



Universidade de Aveiro Departamento de Física

Ano 2015/2016

**João Filipe Candeias
Batista Ramalho**

**Multiplexagem espectral de códigos QR baseados
em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos
luminescentes**



**João Filipe Candeias
Batista Ramalho**

**Multiplexagem espectral de códigos QR baseados em
materiais híbridos orgânicos-inorgânicos
luminescentes**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André, Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Paulo Sérgio de Brito André, Professor Associado com agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

Dedico este trabalho à minha mãe, ao meu pai e à minha irmã.

o júri

presidente

Professora Doutora Margarida Maria Resende Vieira Facão

Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Gonçalo Nuno Marmelo Foito Figueira

Professor Auxiliar do Departamento de Física do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa

Professora Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André

Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar aos meus orientadores Professora Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André e Professor Doutor Paulo Sérgio de Brito André pelo permanente apoio, disponibilidade e ajuda.

À Mestre Sandra Correia, à Mestre Vânia Freitas e a Doutora Raquel Rondão pelo auxílio prestado no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também à iStartLab – parceria Instituto Superior Técnico/American Corner e à Associação de Física da Universidade de Aveiro – FISUA pelo apoio prestado na impressão dos códigos QR.

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projecto CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, POCI-01-0145-FEDER-007679 (FCT Ref. UID /CTM /50011/2013), financiado por fundos nacionais através da FCT/MEC e co-financiado pelo FEDER sobre o acordo de parceria PT2020 e IT (FCT, ref. UID/EEA/ 50008/ 2013)

palavras-chave

Código QR, Multiplexagem espectral, Híbridos orgânicos-inorgânicos, luminescência, Tb^{3+} , Rodamina

resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar a multiplexagem espectral de códigos QR através do uso de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos luminescentes de forma a aumentar a capacidade de armazenar informação nos códigos.

Foram usados códigos QR impressos em polimetilmetacrilato revestidos com um material híbrido orgânico-inorgânico dopados com centros óticos de Rodamina 6G e com um complexo orgânico-inorgânico baseado em iões Tb^{3+} . A estes códigos foi sobreposto um código QR impresso em papel para permitir a multiplexagem espectral.

Os códigos QR multiplexados foram estudados com exposição à luz ambiente e com excitação UV de forma a excitar a emissão dos materiais luminescentes. Foram, depois, estudadas as componentes de cor no sistema RGB de cada um dos códigos QR, de forma a desmultiplexar e, por fim, obter os códigos QR originais.

Demonstramos que é possível aumentar em duas vezes a capacidade de armazenar a informação num código QR sem alterar as suas dimensões físicas, usando multiplexagem espectral e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos.

keywords

QR code, Spectral multiplexing, Organic-inorganic hybrid, Luminescence, Tb^{3+} , Rhodamine

abstract

This work studied the spectral multiplexing of QR codes using organic-inorganic hybrid materials with the purpose to increase the storage capacity of the QR codes.

There were used QR codes printed in polymethylmethacrylate coated with an organic-inorganic hybrid material doped with optical centers of Rhodamine 6G and an organic-inorganic complex with Terbium³⁺ ions. These codes were overlapped to a QR code printed on paper to do the multiplexing.

The multiplexed QR codes were studied using exposure to ambient light and UV light to do the excitation of the luminescent materials. The color components in the RGB system of each QR code was studied in order to demultiplex and finally obtain the original QR code.

This work proved that is possible to increase the capacity to store information in a QR code without changing its physical dimensions using spectral multiplexing and organic-inorganic hybrid materials.

Índice

Índice de Figuras	i
1. Introdução.....	1
1.1 Contexto.....	1
1.2 Objetivos da dissertação	7
1.3 Organização da dissertação	7
2. Fundamentos	8
2.1 Modelos de cor.....	8
2.2 Princípios de funcionamento do código QR.....	10
3. Produção e caracterização ótica dos filmes luminescentes	15
3.1 Síntese dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	16
3.1.1 tri-ureasil não dopado.....	16
3.1.2 Tri-ureasil dopado com Rodamina 6G.....	18
3.1.3 Tri-ureasil dopado com $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$	18
3.2 Caracterização ótica	19
3.2.1 Detalhes experimentais.....	19
3.2.2 Resultados e discussão.....	19
4. Análise espectral e processo de desmultiplexagem	22
4.1. Análise das componentes RGB em camadas sobrepostas.....	22
4.2 Descrição do algoritmo de desmultiplexagem.....	25
5. Processamento e multiplexagem de códigos QR.....	32
5.2 Processamento de códigos QR.....	32
5.2.1 Código QR em PMMA.....	33
5.2.2 Código QR impresso em papel	34
5.3 Multiplexagem de códigos QR	34
5.3.1 Código revestido com tU(5000)-Rh6G	35
5.3.2 Código revestido com tU(5000)-Tb	42
6. Conclusão.....	46
7. Bibliografia	48

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Exemplos de vários tipos de códigos de barras, a) <i>code 39</i> , b) EAN-13 e c) ISBN [2].	1
Figura 1.2- Exemplo de código QR na sua versão mais simples.....	2
Figura 1.3 - Exemplo de um código QR com um logótipo no centro.	4
Figura 1.4 - Vários exemplos de códigos com a mesma dimensão com um nível de erro L para as versões a) 5, b) 10, c) 20 e d) 40.	4
Figura 1.5 - Esquema de <i>multi-view</i> que transforma 3 códigos QR num único código 3D [17].....	5
Figura 1.6 - Esquema de um código QR de cores e uma possível conversão de cores para bits.....	5
Figura 1.7 - Código QR gerado com recurso a multiplexagem de cor [18].	6
Figura 1.8 - Exemplo de multiplexagem de cor feita através de 3 códigos coloridos gerados num codificador online [20] e multiplexados.....	7
Figura 2.1 - Esquema do olho humano e dos 3 cones LMS (imagem adaptada de [21])......	8
Figura 2.2 - Diagrama de Cromaticidade definido pela CIE (1931).	9
Figura 2.3 - Representação espectral dos tristimulos [21].	9
Figura 2.4 - Exemplo de um código versão 1-L onde estão destacados os módulos usados para o nível de correção de erro (amarelo), para o padrão da máscara usada (azul), para outras informações como o número de caracteres e o tipo de linguagem usada (verde), a zona correspondente a codificação da mensagem (cinzento), para a zona destinada aos caracteres de correção de erro (laranja) e os módulos (vermelhos) destinados à função caracteres de temporização (<i>timing pattern</i>). Cada bloco corresponde a uma <i>codeword</i>	11
Figura 2.5 - Máscaras definidas para códigos QR e o código binário associado.	13
Figura 3.1 – Estrutura química dos centros óticos Rh6G e Tb(3Cl-acac) ₃ (H ₂ O), em que 3Cl-acac representa 3-cloro-2,4-pentanedione.	16
Figura 3.2 - Esquema da síntese do híbrido tri-ureasil, t-U(5000).	17
Figura 3.3 - Espectro de absorção do híbrido tU(5000)-Rh6G.	20
Figura 3.4 - Espectro de emissão do híbrido t-U(5000)-Rh6G excitado a 480 nm.	20
Figura 3.5 - Espectro de emissão do híbrido tU(5000)-Tb excitado a 353 nm [27].	20
Figura 3.6 - Coordenadas de cor para a tU(5000)-Rh6G e para tU(5000) representadas no diagrama CIE 1931.....	21

Figura 4.1 - A) representação da matriz base. B) fotografia da matriz base com sobreposição de um filme de Rodamina 6G sobre os dois módulos da esquerda com excitação a 365 nm e C) é também uma fotografia com o mesmo esquema de sobreposição da imagem B mas com excitação a 254 nm.	22
Figura 4.2 – Imagem matriz base com sobreposição de um filme de Rodamina 6G sobre os dois módulos da esquerda com excitação a 254 nm. 11) Híbrido sobreposto ao módulo branco; 12) módulo preto; 21) híbrido sobreposto ao módulo preto; 22) módulo branco.....	23
Figura 4.3 - Histogramas das componentes RGB de cada módulo. A) coordenada vermelha, B) coordenada verde, C) coordenada azul.	24
Figura 4.4 - Fluxograma do processo de desmultiplexagem.....	26
Figura 4.5 - Exemplo das diferentes cores obtidas através do processo de multiplexagem. A) Amostra tU(5000)-Rh6G onde se distinguem 4 cores (destacadas a verde) e B) Amostra de tU(5000)-Tb onde se distinguem 3 cores (destacadas a vermelho).	27
Figura 4.6 – Exemplo de um agrupamento dos pontos e a posição dos centróides de cada grupo. A cor vermelha representa o grupo 1, a cor amarela representa grupo 2, a cor azul o grupo 3 e a cor verde representa o grupo 4. Os 4 símbolos X representam os centróides que define cada grupo.	28
Figura 4.7 - Exemplo do valor Si para o código QR revestido com tU(5000)-Rh6G.	29
Figura 4.8 - Fluxograma do processo de correção	30
Figura 5.1 - Códigos QR gerados. i). IT; ii) CICECO; iii) IST; iv) UA.....	32
Figura 5.2 - Código QR impresso com uma impressora 3D sobre uma superfície preta e sobre uma superfície colorida.	33
Figura 5.3 – Fotografias do códigos QR revestidos com os materiais descritos em 3.1. A) e C) São códigos impressos na iStartLab e na FISUA, respetivamente, revestidos com tU(5000)-Rh6G e B) código impresso na iStartLab revestido com tU(5000)-Tb.....	34
Figura 5.4 – A) código QR impresso em PMMA (CICECO) revestido com tU(5000)-Rh6G sobreposto ao código QR impresso em papel (IST) e B) código impresso em PMMA (IT) revestido com tU(5000)-Tb sobreposto ao código QR impresso em papel (IST).....	35
Figura 5.5 – Imagem do código QR revestidos com tU(5000)-Rh6G antes da separação de módulos (A) e após a separação dos módulos (B).	35
Figura 5.6 - Imagens do código QR simplificadas. A) imagem obtida utilizando a moda das coordenadas RGB e B) imagem da direita resulta da média das componentes R, G e B de todos os pontos de cada módulo.....	36

Figura 5.7 – Coordenadas RGB do agrupamento dos pontos e posição dos centróides do conjunto escolhido e corrigido da amostra de tU(5000)-Rh6G. Em que a vermelho está representado o grupo 1, a amarelo o grupo 2, a azul o grupo 3 e a verde o grupo 4. Os símbolos X representam a posição dos centróides.....	36
Figura 5.8 - Função silhouette do conjunto de pontos selecionados do código com tU(5000)-Rh6G.	37
Figura 5.9 – Imagem que mostra a associação de cores bem definidas para cada grupo de pontos do código com tU(5000)-Rh6G.....	37
Figura 5.10 - Resultado da desmultiplexagem do código QR. A) Código QR sobreposto após processamento; B) Código QR sobreposto original; C) Código QR base após processamento; D) Código QR base original. Os módulos assinalados a vermelho referem-se a módulos onde houve erro na deteção da cor.....	38
Figura 5.11 – Imagem da amostra do código QR revestida com Rodamina 6G excitado com radiação UV a 254 nm antes da separação de módulos (A) e após a separação dos módulos (B).	39
Figura 5.12 - Imagens simplificadas após análise. A) imagem é obtida utilizando a moda das coordenadas RGB e B) imagem obtida utilizando a média das componentes R, G e B de todos os pontos de cada módulo.....	39
Figura 5.13 – Coordenadas RGB do agrupamento dos pontos e posição dos centróides do conjunto de pontos escolhidos e corrigidos da amostra de Rh6G com excitação a 254 nm.....	40
Figura 5.14 - Função silhouette do conjunto de pontos selecionados da amostra de Rh6G com excitação a 254 nm.	41
Figura 5.15 - Associação de cores bem definidas para cada grupo de pontos.	41
Figura 5.16 – A) Resultado da desmultiplexagem do código QR sobreposto e B) código QR original.	41
Figura 5.17 – Imagem do código QR revestido com tU(5000)-Tb antes da separação de módulos (A) e após a separação dos módulos (B).....	42
Figura 5.18 - Imagens simplificadas após análise da amostra de tU(5000)-Tb iluminada com radiação UV de 254 nm. A) imagem é obtida através da moda das coordenadas RGB e B) imagem obtida através da média das componentes R, G e B de todos os pontos do módulo.....	42
Figura 5.19 – Coordenadas RGB do Agrupamento dos pontos e posição dos centróides do conjunto de pontos escolhidos e corrigidos para a amostra de Tértbio.	43
Figura 5.20 - Função silhouette do conjunto de pontos selecionados do código com tU(5000)-Tb.	44

Figura 5.21 - Associação de cores bem definidas para cada grupo de pontos.	44
Figura 5.22 – A) Resultado da desmultiplexagem do código QR sobreposto e B) código QR original.	45
Figura 5.23 - Resultado da desmultiplexagem do código base. A) imagem original e B) imagem após desmultiplexagem.	45

1. Introdução

1.1 Contexto

Em meados do século XX, nos Estados Unidos da América, surgiu a necessidade e a ideia de catalogar e registrar os produtos de forma simples, usando um sistema inovador. Este sistema devia permitir a leitura rápida e sem erros da informação descodificada. Uma solução para esta necessidade foi criada, em 1952, quando a primeira patente de um código de barras foi submetida [1]. Contudo a sua utilização só se iniciou cerca de 3 décadas mais tarde, altura em que a tecnologia estava desenvolvida o suficiente para que fosse possível o seu uso, não sendo necessário, após isto, muito tempo para que fosse utilizado a nível mundial. Na atualidade, os códigos de barras são indispensáveis em vários setores.

Com uma estrutura simples (Figura 1.1), os códigos de barras usam uma série de linhas e espaços para representar a informação binária e existem versões diferentes como, por exemplo, o *Code 39* que permite escrever caracteres alfanuméricos e 8 símbolos, o *EAN-13* que é usado internacionalmente para marcar produtos de venda ao público e em que os 3 primeiros dígitos identificam o país onde o produto é vendido (Portugal tem o código 560, segundo a organização internacional GS1), o *ISBN* que é um sistema internacional para catalogar livros, entre outras. Todos eles se assemelham entre si, quer seja na estrutura ou na forma como são descodificados, requerendo ao leitor ótico e um programa de descodificação [2].

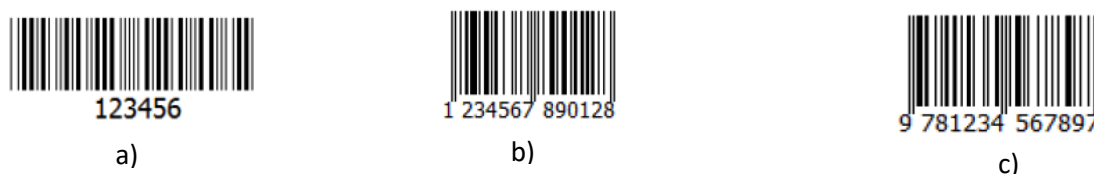


Figura 1.1 - Exemplos de vários tipos de códigos de barras, a) *code 39*, b) *EAN-13* e c) *ISBN* [2].

Contudo, as limitações dos códigos de barra rapidamente se fizeram notar, em especial a capacidade reduzida de armazenar informação, estando limitados a um máximo de 20 caracteres numéricos de informação por código [3]. Desta limitação, surgiu uma nova necessidade, a de criar um novo tipo de código com a simplicidade de um código de barras mas com uma maior capacidade de armazenamento de informação.

Em 1994, no Japão, uma filial da empresa Toyota, a *Denso Wave Incorporated*, que desenvolvia sistemas de leitura de códigos de barras criou um novo tipo de código em forma de matriz, o código QR (Figura 1.2), em que a sigla QR vem do inglês, *Quick Response* (resposta rápida).

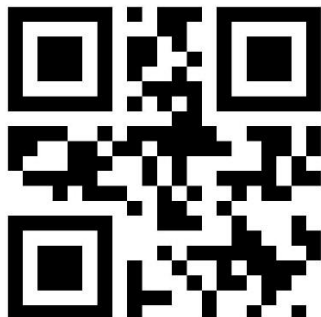


Figura 1.2- Exemplo de código QR na sua versão mais simples.

Os códigos QR permitem usar, para além do sistema numérico, o sistema alfanumérico, e os caracteres Kanji e Kana. Aquando da sua apresentação, existia a dúvida se os códigos QR seriam os substitutos dos códigos de barras ou se teriam de arranjar um novo espaço de aplicação na sociedade. Na atualidade, mais de duas décadas após a sua introdução, podemos facilmente observar que ambos possuem um espaço no nosso dia-a-dia, com o código de barra a ser sobretudo usado para identificação de produtos e o código QR usado na descrição de produtos ou serviços. A disseminação destes códigos, a nível mundial, não foi tão rápida, como por exemplo, no Japão onde são amplamente utilizados em inúmeras situações. Segundo alguns estudos tal deve-se sobretudo ao facto de a população não ter um contacto regular com esta tecnologia [4]. Em 2011, estimou-se que nos Estados Unidos apenas 6,2 % das pessoas que possuíam dispositivos móveis tinham feito a leitura de um código QR e tal pode ser explicado pela falta de conhecimento do que é um código QR, por razões técnicas ou pela falta de incorporação de um programa de descodificação nos dispositivos de leitura (telemóveis e tablets) [5].

Seria, então, de esperar que houvesse uma descrença nesta tecnologia, mas tal não aconteceu. Cada vez mais, somos confrontados com pequenos códigos QR nos mais variados sítios, para publicidade ou para acesso rápido a informação pessoal. Desde a sua utilização inicial, que pretendia identificar peças da indústria automóvel, até aos dias de hoje, a sua aplicação tornou-se global e facilmente percebemos que estes códigos podem ser utilizados em várias aplicações, desde a indústria alimentar, à indústria farmacêutica [6], ao turismo [7], a segurança, no marketing [8] ou mesmo na medicina [9]. Na indústria alimentar, os códigos QR foram testados como etiquetas inteligentes de forma a certificar a qualidade e origem do produto e a evitar a contrafação, mantendo um registo do percurso do produto. Este processo, em que os produtores registam o

seu produto junto de uma entidade competente que o avalia e que, em seguida, gera um código QR único que depois pode ser usado para garantir que todos os produtos com esse código são de origem controlada. Em cada fase do processo em que o produto sofre alterações é gerado um novo código que permite ao utilizador final saber o percurso que o produto seguiu [10,11]. Os códigos QR podem, também, ser utilizados para segurança de documentos de identificação aliando um sistema de encriptação às características dos códigos QR. Por exemplo ao separar um código QR original em 2 códigos, ficando um guardado numa base de dados segura e outro impresso no cartão de identificação, só é possível ter acesso a informação original caso os dois códigos sejam compatíveis aquando da leitura do código impresso [12]. Na área da medicina, no ano de 2012, foi testado um sistema de gestão de informação de anestésias para cada paciente. Este sistema permitia que, após cada caso, fosse gerado um código QR que dava o acesso à informação de forma simples por parte de todas as entidades, permitindo um controlo mais simplificado de todo o processo [13]. A par do que acontece na área da indústria alimentar, na área da medicina e na área da indústria farmacêutica, os códigos QR têm sido usados para traçar o percurso do objeto ou pessoa ao qual estão vinculados e isto deve-se à facilidade com que podem ser gerados e aos vários tipos de finalidade a que se podem destinar.

