

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E
INFORMÁTICA INDUSTRIAL

GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI

**SENSORES EM FIBRA ÓTICA PARA AVALIAÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

TESE

CURITIBA

2013

GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI

**SENSORES EM FIBRA ÓTICA PARA AVALIAÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de "Doutor em Ciências" - Área de Concentração: Fotônica em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marcia Muller

**CURITIBA
2013**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

P856 Possetti, Gustavo Rafael Collere
Sensores em fibra ótica para avaliação de combustíveis líquidos / Gustavo Rafael Collere
Possetti. — 2013.
183 p. : il. ; 30 cm

Orientador: José Luís Fabris.
Coorientadora: Marcia Muller.
Tese (Doutorado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Curitiba, 2013.
Bibliografia: p. 139-157.

1. Detectores. 2. Fibras óticas. 3. LPG (Redes de período longo). 4. Combustíveis líquidos – Avaliação. 5. Metrologia. 6. Engenharia elétrica – Teses. I. Fabris, José Luís, orient. II. Muller, Marcia, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

CDD (22. ed.) 621.3

Tese de Doutorado Nº. 86

“Sensores em Fibra Ótica Para Avaliação de Combustíveis Líquidos”

por

Gustavo Rafael Collere Possetti

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, às 14h30min do dia 15 de março de 2013, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em CIÊNCIAS - Área de Concentração: Fotônica em Engenharia. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora composta pelos doutores:

Prof. José Luís Fabris, Dr.
(Presidente - UTFPR)

Prof. Carlos Itsuo Yamamoto, Dr.
(UFPR)

Prof. Valeriy Victorovich Denyak, Dr.
(IPPPP)

Prof. Júlio César Rodrigues Azevedo, Dr.
(UTFPR)

Prof. Marlos de Oliveira Ribas, Dr.
(UTFPR)

Visto da Coordenação:

Prof. Ricardo Lüders, Dr.
(Coordenador do CPGEI)

À minha esposa, Daniela Fernanda;

à minha mãe, Vera Lúcia (em memória);

ao meu pai, Alberto;

à minha irmã, Júlia Carolina;

ao meu país, Brasil;

e, à comunidade científica.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio e carinho.

Aos professores José Luís Fabris e Marcia Muller pela orientação, incentivo, disponibilidade e dedicação para com o desenvolvimento dos estudos aqui reportados; e, principalmente, por oportunizarem e acreditarem na execução desta Tese de Doutorado.

Aos professores Carlos Itsuo Yamamoto, Júlio César Rodrigues de Azevedo, Marlos de Oliveira Ribas e Valeriy Victorovich Denyak pelas contribuições técnicas e científicas mencionadas durante a avaliação deste documento.

Aos professores Ricardo Canute Kamikawachi, Ivo de Lourenço Júnior, Rita Zanlorenzi Visneck Costa, Francelli Klemba Coradin e Rosane Falate; e, aos pesquisadores, Galileu Godoy Terada, Marianne Sumie Kawano, Tárík Kaiel Machado Cardoso, Bárbara Rutina Heidemann, Emmanuelle Camilotti, Marlon Demichei e Leonardo Santos, todos integrantes ou ex-integrantes da equipe do Laboratório de Laser da UTFPR, pelo auxílio na execução de ensaios e por promoverem produtivas discussões científicas.

À professora Lúcia Valéria de Arruda Ramos pelo auxílio durante a etapa de modelagem e implementação das redes neurais artificiais.

À secretária Terezinha Strapasson pelos encaminhamentos administrativos e pelas informações sobre procedimentos institucionais.

À UTFPR e ao CPGEI pelas instalações e equipamentos cedidos para realização dos estudos relatados neste trabalho.

Ao Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos da UFPR, aqui representado pelo já citado professor Carlos Itsuo Yamamoto e pela pesquisadora Lílian Cristina Côcco, pelo fornecimento das amostras de biodiesel, realização de avaliações laboratoriais e pelo suporte técnico disponibilizado para solução de problemas relacionados com combustíveis líquidos.

À Petrobras, sobretudo aos colaboradores da Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR), pelo fornecimento de amostras de gasolina, etanol e óleo diesel.

Aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES, Fundação Araucária, ANP e FINEP, que apoiaram financeiramente o desenvolvimento de algumas atividades que resultaram nesta Tese de Doutorado.

RESUMO

POSSETTI, G. R. C. **Sensores em fibra ótica para avaliação de combustíveis líquidos.** 2013. 183 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a aplicabilidade de sensores em fibra ótica baseados em redes de período longo como ferramentas para avaliar combustíveis líquidos. O estudo pautou-se em investigação experimental e no levantamento das principais características metrológicas dos sensores, incluindo a estimativa de incertezas segundo diretrizes recomendadas por organizações internacionais de padronização. Nesse sentido, investigou-se o desempenho dos sensores na determinação do teor de etanol presente em misturas etanol-gasolina. Os resultados obtidos mostraram que concentrações de etanol foram mensuradas nessas misturas com resolução de até 0,14% v/v. Adicionalmente, avaliaram-se os comportamentos dos sensores na identificação do teor de etanol em misturas etanol-água e propuseram-se dois métodos para que tais determinações fossem unívocas para toda a faixa de concentração de etanol. Nessa aplicação foi possível medir concentrações de etanol com resolução de até 0,17% v/v. Os sensores foram ainda empregados nas avaliações de biodiesel, de óleo de origem e de óleo diesel presentes em misturas binárias e homogêneas. Para tanto, três métodos foram desenvolvidos com o intuito de superar as limitações impostas pelos elevados índices de refração dessas substâncias, possibilitando quantificações sem demandar segregação de componentes ou fibras óticas especiais. Dessa maneira, viabilizou-se a identificação de teores de biodiesel em misturas biodiesel-óleo diesel com resolução de até 0,05% v/v. Por fim, implementou-se um método de interrogação de redes de período longo a partir da leitura de sinais de reflexão disponibilizados por uma rede de Bragg, o qual foi utilizado para avaliar misturas contendo óleo de origem e biodiesel. Nesse caso, as determinações dos teores de óleo foram realizadas com resolução de 0,10% v/v.

Palavras-chave: Sensor em fibra ótica. Rede de período longo. Combustível líquido. Metrologia.

ABSTRACT

POSSETTI, G. R. C. *Optical fiber sensors for liquid fuel assessment*. 2013. 183 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

This work shows a study about the applicability of optical fiber sensors based on long period gratings as tools for assessment of liquid fuels. The study was based on both experimental research and evaluation of the main metrological characteristics of the sensors, including the estimative of uncertainties according to guidelines recommended by international organizations for standardization. In a sense, it was evaluated the performance of sensors for determining the ethanol concentration in ethanol-gasoline blends. The results obtained showed that ethanol concentrations were measured in these mixtures with resolution up to 0.14% v/v. The use of the sensors to measure ethanol in ethanol-water blends was also investigated and two methods were proposed to establish the ethanol content without ambiguity for the whole ethanol concentration range. In this application it was possible to measure ethanol concentrations with resolution up to 0.17% v/v. Optical fiber sensors were also employed for evaluating biodiesel, vegetable oil and petrodiesel concentrations in binary and homogeneous mixtures. Three methods were developed in order to overcome the drawbacks imposed by the high refractive indices of these substances, allowing quantifications without requiring segregation of components or specialty optical fibers. Biodiesel concentrations could be identified in biodiesel-petrodiesel blends with resolution up to 0.05% v/v. Finally, an alternative method to interrogate long period gratings that employs the reflection provided by a fiber Bragg grating was implemented to evaluate mixtures of vegetable oil and biodiesel. In this case, oil concentrations were determined with resolution of 0.10% v/v.

Keywords: *Optical fiber sensor. Long-period grating. Liquid fuel. Metrology.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação esquemática de um segmento de fibra ótica.....	51
Figura 2	- Diagrama esquemático da propagação de um sinal eletromagnético com banda larga em uma fibra ótica sem perturbações.....	52
Figura 3	- Representação esquemática da técnica para fabricação de redes em fibra baseada em: (a) microcurvaturas, (b) fotoindução, (c) irradiação infravermelha, (d) esticamento, (e) arco elétrico, (f) indução de pressão, (g) ataque químico, (h) colagem de substrato, (i) enrolamento de um fio, (j) torção com aquecimento (adaptado de IVANOV et al., 2006).....	53
Figura 4	- Diagrama esquemático da propagação de um sinal eletromagnético com banda larga em uma fibra ótica com a inscrição de uma LPG.....	53
Figura 5	- Espectro de transmissão de uma LPG, em escala logarítmica. Destacam-se as principais características espectrais do dispositivo, cujo monitoramento potencializa seu uso para fins de sensoriamento.....	55
Figura 6	- Diagramas esquemáticos das condições de guiamento eletromagnético em uma LPG quando: (a) $n_2 > n_{ext}$; (b) $n_2 \cong n_{ext}$; e, (c) $n_2 < n_{ext}$	59
Figura 7	- Diagrama esquemático da propagação de um sinal com banda larga em um segmento de fibra ótica com a inscrição de um interferômetro de Mach–Zhender (CLPG).....	60
Figura 8	- Exemplo de espectro de transmissão de um interferômetro em fibra baseado em LPGs, o qual foi obtido mediante simulação numérica (adaptado de BRAKEL, 2004).....	62
Figura 9	- Diagrama esquemático da propagação de um sinal com banda larga em uma fibra ótica com a inscrição de um interferômetro de Michelson (SILPG).....	63
Figura 10	- Diagrama esquemático geral do processo de medição com SFOs.....	66
Figura 11	- Diagrama de causa e efeito para medições realizadas com SFOs. Ele representa as principais fontes de incerteza (causas) que podem influenciar o resultado da medição dos sensores (efeito).....	67
Figura 12	- Foto do sistema de caracterizações das LPGs empregadas para avaliar combustíveis líquidos.....	70
Figura 13	- Foto do sistema de caracterizações da SILPG1, a qual foi utilizada para avaliação de misturas BX por meio do método da imersão parcial.....	72
Figura 14	- Diagrama esquemático do SFO otimizado capaz de avaliar misturas OX. As respostas do sensor são oriundas de modificações na intensidade do espectro de reflexão de uma FBG.....	79
Figura 15	- Diagrama representativo dos procedimentos adotados para quantificar as incertezas nas medições dos SFOs, a partir das diretrizes reportadas no GUM e assumindo independência estatística entre as incertezas padrão.....	87
Figura 16	- Espectros de transmissão normalizados da LPG1 quando em contato com misturas etanol-gasolina com diferentes teores de etanol, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$	89
Figura 17	- Índices de refração das misturas etanol-gasolina, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ ($M = 3$; $N = 3$). A linha pontilhada representa a função linear ajustada aos dados obtidos experimentalmente ($r < -0,999$).....	90

Figura 18 - Curvas de resposta e de calibração da LPG1, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com relação ao teor de etanol presente nas misturas etanol-gasolina ($M = 12; N = 4$). A linha pontilhada representa o ajuste empírico aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,999$).....	91
Figura 19 - Curvas de sensibilidade e de resolução da LPG1, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com relação ao teor de etanol presente nas misturas etanol-gasolina.	91
Figura 20 - Espectros de transmissão normalizados da LPG2 quando em contato com misturas etanol-água em diferentes concentrações, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.....	93
Figura 21 - Índices de refração das misturas etanol-água, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 3; N = 3$). A linha pontilhada representa a função polinomial de 3ª ordem ajustada aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,999$).....	94
Figura 22 - Curvas de resposta e de calibração da LPG2, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com relação ao teor de etanol presente nas misturas etanol-água ($M = 7; N = 4$). As linhas pontilhadas representam os ajustes polinomiais de 2ª ordem aos dados obtidos experimentalmente para a faixa entre 0,0 e 89,6% v/v ($r^2 > 0,999$). Para a faixa entre 89,6 e 100,0% v/v, ajustaram-se funções lineares ($ r > 0,999$).	95
Figura 23 - Respostas da LPG2 quando água pura foi adicionada à mistura etanol-água contendo inicialmente 60,0% v/v de etanol, resultando em duas consecutivas diminuições de 1,0% v/v na concentração inicial de etanol ($M = 7; N = 4$). A linha pontilhada é a curva de calibração ajustada à faixa de concentração I ($E\% < 89,6\%$ v/v).	98
Figura 24 - Respostas da LPG2 quando água pura foi adicionada à mistura etanol-água contendo inicialmente 99,6% v/v de etanol, resultando em duas consecutivas diminuições de 1,0% v/v na concentração inicial de etanol ($M = 7; N = 4$). A linha pontilhada é a curva de calibração ajustada à faixa de concentração II ($E\% \geq 89,6\%$ v/v).	99
Figura 25 - Variações da velocidade do som em misturas etanol-água com diferentes concentrações de etanol em relação à velocidade do som na água pura, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 200; N = 4$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r = 0,982$, para $E\% \leq 30,0\%$ v/v, e $r = -0,998$, para $E\% > 30,0\%$ v/v), os quais constituem as curvas de calibração do sistema de medição ultrassônico.....	101
Figura 26 - Mapeamento tridimensional entre as respostas em comprimento de onda da LPG3 ($M = 25; N = 4$), as variações da velocidade do som em relação àquela medida na água pura ($M = 200; N = 4$) e o teor de etanol presente em misturas etanol-água, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação do gráfico.....	103
Figura 27 - Diagrama esquemático de operação do sistema heterogêneo de determinação inteligente do teor de etanol presente em misturas etanol-água.....	104
Figura 28 - Correlações entre os teores de etanol presentes nas misturas etanol-água (alvo) e as respostas fornecidas pela RNA quando alimentada com os dados de treinamento (a), de teste (b) e de validação (c). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos pontos presentes em cada gráfico ($r > 0,999$).....	104

Figura 29 - Índices de refração das misturas <i>OX</i> , medidos a 589,3 nm e a $(26,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 4; N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,999$).....	106
Figura 30 - Variações dos índices de refração do óleo de origem (<i>O100</i>) e do biodiesel ($OO = B100$), medidos a 589,3 nm, em função da temperatura ($M = 4; N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,999$). Os coeficientes angulares representam os coeficientes termo-óticos das substâncias.	107
Figura 31 - Espectros de transmissão normalizados da LPG4 imersa no óleo de origem (a) e no biodiesel (b) em temperaturas variando entre 33,0 e 116,0 °C.....	108
Figura 32 - Espectros de transmissão normalizados da LPG4 quando em contato com misturas <i>OX</i> contendo diferentes teores de óleo de origem a 90,0 °C (a) e a 120,0 °C (b).	110
Figura 33 - Curvas de resposta da LPG4, interrogada em comprimento de onda (a e b) e em intensidade (c e d), quando em contato com misturas <i>OX</i> contendo diferentes teores de óleo de origem a 90,0, 100,0, 110,0 e 120,0 °C ($M = 4; N = 3$). As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação dos gráficos.	111
Figura 34 - Curvas de resposta e de calibração da LPG4, interrogada em comprimento de onda (a) e em intensidade (b), quando em contato com misturas <i>OX</i> contendo diferentes teores de óleo de origem a 90,0 °C ($M = 4; N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes empíricos aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,996$).....	112
Figura 35 - Curvas de sensibilidade e de resolução da LPG4 em relação ao teor de óleo em misturas <i>OX</i> a 90,0 °C, quando interrogada em comprimento de onda (a) e em intensidade (b).	113
Figura 36 - Curvas de resposta da LPG4, interrogada em comprimento de onda e operando em condições de guiamento convencional, quando em contato com misturas <i>OX</i> em diferentes temperaturas ($M = 4; N = 3$). As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação do gráfico. Em destaque a faixa de comprimento de onda que viabilizou a detecção unívoca do teor de óleo para toda a faixa de concentração.	115
Figura 37 - Espectros de reflexão da FBG quando a LPG4 foi colocada em contato com óleo de origem (a) e biodiesel (b) em diferentes temperaturas.	116
Figura 38 - Refletividades da FBG, a $(1540,24 \pm 0,01)$ nm, quando a LPG4 foi colocada em contato misturas <i>OX</i> em diferentes temperaturas ($M = 4; N = 3$). As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação do gráfico.....	117
Figura 39 - Curvas de resposta e de calibração do SFO otimizado capaz de determinar o teor de óleo de origem presente em misturas <i>OX</i> , a partir da resposta em intensidade de uma FBG associada em série com a LPG4 ($M = 4; N = 3$). A linha pontilhada representa o ajuste de uma função empírica aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,999$).....	118
Figura 40 - Curvas de sensibilidade e de resolução do SFO otimizado capaz de determinar o teor de óleo de origem presente em misturas <i>OX</i> , a partir da resposta em intensidade de uma FBG associada em série com a LPG4.	119

