

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR RAFAEL TERUO
TAKEISHI E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 19/10/2009

.....
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Determinação de concentração de misturas de água-álcool e álcool-gasolina por sensoriamento óptico

Autor: **Rafael Teruo Takeishi**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

12/2009

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Determinação de concentração de misturas de água-álcool e álcool-gasolina por sensoriamento óptico

Autor: **Rafael Teruo Takeishi**

Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009
S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

T139d Takeishi, Rafael Teruo
Determinação de concentração de misturas de água-
álcool e álcool-gasolina por sensoriamento óptico /
Rafael Teruo Takeishi. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fibras óticas. 2. Reflectometria. 3. Combustíveis.
I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
Título.

Título em Inglês: Determination of the concentration ratio of alcohol-water and
alcohol-gasoline mixtures by optical fiber sensing

Palavras-chave em Inglês: Optical Fiber, Reflectometry, Fuel

Área de concentração: Materias e processos de fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Francisco Martim Smolka, José Tomaz Vieira Pereira

Data da defesa: 19/02/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

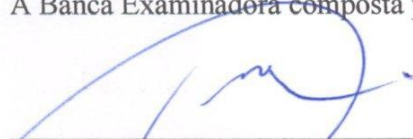
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Determinação de concentração de misturas de água-álcool e álcool-gasolina por sensoriamento óptico

Autor: **Rafael Teruo Takeishi**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**


A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:



Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP



Prof. Dr. Francisco Martim Smolka
Optolink Ind e Com Ltda



Prof. Dr. José Tomaz Vieira Pereira
Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP

Campinas, 19 de Fevereiro de 2009

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha família.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ter sido concluído sem a colaboração inestimável daqueles a quem presto minha gratidão:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos K. Suzuki, que me mostrou os caminhos a serem seguidos.

Ao colega Eric Fujiwara, pela amizade e grande auxílio na elaboração deste trabalho.

Aos colegas e ex-colegas do Laboratório de Quartzo e Dispositivos Fotônicos (LIQC), Eduardo Ono, Juliana S. Santos, Edmilton Gusken, Aya Hase, Roberta Kamei, Emerson T. Nakade, Leo A. Suzuki, Cláudio R. Silveira, Rita H. B. Jacon, Allan C. Mercado, Claudia C. Nunes, Klaus Raizer, Bernardo M. Meirelles, Henrique G. E. de Souza e Danilo L. Dalmon.

Ao Dr. Francisco M. Smolka, pela consultoria técnica e valiosas discussões.

À Aspen, pelo fornecimento dos combustíveis para este trabalho.

À Fernanda M. D’Olivo, pelos momentos agradáveis e paciência durante todo o tempo em que estivemos juntos.

A todos os professores e colegas do Departamento que de forma direta ou indireta contribuíram para a minha formação.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Resumo

TAKEISHI, Rafael Teruo, *Determinação de concentração de misturas de água-álcool e álcool gasolina por sensoriamento óptico*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009, 57 p. Dissertação (Mestrado)

A determinação de concentração de misturas em tempo real é objeto de pesquisas de diversas áreas da engenharia, e também de interesse de indústrias e empresas do ramo de combustíveis. Muitas vezes, misturas de dois componentes de boa qualidade (álcool anidro e gasolina pura), mas fora dos padrões de concentração especificados, resultam em produtos finais de má qualidade. Assim é o caso da gasolina (E25) e do álcool comercializados em muitos postos de combustíveis do Brasil. Neste trabalho, utilizou-se de um reflectômetro óptico para coletar medidas de intensidade luminosa refletida na interface fibra-líquido de misturas gasolina-álcool e álcool-água em diferentes concentrações e temperaturas. Em virtude do índice de refração dessas misturas ser dependente da concentração de seus componentes, as intensidades luminosas refletidas também variam de acordo com a concentração das misturas. Através das curvas de resposta do sensor desenvolveu-se uma metodologia para correlacionar o sinal de saída e a concentração da razão da mistura das soluções visando a tecnologia de sensoriamento *online*. Para a mistura gasolina-álcool foi possível relacionar a intensidade refletida e concentração através de uma equação de primeiro grau, ocasionando resíduos de aproximadamente 1% em concentração. No caso da mistura álcool-água, em virtude da sua natureza azeotrópica (contração volumétrica), a curva que melhor se ajustou aos dados experimentais foi uma aproximação polinomial de segundo grau com resíduos de aproximadamente 1,5% em concentração. Os resultados da pesquisa demonstram a viabilidade plena de aplicação desta tecnologia no controle de qualidade *online* de combustíveis.

Palavras Chave

- Sensor a fibra óptica, análise de combustíveis, reflectometria de Fresnel, combustíveis adulterados.

Abstract

TAKEISHI, Rafael Teruo, *Determination of the concentration ratio of alcohol-water and alcohol-gasoline mixtures by optical fiber sensing*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009, 57 p. Dissertação (Mestrado)

The determination of concentration of a solution in real time is one of the main research subjects for engineering areas. It is also of great interest for many industries and fuel companies. In many cases, making mixtures using two components of good quality, but with the concentration out of the regulation, results in low quality products, such as many Brazilian commercialized fuel (gasoline E25 and hydrated ethanol). In this research, an optical reflectometer was used to measure reflected light intensity from the fiber-liquid interface of gasoline-ethanol and ethanol-water mixtures of different concentrations and temperatures. Due to the dependence of refractive index of these mixtures with their concentrations, the reflected light intensities varied according to the concentration of mixtures. By using the calibration curves measured by optical sensor, a novel online methodology to correlate the output of optical signal to the concentration of mixture ratio of fuel was developed. For gasoline-ethanol mixtures, a first-order equation was used to correlate the reflected light intensity and concentration ratios, with a deviation of ~ 1%. In the case of ethanol-water mixtures, due to their azeotropic nature (volumetric contraction), the response of reflected intensity do not present a linear behavior. Therefore a second-order approximation was adopted, getting a deviation up to 1,5% in concentration. The results of the present research show the feasibility of this technology for *online* quality control of fuels.

Key Words

- Optical fiber sensor, fuel analysis, Fresnel reflectometry, adulterated fuels.

Índice

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
Nomenclatura	xii
1. Introdução	1
2. Revisão da Literatura	3
2.1. Métodos de determinação da concentração	3
2.2. Sensoriamento a fibra óptica	4
2.3. Reflectometria de Fresnel	7
2.3.1. Fibra óptica	7
2.3.2. Índice de refração	8
2.2.3. Reflectometria de Fresnel	11
3. Metodologia	13
3.1. Reflectômetro óptico	13
3.2. Procedimento experimental	14
3.2.1. Materiais utilizados e preparação de amostras	14
3.2.2. Parâmetros de operação do reflectômetro	19
3.2.2.1. Laser	19
3.2.2.2. Ganho e <i>off-set</i>	19
3.2.2.3. Número de Medidas	20
3.2.2.4. Intervalo de Tempo	20
3.5. Metodologia de análise de dados	20
4. Resultados e discussões	25
4.1. Mistura gasolina-álcool	25
4.1.1. Variação da intensidade da luz refletida em função da concentração	25
4.1.2. Efeito da variação da intensidade da luz refletida em função da temperatura	26
4.1.3. Identificação da concentração alcoólica em misturas gasolina-álcool	30
4.2. Mistura álcool-água	33
4.2.1. Variação da intensidade da luz refletida em função da concentração	33
4.2.2. Efeito da variação da intensidade da luz refletida em função da temperatura	35
4.2.3. Identificação da concentração alcoólica em misturas água-álcool	37
5. Conclusões	48
5.1. Sugestões para próximos experimentos	49
Trabalhos publicados	50
Referências Bibliográficas	51

Lista de Figuras

Figura 2.1. Estrutura de uma fibra óptica.	8
Figura 2.2. Variação do índice de refração da mistura gasolina-álcool em função da concentração alcoólica (Mitsubishi Denki KK, 1992).	10
Figura 2.3. Curva do índice de refração da mistura álcool-água em função da concentração de água(%) (Scott Jr., 1946).	10
Figura 2.4. Variação do índice de refração da água em função da temperatura para $\lambda = 1310\text{nm}$ e $\lambda = 1550\text{nm}$, n_f refere-se ao índice de refração da fibra usada (Kim <i>et al</i> , 2004).	11
Figura 2.5. Valores calculados de reflectância utilizando a equação 1 para uma fibra óptica (n_1) em relação ao meio externo (n_2) para os líquidos: água, álcool e gasolina (Suzuki <i>et al</i> , 2008).	12
Figura 3.1. Diagrama esquemático simplificado do reflectômetro óptico para sensoriamento de combustíveis.	14
Figura 3.2. Representação esquemática da montagem experimental para análise de combustíveis em diversas temperaturas.	18
Figura 3.3. Montagem experimental para análise dos combustíveis.	18
Figura 3.4. Combustível imerso no banho térmico.	18
Figura 3.5. Reflectômetro óptico RO/2.	19
Figura 3.6. Gráfico da intensidade luminosa refletida na interface fibra-combustível em função da concentração de álcool na mistura gasolina-álcool.	21
Figura 3.7. Gráfico da intensidade luminosa refletida na interface fibra-combutível em função da concentração de álcool.	23
Figura 4.1 Efeito da concentração da mistura gasolina álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico para diferentes temperaturas , com $\lambda=1310\text{nm}$	26
Figura 4.2. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico para $\lambda=1310\text{nm}$ obtida para misturas gasolina-álcool com concentrações de 0 a 100% de álcool.	27
Figura 4.3. Variação de intensidade refletida com a temperatura (dI/dT) para diferentes concentrações gasolina-alcool, para $\lambda=1310\text{nm}$	27
Figura 4.4. Efeito da concentração da mistura gasolina álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico para diferentes temperaturas, com $\lambda=1550\text{nm}$	28
Figura 4.5. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico, para $\lambda=1550\text{nm}$	29
Figura 4.6. Variação de intensidade refletida com a temperatura(dI/dT) para diferentes concentrações para $\lambda=1550\text{nm}$	29
Figura 4.7. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 10°C.	30
Figura 4.8. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 20°C.	31
Figura 4.9. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 30°C.	31
Figura 4.10. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 40°C.	32
Figura 4.11. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 50°C.	32

Figura 4.12. Efeito da concentração de água em álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico, para $\lambda=1310\text{nm}$ em diferentes temperaturas.	34
Figura 4.13. Efeito da concentração de água em álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico, para $\lambda=1550\text{nm}$ em diferentes temperaturas.	34
Figura 4.14. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico para $\lambda=1310\text{nm}$ para diferentes concentrações de água na mistura água-álcool.	35
Figura 4.15. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico para $\lambda=1550\text{nm}$ para diferentes concentrações de água na mistura água-álcool.	36
Figura 4.16. Variação de intensidade com a temperatura (dI/dT) para diferentes concentrações de água em álcool, para $\lambda=1310\text{nm}$ e 1550nm	37
Figura 4.17. Nenhuma raiz válida.	41
Figura 4.18. Uma raiz válida em cada conjunto.	41
Figura 4.19. Duas raízes válidas em 1550nm e uma raiz válida em 1310nm	42
Figura 4.20. Todas as raízes válidas, mas apenas uma raiz comum entre 1310nm e 1550nm	42
Figura 4.21. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm (b), na temperatura de 10°C	44
Figura 4.22. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm (b), na temperatura de 20°C	44
Figura 4.23. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm (b), na temperatura de 30°C	45
Figura 4.24. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm (b), na temperatura de 40°C	45
Figura 4.25. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm (b), na temperatura de 50°C	46

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Comparativo entre fontes ópticas LED e laser (Tanenbaum, 2002).	5
Tabela 2.2. Índices de refração a 20 °C e $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Suzuki <i>et al</i> , 2008).	9
Tabela 3.1. Volume das soluções de gasolina-álcool anidro.	15
Tabela 3.2. Volume das soluções de água-álcool.	16
Tabela 4.1. Determinação da concentração alcoólica utilizando dois comprimentos de onda.	40
Tabela 4. 2. Resíduos dos valores de concentração da mistura água-álcool para $\lambda=1310\text{nm}$	46
Tabela 4. 3. Resíduos dos valores de concentração da mistura água-álcool para $\lambda=1550\text{nm}$	47

Nomenclatura

c	Velocidade da luz no vácuo
C	Concentração alcoólica
dI/dT	Variação da intensidade refletida em função da temperatura
I	Intensidade luminosa refletida
n	Índice de refração
n_1	Índice de refração da fibra óptica
n_2	Índice de refração do meio
R	Reflectância
R	Resíduo
T	Temperatura
v	Velocidade da luz no meio
λ	Comprimento de onda

AEAC	Álcool etílico anidro combustível
AEHC	Álcool etílico hidratado combustível
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
LPG	“Long Period Grating”
NIR	“Near Infrared”
OTDR	“Optical Time-Domain Reflectometer”
Ganho	“Modificação de amplitude do sinal”
Off-set	“Deslocamento vertical do sinal”
Splitter	“Derivador de sinal óptico”
u.a	“Unidade arbitrária”

Capítulo 1

Introdução

A medição da concentração de fluidos em tempo real é de grande interesse tecnológico de muitas disciplinas da engenharia (Chang *et al*, 2002 e Krishna *et al*, 2000), e também de interesse de indústrias, como petroquímicas, vinícolas, automotivas e empresas do ramo de combustíveis, tais como distribuidoras e postos de combustíveis, e também usinas de álcool (Albuquerque e Fontes, 2007). Em combustíveis automotivos, a qualidade do produto pode estar relacionada, por exemplo, com o teor de álcool na gasolina e de água em álcool. No caso da gasolina comercializada nos postos de combustíveis no Brasil, a denominada gasolina tipo C de acordo com a agência reguladora de combustíveis ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), esta deliberou que em sua composição deve haver $25\pm 1\%$ de álcool etílico anidro combustível (AEAC) (ANP, 2001). Já o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) deve possuir concentração de 94% de álcool e 6% de água. No entanto, nem sempre os combustíveis encontrados nos postos estão dentro dessa norma, sendo muitas vezes encontrado gasolina com uma concentração alcoólica muito superior a norma, e frequentemente, o AEHC é misturado com água. Tais práticas acarretam em prejuízo em toda a cadeia de produção(REF), distribuição, comercialização, utilização, desde a arrecadação de impostos até o consumidor e montadoras automobilísticas. Assim sendo, o desenvolvimento de uma nova tecnologia visando a determinação da concentração do combustível em tempo real torna-se imprescindível e estratégico (Santos *et al.*, 2003).

Existem numerosas pesquisas sobre sensores para determinação de concentração de líquidos, tais como o densímetro (Al-Kandary *et al*, 2006), espectrômetro de infravermelho (Benes *et al*, 2004), cromatógrafo (Prasad *et al*, 2008). Entretanto, destacam-se os sensores à

fibra óptica (p.ex., Falate *et al*, 2005 e Khijwania *et al*, 2007), cujo interesse tem aumentado em um ritmo acelerado devido a uma série de vantagens relacionadas, tais como: imunidade eletromagnética, baixo peso, tamanho compacto, fácil acesso a áreas remotas, a possibilidade de respostas em tempo real (Fujiwara *et al*, 2006 e Valente *et al*, 2002), e de multiplexação (Mendez, 2007 e Rao *et al.*, 2005).

Além das vantagens citadas acima, esse tipo de sensor pode detectar grandezas e propriedades físico-químicas como temperatura (Zhang e Wit, 1993), pressão (Plessey Handel und Investments A. G., 1978) e concentração (Yokota *et al*, 2000 e Optical Sensors Incorporated, 1999), sendo que esta última pode ser determinada, por exemplo, através do princípio de reflexão de Fresnel, que consiste na medida da intensidade de luz refletida que depende basicamente do índice de refração de meios diferentes (Borecki, 2007, Dalmon *et al*, 2007 e Gusken *et al*, 2008, Chang *et al*, 2002).

Em soluções contendo dois ou mais líquidos de índices de refração diferentes, o índice de refração final depende da concentração de cada líquido na mistura (Li *et al*, 1994), o que permite a obtenção de uma relação entre intensidade de luz refletida e concentração. O índice de refração pode também variar com a temperatura, uma vez que está diretamente relacionado com a densidade do líquido (Yaltkaya *et al*, 2002), influenciando também na intensidade de luz refletida.

No caso de sensores a fibra óptica, apesar destas apresentarem elevada versatilidade e muitas vantagens, estes equipamentos em sua grande maioria possuem alta complexidade e elevado custo (Suzuki *et al*, 2008), o que inviabiliza a sua aplicação em larga escala.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia de sensoriamento a fibra óptica, em tempo real, para determinação da concentração de misturas gasolina-álcool e álcool-água, bem como correção da resposta do sensor produzida por efeitos de variações de temperatura.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1. Métodos de determinação da concentração

Atualmente, as técnicas de determinação de concentração de misturas podem ser feitas de várias maneiras. Um caso mais simples é determinar visualmente o teor de álcool na gasolina através da adição de água na mistura com o propósito de separar os dois combustíveis, uma vez que o álcool é mais solúvel na água do que a gasolina, acarretando na separação dos dois combustíveis (Mainier, 2004). Outras técnicas mais usuais consistem em métodos como cromatografia (Morad *et al.*, 1979) espectroscopia de infravermelho (Garrigues *et al.*, 1997), densímetros, e sensores a fibra óptica (Posset *et al.*, 2007, Paterno *et al.*, 2005).

A precisão dessas técnicas está vinculada tanto com a sofisticação dos aparelhos quanto com a metodologia de análise dos resultados, e o tempo requerido de resposta. Na prática, a escolha da técnica de medição está relacionada com a precisão, o tempo de análise e o custo do aparelho.

Um exemplo típico é a cromatografia, que é um método físico-químico que permite a separação de componentes de misturas através da passagem da solução pelas duas fases que a compõem: estacionária e móvel. Estas fases podem ser de quaisquer estados (sólido, líquido e gasoso). Na maioria dos casos, os componentes separados são identificados por suas cores (cromos = cor), e permite até mesmo a separação de componentes (Damon Corporation, 1981). Para a determinação da concentração de substâncias em misturas, utiliza-se normalmente a

técnica de cromatografia gasosa (Prasad et al, 2008, Fumignan et al, 2007), que é uma técnica que requer equipamentos sofisticados e também operadores qualificados (Chen et al., 1999).