Atualmente, os códigos QR podem ser gerados com diferentes propósitos, desde enviar um email, a redirecionar para uma rede social ou a enviar um cartão de contacto. Esta variedade de possibilidades de utilização de códigos QR deve-se ao facto da Denso Waves, detentora da patente, não fazer questão de restringir o uso dos direitos de propriedade intelectual, permitindo uso livre desta tecnologia. Qualquer pessoa, em qualquer lugar do mundo, com acesso a um computador, pode gerar o seu próprio código QR uma vez que com toda a liberdade na utilização destes códigos muitos foram os programas desenvolvidos para codificar e descodificar a sua informação. Existem mesmos alguns codificadores que permitem criar variações do código QR esteticamente mais apelativos, introduzindo pequeno logotipos no centro (Figura 1.3). Contudo, esta técnica apenas é possível devido a capacidade que os códigos QR tem de corrigir defeitos. Estes logótipos, aquando da descodificação são assumidos como danos no código e daí ser possível a sua leitura, acabando por não acrescentar nenhuma vantagem para além da estética.



Figura 1.3 - Exemplo de um código QR com um logótipo no centro.

Apesar do uso livre desta tecnologia, existem regras de utilização e condições padrão que estão estipuladas e que, ao longo do tempo, foram alvo de aprovação por diversas empresas de certificação e regulamentação. Em 1997, o código QR foi aprovado pela AIM (*Automatic Identification and Mobility*) como um código padrão a ser usado na indústria de identificação automática, em 1999, como um código padrão 2D pela JIS (*Japan Industrial Standards*) [14]. Contudo, só em 2000 foi aprovado, com uma norma ISO (*International Organization for Standardization*), como um símbolo internacional, sendo este o ponto em que passou a ser um símbolo mundialmente reconhecido [15]. Em 2012, os códigos QR ganharam o prémio de melhor design, prémio este atribuído pelo *Japan Institute of Design Promotion* [16].

Atualmente, os códigos QR ainda têm algumas limitações em termos da sua capacidade de armazenar informação apesar de na sua versão mais complexa conseguirem codificar aproximadamente 350 vezes mais informação (em modo numérico) do que um código de barras. Nas suas versões mais simples e comuns, dependendo das especificações, conseguem armazenar entre 10 e 41 caracteres, enquanto a sua versão mais complexa consegue armazenar 7089 caracteres em modo numérico (4296 em modo alfanumérico) [15]. Apesar destes valores, os códigos QR mais complexos (versões maiores que 20, Figura 1.4) são de difícil descodificação pelos programas disponíveis para os nossos dispositivos móveis. Como tal, existe um espaço de melhoria na capacidade de armazenar informação que, ainda, pode ser explorado.

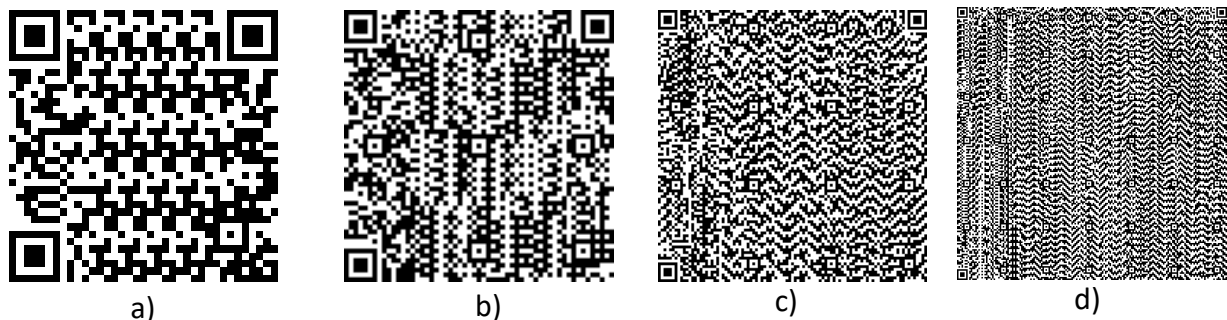


Figura 1.4 - Vários exemplos de códigos com a mesma dimensão com um nível de erro L para as versões a) 5, b) 10, c) 20 e d) 40.

Com vista a analisar soluções para este problema e com a intenção de potencializar esta tecnologia existem na literatura algumas propostas. Estas recorrem à multiplexagem de vários códigos num único, a esquemas de *multi-view* (Figura 1.5) que transformam 3 códigos QR num código QR cúbico, com os códigos individuais nas 3 das faces [17].

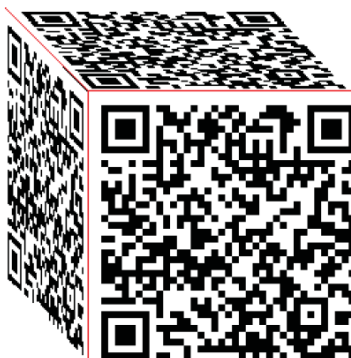


Figura 1.5 - Esquema de *multi-view* que transforma 3 códigos QR num único código 3D [17].

Outra possibilidade é o uso de cores, que pode ser feito de duas formas. Uma consiste em utilizar 5 cores (vermelho, verde, azul, branco e preto, por exemplo) em vez de 2 (preto e branco), ou seja, associar a cada cor 2 bits ao invés de apenas 1 bit (Figura 1.6).

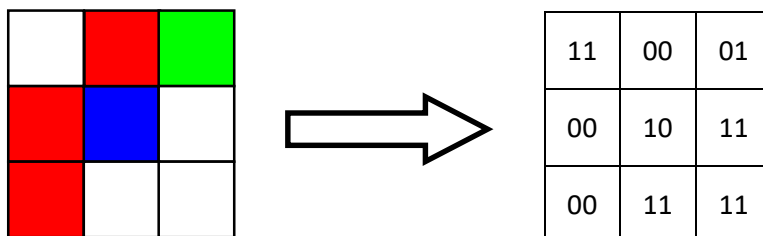


Figura 1.6 - Esquema de um código QR de cores e uma possível conversão de cores para bits.

Destas 5 cores, uma foi usada para os padrões de localização (preto sobre um fundo branco) e as outras 4 para representar os módulos, cada uma associada um código binário diferente pré-definido (00-vermelho, 01-verde, 10-azul, 11-branco) resultando num código QR colorido com o dobro da informação de um código QR preto e branco (Figura 1.7) [18]. Contudo, o mesmo resultado pode ser alcançado usando apenas 4 cores.



Figura 1.7 - Código QR gerado com recurso a multiplexagem de cor [18].

A relação entre o número de bits por módulo (BpM) e o número de cores é dado pela equação (1) e a capacidade de armazenar informação pode ser observada na Tabela 1.1.

$$BpM = \log_2 (\text{número de cores}) \quad (1)$$

Tabela 1.1 - Capacidade de armazenar informação (caracteres) de acordo com o número de cores usadas [18].

Versão	Nível de correção de erro	Capacidade (bits)	Capacidade de guardar informação (caracteres)			
			2 Cores (1bit/módulo)	4 Cores (2bits/módulo)	8 Cores (3bits/módulo)	16 Cores (4bits/módulo)
1	L	152	19	38	57	76
	M	128	16	32	48	64
	Q	104	13	26	39	52
	H	72	9	18	27	36
2	L	272	34	68	102	136
	M	224	28	56	84	112
	Q	176	22	44	66	88
	H	128	16	32	48	64

Apesar do aumento significativo da capacidade de armazenar informação, este método aumenta a dificuldade em descodificar o código. Porquanto, nos códigos QR a preto e branco a diferenciação entre módulos é feita através da luminosidade de cada módulo, neste caso a diferenciação é feita pelas coordenadas de cor. No caso de as coordenadas de cor utilizadas serem semelhantes, a diferenciação das cores pode gerar erros. Um método para evitar esta situação consiste na inserção de uma paleta de cores na estrutura do código, servindo como referência para a distinção dos módulos. Outro processo que pode ser usado consiste na definição de coordenadas de cor padrão. Esta técnica permite simplificar o programa de descodificação mas torna os códigos QR mais sensíveis às condições ambiente [3].

Outra hipótese de multiplexar em cor consiste em criar 3 códigos QR binários (branco + 1 componente primária vermelha, verde ou azul) e fazer a mistura dos 3 códigos. Isto resulta num código com as mesmas dimensões, mas com 7 cores (branco, preto, azul, verde, vermelho, ciano,

amarelo e magenta) que resultam da mistura das componentes 3 cores iniciais de cada módulo sobreposto (Figura 1.8) [19].

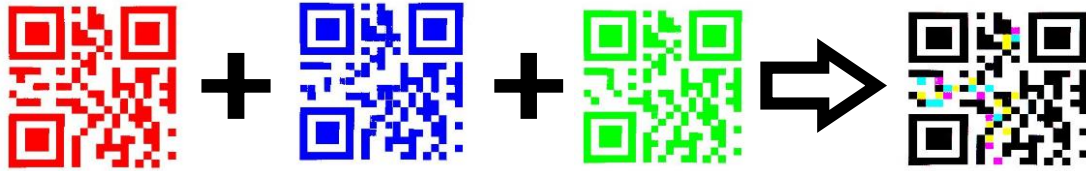


Figura 1.8 - Exemplo de multiplexagem de cor feita através de 3 códigos coloridos gerados num codificador online [20] e multiplexados.

1.2 Objetivos da dissertação

Com este trabalho pretende-se estudar a criação de códigos QR que resultem da sobreposição de 2 ou mais códigos QR individuais. Para tal utilizaram-se códigos QR impressos em papel a preto e branco, que servem de base e sobreposto com um substrato transparente de um código QR revestido com material transparente. Este processo é feito com o intuito de, após excitação ótica adequada, o material emita radiação na zona espectral do visível tornando o segundo código descodificável, aumentando desta forma a capacidade de armazenamento de informação dos códigos QR.

1.3 Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos. O primeiro capítulo foi dedicado à apresentação da evolução dos códigos QR e à definição do objetivo desta dissertação. O segundo capítulo diz respeito aos fundamentos teóricos usados, como os modelos de cor e a estrutura de um código QR. O terceiro capítulo aborda os materiais usados destacando as características e as propriedades que os tornam um exemplo de estudo relevante. É, também, feita a descrição do processo de síntese. No quarto capítulo é feita uma análise das componentes de cor RGB, resultante sobreposição de camadas com centro óticos ativos e do processo de desmultiplexagem. O quinto capítulo descreve o processamento dos códigos QR, a sua multiplexagem apresentando os resultados obtidos nesta tese. O sexto capítulo está reservado para as conclusões.

2. Fundamentos

2.1 Modelos de cor

A percepção da cor pelo olho humano é feita por células fotossensíveis, designadas por cones (Figura 2.1). Existem 3 cones diferentes, com diferentes sensibilidades, normalmente designados por LMS (*long, médium, short*), sendo um associado à percepção de comprimentos de onda longos (cone vermelho), outro para comprimentos de onda médios (cone verde) e outro para a percepção de comprimentos de onda mais curtos (cone azul).

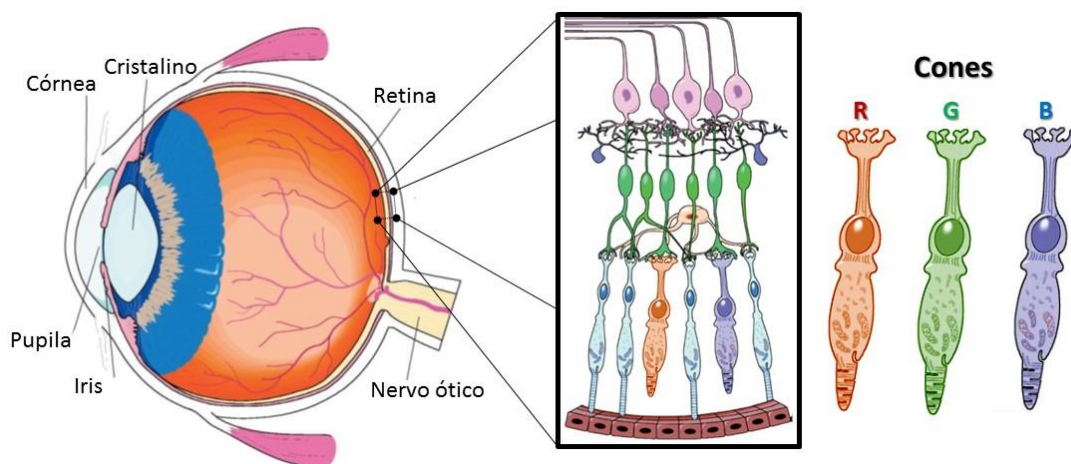


Figura 2.1 - Esquema do olho humano e dos 3 cones LMS (imagem adaptada de [21]).

Para formalizar a descrição da cor, foram desenvolvidos vários modelos matemáticos, como por exemplo o modelo implementado pela CIE (*Comissão Internationale d'Éclairage*) que nos permite definir as cores, através de coordenadas num espaço (Figura 2.2). Este modelo é amplamente utilizado, pois tem em consideração fatores como a luminosidade e permite distinguir características como o tom ou a pureza de uma cor. No diagrama CIE estão contidas todas as cores distinguidas pelo olho humano e no qual se inserem as cores de emissão dos materiais usados neste trabalho, nomeadamente na região do verde e do vermelho, como será explicado no capítulo 3.

Os valores das coordenadas de cor no sistema CIE podem ser obtidos recorrendo aos tristimulus (que representam as três componentes primárias, vermelho, verde e azul) [21]. Os tristimulus podem ser obtidos para qualquer estímulo definido por uma distribuição espectral de energia. Para o fazer é preciso saber a respostas espectral dos tristímulus para os primários RGB (Figura 2.3). Ao espectro completo designa-se por função de correspondência de cores.

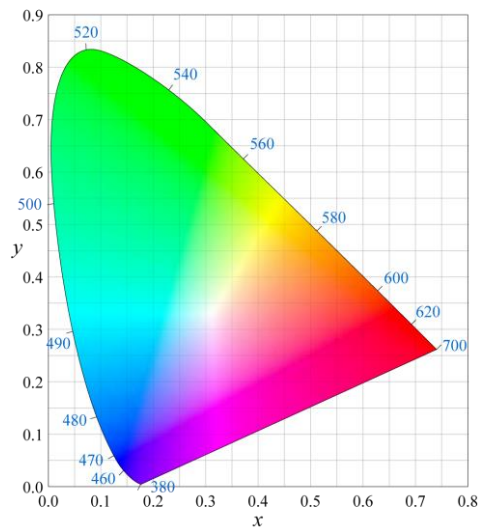


Figura 2.2 - Diagrama de Cromaticidade definido pela CIE (1931).

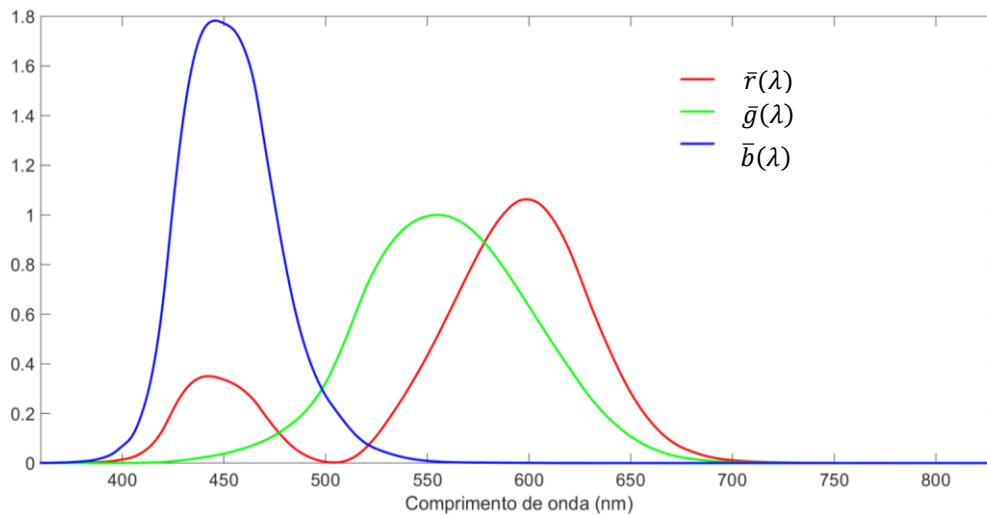


Figura 2.3 - Representação das funções de correspondência [21].

Se considerarmos a resposta espectral associada a qualquer estímulo como a combinação dos 3 estímulos monocromáticos (RGB), os valores dos tristímulos podem ser obtidos utilizando a lei de Grassmann da proporcionalidade e a da adição (equações 2,3,4):

$$R = \int_{\lambda} \phi(\lambda) \bar{r}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$G = \int_{\lambda} \phi(\lambda) \bar{g}(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

$$B = \int_{\lambda} \phi(\lambda) \bar{b}(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

onde $\phi(\lambda)$ é a distribuição espectral de energia do estímulo e $\bar{r}(\lambda)$, $\bar{g}(\lambda)$, $\bar{b}(\lambda)$ são as funções de correspondência de cores (Figura 2.3) [21]. Para representar as cores no diagrama CIE este espaço tridimensional pode ser convertido para coordenadas (x,y) usando as equações, onde X, Y e Z correspondem, respetivamente, ao valor R, G e B:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Um outro modelo de cor muito utilizado é o modelo RGB (R – red, G – green, B – blue) que foi construído com base no princípio da tricromacia e nas leis de Grassmann de mistura aditiva de cores. Este modelo baseia-se no conceito que todas as cores podem ser criadas, através da mistura de 3 cores primárias, o vermelho, verde e azul. O termo RGB indica as quantidades de cor primária necessária para gerar uma cor. Este modelo de cor aditivo tem especial interesse e aplicação na reprodução de cores em dispositivos eletrónicos, como monitores de computadores, monitores de televisão ou telemóveis e em fotografia. No caso dos ecrãs dos dispositivos eletrónicos, a cada pixel do monitor é associado um conjunto de coordenadas RGB da cor que se pretende e o conjunto dos pixéis, com os valores RGB independentes, forma a imagem. Nesta situação os valores de cada componente variam entre 0 e 255, em que 0 é a ausência de cor e 255 é o máximo de intensidade, sendo que com base nestes valores é possível fazer uma distinção entre cores ou gerar diferentes cores pelo que neste trabalho usaremos o modelo RGB.

