v. 30, pp. 1 - 11, 2019), (ARDILA-REY, J. A.; et al. **A Comparison of Inductive Sensors in the Characterization of Partial Discharges and Electrical Noise Using the Chromatic Technique**, *Sensors*, v. 18, pp. 1021, 2018).

[041] De acordo com esta técnica, a classificação de um sinal amostrado  $y[n]$  pode ser realizada por meio de três

principais parâmetros: energia ( $E$ ), banda média ( $\omega_c$ ) e largura de banda equivalente ( $B$ ), definidos a seguir:

$$[042] \quad E = \frac{1}{2\pi} \sum_{i=1}^k Y_i,$$

(4)

$$[043] \quad \omega_c = \frac{\sum_{i=1}^k \omega_i Y_i^2}{2\pi},$$

(5)

$$[044] \quad B = \sqrt{\frac{1}{E} \sum_{i=1}^k (\omega_i - \omega_c) Y_i^2}.$$

(6)

[045]  $Y_i$  e  $\omega_i$  são, respectivamente, a transformada de Fourier e a frequência angular do sinal  $y[n]$  no tempo discreto. O objetivo é separar dados por meio de um mapa 3D que pode ser facilmente identificado do ponto de vista cromático. Sendo assim, para cada caso realizou-se 100 ensaios para cada condição do leite e os respectivos sinais oriundos do transdutor receptor foram aplicados na técnica cromática com o intuito de se diagnosticar e classificar diversos tipos de contaminante.

[046] Na Figura 5 é apresentado o mapa de cores formado pelos parâmetros cromáticos do leite em seu estado puro e adulterado com 0,5 % de peróxido de hidrogênio, bicarbonato de sódio e ureia. Pelos resultados verificados, observa-se que a técnica proposta por este invento é eficaz em

classificar os tipos de contaminantes uma vez que o mapa 3D produziu regiões bem definidas para os 4 casos considerados. Nesse sentido, pode-se afirmar que, qualquer ponto divergente do mapa de formado pelos ensaios provenientes de amostras de leite puro, pode caracterizar adulteração.

[047] Conforme previamente discutido, essa técnica pode ser aplicada para classificar o tipo de adulterante do leite, uma vez que produziu regiões bem definidas no plano tridimensional que se relacionaram aos contaminantes utilizados por este estudo de caso. Todavia, a invenção também pode ser factível no controle de qualidade de fluídos líquidos. Isso se dá, pois, tomando como base um mapa referencial extraído após aplicação da TC em um determinado período de tempo, qualquer tipo de alteração em fluídos pode ser diagnosticada por pontos divergentes ao mapa de base. Portanto, este invento é viável tanto para o monitoramento de contaminação de leite quanto para o controle de qualidade de processos que envolvam o monitoramento dos mais diferentes tipos de fluido líquido .

[048] Dessa forma, o invento apresentado é uma nova técnica de controle de qualidade, monitoramento e diagnóstico de adulteração de leite por meio de emissão e recepção de ondas acústicas mecânicas e técnicas de processamento digital de sinais. O invento é capaz de identificar e classificar o tipo de substância adulterante no leite e, todavia, também pode ser aplicado em qualquer outro líquido.

**REIVINDICAÇÕES**

1. **PROCESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE E IDENTIFICAÇÃO DA PRESENÇA DE ADULTERANTES OU CONTAMINANTES**, caracterizado por compreender as seguintes etapas: a) utilizar os índices CCSD, RMSD, CCDM, e técnica de cromática de separação de dados e transdutores piezelétricos, podendo ou não ser um sistema portátil.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar os índices CCSD, RMSD, CCDM, e técnica de cromática de separação de dados e transdutores piezelétricos, podendo ou não ser um sistema portátil.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pode ser executado por quaisquer algoritmos de comparação de sinais ou mesmo de formação de mapas 3D e 2D para a separação de dados.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que se pode variar a quantidade, posição e a forma de acoplamento dos transdutores, que, inclusive, podem serem colocados embutidos dentro do próprio líquido e aplicados em transmissão com ou sem fio, podendo ainda ser colocado em forma de malha/rede de sensoriamento ou não.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os transdutores podem ser fixados de diversas formas, podem ser colados, embutidos, fixados por parafusos ou por imãs, sendo até mesmos conectados por cabos ou transmissão sem fio.

5. USO DO PROCESSO, conforme definido nas reivindicações 1 a 4, caracterizado por ser no controle de qualidade e identificação de adulterantes ou contaminantes em amostras materiais.

