

NARIZ ELETRÔNICO PORTÁTIL APLICADO À DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES NO LEITE

FRANCIELE L. SILVA, JOMAR S. VASCONCELOS, ANTÔNIO C. S. VASCONCELOS

Laboratório de Sistemas Embarcados, Depto. de Eletroeletrônica, Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Maranhão

Avenida Getúlio Vargas, Nº 04, 65030-005, Monte Castelo, São Luís - MA

E-mails: franciellylima_eng@hotmail.com, jomar@ifma.edu.br, acarsv@ifma.edu.br

Abstract— This paper presents the performance of a portable electronic nose designed for the quality evaluation of milk when it is subjected to adulteration by chemicals such as formaldehyde, sodium hydroxide and urea. The device is an embedded system composed of an array of non-selective chemical sensors associated with an artificial neural network for the recognition of aromatic profiles. Samples were collected from five commercial brands of UHT (Ultra High Temperature) milk and subjected to the addition of different concentrations of contaminants- urea, sodium hydroxide and formaldehyde - in total 40 samples were analyzed and from them more than 160 samples were created by resampling bootstrap. For the recognition and classification of each contaminant a neural network Multilayer Perceptron showed satisfactory performance recognizing all contaminants from the set of test samples, 97,1% of samples used for training were correctly classified as 95,7% of validation samples, for the adjustment of network parameters was used the sequential simplex optimization method. The differential of this device compared to other physico-chemical analysis methods include low cost, real-time response, portability and simple interface.

Keywords— electronic nose, discrimination of milk, artificial neural networks, MOS sensors.

Resumo— Este trabalho demonstra o desempenho de um nariz eletrônico portátil desenvolvido para discriminação do leite quando sujeito a adulteração por produtos químicos como formaldeído, hidróxido de sódio e ureia. O dispositivo é um sistema embarcado composto por uma matriz de sensores químicos não seletivos, associada a uma rede neural artificial para o reconhecimento de perfis aromáticos. Amostras foram recolhidas de cinco marcas comerciais de leite UHT (Ultra High Temperature) e submetidas à adição de diferentes concentrações de contaminantes - ureia, hidróxido de sódio e formaldeído-, ao todo 40 amostras foram analisadas e a partir delas mais 160 amostras foram criadas por reamostragem bootstrap. Para o reconhecimento e classificação de cada adulterante uma rede neural do tipo MLP (Multilayer Perceptron) apresentou desempenho satisfatório reconhecendo todos os contaminantes do conjunto de teste, das amostras utilizadas para treinamento da rede 97,1% foram corretamente classificadas bem como 95,7% das amostras de validação, para o ajuste dos parâmetros da rede foi empregado o método de otimização simplex sequencial. O diferencial deste dispositivo comparado a outros métodos de análise físico-químicas inclui seu baixo custo, resposta em tempo real, portabilidade e interface simples.

Palavras-chave— nariz eletrônico, discriminação do leite, redes neurais artificiais, sensores MOS.

1 Introdução

Dentre as principais características do leite o aroma é um dos atributos mais importantes e está diretamente relacionado à qualidade do produto (Yu et al, 2007). Uma ferramenta relativamente nova para monitorar a qualidade dos alimentos baseada apenas na percepção do cheiro é o nariz eletrônico ou *e-nose* que leva em consideração o caráter global do cheiro tal como ocorre com o sistema olfativo humano (Marsili, 1995). Um nariz eletrônico é geralmente composto por um sistema de sensores químicos e um sistema eletrônico associado a técnicas de inteligência artificial para o reconhecimento de padrões (Piloggia, 2007).

Usando um conjunto de diversos sensores que respondem a diversos compostos, podem ser identificados vapores, gases e misturas de gases. Dentre os tipos de sensores a serem empregados em narizes eletrônicos os sensores do tipo MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) demonstram boa sensibilidade aos vapores orgânicos (ppm ou mesmo ppb) para uma grande abrangência de compostos químicos (Marsili, 1995).

As respostas dos diferentes sensores podem ser decompostas de modo a permitir a identificação e quantificação dos diferentes compostos químicos

presentes na amostra usando um software para análise a partir dos padrões registrados ou uma rede neural artificial (Ouellette, 1999).