2.2 Princípios de funcionamento do código QR

O código QR consiste numa matriz quadrada de módulos pretos e brancos organizados em colunas e linhas de formando um padrão característico da informação [15]. O código QR tem como principais características a alta velocidade e eficiência de leitura, elevada capacidade de codificar informação, pequenas dimensões, é facilmente lido de qualquer posição, tem uma estrutura flexível (dependendo da impressão), é facilmente aplicado e é facilmente decodificado por um dispositivo com câmara fotográfica e programa de decodificação.

A codificação é feita em linguagem binária, em que ao módulo preto corresponde o bit 1 e ao branco o bit 0. Se desconstruirmos a estrutura do código QR, observamos que se divide em duas áreas. Uma relativa às funções padrão necessárias à leitura, codificação e cujas normas estão bem estabelecidas e outra área relacionada com a informação armazenada (Figura 2.4).

As funções codificadas têm normas bem definidas e, como tal, todos os códigos QR têm um aspeto semelhante. Um dos aspetos visuais que mais sobressai num código são os padrões de

posicionamento que estão localizados em três dos quatro cantos do símbolo (Figura 2.4) e 1 símbolo mais pequeno junto do quarto canto que apenas é usado em versões superiores a 1 (para versão maiores o seu número vai aumentando), para dar ao decodificador informação sobre a sua posição, tamanho e inclinação do código, permitindo a leitura independentemente da orientação.

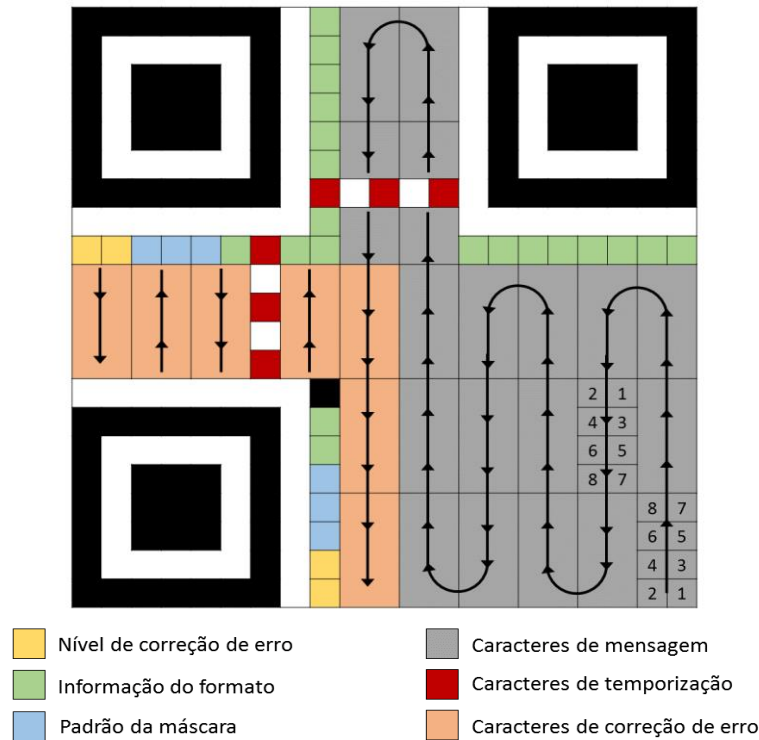


Figura 2.4 - Exemplo de um código versão 1-L onde estão destacados os módulos usados para o nível de correção de erro (amarelo), para o padrão da máscara usada (azul), para outras informações como o número de caracteres e o tipo de linguagem usada (verde), a zona correspondente a codificação da mensagem (cinzento), para a zona destinada aos caracteres de correção de erro (laranja) e os módulos (vermelhos) destinados à função caracteres de temporização (*timing pattern*). Cada bloco corresponde a uma *codeword*¹.

Uma outra função que é inscrita no código QR, aquando da codificação é o número de caracteres de informação que foram codificados, bem como o tipo de linguagem usada. Existem quatro tipos de linguagem predefinidos, i) modo numérico que codifica números de 0-9 com uma densidade de 3 caracteres de informação por cada 10 bits, ii) modo alfanumérico que codifica números de 0-9, caracteres de A-Z bem como 9 símbolos (**espaço, \$, %, *, +, -, ., /, :**) necessitando de 11 bits por cada 2 caracteres, iii) um modo byte (8-bit) utilizado para linguagem Kana e iv)

¹ Designação usada ao longo do documento para definir um conjunto de 8 bits agrupados de forma específica no código QR para estar em concordância com a norma ISO/IEC 18004 [15].

modo para linguagem Kanji. No caso de ser usado outro tipo de linguagem (arábica, por exemplo) é encriptado outro tipo de padrão, para que quando é feita a descodificação, esta possa ser interpretada de forma correta. Quando ocorre a codificação é possível misturar estes modos de escrita, não estando um código limitado a um único modo. Cada um dos modos descritos tem predefinido o seu código binário (Tabela 2.1) que é exibido em zonas específicas da matriz (Figura 2.4).

Tabela 2.1- Tipos de linguagem usados e o código binário associado

Linguagem	Código binário associado
Numérico	0001
Alfanumérico	0010
8-bit byte	0100
Kanji	1000

Uma das funções mais importantes dos códigos QR é a correção de erro. Esta função permite reconstruir a informação armazenada mesmo que o código esteja danificado. Para tal é gerada uma série de caracteres de correção de erro. Existem 4 níveis de correção de erro que, também, tem um código binário predefinido (Tabela 2.2).

Tabela 2.2- Níveis de correção de erro e o código binário associado

Designação	Nível de correção (%)	Código binário associado
L	7	01
M	15	00
Q	25	11
H	30	10

A correção de erros permite corrigir 2 tipos de erros, i) erros de leitura deficiente do código, não permitindo a sua leitura numa determinada zona e ii) erros provenientes de uma má codificação (*erasures*²).

O número de erros que o próprio código consegue corrigir pode ser obtido, através de:

$$e + 2t \leq d - p \quad (5)$$

onde e representa o número de *erasures*, t representa erros em localizações desconhecidas provenientes de uma leitura deficiente do código, d representa o número de *codewords* de correção de erro e p é um valor constante (Tabela 2.3). Quanto maior a correção de erro utilizada,

² Designação dada a este tipo de erros ao longo do documento para estar em concordância com a norma ISO/IEC 18004 [15].

menor será a capacidade de armazenar informação, pois mais espaço do código é gasto para armazenar os caracteres de correção de erro.

Tabela 2.3 - Valor da variável p para diferentes tipos de códigos QR.

	Valor de p			
	3	2	1	0
Tipo de código	1-L ⁽³⁾	1-M 2-L	1-Q 1-H 3-L	restantes

Um dos problemas encontrados na decodificação é a distinção dos módulos. Para evitar séries consecutivas de módulos da mesma cor, o que dificultaria a distinção dos módulos, foram criados padrões de máscara. Estes padrões (Figura 2.5) ajudam a manter o equilíbrio entre módulos brancos e pretos, sendo que o ideal é a proporção de 1:1 [15]. Eles apenas se aplicam à zona onde se codifica informação e não à zona onde estão as funções padrão.

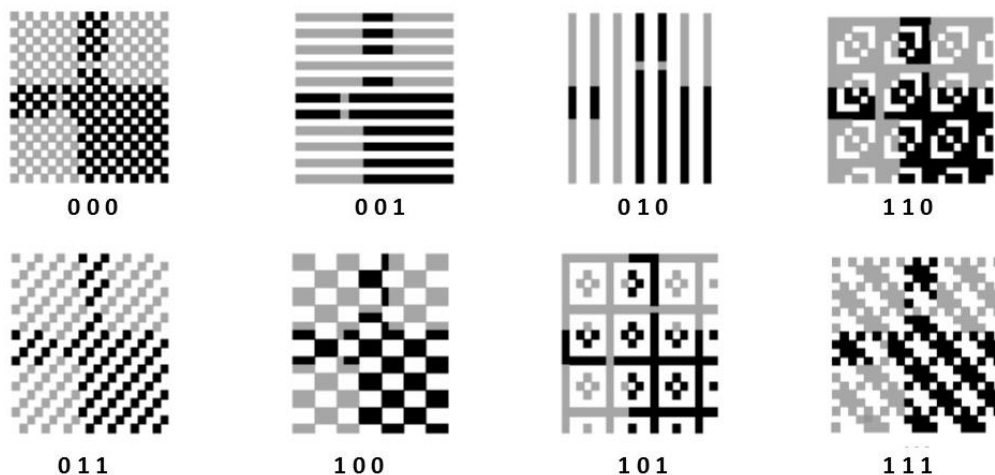


Figura 2.5 - Máscaras definidas para códigos QR e o código binário associado.

Para ajudar na distinção dos módulos e posicionamento de cada um foram criadas caracter de temporização que são sequências de módulos brancos e pretos intercalados (Figura 2.4). Considerando o código como uma matriz (i,j) , com a ajuda dos caracteres de temporização é possível saber a posição (i,j) de cada módulo o que é especialmente importante para localizar a posição exata das funções padrão do código como, por exemplo, a versão, correção de erro ou outra das funções pré definidas. O número de módulos (tamanho do código) está relacionado diretamente com a capacidade de armazenar informação. Este pode variar entre 21x21 módulos

³ Os códigos QR podem ser referidos como A - L, M, Q, H, onde A é o número da versão, seguido do nível de correção de erro.

e 177x177 módulos, o que corresponde, respetivamente, ao mínimo (versão 1) e ao máximo (versão 40) de capacidade. Cada aumento de 4 módulos corresponde a uma nova versão. Os módulos são por norma quadrados, todos do mesmo tamanho, embora existam aplicações *online* que permitem gerar códigos QR com módulos de outras formas. O número de caracteres suportado por cada versão pode ser observado na Tabela 2.4, bem como a correção de erro (número de *codewords* de correção de erro) associada, uma vez que este fator, também, influencia diretamente a quantidade de informação de um código QR.

Tabela 2.4 - Exemplo da capacidade de armazenamento em modo numérico, alfanumérico, kanji, Byte (8-bit) de um código QR, da versão 1, 6 e 40 de acordo com o nível de correção de erro bem como o número máximo de erros admitidos em cada nível.

Versão	Nível correção de erro	Codewords de correção de erro	Capacidade de informação			
			Numérico	Alfanumérico	Kanji	Byte (8-bit)
1 (21X21)	L	7	41	25	10	17
	M	10	34	20	8	14
	Q	13	27	16	7	11
	H	17	17	10	4	7
6 (41X41)	L	36	322	195	82	134
	M	64	255	154	65	106
	Q	96	178	108	45	74
	H	112	139	84	36	58
40 (177X177)	L	750	7089	4296	1817	2953
	M	1372	5596	3391	1435	2331
	Q	2040	3993	2420	1024	1663
	H	2430	3057	1852	784	1270

Os códigos QR devem estar rodeados por uma zona branca. Esta zona, para além de ajudar a delimitar a área do código, fornece, também, informação sobre qual a luminosidade proveniente do módulo branco, uma vez que tal como na leitura de um código de barras a distinção entre módulos é feita através da luminosidade, onde os módulos brancos têm valores mais elevados do que os módulos pretos. Como descrito anteriormente, todas as funções padrão têm zonas específicas e também na zona de codificação da informação e da de correção de erro é utilizada uma forma específica. Cada grupo de 8 bits da mensagem forma um bloco (*codeword*), em que os bits são ordenados nos módulos de 1 a 8, de acordo com a sua posição no grupo e o sentido em que os blocos são ordenados é indicado pelas setas na Figura 2.4.

3. Produção e caracterização ótica dos filmes luminescentes

Neste trabalho, os códigos QR luminescentes serão baseados em materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (tri-ureasis) dopados com centros óticos ativos na região espectral do vermelho (Rodamina 6G) e do verde (complexo orgânico de iões Tb^{3+}).

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos são formados por, pelos menos, duas componentes, nomeadamente uma inorgânica e outra orgânica. A ideia subjacente ao desenvolvimento de híbridos orgânicos-inorgânicos é a de juntar, em sinergia, as propriedades mais relevantes de cada componente, em particular a resistência térmica e mecânica da fase inorgânica com a flexibilidade e a capacidade de incorporar centros óticos da fase orgânica [22].

Os híbridos cuja fase inorgânica é formada por um esqueleto silicioso, apresentam, ainda, as seguintes vantagens[23][24]:

- Facilidade de síntese, a partir de precursores de elevada pureza.
- Facilidade de processamento (controlo do tamanho e forma), com vista à aplicação desejada.
- Controlo da composição química e condições de processamento com vista à boa qualidade ótica (elevada transparência) e controlo do índice de refração.
- Temperatura de processamento baixa ($<100^{\circ}$); fator chave na produção de dispositivos a baixo custo.
- Eliminação do carácter higroscópico e semicristalino observado nos filmes poliméricos preparados pelos processos tradicionais.
- Possibilidade de incorporar concentrações superiores de centros óticos ativos face ao caso dos géis convencionais de sílica e filmes poliméricos, prevenindo a interação entre centros emissores e caminhos de população não radiativa.
- Fotoestabilidade.

Neste trabalho foram utilizados como centros emissores o corante orgânico Rodamina 6G e um complexo de iões Tb^{3+} (Figura 3.1). Os materiais luminescentes convertem radiação UV num comprimento de onda na zona do visível. Um outro fator importante subjacente à escolha destes

materiais é o elevado rendimento quântico de emissão (93 % Rodamina 6G e 41 % para o complexo de iões Tb^{3+}) e o baixo custo dos precursores.

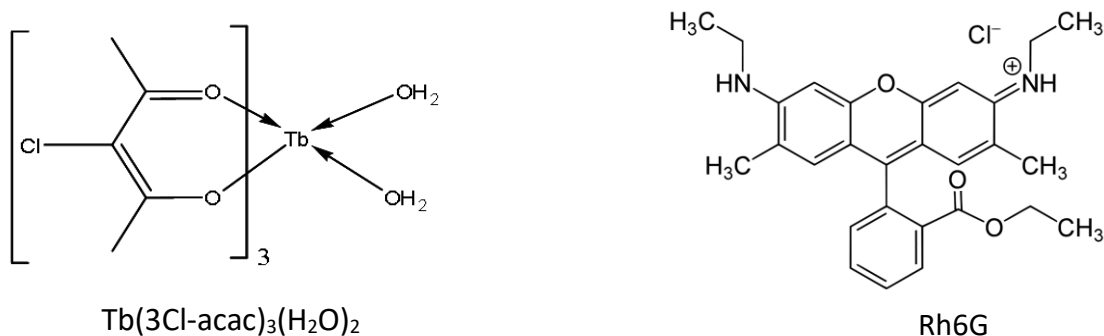


Figura 3.1 – Estrutura química dos centros óticos Rh6G e $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$, em que 3Cl-acac representa 3-cloro-2,4-pentanedione.

O híbrido dopado com Rodamina 6G tem a particularidade de apresentar emissão sob iluminação natural (mantendo a transparência), tal que o código QR é visível sem a necessidade de recorrer a radiação UV. Nesta situação, é possível observar diretamente o código QR luminescente depositado sobre um código QR a preto e branco convencional, tal como se detalhará a seguir. O código QR baseado na emissão dos iões Tb^{3+} apenas é decodificado na presença de radiação UV, já que nas condições de iluminação natural não se observa emissão, sendo o código totalmente transparente na região do visível.

A técnica de multiplexagem de códigos QR aqui apresentada permite preservar as características que tornam os códigos QR tão interessantes, como a sua simplicidade e a sua facilidade de leitura, mas aumentando a sua capacidade de armazenar informação.

3.1 Síntese dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

A síntese dos materiais usados, neste trabalho, foi realizada em colaboração com a Mestre Sandra Correia e com a Doutora Raquel Rondão do Laboratório Associado CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro, Universidade de Aveiro.

3.1.1 tri-ureasil não dopado

O híbrido designado por tri-ureasil (t-U(5000)), foi sintetizado seguindo uma receita publicada anteriormente [25]. A primeira etapa de preparação envolve a formação de ligações covalentes entre o precursor alcoxilino (3- isocianatopropiltrióxido de silano, ICPTES, Sigma-Aldrich, 95%) e o segmento oligopolioxi etilénico, através da reação entre o grupo isocianato do ICPTES e os grupos amina terminais da triamina Jeffamine 5000® Figura 3.2. Esta reação é efetuada em tetrahydrofurano (THF, Sigma-Aldrich, 99,9%) a 82° e mantida sob refluxo durante 18 horas,

resultando o precursor híbrido não hidrolisado triureiaproiltriatoxisilano, t-UPTES(5000). Após este processo, é feita evaporação do THF.

Na segunda etapa da síntese, adiciona-se etanol ao precursor t-UPTES(5000), no qual foi dissolvido HCl para dar início às reações de hidrólise e condensação. A mistura é mantida sobre agitação durante 30 min, sendo, depois, necessárias algumas horas para que ocorra a gelificação. A incorporação dos centros óticos ativos ocorre na segunda etapa, relatada anteriormente, tal como a seguir se descreve.