A espectroscopia de infravermelho também pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. Esta metodologia se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (Orbisphere Laboratories Neuchatel, 1997). Para determinação de concentração de etanol, a espectroscopia de infravermelho é utilizada principalmente em indústrias do ramo alimentício, na produção de fermentados, assim como em refinarias de álcool e açúcar (Yano et al, 1997). Entretanto, o alto custo do dessa técnica juntamente com o tempo necessário gasto nas medições restringem seu uso normalmente a laboratórios.

Outro meio de se determinar a concentração de substâncias é com a utilização de densímetros, que são equipamentos utilizados para determinar a densidade de líquidos e misturas, fundamentado basicamente no princípio do empuxo descoberto por Arquimedes. Esse equipamento é utilizado em postos de combustíveis para verificação da qualidade do AEHC. Todavia, este equipamento apresenta erros de até 10% em concentração (Walton, 2007).

2.2. Sensoriamento a fibra óptica

Desde o início das atividades de pesquisa voltadas para o setor de telecomunicações, esforços paralelos têm sido conduzidos por diversos grupos visando o desenvolvimento de técnicas de medição utilizando fibras ópticas. Os principais motivos para tal são algumas características interessantes, como baixo peso (Paula, 2002), flexibilidade (Tao *et al.*, 2000), capacidade de transmissão à longa distância (Saito *et al.*, 1997), baixa reatividade do material, isolamento elétrico (Kamikawachi *et al.*, 2007), e imunidade eletromagnética (Culshaw, 2004). Além destas existe, em muitos casos, a possibilidade de multiplexação dos sinais de vários sensores, inclusive de grandezas diferentes, e até mesmo a possibilidade de realizar medidas continuamente distribuídas ao longo da fibra sensora (Kersey e Dandridge, 1990 e Suzuki *et al.*, 2008).

De forma geral, sensores a fibra óptica são compostos por transmissores, detectores e pela fibra óptica propriamente dita, além de componentes para acoplamento e derivação de sinais ópticos, bem como dispositivos eletrônicos para processamento de sinal.

Os transmissores ópticos são responsáveis por converter sinais elétricos em sinais ópticos transmitidos no interior da fibra. A fonte óptica é modulada pela sua intensidade, através da variação da corrente elétrica injetada em seus terminais. A fonte óptica é um semicondutor, e pode ser de dois tipos: LED e lasers, A Tabela 2.1 apresenta um comparativo entre as principais características de fontes LED e laser.

Tabela 2.1. Comparativo entre fontes ópticas LED e laser (Tanenbaum, 2002).

Características	Laser	LED
Potência Óptica	alta	baixa
Utilização	complexa	simples
Largura do Espectro	estreita	larga
Tempo de Vida	menor	maior
Divergência na Emissão	menor	maior
Acoplamento na Fibra Monomodal	melhor	pior
Sensibilidade a Temperatura	substancial	insignificante
Modo de propagação da Luz	multimodo ou monomodo	multimodo
Distância de propagação da luz	longa	pequena

Já os fotodetectores, são transdutores responsáveis pela conversão dos sinais ópticos recebidos da fibra em sinais elétricos. Devem operar com sucesso nos menores níveis de potências ópticas possíveis, convertendo o sinal com um mínimo de distorção e ruído, a fim de garantir o maior alcance possível.

A tecnologia de sensores a fibra óptica vem se desenvolvendo rapidamente nos últimos anos. Acompanhando o significativo crescimento da indústria optoeletrônica, que tem resultado na oferta de componentes fotônicos a preços cada vez mais acessíveis, estes sensores têm

encontrado mercados em sistemas de medida das mais diversas grandezas físicas, químicas e biológicas (Yu e Yin, 2002), inclusive para a determinação de concentrações alcoólicas, tais como sensores a fibra óptica do tipo “Long Period Grating” (LPG), ou que façam uso de redes neurais artificiais.

A utilização das LPG's como sensores de concentração se deve à diferença entre as variações dos índices de refração do núcleo em forma de grades. Quando ocorre a variação de um parâmetro físico externo à fibra, o sinal luminoso “refletido/transmitido” pela grade sofre variação no comprimento de onda (Lee, 2003). No caso, a mudança do índice de refração do meio externo altera a propriedade óptica da casca, resultando em picos de atenuação de energias diferentes para cada concentração alcoólica com diferentes comprimentos de onda (Falate et al., 2005). Todavia, nesta metodologia existe a necessidade de se analisar a mistura em vários comprimentos de onda, além da necessidade de preparação da impressão das grades na fibra.

Em outro exemplo de sistema de sensoriamento, a fibra óptica utiliza um certo comprimento de fibra comum, de forma que a extremidade sensora é caracterizada por uma pequena porção da fibra curvada em “U”, visando maximizar a sensibilidade da medição, e descascada, fazendo com que o núcleo seja exposto diretamente ao líquido (King *et al*, 2004). A fibra é então acoplada a um reflectômetro óptico no domínio temporal (OTDR - “Optical Time-Domain Reflectometer”), equipamento que emite pulsos luminosos de um comprimento de onda predeterminado e detecta os sinais refletidos no interior da fibra, ocasionados por diferenças no índice de refração. Neste trabalho, os dados obtidos com o OTDR são avaliados com auxílio de recurso computacional, através da análise do sinal no domínio da frequência, cujo espectro é utilizado como entrada para um programa baseado em redes neurais artificiais. Devido às particularidades no comportamento do sinal de saída do sensor quando submetido a líquidos com índices de refração diferentes, é possível levantar diversos padrões para cada mistura, propiciando a análise através de redes neurais artificiais (Lyon *et al*, 2001). Apesar de apresentar uma boa precisão, este método possui diversas limitações pois demanda a utilização de equipamentos caros, além de exigir uma preparação especial da fibra para a formação das extremidades sensoras. Além disso, uma vez que o método de análise é baseado em redes neurais

artificiais, o sistema requer um intenso treinamento da rede para que os resultados obtidos sejam confiáveis.

A utilização do espectrômetro NIR miniaturizado (Cho *et al*, 2005) é um outro meio de determinar concentração de água em álcool. Este sistema é composto por um micro-espectrógrafo com rede de difração autocentrada, e entrada para a fibra óptica. Esta fibra possui um dispositivo na outra extremidade, com várias fibras iluminadoras, uma receptora e um espelho refletor. É através deste dispositivo que o espectro da substância analisada é levado até o espectrógrafo para análise. Entretanto, este aparato não é aplicado para a medição de matrizes químicas complexas, como a gasolina.

Outra técnica de sensoriamento a fibra óptica muito utilizada consiste no princípio de reflectometria de Fresnel, que será abordada no item subsequente.

2.3. Reflectometria de Fresnel

2.3.1. Fibra óptica

Uma fibra óptica é constituída de material dielétrico, em geral, sílica ou plástico, em forma cilíndrica, transparente e flexível, de diâmetro externo de aproximadamente 125 μ m (ITU-T, 2003). Esta forma cilíndrica é composta por um núcleo envolto por uma camada de material também dielétrico, chamada casca, conforme ilustra a Figura 2.1. Cada um desses elementos possui índices de refração diferentes, sendo o índice de refração do núcleo maior que o da casca, fazendo com que a luz seja transmitida através do núcleo por um processo de reflexão total na interface núcleo-casca (Bush, 1993). A fibra óptica utiliza sinais de luz codificados para transmitir os dados, necessitando de um conversor de sinais elétricos para sinais ópticos, um transmissor, um receptor e um conversor de sinais ópticos para sinais elétricos (Kersey *et al*, 1990), sendo totalmente imune a interferências eletromagnéticas (Focal Technologies Incorporated, 1991). Entretanto, pode ocorrer dispersão modal se a fibra for multimodo. A transmissão óptica está também sujeita à dispersão espectral ou cromática (Merrite *et al*, 1989 e Jeon *et al*, 2002). A luz que passa na fibra é composta de diferentes frequências e comprimentos

de onda. O índice de refração difere para cada comprimento de onda e permite às ondas viajarem a diferentes velocidades (Yu e Yin, 2002).

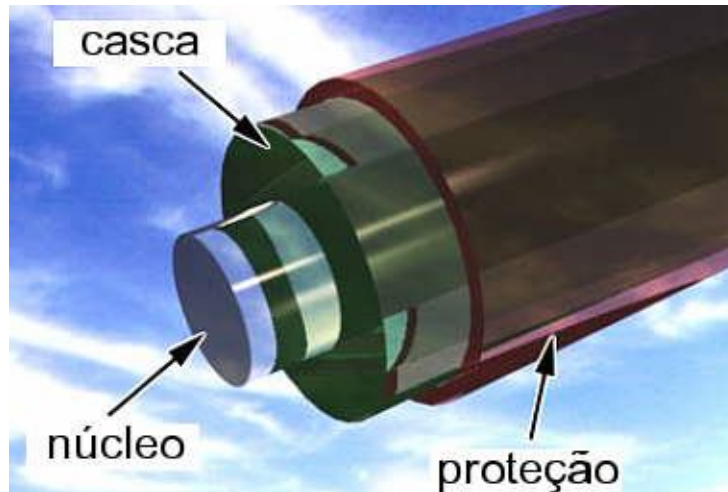


Figura 2.1. Estrutura de uma fibra óptica.

2.3.2. Índice de refração

O índice de refração de um meio é uma medida de quanto a velocidade de uma onda eletromagnética é reduzida ao se propagar neste meio em relação ao vácuo. Este índice n , portanto, é definido como sendo a razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio em questão (c e v , respectivamente), conforme a equação 2.1:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

A Tabela 2.2 apresenta os valores de índice de refração para diferentes substâncias (Suzuki *et al*, 2008). Os valores expressos são relativos ao comprimento de onda (λ) de 589nm. Por exemplo, devido a esta dependência, o índice de refração da água vale 1,333 para $\lambda = 589\text{nm}$, mas para $\lambda = 1310\text{nm}$ torna-se aproximadamente 1,3195.

Tabela 2.2. Índices de refração a 20 °C e $\lambda = 589$ nm (Suzuki *et al*, 2008).

Líquido	Índice de Refração
Metanol	1,329
Água	1,333
Álcool etílico anidro combustível (AEAC)	1,362
Alcool etílico hidratado combustível (AEHC)	1,377
Gasolina (Tipo C BR)	1,409
Gasolina (Tipo A BR)	1,420
Querosene	1,448
Biodiesel	1,450
Diesel	1,460

No caso de misturas de líquidos com índices de refração diferentes, o índice de refração resultante da mistura depende da concentração de cada um dos componentes da solução. Para alguns casos, como a mistura gasolina-álcool, o índice de refração aumenta proporcionalmente com o acréscimo de gasolina na solução (Mitsubishi Denki KK, 1992), como pode ser observado na Figura 2.2. No caso da solução álcool-água, a variação do índice de refração não é proporcional à concentração dos líquidos devido a sua natureza azeotrópica, ou seja, existe contração volumétrica dessa mistura (Scott Jr *et al*, 1946) como pode ser observado na Figura 2.3.

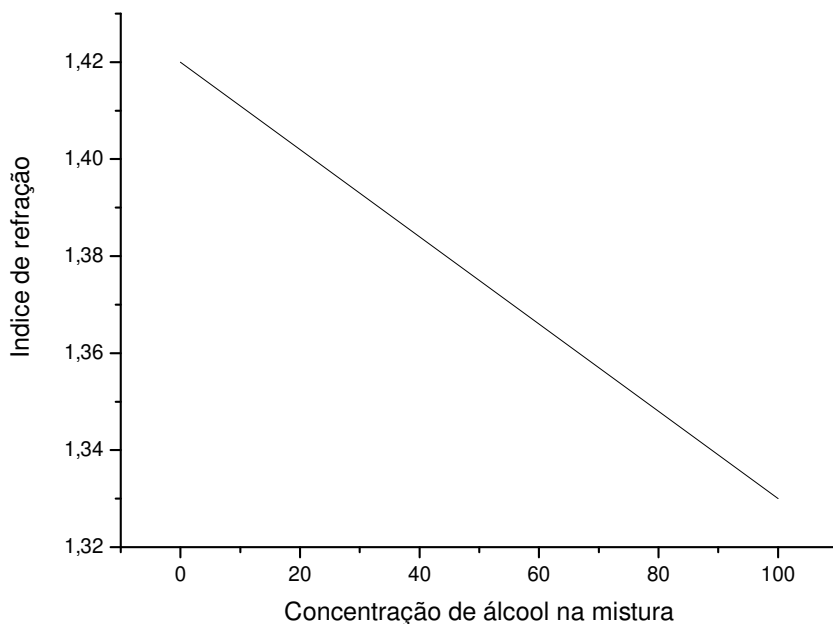


Figura 2.2. Variação do índice de refração da mistura gasolina-álcool em função da concentração alcoólica (Mitsubishi Denki KK, 1992).

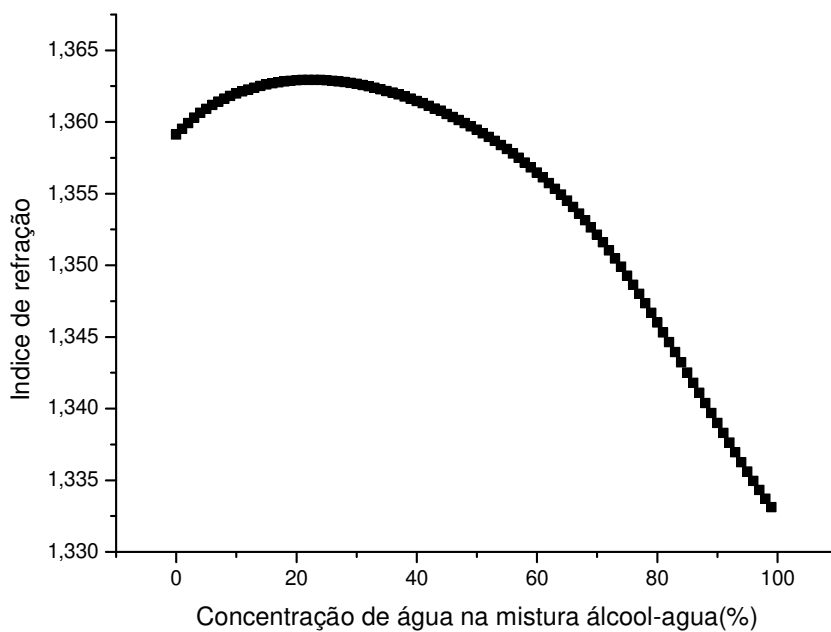


Figura 2.3. Curva do índice de refração da mistura álcool-água em função da concentração de água(%) (Scott Jr., 1946).

Outro fator que influencia no valor do índice de refração da solução é a temperatura na qual se encontra a substância. Quanto maior a temperatura, menor o índice de refração (Yaltkaya *et al*, 2001), como pode ser observado na Figura 2.4.

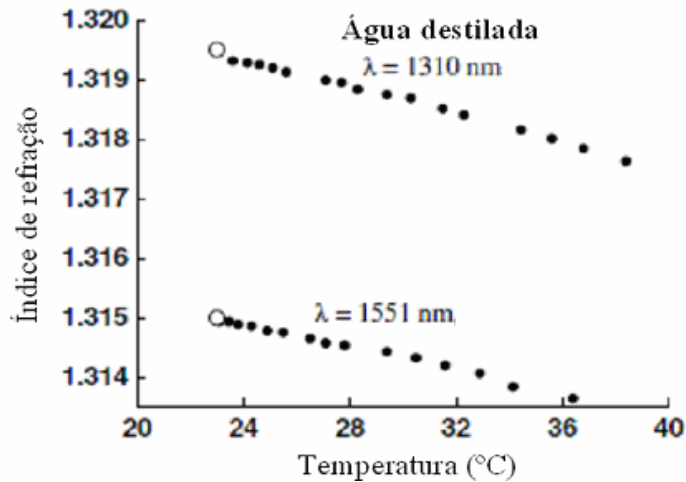


Figura 2.4. Variação do índice de refração da água em função da temperatura para $\lambda = 1310\text{nm}$ e $\lambda = 1550\text{nm}$, n_f refere-se ao índice de refração da fibra usada (Kim *et al*, 2004).

2.2.3. Reflectometria de Fresnel

A reflexão de Fresnel é importante em todos os sistemas de fibra óptica. Quando houver qualquer mudança discreta no índice de refração, uma parte da luz incidente na descontinuidade será refletida discretamente. A quantidade de luz refletida varia, dependendo da diferença dos índices de refração entre a fibra e a solução medida e também da polarização da luz, conforme estabelece a lei de Fresnel. A intensidade luminosa refletida (reflectância) na interface fibra-solução pode ser aproximada pela equação 2.2 (Born *et al*, 1959):

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2, \quad (2.2)$$

onde R é a reflectância, n_1 é o índice de refração da fibra óptica e n_2 é o índice de refração do meio.

Na Figura 2.5 são apresentados os valores de reflectância calculados pela equação 2.2, para o comprimento de onda de 589nm, considerando que o índice de refração do núcleo da fibra seja $n_1 = 1,465$, e os valores teóricos de índice de refração da água ($n_2 = 1,333$), do AEHC ($n_2 = 1,377$), da gasolina tipo C ($n_2 = 1,409$), e da gasolina tipo A ($n_2 = 1,420$) para a temperatura de 20°C. Observa-se que, no caso da mistura de líquidos, o valor do índice de refração depende da concentração da mistura, assumindo valores intermediários aos n de cada uma das substâncias.

