

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Curso de Engenharia Química

**USO DE REDES NEURAIAS PARA ESTIMAR O CONTEÚDO
DE CHUMBO EM DIFERENTES AMOSTRAS DE
CHOCOLATES**

Kaio Luan Sarti

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. Fábio Bentes Freire

Coorientador: Prof. Dr. José Teixeira Freire

São Carlos

2020

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Fábio Bentes Freire

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos

Coorientador: Prof. Dr. José Teixeira Freire

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos

Convidada: Prof.^a Dra. Maria do Carmo Ferreira

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos

Professor de Disciplina: Prof, Marcelo Percin de Arruda Ribeiro

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos

Trabalho de Graduação apresentado no dia 15 de dezembro de 2020 perante a seguinte banca examinadora:

AGRADECIMENTOS

A minha vó Cida e meu e tio Paulinho. A minha mãe Paula, irmã Karla e irmão Kauã. A todos meus tios e tias, primos e primas. Ao meu amigo Marquinho e toda sua família. Sem o apoio e carinho de sempre nunca teria conquistado meus objetivos sozinho.

A meus colegas de copo da república Recanto do Guerreiro. Muito obrigado pela parceria em todos esses anos e por terem tornado a graduação tão incrível.

A todos os grandes mestres que contribuíram para meu aprendizado durante a trajetória na UFSCar. Em especial aos grandes professores Fábio Bentes Freire, José Teixeira Freire e a professora Maria do Carmo Ferreira. A grande competência desse time junto a imensa confiança que tiveram em mim são a base forte onde construímos este e outros trabalhos.

" Botas... as botas apertadas são uma das maiores venturas da terra, porque, fazendo doer os pés, dão azo ao prazer de as descalçar.

- Machado de Assis.

RESUMO

A produção mundial de cacau é da ordem de alguns milhões de toneladas anuais e se restringe a áreas tropicais como Brasil, Indonésia e o oeste africano, com destaque a Costa do Marfim e Gana. O uso intensivo de pesticidas e outros defensivos agrícolas, a água contaminada, a mineração, os poluentes atmosféricos e a composição do solo são fatores que podem incorporar aos cacauzeiros e seus produtos concentrações potencialmente nocivas de metais como chumbo, cádmio e níquel. A presença de contaminantes no chocolate afeta principalmente crianças, maiores consumidores do produto, por absorverem mais facilmente esses metais e também serem mais vulneráveis à contaminação. A partir de bancos de dados disponíveis na literatura, desenvolveu-se uma rede neural capaz de estimar a concentração de chumbo em barras de chocolate tendo como entradas as concentrações de alumínio e de cobre. A rede foi projetada através do toolbox Neural Network do MatLab R2015a, sendo que os resultados obtidos tiveram coeficiente de determinação de 0,9760 para os 61 pontos utilizados no treinamento e de 0,9846 para os 6 pontos de verificação, um desempenho satisfatório tanto no ajuste quanto na generalização. Através das constantes calculadas pesos e bias, é possível com poucos cálculos estimar concentrações de chumbo para amostras de chocolate com concentrações de alumínio e cobre conhecidas, aplicação com grande potencial de economia financeira e operacional para a indústria dos derivados do cacau.

Palavras-chave: Chocolate. Chumbo. Redes neurais artificiais.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	1
1- INTRODUÇÃO	2
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1- A ORIGEM DO CHUMBO	4
2.2- OS RISCOS DA CONTAMINAÇÃO	5
2.3- ANÁLISE DE DADOS	7
2.4- REDES NEURAIS ARTIFICIAIS	8
3- MATERIAIS E MÉTODOS	15
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
5- CONCLUSÕES	18
CONSIDERAÇÕES FINAIS	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ilustração de um neurônio biológico	9
Figura 2.2 - Ilustração de um neurônio artificial	10
Figura 2.1 - Exemplos de sub-ajuste, ajuste adequado e sobre-ajuste	12
Figura 2.2 - Esquema da rede neural utilizada	13
Figura 4.1 - Concentração estimada por concentração real	17

1- INTRODUÇÃO

Segundo a resolução nº264 de 22 de setembro de 2005 da Anvisa, o chocolate é um produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao L.*): massa (ou pasta ou licor) de cacau, cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo, no mínimo, 25 %(g/100 g) de sólidos totais de cacau (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2005). Diferentes combinações desses ingredientes, juntamente com o uso de outros produtos como derivados do leite ou gorduras vegetais, além das diferentes qualidades de cacau, geram a grande variedade de chocolates disponíveis atualmente no mercado. Em 2018, no Brasil, os chocolates ao leite, meio amargo e branco foram os favoritos de, respectivamente, 42%, 31% e 18% dos brasileiros.

A matéria prima do chocolate é proveniente dos cacauzeiros, árvores nativas da floresta amazônica e bem adaptadas a climas tropicais com temperatura elevada e altos índices pluviométricos. Elas são também encontradas no oeste africano, na Indonésia e no estado brasileiro da Bahia, mais precisamente na região de Ilhéus. As condições climáticas ideais também favorecem o aparecimento de pragas e de doenças que acometem os cacauzeiros, havendo assim a necessidade de aplicação de defensivos agrícolas para proteger plantações. A vassoura de bruxa, por exemplo, foi uma doença fúngica que destruiu grande parte das culturas cacauzeiras brasileiras no início dos anos 90, encerrando a hegemonia do Brasil como principal produtor de cacau e abrindo espaço para o oeste africano.

As sementes de cacau quando maduras são separadas do fruto e fermentadas para diminuir o amargor e desenvolver o sabor adocicado. Em seguida os grãos são secos, torrados e tem suas cascas removidas. Os grãos tratados são então moídos em partículas finas, virando massa de cacau que é fundido a baixas temperatura, tornando-se o licor de cacau. O licor pode ser dividido em duas fases através da prensagem: uma torta escura, de sólidos, e a outra oleosa, de manteiga de cacau. O chocolate com maior porcentagem de sólidos é conhecido como meio amargo, contendo no mínimo 35% de sólidos totais de cacau, sendo 18% o mínimo de matéria gorda proveniente de manteiga, licor ou massa e 14% de sólidos isentos de gordura. Já o chocolate ao leite, categoria mais consumida no Brasil, deve ter no mínimo 27% de sólidos totais de cacau e 14% de sólidos de leite. O terceiro tipo de

chocolate é o branco, isento de sólidos e contendo no mínimo 20% de manteiga de cacau e 14% de sólidos totais de leite (MACEDO, 2017).