6. USO DO PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por ser em qualquer fluido líquido que se tenha a necessidade de monitorar qualidade devido a variações por adulterantes, contaminantes, aditivos de qualquer espécie, substâncias químicas ou biológicas.

7. USO DO PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por ser na aplicação em qualquer formato de recipiente ou aparato que tenha como finalidade armazenar volumes para a execução do método proposto.

8. USO DO PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por ser na aplicação do invento como ramificações de aparatos industriais que visam o armazenamento e o transporte do líquido.

9. USO DO PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por ser na aplicação dos mais diversos tipos de transdutores de emissão acústica, podendo ser utilizado qualquer tipo de material de sensoriamento e transdução que emita ou receba ondas mecânicas acústicas em qualquer faixa (as) de frequência.

10. USO DO PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5,

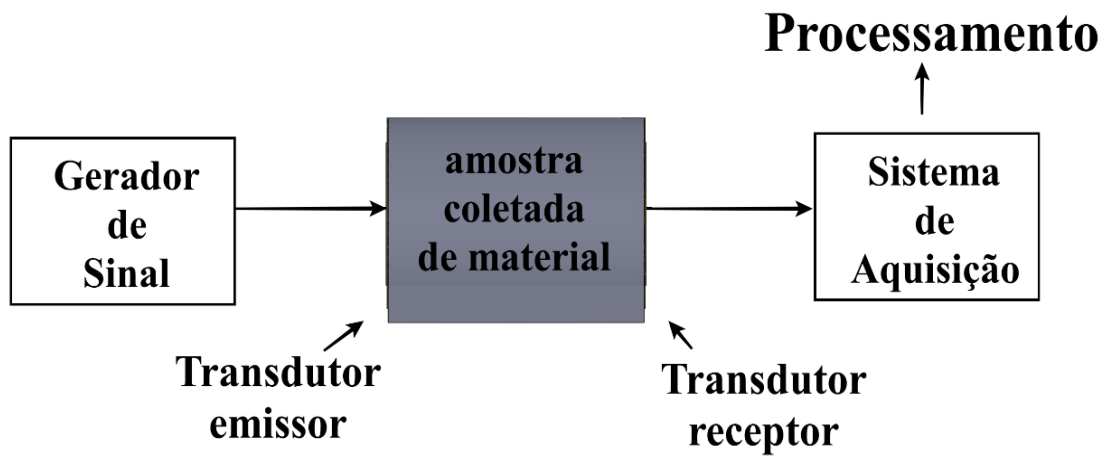
caracterizado por ser no uso em sinais originais ou mesmo mediante a aplicação de filtros analógicos e digitais a partir da seleção de bandas de frequência que melhor descrevem as condições do teste.