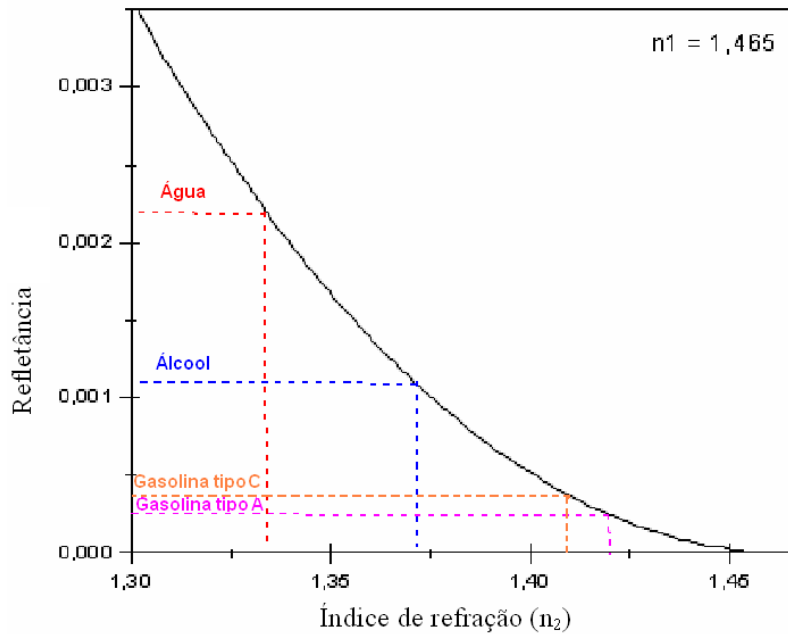


Figura 2.5. Valores calculados de reflectância utilizando a equação 1 para uma fibra óptica (n_1) em relação ao meio externo (n_2) para os líquidos: água, álcool e gasolina (Suzuki *et al.*, 2008).

A intensidade luminosa refletida em função do índice de refração pode ser usada para determinar a razão da concentração de uma mistura. Uma vez conhecido o comportamento da variação de n da mistura em função da concentração dos líquidos é possível fazer tal análise através da medição de intensidade luminosa refletida na interface fibra-solução.

Capítulo 3

Metodologia

3.1. Reflectômetro óptico

Para este trabalho, foi desenvolvido um reflectômetro óptico customizado através da empresa Optolink Ltda, cujo projeto foi elaborado em parceria entre o Dr. Francisco Martim Smolka e o Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. O equipamento é basicamente composto por fontes lasers com potência superior à 0,32mW nos comprimentos de onda de 1310 e 1550nm, detectores ópticos, interface homem-máquina para operação, termistores, circuito eletrônico para aquisição e condicionamento de sinais, e módulo de comunicação para computador.

O sinal luminoso é gerado na fonte laser e é propagado pelo interior da fibra óptica. A luz se divide ao passar pelo *splitter*, de onde parte da luz segue para um fotodetector de referência e a outra componente segue pela fibra até ser refletida na interface entre a ponta da fibra e a solução. Este feixe refletido é detectado por outro fotodetector. Os dados obtidos no fotodetector de referência servem para observar se há variação da intensidade de luz emitida pela fonte, permitindo o monitoramento de qualquer instabilidade ou ruído gerado pelo componente. A temperatura do líquido também é monitorada através de um termistor posicionado junto à ponta da fibra óptica.

O terminal de operação do reflectômetro óptico é composto por potenciômetros para ajuste de ganho e *off-set* das medições, permitindo a calibração do equipamento conforme a necessidade.

A interface apresenta também controle de comando e um display digital para seleção do comprimento de onda do laser, taxa de amostragem e número de medidas para aquisição.

Os sinais obtidos pelos dois fotodetectores e pelo termistor são enviados a uma unidade de processamento, onde são convertidos em valores numéricos com unidades correspondentes. Um esquema simplificado do circuito interno é representado no diagrama da Figura 3.1.

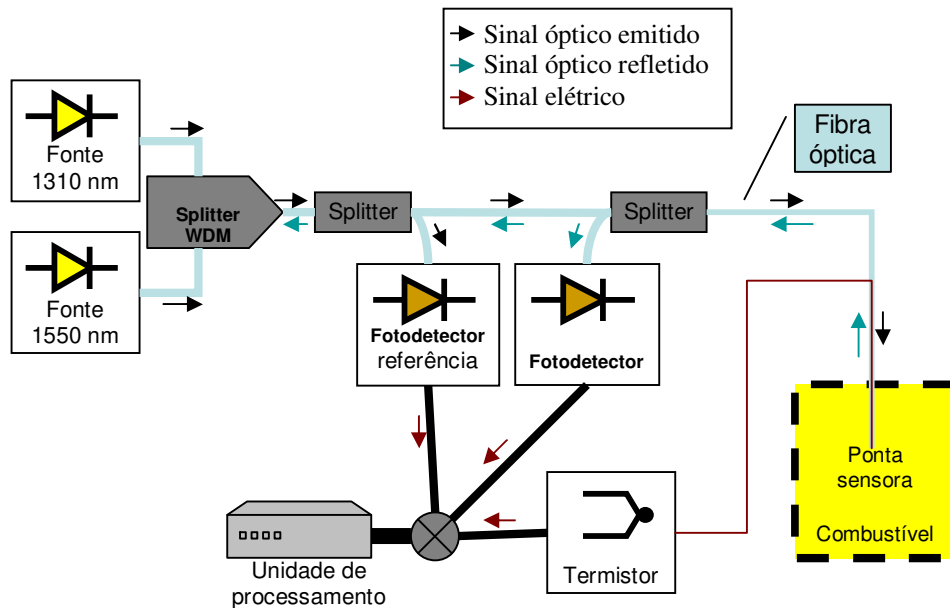


Figura 3.1. Diagrama esquemático simplificado do reflectômetro óptico para sensoriamento de combustíveis.

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Materiais utilizados e preparação de amostras

- Reflectômetro óptico, modelo RO/2, Optolink, com operação nos comprimentos de onda de $\lambda=1310\text{nm}$ e 1550nm .
- Pipeta eletrônica Eppendorf, que opera na faixa de 1 a 10 ml, com precisão de $5\mu\text{l}$
- Banho térmico da marca Quimis, modelo Q-215, com temperatura máxima de $80\text{ }^\circ\text{C}$ com precisão de $\pm 0,05^\circ\text{C}$.
- Refrigerador / congelador

- Gasolina tipo A da PETROBRAS (BR)
- Gasolina tipo C da ASPEN
- Álcool etílico anidro combustível - AEAC
- Álcool etílico hidratado combustível - AEHC
- Água Destilada

Foram preparadas soluções de gasolina-álcool (misturas Exx) a partir de gasolina tipo “A” BR com adição de AEAC, variando a sua concentração de 10 em 10% no intervalo de 0 a 100%. Também foram preparadas misturas de AEAC e água destilada variando concentrações de água de 1 em 1% no intervalo de 0 a 25%, e variação de 10 em 10% no intervalo de 30 a 100%, de acordo com as Tabela 3.1 e Tabela 3.2.

Tabela 3.1. Volume das soluções de gasolina-álcool anidro.

% Álcool	Vol. Gasolina (mL)	Vol. Álcool (mL)
0	50,0	0,0
10	45,0	5,0
20	40,0	10,0
30	35,0	15,0
40	30,0	20,0
50	25,0	25,0
60	20,0	30,0
70	15,0	35,0
80	10,0	40,0
90	5,0	45,0
100	0,0	50,0

Tabela 3.2. Volume das soluções de água-álcool.

% Água	Vol. (mL)	Álcool	Vol. (mL)	Água	% Água	Vol. (mL)	Álcool	Vol. (mL)	Água
0	50,0		0,0		17	41,5		8,5	
1	49,5		0,5		18	41,0		9,0	
2	49,0		1,0		19	40,5		9,5	
3	48,5		1,5		20	40,0		10,0	
4	48,0		2,0		21	39,5		10,5	
5	47,5		2,5		22	39,0		11,0	
6	47,0		3,0		23	38,5		11,5	
7	46,5		3,5		24	38,0		12,0	
8	46,0		4,0		25	37,5		12,5	
9	45,5		4,5		30	35,0		15,0	
10	45,0		5,0		40	30,0		20,0	
11	44,5		5,5		50	25,0		25,0	
12	44,0		6,0		60	20,0		30,0	
13	43,5		6,5		70	15,0		35,0	
14	43,0		7,0		80	10,0		40,0	
15	42,5		7,5		90	5,0		45,0	
16	42,0		8,0		100	0,0		50,0	

Para estudar o efeito da temperatura na resposta óptica, as soluções foram analisadas variando a temperatura no intervalo de 10°C a 50°C, em virtude da quantidade de combustível evaporado nesse experimento ser pouca em relação ao volume original, esse efeito pôde desconsiderado para este trabalho. Para tal, as soluções foram colocadas em um refrigerador, Assim que atingiram a temperatura abaixo de 10°C, foram retiradas do refrigerador, e a ponta sensora da fibra imediatamente inserida no líquido. Aguardando-se alguns segundos até que o sinal da intensidade luminosa refletida e a temperatura se estabilizassem, iniciou-se a coleta de dados com as amostras imersas em um banho térmico, usando água pré-aquecida a 50°C, o fluxo de água do banho térmico promove agitação dos balões volumétricos permitindo a homogeneização da temperatura da mistura. Os valores de temperatura das soluções e de intensidade de luz refletida na interface fibra-combustível foram medidos utilizando o reflectômetro óptico durante o aquecimento da solução, acompanhando a evolução do ciclo térmico através do termistor junto a ponta óptica, conforme Figuras 3.2 a Figura 3.5.

Durante os experimentos, foram encontradas algumas empecilhos que, a princípio, dificultaram as medições. Nas primeiras tomadas de medias, os problemas encontrados foram:

- Bolhas de ar: Devido ao aquecimento do combustível, são formadas bolhas de ar. No início dos experimentos, a ponta sensora era revestida por um encapsulamento metálico. Entretanto, esse revestimento provocava retenção de bolhas na superfície da ponta da fibra, resultando em medidas de intensidade refletidas incorretas, pois esses valores eram referentes ao ar e não ao combustível. Esse problema foi solucionado com a retirada dessa parte metálica. Desse modo, com a área da reduzida da ponta sensora, as bolhas não mais se acumulavam na fibra.
- Curvatura da fibra: A curvatura da fibra é um fator importante de se levar em consideração, uma vez que provoca atenuação da quantidade de luz transmitida em seu interior. Foi observado que, a cada troca de amostra a ser analisada, ocorriam variações de intensidades não coerentes com o esperado pela teoria, isso acontecia pois, com a manipulação da fibra na troca da amostra, às vezes a fibra sofria curvaturas, acarretando em variações de intensidade. Neste caso, optou-se por introduzir a fibra óptica em um tubo com um certo grau de rigidez que preservava a mesma curvatura da fibra durante todas as medidas.
- Variação do laser: Foi observado que a fonte laser do reflectômetro óptico, necessitava de um certo intervalo de tempo para gerar um sinal óptico estável. Desse modo, foi realizado um monitoramento do sinal de referência do laser, onde foi constatado que o laser necessitava de um tempo de estabilização que variava de 30min a 1 hora. Com isso, todas as medidas, foram realizadas após o reflectômetro estar ligado por, no mínimo, 1 hora.
- Limpeza da ponta: Durante as medidas, foi constatado que na ponta da fibra, havia sedimentação de algumas substâncias provenientes da gasolina. Essas substâncias acumuladas na ponta reduziam o sinal luminoso refletido, prejudicando as análises. Para isso, ao término de cada medição foram feitas as devidas limpezas com álcool e secagem da ponta da fibra à temperatura ambiente, evitando sujeiras e contaminações entre as misturas.

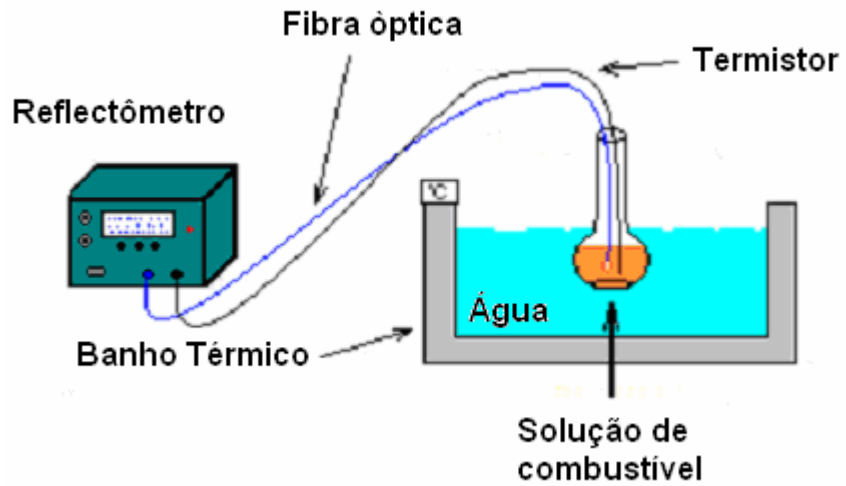


Figura 3.2. Representação esquemática da montagem experimental para análise de combustíveis em diversas temperaturas.



Figura 3.3. Montagem experimental para análise dos combustíveis.



Figura 3.4. Combustível imerso no banho térmico.



Figura 3.5. Reflectômetro óptico RO/2.

3.2.2. Parâmetros de operação do reflectômetro

3.2.2.1. Laser

Foram realizadas medidas nos dois comprimentos de onda disponíveis no aparelho, ou seja, $\lambda = 1310\text{nm}$ e $\lambda = 1550\text{nm}$.

3.2.2.2. Ganho e *off-set*

Os valores de ganho e *off-set* para a realização das medidas foram escolhidos da seguinte maneira:

1) O ganho escolhido foi aquele que apresentou a maior diferença de intensidade luminosa refletida entre as soluções puras.

2) O *off-set* foi escolhido de maneira que os valores de intensidades refletidas mínimo e máximo não ultrapassassem os valores de mínimo e máximo que o sensor é capaz de fazer a leitura, no caso, 0 e 93 u.a, respectivamente.

Para as misturas de gasolina-álcool, os valores de ganho e *off-set* escolhidos foram, respectivamente, 10 e 5,20. Para a mistura álcool-água, esses valores foram de 10 e 5,00.

3.2.2.3. Número de Medidas

O equipamento permite realizar a aquisição de 1 a 10.000 medidas para cada ponto ou condição, sendo que o intervalo de tais medidas pode ser ajustado pelo operador. Para se obter uma melhor estatística dos resultados, ajustou-se o equipamento para 10.000 medidas.

3.2.2.4. Intervalo de Tempo

O equipamento permite variar o intervalo de aquisição de medidas na faixa de 1ms a 1000ms. Para o experimento, optou-se por um intervalo de 1ms, ou seja, a cada 1ms o equipamento adquire os sinais dos fotodiodos e termistores e os grava no cartão de memória. Esse intervalo foi escolhido devido ao fato da temperatura do líquido subir rapidamente quando submetida ao banho térmico, sendo que, quanto menor o intervalo de tempo de aquisição de dados, maior número de medidas podem ser realizadas para uma dada temperatura.

3.5. Metodologia de análise de dados

Os dados adquiridos e armazenados pelo reflectômetro foram transferidos para um PC através do módulo de comunicação disponibilizado no equipamento. Em seguida, formatados e analisados utilizando as ferramentas de estatísticas de ajuste de curvas e de geração de gráficos do software Origin 6.0, da Microcal. As curvas de calibração obtidas para diferentes concentrações da mistura água-álcool e álcool-gasolina a temperaturas definidas, permite posteriormente a determinação de concentrações tanto de água no álcool, quanto de álcool na gasolina a partir de medidas da intensidade refletida e da temperatura da solução.

No caso da mistura gasolina-álcool, em virtude do índice de refração da mistura em função da concentração de álcool apresentar um comportamento linear (Figura 2.2), e os valores de intensidade refletida para essa mistura também apresentarem comportamento semelhante (Figura 3.6), possibilita utilizar ajustes de curvas com equações de primeira ordem.

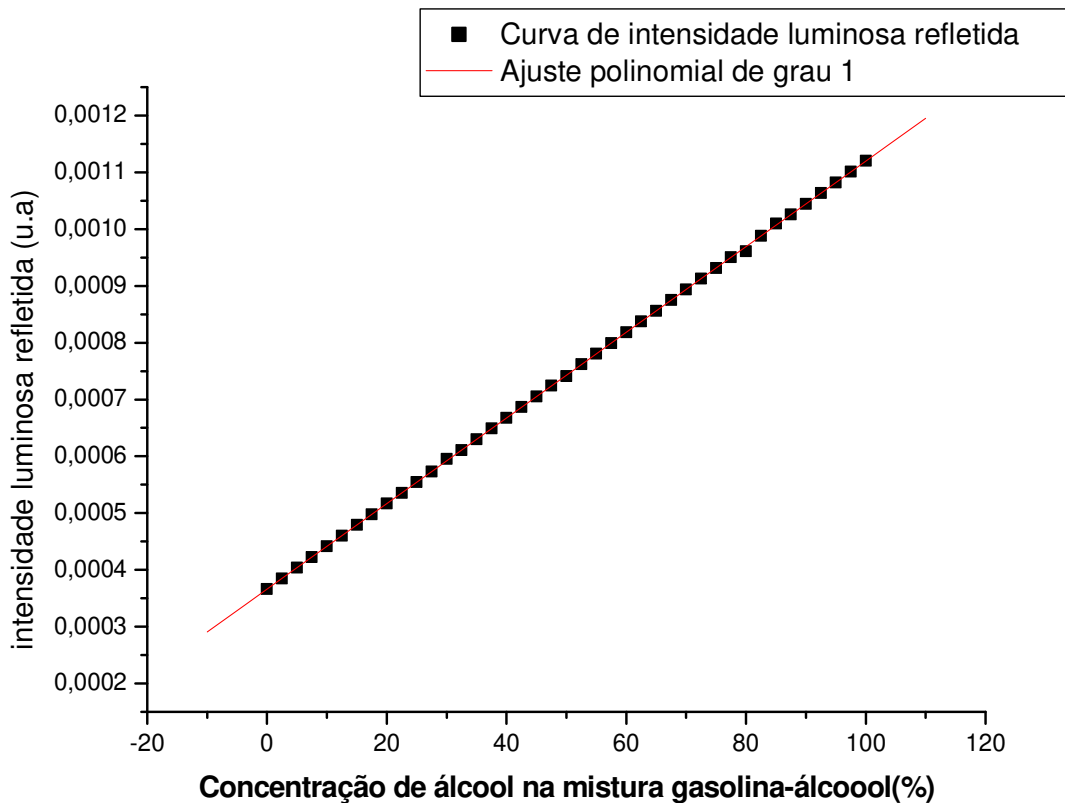


Figura 3.6. Gráfico da intensidade luminosa refletida na interface fibra-combustível em função da concentração de álcool na mistura gasolina-álcool.