Dentre as principais vantagens das redes neurais artificiais comparadas a metodologias estatísticas consagradas como, por exemplo, a análise de componentes principais (ACP) a princípio amplamente empregada na discriminação de perfis aromáticos em narizes eletrônicos (Hair et al, 2005), está na possibilidade de realizar o mapeamento de relações complexas e não-lineares entre múltiplas variáveis de entrada e saída. A construção das regras de classificação baseadas apenas nos dados disponíveis, sem a imposição de um modelo a priori é outro atrativo da técnica (Sablani, 2008).

A rede neural do tipo perceptron de múltiplas camadas têm sido amplamente utilizada na classificação de padrões em conjunto com o nariz eletrônico (Deisingh et al, 2004). Seu treinamento é realizado de forma supervisionada através do consagrado algoritmo de retropropagação de erro, o qual é baseado na regra de aprendizagem por correção de erro (Haykin, 2001).

O desempenho da rede está intrinsecamente relacionado à sua arquitetura e à escolha dos parâmetros de treinamento. Dependendo da escolha a aprendizagem pode ficar presa em um mínimo local ou con-

vergir lentamente (Linder and Pöppl, 2003). Para sistemas que trabalham em tempo real é importante reduzir o tamanho da amostra de treinamento pela retirada de dados redundantes, para aumentar a velocidade de processamento (Hammond et al., 2004).

Narizes eletrônicos têm sido bastante aplicados na indústria de laticínios para classificação e reconhecimento do prazo de validade do leite (Capone et al., 2000), de leite UHT e leite pasteurizado (Capone et al., 2001), off-flavors no leite (Marsili, 1999), origem geográfica de produtos lácteos (Collier et al., 2003), cultura de bactérias no leite (Magan et al., 2001), triagem de aroma - bactérias produtoras de ácido lácteo (Marilley et al., 2004), avaliação da qualidade (O'riordan and Delahunty, 2003), e reconhecimento de diferentes tipos de leite (Brudzewski et al., 2004). Entretanto, ainda não há relatos da aplicação do nariz eletrônico para o reconhecimento de substâncias químicas adulterantes no leite.

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um nariz eletrônico portátil capaz de reconhecer diferentes substâncias adulterantes no leite sendo as principais: ureia, hidróxido de sódio e formaldeído. O dispositivo é composto por uma matriz de sensores MOS, um sistema microcontrolado para o processamento de sinais e uma rede neural do tipo Multilayer Perceptron para reconhecimento dos perfis aromáticos de cada contaminante. Uma palestra referente a este trabalho foi apresentada no 30º Congresso Nacional de Laticínios, o artigo reporta aos resultados e conclusões obtidas.

2 Metodologia

2.1 Nariz Eletrônico

Para a construção da matriz sensorial foram utilizados três sensores do tipo MOS (*Metal Oxide Semiconductor*), tais sensores mostraram-se ideais devido ao seu baixo custo, alta sensibilidade e principalmente por atender à proposta de um e-nose, sendo individualmente não seletivos, isso significa que um mesmo sensor é capaz de responder a uma ampla gama de VOCs (*Volatile Organic Compounds*).

A tabela a seguir apresenta a especificidade dos sensores utilizados.

Tabela 1. Especificidade dos sensores MOS.

Sensor	Especificidade
MQ3	Álcool, etanol e fumaça
MQ138	Formaldeído, benzeno, Tolueno, Álcool, Acetona, Propano, gás hidrogênio
MQ137	Amônia

Para embarcação do algoritmo de controle foi escolhido a placa de desenvolvimento Arduino UNO baseada no microcontrolador ATmega 328P de ar-

quitetura AVR. Sua função é fazer a aquisição do sinal gerado pela matriz sensorial e calibrar cada sensor quando necessário.

Para o desenvolvimento da rede neural foi utilizado o software Matlab devido à sua diversidade de ferramentas, por apresentar uma linguagem de programação simples e alto desempenho. A comunicação serial permite ao Matlab a aquisição de todos os dados fornecidos pelo Arduino e posteriormente sua manipulação.

Uma câmara de amostragem (Fig. 1) foi projetada de modo a acoplar a matriz sensorial e permitir a entrada, permanência e saída dos gases de interesse. Na base da câmara foi acoplado um aquecedor cujo controle é feito pelo controlador de temperatura microprocessado TCM58 com tecnologia baseada em microcontrolador RISC de alto desempenho calibrado para manter o aquecedor à temperatura constante de 200°C a fim de facilitar a liberação dos VOCs presentes no leite e proporcionar rapidez na aquisição das medidas.