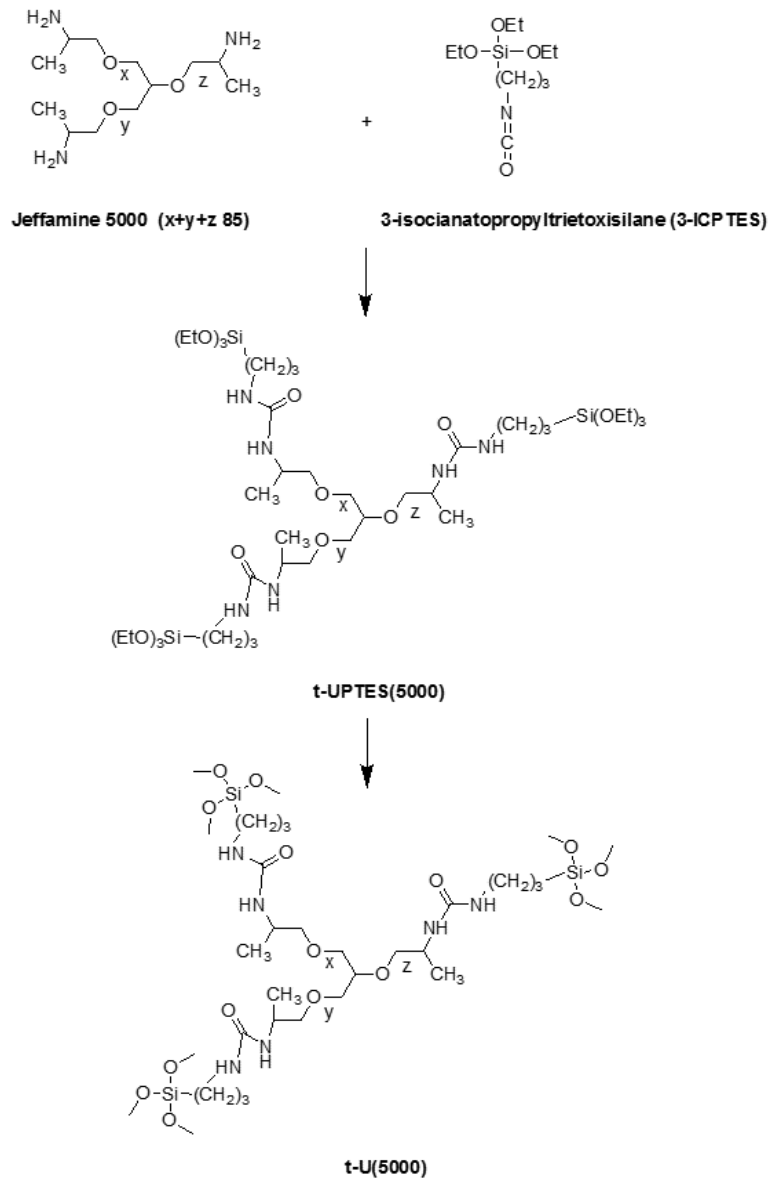


Figura 3.2 - Esquema da síntese do híbrido tri-ureasil, t-U(5000).

3.1.2 Tri-ureasil dopado com Rodamina 6G

Para uma quantidade de 20 mL, dissolvem-se 8 mg de Rodamina 6G (Sigma-Aldrich, 99%), em 6,67 mL de etanol (Fisher Scientific, 99,9%) e adicionou-se 1 mL de PTMS (phenyltrimethoxysilane, Sigma-Aldrich, 97%). Em seguida adicionaram-se à solução de Rodamina 6G, 10 g de precursor híbrido não hidrolisado t-UPTES (5000), sob agitação magnética. Foi adicionado à solução 0,17 mL de HCL 1 M (Sigma-Aldrich, 37%) para promover as reações de hidrólise e condensação e para reduzir o PH da solução de 7 para 2, de forma a diminuir o tempo de gelificação. A solução ficou sob agitação magnética durante alguns minutos para garantir a homogeneidade. Após a preparação foi feita a deposição do material sobre o substrato de PMMA (polimetilmetacrilato) através do processo de imersão de substrato e a gelificação ocorre em, aproximadamente, 48 horas numa estufa (VacuCell 22, MMMGroup) a 45 °.

3.1.3 Tri-ureasil dopado com $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$

Uma solução de $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$ (5,8 mg, 0,01 mmol) e 1 mL etanol (Fisher Scientific, 99,9 %) foi deixado sobre agitação magnética durante 20 minutos. A esta solução foram adicionados 2 g de t-UPTES(5000), com 25 μ L de água, e agitada durante 15 minutos. Após, foram adicionados 50 μ L de HCl 0,5 M (Sigma Aldrich, 37%) para alterar o pH de 9 para 2, por forma diminuir o tempo da transição sol-gel. Este material tem um tempo de gelificação de, aproximadamente, 3 horas a 40 °C. O material foi depositado por imersão de substrato sobre o código QR em PMMA.

Foi preparada outra solução para permitir uma segunda deposição. Para tal, preparou-se uma solução, através do mesmo procedimento variando apenas as quantidades de material. Neste processo foi usado $Tb(3Cl-acac)_3(H_2O)_2$ 1,9mg (0,003 mmol) e 1,5 g de t-UPTES(5000). Esta segunda deposição foi feita pelo mesmo processo com o objetivo de aumentar a quantidade de centros óticos ativos, e aumentar a intensidade de luminescência da camada ótica, quando excitada com radiação UV.

Os materiais híbridos serão designados por tU(5000)-M, onde M=RH6G ou Tb indica o centro ótico ativo.

3.2 Caracterização ótica

3.2.1 Detalhes experimentais

Fotoluminescência:

Os espectros de emissão foram feitos a uma temperatura de 300 K usando um espectrofluorímetro com uma rede de difração dupla e um monocromador de emissão (Fluorolog-3 2-Triax, Horiba Scientific) acoplado a um fotomultiplicador (R928 Hamamatsu). A excitação foi feita com uma lâmpada de xenon (450 W).

Absorção Uv/Vis:

Os espectros de absorção foram medidos, usando utilizando um espectrômetro (Lambda 950, Perkin Elmer) com uma taxa de varrimento de 150 nm/min e uma resolução de 1 nm.

Rendimento Quântico de emissão:

O rendimento quântico foi medido usando um sistema (C9920-02, Hamamatsu) com uma lâmpada de xenon de 150 W acoplada a um monocromador, uma esfera integradora e um detetor de sinal. O método tem uma precisão de 90 %.

3.2.2 Resultados e discussão

A Figura 3.4 mostra o espectro de emissão do híbrido tU(5000)-Rh6G. O espectro é formado por uma banda larga com um máximo em torno de 570 nm atribuída à emissão do corante orgânico. Esta banda de emissão está desviada para menores energias, quando comparada com o observado no espectro de absorção (Figura 3.3) de uma solução diluída de Rodamina 6G. Este desvio indica a formação de dímeros tipo J, após incorporação no híbrido t-U(5000), tal como reportado anteriormente [26].

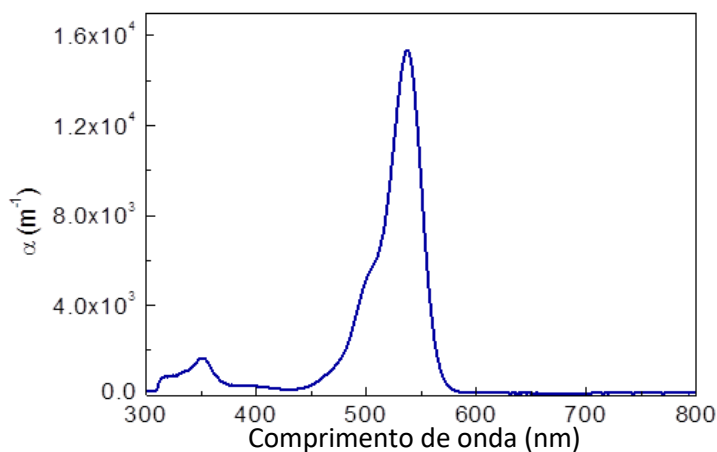


Figura 3.3 - Espectro de absorção do híbrido tU(5000)-Rh6G.

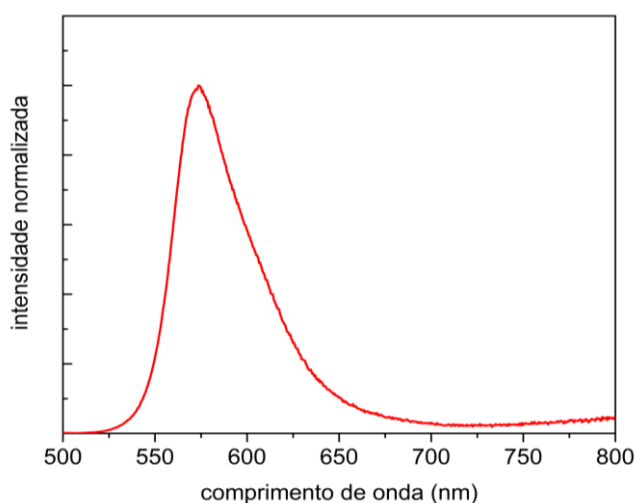


Figura 3.4 - Espectro de emissão do híbrido tU(5000)-Rh6G excitado a 480 nm.

A Figura 3.5 mostra o espectro de emissão do $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ que é composto por um conjunto de riscas estritas na região do verde correspondente às transições típicas do íon Tb^{3+} entre o estado excitado $^5\text{D}_4$ e os níveis $^7\text{F}_{6-0}$ do multiplete fundamental.

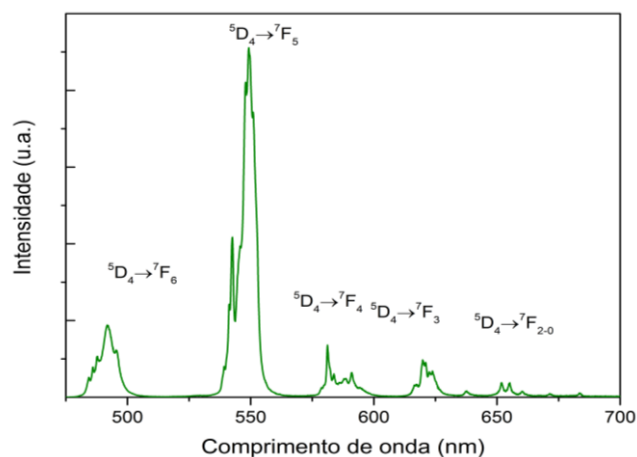


Figura 3.5 - Espectro de emissão do complexo $\text{Tb}(\text{3Cl-acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ excitado a 353 nm [27].

A emissão de ambos os materiais foi quantificada através da, medição do rendimento quântico que revelou valores de 93 % e 41 %, respetivamente, para o híbrido tU(5000)-Rh6G e para o tU(5000)-Tb.

Com base nos espectros de emissão das figuras anteriores as coordenadas de cor CIE da emissão do híbrido tU(5000)-Rh6G e do híbrido tU(5000)-Tb foram calculadas (Tabela 3.1) e representadas no diagrama de cores (Figura 3.6).

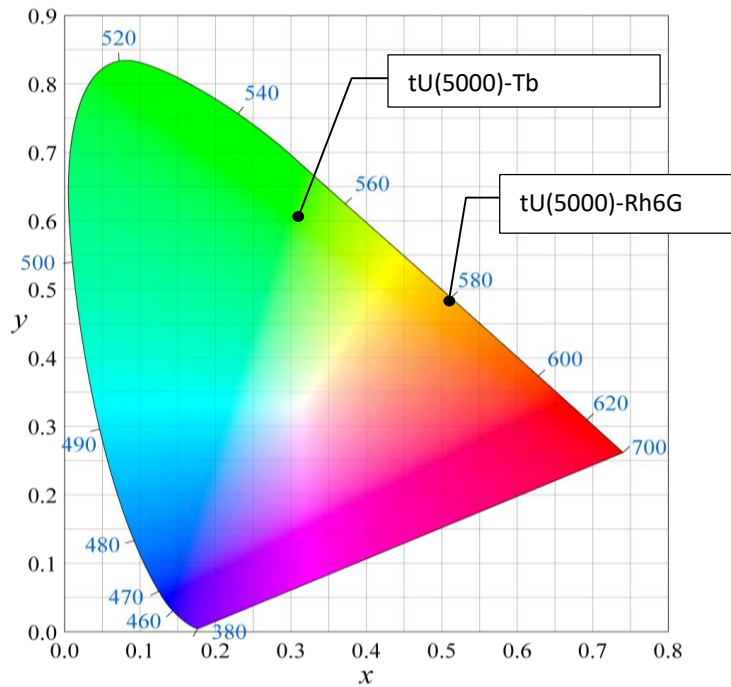


Figura 3.6 - Coordenadas de cor para a tU(5000)-Rh6G e para tU(5000) representadas no diagrama CIE 1931

Tabela 3.1 - Coordenadas de cor para a tU(5000)-Rh6G e para o tU(5000)-Tb.

	x	y
tU(5000)-Tb	0,32	0,61
tU(5000)-Rh6G	0,52	0,48

Como se observa as coordenadas de cor situam-se no laranja para o tU(5000)-Rh6G e no verde para o tU(5000)-Tb.

4. Análise espectral e processo de desmultiplexagem

Este capítulo tem como objetivo descrever o estudo da sobreposição de múltiplas camadas com emissões diferentes, em particular, qual o efeito que esta sobreposição terá nas coordenadas RGB e sobre a possibilidade de identificar os diferentes módulos. Com base nos resultados obtidos foi possível desenvolver um algoritmo para desmultiplexar os códigos QR.

4.1. Análise das componentes RGB em camadas sobrepostas

O estudo iniciou-se pelo teste de sobreposição de códigos QR, recorrendo a uma matriz 2x2 com 2 módulos brancos e 2 módulos pretos e, sobre esta matriz, foi colocada uma amostra de Ut(5000)-Rh6G depositada sobre um substrato de vidro com espessura de 1 mm por forma a cobrir um módulo branco e um módulo preto (Figura 4.1). Em seguida o tU(5000)-Rh6G foi excitado com radiação UV com um comprimento de onda de 254 nm e 365 nm e foi adquirida uma imagem de cada conjunto para análise posterior.

Como vão ser utilizados códigos QR cujo principal objetivo é serem facilmente decodificados por qualquer utilizador recorrendo apenas ao seu dispositivo móvel ou a uma câmara e um programa decodificador, o dispositivo escolhido para capturar as imagens foi uma máquina fotográfica incorporada num dispositivo móvel com as seguintes características:

- Resolução: 1440 x 2560 pixel - 577 ppi
- Abertura: f/1.9
- dimensão do sensor: 1/2.6"

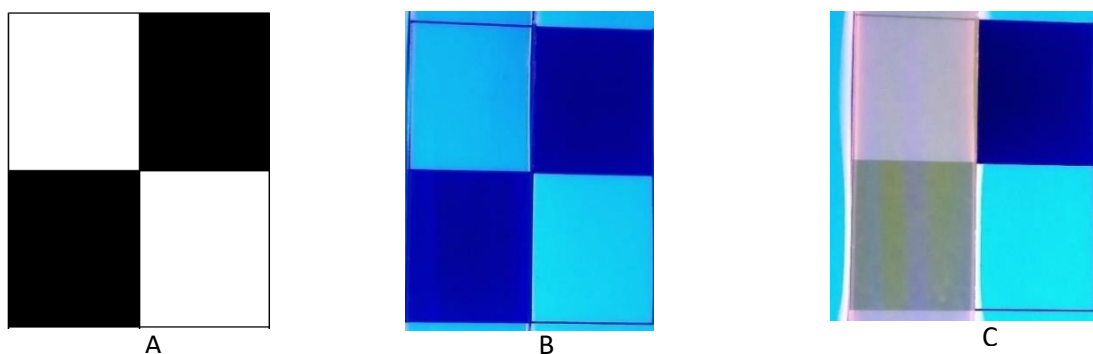


Figura 4.1 - A) representação da matriz base. B) fotografia da matriz base com sobreposição de um filme de Rodamina 6G sobre os dois módulos da esquerda com excitação a 365 nm e C) é também uma fotografia com o mesmo esquema de sobreposição da imagem B mas com excitação a 254 nm.

Como o híbrido foi depositado sobre um substrato de vidro ocorre a guiagem de radiação no interior do substrato que funciona como um guia de onda e concentra a radiação nas extremidades, não havendo emissão intensa de radiação na superfície. Isto resulta em emissão da Rodamina 6G menos perceptível do que a observada quando depositada sobre outro tipo de substrato não transparente.

Nesta análise foram utilizadas as imagens retiradas com a excitação a 254 nm (Figura 4.2) e recorrendo a um “script” em MatLab, identificaram-se e recortaram-se os módulos (cada módulo corresponde a uma das 4 áreas diferentes) de forma a eliminar as zonas de fronteira entre módulos. Em seguida fizeram-se histogramas das coordenadas RGB de cada pixel para cada um dos quatros módulos (Figura 4.3). O módulo 11 resulta da sobreposição entre a emissão do material híbrido sobre a superfície branca, o módulo 12 é a superfície preta sem sobreposição, o módulo 21 resulta da sobreposição entre a emissão do material híbrido sobre a superfície branca e o módulo 22 é a superfície preta sem sobreposição.