- Figura 41 - Índices de refração das misturas *BX*, sem diluição e diluídas em ciclohexano na proporção 1:1 e 1:2, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 3$; $N = 5$). As linhas pontilhadas representam ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r < -0,992$). 120
- Figura 42 - Espectros de transmissão normalizados da LPG5 em contato com o ar e imersa no biodiesel e no óleo diesel, substâncias com índices de refração próximos ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. 121
- Figura 43 - Espectros de transmissão normalizados da LPG5 imersa em misturas *BX* diluídas com ciclohexano nas proporções 1:1 (a) e 1:2 (b), a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. As curvas em preto são os espectros do dispositivo em contato somente com o ciclohexano, o qual foi adotado como substância de referência. 122
- Figura 44 - Curvas de resposta e de calibração da LPG5, interrogada em comprimento de onda, quando imersa em misturas *BX* diluídas com ciclohexano nas proporções 1:1 (a) e 1:2 (b), a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 15$; $N = 5$). As linhas pontilhadas representam as funções polinomiais de 2ª ordem ajustadas aos pontos experimentais ($r^2 > 0,998$). 123
- Figura 45 - Curvas de sensibilidade e de resolução da LPG5 em relação ao teor de biodiesel presente em misturas *BX* quando o SFO foi operado segundo o método da diluição padrão nas proporções de 1:1 (a) e 1:2 (b), a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. 124
- Figura 46 - Espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando em contato com o ar e quando imersa total e parcialmente no biodiesel e no óleo diesel, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. 127
- Figura 47 - Espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando as seguintes porções de sua meia cavidade foram imersas no biodiesel e no óleo diesel, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C: (a) 1,5 mm; (b) 3,5 mm; (c) 7,0 mm. 128
- Figura 48 - Espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm da cavidade) foram imersos sistematicamente em misturas *BX*, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. O teor de biodiesel presente nas misturas *BX* foi quantificado em termos da variação da refletividade em 1553 nm. 128
- Figura 49 - Curvas de resposta e de calibração da SILPG1, interrogada em intensidade em 1553 nm, quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm da cavidade) foram imersos em misturas *BX*, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 5$; $N = 3$). A linha pontilhada representa a função polinomial de 3ª ordem ajustada aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 = 0,998$). 129
- Figura 50 - Curvas de sensibilidade e de resolução da SILPG1 em relação ao teor de biodiesel presente em misturas *BX* quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm da cavidade) foram imersos em misturas *BX*, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. 130
- Figura 51 - Espectro de transmissão normalizado da CLPG imersa em água, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. Os números presentes no interior do gráfico identificam as franjas de interferência que foram utilizadas para avaliar as respostas do SFO à salinidade. 160
- Figura 52 - Índices de refração das soluções salinas contendo diferentes concentrações de NaCl, KCl e NaCOOH, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 3$; $N = 3$). As linhas pontilhadas representam os ajustes de funções lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,996$). Em destaque, os índices de refração para a faixa de baixa salinidade (0,0 até 30,0 g.L⁻¹). 161

Figura 53 - Curvas de resposta e de calibração da CLPG quando imersa em meio aquoso contendo diferentes concentrações de NaCl, KCl e NaCOOH, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ ($M = 5; N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r < -0,990$). Em destaque, as respostas da CLPG para a faixa de baixa salinidade (0,0 até 30,0 g.L ⁻¹).	162
Figura 54 - Curvas de resposta e de calibração do sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG ($M = 5; N = 6$). As barras de erros são menores que o tamanho dos símbolos. A linha pontilhada representa o ajuste de uma função linear aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,999$).	167
Figura 55 - Contribuição percentual (u_i^2 / u_c^2) na composição da incerteza padrão combinada (u_c) de cada incerteza padrão (u_i) para o sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG.....	171
Figura 56 - Curvas de resposta e de calibração do sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG ($M = 10; N = 4$). As barras de erros são menores que o tamanho dos símbolos. A linha pontilhada representa o ajuste de uma função não-linear analítica aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 = 0,998$).....	172
Figura 57 - Curvas de sensibilidade e de resolução do sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG.....	174
Figura 58 - Contribuição percentual (u_i^2 / u_c^2) na composição da incerteza padrão combinada (u_c) de cada incerteza padrão (u_i) para o sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG.....	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros característicos dos SFOs utilizados para avaliar combustíveis líquidos.	70
Tabela 2 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG1 para determinar o teor de etanol presente em misturas etanol-gasolina. ...	92
Tabela 3 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG2 para determinar o teor de etanol presente em misturas etanol-água, mediante interrogação em comprimento de onda.....	97
Tabela 4 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG2 para determinar o teor de etanol presente em misturas etanol-água, mediante interrogação em intensidade.	97
Tabela 5 - Principais características metrológicas do sistema de medição ultrassônico (UMS) aplicado na determinação do teor de etanol em misturas etanol-água. ...	102
Tabela 6 - Desempenho da RNA durante as etapas de treinamento, teste e validação.	105
Tabela 7 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG4 para determinar o teor de óleo de origem presente em misturas <i>OX</i> , mediante interrogação em comprimento de onda ($\Delta\lambda_{2,LPG4}$), a 90,0 °C.	114
Tabela 8 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG4 para determinar o teor de óleo de origem presente em misturas <i>OX</i> , mediante interrogação em intensidade ($\Delta A_{1,LPG4}$), a 90,0 °C.....	114
Tabela 9 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO otimizado capaz de determinar o teor de óleo de origem presente em misturas <i>OX</i> , a partir da resposta em intensidade de uma FBG associada em série com a LPG4.	119
Tabela 10 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG5 para determinar o teor de biodiesel presente em misturas <i>BX</i> , mediante utilização do método da diluição padrão na proporção de 1:1, a (20,0 ± 0,5) °C.	125
Tabela 11 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG5 para determinar o teor de biodiesel presente em misturas <i>BX</i> , mediante utilização do método da diluição padrão na proporção de 1:2, a (20,0 ± 0,5) °C.	126
Tabela 12 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a SILPG1 para determinar o teor de biodiesel presente em misturas <i>BX</i> , mediante utilização do método da imersão parcial de 2,5 mm de sua meia cavidade, a (20,0 ± 0,5) °C.	130
Tabela 13 - Sensibilidade à detecção de NaCl, KCl e NaCOOH das 10 franjas de interferência presentes no espectro de transmissão da CLPG.	162
Tabela 14 - Resoluções à detecção de NaCl, KCl e NaCOOH e de seus constituintes iônicos para as 10 franjas de interferência da CLPG.	163
Tabela 15 - Principais características metrológicas do sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG.	169
Tabela 16 - Principais características metrológicas do sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG, a (20,0 ± 0,5) °C.	175

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BIPM	<i>Bureau International de Poids e Measures</i>
BX	Mistura biodiesel-óleo diesel que contém X% v/v de biodiesel
CLPG	<i>Cascade Long Period Grating</i> - Rede de Período Longo em Cascata
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> - Rede de Bragg
GUM	<i>Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement</i>
LED	<i>Ligh Emitting Diode</i> - Diodo Emissor de Luz
LPG	<i>Long Period Grating</i> - Rede de Período Longo
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer</i> - Analisador de Espectros Óticos
OX	Mistura óleo de origem-biodiesel que contém X% v/v de óleo de origem
PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis
RNA	Rede Neural Artificial
SFO	Sensor em Fibra Ótica
SILPG	<i>Self-interfering Long Period Grating</i> - Rede de Período Longo autointerferente
UIR ¹	Unidade de Índice de Refração
UMS	<i>Ultrasom Measurement System</i> - Sistema de Medição Ultrassônico
UV	Ultravioleta
VIM	<i>International vocabulary of metrology</i>

¹Segundo o Sistema Internacional de Unidades, o índice de refração é adimensional, ou seja, possui dimensão 1 (INMETRO, 2003). Entretanto, a fim de facilitar a interpretação de figuras, bem como de dados oriundos de operações matemáticas envolvendo a grandeza índice de refração, adotou-se na confecção deste documento, em caráter excepcional, a utilização da referida sigla.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	31
1.1.1 O Controle da Qualidade dos Combustíveis Líquidos	31
1.1.2 Contextualização Sobre os Principais Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis	33
1.2 ESTADO DA ARTE SOBRE SENSORES EM FIBRA ÓTICA (SFOS).....	40
1.2.1 O Surgimento das Redes de Período Longo e dos Interferômetros em Fibra	40
1.2.2 Transdutores Refratométricos Baseados em LPGs e suas Aplicações	42
1.2.3 Metrologia Aplicada aos SFOs.....	46
1.3 OBJETIVOS	48
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	49
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	51
2.1 REDES DE PERÍODO LONGO EM FIBRA (LPGS).....	51
2.2 INTERFERÔMETROS BASEADOS EM LPGS	59
2.3 FUNDAMENTOS DE METROLOGIA APLICADOS AOS SFOS	65
3 METODOLOGIA.....	69
3.1 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DOS TRANSDUTORES EM FIBRA ÓTICA.....	69
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ADOTADOS	73
3.2.1 Determinação do Teor de Etanol em Misturas Etanol-Gasolina	73
3.2.2 Determinação do Teor de Etanol em Misturas Etanol-Água.....	74
3.2.3 Determinação do Teor de Óleo de Origem Presente em Misturas Óleo-Biodiesel (Misturas <i>OX</i>)	77
3.2.4 Determinação do Teor de Biodiesel Presente em Misturas Biodiesel-Óleo Diesel (Misturas <i>BX</i>).....	79
3.3 ANÁLISE METROLÓGICA DOS SFOS	81
3.3.1 Definições e Procedimentos para Obtenção das Principais Características Metrológicas dos SFOs.....	81
3.3.2 Procedimentos para Quantificar as Incertezas Inerentes às Medições dos SFOs.....	84
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	89
4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL EM MISTURAS ETANOL-GASOLINA	89
4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL EM MISTURAS ETANOL-ÁGUA	92
4.2.1 Identificação do Teor de Etanol por Meio do Método da Adição Controlada de Água.....	98
4.2.2 Correlação Entre a Resposta em Comprimento de Onda da LPG e a Velocidade do Som.....	100
4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO DE ORIGEM PRESENTE EM MISTURAS ÓLEO-BIODIESEL (<i>OX</i>)	105
4.3.1 Considerações Iniciais Sobre os Índices de Refração das Misturas <i>OX</i>	105

4.3.2 Avaliação de Misturas <i>OX</i> Mediante Uso de Uma LPG Operando Segundo o Método Assistido por Temperatura	107
4.3.3 Avaliação de Misturas <i>OX</i> Mediante Uso de Um Sensor Ótico Otimizado Composto por Uma LPG e por Uma FBG.....	115
4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR BIODIESEL PRESENTE EM MISTURAS BIODIESEL-ÓLEO DIESEL (<i>BX</i>)	120
4.4.1 Considerações Iniciais Sobre os Índices de Refração das Misturas <i>BX</i>	120
4.4.2 Avaliação de Misturas <i>BX</i> Mediante Uso de Uma LPG Operando Segundo o Método da Diluição Padrão	121
4.4.3 Avaliação de Misturas <i>BX</i> Mediante Uso de Uma SILPG Operando Segundo o Método da Imersão Parcial	126
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
5.1 CONCLUSÕES	131
5.2 TRABALHOS FUTUROS	135
REFERÊNCIAS	139
APÊNDICE A - Medições de Salinidade	159
APÊNDICE B - Avaliação Metrológica Padrão de SFOs.....	165
APÊNDICE C - Submissões e/ou Publicações	179

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Em um mercado globalizado e sensibilizado pelas crescentes preocupações com o meio ambiente, a quantidade e a diversificação de insumos energéticos, assim como o nível de comprometimento de reservas naturais, têm sido determinantes para o desenvolvimento econômico, social e ambiental de inúmeras nações. Nesse sentido, os avanços no setor de combustíveis, oriundos do refino de recursos naturais não-renováveis ou da transformação daqueles renováveis, têm influenciado diretamente a competitividade econômica entre países e a qualidade de vida de seus cidadãos. Por isso, é importante a execução de estudos técnicos e científicos voltados à aplicação de novas tecnologias a esse estratégico segmento.

1.1.1 O Controle da Qualidade dos Combustíveis Líquidos

O controle da qualidade de produtos líquidos advindos do petróleo ou do xisto, também chamados de combustíveis fósseis, tais como a gasolina e o óleo diesel, bem como daqueles obtidos a partir da biomassa, como o etanol e o biodiesel, os quais são denominados de biocombustíveis, é fundamental para o setor de combustíveis, sobretudo devido a seus impactos financeiros e ambientais. Problemas com a qualidade de combustíveis podem acarretar prejuízos ao consumidor, que sofre com eventuais gastos de manutenção com equipamentos e maquinários; ao Estado, que pode ser lesado pela evasão fiscal oriunda de atividades ilícitas; ao meio ambiente, que passa a receber poluentes indesejáveis; e, ao nicho de mercado, que se torna vulnerável frente a condições desleais de concorrência (KOJIMA e BACON, 2001; KALLIGEROS et al., 2003; DIAS, 2006).

No Brasil, com o intuito de minimizar tais danos, orientar atos de fiscalização e subsidiar ações dos Ministérios Públicos, das Secretarias de Defesa dos Consumidores e das Secretarias da Fazenda, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) instituiu, em 1998, o Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis (PMQC). Por meio do PMQC, mais de 21 mil amostras de gasolina, de etanol e de óleo diesel são coletadas por mês em postos revendedores, os quais são escolhidos aleatoriamente de acordo com sorteios (ANP, 2012). Essas amostras são avaliadas no Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP e nos 22 laboratórios de instituições de pesquisa e

universidades contratadas pela ANP. A implementação do PMQC reduziu o número de não-conformidades na comercialização de combustíveis líquidos (ANP, 2012a). Entretanto, para maximizar a eficiência e a abrangência do PMQC, sem aumentar significativamente seus custos operacionais, faz-se necessário o desenvolvimento de novos métodos de análise de combustíveis, sendo imprescindível, por conseguinte, aporte tecnológico advindo da área de sensores.

Atualmente, a monitoração da qualidade dos combustíveis líquidos em território nacional consiste de uma rigorosa técnica de amostragem, seguida de um conjunto de avaliações laboratoriais que fornecem as propriedades físicas e químicas dos produtos coletados. Os resultados dos ensaios laboratoriais são confrontados com limites previamente estabelecidos e contemplados em documentos expedidos pela ANP (Portaria 309/2001, para a gasolina; Resolução 42/2009, para o óleo diesel; Resolução 07/2011 – para o etanol; e, Resolução 7/2008, para o biodiesel). Se tais limites forem respeitados, a amostra está em conformidade com a legislação e, portanto, é denominada conforme. Caso contrário, a amostra é designada não-conforme. Esses procedimentos, no entanto, geralmente são dispendiosos, morosos e demandam mão-de-obra especializada para sua adequada execução, justificando o desenvolvimento de ferramentas complementares ou alternativas.

Os combustíveis líquidos podem ter sua composição alterada involuntária ou intencionalmente em escala comercial, durante as etapas de transporte ou de distribuição. No entanto, eventuais falhas no processo de produção, em especial na etapa de mistura entre substâncias, também podem comprometer a qualidade de tais insumos energéticos. Por isso, a determinação precisa e acurada das concentrações individuais dos combustíveis presentes em misturas, de forma a garantir os requisitos mínimos fixados em documentos técnicos, tem sido considerada uma prática indispensável para evitar desperdícios, sanções administrativas ou jurídicas, danos a equipamentos e perdas de credibilidade junto a clientes (WILKS, 2011).