Figura 1. Câmara de amostragem

2.2 Preparação das amostras

Foram analisadas cinco marcas comerciais de leite UHT sendo todas as amostras recolhidas de lotes diferentes. Como substâncias adulterantes foram utilizadas formaldeído, uréia e hidróxido de sódio por serem apontadas como as principais substâncias utilizadas para adulterar o leite. Uma micropipeta de alta precisão da Digipet e uma balança química da Bel Enginerring foram utilizadas, permitindo mensurar quantidades muito pequenas de cada contaminante. Cada amostra contendo 10 ml de leite UHT com uma quantidade específica de um determinado contaminante era acondicionada cerca de 10 minutos a temperatura ambiente, em seguida levada a câmara de amostragem onde permaneceu durante 2 minutos e meio à temperatura de 200°C. Para um mesmo lote, quatro medidas (leite puro - leite com ureia - leite com formol - leite com hidróxido de sódio) foram realizadas por dia, resultando num banco de dados amplo e diversificado para classificação posterior.

2.3 Normalização e reamostragem bootstrap

Quando submetidos aos VOCs presentes no leite os sensores MOS tiveram sua condutividade alterada resultando numa curva característica, a área sob cada curva foi então numericamente integrada resultando num vetor de entrada com três valores para cada amostra.

Antes de serem submetidos à rede neural, os vetores de entrada foram normalizados por min max de modo que todas as variáveis de entrada apresentassem a mesma ordem de grandeza evitando assim que a rede neural atribuisse maior importância à determinada variável devido apenas à sua magnitude (Bishop, 1995).

O primeiro banco de dados era composto por 40 amostras, quantidade pequena para ser dividida em um conjunto de teste e outro de treinamento. A reamostragem bootstrap permitiu a obtenção de novos vetores de entrada mediante a geração de dados aleatórios com mesma média e desvio padrão que os originais, ao todo foram criadas mais 160 amostras, isso facilitou o treinamento da rede neural sem a necessidade de realizar novas medidas. No geral, 70% das amostras foram utilizadas para treinamento, 15% para validação e 15% para teste.

2.4 Multilayer Perceptron (MLP)

Utilizando o *Neural Network Toolbox*, ferramenta disponível no software Matlab uma rede neural do tipo Multilayer Perceptron foi elaborada. O modelo de um neurônio para esse tipo de rede é dado na Fig. 2.

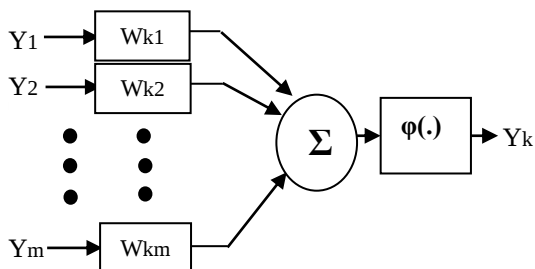


Figura 2. Modelo de um neurônio numa rede MLP

O somatório realizado em cada neurônio N^l de uma rede de L camadas é chamado de campo local induzido (1), posteriormente ele é aplicado em uma função de ativação não linear (2) que produzirá a saída do neurônio (Haykin, 2001).

$$V_k^l = \sum_{m=0}^{j_k} W_{km}^l Y_m^{l-1}, \text{ onde } k=1, 2, \dots, N^l \quad (1)$$

e $l=1, 2, \dots, L$.

$$Y_k^l = \phi(V_k^l), \text{ onde } k=1, 2, \dots, N^l \quad (2)$$

e $l=1, 2, \dots, L$

Para $m=0$, $Y_m^{l-1}=1$ e W_{k0}^l é denominado bias, sua função é aumentar ou diminuir a entrada líquida da função de ativação. A função de ativação aqui empregada foi a sigmóide logística (3).

$$\phi(V_k^l) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha V_k^l}}, \quad k=1, 2, \dots, N^l \quad (3)$$

e $l=1, 2, \dots, L$

A inclinação da função logística α é um dos parâmetros da rede a ser otimizado.

Para o treinamento da rede foi empregado o algoritmo de retropropagação onde os pesos são ajustados de acordo com a saída apresentada pela rede. A cada interação a resposta da rede é subtraída da resposta desejada gerando um sinal de erro que é retropropagado através das conexões sinápticas ajustando os pesos (4).

$$W_{km}^l(n+1) = W_{km}^l(n) + \rho \Delta W_{km}^l(n-1) + \eta \delta_k^l Y_m^{l-1} \quad (4)$$

$k=1, 2, \dots, N^l; l=1, 2, \dots, L; m=1, 2, \dots, j_k; n=0, 1, 2, \dots$

Sendo:

$$\delta_k^l = \begin{cases} e_k \phi_k'(V_k) & \text{I} \\ \phi_k'(V_k^l) \sum_m \delta_m^{l+1} W_{km}^{l+1}(n) & \text{II} \end{cases} \quad (5)$$

$$k=1, 2, \dots, N^l; l=1, 2, \dots, L; m=1, 2, \dots, j_k$$

$$e_k = d_k - o_k, \quad k=1, 2, \dots, N^l \quad (6)$$

I - Para o neurônio k da camada de saída.