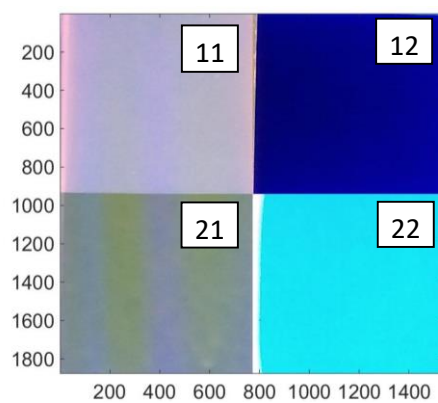


Figura 4.2 – Imagem matriz base com sobreposição de um filme de Rodamina 6G sobre os dois módulos da esquerda com excitação a 254 nm. 11) Híbrido sobreposto ao módulo branco; 12) módulo preto; 21) híbrido sobreposto ao módulo preto; 22) módulo branco

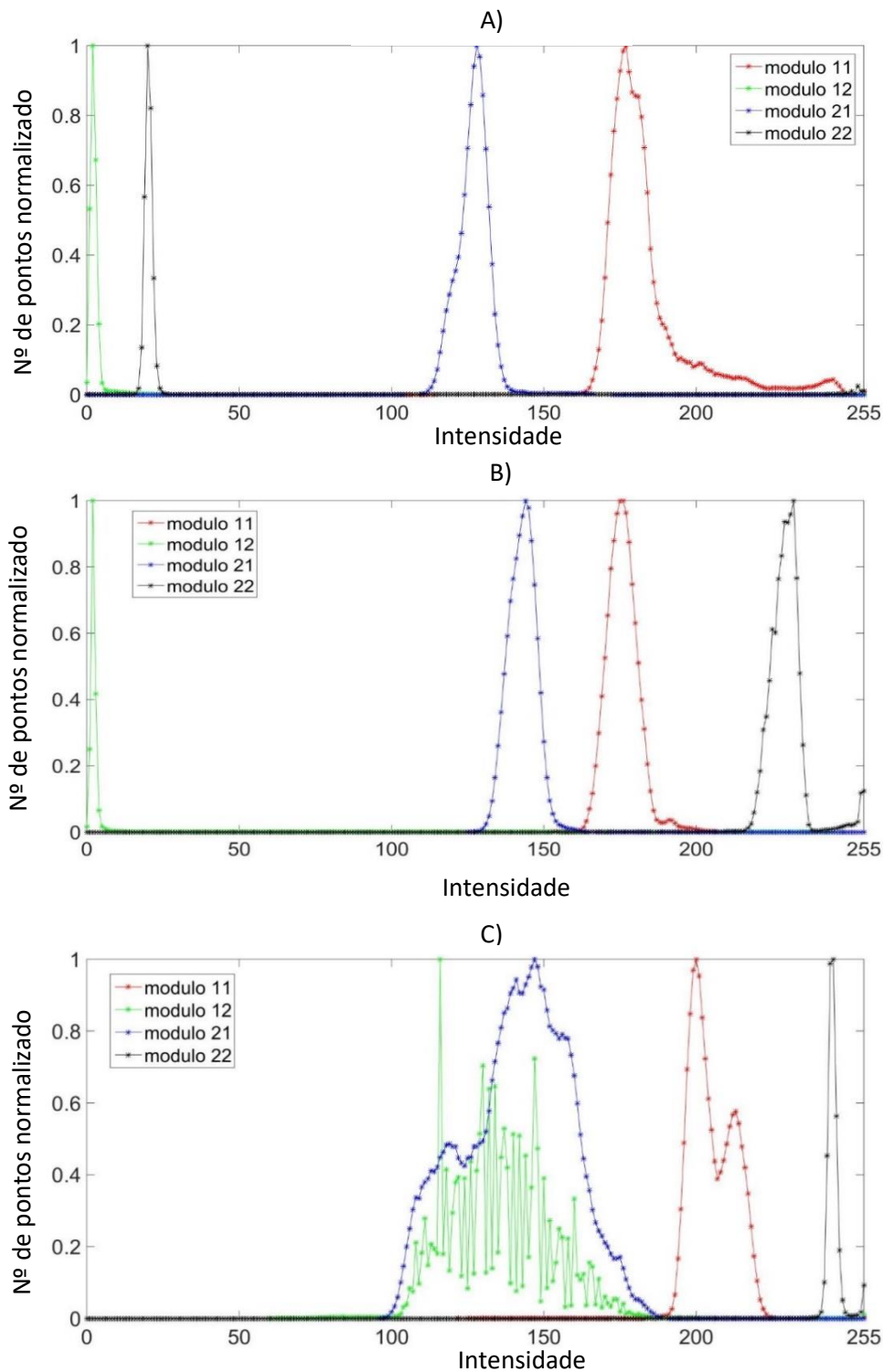


Figura 4.3 - Histogramas das componentes RGB de cada módulo. A) coordenada vermelha, B) coordenada verde, C) coordenada azul.

Observa-se que módulos podem ser identificados recorrendo as coordenadas RGB. Contudo a componente azul está sempre presente de forma intensa devido ao espectro da lâmpada UV usada ter emissão também na região azul. No entanto, tal facto pode ser ignorado pois influencia todos os módulos de igual forma.

Outro aspeto importante consiste em simplificar a matriz original de $M \times N$ pixéis, para uma matriz de $n \times n$ pixéis, em que n será o número de módulos na horizontal e na vertical do código QR usado. Esta simplificação consiste em transformar um grupo de pixéis que constituem um módulo num único ponto com coordenadas RGB que sejam representativas das coordenadas RGB de todos os pixéis desse módulo. Para tal foram utilizadas duas abordagens:

1. realização de histogramas das componentes RGB de cada um dos módulos identificados. Para cada módulo, o valor da coordenada de cada componente do módulo final foi definido como a moda do conjunto de pontos desse módulo.
2. valor médio das coordenadas RGB de cada módulo.

Ambas as abordagens serão usadas ao longo do processo, sendo que uma delas será escolhida como a principal, de acordo com critérios definidos no Capítulo 4.2 e a outra será usada para melhorar os resultados da primeira (detalhes na secção seguinte).

4.2 Descrição do algoritmo de desmultiplexagem

Para facilitar o processo de desmultiplexagem (Figura 4.4) e repetibilidade do mesmo foi criado um “script” em MatLab que engloba a análise já mencionada. Este “script” terá a capacidade para analisar os códigos QR gerados, de forma automática, sendo apenas necessário fazer algumas escolhas iniciais como a versão do código, ou o tipo de iluminação, podendo dividir-se em 4 passos essenciais:

1. Detecção e separação dos módulos.
2. Simplificação da matriz original.
3. Classificação dos módulos, consoante as suas coordenadas RGB.
4. Classificação dos conjuntos, de forma a gerar os vários códigos QR originais.

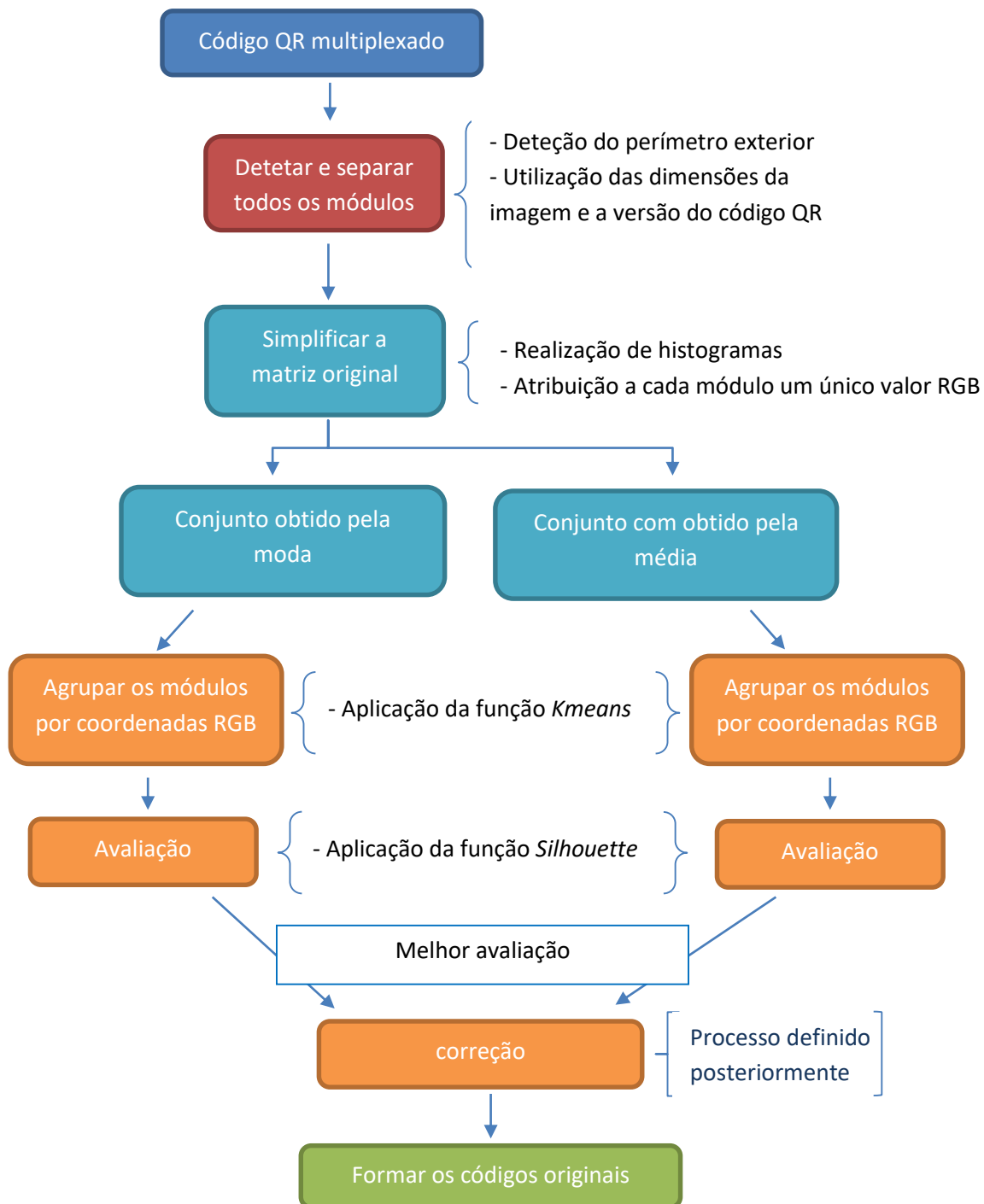


Figura 4.4 - Fluxograma do processo de desmultiplexagem.

O primeiro passo será carregar a imagem e arranjá-la de forma a aplicar os métodos anteriormente descritos para definição das coordenadas RGB. Para arranjar a imagem é recortado o perímetro exterior (*quiet zone*) e cada módulo da imagem; para o fazer são definidos os centros geométricos de cada módulo e o tamanho do módulo. Sabendo as dimensões da matriz original e a versão do código facilmente se determina ao número de pontos que cada módulo tem e qual o seu centro, dividindo o número total de pontos pelo número de módulos por linha e coluna. Em

seguida é retirada uma matriz central de pontos para eliminar todas as zonas de fronteira que possam ainda conter pixéis de módulos vizinhos.

O segundo passo consiste na aplicação dos dois processos (moda e média) para definir o valor RGB único de cada módulo. Nesta fase, ainda, é composto por um conjunto de pixéis. Após este passo, obtêm-se duas matrizes quadradas com um número de pontos igual ao número de módulos da versão do código.

Em seguida, procede-se ao agrupamento destes pontos em função das suas coordenadas RGB juntando pontos com coordenadas RGB semelhantes a um grupo que é definido por um centróide. Este agrupamento é feito utilizando a função *Kmeans*, também, conhecida como algoritmo de Lloyd [28]. Esta função de agrupamento tem sido usada em diversas aplicações para associar pontos individualmente a um grupo que é definido pelo seu centróide. O primeiro passo deste algoritmo é definir o número de centróides ou grupos, que neste caso será 4 ou 3, devido ao numero de cores que podemos distinguir em cada amostra (Figura 4.5) e que varia caso o código esteja sob iluminação UV. O algoritmo gera os centróides no espaço tridimensional e calcula a distância euclidiana quadrada (equação (6)) de todos os pontos a cada um dos centróides associando cada ponto ao centróide mais próximo. O processo é repetido até atingir o melhor conjunto de centróides possível. Para tal, é calculada a distância total (D_n) entre os pontos e os seus centróides e o menor valor obtido indica qual a posição ótima dos centróides (Figura 4.6 que representa um exemplo que será encontrado no capítulo 5).

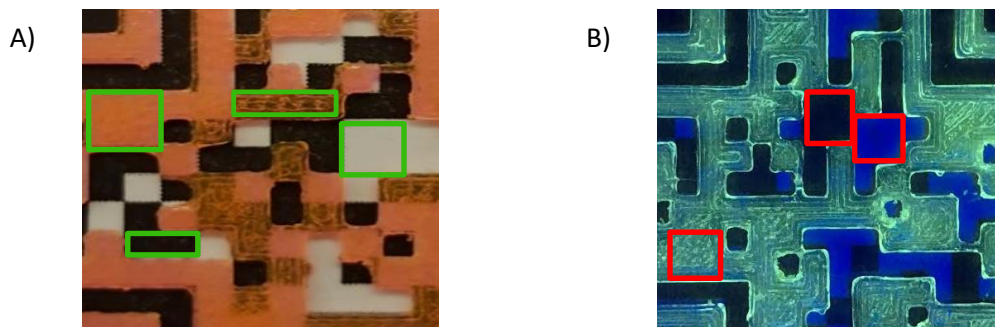


Figura 4.5 - Exemplo das diferentes cores obtidas através do processo de multiplexagem. A) Amostra tU(5000)-Rh6G onde se distinguem 4 cores (destacadas a verde) e B) Amostra de tU(5000)-Tb onde se distinguem 3 cores (destacadas a vermelho).

$$d^2(x, c) = (x_1 - c_1)^2 + (x_2 - c_2)^2 + (x_3 - c_3)^2 \quad (6)$$

Para avaliar os agrupamentos gerados é utilizada a função *silhouette*. Esta função compara a distância de um ponto aos restantes pontos do centróide com a distância mínima a outro ponto do centróide mais próximo onde o valor da função, S_i , para um qualquer ponto i é dado pela equação (7). Esta função assume valores, para cada ponto numa escala de [-1,1], sendo que um

agrupamento ideal o valor da função é 1 ou se o agrupamento não é ideal o valor da função está entre -1 e aproximadamente 0.5 que é o valor mínimo aceitável para considerar o ponto bem agrupado (Figura 4.7) que representa um exemplo que será encontrado no capítulo 5) [29].

$$S_i = \frac{(b_i - a_i)}{\max(a_i, b_i)} \quad (7)$$

em que a_i é a distância média de um ponto relativamente aos outros pontos do centróide, b_i é a distância média mínima do ponto relativamente aos pontos de outro centróide e $\max()$ é uma função usada para achar o valor máximo da matriz.

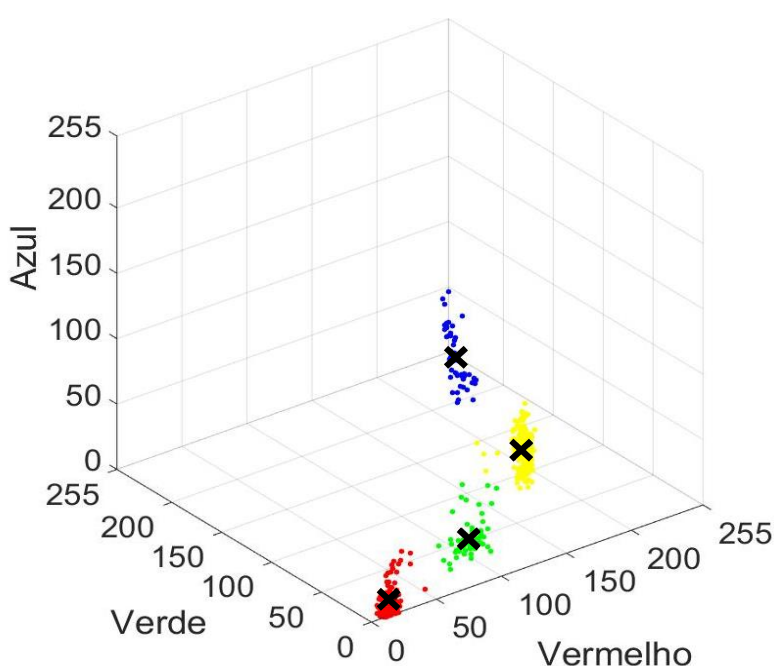


Figura 4.6 – Exemplo de um agrupamento dos pontos e a posição dos centróides de cada grupo. A cor vermelha representa o grupo 1, a cor amarela representa grupo 2, a cor azul o grupo 3 e a cor verde representa o grupo 4. Os 4 símbolos X representam os centróides que define cada grupo.

Tabela 4.1 - Posição dos centróides que definem cada grupo de pontos referente a Figura 4.6

	Coordenada R	Coordenada G	Coordenada B
Grupo 1	37	17	10
Grupo 2	170	74	38
Grupo 3	157	117	83
Grupo 4	109	48	16

Para além da avaliação do agrupamento, a função *silhouette* permite-nos uma comparação entre as dimensões dos agrupamentos, em que na Figura 4.7 podemos observar que os

agrupamentos 1 e 2 tem dimensões aproximadas entre si e que tem, aproximadamente, o dobro dos pontos do agrupamento 3 e 4.

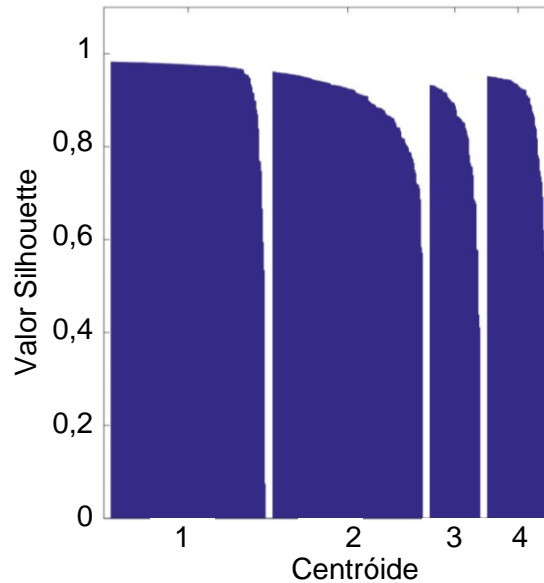


Figura 4.7 - Exemplo do valor S_i para o código QR revestido com tU(5000)-Rh6G.

Na figura da função *silhouette* podemos observar que os pontos do conjunto 1 apresentam quase todos valores próximo de 1, enquanto, por exemplo, o agrupamento 2 apresenta um decaimento em alguns pontos para valores próximos de 0,5. Observa-se, também, a dimensão dos agrupamentos com o agrupamento 1 e 2 com, aproximadamente, o dobro do número de pontos dos agrupamentos 3 e 4.

Com base nos valores obtidos da aplicação da função *kmeans* (D_n) e *silhouette* (S_i) para os dois conjuntos de pontos, é escolhido o conjunto de centróides. Para tal, é comparada a distância total (D_n) proveniente da função *kmeans*, em que o conjunto de pontos que apresentar menor valor será o conjunto escolhido. É também usado o valor médio da função *silhouette*, sendo que, neste caso, o conjunto que apresentar um valor maior (mais próximo de 1) será o escolhido.

Contudo, podem ocorrer casos em que para um módulo do conjunto escolhido o valor RGB do conjunto descartado possa ser melhor. Para lidar com esta possível situação, aplica-se o grupo de centróides escolhido ao conjunto que foi descartado e é calculada a distância de cada ponto aos novos centróides. Caso alguma distância deste cálculo seja menor que a distância obtida no conjunto original as coordenadas RGB desse módulo são alteradas.