Chocolates com elevadas concentrações de massa de cacau podem apresentar concentrações significativas de metais nocivos à saúde, como apontado por Lee e Low que mostraram como a porcentagem de massa de cacau presente é diretamente proporcional a quantidade de metais presente no produto final (LEE e LOW, 1985). Esses metais podem ser provenientes de diversas origens como a poluição atmosférica gerada por gasolina aditivada, lençóis freáticos contaminados, solos ricos em metais tóxicos, resíduos de mineração não tratados, maquinário de processamento precário ou uso intensivo de defensivos agrícolas nocivos.

Estudos vêm sendo feitos a fim de mostrar como a presença de metais pode levar a potenciais danos à saúde em consumidores frequentes, principalmente em crianças. Esse grupo consumidor é particularmente vulnerável a metais pesados como o chumbo (SILBERGELD, 1997), já que absorvem maiores quantidades, não têm mecanismos de eliminação desenvolvidos e são mais sensíveis a contaminação. Esse metal se acumula em diferentes partes do corpo, gerando efeitos colaterais como, por exemplo, distúrbios relacionados ao desenvolvimento do sistema nervoso em bebês. Também são relatados casos de QI reduzido, problemas de aprendizagem, diminuição no crescimento, hiperatividade, comportamento antissocial e perda auditiva (DAHIYA, KARPE, *et al.*, 2003).

O objetivo deste Trabalho de Graduação foi estudar a viabilidade de se aplicar redes neurais para estimar o teor do metal em barras de chocolate disponíveis comercialmente. Para isso, foi utilizado um banco de dados obtido a partir de medidas de concentração de chumbo, alumínio e cobre, acessíveis em diferentes artigos científicos. Em especial, com maior ênfase, o estudo baseou-se no trabalho de Kuzmanović *et al* (PODUNAVAC-KUZMANOVI, 2015). As simulações foram feitas no Toolbox Neural Networks do MatLab R2015a, seguindo o procedimento para usuários de redes neurais mostrado em Freire *et al.*, 2018 (FREIRE, FREIRE, *et al.*, 2018). O uso da rede neural simplificou a determinação das concentrações de metais nas barras de chocolate, sendo a do chumbo obtida a partir das de alumínio e cobre num processo que economiza tempo e dinheiro para produtores.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- A ORIGEM DO CHUMBO

Estudos demonstram que chocolates disponíveis comercialmente em prateleiras de supermercado podem conter elevadas concentrações de chumbo. Os que possuem maior porcentagem de sólidos de cacau, classificados comercialmente como amargos, apresentaram as mais altas concentrações entre as diferentes categorias do produto. No cacau, as concentrações de chumbo foram mais altas na casca que envolve as sementes. Através de experimentos, pôde-se constatar que o tecido da casca absorve facilmente o chumbo presente em soluções do metal. Em contrapartida, análises revelaram que as concentrações de chumbo são baixas nas sementes, resultado em desacordo, por assim dizer, com as quantidades do metal encontradas nas barras de chocolate comercial. (RANKIN, NRIAGU, *et al.*, 2005) (ABT e ROBIN, 2020)

A possível explicação para este fato seria uma deficiência no processo de separação mecânica de cascas e de sementes depois da torra, que inclui no peso final do chocolate uma porcentagem significativa de fragmentos de casca. Soma-se a isso o mecanismo de transferência de massa na etapa de fermentação dos frutos frescos (RANKIN, NRIAGU, *et al.*, 2005). Em linhas gerais, eles são colhidos e as sementes são separadas e armazenadas em grandes recipientes onde são fermentadas pela cultura de leveduras e bactérias naturalmente presentes. A fermentação geralmente dura por volta de 5 dias e ocorre em meio ácido com temperaturas que ultrapassam os 40°C, ao longo do processo, a semente que inicialmente tem pH próximo de neutro pode chegar até ao pH 4. O efeito combinado do pH, da temperatura e da duração do processo influencia a transferência de massa que leva o chumbo presente na casca para a semente na fermentação. Há também outra fonte de contaminação por chumbo resultante do contato do fruto úmido com o solo durante a secagem solar em ambiente aberto não controlado que pode levar vários dias (RANKIN, NRIAGU, *et al.*, 2005).

Especificamente, a origem desse chumbo pode ser diversa, envolvendo desde o metal naturalmente presente no solo propriamente dito, até o resultante do uso de produtos agrícolas contendo chumbo, de água contaminada e também do ar atmosférico onde haja combustão de gasolina contendo tetraetilchumbo, usado para aumentar a octanagem (RANKIN, NRIAGU, *et al.*, 2005) (ABT e ROBIN, 2020). Leis ambientais mais restritivas proíbem o uso desse composto como aditivo antiexplosivo há décadas, entretanto, em alguns dos países do oeste africano que produzem a maior parte do chocolate mundial, há menos controle. Em muitos desses países, a presença indesejável do metal no solo é agravada pela exploração de minérios valiosos como o ouro, que é rico em chumbo em certas minas africanas. Finalmente, vale ressaltar que o processamento do cacau para fazer o chocolate envolve etapas em que o produto entra em contato com equipamentos e materiais que podem conter chumbo, ainda muito usado em soldas, por exemplo.

2.2- OS RISCOS DA CONTAMINAÇÃO

A presença do chumbo no organismo humano é altamente nociva à saúde, diferentemente de alguns metais utilizados no metabolismo, como o ferro e o zinco, o chumbo é prejudicial mesmo em concentrações sanguíneas da ordem de 10 µg/dl (MANTON, 2009). Crianças, especialmente as menores de 5 anos, são mais sensíveis à contaminação e também aos danos causados. Além de outras formas de exposição, a falta de noções básicas de higiene na tenra idade torna crianças pequenas particularmente mais vulneráveis. A absorção do chumbo ingerido por crianças é quatro vezes maior em comparação com a dos adultos e a excreção do metal é menor, por estarem em fase de formação, os danos causados aos órgãos são ainda mais severos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2015)

A excreção de chumbo através da urina e das fezes não elimina o metal do organismo com eficiência. Nos tecidos moles, como o cérebro e os rins, o excesso de chumbo induz diversos efeitos tóxicos e dura aproximadamente 40 dias. Os glóbulos vermelhos são capazes de reter boa parte do chumbo e facilitam sua excreção em concentrações mais baixas, porém,

conforme mais chumbo entra na corrente sanguínea, os glóbulos ficam saturados e a concentração no plasma sanguíneo aumenta. Esse chumbo contido no plasma entra no lugar do cálcio que constitui os ossos e se acumula em depósitos que têm meia vida de dez a trinta anos, atuando como uma fonte ininterrupta que pode ser agravada por lesões, menopausa ou processos de renovação do tecido comuns durante a infância. Com relação à amamentação, estudos revelaram uma elevada liberação de chumbo oriunda dos ossos em lactantes, podendo esse chumbo chegar ao leite materno e, assim, contaminar recém-nascidos (MANTON, 2009).