II - Para o neurônio k da camada l .

O termo $W_{km}^l(n+1)$ é o novo peso sináptico aplicado na interação posterior e $\Delta W_{km}^l(n-1)$ é a correção dos pesos realizada na interação anterior, ρ é a constante de momento e η é a taxa de aprendizagem. O gradiente local de cada neurônio é dado por δ_k^l , o sinal de erro e_k é igual à resposta desejada d_k menos à produzida pela rede o_k .

O processo de aprendizado se repete por várias épocas até os pesos sinápticos e bias se tornarem aproximadamente constantes e o erro quadrático médio (7) convergir para um valor mínimo.

$$EQM = \frac{1}{2N} \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^C e_k^2(n) \quad (7)$$

Na equação acima N é o tamanho do conjunto de treinamento e C o número de neurônios na camada de saída.

A fim de maximizar a porcentagem de classificação correta e consequentemente minimizar o erro quadrático médio o método simplex sequencial foi aplicado na otimização dos seguintes parâmetros:

inclinação da função de ativação, taxa de aprendizagem, constante de momento e a quantidade de neurônios na camada intermediária.

3 Resultados e Discussão

Nos sensores MOS a detecção de uma determinada substância ocorre quando reações de catálise ocorrem na superfície do sensor alterando sua resistência de maneira inversamente proporcional à concentração do analito.

As figuras a seguir mostram a resposta da matriz sensorial a quatro amostras (leite puro, leite com ureia, leite com hidróxido de sódio e leite com formaldeído) a 200°C.

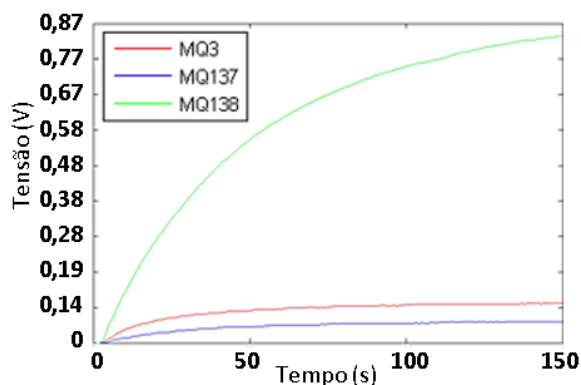


Figura 3. Resposta dos sensores a 10 ml de leite puro

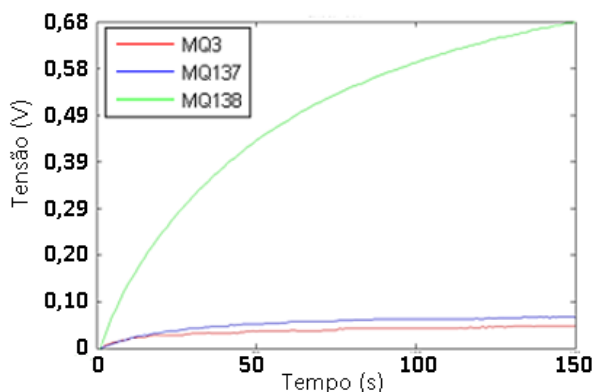


Figura 4. Resposta dos sensores a 10 ml de leite puro com 0,064g de ureia

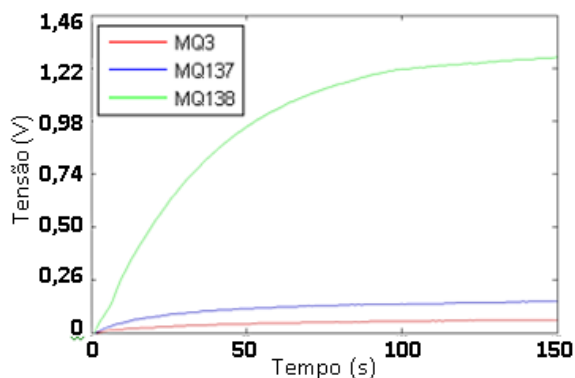


Figura 5. Resposta dos sensores a 10 ml de leite puro com 0,060g de hidróxido de sódio