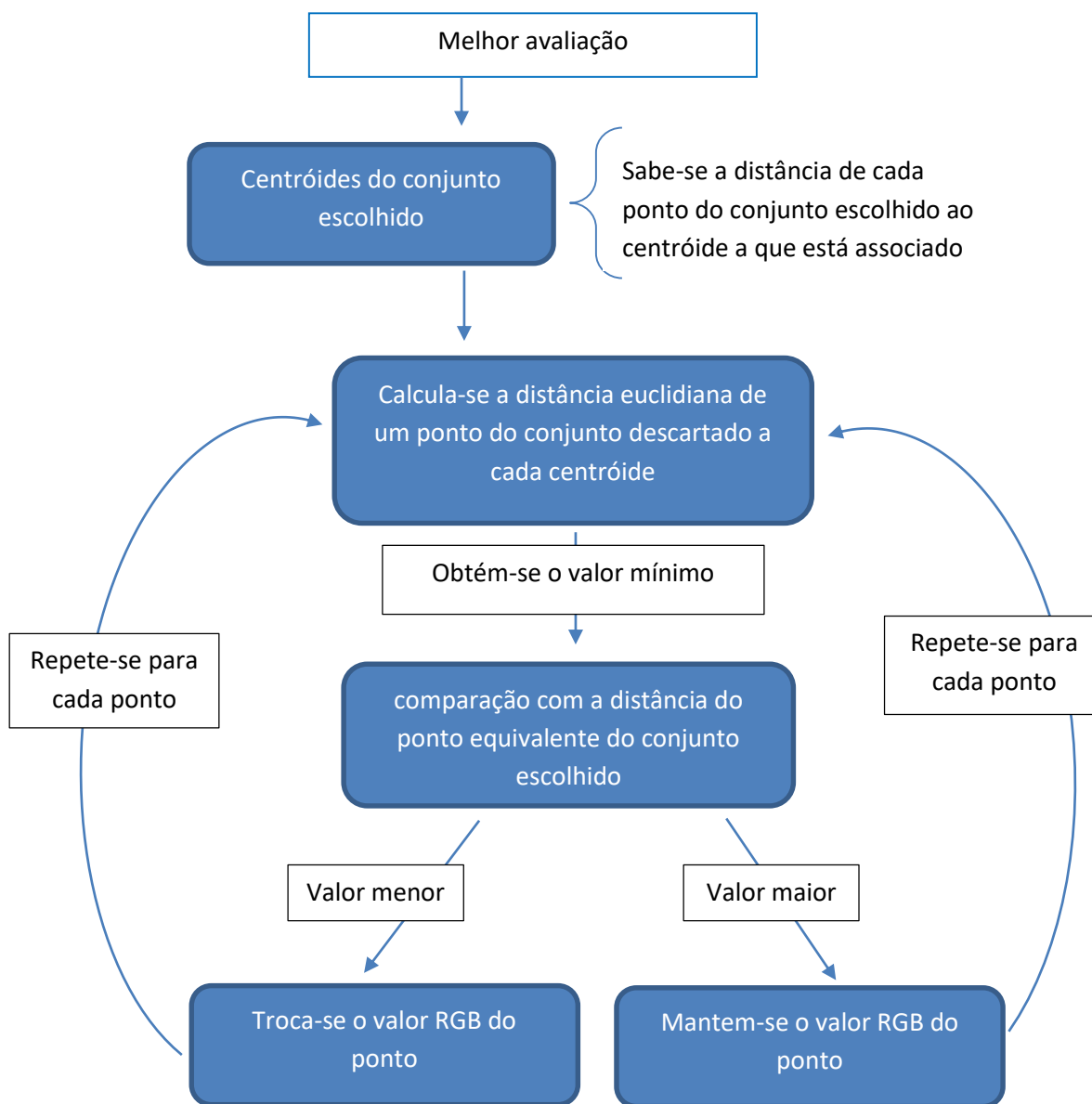


Figura 4.8 - Fluxograma do processo de correção

Após estes processos terminarem, é de esperar que os pontos estejam no melhor agrupamento possível, ou seja, com uma média dos valores $S_i \geq 0,8$ e a partir daqui podem ser definidos pelas coordenadas RGB (por exemplo, $[R,G,B]=[255,0,0]$) e iguais para todos os módulos do mesmo agrupamento, resultando numa imagem com 4 cores bem definidas.

O passo seguinte será juntar os grupos para gerar os códigos originais. Para o fazer considera-se que a cor correspondente ao centróide mais próximo da origem (0,0,0) centróide 1, são os módulos pretos, os módulos correspondentes ao segundo centróide mais próximo da origem (centróide 2) serão os módulos com sobreposição preto + material, o 3 centróide mais afastado da origem (centróide 3) corresponderá aos módulos com sobreposição branco + material e o centróide mais afastado da origem (centróide 4) serão os módulos brancos.

No caso de iluminação com radiação UV só se consideram 3 centróides, sendo o processo igual ao anterior, em que o centróide mais próximo da origem e o mais afastado corresponde, respetivamente, ao preto e branco e o outro centróide corresponde aos módulos com emissão do material. De notar que enquanto no caso da excitação com luz ambiente são obtidos os dois códigos com este processo, no caso da excitação com radiação UV só é obtido o código sobreposto. Sendo o código base obtido diretamente da excitação com luz ambiente.

Sabe-se, com base na informação disponível [15] que existem alguns módulos em que as suas cores são sempre iguais independentemente do código QR, como é o caso dos padrões de posicionamento e dos caracteres de temporização. Como tal, antes de se obterem os códigos QR finais a preto e branco são definidos estes módulos com as cores definidas nas normas.

5. Processamento e multiplexagem de códigos QR

Ao longo deste capítulo será descrito o processo de fabrico dos códigos QR, desde os códigos base a preto e branco aos códigos 3D impressos em PMMA e é também abordada a multiplexagem dos códigos, com o objetivo de mostrar a exequibilidade da sobreposição de, pelo menos 2 códigos QR com duas mensagens distintas.

5.2 Processamento de códigos QR

Foram gerados códigos com poucos caracteres, com o intuito de gerar códigos versão 1, possibilitando, assim, módulos maiores para as mesmas dimensões físicas e correção de erro nível L.

Para gerar os códigos QR foi utilizado o programa online de codificação *OnBarcode.com* [20] que permite escolher a versão do código, o valor de correção de erro e o tamanho dos módulos. Foram gerados 4 códigos distintos (Figura 5.1), versão 1 e codificação de erro nível L com os textos:

- i) IT
- ii) CICECO
- iii) IST
- iv) UA

As imagens geradas foram decodificadas recorrendo a uma aplicação para dispositivo móvel (*QR Code Reader* [30]) de forma a garantir que a codificação estava correta. Após isto, as imagens foram tratadas para serem impressas numa impressora 2D em papel e impressas numa impressora 3D em material PMMA, de forma a servirem de substrato transparente para depositar os materiais híbridos.

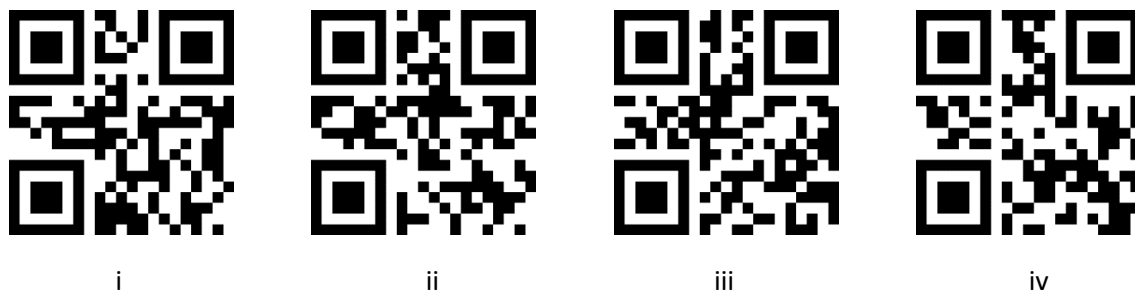


Figura 5.1 - Códigos QR gerados. i). IT; ii) CICECO; iii) IST; iv) UA.

5.2.1 Código QR em PMMA

A impressão dos códigos transparentes foi feita em 2 impressoras 3D, modelo MakerBot Replicator2 e Ultimaker2 Extended+, no iStartLab – parceria Instituto Superior Técnico/American Corner e numa impressora 3D, modelo Prusa i3 na Associação de Física da Universidade de Aveiro. Com o recurso à impressão 3D foi possível criar substratos 3D dos códigos QR gerados, com 6 cm de lado e com uma espessura de aproximadamente 0,5 mm (Figura 5.2) os quais foram coberto com tU(5000) -Rh6G e tU(5000) -Tb.

Os moldes são feitos em PMMA, pois este material apresenta uma elevada transparência, necessária para que o código base continue visível mesmo após a sobreposição, e quando exposto a radiação UV não se deforma.



Figura 5.2 - Código QR impresso com uma impressora 3D sobre uma superfície preta e sobre uma superfície colorida.

Foram usados 2 códigos QR 3D, um deles foi revestido com tU(5000)-Rh6G e outro com tU(5000)-Tb, ambos através da técnica de imersão de substrato. Após a gelificação do material obteve-se um código de cor laranja, característica do corante orgânico Rodamina 6G e um código transparente, referente ao híbrido dopado com Térbio (Figura 5.3).

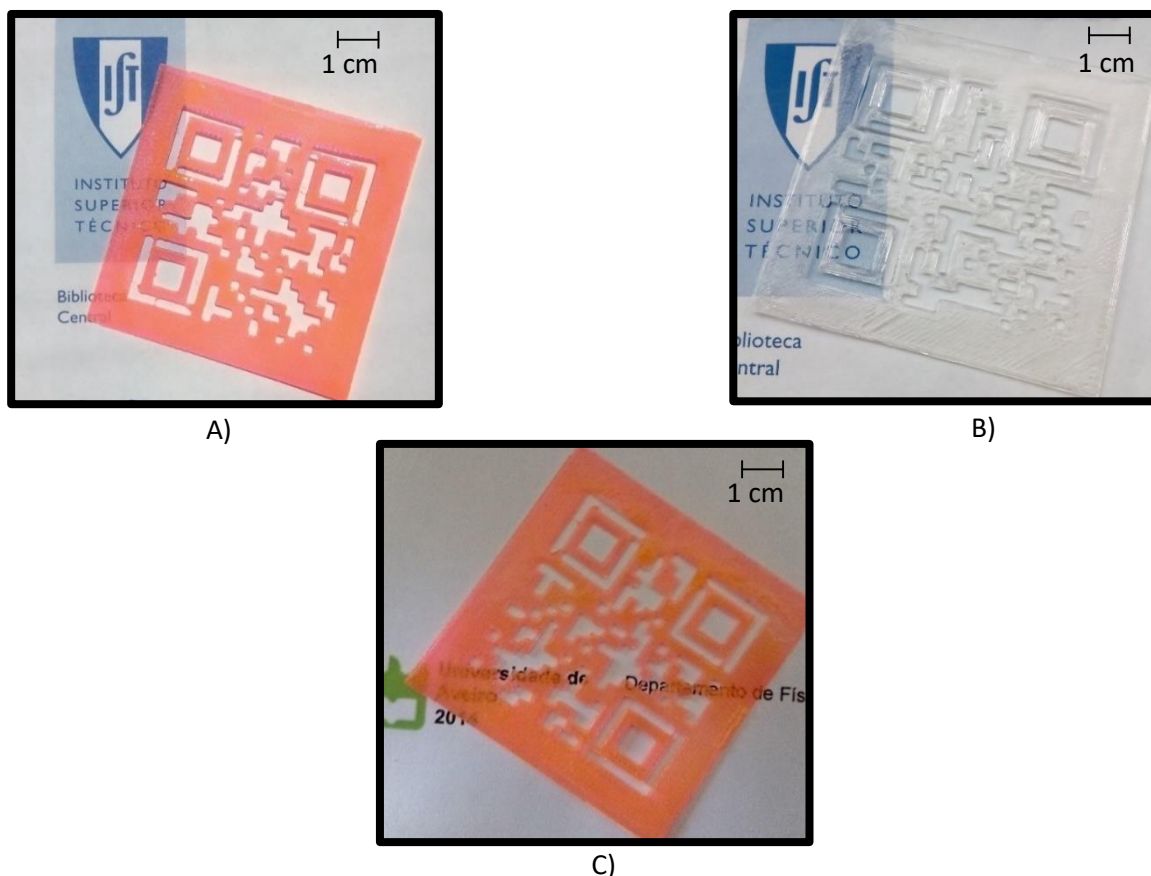


Figura 5.3 – Fotografias do códigos QR revestidos com os materiais descritos em 3.1. A) e C) São códigos impressos na iStartLab e na FISUA, respectivamente, revestidos com tU(5000)-Rh6G e B) código impresso na iStartLab revestido com tU(5000)-Tb.

Nota-se que mesmo após a deposição do material os códigos ainda são transparentes permitindo distinguir outras imagens através deles (Figura 5.3).

5.2.2 Código QR impresso em papel

Os códigos impressos em papel têm as dimensões $6 \times 6 \text{ cm}^2$ coincidindo com as dimensões dos códigos impressos em PMMA. Estes códigos foram impressos em papel revestido com uma película refletora do tipo papel fotográfico, com o objetivo de aumentar a refletividade da radiação emitida pelo híbrido orgânico-inorgânico usado, permitindo obter uma melhor imagem do código quando exposto à radiação.

5.3 Multiplexagem de códigos QR

A multiplexagem dos códigos QR foi feita sobrepondo o código impresso em PMMA e revestido com tU(5000)-Rh6G ou tU(5000)-Tb no código impresso em papel (Figura 5.4).

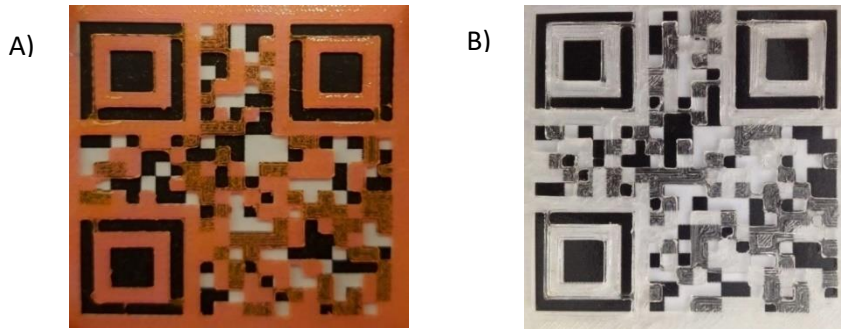


Figura 5.4 – A) código QR impresso em PMMA (CICECO) revestido com tU(5000)-Rh6G sobreposto ao código QR impresso em papel (IST) e B) código impresso em PMMA (IT) revestido com tU(5000)-Tb sobreposto ao código QR impresso em papel (IST).

5.3.1 Código revestido com tU(5000)-Rh6G

A análise do código foi realizada com a excitação do material apenas com luz ambiente e numa segunda fase com excitação UV de 254 nm. Podemos observar diretamente da fotografia com luz ambiente que é possível distinguir visualmente os módulos dos dois códigos.

A primeira análise será a de multiplexagem com excitação apenas com luz ambiente, da qual resulta a Figura 5.5, e na qual observamos a deteção e separação dos módulos.

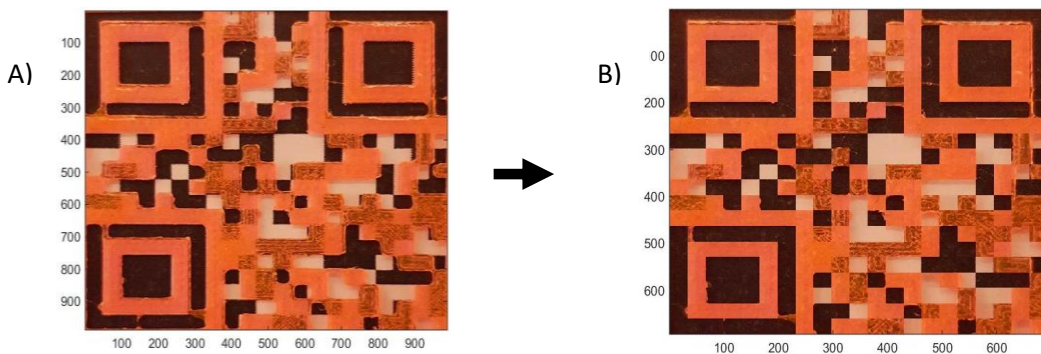


Figura 5.5 – Imagem do código QR revestidos com tU(5000)-Rh6G antes da separação de módulos (A) e após a separação dos módulos (B).

O passo seguinte será a simplificação da matriz original (Figura 5.6).

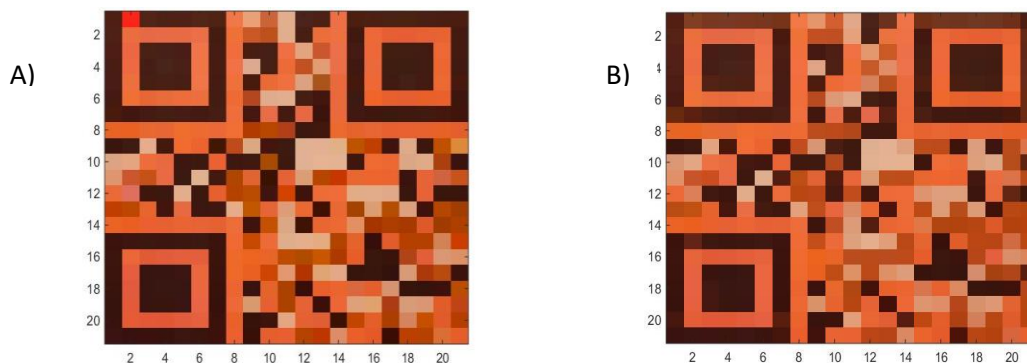


Figura 5.6 - Imagens do código QR simplificadas. A) imagem obtida utilizando a moda das coordenadas RGB e B) imagem da direita resulta da média das componentes R, G e B de todos os pontos de cada módulo.

Na fase seguinte realizou-se o agrupamento e a avaliação do mesmo de onde podemos obter a distância máxima (D_n) e a média da função *silhouette* (S_i).

Tabela 5.1 – Valores da mediana (\bar{x}_d), D_n e S_i para a amostra de Rh6G.

	\bar{x}_d	D_n	S_i
Moda	109	93307	0,93
Médio	115	124190	0,90

São aplicadas as correções aos pontos resultando no conjunto final ilustrado na Figura 5.7. Aplicando a função *silhouette* (Figura 5.8) obtemos um valor médio 0.93 o que mostra que o agrupamento é quase ideal, apesar de visualmente podermos observar alguns pontos em zonas de fronteira.