Os problemas relacionados com a má qualidade dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis não se restringem apenas ao contexto brasileiro. Soluções inovadoras aptas a indentificar padrões mínimos de qualidade e capazes de detectar e/ou de coibir atos ilícitos de adulterações são demandadas mundialmente (PATRA e MISHRA, 2002; THARBY, 2002; KALLIGEROS et al., 2003; MENDES, 2008).

1.1.2 Contextualização Sobre os Principais Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis

Por se tratar de umas das principais fontes de energia para veículos motorizados, peculiar atenção é destinada à gasolina, uma complexa mistura de hidrocarbonetos líquidos, voláteis e inflamáveis, normalmente oriundos do refino do petróleo. A gasolina brasileira, em especial, é composta tipicamente por hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, que uma vez arranjados caracterizam a gasolina do tipo A, que não é comercializada em postos de combustíveis (ANP, 2001; WIEDEMANN et al., 2005; SCAFI, 2005). Devido à disponibilidade de matéria-prima, incentivos governamentais e diminuição da emissão de poluentes resultantes de sua combustão (NIVEN, 2005), a gasolina distribuída e comercializada em território nacional incorpora em seu volume total um percentual de etanol, que varia sazonalmente de 20 até 25% v/v. Essa mistura é denominada gasolina do tipo C (ANP, 2001; WIEDEMANN et al., 2005; SCAFI, 2005).

A incorporação do etanol à gasolina aumenta a octanagem do produto final, uma vez que o etanol possui propriedades antidetonantes. Assim, o etanol é uma substância alternativa a aditivos nocivos ao meio ambiente, tais como o chumbo tetra-etila e o éter metil terciário (MTBE) (AL-HASAN, 2003; SCAFI, 2005). Além disso, o uso do etanol maximiza o desempenho de motores e minimiza as emissões de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos (AL-HASAN, 2003; BAYRAKTAR, 2005). Por outro lado, concentrações excessivas de etanol adicionadas à gasolina podem induzir problemas mecânicos estruturais, promovendo a corrosão prematura de tanques armazenadores de combustíveis e de componentes internos de motores (OLIVEIRA et al., 2004). Assim, o desempenho mecânico, ambiental e econômico da gasolina do tipo C depende da concentração de etanol presente em sua composição.

Com o intuito de maximizar o lucro em vendas, práticas ilícitas de adição de solventes à gasolina do tipo C vêm sendo executadas frequentemente (YADAV et al., 2005; TAKESHITA et al., 2008), apesar da principal forma de adulteração da gasolina estar associada com a adição de etanol em concentrações superiores às legalmente fixadas (DIAS et al., 2006). Entretanto, essas adulterações nem sempre resultam em uma não-conformidade (TAKESHITA et al., 2008; POSSETTI et al., 2009). Por isso, há a necessidade do desenvolvimento ou do aprimoramento de técnicas auxiliares aos procedimentos atualmente estabelecidos para a investigação da qualidade da gasolina. Exemplo disso é o método padrão utilizado para determinar o teor de etanol presente na

mistura etanol-gasolina, o qual é denominado método da proveta (ABNT, 2008a). Apesar de ser simples e amplamente utilizado, este método possui desvantagens, tais como alto tempo de resposta (aproximadamente 15 minutos), baixa resolução e dependência humana. Além disso, ele demanda segregação de componentes e está sujeito a erros de paralaxe (ZUCCHINI et al., 2008). Algumas tentativas de solucionar tais problemas vêm sendo reportadas na literatura, porém, em alguns casos, a complexidade e/ou o custo dos ensaios propostos ainda são fatores limitantes (CÔCCO et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2005; WIEDEMANN et al., 2005; BALABIN et al., 2007; KHIJWANIA et al., 2007; SHARMA e GUPTA, 2007; CÔCCO, 2008; FERNANDES et al., 2008; TAKEISHI et al., 2008; SPARKS et al., 2010; CLAVERO et al., 2012).

O óleo diesel, por sua vez, é o combustível líquido mais vendido, produzido e consumido no Brasil (NOGUEIRA e PIKMAN, 2002; ANP, 2012b; EPE, 2012). Em 2011, por exemplo, foram comercializados, pelas distribuidoras, mais de 52 milhões de metros cúbicos desse produto, que corresponderam a aproximadamente 47% das vendas totais de derivados de petróleo no país (ANP, 2012b). Esses números comprovam a importância do óleo diesel na composição da matriz energética brasileira e indicam que a adoção de métodos inovadores e criativos capazes de verificar e otimizar a qualidade desse produto podem agregar benefícios significativos para o setor de combustíveis.

O óleo diesel é obtido a partir do processamento do petróleo ou do óleo de xisto, recursos naturais não-renováveis, sendo composto basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e por substâncias inorgânicas, como o enxofre. A presença de cadeias carbônicas alifáticas garante ao óleo diesel a propriedade de auto-ignição (YAMAMOTO et al., 2007). Por isso, sua utilização no setor de transportes é bastante pronunciada (CNT, 2012; EPE, 2012). No Brasil, são comercializados, basicamente, dois tipos de óleo diesel: A, sem a presença de biodiesel em sua composição; e, B, com a adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente (ANP, 2009).

Assim como a gasolina, o óleo diesel também está sujeito a adulterações, as quais normalmente são realizadas com óleo vegetal ou com querosene (ROY, 1999; PATRA e MISHRA, 2002; MATTHEOU et al., 2006, CNT, 2012). O desenvolvimento de equipamentos aptos a identificar eventuais adulterações do óleo diesel com reduzido tempo de resposta é de grande valia para os órgãos competentes, bem como para os consumidores. Adicionalmente, os impactos ambientais proporcionados pela queima do óleo diesel também constituem uma preocupação a cerca de sua utilização. Nesse sentido, vem sendo proposto o emprego do óleo diesel misturado a outras substâncias, preferencialmente originadas de

recursos naturais renováveis, tais como álcoois e ésteres (CARO et al., 2001; HANSEN et al., 2005; LI et al., 2005; CHEN et al., 2007; FRUSTERI et al., 2007; CHEN et al., 2008; KARABEKTAS, 2009).

No Brasil, inclusive, é regulamentada pela Lei 11.097 de janeiro de 2005, a adição mínima e obrigatória de biodiesel no óleo diesel (óleo diesel B). Essa mistura é usualmente conhecida como mistura *BX*, onde *X* é a porcentagem em volume do biodiesel presente no óleo diesel. Em janeiro de 2008, tornou-se obrigatória a comercialização do *B2*. Em julho do mesmo ano adotou-se o *B3*. Por sua vez, entre julho e dezembro de 2009, exigiu-se o *B4*. Porém, desde janeiro de 2010 é mandatória a incorporação de 5% v/v de biodiesel ao óleo diesel (*B5*), sendo preconizada a comercialização do *B40* em 2035 (PADULA et al., 2012). Apesar da determinação do teor de biodiesel em misturas *BX* ser fundamental para assegurar os critérios mínimos legais de comercialização do produto, atualmente há poucos métodos e/ou instrumentos disponíveis para tal (GUARIEIRO et al., 2005; ALISKE et al., 2007; FAGUNDES et al., 2007; FARIA et al., 2007). Consequentemente, a adequada avaliação da qualidade do óleo diesel ainda é um desafio.

Historicamente os combustíveis fósseis desempenharam um papel importante em um cenário mundial. Porém, nos últimos anos, a adoção de políticas públicas de incentivo ao uso de fontes de energia alternativas e renováveis, a necessidade de se majorar a eficiência energética de processos, o forte apelo de desenvolvimento de economias voltadas às baixas emissões de carbono, a disponibilidade de biomassa e a elevada aplicabilidade têm fomentado a produção crescente e otimizada dos biocombustíveis, caracterizando um dos mercados mais atrativos e rentáveis hoje disponíveis para investimentos (SCANDIFFIO, 2005; NIVEN, 2005; HAHN-HÄGERDAL et al., 2006; MEHER et al., 2006; GOLDEMBERG, 2007; BALAT e BALAT, 2009; DEMIRBAS, 2009; HOEKMAN, 2009). Segundo o relatório *Clean Energy Trends 2012* divulgado pela consultoria norte-americana Clean Edge, os rendimentos do setor em 2011 foram superiores a 83 bilhões de dólares e devem ser da ordem de 139 bilhões de dólares em 2021 (PERNICK et al., 2012).

O etanol ou álcool etílico, a temperatura ambiente, é uma molécula orgânica simples, líquida, incolor, volátil, inflamável, solúvel em água e em hidrocarbonetos, com cheiro e sabor característicos. O etanol pode ser sintetizado quimicamente a partir da hidratação do etileno ou pode ser obtido bioquimicamente por meio da fermentação do amido e de outros açúcares presentes em vegetais, como a cana-de-açúcar, a beterraba, a uva, a cevada, ou em extratos de mandioca, de arroz, de milho e de celulose (MIELENZ, 2001; ZALDIVAR et al., 2001; GALBE e ZACCHI, 2002; PIMENTEL e PATZEK, 2005; HAHN-HÄGERDAL et al.,

2006). Geralmente, após a fermentação, inicia-se um processo de destilação cujo principal produto é uma mistura álcool-água. A determinação da concentração de etanol presente nessa mistura, além de atuar como indicativo da eficiência do processo produtivo é fundamental para sua comercialização, uma vez que seu custo e seu destino são estabelecidos em função de sua pureza.

O etanol é empregado como matéria-prima na indústria alimentícia, especialmente na fabricação de bebidas; na farmacêutica, para produção de remédios e anti-sépticos; e na de produtos químicos e solventes, para fabricar desinfetantes domésticos, tintas, vernizes e outros produtos normalmente oriundos do petróleo (SCANDIFFIO, 2005; HOEKMAN, 2009). No entanto, sua aplicação como combustível veicular é a mais pronunciada e de maior impacto (SOCCOL, 2005; GOLDEMBERG, 2007). No Brasil é produzido, além do etanol anidro combustível que compõe a gasolina do tipo C, o etanol hidratado combustível (SCANDIFFIO, 2005; ANP, 2011b). Esse produto também está sujeito a atos de adulteração, sendo que o mais comum dentre eles é a inserção de água em percentuais volumétricos superiores aqueles regulamentados (MENDES, 2008). Além disso, o etanol hidratado pode ser adulterado com outras substâncias, como metanol, acetona e, inclusive, etanol anidro combustível, o qual recebe isenção fiscal por ser regularmente incorporado à gasolina (KASPER et al., 2004; CARNEIRO et al., 2008; MENDES, 2008).

A investigação das substâncias incorporadas ao etanol, sobretudo da água, pode ser feita por meio de técnicas convencionais, tais como o método do densímetro de vidro (ABNT, 2008b), o método volumétrico de Karl Fischer (ABNT, 2007), o método coulométrico de Karl Fischer (ABNT, 2010) e a cromatografia gasosa (ABNT, 2012). Embora esses métodos sejam amplamente utilizados, eles se caracterizam por apresentarem elevado tempo de resposta. Isso porque, de modo geral, demandam a extração e o condicionamento de amostras, bem como a execução de atividades manuais. Além disso, no caso dos métodos volumétrico e coulométrico de Karl Fischer, há a necessidade de realização de reações químicas, as quais modificam a composição das amostras líquidas sob análise. A cromatografia gasosa, em particular, caracteriza-se pelos elevados custos de investimento e de operação. Por isso, alguns aparatos automáticos, personalizados e com reduzidas dimensões tem sido propostos na literatura como alternativas para se avaliar o etanol (PONTES et al., 2006; KHIJWANIA et al., 2007; MENEGHINI et al., 2007; GUSKEN et al., 2008; CORADIN et al., 2010).

No entanto, a natureza da mistura etanol-água tem dificultado, em alguns casos, o desenvolvimento de ferramentas analíticas acuradas. Isso porque existe a possibilidade de

formação de azeótropo (MOORE, 1962; HILMEN, 2000) dependendo da concentração de etanol presente na mistura. Consequentemente, algumas propriedades físicas e químicas da mistura etanol-água apresentam comportamentos anômalos (FRANKES e IVES, 1966; D'ARRIGO e PAPARELLI, 1988; NISHI et al., 1995; PARKE e BIRCH, 1999; JIMÉNEZ–RIOBÓO et al., 2009), os quais comprometem a linearidade da curva de resposta de sensores e tornam desafiador determinar univocamente a concentração de etanol inerente à mistura.

Já o interesse no biodiesel resulta do fato desse composto apresentar características físicas similares às daquelas do óleo diesel, permitindo sua utilização em motores de ciclo Diesel sem a necessidade de efetuar modificações mecânicas (Schuchardt et al., 1998; Costa Neto, et al. 2000; KNOTHE et al., 2005; SHAHID e JAMAL, 2008). Estudos comprovam que as emissões de poluentes oriundas de motores alimentados com biodiesel são inferiores às proporcionadas pela utilização do óleo diesel, com exceção de óxidos de nitrogênio (EPA, 2002; HILL et al., 2006; SHAHID e JAMAL, 2008; KARABEKTAS, 2009). Isso ocorre porque o biodiesel é praticamente isento de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além de possuir alto teor médio de oxigênio. Além disso, o biodiesel, normalmente, apresenta características de ignição melhores que às inerentes ao óleo diesel, assim como maior número de cetano (KNOTHE et al., 2005; PINZI et al., 2009). Isso acontece quando o biodiesel é majoritariamente composto por longas cadeias carbônicas lineares, as quais são mais facilmente craqueadas que os hidrocarbonetos aromáticos presentes no óleo diesel (KNOTHE et al., 2005; PINZI et al., 2009). Apesar das inúmeras vantagens acerca do uso do biodiesel, seu processo de produção ainda é mais caro que aquele do óleo diesel (HILL et al., 2006), exigindo a adoção de incentivos fiscais para se tornar competitivo (HOEKMAN, 2009; BHULLAR et al., 2012; PADULA et al., 2012). Mesmo assim, por se tratar de um combustível renovável, não-tóxico e biodegradável a utilização do biodiesel como insumo energético tem sido considerada importante para minimização da emissão de gases do efeito estufa, bem como para promoção da sustentabilidade econômica, social e ambiental (DEMIRBAS, 2009; HOEKMAN, 2009).

Tecnicamente o biodiesel pode ser definido como um mistura de mono–alquil ésteres derivados de ácidos graxos de cadeia longa representados, sobretudo, por triglicerídeos, os quais são oriundos de recursos naturais renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais (KNOTHE et al., 2005; NREL, 2009). Atualmente, o processo mais comum para obtenção do biodiesel baseia-se em uma reação de transesterificação entre triglicerídeos e um álcool de cadeia curta, normalmente, metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico

(FILIPPIS et al., 1995; FRANGUI e HANNA, 1999; MEHER et. al, 2006). O resultado dessa reação orgânica é uma mistura de ésteres de cadeia longa, glicerol, triglicerídeos, álcool e catalisador, sendo que o tipo e a quantidade de cada produto são definidos pela eficiência da reação e pelas propriedades físicas e químicas da matéria-prima renovável utilizada como reagente.

Os métodos tipicamente empregados na determinação da quantidade de ésteres são laboratoriais e, portanto, oneram o processo de produção do biodiesel (Filippis et al., 1995). Por isso, alguns métodos e/ou sensores capazes de monitorar em tempo real a reação de transesterificação tem sido propostos com o intuito de otimizar tal processo (KNOTHE, 2001; MONTEIRO et al., 2008; NARESH e ADEWUYI, 2009).

Adicionalmente, um importante problema a ser considerado na cadeia produção e distribuição do biodiesel é a sua adulteração, que pode ocorrer, por exemplo, pela introdução de diferentes óleos vegetais (oliveira et al., 2007; CNT, 2012). Isso tem motivado o desenvolvimento de métodos aptos a avaliar a qualidade do biodiesel (KNOTHE, 2001; MONTEIRO et al., 2008). Dentre eles pode-se destacar a ressonância magnética nuclear de próton (GELBARD et al., 1995; MORGENSTERN et al., 2006), a cromatografia gasosa em colunas capilares (FREEDMAN et al., 1986; PLANK e LORBEER, 1995), a cromatografia líquida de alta eficiência (HOLCAPEK et al., 1999) e a espectrometria de massas com infusão direta de amostra e fonte de ionização por *electrospray* (CATHARINO et al., 2007).