Através das curvas de calibração de intensidade luminosa refletida em função da concentração da mistura gasolina-álcool, foi possível estabelecer uma relação entre estas duas variáveis. Em virtude do comportamento linear das curvas, foi realizado um ajuste de curva de primeira ordem sobre as curvas de intensidade refletida por concentração,

$$I = a + b_1C \quad (3.1)$$

Uma vez que a metodologia foi aplicada para todas as temperaturas, obteve-se um conjunto de coeficientes a e b_1 em função da temperatura. Em seguida, foi utilizada novamente a técnica de ajuste de curvas, permitindo determinar a relação entre a e T e entre b_1 e T .

$$a = a_a + b_a T, \quad (3.2)$$

$$b_1 = a_{b1} + b_{b1} T. \quad (3.3)$$

Finalmente, substituindo as equações 3.2 e 3.3 em 3.1, e resolvendo a equação 3.1 para C, é possível determinar a concentração de álcool na mistura gasolina-álcool através da equação 3.4.

$$C(I, T) = \frac{I - (a_a + b_a T)}{(a_{b1} + b_{b1} T)} = \frac{I - a(T)}{b(T)} \quad (3.4)$$

A mesma metodologia foi aplicada para a mistura álcool-água. Segundo o artigo publicado por Scott (Scott, 1946), os valores de índice de refração da mistura álcool-água não apresentam um comportamento linear (Figura 2.3). Portanto, foi feita uma aproximação de segunda ordem da curva de intensidade refletida em função da concentração de água na mistura, o qual permitiu uma precisão de 0,75% de concentração nas extremidades da curva e de 3% na região próxima ao ponto de mínima intensidade luminosa refletida, Figura 3.7.

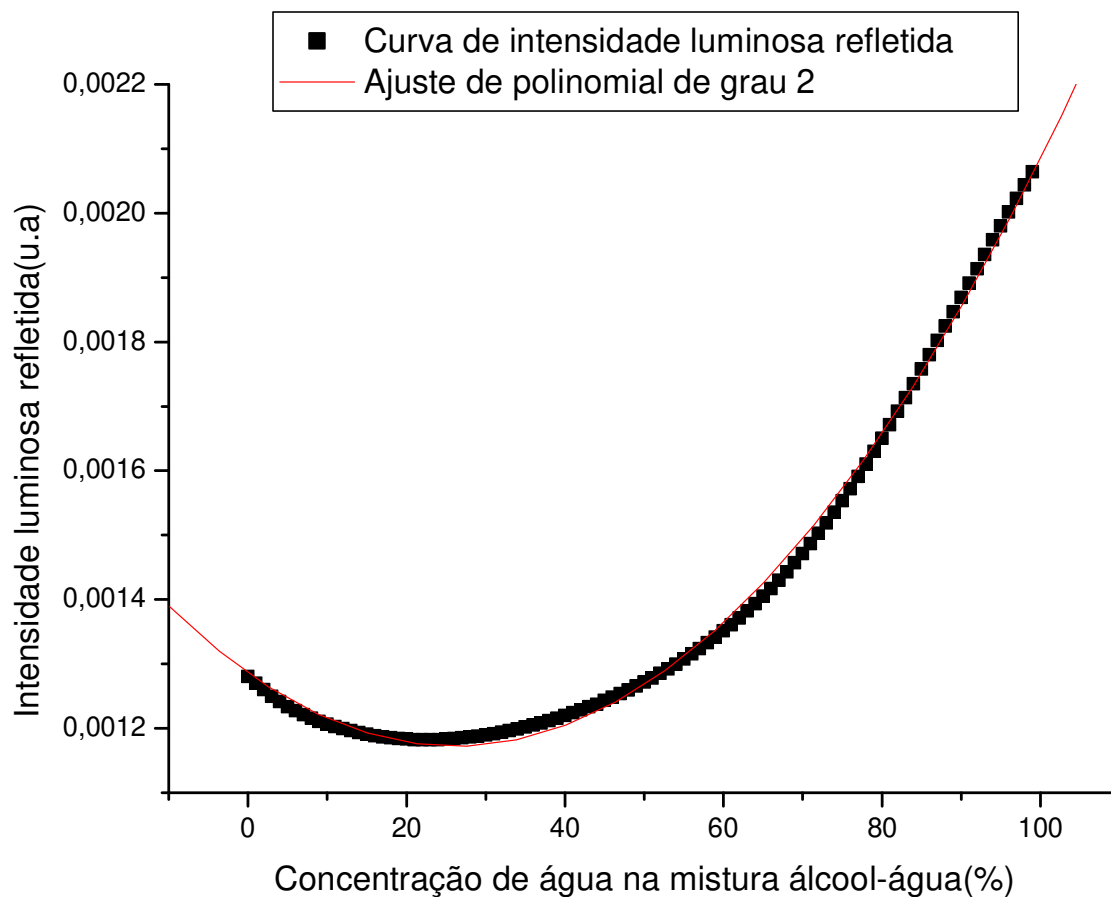


Figura 3.7. Gráfico da intensidade luminosa refletida na interface fibra-combutível em função da concentração de álcool.

No caso da mistura água-álcool, para encontrar uma função de concentração em função da temperatura e intensidade refletida, foi encontrada a relação de intensidade em função da concentração, conforme equação 3.5.

$$I = a + b_1C + b_2C^2 \quad (3.5)$$

Sendo esta metodologia aplicada em várias temperaturas, foram obtidos coeficientes a , b_1 e b_2 em função da temperatura, equações 3.6, 3.7, 3.8.

$$a = a_a + b_a T \quad (3.6)$$

$$b_1 = a_{b1} + b_{b1} T \quad (3.7)$$

$$b_2 = a_{b2} + b_{b2} T \quad (3.8)$$

Finalmente, substituindo as equações 3.6 e 3.7 e 3.8 em 3.5, e resolvendo a equação 3.5 para C , é possível determinar a concentração de álcool na mistura gasolina-álcool através da equação 3.9.

$$\begin{aligned} C(I, T) &= \frac{-b_1(T) \pm \sqrt{(b_1(T))^2 - 4b_2(a(T) - I)}}{2b_2(T)} \\ &= \frac{-(a_a + b_a T) \pm \sqrt{(a_{b1} + b_{b1} T)^2 - 4(a_{b2} + b_{b2} T)(a_a + b_a T - I)}}{2(a_{b2} + b_{b2} T)} \end{aligned} \quad (3.9)$$

A partir dos valores de concentração calculados para as duas misturas, calculou-se o resíduo, que é o módulo da diferença entre os valores real e calculado, equação 3.10.

$$R = |C_{real} - C_{calculado}|, \quad (3.10)$$

onde R é o resíduo; C_{real} é a concentração real e $C_{calculado}$ é a concentração calculada.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1. Mistura gasolina-álcool

4.1.1. Variação da intensidade da luz refletida em função da concentração

Como previsto pelo princípio de Fresnel, verificou-se um aumento da intensidade da luz refletida na interface fibra-combustível em função do aumento da concentração de álcool na mistura gasolina-álcool, ou seja, em função da redução dos valores do índice de refração. Observou-se também um aumento da intensidade da luz refletida com o aumento da temperatura do combustível para todas as proporções de misturas gasolina-álcool. Estes resultados podem ser observados na Figura 4.1, que apresenta curvas de intensidade luminosa por concentração da mistura para diversas temperaturas no intervalo de 10 a 50°C.

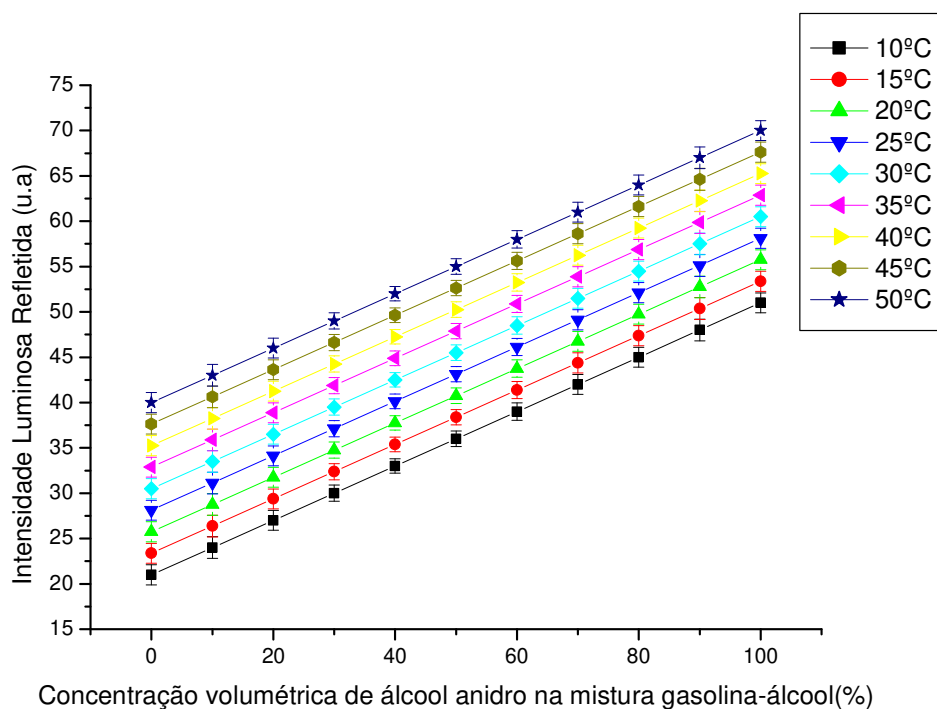


Figura 4.1 Efeito da concentração da mistura gasolina álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico para diferentes temperaturas , com $\lambda=1310\text{nm}$.

4.1.2. Efeito da variação da intensidade da luz refletida em função da temperatura

Como pode ser observado na Figura 4.2, verificou-se que as curvas de intensidades refletidas para diferentes valores de temperatura apresentaram comportamentos similares, ou seja, a taxa de variação da intensidade em função da temperatura (dI/dT) foi a mesma para a mistura gasolina-álcool em todas as concentrações, conforme apresenta a Figura 4.3.

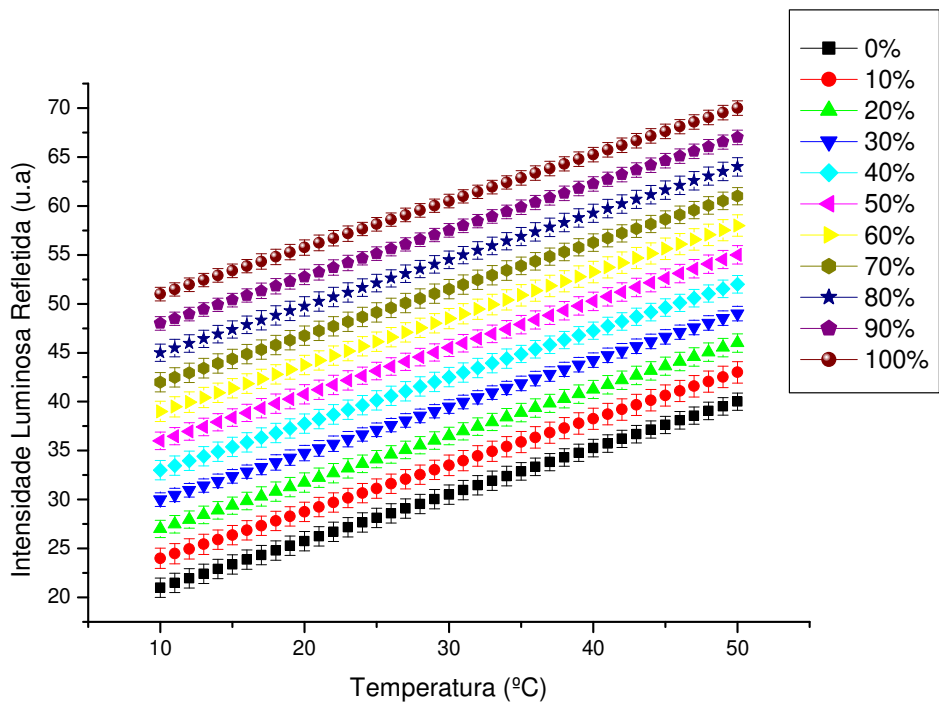


Figura 4.2. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico para $\lambda=1310\text{nm}$ obtida para misturas gasolina-álcool com concentrações de 0 a 100% de álcool.

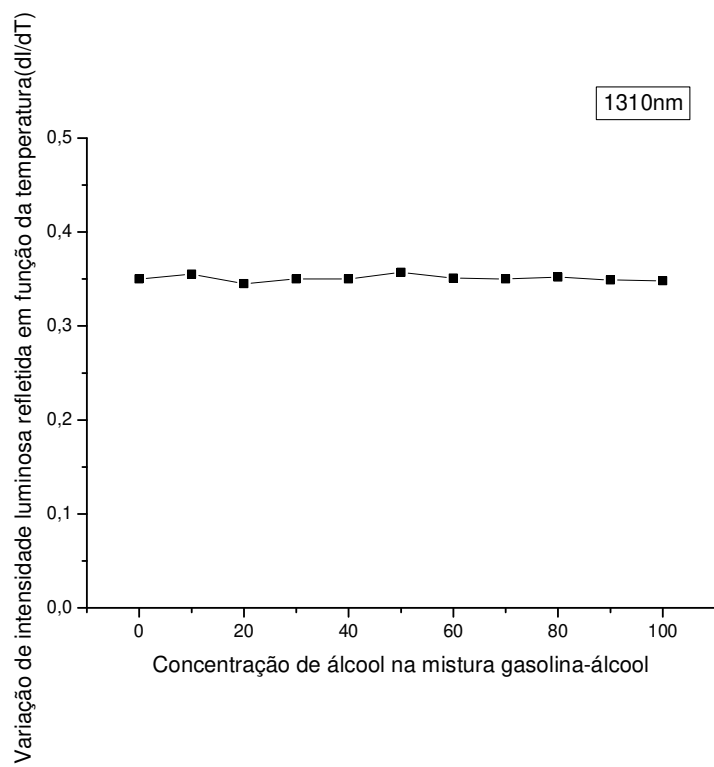


Figura 4.3. Variação de intensidade refletida com a temperatura (dI/dT) para diferentes concentrações gasolina-álcool, para $\lambda=1310\text{nm}$.

Quando medimos a variação da intensidade refletida com o aumento de álcool na gasolina, foi observado que, para $\lambda=1550\text{nm}$, a sensibilidade da medida foi maior do que para $\lambda=1310\text{nm}$. Isso pode ser observado pela maior inclinação das curvas para 1550nm, resultando em uma maior diferença de intensidade refletida para a mesma variação de concentração (Figura 4.4). Demonstrando que para uma mesma variação de concentração de álcool, a variação do índice de refração foi maior para o comprimento de onda de 1550nm.

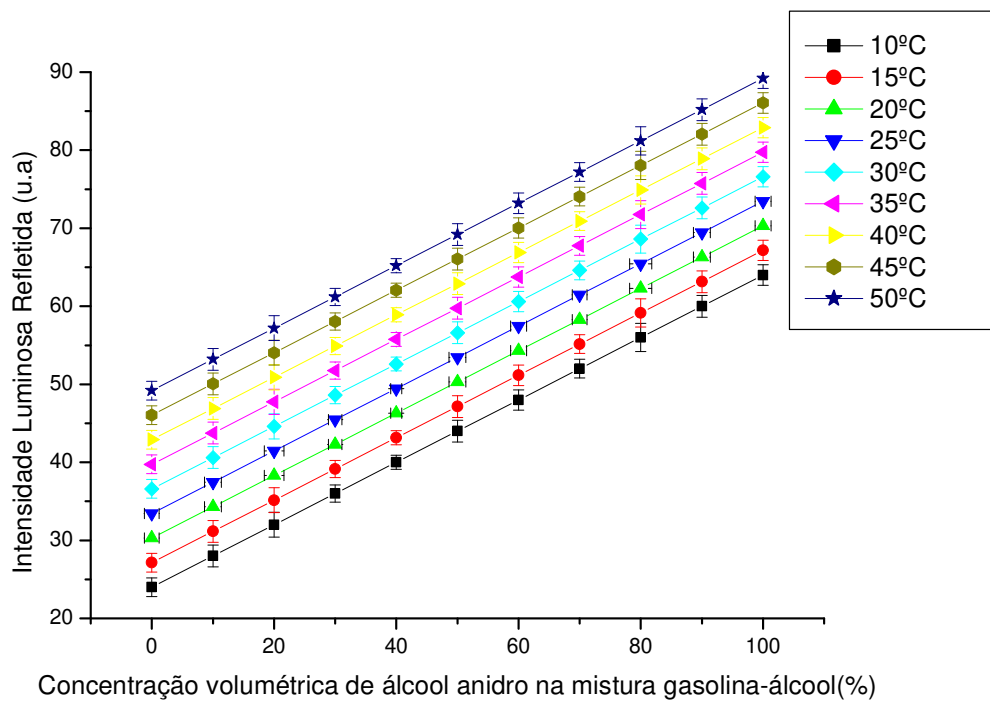


Figura 4.4. Efeito da concentração da mistura gasolina álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico para diferentes temperaturas, com $\lambda=1550\text{nm}$.