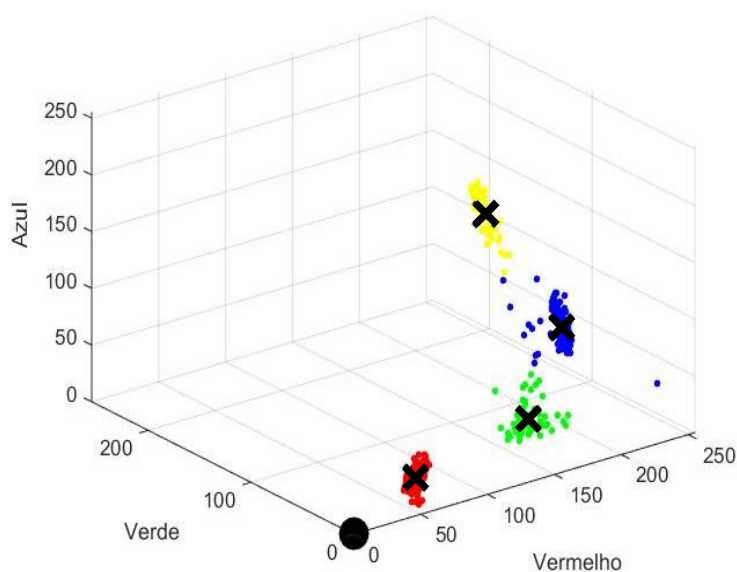


Figura 5.7 – Coordenadas RGB do agrupamento dos pontos e posição dos centróides do conjunto escolhido e corrigido da amostra de tU(5000)-Rh6G. Em que a vermelho está representado o grupo 1, a amarelo o grupo 2, a azul o grupo 3 e a verde o grupo 4. Os símbolos X representam a posição dos centróides.

Tabela 5.2 - Posição dos centróides que definem cada grupo de pontos referente à Figura 5.7.

	Coordenada R	Coordenada G	Coordenada B
Grupo 1	65	25	16
Grupo 2	224	164	129
Grupo 3	233	102	54
Grupo 4	184	69	6

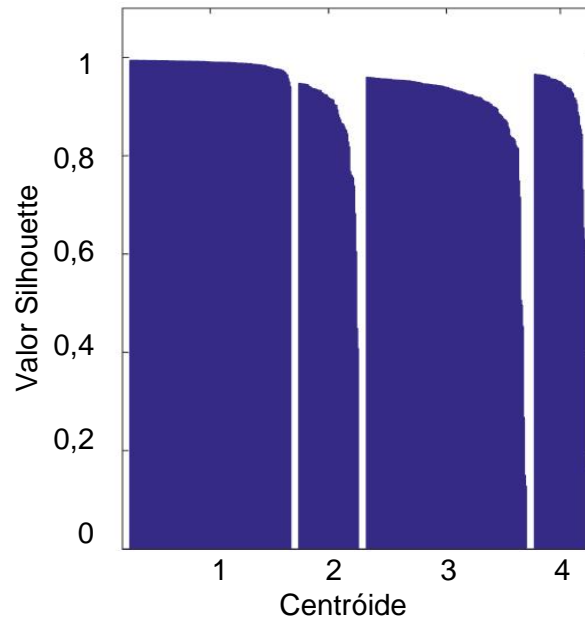


Figura 5.8 - Função silhouete do conjunto de pontos selecionados do código com tU(5000)-Rh6G.

Para fazer o agrupamento dos pontos associam-se cores aos módulos da matriz consoante o grupo em que estão inseridos, obtendo um código QR com 4 cores bem definidas (Figura 5.9).

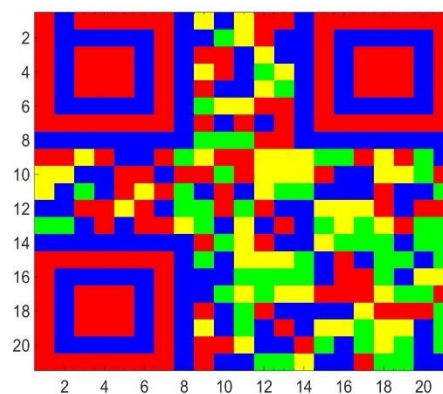


Figura 5.9 – Imagem que mostra a associação de cores bem definidas para cada grupo de pontos do código com tU(5000)-Rh6G.

Se considerarmos agora que as cores vermelho e verde como sendo a mesma cor (preto) e amarelo e azul como sendo também a mesma cor (branco) obtemos o código usado como base

(com o texto IST). Para obter o código sobreposto e depositado sobre o substrato (com o texto CICECO) temos de considerar os módulos vermelhos e amarelo como uma cor só (preto) e os módulos verdes e azul outra cor (preto).

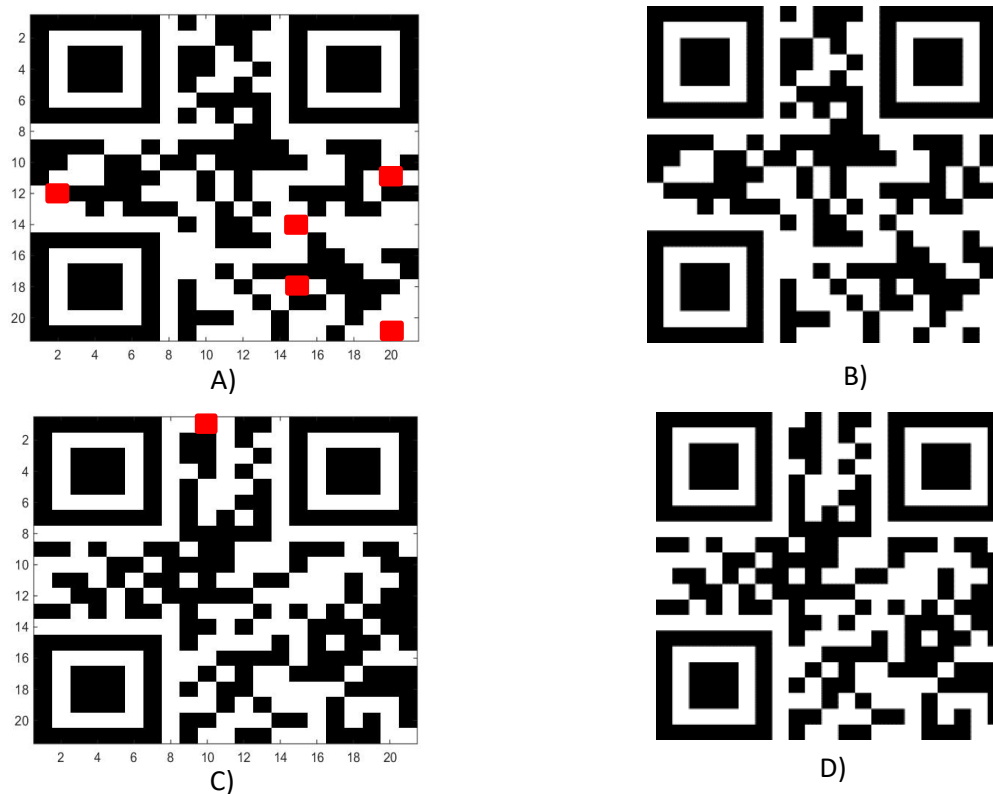


Figura 5.10 - Resultado da desmultiplexagem do código QR. A) Código QR sobreposto após processamento; B) Código QR sobreposto original; C) Código QR base após processamento; D) Código QR base original. Os módulos assinalados a vermelho referem-se a módulos onde houve erro na deteção da cor.

Quando comparados com os códigos QR originais observa-se que existem alguns módulos onde houve erro na identificação da cor (foram classificadas como brancos quando devia ser pretos) e que estão identificados com cor vermelha na Figura 5.10. Estes erros estão sobretudo associados ao alinhamento dos 2 códigos e as pequenas ligações entre módulos que foram feitas para permitir que os códigos fossem impressos em 3D e que agora influenciam os valores RGB dos módulos que atravessam.

Cada código QR tem 441 módulos e para o código base, foi detetado 1 módulo de forma errada enquanto para o código sobreposto foram detetados 5 módulos, isto revela um erro de 0,2% e 1,1%, respetivamente, o que é bastante inferior quando comparado com as percentagens associados ao nível correção de cada código (7%, 15%, 25% e 30%). Apesar do erro da desmultiplexagem ser menor que o nível de erro de correção, não é possível decodificar o código

sobreposto ao contrario do código base que foi facilmente decodificado. Utilizando a equação já anteriormente descrita no capítulo 2.2:

$$e + 2t \leq d - p$$

e definindo os valores $e=0$, $d=7$ e $p=3$, obtemos que o valor de t (número máximo de erros admitidos para este código) seja igual a 2, daí ser impossível decodificar o código pois obtivemos 5 módulos errados. Este valor de t é igual a todos os casos estudados nesta dissertação pois os códigos têm a mesma características.

Fazendo agora a análise com excitação UV podemos observar a Figura 5.11 que representa a imagem original e imagem arranjada.

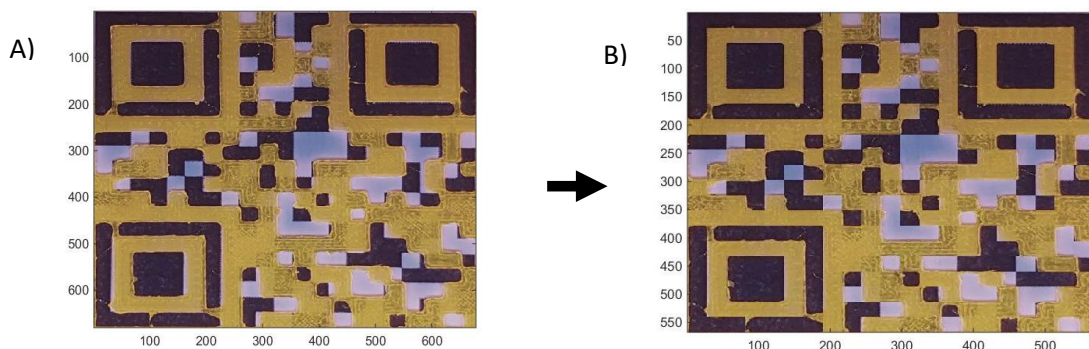


Figura 5.11 – Imagem da amostra do código QR revestida com Rodamina 6G excitado com radiação UV a 254 nm antes da separação de módulos (A) e após a separação dos módulos (B).

São aplicados os critérios de simplificação o que resulta na Figura 5.12.

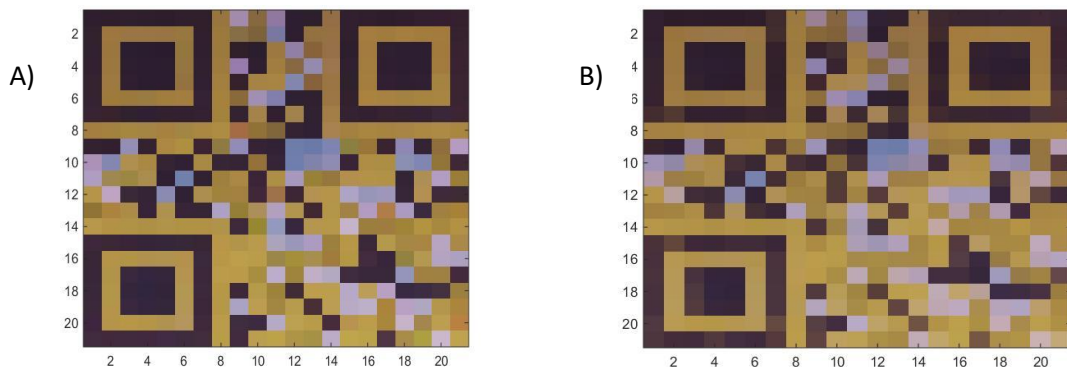


Figura 5.12 - Imagens simplificadas após análise. A) imagem é obtida utilizando a moda das coordenadas RGB e B) imagem obtida utilizando a média das componentes R, G e B de todos os pontos de cada módulo.

Na Tabela 5.3 encontram-se os valores D_n e de S_i obtidos após o agrupamento dos pontos dos conjuntos.

Tabela 5.3 - Valores da mediana (\bar{x}_d), D_n e S_i para a amostra de Rh6G com excitação UV.

	\bar{x}_d	D_n	S_i
Moda	190	179510	0,95
Média	298	227440	0,91

Ao fazer as correções ao conjunto de pontos usados obtemos o agrupamento (Figura 5.13) e a função *silhouette* (Figura 5.14).

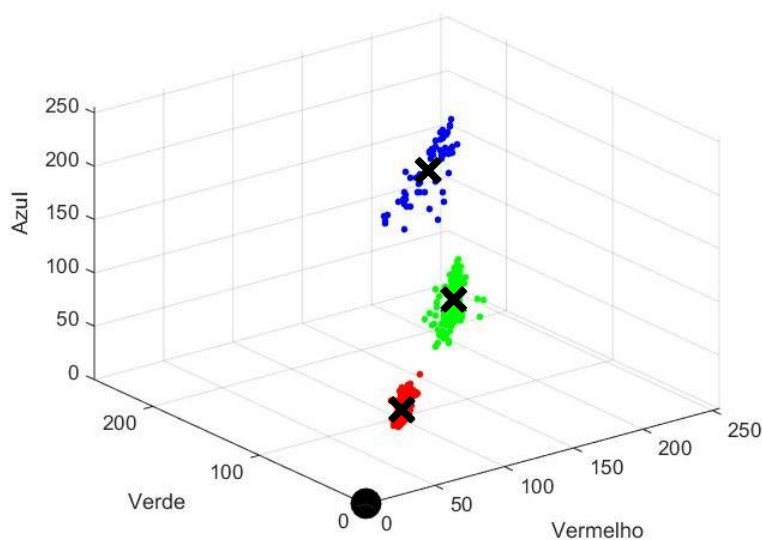


Figura 5.13 – Coordenadas RGB do agrupamento dos pontos e posição dos centróides do conjunto de pontos escolhidos e corrigidos da amostra de tU(5000)-Rh6G com excitação a 254 nm.

Tabela 5.4 - Posição dos centróides que definem cada grupo de pontos referente Figura 5.13.

	Coordenada R	Coordenada G	Coordenada B
Grupo 1	54	36	53
Grupo 2	167	135	69
Grupo 3	161	151	187

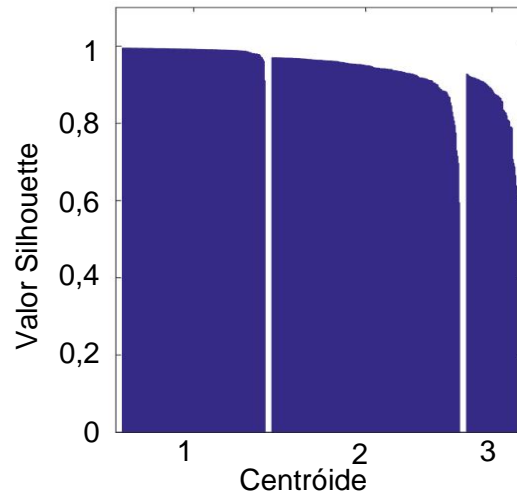


Figura 5.14 - Função silhouete do conjunto de pontos selecionados da amostra de tU(5000)-Rh6G com excitação a 254 nm.

São associadas cores bem definidas a cada conjunto resultando num código QR (Figura 5.15).

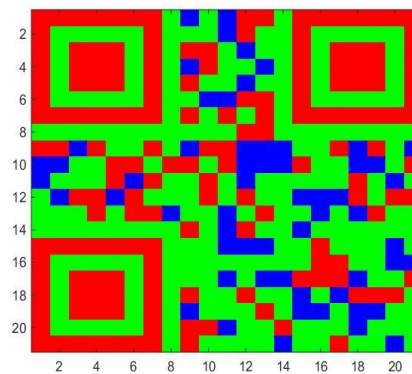


Figura 5.15 - Associação de cores bem definidas para cada grupo de pontos.

Por último, é obtido o código sobreposto sendo que o código base (Figura 5.16) que foi obtido com a imagem com excitação com luz ambiente. Se considerarmos agora que as cores vermelho e azul como sendo a mesma cor (preto) e verde (branco) obtemos o código sobreposto.

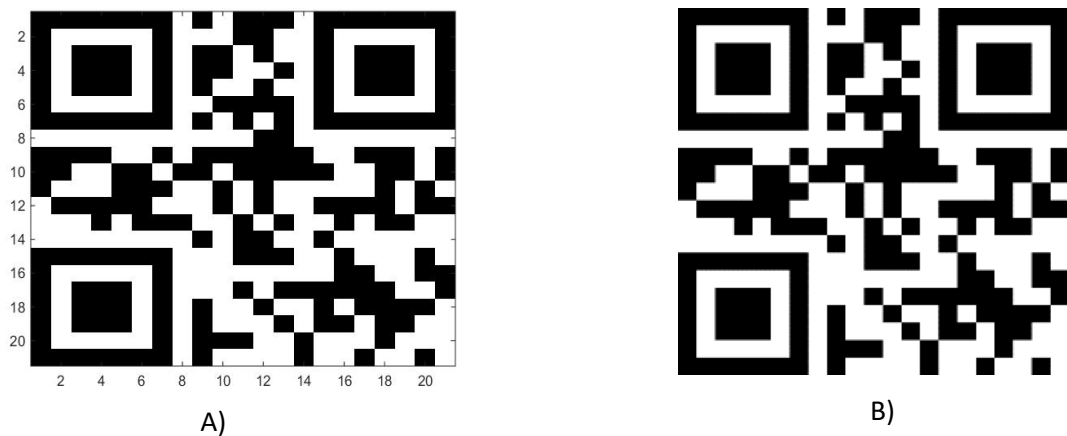


Figura 5.16 – A) Resultado da desmultiplexagem do código QR sobreposto e B) código QR original.

Nesta situação, obteve-se um erro de 0 % o que se deve ao facto de haver uma grande diferença entre as cores sendo possível um agrupamento muito bom.

5.3.2 Código revestido com tU(5000)-Tb

O procedimento usado foi o mesmo descrito no ponto 4.2 onde se começa por arranjar a imagem (Figura 5.17).

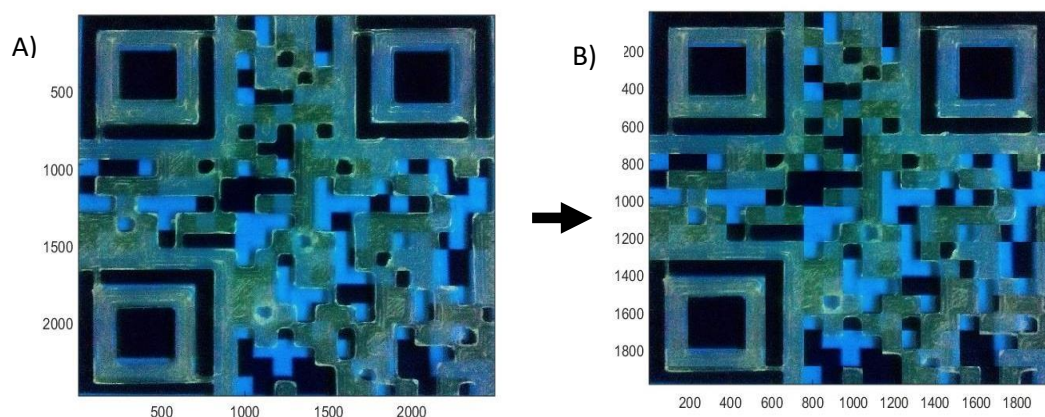


Figura 5.17 – Imagem do código QR revestido com tU(5000)-Tb antes da separação de módulos (A) e após a separação dos módulos (B).