Fatores que elevam a concentração de chumbo no sangue acima de 100 $\mu\text{g}/\text{dl}$ são fatais em crianças. Concentrações elevadas podem ainda causar danos no cérebro e no fígado, além de anemia e dores no estômago. A partir de 45 $\mu\text{g}/\text{dl}$, recomenda-se o tratamento utilizando quelatos como EDTA (do inglês Ethylenediamine tetraacetic acid ou ácido etilenodiamino tetra-acético), que aprisionam o metal e auxiliam em sua eliminação. A exposição constante que mantém a concentração sanguínea de chumbo em 10 $\mu\text{g}/\text{dl}$ já pode desencadear danos neurológicos permanentes como QI reduzido, agressividade, comportamento antisocial, impulsão e hiperatividade (BELLINGER, 2004).

Grandes tragédias causadas por contaminação de chumbo já aconteceram em diversos países africanos. Uma das maiores foi em 2010 no estado de Zamfara, na Nigéria, importante produtor mundial de cacau. Pesquisas apontaram que aproximadamente 25% das crianças menores de 5 anos das duas vilas mais afetadas morreram ao longo de um ano, sendo maioria no assustador saldo das 400 mortes deixadas no acidente ambiental causado pela exposição ao chumbo oriundo da mineração artesanal de ouro contaminado (LANPHEAR, 2005). Tristes números de uma infeliz “estatística” envolvendo a presença de chumbo em excesso onde ele não deveria estar. Mesmo em concentrações pequenas, o acúmulo de chumbo decorrente do consumo cotidiano de chocolate pode levar a problemas de saúde.

2.3- ANÁLISE DE DADOS

A fim de estudar quantitativamente esse e uma variedade de outros fenômenos, no sentido da previsibilidade a partir do estudo de como as medidas se relacionam, a análise de dados é uma interessante alternativa. A disponibilidade de computadores com maior capacidade de armazenar e processar dados foi um impulso adicional para essa área do conhecimento. Atualmente, é comum as empresas contratarem profissionais de análise de dados principalmente para diagnósticos, controle, otimização, previsões e projeções a partir de bancos de informações. Para compreender o funcionamento dessa essencial ferramenta, primeiramente, é interessante entender a lógica por trás dos ajustes de curva, forma mais simples de análise de dados.

No ajuste de curva convencional, a função cujo comportamento se adequa aos dados estudados deve ser escolhida com critério para garantir o êxito da análise. Quando, por exemplo, se estuda o montante pago por um bem a prestação, com um valor de entrada e pagamentos mensais, basta ajustar uma equação de reta simples onde o coeficiente linear é o valor da entrada, o valor pago no instante de tempo zero, e o angular o valor das prestações que será multiplicado pelos meses decorridos. O coeficiente angular e linear são exemplos de parâmetros ajustáveis, constantes que somam ou multiplicam variáveis ou funções alterando seu comportamento e a relação entre os valores de entrada e saída. Variando esses parâmetros nos diversos tipos de possíveis funções, ajustam-se curvas para vários tipos de dados, como uma parábola para descrever a energia potencial gravitacional de uma bola jogada ao ar ou até mesmo representar modelos epidemiológicos por funções exponenciais.

Com os dados de entrada e saída que descrevem o fenômeno em mãos, que nos exemplos anteriores são respectivamente o montante pago, a energia potencial gravitacional e o número de casos de uma doença por tempo, é possível encontrar uma equação universal que descreve o fenômeno. Para isso, basta utilizar uma função de ajuste adequada e variar os parâmetros até que as saídas estimadas sejam próximas o suficiente dos dados utilizados. Primeiramente, define-se um erro da estimativa, normalmente é utilizado o EQM (Erro Quadrático Médio), que nada mais é do que o quadrado das diferenças entre os valores estimados e os reais, para eliminar os sinais, somado e dividido pelo número de pontos.

Com a expressão do erro (desvio) definida, é possível utilizar algoritmos de otimização para minimizar a função objetivo através dos parâmetros ajustáveis até que a equação encontrada descreva o comportamento dos dados obtidos dentro da tolerância preestabelecida. Essencialmente, os algoritmos variam os parâmetros constantes a pequenos passos, gerando um novo valor de erro que pode ser maior ou menor do que o erro anterior. O melhor conjunto de parâmetros é o que obteve o menor erro encontrado pelo algoritmo, via de regra, após um certo número de iterações.

2.4- REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS

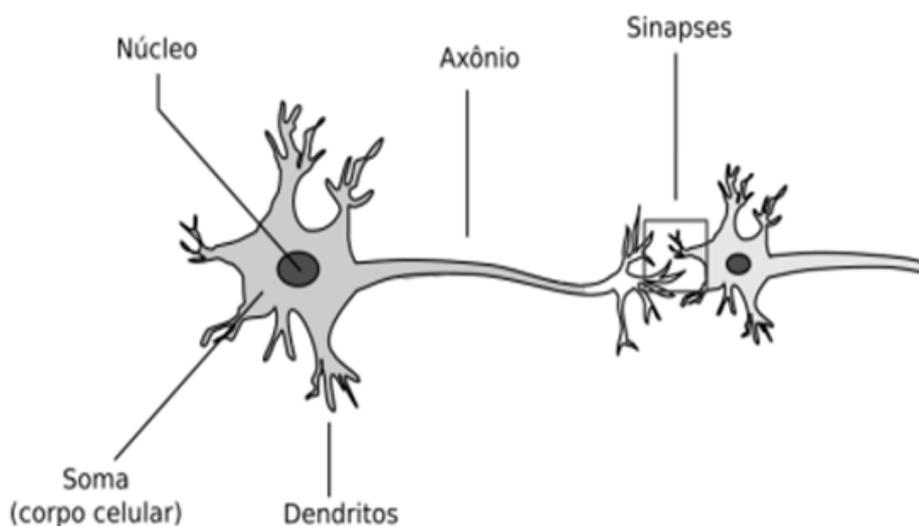
Uma forma de análise de dados é através de uma ferramenta análoga a estrutura de funcionamento de um neurônio biológico. Não é de hoje que o homem busca inspiração na evolução natural de sistemas biológicos para otimizar formas geométricas, aperfeiçoar máquinas e resolver problemas, aproveitando-se da otimização desenvolvida pela seleção natural. Formatos de aviões semelhantes a anatomia de pássaros, agulhas de injeção que lembram probóscide de mosquitos (IZUMI, SUZUKI, *et al.*, 2011) e adesivos baseados na anatomia das patas de lagartixas (HAWKES, EASON, *et al.*, 2015) são apenas alguns exemplos. O funcionamento do cérebro humano, processador aperfeiçoado ao longo da nossa evolução, foi fonte de inspiração para o desenvolvimento das redes neurais artificiais (RNAs), que imitam neurônios e suas conexões quanto à capacidade de aprender. Conseqüentemente, as RNAs se aproximam tanto dos métodos estatísticos quanto da inteligência artificial, fornecendo um mecanismo sensitivo e perceptivo.