Esses métodos tipicamente são laboratoriais e exigem a preparação de amostras, bem como o levantamento de curvas preliminares de calibração. Além disso, são caracterizados pela morosidade das análises, por altos custos de implementação e operação e pela baixa portabilidade. Os métodos cromatográficos, em especial, demandam ainda a segregação de componentes antes de suas respectivas detecções. Para isso, métodos analíticos alternativos têm sido propostos, tais como a espectroscopia no infravermelho próximo (KNOTHE, 1999), a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (OLIVEIRA et al., 2007; NARESH e ADEWUYI, 2009) e a espectroscopia Raman (OLIVEIRA et al., 2007). No entanto, a acurácia e a precisão dos métodos de espectroscopia vibracional tipicamente dependem do desenvolvimento de modelos matemáticos de calibração com base em análises multivariadas de dados, tais como regressões por componentes principais, regressões por mínimos quadrados parciais ou redes neurais artificiais (OLIVEIRA et al., 2007).

Medidas de índice de refração (XIE e LI, 2006; SUZUKI et al, 2009) e espectrofluorimétricas (QUINTELLA et al., 2010), além de métodos fototérmicos baseados

em espectroscopia de lente térmica e célula fotoacústica aberta (CASTRO et al., 2005) também já foram reportados como técnicas alternativas para avaliar a qualidade do biodiesel.

Esses métodos óticos de mensuração do biodiesel possuem natureza essencialmente extrínseca. Por isso, as medidas de absorvância, de refletância, de transmitância e/ou de fluorescência são criticamente dependentes de alinhamentos mecânicos e susceptíveis a interferência da radiação ambiente, obrigando muitas vezes a modulação do sinal. Além disso, esses métodos demandam que os recipientes utilizados para armazenar as amostras tenham propriedades óticas especiais e dimensões físicas conhecidas. Tais recipientes devem ser transparentes na faixa de operação do equipamento. Dificuldades com portabilidade e miniaturização também podem ser apontadas como desvantagens inerentes aos sistemas espectroscópicos óticos e aos sistemas que utilizam prismas para determinação do índice de refração de amostras, a menos que fibras óticas sejam utilizadas para compor esses sistemas.

Dessa maneira, considerando as limitações técnicas inerentes aos métodos de análise até então reportados na literatura, ainda se faz necessário o desenvolvimento de métodos para avaliação da qualidade do biodiesel.

Sensores em fibra ótica (SFOs), tais como as redes de período longo (LPGs), possuem propriedades peculiares, as quais têm suportado seu desenvolvimento e estimulado sua disseminação em diversas áreas do conhecimento (LÓPEZ-HIGUERA, 1998; JAMES e TATAM, 2003; CULSHAW, 2010; WILLSCH et al., 2011). Esses sensores tipicamente possuem reduzidas dimensões físicas, sendo apropriados para produção em escala de equipamento portáteis opto-eletrônicos e de ótica integrada. Além disso, SFOs normalmente são concebidos em materiais dielétricos, os quais lhes conferem passividade elétrica e química, tornando-os úteis para aplicação em processos hostis, corrosivos e com risco de explosão. Eles ainda possuem imunidade eletromagnética, baixo tempo de resposta, alto ponto de fusão e a possibilidade de integração em enlaces óticos codificados em comprimento de onda. Adicionalmente, as características metrológicas desses dispositivos podem ser superiores àquelas de sensores convencionais (LÓPEZ-HIGUERA, 1998), sobretudo no que diz respeito à sensibilidade ao índice de refração.

Essas propriedades fazem com que os SFOs sejam ideais para avaliação de combustíveis líquidos, credenciando-os a serem utilizados no desenvolvimento de ferramentas alternativas de análise da qualidade de combustíveis fósseis e de biocombustíveis em nível de processo e em escala laboratorial.

1.2 ESTADO DA ARTE SOBRE SENSORES EM FIBRA ÓTICA (SFOs)

Nos últimos anos, os SFOs vêm sendo amplamente investigados e aplicados em diversas áreas do conhecimento, agregando vantagens técnicas e econômicas na solução de problemas. Os estudos na área de fotônica realizados em universidades e instituições de pesquisa e desenvolvimento, ao longo de quase meio século, contribuíram significativamente para o surgimento de um novo e promissor nicho mercadológico. Estimativas recentes indicam que o mercado internacional de SFOs deverá movimentar em 2018 aproximadamente 3,2 bilhões de dólares (GLOBAL, 2012). Dessa maneira, nos próximos anos, essa emergente tecnologia fotônica deve consolidar-se em nível mundial, atingindo expressivas escalas de produção e comercialização. Concomitantemente, os avanços técnicos e científicos acerca do assunto serão cada vez mais desafiadores e obrigarão os estudiosos a encontrarem novas aplicações, bem como a otimizarem o desempenho dos dispositivos até então conhecidos. As limitações operacionais intrínsecas aos métodos convencionais de avaliação de combustíveis líquidos motivam a aplicação dos SFOs para tais fins, sobretudo daqueles sensíveis a mudanças de índice de refração, tais como as redes de período longo.

1.2.1 O Surgimento das Redes de Período Longo e dos Interferômetros em Fibra

Em 1995, Vengsarkar et al. demonstraram pela primeira vez uma classe especial de SFOs, a qual foi denominada rede de período longo (*Long Period Grating* - LPG) (VENGSARKAR et al., 1995a; VENGSARKAR et al., 1995b). Propôs-se, preliminarmente, que as LPGs operassem como filtros de rejeição de banda para o domínio ótico (VENGSARKAR et al., 1996a) ou como equalizadores de ganho para amplificadores óticos (VENGSARKAR et al., 1996b). Entretanto, constatou-se experimentalmente que fenômenos físicos e químicos eram capazes de modificar as condições de guiamento ótico das LPGs e, conseqüentemente, induzir alterações em suas características espectrais. Valendo-se dessa observação, Bhatia e Vengsarkar (1996) apresentaram o elevado potencial de utilização das LPGs como transdutores de deformações mecânicas, variações de temperatura e mudanças de índice de refração. A partir de então, inúmeros estudos sobre a fabricação e/ou a aplicação das LPGs como transdutores foram registrados na literatura, conforme sumarizado por James e Tatam (2003).

Especial atenção, no entanto, foi dedicada às medições de índice de refração, principalmente, porque as LPGs permitem tais determinações sem necessariamente comprometer a estrutura física dos segmentos de fibra ótica que as contêm. Em outras classes de SFOs, tais como as redes de Bragg (*Fiber Bragg Grating* - FBG), as medidas refratométricas dependem da interação entre a substância sob análise e o campo evanescente. Essa interação ocorre, contudo, apenas quando a casca da fibra ótica é total ou parcialmente removida, comprometendo a robustez e a integridade do dispositivo (SCHROEDER et al., 2001; CHRYSSIS et al., 2006; CORADIN et al., 2010). Além disso, a sensibilidade desses dispositivos com relação ao índice de refração, geralmente, é inferior àquela tipicamente encontrada em LPGs.

O sucesso obtido com as aplicações das LPGs fez com que tais dispositivos fossem otimizados, originando estruturas em fibra mais complexas, porém com propriedades sensoras maximizadas. Nesse sentido, foram propostas estruturas interferométricas em fibra baseadas em LPGs. Por meio da associação em série de duas LPGs ao longo de um mesmo segmento de fibra ótica obteve-se um interferômetro de Mach-Zhender em fibra (DIANOV et al., 1996; LIU et al., 1999; TANG e WANG, 2007; BEY et al., 2008), o qual foi chamado de LPG em cascata (*Cascade Long Period Grating* - CLPG). Como resultado dessa associação evidenciou-se no espectro de transmissão do dispositivo a formação de franjas de interferência com larguras de banda mais estreitas que aquelas inerentes ao espectro de uma LPG simples (LEE e NISHII, 1999; LIU et al., 1999), majorando-se sua sensibilidade ao índice de refração externo (DUHEN et al., 2000; JAMES e TATAM, 2003).

Comportamento semelhante pôde ser observado quando a extremidade da fibra ótica que contém a LPG foi espelhada, de forma a permitir a medição da resposta do dispositivo em reflexão (LEE e NISHII, 1998; SWART, 2003; KAMIKAWACHI et al., 2006). Nesse caso, constituiu-se um interferômetro de Michelson em fibra, também chamado de LPG autointerferente (*Self-interfering Long Period Grating* - SILPG).

A literatura também reporta alguns trabalhos de otimização das propriedades sensoras das LPGs mediante corrosão (CHIANG et al., 2000; CUSANO et al., 2005) e/ou deposição de filmes (DELISA et al., 2000; JAMES et al., 2002; JAMES e TATAM, 2003; TANG et al., 2006a). Cabe destacar, todavia, que a corrosão compromete a robustez do dispositivo. Já a deposição de filmes torna dificultosa a manutenção das respostas características do transdutor ao longo do tempo, uma vez que as taxas de deriva da fibra ótica e do filme assentado sobre ela são diferentes.

1.2.2 Transdutores Refratométricos Baseados em LPGs e suas Aplicações

Em 1996, Bathia e Vengsarkar reportaram de forma pioneira os resultados experimentais inerentes às respostas de uma LPG quando em contato com substâncias com índices de refração variando entre 1,00 e 1,43. As modificações ocorridas no espectro de transmissão da LPG em função das variações do índice de refração externo foram ratificadas por Patrick et al. (1998a), que ainda avaliaram as respostas do dispositivo quando em contato com substâncias com índices de refração variando entre 1,46 e 1,72. Por sua vez, Duhén et al. (2000) demonstraram, pela primeira vez, que a sensibilidade ao índice de refração de uma CLPG é maior que aquelas individualmente associadas com as LPGs que a constituem, comprovando que a estrutura interferométrica apresenta propriedades sensoras otimizadas. Já Swart (2003) foi o primeiro a propor a utilização de um interferômetro de Michelson em fibra baseado em LPG para avaliar o índice de refração externo, indicando que a SILPG poderia atuar como um compacto e acurado refratômetro.

Os indícios experimentais das propriedades refratométricas das LPGs e dos interferômetros em fibra baseados em LPGs impulsionaram a realização de diversos estudos acerca do tema. Patrick et al. (1998a) utilizaram a LPG como transdutor para indicar a concentração de etileno glicol em solução aquosa, substância adicionada ao fluido de resfriamento de veículos automotores a fim de aumentar seu ponto criogênico. Trabalho semelhante foi reportado por Shu e Huang (1999), porém com o intuito de mensurar a concentração de sucrose em meio aquoso. Os resultados indicaram que a menor concentração de sucrose detectada pela LPG foi de 0,01%.

Com a finalidade de desenvolver um sensor capaz de monitorar o processo de refino do querosene, uma LPG foi utilizada para inferir o percentual volumétrico de xileno, um composto orgânico de cadeia aromática, misturado no heptano, principal constituinte de uma corrente parafínica. Os resultados obtidos comprovaram que o desempenho da LPG pode ser compatível com aqueles inerentes aos métodos rotineiramente empregados em níveis industriais, tais como a cromatografia líquida de alta eficiência e a espectrofotometria na faixa do ultravioleta (UV) (ALLSOP et al., 2001).

Valendo-se ainda de propriedades refratométricas, sensores de nível para líquidos baseados em LPGs foram descritos por Khaliq et al. (2001) e por Swart (2003). Já Kueh et al. (2002) relataram o emprego de uma LPG como elemento não-invasivo capaz de indicar em tempo real o estado de preenchimento de moldes. Em níveis industriais, a rápida

verificação de eventuais irregularidades nesse processo pôde minimizar desperdícios com matéria-prima.

Falciai et al. (2001) empregaram a LPG na determinação da concentração de cloreto de sódio, de cloreto de cálcio e de etileno glicol dissolvidos em água destilada. De modo geral, os resultados indicaram que a LPG possuiu sensibilidade ao índice de refração suficiente para garantir que suas resoluções fossem iguais ou maiores que aquelas obtidas nas medições efetuadas com um refratômetro de Abbe convencional, independente da faixa de concentração ou do mensurando.

Adicionalmente, constatou-se que as LPGs podem ser aproveitadas para efetuar medições de salinidade (FALATE, 2002; FALATE et al., 2006), especialmente na determinação de íons cloreto (TANG et al., 2006b; TANG e WANG, 2007; BEY et al., 2008). Entretanto, ainda são incipientes os estudos de aplicação de interferômetros em fibra baseados em LPG para mensurar diferentes sais em meio aquoso, comparando seu desempenho com sistemas de medição de salinidade convencionais.

As LPGs também foram sugeridas para identificar metais em meio aquoso. Comprovou-se, por exemplo, que as LPGs podem ser úteis para detectar e distinguir diferentes estados de oxidação de cromo em água (KAMIKAWACHI et al., 2004; KAMIKAWACHI, 2007).

A detecção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos com LPGs também foi investigada. Deslocamentos de até 0,06 nm na posição do comprimento de onda central da banda de atenuação de uma LPG, inicialmente imersa no ar, foram observados quando o dispositivo entrou em contato com um fluido composto por 20% de propano e 80% de butano, uma mistura semelhante àquela distribuída como gás de cozinha, também chamado de gás liquefeito de petróleo (KAMIKAWACHI, 2003; FALATE et al., 2005). Adicionalmente, constatou-se que o contato da LPG com a gasolina induziu deslocamentos espectrais de até 6 nm com relação à resposta espectral do dispositivo imerso em água (KAMIKAWACHI, 2003; FALATE et al., 2005). Tais resultados indicaram que as LPGs podem ser utilizadas para detectar possíveis vazamentos de hidrocarbonetos em pequenos intervalos de tempo.

Nessa perspectiva, Klemba et al. (2004) propuseram o emprego da LPG como transdutor apto a examinar hidrocarbonetos em oleodutos. Em regime de fluxo, verificou-se que a LPG foi capaz de identificar a inserção de álcool, gasolina, aguarrás, tiner, querosene e óleo diesel em, no máximo, 3 segundos. Esse comportamento foi posteriormente aprimorado mediante uso de um sistema de supervisão baseado em redes neurais artificiais (POSSETTI et al., 2008).

A literatura ainda reporta alguns estudos sobre a aplicação das LPGs para verificação da qualidade de combustíveis. Os trabalhos associados com gasolina comprovaram que as LPGs podem indicar a concentração de etanol adicionado à gasolina do tipo A (FALATE et al., 2004; FALATE, 2006; POSSETTI, 2009; LINESH et al., 2011; OSÓRIO et al., 2013) e que sua resposta quando em contato com gasolinas do tipo C é fortemente influenciada pela inserção de adulterantes (FALATE et al., 2005; FALATE, 2006; POSSETTI, 2009; POSSETTI et al., 2009). Embora alguns estudos sobre o uso de LPGs na determinação do teor de etanol em misturas etanol–gasolina já tenham sido desenvolvidos, poucas informações sobre os desempenhos metrológicos dos sensores avaliados foram relatadas. Por conseguinte, ainda se faz necessário o levantamento das principais características metrológicas dos SFOs utilizados para tal fim, de acordo com recomendações propostas por organizações internacionais de padronização.

Registrou-se, complementarmente, que as LPGs podem ser úteis para avaliar a conformidade de gasolinas do tipo C (FALATE, 2006; POSSETTI et al., 2007; POSSETTI, 2009). A correlação da resposta relativa da LPG com a massa específica das gasolinas possibilitou a determinação de uma zona de conformidade, cujo raio de abrangência foi estabelecido por uma rede neural artificial, com boa capacidade de generalização e taxa de acerto, na etapa de teste, de aproximadamente 94% (POSSETTI, 2009; POSSETTI et al., 2009).