O mesmo pode ser observado quando aumentamos a temperatura da mistura, ou seja, para uma mesma variação de temperatura, a variação de intensidade refletida é maior para o comprimento de onda de 1550nm, conforme mostra a Figura 4.5. Isso acontece em virtude da variação do índice de refração para tal comprimento de onda ser maior do que para $\lambda=1310\text{nm}$. Para $\lambda=1550\text{nm}$, a taxa de variação da intensidade refletida em função da temperatura (dI/dT) também não apresentou variação em função da concentração de álcool na mistura gasolina-álcool,

como visto na Figura 4.6. Este comportamento se deve a variação do índice de refração com a variação da temperatura da gasolina ser próxima a do álcool.

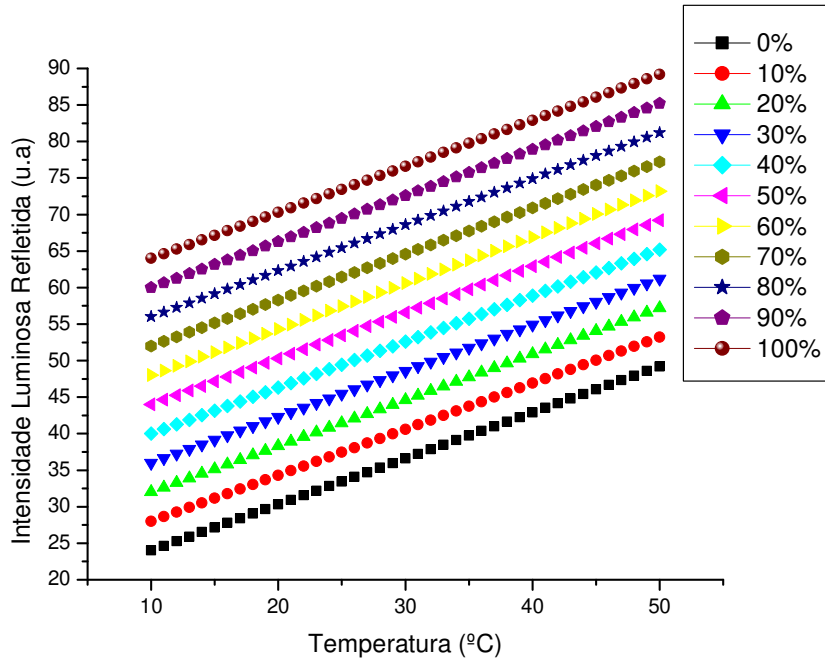


Figura 4.5. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico, para $\lambda=1550\text{nm}$.

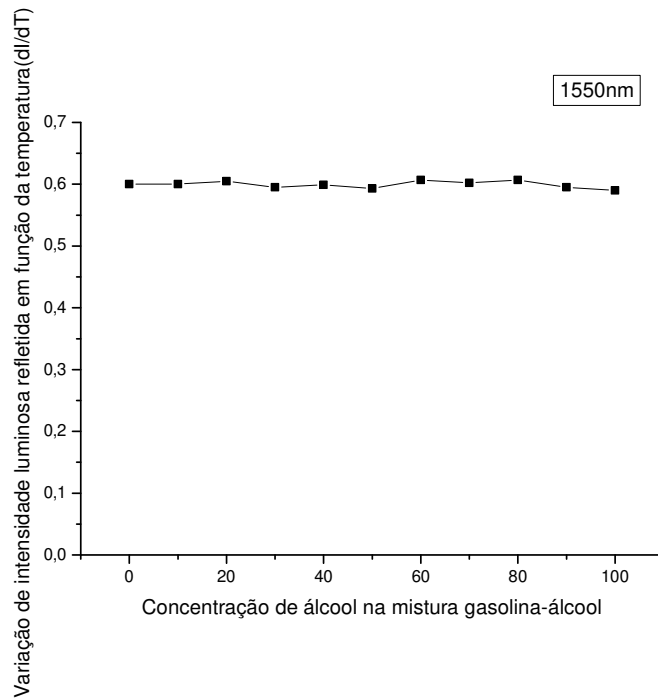


Figura 4.6. Variação de intensidade refletida com a temperatura(dI/dT) para diferentes concentrações para $\lambda=1550\text{nm}$.

4.1.3. Identificação da concentração alcoólica em misturas gasolina-álcool

Através das curvas de calibração das Figura 4.1, Figura 4.2, Figura 4.4 e Figura 4.5, e utilizando-se as equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 foram obtidas as relações de concentração por intensidade e temperatura através das equações 4.1 e 4.2, para os comprimentos de onda de 1310 e 1550nm respectivamente.

$$C_{\lambda=1310nm} = \frac{(I - 0,475T - 16,25)}{0,3} \quad (4.1)$$

$$C_{\lambda=1550nm} = \frac{(I - 0,63T - 17,7)}{0,4} \quad (4.2)$$

A partir das equações 4.1 e 4.2, e dos valores de entrada (intensidade e temperatura), foi possível determinar a concentração das misturas e comparar com os valores reais de concentração através do cálculo do resíduo, onde foi possível observar que, para o comprimento de onda de 1310nm, o maior resíduo foi de aproximadamente 1% (T=20°C, 60% de álcool); já para 1550nm, o maior resíduo encontrado foi de 0,7% (T= 10°C, 40% de álcool). Em ambos os casos, os valores da temperatura não influenciaram nos valores dos resíduos, ilustrados nas Figura 4.7 a 4.11.

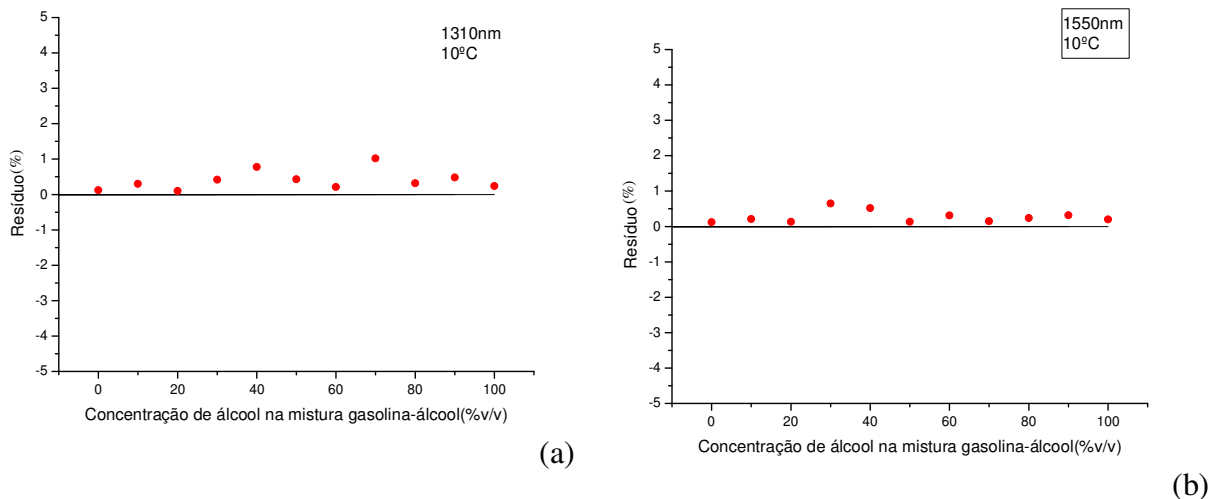
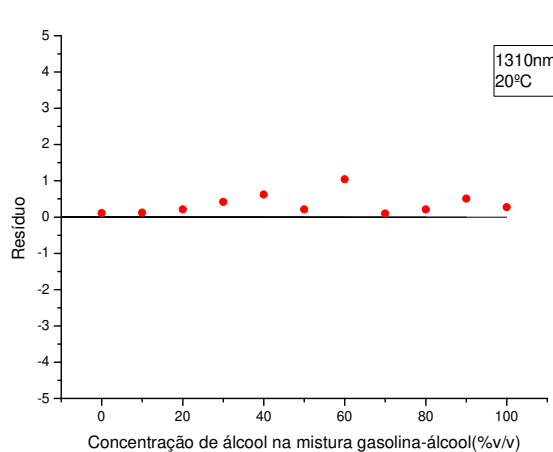
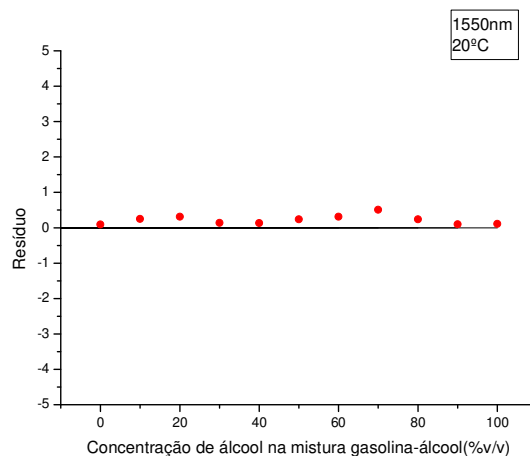


Figura 4.7. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 10°C.

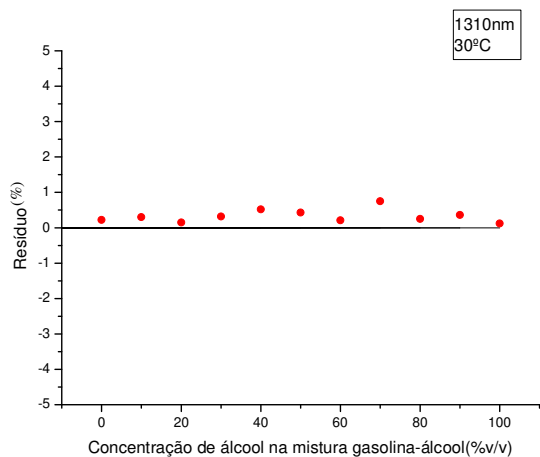


(a)

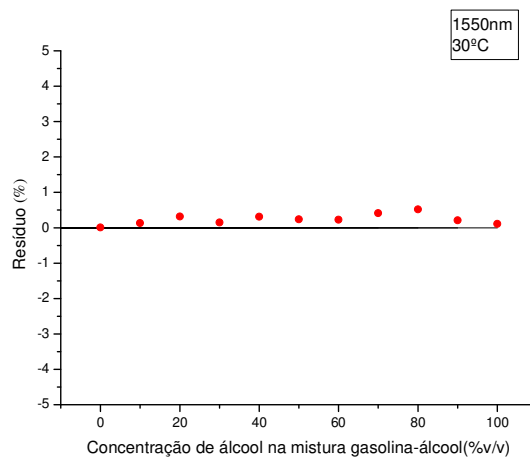


(b)

Figura 4.8. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 20°C.

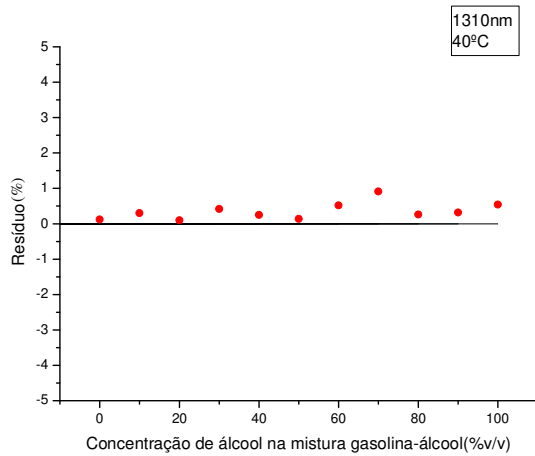


(a)

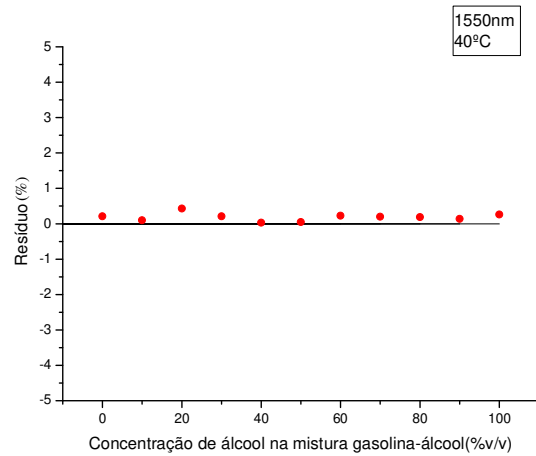


(b)

Figura 4.9. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 30°C.

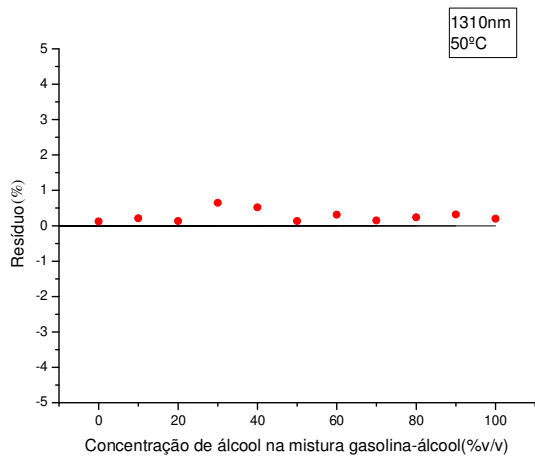


(a)

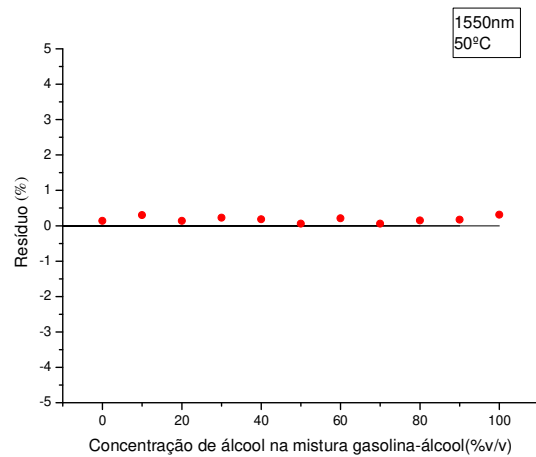


(b)

Figura 4.10. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 40°C.



(a)



(b)

Figura 4.11. Resíduo dos valores de concentração de álcool na mistura gasolina-álcool calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 50°C.

Nota-se que em ambos os comprimentos de onda, os menores resíduos ocorreram em soluções puras e misturas com predominância de um dos combustíveis. Em virtude da gasolina ser mais volátil que o álcool, era de se esperar que o maior resíduo pudesse acontecer para maiores concentrações de gasolina, uma vez que a partir de 30°C (Soares, 2006) algumas substâncias da gasolina já começam a evaporar. Entretanto, não se observou um erro sistemático e valores crescentes para concentrações mais elevadas da gasolina.

4.2. Mistura álcool-água

4.2.1. Variação da intensidade da luz refletida em função da concentração

Em virtude da mistura álcool-água apresentar propriedade azeotrópica, esta solução não apresenta variação linear da intensidade de luz refletida em função da razão da mistura de seus componentes, como pode ser observado nas Figura 4.12 e Figura 4.13. No caso dessa mistura, apesar do índice de refração do álcool ser maior que o da água, o ponto de maior índice de refração acontece entre 20 e 25% de água em álcool, o que resulta em um ponto de menor intensidade refletida nesta faixa de concentração.

Em relação aos comprimentos de onda estudados, também foi verificada uma maior sensibilidade para o comprimento de onda de 1550nm. Isso pode ser observado ao comparar a variação de intensidade refletida para uma mesma variação de concentração.

O motivo das curvas apresentarem uma maior espessura na faixa de 0 a 25%, se deve ao fato de que nessa faixa o intervalo de concentrações medido ser menor (de 1 em 1%), sendo que a partir de 30%, onde as medidas foram realizadas com intervalos de 10 em 10%.

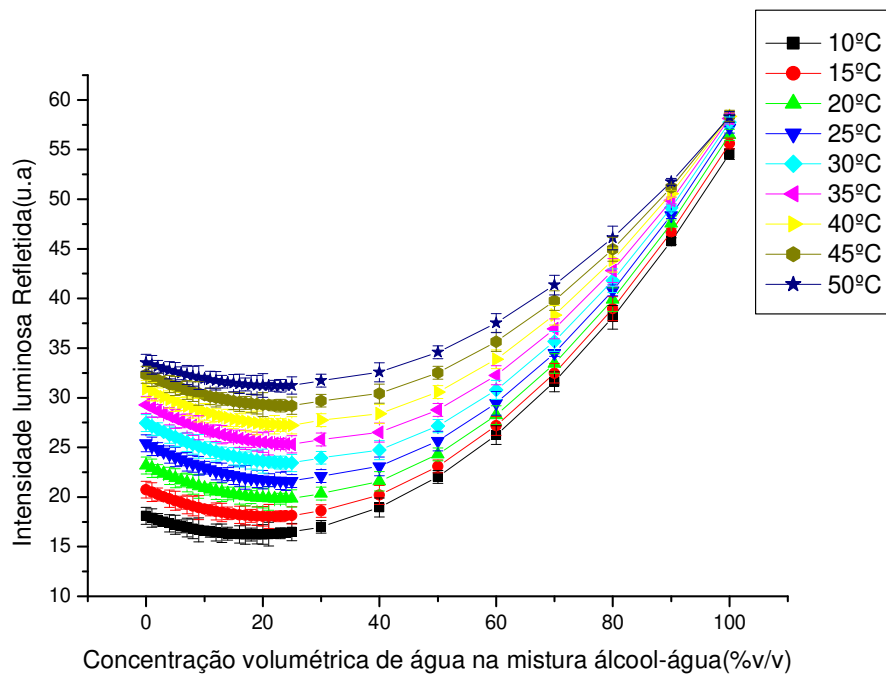


Figura 4.12. Efeito da concentração de água em álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico, para $\lambda=1310\text{nm}$ em diferentes temperaturas.