Desde os trabalhos pioneiros impulsionados pela corrida espacial americana (BRYSON e JR., 1972), o uso de redes neurais vem crescendo e se desenvolvendo, sendo hoje encontradas em várias aplicações, como reconhecimento facial, identificação de digitais, aprovação de crédito em bancos, controle de processos, entre outros. Os avanços da eletrônica e da informática nas últimas décadas aumentaram a abrangência dessas aplicações, hoje em dia, mesmo os computadores pessoais de baixo custo têm boa capacidade de processamento e de memória. Além disso, o surgimento da internet tornou o

conhecimento mais acessível, difundindo mais facilmente a aprendizagem de ferramentas como as redes neurais, em parte, desmistificando o uso da inteligência artificial.

Neurônios biológicos são células especializadas responsáveis pela transmissão de impulsos nervosos. A figura 2.1 representa esse tipo de célula.

Figura 2.1 - Ilustração de um neurônio biológico



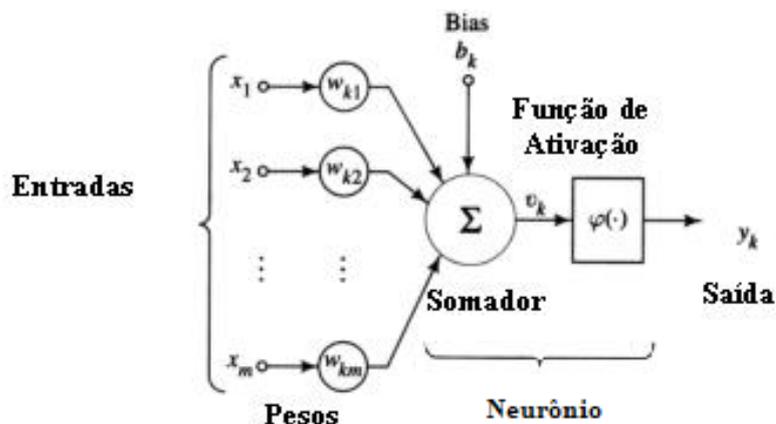
Fonte: (CHAGAS, 2019)

Simplificadamente, um neurônio recebe um impulso elétrico pelos seus dendritos (que estão ligados ao terminal do axônio de diversos outros neurônios) e esse impulso percorre toda a extensão da célula até seu terminal oposto. O terminal do axônio libera neurotransmissores que se ligam aos receptores nos dendritos do neurônio seguinte que podem ser de ordem inibitória ou excitatória. Com a propagação do impulso nervoso pelos dendritos, os potenciais inibitórios e excitatórios podem se amplificar quando combinados com um potencial igual ou se cancelar caso se combinem com potenciais opostos. Com o impulso propagando-se em direção ao axônio, seus potenciais individuais recebidos nos dendritos de diversos neurônios se somam, resultando em um impulso final.

A modelagem matemática da rede neural artificial segue uma premissa análoga a de

um neurônio biológico. A Figura 2.2 representa um esquema básico que corresponde a uma única unidade de processamento (neurônio) de uma RNA:

Figura 2.2- Ilustração de um neurônio artificial



Fonte: (ZAMBIASI)

De certo modo, as redes neurais funcionam como regressões não lineares, sendo alimentadas com um conjunto de dados de entrada que são multiplicados por um parâmetro ajustável chamado peso. A essa multiplicação é somado um termo independente chamado bias, de forma análoga a apresentada anteriormente.

Primeiramente, o neurônio recebe sinais “ x_m ” de todos os neurônios ou entradas de dados externos da camada anterior, que são multiplicados por seus respectivos pesos (w_{k-m}), somados à uma constante denominada bias (b_k) e geram um sinal de ativação (u_k). Este número (u_k) passa por uma função de ativação ($\varphi(u_k)$), que pode ser qualquer função matemática diferenciável, limitada e simples (para melhor processamento computacional). Usualmente são utilizadas funções que introduzem um elemento não linear à rede, possibilitando que esta seja treinada para prever valores que não apresentam padrão linear. Exemplos de funções comumente usadas são a sigmóide (equação 1) ou a arcotangente (equação 2) (ESTIATI, FREIRE, *et al.*, 2016).

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$$

Equação 1 - Função Sigmóide

$$f(x) = tg^{-1}(x)$$

Equação 2- Função arcotangente

A saída de um neurônio é dada pela equação 3:

$$y_k = \varphi (b_k + \sum_{i=1}^m w_{k-m} * x_m) \quad (3)$$

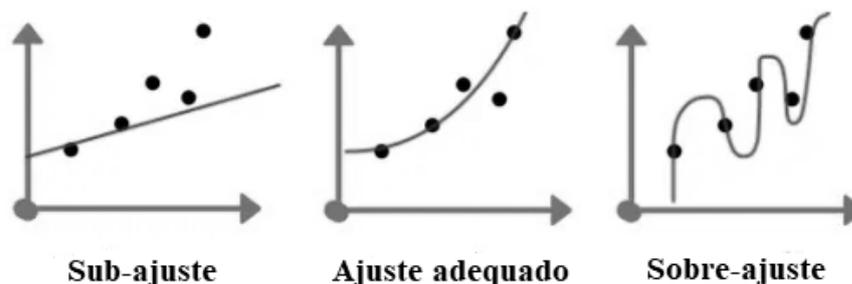
Equação 3- Saída de um neurônio calculada com entradas, pesos e viés

Os pesos w_{k-m} são determinados durante o processo de aprendizagem da rede neural, de forma a minimizar o desvio entre os valores estimados e observados. Quanto maior o valor absoluto desta variável, maior o impacto do neurônio anterior no neurônio posterior, ambos ligados pelo peso em questão. Como dito, o processo de ajuste dos pesos usa otimizações não lineares para encontrar valores de w_{k-m} que minimizam a função objetivo, geralmente representada pela diferença entre os valores previstos pelas redes e valores reais observados de forma análoga a apresentada para ajuste de curvas. Em cada camada, é adicionado o termo independente bias (b_k) que é somado às entradas do neurônio. Matematicamente, é o termo independente da equação de um neurônio artificial, onde o coeficiente angular são os pesos. O desafio é encontrar os melhores ajustes levando em consideração que mínimos locais podem, eventualmente, comprometer o funcionamento da rede (HIMMELBLAU, 2008).