As LPGs também foram empregadas em medições de biocombustíveis. Shu et al. (1999) apresentaram a curva de resposta de uma LPG quando em contato com misturas etanol–água contendo diferentes concentrações de etanol. Nesse estudo, a resposta da LPG foi avaliada em termos dos deslocamentos em comprimento de onda entre duas bandas de atenuação presentes no espectro de transmissão do dispositivo. Apesar da curva de resposta da LPG apresentar um comportamento não-linear e ambíguo, os autores não reportaram que esse comportamento comprometeu a exatidão das determinações do teor de etanol e, tão pouco, apresentaram algum método para minimizar esse problema. Nesse sentido, faz-se necessária a realização de estudos que apresentem as características metrológicas inerentes à utilização da LPG como dispositivo para detectar o teor de etanol em misturas etanol–água e, que, em especial, possibilitem o desenvolvimento de métodos aptos a solucionar o problema da ambiguidade.

Por sua vez, Falate et al. (2007) reportaram uma técnica alternativa de verificação da qualidade do biodiesel baseada na resposta de uma LPG. Os autores demonstraram que o sensor ótico, quando interrogado em intensidade, foi capaz de mensurar a concentração de

óleo de soja em uma mistura composta por biodiesel e óleo de soja comercial, sendo sua curva de resposta não-linear. Para a determinação das concentrações de biodiesel e de óleo puros, foram estimados erros de até 0,4% e 2,6%, respectivamente. Entretanto, como a LPG operou em condição de guiamento vazante (DUHEM et al., 1998; IVANOV et al., 2006), a qual limita a sensibilidade ao índice de refração do dispositivo, sabe-se que seu desempenho pode ser aprimorado.

De fato, como em temperatura ambiente os índices de refração do biodiesel, ou de misturas homogêneas que o contenha, tais como as misturas *BX*, normalmente são próximos ou maiores que o índice de refração da sílica fundida, dificuldades experimentais são encontradas, sobretudo em medições com sensores concebidos em fibras óticas convencionais (DUHEM et al., 1998; IVANOV et al., 2006). Esse problema poderia ser solucionado com a utilização de fibras óticas especiais, cujos índices de refração em temperatura ambiente fossem maiores que os índices de refração dos combustíveis sob análise. Tais fibras óticas, no entanto, não são facilmente encontradas no mercado e, conseqüentemente, os custos associados com a sua produção são elevados. Além disso, as fontes óticas, os detectores, os conectores, os filtros, os acopladores, os circuladores, os conversores, dentre outros componentes óticos e opto-eletrônicos disponíveis no mercado são, tipicamente, construídos para operar com fibras óticas de sílica. Dessa forma, a utilização de fibras óticas especiais para fins de sensoriamento também demandaria adaptações ou aquisições de componentes exclusivos, onerando ainda mais o custo do sistema de medição.

Portanto, torna-se imprescindível desenvolver métodos que permitam a avaliação de substâncias com índices de refração, a temperatura ambiente, iguais ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica, salvaguardando a condição na qual a LPG é mais sensível às modificações do meio externo.

Outro importante aspecto que precisa ser considerado na aplicação das LPGs como transdutores refratométricos diz respeito ao método de interrogação. De modo geral, os comportamentos das LPGs são preliminarmente investigados em laboratório com o auxílio de analisadores de espectros óticos (*Optical Spectrum Analyser - OSA*), os quais possibilitam a leitura dos espectros de transmissão ou de reflexão do transdutor em uma ampla faixa de comprimento de onda, a qual normalmente é limitada pela largura de banda da fonte ótica. O OSA é um equipamento versátil, porém, tipicamente possui grandes dimensões físicas e é caracterizado por elevados custos de investimento e manutenção. Nesse contexto, o desenvolvimento de métodos de interrogação de LPGs alternativos é fundamental para que

esses transdutores sejam competitivos no mercado de sensores (BATHIA, 1996; ALLSOP et al., 2004; GUO et al., 2008a; GUO et al., 2008b).

1.2.3 Metrologia Aplicada aos SFOs

A aceitação mundial dos SFOs depende da elaboração de padrões e da consolidação de diretrizes metrológicas (HABEL, 2007). Isso porque o levantamento padrão do desempenho técnico dos SFOs é imprescindível para a comparação entre diferentes dispositivos e/ou métodos de medição, bem como para definir sua confiabilidade e eficiência em uma determinada aplicação.

As principais definições de termos metrológicos estão sumarizadas no Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (*International vocabulary of metrology - VIM*), o qual foi publicado pelo *Bureau International de Poids e Measures* (BIPM) em nome de sete organizações internacionais de padronização (BIPM, 2012). No entanto, observa-se, na prática, que esses termos geralmente são mal interpretados e, em alguns casos, são adaptados às necessidades uma determinada área de conhecimento. Com o intuito de dirimir dúvidas e estabelecer um padrão para a área de SFOs, faz-se necessária a execução de estudos que definam as principais características metrológicas desses dispositivos fotônicos.

O primeiro rascunho da especificação padrão geral para SFOs foi publicado em 1995 (IEC, 1995). No ano seguinte, foi divulgado o primeiro esboço de especificação para um particular SFO, notadamente um giroscópio (IEEE, 1996). O livro editado por López-Higuera (1998) apresenta, de forma resumida, os principais critérios técnicos inerentes aos sensores óticos em geral. Apesar da relevância, somente em 2009 foi disponibilizado por especialistas da área de fotônica um documento contendo as diretrizes gerais sobre SFOs, abordando a definição de termos básicos e a descrição das principais características metrológicas (COST, 2009).

Embora o documento supracitado tenha unificado importantes conceitos, ele não apresenta nenhum método prático para quantificação das principais características metrológicas dos SFOs. Nesse sentido, trabalhos complementares têm sido desenvolvidos com o intuito de estabelecer tais diretrizes para aplicações específicas.

Ainda em 2009, por exemplo, foi publicada na Alemanha uma norma técnica para caracterização de sensores de deformação mecânica baseados na resposta de FBGs

(VDI/VDE, 2009), a qual foi concebida para fornecer instruções técnicas e científicas necessárias à tomada de decisão de fabricantes, distribuidores e usuários. Roths et al. (2010) apresentaram os resultados da aplicação dessas diretrizes na calibração de 22 sensores de deformação mecânica baseados na resposta de dois diferentes tipos de FBGs, os quais indicaram uma reprodutibilidade de aproximadamente 0,15%.

Outro aspecto metrológico importante que deve ser analisado sobre os SFOs diz respeito à confiabilidade de uma determinada medição, a qual é influenciada por erros aleatórios e sistemáticos (VUOLO, 1996; ALBERTAZZI e SOUZA, 2008). Um resultado de medição exato e preciso é obtido somente quando as fontes de incerteza são identificadas, quantificadas e consideradas na resposta do sensor.

Embora o processo de calibração possa ser empregado para compensar os efeitos sistemáticos, os efeitos aleatórios não podem ser completamente eliminados (ALBERTAZZI e SOUZA, 2008). Dessa maneira, tais efeitos precisam ser quantificados e incluídos na resposta do sensor por meio de uma faixa de dúvida chamada de incerteza, a qual, em última instância, reflete a falta de conhecimento exato sobre o resultado da medição (ALBERTAZZI e SOUZA, 2008).

O Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (*Guide to the expression of uncertainty in measurement - GUM*), também publicado pelo BIPM em nome de sete organizações internacionais de padronização, apresenta as regras gerais para avaliar e expressar as incertezas em medições (BIPM, 2008). Alguns trabalhos sobre a aplicação das orientações presentes GUM têm sido reportados na literatura (DECKER e PEKELSKY, 1997; BUCHMANN e SARKIS, 2002; HERSCHY, 2002; JALUKSE e LEITO, 2007; HERNANDEZ e VICENTE, 2009; DATLA et al., 2010). No entanto, a avaliação de incertezas em medições com SFOs ainda é incipiente.

Dyer et al. (2004, 2005) discutiram alguns aspectos metrológicos sobre medições realizadas com FBGs, abordando a exatidão na determinação do comprimento de onda central do espectro de reflexão do dispositivo, a estabilidade temporal a longo prazo da resposta em comprimento de onda do sensor e as incertezas inerentes às calibrações do transdutor e da unidade de interrogação. De acordo com os autores, as incertezas nas medições em comprimento de onda realizadas com um OSA podem ser da ordem de 1 nm.

A fim de aprimorar a detecção do comprimento de onda central dos espectros de reflexão de FBGs, Paterno et al. (2005, 2006) propuseram uma rede neural artificial pautada em função de base radial capaz de interpretar e reconstruir sinais com pico distorcido. Segundo os autores, a utilização do método matemático durante a etapa de interrogação do

transdutor melhora a exatidão inerente à determinação do comprimento de onda de operação das FBGs.

Tang e Wang (2010), por sua vez, relataram uma análise teórica e experimental sobre erros e incertezas de medições de um SFO capaz de determinar simultaneamente deformação mecânica e temperatura baseado na resposta de duas FBGs. As incertezas expandidas estimadas, para um nível de confiança de 95%, foram de $32,05 \mu\epsilon$ e $2,60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dessa maneira, considerando a importância do tema e a existência de poucos trabalhos sobre o assunto, fica evidente a necessidade de desenvolvimento e implementação de um método padrão para caracterização metrológica dos SFOs, incluindo a estimativa de incertezas baseada nas diretrizes do GUM.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a aplicabilidade de SFOs baseados em LPGs como ferramentas para avaliar combustíveis líquidos, por meio de investigação experimental e levantamento das principais características metrológicas inerentes aos sensores.

Para tanto, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

- caracterizar os SFOs quanto ao índice de refração externo e verificar suas condições de operação em relação ao índice de refração da casca da fibra ótica que os contém;
- conceber um método para caracterização metrológica dos SFOs, incluindo a análise de incertezas de medições baseada nas diretrizes recomendadas por organizações internacionais de padronização;
- avaliar o desempenho metrológico dos SFOs quando empregados na determinação do teor etanol presente em misturas etanol-gasolina;
- investigar o comportamento dos SFOs na determinação do teor de etanol em misturas etanol-água e propor métodos para que tais determinações fossem unívocas para toda a faixa de concentração de etanol;
- desenvolver métodos baseados nos SFOs para avaliar os teores de biodiesel, de óleo de origem e de óleo diesel presentes em misturas homogêneas, sem a necessidade de segregação de componentes e sem demandar o emprego de fibras óticas especiais;

- implementar um método alternativo de interrogação dos SFOs a partir da leitura de sinais de reflexão disponibilizados por uma FBG.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este documento está organizado em cinco seções primárias. A primeira seção aborda as motivações, o estado da arte e os objetivos deste trabalho. É apresentada a necessidade do desenvolvimento de sensores aptos a avaliar a qualidade de combustíveis fósseis e de biocombustíveis. Além disso, nessa seção são indicados alguns trabalhos sobre aplicações de SFOs em medições de índice de refração, evidenciando a importância do desenvolvimento de métodos padrão para determinação das principais características metrológicas inerentes a esses sensores. A segunda seção, por sua vez, traz uma fundamentação teórica sobre os SFOs baseados em LPGs, explicitando sucintamente seus respectivos princípios de funcionamento. Fundamentos de metrologia aplicados aos SFOs também são apresentados nessa seção. A terceira seção detalha a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste estudo. São descritos os sistemas de caracterização dos SFOs baseados em LPGs, bem como os procedimentos efetuados para realizar os ensaios experimentais. Além disso, são apresentadas definições e procedimentos para caracterização metrológica dos SFOs, incluindo as estimativas de incertezas com base nas diretrizes reportadas no GUM. A quarta seção demonstra e discute os resultados obtidos, com base em aspectos qualitativos e quantitativos. Nessa seção são reportados os resultados da aplicação dos SFOs na avaliação de misturas etanol-gasolina, etanol-água, biodiesel-óleo diesel e óleo de origem-biodiesel. Por fim, as considerações finais e as propostas de continuidade do trabalho são encontradas na seção 5.

Este documento ainda é composto pelos apêndices A, B e C. O apêndice A apresenta um estudo complementar de aplicação de SFOs em medições de salinidade. Já o apêndice B detalha a aplicação de um método padrão para caracterização metrológica de SFOs, em especial de um sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG e de um sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG, enfatizando a estimativa de incertezas. Finalmente, o apêndice C lista um conjunto de 28 trabalhos elaborados ao longo do curso de Doutorado, incluindo aqueles relacionados com os resultados aqui apresentados, os quais foram submetidos e/ou publicados como artigos em periódicos e em anais de eventos ou como patente de invenção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 REDES DE PERÍODO LONGO EM FIBRA (LPGs)

A partir de estudos realizados pelo físico inglês John Tyndall sobre a trajetória curva da luz dentro da água, o físico indiano Narinder Singh Kapany inventou, em 1952, um engenhoso filamento capaz de guiar ondas eletromagnéticas, o qual foi chamado de fibra ótica.

A fibra ótica é constituída basicamente por materiais dielétricos, tais como a sílica fundida e o plástico. Para estruturá-la esses materiais são arranjados na forma de cilindros com dimensões físicas microscópicas, análogas àquelas de um fio de cabelo humano. Ela é composta fundamentalmente por três camadas concêntricas com diâmetros, índices de refração e funções distintas, conforme descrito por Cherin (1983), Gowar (1984) e Agrawal (1997).

A Figura 1 representa esquematicamente um segmento de fibra ótica. A região central ou núcleo, com índice de refração n_1 e com raio r_1 , é envolta por uma camada denominada casca, que comparada ao núcleo possui menor índice de refração (n_2) e maior raio (r_2). Essa configuração concebe um canal capaz de confinar e guiar ondas eletromagnéticas segundo o fenômeno físico da reflexão interna total. Ao redor da casca, há uma camada denominada capa, com índice de refração n_3 , a qual isola o canal do meio externo e agrega robustez mecânica à estrutura.

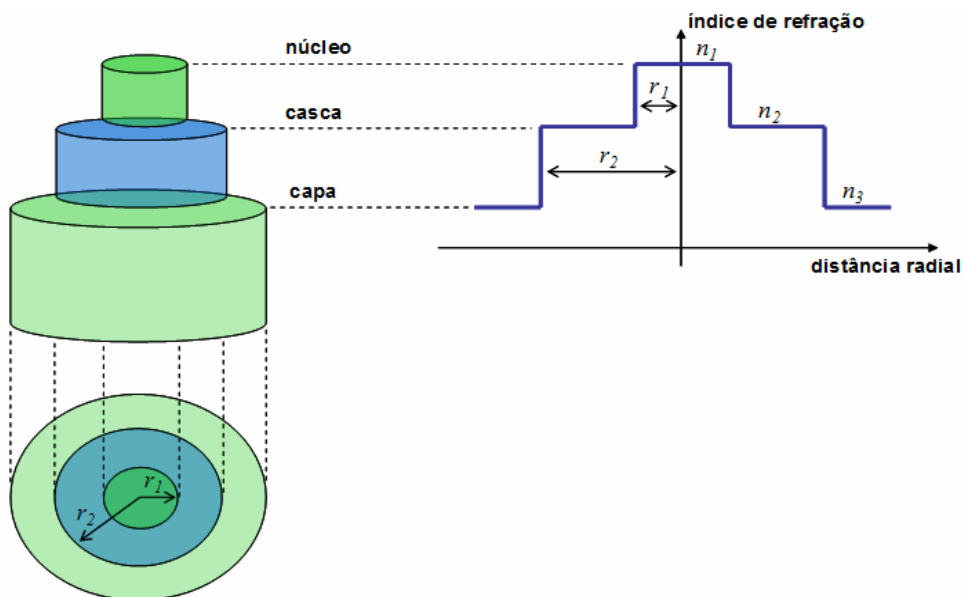


Figura 1 - Representação esquemática de um segmento de fibra ótica.

A propagação de ondas eletromagnéticas em uma fibra ótica é governada pelas equações de Maxwell, que devidamente arrançadas originam a equação de onda (GOWAR, 1984; AGRAWAL, 1997; OKAMOTO, 2000). Aplicando as condições de contorno cabíveis, encontram-se soluções específicas para essa equação, as quais são denominadas modos. Dessa forma, os modos consistem nas diversas maneiras de propagação de um campo eletromagnético no interior do guia de onda, determinando a distribuição espacial da energia por ele confinada (GOWAR, 1984; AGRAWAL, 1997).