FIGURAS

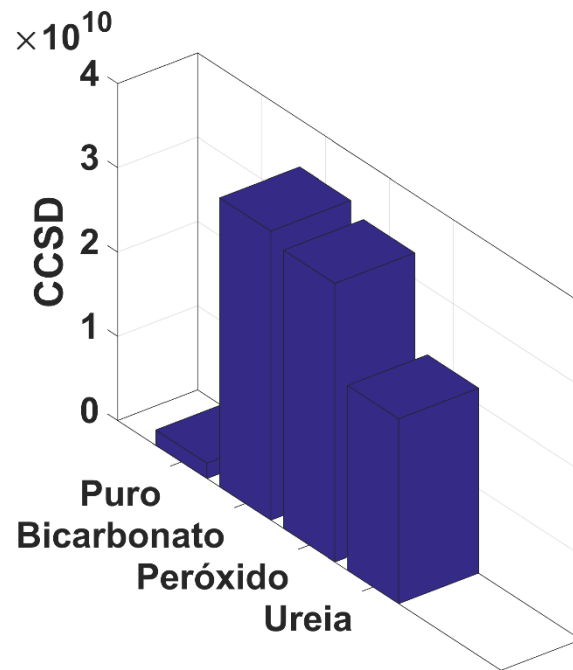
Figura 1



Figura 2



**Figura 3**



**Figura 4**

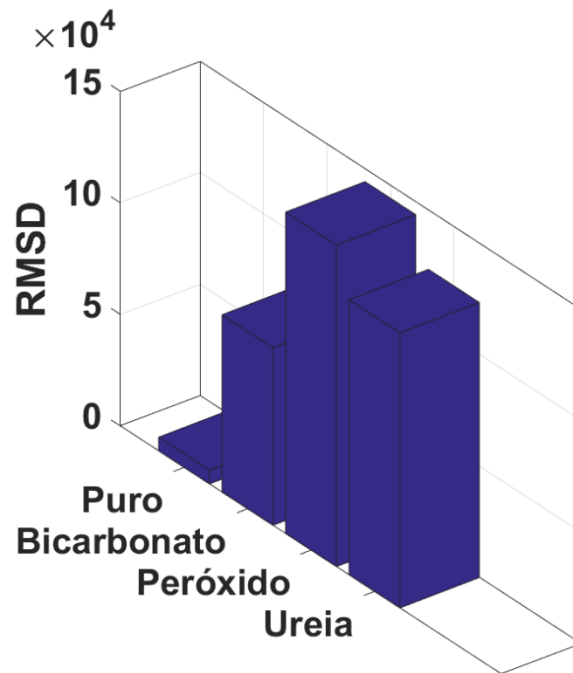


Figura 5

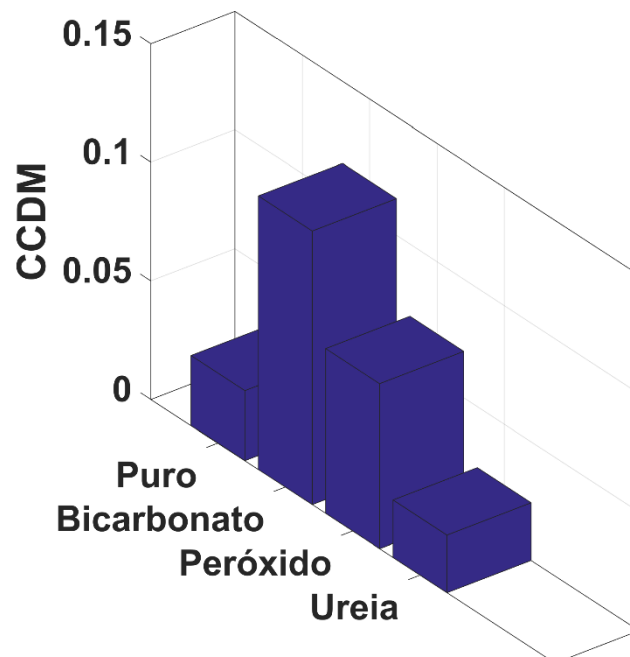


Figura 6

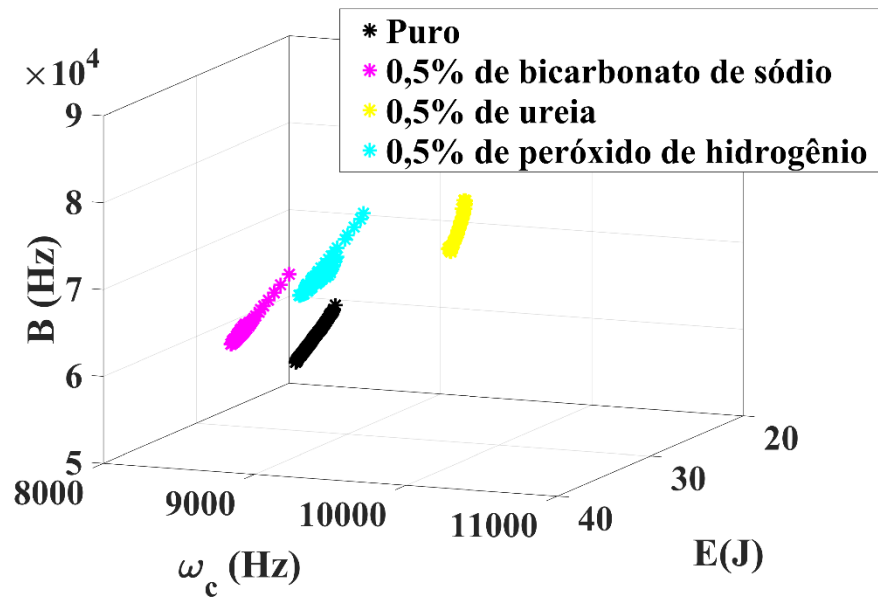


Figura 7

**RESUMO**

**PROCESSO DE CONTROLE DE QUALIDADE E IDENTIFICAÇÃO DA  
PRESENÇA DE ADULTERANTES OU CONTAMINANTES**

A presente invenção se refere a uma nova técnica de controle de qualidade, monitoramento e diagnóstico de adulteração de leite por meio de emissão e recepção de ondas acústicas mecânicas e técnicas de processamento digital de sinais. A técnica apresentada é capaz de identificar a contaminação de leite por e classificar o tipo de substância adulterante. O invento também pode ser aplicado em qualquer outro líquido.