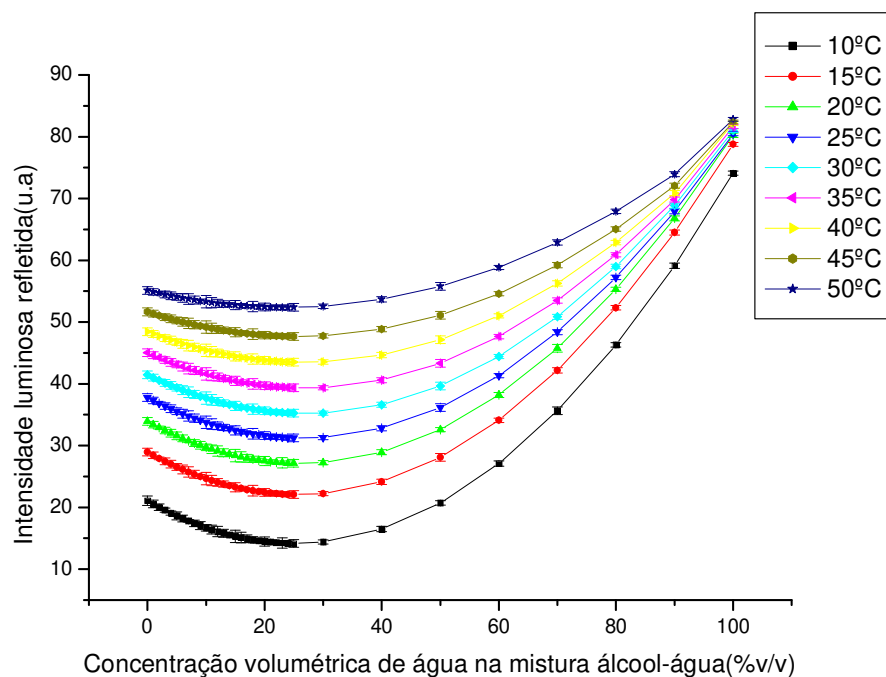


Figura 4.13. Efeito da concentração de água em álcool no sinal de saída do reflectômetro óptico, para $\lambda=1550\text{nm}$ em diferentes temperaturas.

4.2.2. Efeito da variação da intensidade da luz refletida em função da temperatura

As curvas de intensidade refletida em função da temperatura são apresentadas nas Figura 4.14 e Figura 4.15, onde se observa o efeito marcante de contração volumétrica (efeito azeotrópico) para soluções hidro-alcoólicas com concentrações de água até 40%. O resultado é o deslocamento das curvas de intensidades luminosas refletidas abaixo da curva de 100% água. Comportamentos similares ocorrem para $\lambda=1550\text{nm}$ e $\lambda=1310\text{nm}$.

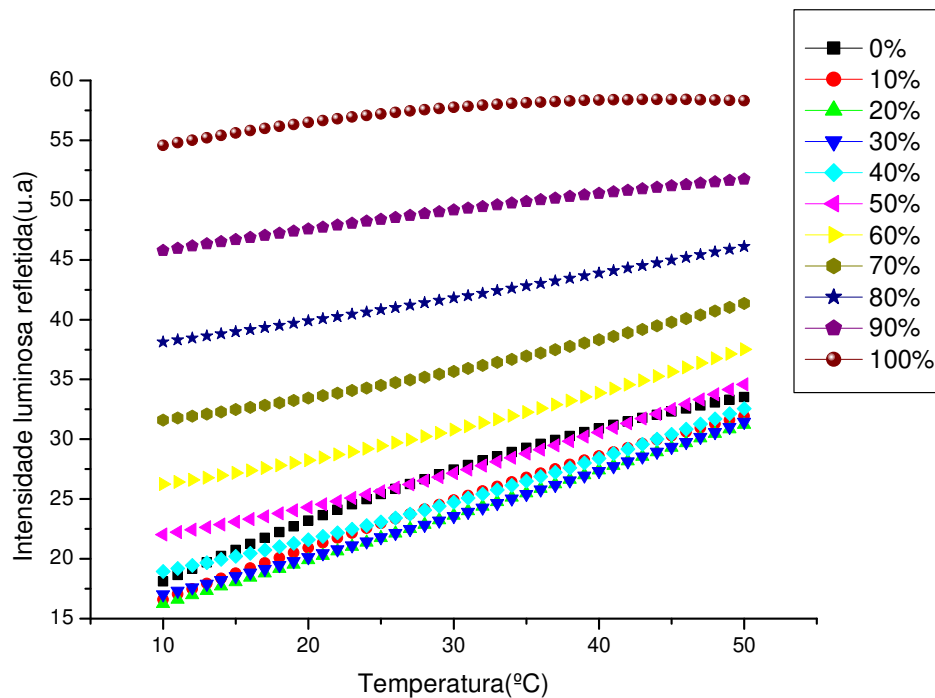


Figura 4.14. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico para $\lambda=1310\text{nm}$ para diferentes concentrações de água na mistura água-álcool.

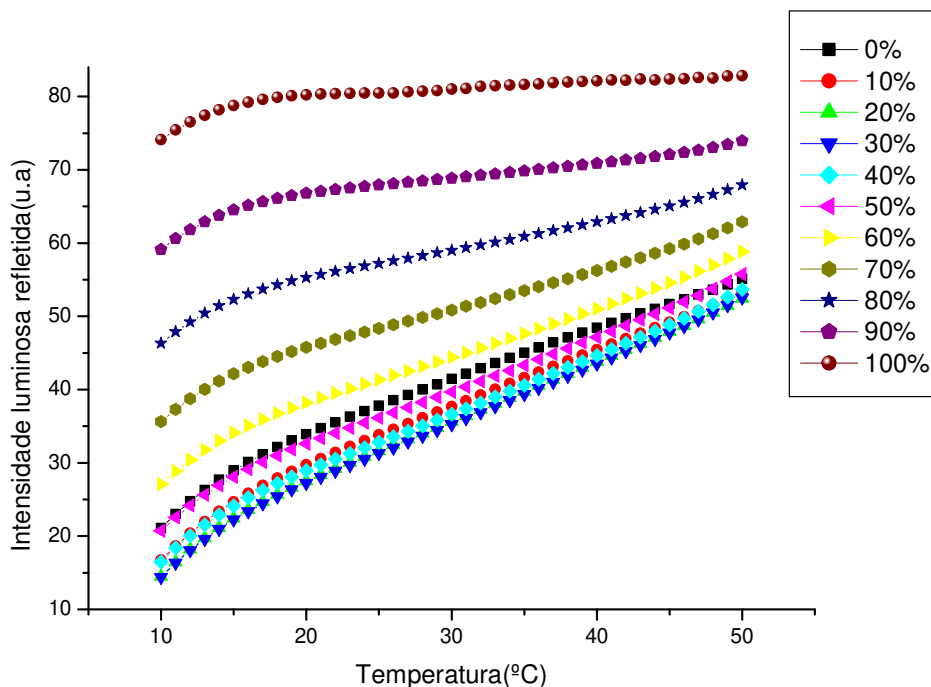


Figura 4.15. Efeito da temperatura no sinal de saída do reflectômetro óptico para $\lambda=1550\text{nm}$ para diferentes concentrações de água na mistura água-álcool.

A partir da variação de intensidade em função da temperatura (dI/dT) para diferentes concentrações (Figura 4.16), pôde-se analisar o comportamento do índice de refração de diferentes concentrações álcool-água em relação a variação de temperatura. Foi constatado que em ambos os comprimento de onda, o aumento da concentração de água na mistura, tende a diminuir o dI/dT , o que leva a conclusão de que quanto mais água na solução, menor será a dependência do índice de refração com a temperatura.

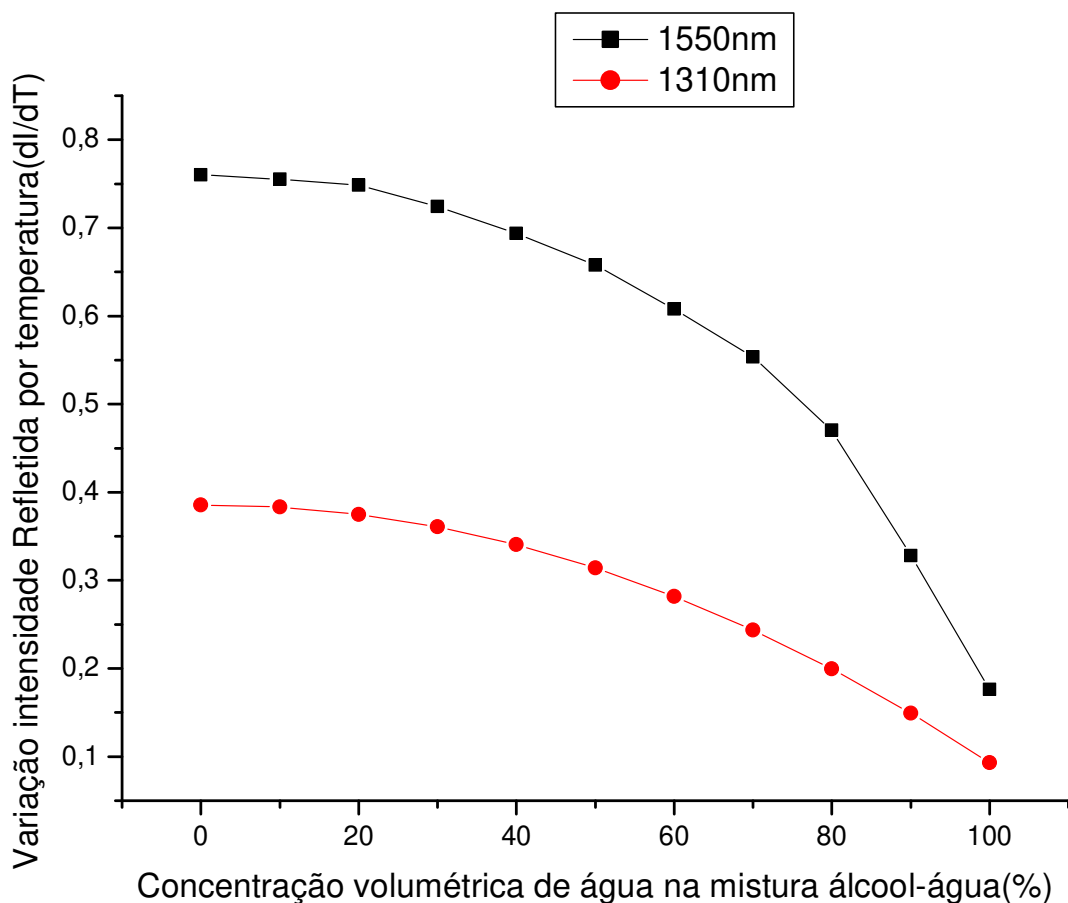


Figura 4.16 Variação de intensidade com a temperatura (dI/dT) para diferentes concentrações de água em álcool , para $\lambda=1310\text{nm}$ e 1550nm .

4.2.3. Identificação da concentração alcoólica em misturas água-álcool

A partir dos dados das curvas das Figura 4.12, Figura 4.13, Figura 4.14 e Figura 4.15, e das equações 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, foi possível encontrar uma relação entre a intensidade refletida, a temperatura e a concentração para os comprimentos de onda de 1310nm e 1550nm, através das equações 4.3 e 4.4 respectivamente.

$$C_{\lambda=1310nm} = \frac{(1,84 \cdot 10^{-1} + 3,32 \cdot 10^{-4} T)}{2(4,01 \cdot 10^{-3} + 3,28 \cdot 10^{-5} T)} \pm \frac{\sqrt{(-1,84 \cdot 10^{-1} - 3,32 \cdot 10^{-4} T)^2 - 4(4,01 \cdot 10^{-3} + 3,28 \cdot 10^{-5} T)(13,7 + 4 \cdot 10^{-1} T - I)}}{2(4,01 \cdot 10^{-3} + 3,28 \cdot 10^{-5} T)} \quad (4.3)$$

$$C_{\lambda=1550nm} = \frac{(6,19 \cdot 10^{-1} + 7,4 \cdot 10^{-3} T)}{2(1,23 \cdot 10^{-2} + 1,43 \cdot 10^{-4} T)} \pm \frac{\sqrt{(-6,19 \cdot 10^{-1} - 7,4 \cdot 10^{-3} T)^2 - 4(1,23 \cdot 10^{-2} - 1,43 \cdot 10^{-4} T)(11,62 + 8,91 \cdot 10^{-1} T - I)}}{2(1,23 \cdot 10^{-2} + 1,43 \cdot 10^{-4} T)} \quad (4.4)$$

Utilizando as equações obtidas através dos ajustes de curvas 4.6 e 4.7, dados os valores de intensidade refletida e temperatura, é possível determinar a concentração de misturas água-álcool. Entretanto, devido ao comportamento não linear observado nas Figuras 19 e 20, esta análise apresenta algumas dificuldades se comparada ao caso das misturas gasolina-álcool.

Dessa forma, ao resolver as equações para concentração em função da intensidade refletida e da temperatura, são obtidos dois valores distintos para o percentual de água na mistura. Denominando as raízes de C_1 e C_2 , pode-se afirmar que existem quatro casos de valores possíveis para estas variáveis:

1. $(0\% \leq C_1 \leq 100\%)$ e $(C_2 < 0\% \text{ e } C_2 > 100\%, \text{ ou } C_2 \text{ é um número complexo})$, portanto, a concentração da mistura é C_1 .
2. $(C_1 < 0\% \text{ e } C_1 > 100\%, \text{ ou } C_1 \text{ é um número complexo})$ e $(0\% \leq C_2 \leq 100\%)$, portanto, a concentração da mistura é C_2 .
3. $(C_1 < 0\% \text{ e } C_1 > 100\%, \text{ ou } C_1 \text{ é um número complexo})$ e $(C_2 < 0\% \text{ e } C_2 > 100\%, \text{ ou } C_2 \text{ é um número complexo})$. Neste caso, nenhuma das raízes se encontra no intervalo de concentrações válido, logo, a amostra analisada não é uma mistura água-álcool.
4. $(0\% \leq C_1 \leq 100\%)$ e $(0\% \leq C_2 \leq 100\%)$. Uma vez que ambos os valores são válidos, a concentração alcoólica da amostra analisada encontra-se próxima à região de inflexão da curva (entre 0 e 40% de água na mistura).

Quando a análise conduzida resultar no caso 4, não é possível, a priori, determinar a concentração da mistura com as informações disponíveis.

Contudo, este problema pode ser resolvido através da análise em dois comprimentos de onda da luz incidente. Conforme apresentado nos resultados anteriores, as características das curvas de água-álcool são diferentes para 1310nm e 1550nm, com um sutil deslocamento no ponto de mínimo. Assim, a determinação da concentração alcoólica pode ser realizada a partir da intensidade refletida para o comprimento de onda de 1310nm, I_{1310} , da intensidade para 1550nm, I_{1550} , e da temperatura da amostra, T , considerando que as medições nos diferentes λ foram realizadas sob as mesmas condições. Dessa forma, são obtidos dois conjuntos de soluções para as equações de segundo grau, um para 1310nm (C_1 e C_2) e outro para 1550nm (C_3 e C_4). A Tabela 4.1 apresenta todas as combinações possíveis de soluções, o que permite determinar a concentração alcoólica correta. Valores de concentração válidos, ou seja, entre 0 e 100%, estão representados com **1**, enquanto que valores não-válidos são representados com **0**.

Para o caso 1, quando todas as raízes são inválidas, conforme ilustra a Figura 4.17, pode-se afirmar com segurança que a amostra medida não é uma mistura água-álcool. Nos casos 2, 3, 4, 5, 9 e 13, as concentrações para um dos comprimentos de onda são válidas, enquanto que, para o outro comprimento, são inválidas. De acordo com o comportamento observado nas curvas de calibração, esta situação não ocorre para o sensor em questão, o que implica em um provável erro de medição.

Nos casos 6, 7, 10 e 11, cada par de raízes apresenta apenas uma concentração válida, vide Figura 4.18. Nestes casos, o valor de concentração válido será o mesmo para os dois comprimentos de onda, e corresponderá, seguramente, à concentração real da mistura. Já nos casos 8, 12, 14 e 15, para um dos comprimentos de onda, ambos os valores são válidos, enquanto que para o outro, apenas uma das raízes é válida, conforme a Figura 4.19. Quando esta situação ocorre, a única raiz válida do conjunto que apresenta um valor válido e um inválido corresponde à concentração real. Finalmente, no caso 16, todas as raízes são válidas. Entretanto, existe apenas um valor de concentração semelhante entre os dois conjuntos, isto pode ser observado através da

análise dos dados experimentais. Logo, a concentração da amostra corresponde ao único valor repetido entre as raízes, conforme apresenta a Figura 4.20.

Tabela 4.1. Determinação da concentração alcoólica utilizando dois comprimentos de onda.