Na ausência de perturbações, um sinal eletromagnético se propaga em um segmento de fibra ótica por meio de modos que não interagem entre si. Nesse caso, o sinal transmitido é conservado, conforme demonstra a Figura 2. No entanto, acoplamentos intermodais podem ocorrer se a estrutura da fibra ótica for modificada periodicamente, proporcionando mudanças no espectro do sinal guiado (HILL et al., 1978; KASHYAP, 1999). Estas mudanças podem ser modeladas matematicamente pela teoria dos modos acoplados (HAUS e HUANG, 1991; ERDOGAN, 1997; OKAMOTO, 2000).

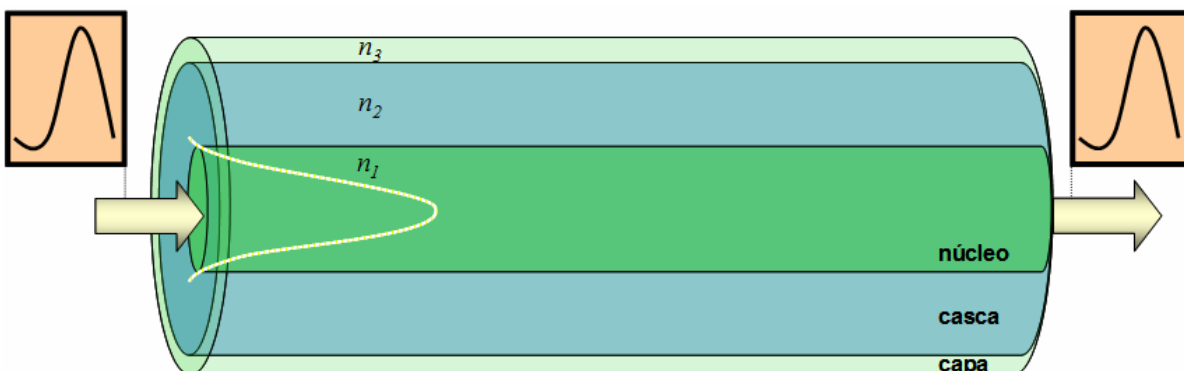


Figura 2 - Diagrama esquemático da propagação de um sinal eletromagnético com banda larga em uma fibra ótica sem perturbações.

Técnicas óticas, químicas, térmicas ou mecânicas podem ser utilizadas para induzir uma modulação periódica no índice de refração de um segmento de fibra ótica ao longo de seu comprimento, proposital e preferencialmente em seu núcleo (IVANOV et al., 2006). Esse procedimento possibilita a obtenção de dispositivos intitulados redes em fibra (HILL et al., 1978; KASHYAP, 1999; OTHONOS e KALLI, 1999). Geralmente, para promover mais eficientemente as alterações no núcleo, a capa da fibra ótica é removida. Essa remoção, além de facilitar o processo de gravação desses dispositivos, permite o contato direto da casca com o meio externo, deixando-os preparados para aplicações em que se deseja verificar as características de uma determinada substância, cujo índice de refração pode ser representado, de forma genérica, por n_{ext} . A Figura 3 apresenta esquematicamente as principais técnicas para gravação de redes em fibra reportadas na literatura.

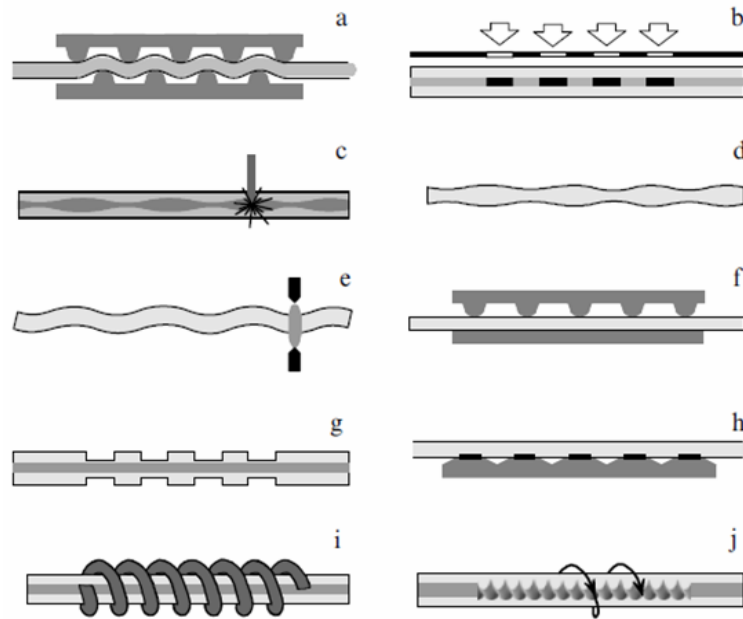


Figura 3 - Representação esquemática da técnica para fabricação de redes em fibra baseada em: (a) microcurvaturas, (b) fotoindução, (c) irradiação infravermelha, (d) esticamento, (e) arco elétrico, (f) indução de pressão, (g) ataque químico, (h) colagem de substrato, (i) enrolamento de um fio, (j) torção com aquecimento (adaptado de IVANOV et al., 2006).

Uma LPG é constituída quando as modificações periódicas do índice de refração da fibra ótica são da ordem de centenas de micrometros e fazem com que o modo fundamental guiado no núcleo seja preferencialmente acoplado para modos de casca copropagantes, com perfis de campo elétrico similares, circularmente simétricos e de ordem ímpar (BATHIA e VENGSARKAR, 1996; JAMES e TATAM, 2003; VASIL'EV et al., 2005; IVANOV et al., 2006). Esse acoplamento intermodal faz com que a potência ótica antes predominantemente confinada no núcleo da fibra seja parcialmente transferida para a casca, onde é rapidamente espalhada na interface com o meio externo, conforme princípio de funcionamento esquematizado na Figura 4.

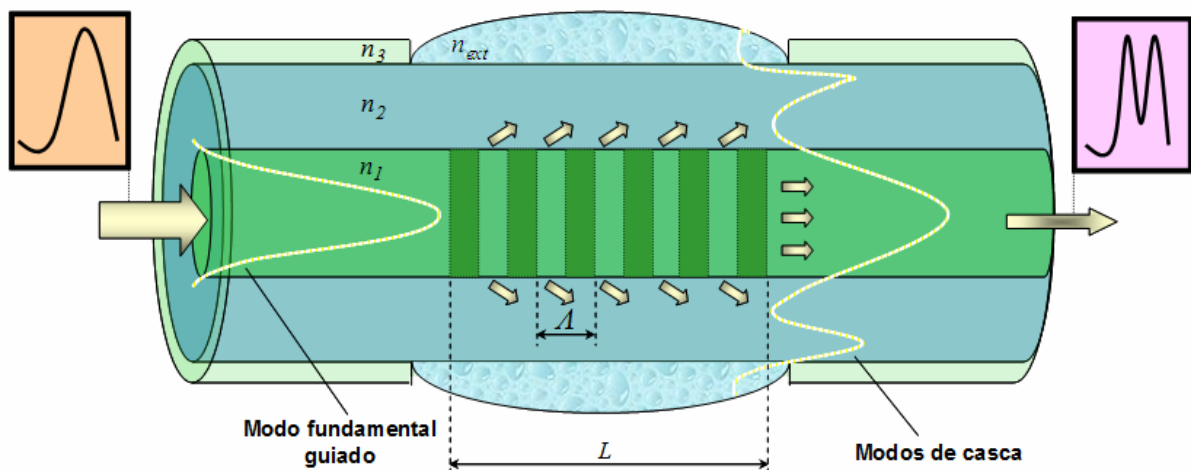


Figura 4 - Diagrama esquemático da propagação de um sinal eletromagnético com banda larga em uma fibra ótica com a inscrição de uma LPG.

O fenômeno físico de acoplamento e de transferência de energia intermodal possibilita a formação de m bandas de atenuação no espectro de transmissão do segmento de fibra ótica que contém a LPG, as quais estão centradas em comprimentos de onda discretos (λ^m) espectralmente posicionados segundo:

$$\lambda^m = (n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m})\Lambda = \delta n_{eff}^m \Lambda \quad (1),$$

em que, Λ é o período de modulação do dispositivo, n_{eff}^{nu} e $n_{eff}^{ca,m}$ são, respectivamente, os índices de refração efetivos do modo de núcleo ($m = 1$) e dos m -ésimos possíveis modos de casca ($m = 2, 3, 4, \dots$) e δn_{eff}^m é a diferença entre os índices de refração efetivos envolvidos (BHATIA, 1996; JAMES e TATAM, 2003; VASIL'EV et al., 2005).

A separação em comprimento de onda ($\Delta\lambda_{m,m+1}$) entre dois mínimos consecutivos (m e $m+1$) inerentes a essas bandas de atenuação depende, dentre outros parâmetros, das m -ésimas ordens consideradas e do menor comprimento de onda (λ_{ca}) que possibilita, em condições de reflexão interna total, o acoplamento entre o modo fundamental de núcleo e os modos de casca. Esse comprimento de onda possui valor semelhante àquele relacionado com o índice de refração da casca da fibra ótica (n_2). A Equação 2 apresenta a expressão algébrica que descreve tal separação espectral (BHATIA, 1996; VENGSARKAR et al., 1996a).

$$\Delta\lambda_{m,m+1} = \lambda^m - \lambda^{m+1} = \frac{(2m+1)\lambda_{ca}^2 \Lambda}{8n_2 r_2^2} = \frac{(2m+1)\lambda_{ca}^3}{8n_2 r_2^2 \delta n_{eff}^m} \quad (2).$$

Por sua vez, a mínima transmissividade (A_{dB}^m) de cada banda de atenuação, admitindo que um perfil de modulação de índice de refração senoidal foi escrito no núcleo da fibra ótica, é dada por:

$$A_{dB}^m = \cos^2(k_m L) = \cos^2(\pi \Delta n_{co} I \lambda_m^{-1} L) \quad (3),$$

em que, L é o comprimento longitudinal do dispositivo, k_m é o coeficiente de acoplamento para o m -ésimo modo de casca, Δn_{co} é a amplitude da modulação de índice de refração induzida no núcleo da fibra ótica para produzir a LPG e I é a integral de sobreposição entre os modos ressonantes (JAMES e TATAM, 2003; VASIL'EV et al., 2005).

A Figura 5 apresenta o espectro de transmissão característico de uma LPG, o qual foi simulado com o programa IFO_Gratings[®], versão 4.0, da Optiwave Corporation. Para obtê-lo

assumiu-se a existência de uma LPG, com perfil de índice de refração senoidal, escrita em uma fibra ótica monomodo padrão (SMF-28[®], da Corning), imersa no ar a 20 °C e mantida sob tensão longitudinal constante. Os dados empregados nessa simulação foram: $r_1 = 4,1 \mu\text{m}$; $r_2 = 62,5 \mu\text{m}$; $A = 600 \mu\text{m}$; $L = 27 \text{ mm}$ (45 pontos); e, $\Delta n_{co} = 0,0004$.

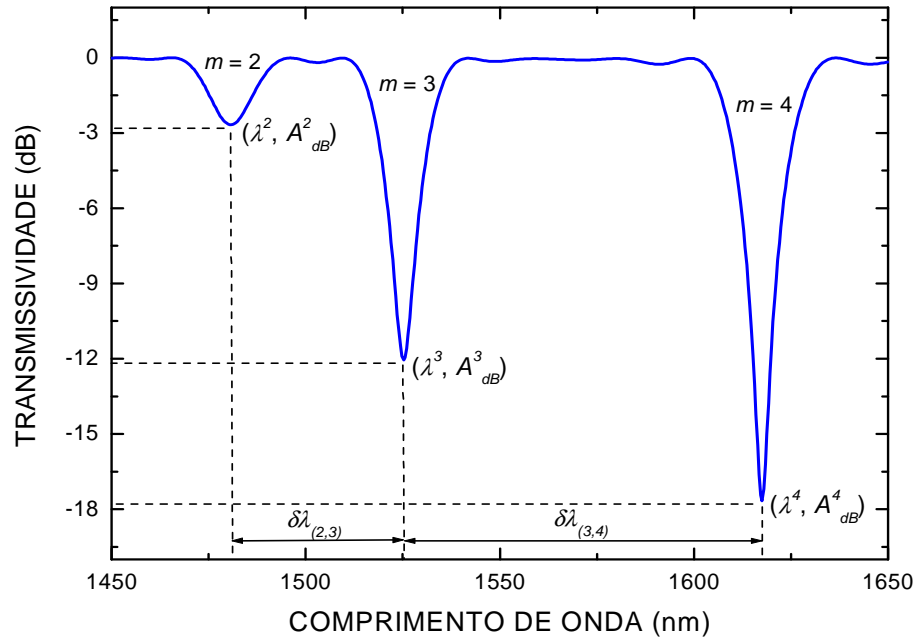


Figura 5 - Espectro de transmissão de uma LPG, em escala logarítmica. Destacam-se as principais características espectrais do dispositivo, cujo monitoramento potencializa seu uso para fins de sensoriamento.

Alterações no período e/ou nos índices de refração efetivos dos modos de casca podem ocorrer por meio de mudanças de temperatura, deformações mecânicas e/ou variações no índice de refração do meio externo à LPG. Nesses casos, as posições dos comprimentos de onda centrais dos vales ressonantes, os afastamentos espectrais entre eles e as mínimas transmissividades também sofrem alterações, conforme indicado nas Equações 1, 2 e 3. O monitoramento das propriedades espectrais da LPG em função de uma determinada grandeza física ou química possibilita sua utilização como transdutor dessa grandeza (BHATIA e VENGSARKAR, 1996; JAMES e TATAM, 2003).

Em grande parte das aplicações das LPGs monitoram-se os deslocamentos do comprimento de onda central das bandas de atenuação de seus espectros de transmissão. Isso porque tais deslocamentos não dependem de flutuações de intensidade do sinal de entrada, bem como podem ser facilmente detectados.

Qin et al. (2000) citaram que os deslocamentos do comprimento de onda central das bandas de atenuação da LPG ($\Delta\lambda^m$) devido a variações de temperatura (ΔT) e de deformações mecânicas ($\Delta\epsilon$) podem ser expressos por:

$$\frac{\Delta\lambda^m}{\lambda^m} = \frac{\lambda^m - \lambda_o^m}{\lambda^m} = (\alpha + \xi)\Delta T + (1 + p)\Delta\epsilon \quad (4),$$

em que, λ_o^m é a posição inicial do comprimento de onda central da m -ésima banda de atenuação da LPG, λ^m é a posição final para a qual λ_o^m foi deslocado após uma determinada variação de temperatura e/ou deformação mecânica, α é o coeficiente de expansão térmica, ξ é o coeficiente termo-ótico e p é o coeficiente elasto-ótico. Esses coeficientes podem matematicamente ser representados por (QIN et al., 2000):

$$\alpha = \left(\frac{1}{\Lambda} \cdot \frac{\Delta\Lambda}{\Delta T} \right) \quad (5);$$

$$\xi = \left[\frac{1}{n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m}} \cdot \frac{\Delta(n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m})}{\Delta T} \right] \quad (6);$$

$$p = \left[\frac{1}{n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m}} \cdot \frac{\Delta(n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m})}{\Delta\epsilon} \right] \quad (7).$$

Para a particular situação em que não há deformações mecânicas ($\Delta\epsilon = 0$), as respostas térmicas da LPG quantificadas em comprimento de onda passam a ser uma função linear dos coeficientes α , que está associado com o período (Λ) da rede, e ξ , que é criticamente dependente do índice de refração do meio externo (n_{ext}). Essa dependência matemática é válida para os casos em que $n_{ext} \ll n_2$. No entanto, as respostas em comprimento de onda da LPG induzidas por variações térmicas assumem comportamentos não-lineares quando $n_{ext} < n_2$, os quais são progressivamente mais evidentes à medida que n_{ext} se aproxima de n_2 (KAMIKAWACHI et al, 2007a). A causa dessa não-linearidade está associada com o efeito termo-ótico que faz com que as mudanças do índice de refração do meio externo sejam muito mais significativas que aquelas inerentes ao índice de refração da fibra ótica.