A adaptação da rede aos dados está sujeita a dois tipos de erro, conhecidos como *bias error* (erro de tendência) e erro de variância, ambos gerados pelo conflito entre o modelo descrever bem o fenômeno genericamente ou os dados alimentados. O *bias error* surge porque a rede tenta descrever um comportamento generalizado para seus dados, que não se adequa bem aos ruídos e dita uma tendência simplificada. Já na variância, ao contrário, a rede se prende aos ruídos e gera um modelo excessivamente complexo. Um alto *bias error* com baixa variância geram sub-ajuste (*underfitting*, em inglês), ou seja, o modelo gerado é excessivamente simples para descrever o fenômeno e não se adequa corretamente aos seus pontos. Em contrapartida, a função pode ser muito precisa para os pontos da base de dados, mas não conseguir estimar bem pontos fora dela, tornando-se rígida e com pouca capacidade de generalização. Quando isso acontece o *bias error* é baixo e existe alta variância, gerando sobre-ajuste (*overfitting*, em inglês), onde a rede se adapta excessivamente aos ruídos, fugindo, assim, de uma função genérica que descreva bem o fenômeno. O objetivo de um bom treinamento de rede é encontrar uma relação equilibrada

entre essas duas variáveis, gerando um modelo suficientemente simples que se adeque bem aos pontos alimentados como representado na figura 2.3 (HIMMELBLAU, 2008).

Figura 2.1- Exemplos de sub-ajuste, ajuste adequado e sobre-ajuste

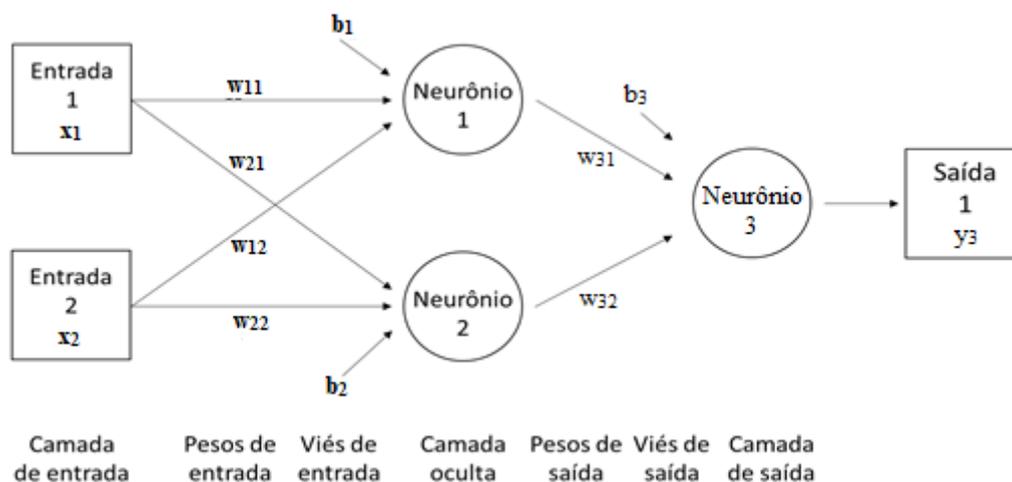


Fonte: (HERRERA, 2018)

A rede neural é avaliada em sua habilidade de se adequar aos dados de treinamento e prever novos valores de dados externos. Normalmente, o conjunto de dados é dividido entre treino, validação e teste, sendo que a maior parte (cerca de 70%) é utilizada para treino. Nessa etapa, a rede tem valores objetivos (ou alvos) conhecidos e os compara com as respostas encontradas, ajustando os pesos de forma a aproximá-los. Na etapa de validação, a rede usa dados separados para o ajuste fino dos parâmetros, evitando a rigidez excessiva aos dados de treinamento que causa o overfitting. Na última etapa, denominada teste, a rede encontrada, com os valores das variáveis w_{k-m} e b_k determinados pelo treino, utiliza novas variáveis de entrada (deixadas à parte) e calcula as saídas, o resultado encontrado é então comparado ao objetivo. Caso a rede tenha sucesso em prever os resultados na fase de teste, pode-se inferir que as variáveis w_{k-m} e b_k encontradas são adequadas para a generalização dentro do intervalo de dados estudados, já que a RNA conseguiu gerar resultados satisfatórios com dados que não conhecia previamente. Caso a RNA falhe em prever bem esses dados de teste, pode-se inferir que a rede não é boa para generalizar dados além dos utilizados para aprendizagem (HIMMELBLAU, 2008).

Depois que a rede é obtida torna-se fácil usá-la, já que pode fornecer uma resposta rápida com cálculos simples, uma das vantagens de se usar RNAs ao invés de modelos fenomenológicos (que usam balanços de massa, energia e quantidade de movimento). Atualmente, é possível até treinar redes neurais utilizando-se de computação em nuvem. Nesse estudo, foi utilizada uma rede neural com *feedforward* tipo *perceptron*, a mais simples disponível no pacote de simulação. A figura 2.4 representa o desenho gráfico dessa RNA:

Figura 2.2 - Esquema da rede neural utilizada



Fonte: Elaborado pelo autor

Matematicamente, para uma rede com dois neurônios na camada intermediária, como apresentada na figura 2.4, temos:

$$y = \varphi_0 (W_2 * \varphi_h(W_1 * x_m + b_{k1}) + b_{k2}) \quad (4)$$

Equação 4- Equação generalizada para a saída de um neurônio com camada intermediária

Onde:

- y : saída do neurônio artificial
- x_m : vetor entrada do neurônio artificial
- W_1 : matriz dos pesos compreendidos entre as entradas e camada intermediária
- W_2 : matriz dos pesos compreendidos entre a camada intermediária e a final
- b_{k1} : vetor dos vieses das entradas
- b_{k2} : vetor dos vieses da camada intermediária
- $\varphi(*)$: função de ativação

O teorema de Kolmogorov (FINE, 1999) mostra que uma função de várias variáveis pode ser representada pela soma das funções de cada variável. Ele pode ser interpretado como base do funcionamento das redes neurais. Com um número infinito de neurônios, uma rede neural de uma única camada intermediária pode, assim, implementar qualquer função contínua. Vale ressaltar, porém, que, deve-se optar pelo menor número de neurônios que

apresente bom desempenho. Se o vetor de entrada possuir x variáveis e y saídas, para cada neurônio adicionado na camada j , será necessário a adição de $x+1+y$ parâmetros (x pesos da camada $[j-1]$, um viés e y pesos da camada j), que deverão ser determinados.