Caso	C_1	C_2	C_3	C_4	Concentração alcoólica
1	0	0	0	0	A amostra não é uma mistura água-álcool
2	0	0	0	1	Não ocorre
3	0	0	1	0	Não ocorre
4	0	0	1	1	Não ocorre
5	0	1	0	0	Não ocorre
6	0	1	0	1	$C_2 = C_4$
7	0	1	1	0	$C_2 = C_3$
8	0	1	1	1	C_2
9	1	0	0	0	Não ocorre
10	1	0	0	1	$C_1 = C_4$
11	1	0	1	0	$C_1 = C_3$
12	1	0	1	1	C_1
13	1	1	0	0	Não ocorre
14	1	1	0	1	C_4
15	1	1	1	0	C_3
16	1	1	1	1	Depende dos valores

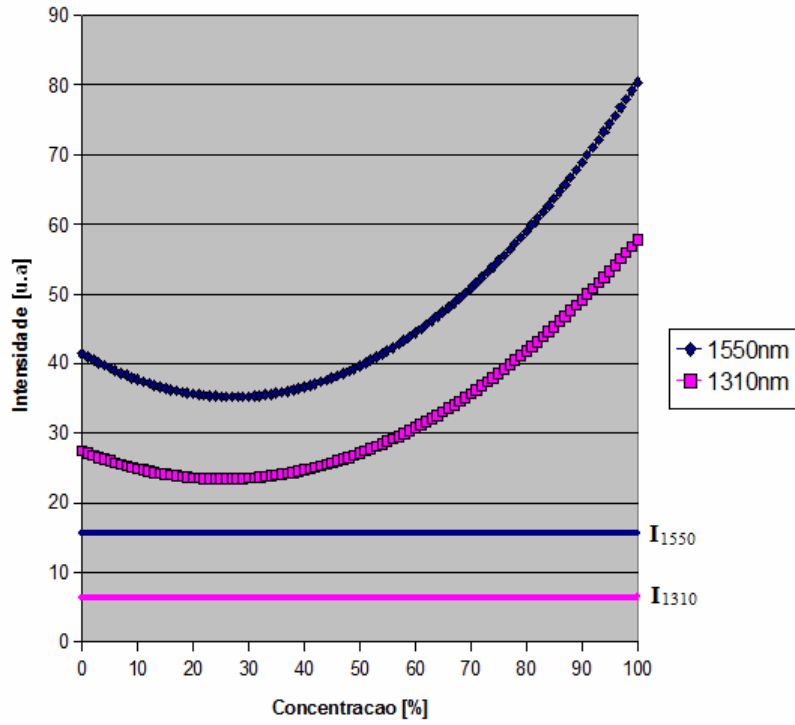


Figura 4.17. Nenhuma raiz válida.

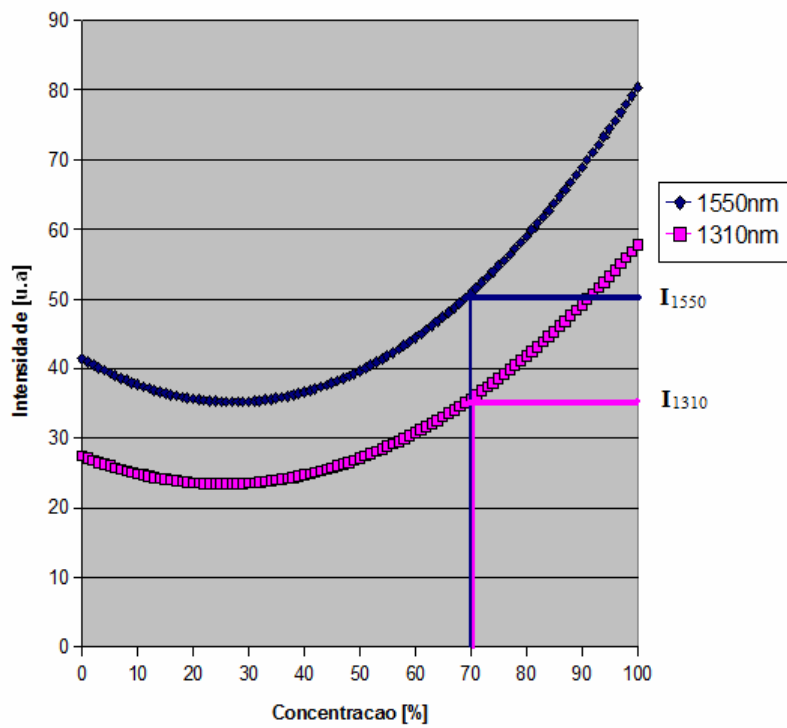


Figura 4.18. Uma raiz valida em cada conjunto.

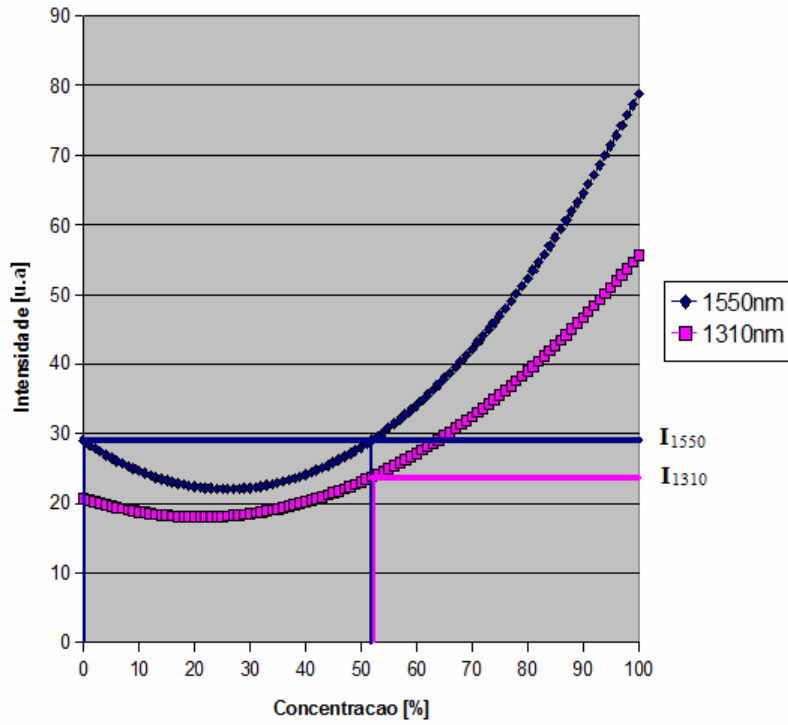


Figura 4.19. Duas raízes válidas em 1550nm e uma raiz válida em 1310nm.

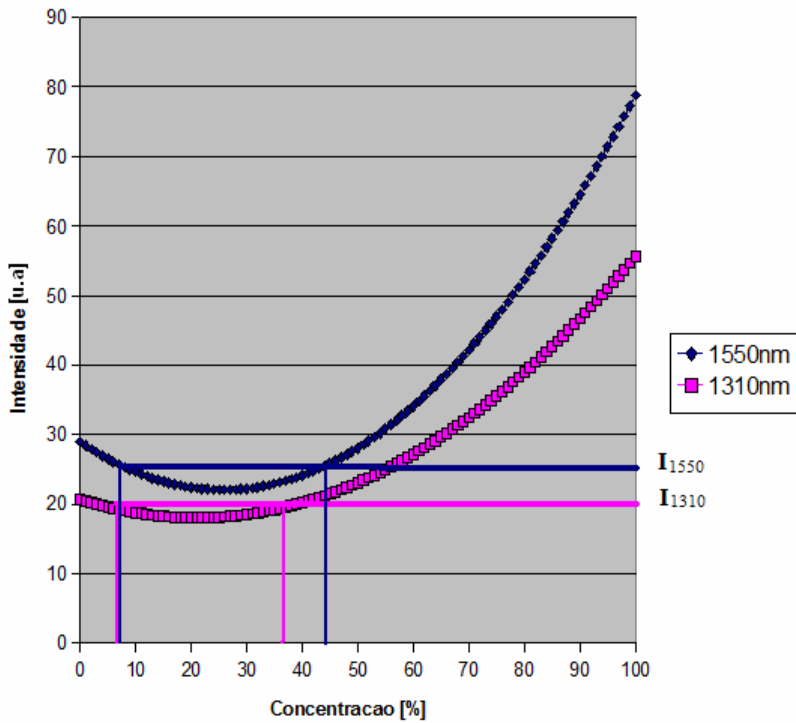
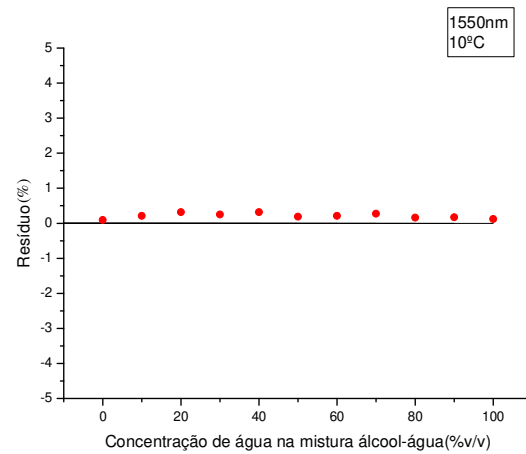
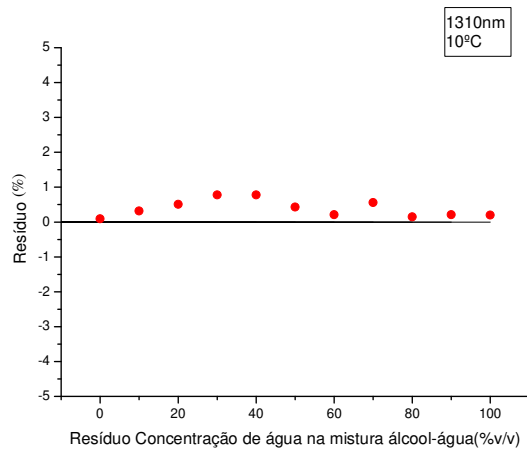


Figura 4.20. Todas as raízes válidas, mas apenas uma raiz comum entre 1310nm e 1550nm.

A metodologia para a determinação alcoólica utilizando dois comprimentos de onda pode ser implementada através da seguinte rotina:

- Parâmetros de entrada: T , I_{1310} e I_{1550} .
- Passo 1: Resolver a equação do ajuste de curvas para $\lambda = 1310\text{nm}$, obtendo C_1 e C_2 .
- Passo 2: Resolver a equação do ajuste de curvas para $\lambda = 1550\text{nm}$, obtendo C_3 e C_4 .
- Passo 3: Para cada uma das raízes, verificar se o valor obtido é uma concentração válida, ou seja, $0\% \leq C \leq 100\%$. Retornar um binário para um valor válido (verdadeiro) ou inválido (falso), resultando em um código com 4 bits ($B_1B_2B_3B_4$).
- Passo 4: Aplicar o código na tabela de comparações, análoga à tabela 4.1 e retornar o valor correto da concentração. Senão, retornar um código de erro informando que a amostra não é uma mistura água-álcool (caso 1 da tabela 4.1), ou se houve algum erro de operacional (casos 2, 3, 4, 5, 9 e 13).
- Parâmetro de saída: Concentração alcoólica da amostra ou um código de erro.

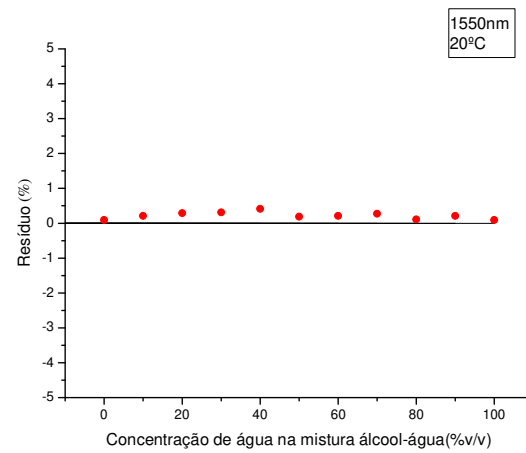
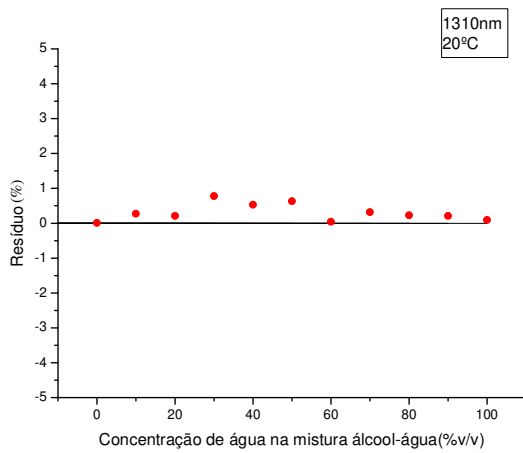
De acordo com os resultados das Figura 4.21 a Figura 4.25, o resíduo obtido na determinação da mistura álcool-água, para ambos os comprimentos de onda e em todas as temperaturas analisadas, apresenta uma tendência de aumento na faixa de concentrações entre 10 e 40% de água. Essa faixa corresponde à região próxima ao ponto de máximo índice de refração da mistura, ou seja, próximo ao ponto de inflexão das curvas de intensidade refletida. Nessa região, a taxa de variação de intensidade refletida em função da concentração é menor do que em outras regiões, o que acarreta numa menor sensibilidade de detecção.



(a)

(b)

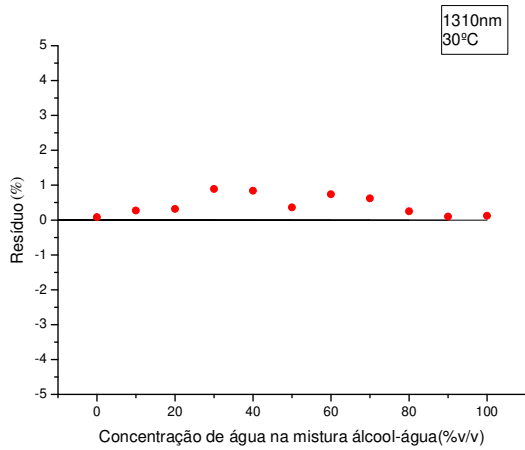
Figura 4.21. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 10°C.



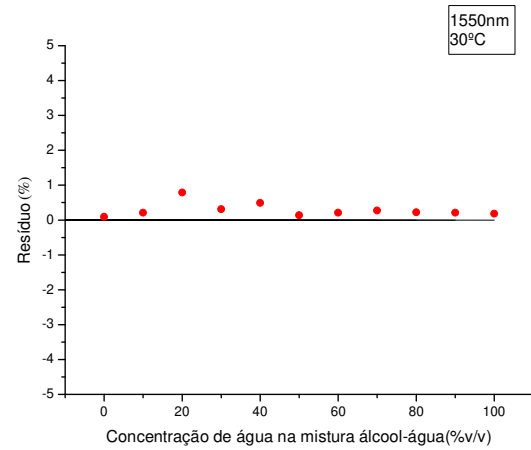
(a)

(b)

Figura 4.22. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 20°C.

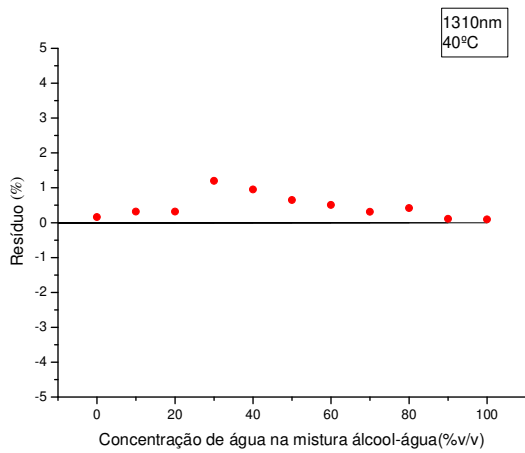


(a)

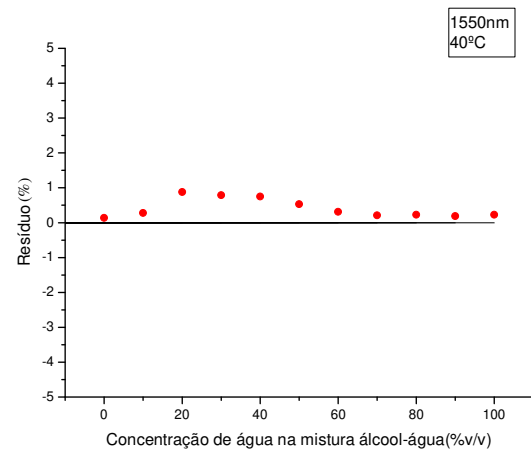


(b)

Figura 4.23. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 30°C.

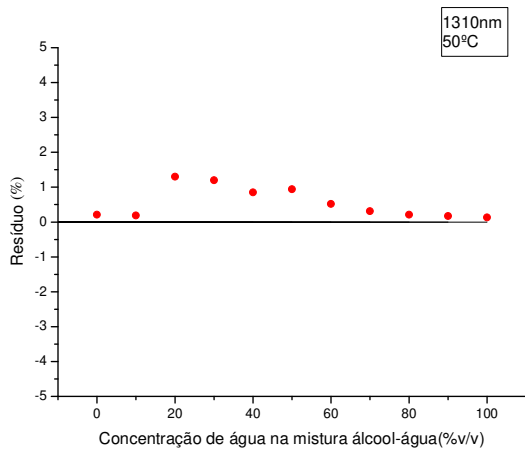


(a)

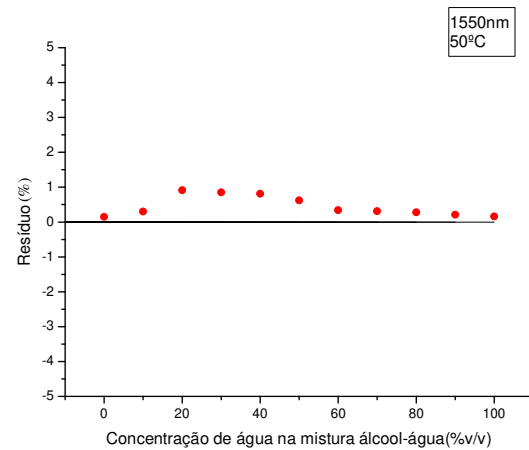


(b)

Figura 4.24. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 40°C.



(a)



(b)

Figura 4.25. Resíduo dos valores de concentração de água na mistura -álcool-água calculados para os comprimentos de onda de 1310nm (a) e 1550nm(b), na temperatura de 50°C.

Analogamente ao caso da mistura gasolina-álcool, o resíduo para a mistura álcool-água com $\lambda=1550\text{nm}$ foi menor. Isso acontece em virtude da variação de intensidade luminosa refletida ser maior para esse comprimento de onda. Entretanto, foi observado que, para ambos os comprimentos de onda, a medida em que a temperatura do líquido aumenta, os valores dos resíduos também tenderam a subir (ver Tabelas 4.2 e 4.3). Isso se deve ao fato de que para temperaturas maiores ($\sim 50^\circ\text{C}$), a diferença de índice de refração entre o álcool e a água é menor do que em temperaturas inferiores ($\sim 10^\circ\text{C}$), implicando em uma menor sensibilidade do aparelho para altas temperaturas.