He et al. (2002) modelaram matematicamente essa situação e indicaram que os deslocamentos em comprimento de onda da LPG ($\Delta\lambda^m$) por conta apenas de variações térmicas (ΔT) podem ser expressos por:

$$\frac{\Delta\lambda^m}{\lambda^m} = \frac{\lambda^m - \lambda_o^m}{\lambda^m} = (\alpha + \xi)\Delta T + \frac{\gamma}{\lambda^m} \Delta T \quad (8),$$

em que,

$$\gamma = \frac{b_{\infty}^2 (\lambda_0^m)^3 n_{ext} A \alpha_{ext}}{8\pi^3 r_2^3} \left\{ (n_2^2 - n_{ext}^2)^3 \left[n_1^2 - n_2^2 \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 \cdot \frac{J_0^2 \left(b_{\infty} \frac{r_1}{r_2} \right) + J_1^2 \left(b_{\infty} \frac{r_1}{r_2} \right)}{J_0^2(b_{\infty}) + J_1^2(b_{\infty})} \right] + n_2^2 \frac{b_{\infty}^2 (\lambda_0^m)^2}{4\pi^2 r_2^2} + \frac{b_{\infty}^2 (\lambda_0^m)^3}{4\pi^3 r_2^3} (n_2^2 - n_{ext}^2)^{5/2} \right\}^{-1/2} \quad (9),$$

sendo que, α_{ext} é o coeficiente termo-ótico do meio externo, J_0 e J_1 são, respectivamente, as funções de Bessel de primeiro tipo de ordem zero e de primeira ordem e b_{∞} é a m -ésima raiz de J_0 .

Como a LPG pode simultaneamente responder a mais de um estímulo externo, faz-se necessário controlá-la de forma a isolar os efeitos somente da grandeza de interesse e minimizar a inserção de erros na resposta do transdutor (BHATIA, 1996; PATRICK et al., 1998b; KAMIKAWACHI et al., 2007a; SUN et al., 2007). Por isso, em medições de índice de refração, é usual manter as LPGs sob tensões longitudinais e temperaturas constantes.

Chiang et al. (2000) apresentaram uma expressão analítica para os deslocamentos em comprimento de onda das bandas de atenuação da LPG em função do índice de refração do meio externo, na ausência de deformações mecânicas e de variações de temperatura. Essa expressão é:

$$\Delta\lambda^m = \lambda^m - \lambda_0^m = \frac{b_{\infty}^2 (\lambda_0^m)^3 A}{8\pi^3 n_2 r_2^3} \left[(n_2^2 - n_{ext0}^2)^{-1/2} - (n_2^2 - n_{ext}^2)^{-1/2} \right] \quad (10),$$

em que, λ_0^m é, neste caso, a posição inicial do comprimento de onda central da m -ésima banda de atenuação da LPG correspondente ao índice de refração n_{ext0} e λ^m é a posição final para a qual λ_0^m foi deslocado após o contato com a substância cujo índice de refração é n_{ext} . Os termos de índice de refração presentes na Equação 10 são definidos para um comprimento de onda específico e para uma particular temperatura.

A sensibilidade da m -ésima banda de atenuação da LPG ao índice de refração externo depende de seu período e da ordem m do modo de casca para o qual foi acoplada a energia oriunda do modo de fundamental de núcleo ($m = 1$). Ela pode ser obtida por meio da derivada da Equação 10 com relação a esse parâmetro, sendo representada matematicamente por (KAMIKAWACHI, 2007):

$$\frac{d\lambda^m}{dn_{ext}} = -\frac{u_{\infty}^2 (\lambda_0^m)^3 A}{8\pi^3 n_2 r_2^3} \left[n_{ext} (n_2^2 - n_{ext}^2)^{-3/2} \right] \quad (11).$$

É essa sensibilidade ao índice de refração que permite o emprego das LPGs na avaliação de combustíveis líquidos. Entretanto, as Equações 10 e 11 não se aplicam aos casos em que o índice de refração do meio externo é igual ou maior que o índice de refração da casca da fibra ótica.

Isso ocorre porque quando o índice de refração do meio externo é menor que o índice de refração da casca da fibra, define-se uma condição guiamento ótico convencional, na qual a potência ótica acoplada para a casca tende a permanecer nela confinada devido ao fenômeno da reflexão interna total (DUHEM et al., 1998; IVANOV et al., 2006). Essa é a condição de maior sensibilidade da LPG ao índice de refração externo (CHIANG et al., 2000).

Contudo, quando o índice de refração do meio externo é igual ao índice de refração da casca da fibra ótica, a interface casca-meio externo torna-se inexistente e, portanto, a potência ótica confinada na casca passa a ser espalhada para o meio externo (DUHEM et al., 1998; IVANOV et al., 2006). Nessa condição o espectro de transmissão da LPG deixa de apresentar bandas de atenuação, dificultando o uso do dispositivo como transdutor.

Por sua vez, quando o índice de refração do meio externo é maior que o índice de refração da casca da fibra ótica, estabelece-se uma condição de guiamento vazante, na qual a potência ótica guiada pela fibra passa a ser parcialmente atenuada e/ou irradiada para o meio externo (reflexão externa). A magnitude da atenuação, nesse caso, é dependente das reflexões de Fresnell que ocorrem na interface casca-meio externo. Nessa condição, a sensibilidade ao índice de refração da LPG é significativamente menor que aquela verificada na condição de guiamento convencional (DUHEM et al., 1998; DUHEM et al., 2000; HOU et al., 2001; IVANOV et al., 2006).

As diferentes condições de guiamento dos sinais eletromagnéticos em LPGs em função da relação entre os índices de refração do meio externo (n_{ext}) e da casca da fibra ótica (n_2) estão representadas esquematicamente na Figura 6.

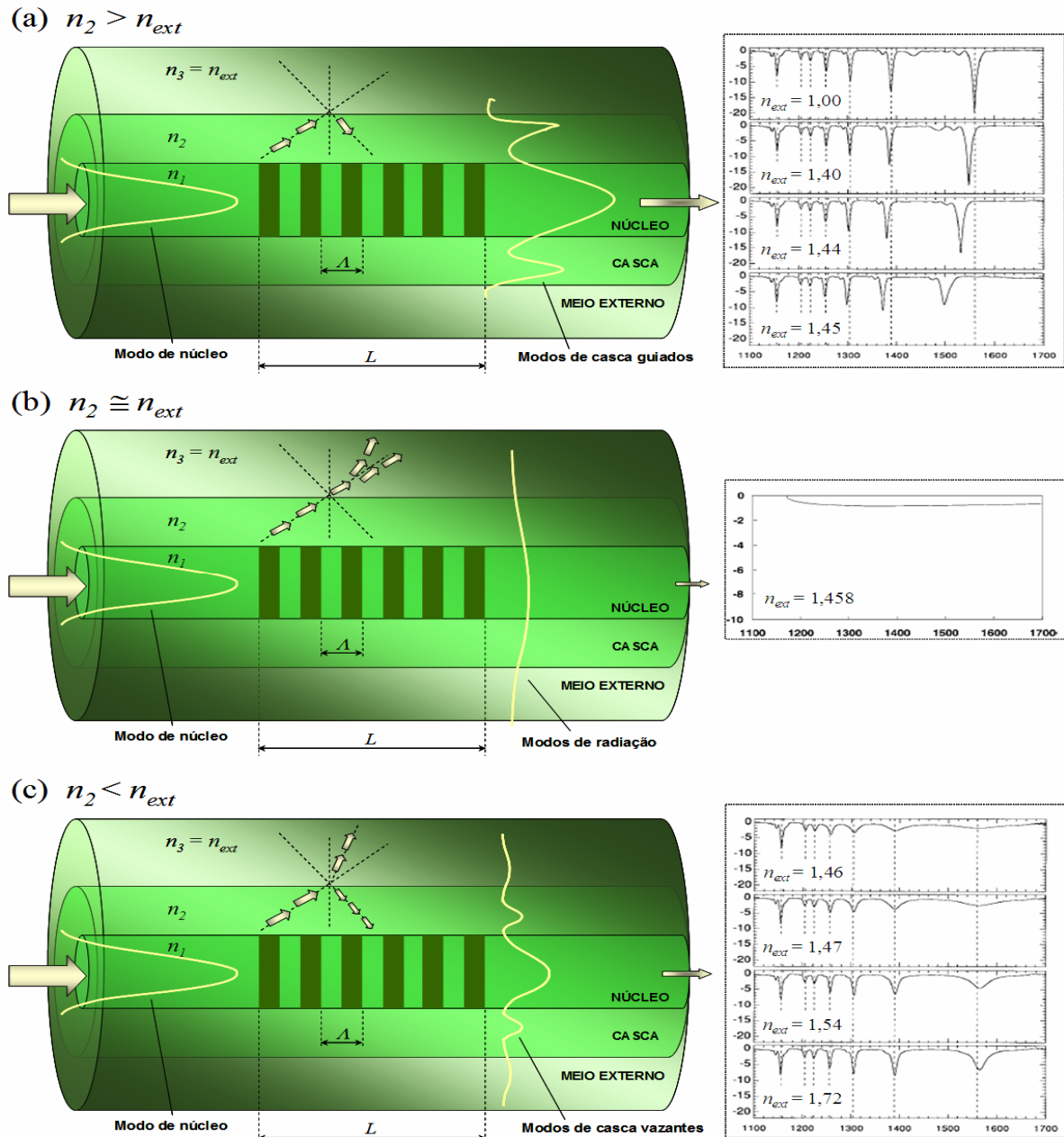


Figura 6 - Diagramas esquemáticos das condições de guiamento eletromagnético em uma LPG quando:

(a) $n_2 > n_{ext}$; (b) $n_2 \cong n_{ext}$; e, (c) $n_2 < n_{ext}$.

2.2 INTERFERÔMETROS BASEADOS EM LPGs

As características espectrais das LPGs podem ser modificadas por meio da associação em série de dois ou mais dispositivos ao longo de um mesmo segmento de fibra ótica. Se essa associação é realizada entre duas LPGs idênticas, de tal maneira que o espaçamento (D) entre elas seja maior que seus respectivos períodos (A), então o conjunto ótico passa a atuar como um interferômetro de Mach-Zehnder (CLPG) (DIANOV et al., 1996), conforme ilustrado na Figura 7.

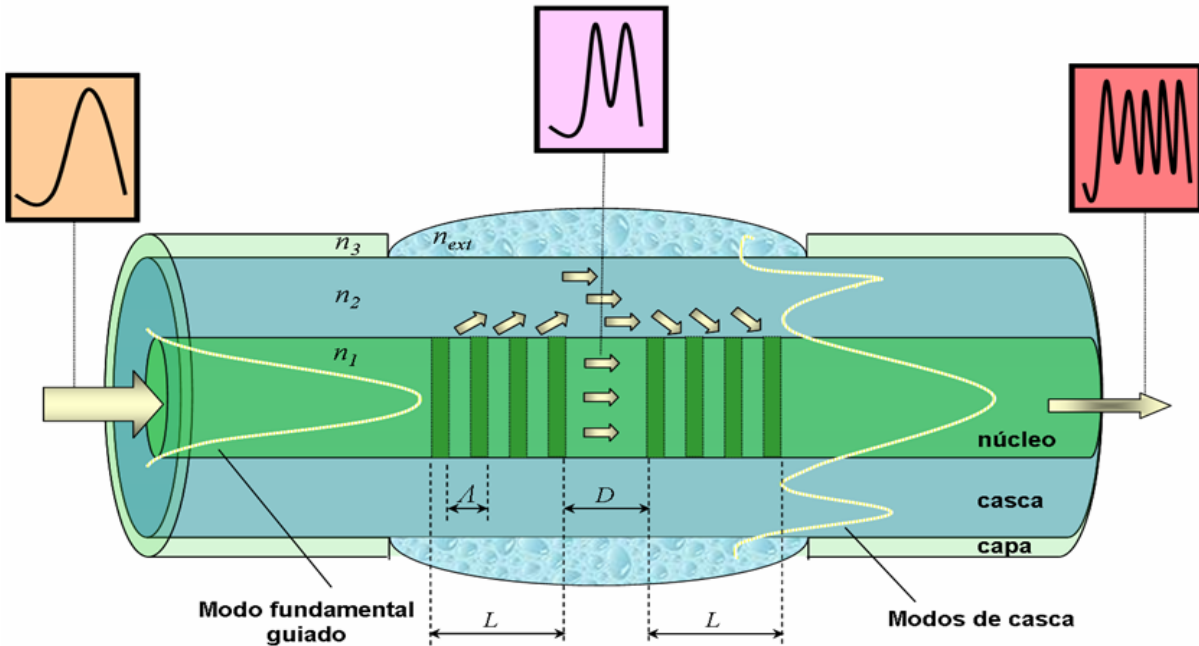


Figura 7 - Diagrama esquemático da propagação de um sinal com banda larga em um segmento de fibra óptica com a inscrição de um interferômetro de Mach-Zehnder (CLPG).

Nesse interferômetro em fibra, assumindo que o dispositivo opera em condições de guiamento eletromagnético convencional ($n_2 > n_{ext}$), parte da potência ótica que se propaga no núcleo da fibra é acoplada para a casca quando atinge a primeira LPG, gerando m bandas de atenuação em seu espectro de transmissão, cujas posições dos comprimentos de ondas centrais e mínimas transmissividades são descritas pelas Equações 1 e 3, respectivamente.

Dessa maneira, ao atingir a primeira LPG a potência ótica é dividida em dois distintos regimes de propagação, sendo que um ocorre no núcleo e outro na casca da fibra ótica. Esses diferentes meios constituem os braços do interferômetro de Mach-Zehnder. Como os índices de refração efetivos do núcleo e da casca são distintos, surge uma diferença de percurso e, por conseguinte, uma diferença de fase entre os modos de propagação. Adicionalmente, como a distância entre as LPGs é pequena, tipicamente da ordem de centímetros, a potência ótica guiada na casca é reacoplada para o núcleo da fibra ao atingir a segunda LPG. Então, a potência ótica reacoplada se combina com a parcela que ficou confinada no núcleo, proporcionando a formação de franjas de interferência no espectro de transmissão do dispositivo, as quais possuem larguras de banda mais estreitas que aquelas inerentes à apenas uma das LPGs que constituem o interferômetro (DIANOV et al., 1996; LIU et al., 1999). Além disso, as posições dos comprimentos de ondas ressonantes passam a ser definidas com maior resolução e menor incerteza.

Os índices de refração efetivos dos modos de casca dependem do índice de refração do meio externo. Logo, variações no índice de refração do meio externo provocam mudanças

no atraso de fase relativo entre os braços do interferômetro, induzindo modificações nas posições em comprimento de onda e nas amplitudes das franjas de interferência (LIU et al., 1999; BRAKEL, 2004). O monitoramento dessas modificações em função do índice de refração do meio externo viabiliza o uso da CLPG para fins refratométricos. O apêndice A deste documento apresenta um estudo complementar sobre a aplicação de uma CLPG em medições de salinidade.