Para se entender de maneira simples, como é a aplicação de uma rede neural, suponha, como exemplo, a análise que correlaciona o tamanho do pé de um indivíduo com a sua altura. Se uma rede for treinada somente com esses dados, o erro gerado no cálculo dos parâmetros ajustáveis pode ser elevado devido à diversidade de tamanhos de pés encontrados em pessoas de mesma altura, com o menor erro possível sendo gerado quando a rede retorna o valor médio do tamanho dos pés de pessoas para dada altura. Como exemplo de ponto fora da curva, o famoso jogador de futebol Sócrates, da seleção canarinho de 1982 e reverenciado, ainda hoje, pela torcida corintiana, tinha mais de 1.90 m e calçava 39. Para melhorar essa estimativa, deve-se fornecer outras características sobre o indivíduo que tenham correlação com o tamanho do pé e diminuir o erro global.

Se, além da altura, a rede incluir a informação de que homens geralmente têm pés maiores do que as mulheres, atribuindo-se ao gênero do indivíduo o valor 1 para homens e 0 para mulheres, a descrição será mais completa e correta. Um peso será calculado para essa variável e para cada altura a rede incrementará um valor referente a média do tamanho dos pés de homens ser maior que a de mulheres para mesma altura. Seguindo a mesma linha de raciocínio, é possível adicionar ainda mais entradas a partir de hipóteses como a que os pés crescem até a vida adulta ou também que certas etnias têm média de pés menores ou maiores. Destrinchando grupos com dados suficientes, as estimativas tornam-se cada vez mais precisas e abrangentes, aumentando a capacidade de generalizar, gerando, assim, redes mais robustas.

3- MATERIAIS E MÉTODOS

Através do portal de periódicos da capes, foram consultados cerca de 15 artigos com dados sobre a concentração de pelo menos 3 metais para uma mesma amostra de chocolate. Os dados obtidos tiveram suas unidades padronizadas e foram inseridos numa planilha do Excel onde 0 era atribuído para inexistência de dados. A partir da literatura encontrada, foram obtidos os dados sobre as concentrações de chumbo, níquel, cádmio, alumínio, manganês, cobre e zinco. A função CONT.SES foi utilizada para contabilizar três células de diferentes colunas somente se todas fossem diferentes de zero. Através da análise combinatória entre os 7 metais agrupados 3 a 3 e a função mencionada, foi determinado o número de pontos utilizáveis para cada um dos grupos com três metais. O conjunto de dados com mais pontos disponíveis foi obtido com chumbo, alumínio e cobre, que após a remoção dos que aparentavam ser originados por amostras contaminadas, resultou em 67 pontos. Os dados obtidos foram levantados de cerca de 15 artigos, sendo principais dois trabalhos da Sérvia (PODUNAVAC-KUZMANOVI, 2015) (MRMOŠANIN, 2018) e um da Arábia Saudita (SALAMA, 2018). O teor médio de alumínio foi de 16,9 $\mu\text{g/g}$ variando entre 1,47 $\mu\text{g/g}$ e 112 $\mu\text{g/g}$, o de cobre de 5,15 $\mu\text{g/g}$ variando de 0,61 $\mu\text{g/g}$ a 17,7 $\mu\text{g/g}$ e chumbo teve média de 2,88 $\mu\text{g/g}$ com teores que variaram de 0,033 $\mu\text{g/g}$ a 8,47 $\mu\text{g/g}$.

Optou-se por utilizar as concentrações de cobre e de alumínio como entradas e a de chumbo como saída. Através do Neural Network toolbox do Matlab, diversas redes foram treinadas e ajustadas aos dados utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt. O critério adotado foi de retirar 10% dos pontos do banco de dados aleatoriamente no início da programação para validação do ajuste, gerar os pesos da rede com os outros pontos e utilizar esses pontos externos para avaliar a capacidade de generalização para fora do banco de dados de treinamento e evitando o sobre-ajuste, sendo o índice de determinação mínimo do treinamento e validação os critérios de parada. Esse procedimento foi repetido várias vezes para se ter uma ideia de como a rede respondia dentro do banco de dados utilizado se manipulando a quantidade máxima de épocas, o erro tolerado para os pontos de verificação, a porcentagem destinada a treinamento, validação e teste e outros parâmetros. Por fim, 61 dos 67 pontos foram usados no ajuste da rede e 6 para verificação da capacidade de generalização. O resultado é mostrado a seguir.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir de conjuntos de dados disponíveis na literatura, sobre a concentração de metais presentes em barras de chocolate comercializadas, foi desenvolvida uma rede neural capaz de estimar o teor de chumbo, conhecendo-se os teores dos demais metais. O projeto da RNA começou com a definição do número de neurônios, das camadas ocultas e dos números de entrada/saída, a forma da função de ativação, o processo de aprendizagem e o algoritmo de treinamento. Devido às diferentes origens das medidas utilizadas no banco de dados desse trabalho, em que métodos e equipamentos usados em um artigo não eram os mesmos de um outro artigo, além da confiabilidade das fontes e a possibilidade de amostras contaminadas, foi necessária uma etapa prévia de “poda” de alguns outliers antes que os resultados do funcionamento da rede pudessem ser avaliados. Dentre as várias simulações, a de melhor ajuste foi para 2 neurônios na camada oculta e 1 de saída e teve um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9760 e variância do erro de 0,4983. Do banco de dados levantado com os teores dos três metais estudados, foram retirados aleatoriamente os pontos: 1, 10, 20, 30, 40 e 50, cujos valores e estimativas da rede estão na tabela 4.1.