Tabela 4. 2. Resíduos (em %) dos valores de concentração da mistura água-álcool para $\lambda=1310\text{nm}$.

T(°C) \ C(%)	10	20	30	40	50
0	0,10	0,10	0,09	0,16	0,20
10	0,26	0,27	0,27	0,32	0,33
20	0,46	0,46	0,47	0,47	1,30
30	0,78	0,81	0,89	1,20	1,20
40	0,65	0,66	0,84	0,90	0,91
50	0,43	0,55	0,55	0,65	0,94
60	0,21	0,21	0,74	0,51	0,52
70	0,56	0,35	0,62	0,31	0,31
80	0,15	0,15	0,14	0,30	0,20
90	0,21	0,21	0,22	0,21	0,22
100	0,20	0,20	0,21	0,22	0,22

Tabela 4. 3. Resíduos (em %) dos valores de concentração da mistura água-álcool para $\lambda=1550\text{nm}$.

C(\%) \ T(°C)	10	20	30	40	50
0	0,09	0,09	0,09	0,14	0,15
10	0,21	0,21	0,21	0,28	0,30
20	0,32	0,29	0,79	0,88	0,91
30	0,25	0,31	0,31	0,79	0,85
40	0,32	0,41	0,49	0,75	0,81
50	0,19	0,19	0,14	0,53	0,62
60	0,21	0,21	0,21	0,31	0,34
70	0,27	0,27	0,27	0,21	0,31
80	0,16	0,11	0,22	0,23	0,28
90	0,17	0,21	0,21	0,19	0,21
100	0,12	0,09	0,18	0,23	0,24

A precisão do reflectômetro óptico foi de aproximadamente $\pm 1,5\%$ em volume, podendo ser comparado com métodos como a cromatografia gasosa, que também é de $\pm 1\%$ (Prasad *et al*, 2008), e a tecnologia de infra-vermelho, que proporciona uma precisão de aproximadamente $0,0065\%$ em volume (Orbisphere Laboratories Neuchatel, 1997). Porém, no caso das outras tecnologias, a análise não acontece em tempo real. Neste caso, a vantagem da metodologia empregada neste trabalho é a interessante relação entre precisão e tempo de resposta.

Capítulo 5

Conclusões

A metodologia inédita de análise de concentração de misturas gasolina-álcool e álcool-água através de um reflectômetro óptico apresentou resultados relevantes para o desenvolvimento de sistemas de sensoriamento. O reflectômetro mostrou um excelente desempenho, estabilidade e permitiu realizar medidas em tempo real.

Para a mistura gasolina-álcool, o comportamento linear da resposta do sensor possibilitou a determinação da concentração da mistura através de uma aproximação polinomial de primeiro grau entre as variáveis concentração, intensidade luminosa refletida e temperatura, apresentando resíduos da ordem de 1% em concentração para o comprimento de onda de 1550nm e de 1,3% em relação ao comprimento de onda de 1310nm.

Já no caso da mistura álcool-água, a resposta do sensor apresentou um comportamento não linear. Neste caso optou-se por se fazer uma aproximação polinomial de segundo grau, o que, a princípio, não possibilitou determinar diretamente a concentração do combustível devido ao ponto de inflexão da curva de resposta do sensor. Este problema pôde ser resolvido através do desenvolvimento de um algoritmo para identificação da concentração através da análise em dois comprimentos de onda de laser distintos (1310nm e 1550nm), uma vez que a resposta do reflectômetro foi diferente para cada um deles. Com essa metodologia obteve-se resíduos médios de concentração da ordem de 1,5%.

Os resultados apresentados nesse trabalho abriram novas perspectivas para o desenvolvimento de sistemas de sensoriamento que possibilitam a medição em tempo real, com baixo custo, podendo ser aplicados em: (i) indústrias sucroalcooleiras no processo de monitoramento *online* do teor alcoólico nos diversos estágios de processamento, tais como, na

fermentação, na lavagem de CO₂ e na destilação; (ii) nas distribuidoras e postos de combustíveis; (iii) na detecção de adulteração de combustíveis em veículos automotivos.

5.1. Sugestões para próximos experimentos

Desenvolver também um dispositivo optoeletrônico para instrumentação, provido de unidade de processamento embarcada.

Aumentar a sensibilidade do equipamento, através do desenvolvimento de fibras ópticas especiais com elevado valor do índice de refração da ordem de 1,50, visto que a reflectância (Equação 2.2) é função da diferença entre o índice de refração da fibra e da mistura analisada. Também propõe-se fazer testes com lasers de outros comprimentos de onda, pois foi observado que essa variável altera a sensibilidade do sensor.

Trabalhos publicados

Takeishi, R. T., Gusken, E., Raizer, K., de Souza, H. G. E., Meirelles, B. M., Giacomassi, J. L., Lucio, G. C., Suzuki, C. K. Flexfuel vehicle alcohol-gasoline blend ratios determination by optical fiber sensing. Proceedings of 19th International Conference on Optical Fibre Sensors. Perth, Australia, Abril, 2008, SPIE Paper Number: 7004-161, CD-ROM

Takeishi, R. T., Gusken, E., Meirelles, B. M., Raizer, K., de Souza, H. G. E., Suzuki, C. K. Determination of the concentration ratios of bioethanol-gasoline mixtures for flexfuel vehicles by optical fiber sensor. In: V Workshop Internacional Brasil-Japão em Biocombustível, Meio Ambiente e Novos Produtos da Biomassa. Campinas, 2007, ref. B11, CD-ROM.

Takeishi, R. T., Gusken, E., de Souza, H. G. E., Meirelles, B. M., Suzuki, C. K. Estudo da influência da temperatura na determinação da razão da mistura álcool-gasolina por sensoriamento óptico. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Campinas, 2007, ref. 4.4.0464, pp. 1-6, CD-ROM.

Gusken, E., Estombelo-Montesco, R., Raizer, K., **Takeishi, R. T.**, de Souza, H. G. E., Meirelles, B. M., Rodrigues, M. T. M., Rossel, C. E. V., Suzuki, C. K. Quality and productivity improvements of bioethanol production by using an on-line optical fiber sensor system. In: V Workshop Internacional Brasil-Japão em Biocombustível, Meio Ambiente e Novos Produtos da Biomassa. Campinas, 2007, ref. B21, CD-ROM.

Referências Bibliográficas

- Albuquerque, A. R. L., Fontes, C. E. Aparelhos de destilação de álcool: desafio para engenheiros de controle & automação. Pentagro, 2007.
- Al-Kandary J. A., Al-Jimaz, A. S., Abdul-Latif, A.-H. M. Densities, viscosities, and refractive indexes of binary mixtures of anisole with benzene, methylbenzene, ethylbenzene, propylbenzene, and butylbenzene at (293.15 and 303.15) K. *J. Chem. Eng. Data*, v.51, n.1, pp. 99–103, 2006.
- ANP –Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria ANP nº 309, Rio de Janeiro, 2001.
- Benes, R., Pleschiutschnig, J., Reininger, F., Del Bianco, A. *Method for the spectroscopic determination of the concentration of alcohols with 1 to 5 carbon atoms*. US 6,690,015 B1. Feb. 10, 2004.
- Borecki, M., Intelligent fiber optic sensor for estimating the concentration of a mixture-design and working principle. *Sensors*, v.7, pp. 384-399, 2007.
- Born, M., Wolf, E. *Principles of Optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1959, p. 38–53.
- Bush, D. W. High speed fiber optic networks. National Semiconductor, 1993.
- Chang, K, Lim, H., Su, C. B. A fibre optic Fresnel ratio meter for measurements of solute concentration and refractive index change in fluids. *Meas. Sci. Technol.*, v.13, pp. 1962–1965, 2002.

- Chen, Y., Chen, K. Y., Tseung, A. C. C. An electrochemical alcohol sensor based on a co-electrodeposited Pt/WO₃ electrode. *J. Electroanal. Chem.*, v.471, pp. 151–155, 1999.
- Cho, S., Chung, H., Woo, Y-A., Kim, H-J. Determination of water content in ethanol by miniaturized near-infrared (NIR) system. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, v.26, n.1, pp. 115–118, 2005.
- Culshaw, B. Optical fiber sensor technologies: opportunities and – perhaps- pitfalls. *J. of Light. Technol.*, v.22, n.1, pp. 39–50, 2004.
- Dalmon, D. L., Gusken, E., Mercado, A. C., Suzuki, C. K. Sensor óptico para determinação de concentração em misturas de combustíveis. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Campinas, 2007.
- Damon Corporation, Lim, F. *Chromatography*. US 4,257,884 Mar. 24, 1981.
- Falate, R., Kamikawachi, R. C., Müller, M., Kalinowski, H. J., Fabris, J. L. Fiber optic sensors for hydrocarbon detection. *Sens. Actuators B*, v.105, pp. 430–436, 2005.
- Flumignan, D. L., Anaia, G. C., Ferreira, F. de O., Tininis, A. G., de Oliveira, J. E. Screening Brazilian automotive gasoline quality through quantification of saturated hydrocarbons and anhydrous ethanol by gas chromatography and exploratory data analysis. *Chromatogr.*, v.65, pp. 617–623, 2007.
- Focal Technologies Incorporated, Woodside, S. H. *Fiber optic continuous liquid level sensor* . US 4,994,682 Feb. 19, 1991.
- Fujiwara E., Ono E., Braga R. L. S., Suzuki C. K. Elliptical nucleous optical fiber design technique for advanced sensors. In: 5th International Conference on Mechanics and Materials in Design, Porto, Proceedings, 2006, pp.2-4.

- Garrigues, J. M., Pérez-Ponce, A., Garrigues, S., de la Guardia, M. Direct determination of ethanol and methanol in liquid samples by means of vapor phase-Fourier transform infrared spectrometry. *Vib. Spectrosc.*, v.15, pp. 219–228, 1997.
- Gusken, E., Estombelo-Montesco, R., Raizer, K., Takeishi, R. T., de Souza, H. G. E., Meirelles, B. M., Rodrigues, M. T. M., Rossel, C. E. V., Suzuki, C. K. Quality and productivity improvements of bioethanol production by using an on-line optical fiber sensor system. In: V Workshop Internacional Brasil-Japão em Biocombustível, Meio Ambiente e Novos Produtos da Biomassa. Campinas, 2007.
- Gusken, E., Salgado, R. M., Rossel, C. E. V., Ohishi, T., Suzuki, C. K. Hybrid optical fiber sensor and artificial neural networks system for bioethanol quality control and productivity enhancement. In: 19th International Conference on Optical Fibre Sensors. Perth, 2008.
- International Telecommunication Union. G652, Referências bibliográficas. Geneva, 2003, 22p.
- Jeon, K-S., Kim, H-J., Kang, D-S., Pan, J-K. Optical fiber chromatic dispersion measurement using bidirectional modulation of an optical intensity modulator. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, v.14, n.8, pp. 1145–1147, 2002.
- Kamikawachi, R. C., Possetti, G. R. C., Muller, M., Fabris, J. L. Influence of the surrounding refractive index on the thermal and strain sensitivities of a cascaded long period grating. *Meas. Sci. Technol.*, v.18, pp. 3111–3116, 2007.
- Kersey, A. D., Dandridge, A. Applications of fiber-optics sensors. *IEEE Trans. Compon. Hyb. Manuf. Technol.*, v.13, n.1, pp. 137–143, 1990.
- Khijwania, S. K., Tiwari, V. S., Yueh, F-Y., Singh, J. P. A fiber optic Raman sensor for hydrocarbon detection. *Sens. Actuators B*, v.125, pp. 563–568, 2007.

- Kim, C-B., Su, C. B. Measurement of the refractive index of liquids at 1.3 and 1.5 micron using a fibre optic Fresnel ratio meter. *Meas. Sci. Technol.*, v.15, pp. 1683–1686, 2004.
- King, D., Lyons, W. B., Flanagan, C., Lewis, E. An optical-fiber sensor for use in water systems utilizing digital signal processing techniques and artificial neural network pattern recognition. *IEEE Sens. J.*, v.4, n.1, pp. 21–27, 2004.
- Krishna, V., Fan, C. H., Longtin, J. P. Real-time precision concentration measurements for flowing liquid solutions. *Rev. Sci. Instrum.*, v.71, n.10, pp. 3864–3868, 2000.
- Lee, B. Review of present status of optical fiber sensors. *Opt. Fiber. Technol.*, v.9, pp. 57–79, 2003.
- Li, W. B., Segrè, P. N., Gammon, R. W., Sengers, J. V., Lamvik, M. Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture. *J. Chem. Phys.*, v.101, n.6, pp. 5058–5069, 1994.
- Lyons, W. B., Ewald, H., Flanagan, C., Lewis, E. An optical fibre sensor in situ measurement of external species in fluids based on artificial neural network pattern recognition. *Physion. Meas.*, v.22, pp. 635-646, 2001.
- Mainier, R. J. *Uma disciplina de química voltada ao meio-ambiente baseada em modelos laboratoriais*. Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2004, 129p. Dissertação (Mestrado).
- Mendez, A., Graver, T. Overview of fiber optic sensors for NDA applications, 2007, IV Non-destructive testing Panamerican conference, Buenos Aires, 2007.
- Meritte, P., Tatam, R. P., Jackson, D. A. Interferometric chromatic dispersion measurements on short lengths of monomode optical fiber. *J. of Lightwave Technol.*, v.7, n.4, pp. 703–716, 1989.

Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha, Suzuki, H., Ogawa, K. *Liquid content detecting device for alcohol regular gasoline and premium gasoline fuel mixture*. US 5,157,453 Oct. 20, 1992.

Morad, A. M., Hikal, A. H., Buchanin, R. Gas-liquid chromatographic determination of ethanol in “alcohol-free” beverages and fruit juices. *Chromatogr.*, v.13, n.3, pp. 161–166, 1980.

Optical Sensors Incorporated, Seifert, K. R., Lynch, L., Johnson, D. K., Kalla, J., Fowler, W. *Fiber optic sensor*, US 5,900,215, May. 4, 1999.

Orbisphere Laboratories Neuchatel, Schmidt., S., Thévenaz, L. *Spectroscopic method*. US 5,679,955 Oct. 21, 1997.

Paterno, A. S., Figueredo, T. S., Milczewski, M. S., Kuller, F., Kalinowski, H. J. Sistema com sensor a FBG refratométrico: aplicações na detecção de gasolina adulterada e desenvolvimento de sensor de hidrogênio. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

de Paula, C. C., Ramos, A. G., da Silva, A. C., Bothelho, E. C., Rezende, M. C. Fabrication of glassy carbon spools for utilization in fiber optic gyroscopes. *Carbon.*, v.40, pp. 787–803, 2002.

Plessey Handel und Investments A. G., Stewart, W. J. *Fibre optic pressure sensor*. US 4,078,432 Mar. 14, 1978.

Posset, G. R. C., Falate, R., Côcco, L. C., Yamamoto, C. I., Muller, M., Fabris, J. L. Application of na optical fiber sensor in the analysis of Brazillian gasoline conformity. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, *Annals of Optics*, São Lourenço, 2007.

- Prasad P. R., Rao K. S. R., Bhuvanewari K., Praveena N., Srikanth Y. V. V. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2008, Determination of Ethanol in Blend Petrol by Gas Chromatography and Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
- Rao, Y. J., Jiang, J., Zhou, C. X. Spatial-frequency multiplexed fiber-optic Fizeau strain sensor system with optical amplification, *Sens. Actuators A*, v.120, pp. 354-359, 2005
- Saito, M., Kikuchi, K. Infrared optical fiber sensors. *Opt. Rev.*, v.4, n.5, pp. 527–538, 1997.
- Santos, K. M., Andrade, J. M., Severiano, M. L., Medeiros, M. A. O., Fernandes, N. S., Fernandes, V. J. Uso da refratometria na avaliação de não conformidades da gasolina tipo C. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 2003.
- Scott Jr., T. A. Refractive index of ethanol-water mixtures and density and refractive index of ethanol-water-ethyl ether mixtures. *J. Phys. Chem.*, v.50, n.5, pp. 406–412, 1946.
- Soares, M. *Aplicação de biofiltração no tratamento de vapores de gasolina*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2006, 209p. Tese (Doutorado).
- Suzuki, C. K., Gusken, E., Mercado, A. C., Fujiwara, E., Ono, E. Optical sensing system for liquid fuels. Protocolo OMPI, PTC/BR2008/000231, 2008.
- Tanenbaum, A. S. *Computer Networks*. Amsterdam: Pearson, 2002.
- Tao, X., Tang, L., Du, W-C., Choy, C-L. Internal strain measurement by fiber Bragg grating sensors in textile composites. *Compos. Sci. Technol.*, v.60, pp. 657–669, 2000.
- Valente, L. C. G., Da Silva, L. C. N., Ribeiro, A. S., Triques, A., Regazzi, R. D., Braga, A. M. B. Técnicas de leitura para sensores a fibra óptica baseados em redes de Bragg. In: 6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. Salvador, 2002.

Walton, J. Informação confidencial, 2008

Yaltkaya, S., Aydin, R. Experimental investigation of temperature effect on the refractive index of dye laser liquids. *Turk. J. Phys.*, v.26, pp. 41–47, 2002.

Yano T., Aimi T., Nakano Y., Tamai M. Prediction of the concentrations of ethanol and acetic acid in the culture broth of a rice vinegar fermentation using near-infrared spectroscopy. *J. Ferm. Bioeng.*, v. 84, n. 5, pp. 461-465, 1997.

Yokota, M., Yoshino, T. An optical-fibre water-concentration sensor using Tm^{3+} :YAG fluorescent light. *Meas. Sci. Technol.*, v. 11, pp. 153-156, 2000.

Yu, F. T. S., Yin, S. *The Fiber Optic Sensors*. New York: Marcel Dekker Inc., 2002, 494 p.

Zhang F., Wit J. W. Y. Temperature and strain sensitivity measurements of high-birefringent polarization-maintaining fibers. *Appl. Opt.*, v.32, n.13, pp.2213-2218, 1993.