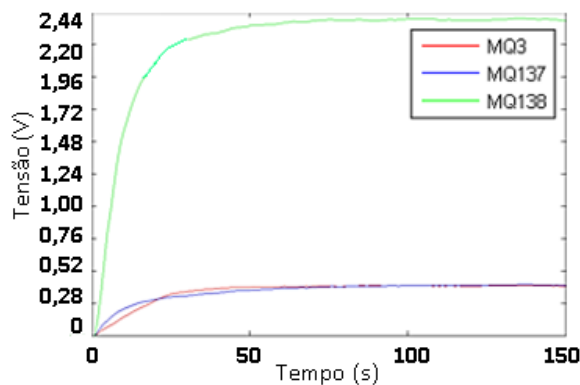


Figura 6. Resposta dos sensores a 10 ml de leite puro com 0,05ml de formaldeído

Foi constatado que todos os sensores apresentaram rápida adsorção e dessorção cinética variando sua condutância em até 50% em dois minutos e meio. Para todas as medidas realizadas observou-se que um mesmo sensor responde de forma distinta a amostras diferentes e que para medidas realizadas num mesmo ambiente sem variações consideráveis de temperatura e umidade a variação de condutividade para cada amostra manteve-se constante demonstrando que os sensores apresentam boa repetitividade.

Em relação à otimização dos parâmetros da rede neural aplicando a metodologia simplex sequencial o melhor desempenho de classificação com menor erro quadrático médio foi obtido com taxa de aprendizagem igual a 0,93, constante de momento igual a 0,6 e inclinação da função de ativação igual à unidade.

A arquitetura da rede foi definida de acordo com a dimensão dos vetores de entrada e a quantidade de classes de saída, sendo utilizado, portanto 3 neurônios na camada de entrada e 4 neurônios na camada de saída, a quantidade suficiente de neurônios na camada intermediária ficou definida entre 3 a 5 neurônios. Observou-se que o uso de mais de 5 neurônios na camada intermediária apesar de resultar em um erro quadrático médio para o conjunto de treinamento menor a capacidade de generalização da rede para novos vetores de entrada era reduzida, esse comportamento é conhecido como *overtraining*.

O modo sequencial de treinamento mostrou-se mais adequado ao problema em questão em relação ao modo batelada, pois uma vez que a apresentação dos padrões à rede é realizada de modo aleatório o espaço de busca dos pesos sinápticos é feito de modo mais amplo, além disso, esse modo foi capaz de contornar padrões redundantes no banco de dados, tudo isso reduziu a possibilidade do algoritmo de treinamento ficar preso em um mínimo local.

A aplicação dos parâmetros otimizados e o modo sequencial de treinamento permitiu uma classificação correta de 100% do conjunto de teste, para as amostras de validação a porcentagem de classificação correta situou-se em torno de 95,7% e para o conjunto de treinamento essa taxa chegou a 97,1% em média. Estas e outras variáveis de desempenho como o erro quadrático médio e número de épocas de treinamento são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Desempenho da rede neural.

Erro quadrático médio	0,0021±0,0007
Número de épocas	70±10
Classificação correta das amostras de validação	95,7% ± 1,3%
Classificação correta das amostras de treinamento	97,1% ± 0,7%
Classificação correta das amostras de teste	100%

Estes resultados só foram possíveis pelo emprego da otimização simplex sequencial dos parâmetros, a aplicação do bootstrap na geração de um amplo e diversificado conjunto de treinamento e pela normalização adequada dos vetores de entrada.

Um ponto altamente positivo da incorporação da rede neural ao nariz eletrônico é que esta permitiu amenizar o efeito de sinais ruidosos e interferências aos quais estão sujeitas as medidas elétricas pelo fato de possibilitar a inclusão prévia de informações ao longo do seu desenvolvimento simplificando o projeto e aumentando a velocidade de resposta

4 Conclusão

A incorporação da rede neural Multilayer Perceptron ao nariz eletrônico resultou na elaboração de uma ferramenta relativamente nova e extremamente eficaz que muito auxiliará no controle da qualidade do leite. Sua portabilidade permite o acompanhamento de todo o ciclo produtivo do leite reduzindo substancialmente os índices de fraudes do produto; seu baixo custo, facilidade de operação e a não utilização de reagentes químicos não exige mão de obra especializada nem a necessidade de confinamento em laboratórios; tudo isso atrelado à possibilidade de resposta em tempo real torna este dispositivo competitivo com técnicas consagradas de análises físico-químicas.