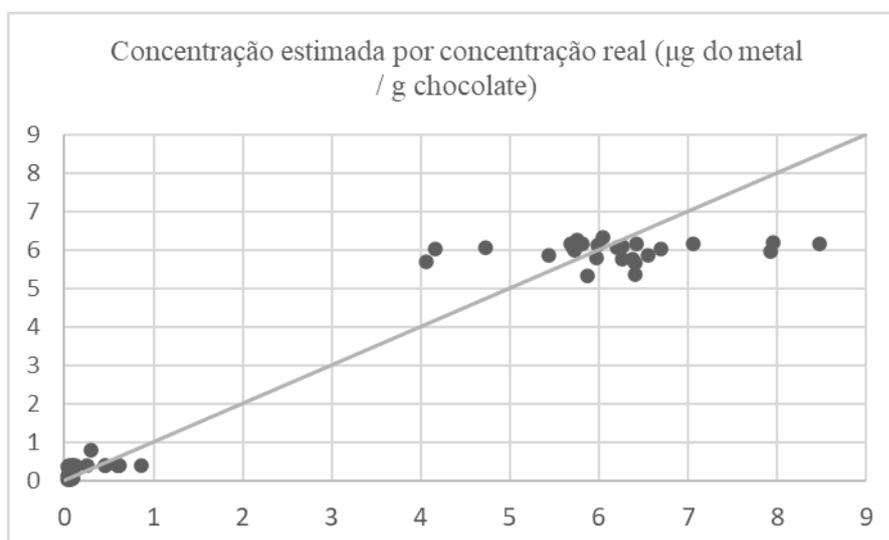
Tabela 4.1- Concentrações de entrada de alumínio e cobre, concentração de saída e estimativa para chumbo. Concentrações em μg do metal por g de chocolate.

[Al]	[Cu]	[Pb]	Estimativa	Erro
3,0252	5,6116	7,5455	6,2585	0,17055
2,2893	3,7531	6,0679	5,8731	0,03209
2,7731	4,2328	5,8010	6,2803	0,08263
3,2371	4,4869	6,7482	6,1724	0,08531
12,500	16,200	0.6100	0,3765	0,38273
15,510	1,0700	0.0570	-0,1923	4,37444

Fonte: elaborado pelo autor

O valor do coeficiente de determinação para os pontos de verificação foi de 0,9846 e a variância do erro 2,4907, graças ao outlier negativo. Ou seja, enquanto o ajuste para os dados de treinamento teve R^2 de 0,9760, para os dados deixados de fora para verificação esse ajuste foi de 0,9846, que reflete uma boa capacidade de generalização. As estimativas foram piores para valores mais baixos, com o maior erro para a concentração de 0,0570 $\mu\text{g/g}$, que resultou em uma estimativa negativa sem sentido físico. Além do banco de dados ser limitado para baixas concentrações de chumbo, vale ressaltar que essas medidas apresentam maior erro relativo, dentro das limitações e da precisão do equipamento. Na figura 4.1 está apresentada a relação entre as estimativas e os objetivos, que em casos ideais é representada pela reta identidade $y=x$.

Figura 4.1- Concentração estimada por concentração real



Fonte: elaborado pelo autor

5- CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que existe uma correlação entre a concentração de alumínio, cobre e chumbo nas amostras de chocolate usadas nos artigos consultados. Identificadas limitações no banco de dados usado neste trabalho, mesmo assim, pôde-se ter uma ideia mais clara de como funciona uma ferramenta cuja proposta é estimar um valor de concentração de chumbo a partir das concentrações de alumínio e de cobre. Dentre os possíveis métodos estatísticos que poderiam ser usados para descrever o fenômeno em questão, as redes neurais mostraram-se uma alternativa interessante. Através do toolbox neural networks do MatLab, o projeto da rede foi significativamente simplificado, sendo o próprio *default* do pacote computacional suficiente nas simulações. De forma satisfatória, a rede neural obtida ajustou-se aos dados de aprendizado e generalizou informação fora do banco de dados.

Como sugestão de trabalhos futuros fica a ampliação do banco de dados e geração de novos pontos para teste, trabalho que geraria resultados muito mais ricos. Além disso, o viés didático que foi buscado na elaboração desse trabalho pode ser ampliado, gerando interesse dos alunos de engenharia química nessa complexa ferramenta e em outras formas de análises, criando novos profissionais de dados com vasto campo de atuação no mercado profissional.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta inicial do estudo sobre a presença de metais em barras de chocolate disponíveis comercialmente previa uma etapa experimental para verificar a capacidade de generalização da rede. Após o treinamento da rede com os dados disponíveis da literatura, haveria uma etapa de verificação utilizando medidas de teor de metais a partir de cromatografia/espectrometria de massa feitas em laboratório. O estudo seria em barras de 200g de chocolate ao leite da Nestlé, da Garoto e da Lacta, entretanto, apesar da importância, foi deixado de lado uma vez que ficou clara a sua inviabilidade pelas razões a serem expostas. Em primeiro lugar, mesmo sendo o chocolate um sólido que se funde à temperaturas relativamente baixas, o preparo das amostras para as medidas mostrou-se bastante complexo e dispendioso, tanto de verbas quanto de tempo. O grupo do Centro de Secagem do DEQ/UFSCar, onde o trabalho foi realizado, não dispunha do equipamento para realizar a medida, sendo, portanto, necessário, buscar parceria com outros grupos. A princípio, por contatos prévios através de interações entre os docentes, as análises seriam feitas no Núcleo de Catálise (NUCAT) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia localizado na Ilha do Fundão, Rio de Janeiro. Num período de verbas escassas e de muita demanda acumulada, uma forma de baratear as análises seria entrar em uma lista de espera sem um prazo certo para obter as medidas.

Nesse ínterim, houve de tudo um pouco, mas, principalmente, a pandemia do novo coronavírus, dificultando ainda mais o que já era difícil. Mesmo não rendendo frutos, esse caminho anteriormente descrito envolveu esforços que não poderiam estar de fora da narrativa deste trabalho. O maior conhecimento sobre a técnica de medida, o contato com o NUCAT, a negociação e a tomada de decisão, de certa forma, contribuíram para complementar a formação profissional do aluno, envolvendo situações que não necessariamente são ensinadas em sala de aula. O Trabalho de Graduação visto como uma introdução ao método científico de pesquisa e de análise tem em sua essência a solução de um problema sem um roteiro previamente definido. As várias etapas de desenvolvimento surgem a partir do estudo inicial, apresentam-se como alternativa para que um objetivo específico seja alcançado. À base teórica que fundamenta o estudo, soma-se a habilidade de colocá-la em prática. A medida do teor de metais em chocolates acabou não sendo feita, mas

nem por isso, invalidou o esforço para viabilizar essa etapa. Se não serviu para a verificação da rede, contribuiu para o amadurecimento profissional do aluno, ao força-lo a lidar com adversidades e frustrações.