São aplicadas as técnicas de simplificação (Figura 5.18) e é aplicado o algoritmo de agrupamento e avaliação do mesmo de onde são extraídos os dados da tabela (Tabela 5.5).

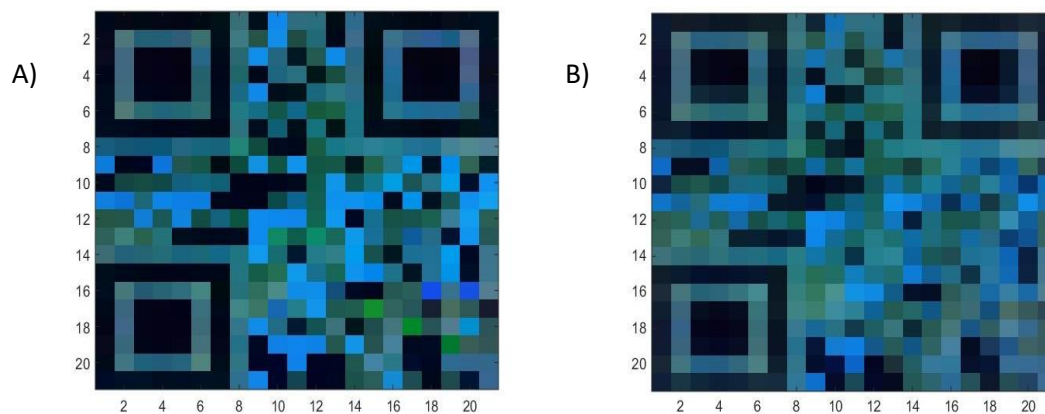


Figura 5.18 - Imagens simplificadas após análise da amostra de tU(5000)-Tb iluminada com radiação UV de 254 nm. A) imagem é obtida através da moda das coordenadas RGB e B) imagem obtida através da média das componentes R, G e B de todos os pontos do módulo.

Tabela 5.5 - Valores da mediana (\bar{x}_d), D_n e S_i para a amostra de Térbio.

	\bar{x}_d	D_n	S_i
Moda	248	346747	0,86
Médio	539	334199	0,68

Em seguida são feitas correções caso existam e após estas é obtida a representação do agrupamento (Figura 5.19) e a função de avaliação do mesmo (Figura 5.20).

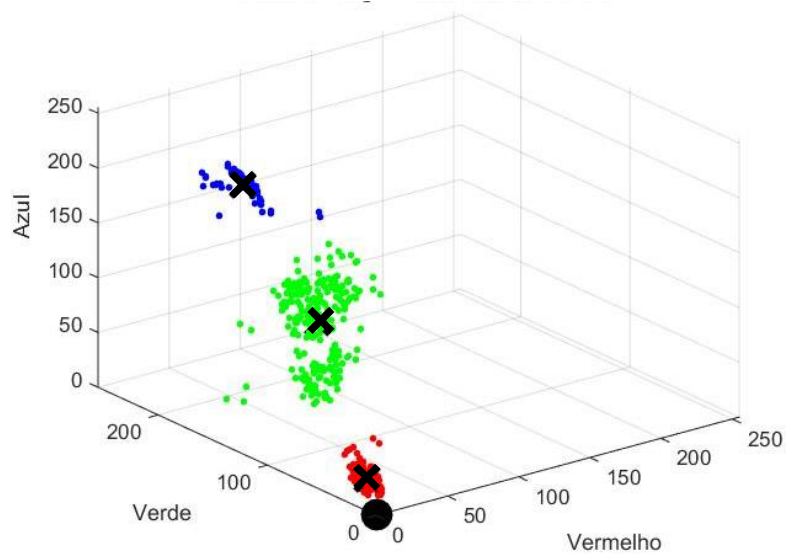


Figura 5.19 – Coordenadas RGB do Agrupamento dos pontos e posição dos centróides do conjunto de pontos escolhidos e corrigidos para a amostra tU(5000)-Tb.

Tabela 5.6 - Posição dos centróides que definem cada grupo de pontos referente Figura 5.19

	Coordenada R	Coordenada G	Coordenada B
Grupo 1	3	11	29
Grupo 2	38	103	115
Grupo 3	15	135	229

Com base nesta imagem poder-se-ia considerar a presença de 4 agrupamentos, contundo se isso for considerado apenas ocorre a divisão em dois do agrupamento destacado a verde, não existindo alterações no agrupamento azul e vermelho.

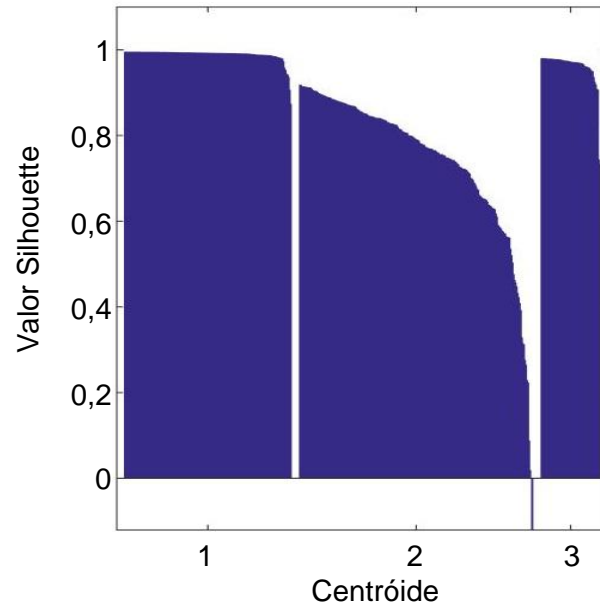


Figura 5.20 - Função silhouete do conjunto de pontos selecionados do código com tU(5000)-Tb.

São associadas cores bem definidas a cada conjunto resultando num código QR (Figura 5.21).

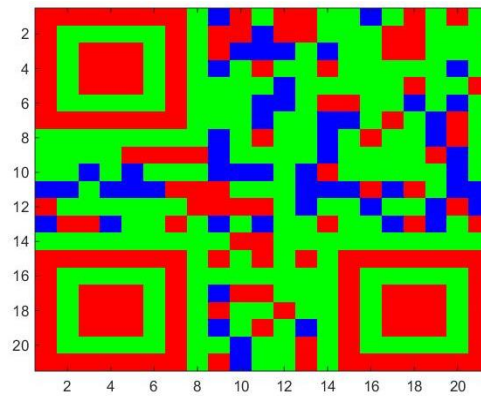


Figura 5.21 - Associação de cores bem definidas para cada grupo de pontos.

O último passo é obter o código sobreposto (Figura 5.22). Se considerarmos agora que as cores vermelho e azul como sendo a mesma cor (preto) e verde (branco) obtemos o código sobresposto.



Figura 5.22 – A) Resultado da desmultiplexagem do código QR sobreposto e B) código QR original.

Para se obter o código base, é avaliada a imagem com iluminação ambiente. Seria de esperar que o código fosse lido diretamente devido ao facto de não haver emissão do Térbio com este tipo de excitação, contudo tal não acontece devido a rugosidade dos moldes de PMMA. Como tal, é necessário aplicar todo o algoritmo ao código ou fazer uma transformação das coordenadas de cor para preto e branco (Figura 5.23).

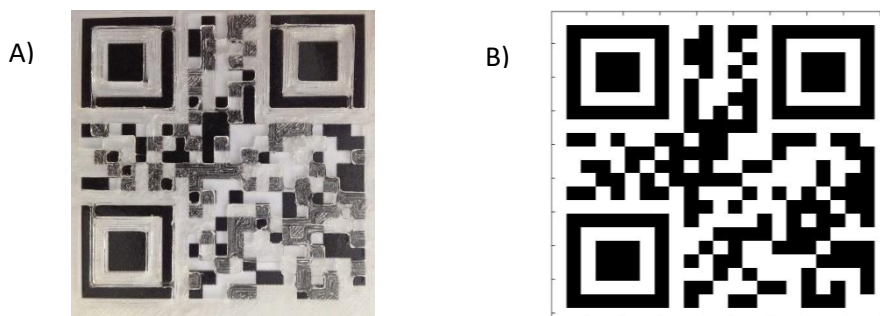


Figura 5.23 - Resultado da desmultiplexagem do código base. A) imagem original e B) imagem após desmultiplexagem.

Para o código sobreposto obteve-se um erro de 2,0 % que é menor que o nível de correção de erro, mas não foi possível decodificar pelas mesmas razões anteriormente explicadas enquanto que o código base sem excitação foi decodificado sem erros. É também de esperar, que pequenas melhorias no sistema de sobreposição, como o uso de uma impressora a jato ou um padrão de máscara para depositar a forma do código, ou a forma como é feita a excitação (utilizar iluminação apenas no UV sem presença de uma componente azul) possa levar a que o erro seja muito próximo de 0% em todos os casos usados.

6. Conclusão

A tecnologia dos códigos QR está em crescimento e a sua utilização está a ser cada vez maior em todo o mundo. As propriedades únicas deste tipo de códigos torna-os muito atrativos em diferentes áreas, contudo, este crescimento da sua utilização levanta alguns problemas como a falta de capacidade de armazenar informação e para resolver estes problemas, algumas abordagens têm sido feitas, em especial a multiplexagem de códigos QR com recurso a cores.

Este trabalho abordou um conceito da sobreposição de 2 códigos QR, um deles a preto e branco impresso sobre uma folha de papel e outro impresso em PMMA revestido com um híbrido orgânico-inorgânico dopado com Rodamina 6G, tendo como objetivo duplicar a capacidade de armazenar informação sem alterar as dimensões físicas. O mesmo procedimento foi repetido para um novo código, mas o material usado tinha como centro ótico Térbio.

O uso de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e das suas propriedades já bem estudadas, permitiu criar um código QR com uma boa transparência e também com a capacidade de converter a radiação incidente, características que são fundamentais para este conceito.

Os códigos QR obtidos, foram testados com luz ambiente e com excitação UV, utilizando um dispositivo móvel comum e analisados com recurso ao MatLab para fazer a desmultiplexagem dos 2 códigos multiplexados. Para código QR tU(5000)-Rh6G foram desmultiplexados 3 códigos QR e obtiveram-se erros de 0,2 % e 1,1 %, respetivamente, para o código base e sobreposto, com iluminação ambiente e de 0 % para o código tU(5000)-Rh6G sobreposto quando iluminado com radiação de 254 nm. Não foi possível descodificar este código apenas com iluminação ambiente como era pretendido, uma vez que o código sobreposto apresentou um numero de erros superior ao que podia ser corrigido pelo nível de correção de erro usado. Apesar disto foi possível descodificar as duas mensagens do código recorrendo ao resultado obtido com iluminação UV. A desmultiplexagem do código QR tU(5000)-Tb apresentou erros de 2,0 % e de 0 %, respetivamente, para o código sobreposto e para o código base, só sendo possível descodificar o código base.

Com base nos resultados obtidos provou-se que é possível aplicar esta técnica de multiplexagem de cor e duplicar a capacidade de armazenar informação sem mexer nas dimensões físicas ou nas características base dos códigos QR e utilizando dispositivos moveis já existentes e acessíveis à população. Existem contudo, algumas melhorias que podem ser feitas, tanto para facilitar o processo como para evitar erros, como o uso de uma impressora de materiais ao invés

do uso de moldes de PMMA revestidos com um material ou a alteração da fonte de excitação. Também o processo de desmultiplexagem pode ser melhorado, estudando o uso de outros algoritmos de classificação.

O estudo mais profundo destes sistemas em condições de iluminação natural também será de grande importância para uma futura aplicação desta técnica, não só para aumentar a informação armazenada, como para possíveis novas funcionalidades dentro da área das etiquetas inteligentes. Explorando as propriedades dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos aliadas as propriedades do código QR poderá ser possível criar etiquetas inteligentes sensíveis à temperatura ou a outras condições ambiente, utilizando alteração da intensidade luminosa do código e com isto da informação exibida, permitindo ter mais controlo sobre os produtos aos quais os códigos são associados e ao meio que os rodeia. Um caso específico desta aplicação será na área dos produtos alimentares, onde o controlo de temperatura é bastante importante. Se, se conseguir criar um código QR, impresso na embalagem do produto, que apenas seja visível quando ocorram variações de temperatura fora dos valores esperados, será possível ao consumidor ter acesso a essa informação extra e assim fazer uma melhor escolha sobre o produto que vai adquirir.

7. Bibliografia

- [1] S. Woodland, Norman J; Bernard, "Bar code patent," US2612994 A, 1952.
- [2] J. Chuang, Y.-C. Hu, and H.-J. Ko, "A Novel Secret Sharing Technique Using QR Code," *Int. J. Image Process.*, vol. 4, no. 5, pp. 468–475, 2010.
- [3] A. Grillo, A. Lentini, M. Querini, and G. F. Italiano, "High capacity colored two dimensional codes," *Comput. Sci. Inf. Technol. (IMCSIT), Proc. 2010 Int. Multiconference*, pp. 709–716, 2010.
- [4] "Denso Wave." [Online]. Available: <http://www.qrcode.com/en/>.
- [5] D. H. Shin, J. Jung, and B. H. Chang, "The psychology behind QR codes: User experience perspective," *Comput. Human Behav.*, vol. 28, no. 4, pp. 1417–1426, 2012.
- [6] J. Fei and R. Liu, "Drug-laden 3D biodegradable label using QR code for anti-counterfeiting of drugs," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 63, pp. 657–662, 2016.
- [7] E. R. Fino, J. Martín-Gutiérrez, M. D. M. Fernández, and E. A. Davara, "Interactive tourist guide: Connecting web 2.0, augmented reality and QR codes," *Procedia Comput. Sci.*, vol. 25, pp. 338–344, 2013.
- [8] A. A. Mostafa, "ScienceDirect The effectiveness of Product Codes in Marketing," *Procedia - Social Behav. Sci.*, vol. 175, pp. 12–15, 2015.
- [9] J. L. Dixon, W. R. Smythe, L. S. Momsen, D. Jupiter, and H. T. Papaconstantinou, "Quick Response codes for surgical safety: A prospective pilot study," *J. Surg. Res.*, vol. 184, no. 1, pp. 157–163, 2013.
- [10] L. Tarjan, I. Senk, S. Tegeltija, S. Stankovski, and G. Ostojic, "A readability analysis for QR code application in a traceability system," *Comput. Electron. Agric.*, vol. 109, pp. 1–11, 2014.
- [11] X. Yang, J. Qian, J. Li, Z. Ji, B. Fan, B. Xing, and W. Li, "A real-time agro-food authentication and supervision system on a novel code for improving traceability credibility," *Food Control*, vol. 66, pp. 17–26, 2016.
- [12] E.-T. a., C.-C. I., N.-M. M., and P.-M. H., "Identity Document Authentication Based on VSS and QR Codes," *Procedia Technol.*, vol. 3, pp. 241–250, 2012.
- [13] A. Avidan, C. Weissman, and P. D. Levin, "Integration of QR codes into an anesthesia information management system for resident case log management," *Int. J. Med. Inform.*, vol. 84, no. 4, pp. 271–276, 2015.
- [14] "Two dimensional symbol -- QR Code -- Basic specification," JIS X 0510, 1999.
- [15] Iso/lec 18004, "ISO/IEC 18004 - Information technology - Automatic identification and data capture techniques - Bar code symbology - QR Code," vol. 2000, p. 122, 2006.

- [16] “Good Design Award JIS,” 2012. .
- [17] J. S. Chiang, H. T. Li, C. H. Hsia, P. H. Wu, and C. F. Hsieh, “High density QR code with multi-view scheme,” *Proc. Int. Symp. Consum. Electron. ISCE*, pp. 49–50, 2013.
- [18] M. E. Vizcarra Melgar, A. Zaghetto, B. Macchiavello, and A. C. A. Nascimento, “CQR codes: Colored quick-response codes,” *IEEE Int. Conf. Consum. Electron. - Berlin, ICCE-Berlin*, vol. 2401, pp. 321–325, 2012.
- [19] R. a. S. Ferreira and P. S. André, “Colour multiplexing of quick-response (QR) codes,” *Electron. Lett.*, vol. 50, no. 24, pp. 1828–1830, 2014.
- [20] “QR code generator.” [Online]. Available: <http://generator.onbarcode.com/online-qr-code-barcode-generator.aspx>.
- [21] M. D. Fairchild, *Color Appearance Models*. .
- [22] P. Judeinstein and C. Sanchez, “Hybrid organic-inorganic materials : a land of multidisciplinary Chemistry : Synthesis of Hybrid Materials,” vol. 6, no. 4, pp. 511–525, 1996.
- [23] L. D. Carlos, R. a S. Ferreira, V. D. Z. Bermudez, and S. J. L. Ribeiro, “Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future.,” *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 5, pp. 509–34, Feb. 2009.
- [24] L. D. Carlos, R. a S. Ferreira, V. de Zea Bermudez, B. Julián-López, and P. Escribano, “Progress on lanthanide-based organic-inorganic hybrid phosphors.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 2, pp. 536–49, Feb. 2011.
- [25] V. T. Freitas, P. P. Lima, R. A. S. Ferreira, E. Pecoraro, M. Fernandes, V. D. Z. Bermudez, and L. D. Carlos, “Luminescent urea cross-linked tripodal siloxane-based hybrids,” *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012.
- [26] S. F. H. Correia, P. P. Lima, E. Pecoraro, S. J. L. Ribeiro, P. S. André, R. A. S. Ferreira, and L. D. Carlos, “Scale up the collection area of luminescent solar concentrators towards metre-length flexible waveguiding photovoltaics,” no. April, pp. 1178–1193, 2016.
- [27] M. M. Nolasco, P. M. Vaz, P. D. Vaz, R. A. S. Ferreira, P. P. Lima, and L. D. Carlos, “A green-emitting α -substituted β -diketonate Tb³⁺ phosphor for ultraviolet LED-based solid-state lighting,” *J. Coord. Chem.*, 2014.
- [28] S. P. Lloyd, “Least Squares Quantization in PCM,” vol. I, no. 2, pp. 129–137, 1982.
- [29] MatLab, “Silhouette.” [Online]. Available: <http://www.mathworks.com/help/stats/silhouette.html>.
- [30] “QR code decoder.” [Online]. Available: <https://play.google.com/store/apps/details?id=me.scan.android.client>.