Agradecimentos

Ao IFMA e ao CNPq pelo financiamento da pesquisa, possibilitando sua realização.

Referências Bibliográficas

- Bishop, C. M. (1995). Neural Networks For Pattern Recognition. 1 ed. Birmingham: Clarendon Press. Oxford; 482p.
- Brudzewski, K.; Osowski, S. and Markiewicz, T. (2004). Classification of Milk by Means of an Electronic Nose and SVM Neural Network. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 98, No. 2-3; pp. 291-298.
- Capone, S.; Siciliano, P.; Quaranta, F.; Rella, R.; Epifani, M. and Vasanelli, L. (2000). Analysis of

- Vapours and Foods by Means of an Electronic nose Based on a Sol-gel Metal Oxide Sensors Array. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 69, No. 3; pp. 230-235.
- Capone, S.; Epifani, M.; Quaranta, F.; Siciliano, P.; Taurino, A. and Vasanelli, L. (2001). Monitoring of Rancidity of Milk by Means of an Electronic Nose and a Dynamic PCA Analysis. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 78, No. 1; pp. 174-179.
- Collier, W. A.; Baird, D.B; Park-Ng, Z.A; More, N. and Hart, A. L (2003). Discrimination Among Milks And Cultured Dairy Products Using Screen-printed Electrochemical Arrays and an Electronic Nose. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 92, No. 1-2; pp. 232-239.
- Deisingh, A. K.; Stone, D. C. and Thompson, M. (2004). Applications of Electronic Noses and Tongues in Food Analysis, Vol. 39, No. 6; pp. 587-604.
- Hair Jr., J. F; Black, W. C; Babin, B. J; Anderson, R. E. and Tatham, R. L. (2005). Análise Multivariada de Dados. 5 ed. Porto Alegre: Bookman; pp. 89-127.
- Hammond, M. H.; Riedel, C. J; Rose-Pehrsson, S. L. and Williams, F. W. (2004). Training Set Optimization Methods for a Probabilistic Neural Network. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Vol. 71, No. 1; pp. 73-78.
- Haykin, S. (2001). Redes Neurais: Princípios e Práticas. 2 ed. Porto Alegre: Bookman; 900p.
- Linder, R. and Pöppel, S. J. (2003). A Neural Network Approach Classifies Olfactory Signal With High Accuracy. Food Quality and Preference, Vol. 14, No.5-6 ; pp.435-440.
- Magan, N.; Pavlou, A. and Chrysanthakis, I. (2001). Milk-sense: A Volatile Sensing System Recognises Spoilage Bacteria and Yeasts in Milk Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 72, No. 1; pp. 28-34.
- Marilley, L.; Ampuero, S.; Zesiger, T. and Casey, M. G. (2004). Screening of Aroma-producing Lactic Acid Bacteria With an Electronic Nose. International Dairy Journal, Vol. 14, No.10; pp. 849-856.
- Marsili, R. (1995). The Electronic Nose. Disponível em: www.foodproductdesign.com/archive/1995/0695QA.html. [Acesso em 20 Jun. 2016].
- Marsili, R. T. (1999). SPME-MS-MVA As an Electronic Nose For the Study Off-flavours in Milk, J. Agric. Food Chem., Vol. 47, No.2; pp. 648-654.
- O'riordan, P.J. and Delahunty, C.M. (2003). Characterisation of Commercial Cheddar Cheese Flavour. 2: Study of Cheddar Discrimination by Composition, Volatile Compounds and Descriptive Flavour Assessment. Int Dairy J, Vol. 13, No. 5; pp. 371-389.
- Ouellette, J. (1999). Electronic Noses Sniff Out New Markets. The Industrial Physicist, Vol. 5, No. 1; pp. 26-29.

- Pioggia, G. (2007). The Electronic Nose. Disponível em: www.piaggio.cci.unipi.it/~pioggia/electronicnose/electronicnose.html. [Acesso em 18 Jun. 2016].
- Sablani, S. S. (2008). Status of Observational Models Used in Design and Control of Products and Processes. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol. 7, No. 1; pp. 130-136.
- Yu, H; Wang, J. and Xu, Y. (2007). Identification of Adulterated Milk Using Electronic Nose. *Sensors and Materials*, Vol.19, No. 5; pp. 275-285.