Graças à bagagem adquirida durante a graduação em engenharia química, os diversos temas da pesquisa, com diferentes graus de complexidade, puderam ser assimilados corretamente. As disciplinas práticas, como as Operações Unitárias e os laboratórios, reforçaram os fundamentos em análise de dados, que tiveram um papel chave neste trabalho, exercitando ajustes de curva e descrições quantitativas de processos físicos. Já os Fenômenos de Transporte serviram para compreender as potenciais fontes de chumbo e como ele se transfere na natureza, contaminando o cacau e as sementes utilizadas na produção de chocolate. Também é importante citar disciplinas como as de matemática que desenvolveram habilidades em lógica, química, elucidando como o chumbo se comporta diferente em ligas ou em moléculas e sais, além de diversas outras disciplinas que formaram a base de conhecimento necessária para a realização desse trabalho.

Por fim, o trabalho sobre redes neurais como um usuário de pacote computacional teve o mérito de apresentar ao aluno uma ferramenta atual e que vem ganhando espaço em aplicações do dia a dia. Assuntos não se esgotam, pode-se passar uma vida inteira estudando uma determinada área e, mesmo assim, sempre há muito o que aprender. A revisão bibliográfica e o contato com envolvidos na temática das redes neurais mostrou que a avaliação do desempenho de uma ferramenta computacional envolve algumas etapas que ficaram de fora deste trabalho, por limitação de tempo e de escopo. Entretanto, o conhecimento integrado pelo aluno dentro desse estudo multidisciplinar foi a chave para que o Trabalho de Graduação contribuísse em sua formação profissional. Ficou a lição de que ninguém detém o conhecimento, ele deve ser compartilhado a fim de que se possa contribuir, de alguma forma, para ampliá-lo e aprofundá-lo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABT, E.; ROBIN, L. P. Perspective on Cadmium and Lead in Cocoa and Chocolate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 68, p. 13008-13015, Novembro 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução da Diretoria Colegiada nº 264**. ANVISA. [S.l.]. 2005.

BELLINGER, D. C. LEAD. **Pediatrics**, v. 113, p. 1016-1022, Abril 2004.

BRYSON, A. E.; JR., Y.-C. H. **Applied optimal control: optimization, estimation, and control**. Waltham, Massachussets: [s.n.], 1972.

CHAGAS, E. T. D. O. Avaliação de imóveis utilizando redes neurais artificiais – revisão sistemática de literatura. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**, n. 4, p. 55-75, Abril 2019.

DAHIYA, S. et al. Lead, cadmium and nickel in chocolates and candies from suburban areas of Mumbai, India. **Journal of Food Composition and Analysis**, Trombay, Mumbai, India, v. 8, p. 517-522, julho 2003.

ESTIATI, I. et al. Fitting performance of artificial neural networks and empirical correlations to estimate higher heating values of biomass. **Fuel**, v. 180, p. 377-383, 2016.

FINE, T. L. **Feed Forward Neural Network Methodology**. New York: Springer-Verlag , 1999.

FREIRE, F. B. et al. An Overview on Neural Networks in Physical Properties and Drying Technology. In: MARTYNENKO, A.; BÜCK, A. **Intelligent Control in Drying**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2018. Cap. 15, p. 281-304.

HAWKES, E. W. et al. Human climbing with efficiently scaled gecko-inspired dry adhesives. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 12, Janeiro 2015.

HERRERA, C. J. P. Overfitting y Underfitting. **Visión por Computador**, 2018. Disponível em: <<https://carlosjuliopardoblog.wordpress.com/2018/01/04/overfitting-underfitting/>>. Acesso em: dez. 2020.

HIMMELBLAU, D. M. Accounts of Experiences in the Application of Artificial Neural Networks in Chemical Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 5782-5796, Julho 2008.

IZUMI, H. et al. Realistic imitation of mosquito's proboscis: Electrochemically etched sharp and jagged needles and their cooperative inserting motion. **Sensors and Actuators**, v. 165, p. 115-123, Janeiro 2011.

LANPHEAR, B. P. E. A. Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: An international pooled analysis. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, p. 894-899, Março 2005.

LEE, C. K.; LOW, K. S. Determination of Cadmium, Lead, Copper and Arsenic in. **Pertanika**, Serdang, Selangor, Malaysia, v. 8, p. 243-248, 1985.

MACEDO, L. Comissão aprova percentual mínimo de 27% de cacau em chocolates e derivados. **AGÊNCIA CÂMARA NOTÍCIAS**, 2017. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/camaranoticias/noticias/CONSUMIDOR/537616-COMISSAO-APROVA-PERCENTUAL-MINIMO-DE-27-DE-CACAU-EM-CHOCOLATES-E-DERIVADOS.html>>. Acesso em: 12 novembro 2020.

MANTON, W. I. Determination of the provenance of cocoa by soil protolith ages and assessment of anthropogenic lead contamination by pb/nd and lead isotope ratios. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 713-721, Dezembro 2009.

MORBIDITY AND MORTALITY WEEKLY REPORT. **Notes from the field: out - break of acute lead poisoning among children aged**. CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. [S.I.]. 2010.

MRMOŠANIN, J. M. Multielemental quantification in dark chocolate by ICP OES. **Journal of Food Composition and Analysis**, Niš, 2018. 163-171.

PODUNAVAC-KUZMANOVI, S. E. A. Artificial Neural Network Approach to Modelling of Metal Contents in Different Types of Chocolates. **Acta Chimica Slovenica**, Novi Sad, Serbia, v. 62, p. 190-195, Março 2015.

RANKIN, C. W. et al. Lead contamination in cocoa and cocoa products: isotopic evidence of global contamination. **Environmental Health Perspectives**, v. 113, p. 1344-1348, Outubro 2005.

SALAMA, A. K. Health risk assessment of heavy metals. **Toxin Reviews**, 2018. 1556-1566.

SILBERGELD, K. PREVENTING LEAD POISONING IN CHILDREN. **Public Health**, Baltimore, Maryland, p. 187-210, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **LEAD EXPOSURE IN AFRICAN CHILDREN: CONTEMPORARY SOURCES AND CONCERNS**. World Health Organization. [S.I.]. 2015.

ZAMBIASI, S. P. O Neurônio Artificial. **Redes Neurais Artificiais**. Disponível em: <https://www.gsigma.ufsc.br/~popov/aulas/rna/neuronio_artificial/index.html>. Acesso em: Dezembro 2020.