A diferença de fase que ocorre entre os braços do interferômetro ($\Delta\phi$) é representada pela soma entre a diferença de fase imposta pelas LPGs quando o sinal ótico as atravessa ($\Delta\phi_{LPG}$) e a diferença de fase induzida pela cavidade do interferômetro ($\Delta\phi_{cav}$) (LEE e NISHII, 1999; BRAKEL, 2004). Dessa maneira,

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{LPG} + \Delta\phi_{cav} = (\beta^{co} - \beta^{cl,m})D - 2\arctan\left[\frac{\delta}{\sqrt{\kappa_m^2 + \delta^2}} \cdot \tan\left(L\sqrt{\kappa_m^2 + \delta^2}\right)\right] \quad (12),$$

em que,

$$\delta = \left(\frac{\beta^{nu} - \beta^{ca,m}}{2}\right) - \frac{\pi}{A} \quad (13),$$

e, β^{nu} e $\beta^{ca,m}$ são, respectivamente, as constantes de propagação do modo de núcleo e dos m -ésimos modos de cascas, as quais podem ser representadas matematicamente por:

$$\beta^{nu} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff}^{nu} \quad (14),$$

e,

$$\beta^{ca,m} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff}^{ca,m} \quad (15).$$

Considerando que os comprimentos de ondas centrais das franjas de interferência (λ_w) são originados quando a diferença de fase é um múltiplo inteiro de 2π , então as w possíveis posições ($w = 1, 2, 3, \dots$) de λ_w acontecem em:

$$\lambda_w = \frac{(n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m})}{w} D \quad (16).$$

Para LPGs com eficiências de acoplamento intermodais próximas de 50% (~ 3 dB), o espaçamento em comprimento de onda ($\Delta\lambda_{w,w+1}$) entre duas franjas consecutivas (w e $w+1$) do padrão espectral interferométrico é aproximadamente igual a (LEE e NISHII, 1999; LIU et al., 1999; BRAKEL, 2004):

$$\Delta\lambda_{w,w+1} \approx \lambda_w^2 \cdot \left\{ \left[\left(n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m} \right) - \lambda_w \frac{d(n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m})}{d\lambda_w} \right] D \right\}^{-1} \quad (17).$$

Logo, o aumento da separação espacial entre as LPGs diminui o espaçamento entre franjas vizinhas e, conseqüentemente, aumenta o número de franjas em uma mesma faixa de comprimento de onda. Dessa maneira, fica clara a relação de compromisso entre a resolução e a faixa espectral livre do dispositivo. O estreitamento das franjas promove ganhos em termos de resolução. Por outro lado, quanto mais próximas as franjas de interferência estiverem entre si, mais limitada será a distinção de deslocamento entre elas.

A Figura 8 ilustra o espectro de transmissão característico de interferômetros em fibra baseados em LPGs, a qual foi obtida mediante simulação considerando $\Lambda = 455 \mu\text{m}$; $L = 20$ mm; $D = 200$ mm e $\Delta n_{co} = 0,0001$ (BRAKEL, 2004). Nesse exemplo, o espectro possui 15 franjas de interferência com largura de banda muito menor que aquelas normalmente encontradas em LPGs.

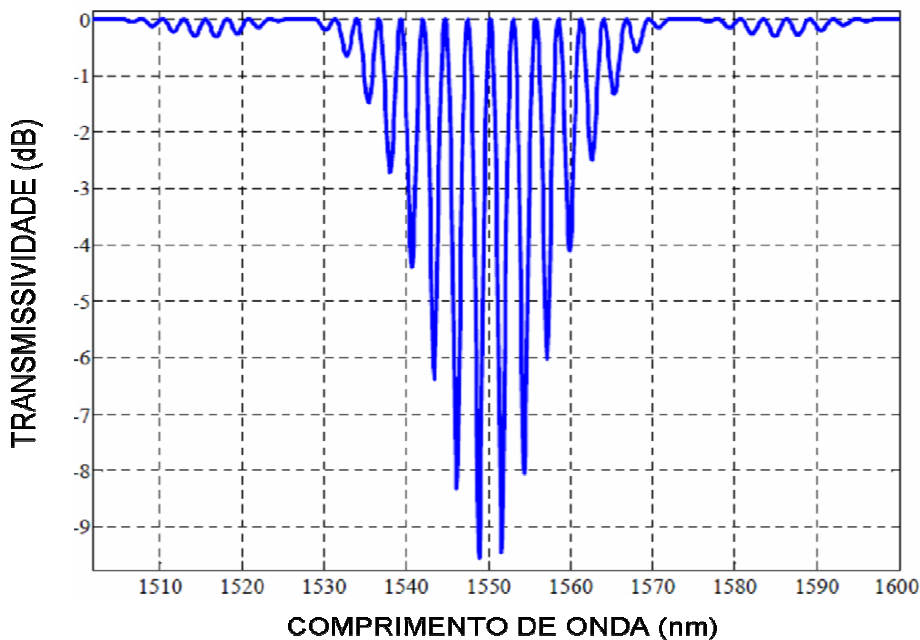


Figura 8 - Exemplo de espectro de transmissão de um interferômetro em fibra baseado em LPGs, o qual foi obtido mediante simulação numérica (adaptado de BRAKEL, 2004).

O espectro com franjas de interferência também pode ser obtido utilizando-se uma única LPG (LEE e NISHII, 1998; SWART, 2003; BRAKEL, 2004). Para tanto, a extremidade da fibra ótica que contém a LPG deve ser clivada e o espectro de reflexão do elemento ótico deve ser mensurado. Nesse caso, tem-se um interferômetro de Michelson em fibra (SILPG). Para aumentar a refletividade do sinal ótico, pode-se aplicar na extremidade clivada da fibra ótica uma película de prata, conforme apresentado na Figura 9.

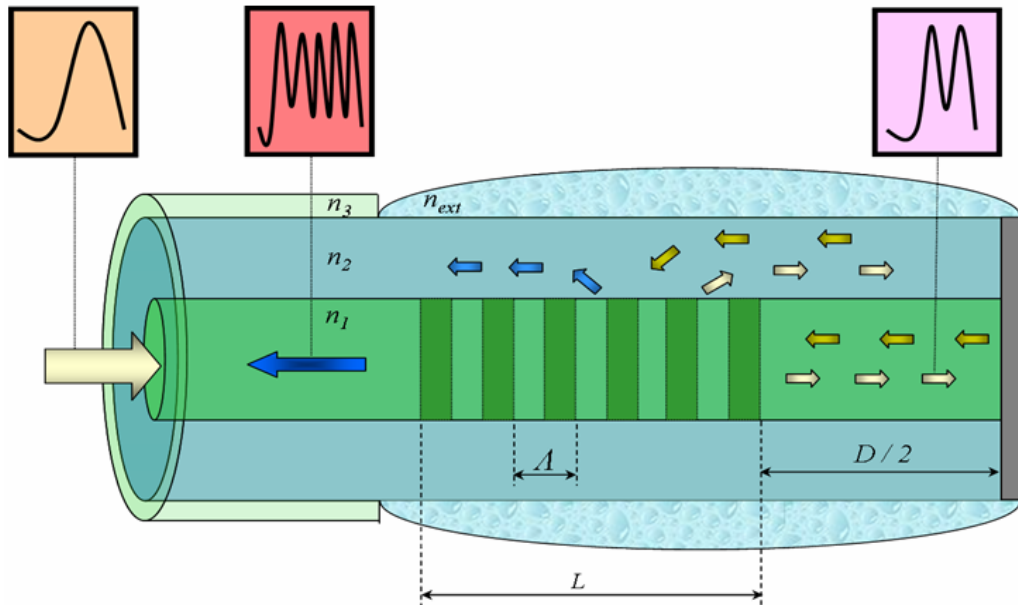


Figura 9 - Diagrama esquemático da propagação de um sinal com banda larga em uma fibra ótica com a inscrição de um interferômetro de Michelson (SILPG).

No interferômetro de Michelson em fibra, a potência ótica que se propaga no núcleo é dividida em duas partes quando chega até a LPG, desde que seja respeitada a condição de guiamento eletromagnético convencional ($n_2 > n_{ext}$). Uma dessas partes continua sua propagação no núcleo, enquanto que a outra passa a se propagar na casca, conforme princípio de funcionamento descrito para o interferômetro de Mach-Zehnder em fibra. Portanto, a LPG atua como elemento divisor de feixe, enquanto que os dois braços interferométricos são compostos pelo núcleo e pela casca da fibra ótica. A potência ótica que se propaga nesses dois braços é refletida ao atingir a extremidade espelhada da fibra. Dessa maneira, quando a potência ótica que se propaga na casca da fibra atinge novamente a LPG, ela é reacoplada para o núcleo da fibra e, por conseguinte, franjas de interferência são formadas no espectro de reflexão do dispositivo. Isso ocorre por conta da diferença de fase entre os sinais que se propagaram no núcleo e na casca da fibra ótica (LEE e NISHII, 1998; SWART, 2003; BRAKEL, 2004).

O princípio de funcionamento do interferômetro de Michelson em fibra com relação às variações do índice de refração externo é semelhante àquele reportado para o interferômetro de Mach-Zehnder. Entretanto, a utilização da LPG autointerferente (SILPG) apresenta vantagens quanto à operação e encapsulação, sobretudo porque possibilita a leitura de um sinal de reflexão, bem como a imersão facilitada do dispositivo em líquidos, sem que a LPG que o compõem entre em contato com o material (SWART, 2003; BRAKEL, 2004).

Para os casos de imersão parcial da cavidade do interferômetro de Michelson em líquidos, a diferença de fase ($\Delta\phi$) que ocorre entre os braços do interferômetro pode ser simplificada representada por (KIM et al., 2005):

$$\Delta\phi = \frac{4\pi}{\lambda} \left[\left(n_{eff}^{nu} - n_{eff}^{ca,m} \right) \left(\frac{D+L}{2} \right) + \Delta n_{eff}^{ca,m} \cdot l \right] \quad (18),$$

em que, $\Delta n_{eff}^{ca,m}$ é a mudança no índice de refração efetivo dos m -ésimos modo de casca e l é o comprimento da meia cavidade em contato com o líquido. A Equação 18 indica que a imersão parcial da cavidade do interferômetro de Michelson em líquidos pode induzir modificações no padrão espectral de interferência do dispositivo, potencializando seu uso como transdutor refratométrico, mesmo nessa particular condição de operação.

As considerações aqui relatadas para as LPGs sobre a influência da relação entre os índices de refração do meio externo (n_{ext}) e da casca da fibra ótica (n_2) na condição de guiamento de sinais eletromagnéticos, também são aplicadas aos interferômetros em fibra (DUHEM et al., 2000; IVANOV et al., 2006). No entanto, cabe destacar que em condições de guiamento convencionais ($n_2 > n_{ext}$), as sensibilidades ao índice de refração dos interferômetros em fibra são, pelos menos, duas vezes maiores que aquelas registradas para as LPGs que o originaram (KAMIKAWACHI et al., 2007b).

Por outro lado, em condições de guiamento vazante ($n_2 < n_{ext}$), as perdas de potência ótica para o meio externo são majoradas nos interferômetros em fibra, sobretudo por conta da existência da cavidade, comprometendo a sensibilidade do dispositivo à detecção de índices de refração (DUHEM et al., 2000). Entretanto, é importante ressaltar que esse comportamento somente é observado quando há imersão total do dispositivo em líquidos com altos índices de refração. Isso porque a imersão parcial da cavidade de tais interferômetros pode ser particularmente utilizada para avaliar substâncias com índices de refração maiores que aquele da casca da fibra ótica (CARDOSO, 2010). Para tanto, deve-se selecionar um comprimento de cavidade para interação com o líquido capaz de garantir que a potência ótica guiada na casca

da fibra ótica ao longo da cavidade do interferômetro seja reacoplada para o núcleo, possibilitando a formação de franjas de interferência no espectro de transmissão e/ou reflexão do dispositivo.

2.3 FUNDAMENTOS DE METROLOGIA APLICADOS AOS SFOs

Sensores² óticos são dispositivos fotônicos capazes de fornecer um resultado representativo de uma grandeza física, química ou biológica após as etapas de transdução/detecção, processamento e condicionamento de um sinal ótico cujas características de transmissão, reflexão, dispersão, absorção ou espalhamento foram modificadas pela interação com o objeto da medição, também chamado de mensurando. Esses dispositivos fotônicos são chamados de SFOs quando um segmento de fibra ótica é utilizado para concebê-los (LÓPEZ-HIGUERA, 1998).

Os SFOs são compostos basicamente por um transdutor em fibra, por uma unidade de interrogação, por uma unidade de condicionamento de sinais e por uma unidade de indicação e/ou armazenamento de sinais. O arranjo dessas unidades faz com que tais sensores quantifiquem um determinado mensurando e disponibilizem informações necessárias para compor o respectivo resultado da medição.

A Figura 10 apresenta o diagrama esquemático geral do processo de medição com SFOs. Nele o sinal ótico que atinge o transdutor em fibra, tal como uma LPG, uma CLPG ou uma FBG, é preliminarmente modulado pelo mensurando. Na sequência, esse sinal é detectado pela unidade de interrogação. Esta unidade, normalmente, transforma o sinal ótico em um sinal elétrico proporcional, enviando-o para a unidade de condicionamento de sinais. Nesta unidade o sinal elétrico é interpretado, submetido a um conjunto de operações matemáticas e encaminhado para a unidade de indicação e/ou armazenamento de sinais, a partir da qual extraem-se informações para apresentação do resultado da medição.

² Essa definição do termo “sensor” foi aqui adotada por ser amplamente difundida na área de fotônica. No entanto, é importante ressaltar que o VIM (BIPM, 2012) define “sensor” como “o dispositivo que indica a presença de um fenômeno, sem necessariamente fornecer um valor de uma grandeza associada”. Logo, a definição de “sensor” reportada no VIM equivale àquela tipicamente utilizada na área de fotônica para o termo “transdutor”. Cabe destacar, ainda, que o VIM define o termo “transdutor” como “o dispositivo que fornece uma grandeza de saída que tem uma correlação determinada com a grandeza de entrada”. Essa é a definição do termo “sensor” para a área de fotônica. O termo “sensor” empregado na área de fotônica também é equivalente ao termo “sistema de medição” descrito no VIM, o qual é definido como um “conjunto completo de instrumentos de medição e outros equipamentos acoplados para executar uma medição específica”.

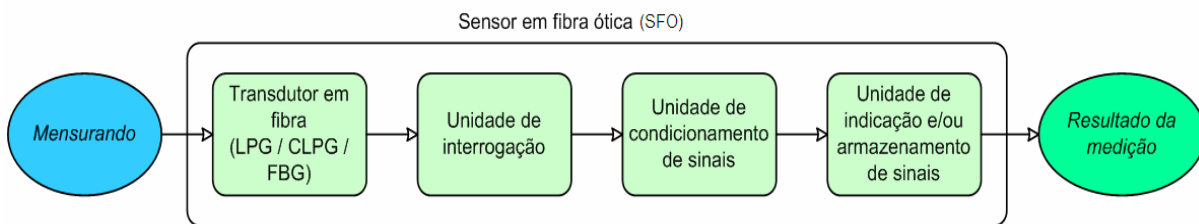


Figura 10 - Diagrama esquemático geral do processo de medição com SFOs.

O processo de medição supracitado é compatível com a maioria das aplicações dos SFOs. No entanto, para conhecer as limitações inerentes ao dispositivo e para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos, faz-se necessário responder as seguintes questões: (a) qual é, de fato, o resultado da medição? (b) Se o processo de medição é repetido, então o valor indicado será o mesmo? (c) Há uma relação unívoca entre o valor indicado e o mensurando? (d) Quais são o menor valor e a maior quantidade do mensurando que podem ser detectados pelo sensor? (e) Qual é o desempenho do sensor?

A elaboração de respostas consistentes a tais questionamentos depende do entendimento e da obtenção das principais características metrológicas inerentes aos SFOs. Para tanto, é fundamental conhecer o significado de termos como curva de resposta, curva de calibração, sensibilidade, resolução, conformidade, precisão, repetibilidade, reprodutibilidade, incerteza e resultado da medição. Apesar de o VIM apresentar as principais definições para os termos metrológicos (BIPM, 2012), esses termos foram adaptados ao contexto da área de fotônica e descritos de forma a auxiliar o leitor na compreensão dos resultados reportados neste documento. As definições desses termos serão apresentadas na seção 3, assim como um método para quantificar as principais fontes de incertezas associadas às medições com SFOs, o qual foi concebido a partir das diretrizes reportadas no GUM (BIPM, 2008).

De modo geral, erros sistemáticos e aleatórios podem ocorrer durante o processo de medição com um SFO, modificando o valor do resultado da medição. Assim, para assegurar a confiabilidade do resultado da medição, as fontes de incerteza devem ser identificadas e os seus efeitos devem ser compensados e/ou expressos em termos de incertezas padrão.

O diagrama de causa e efeito, também chamado de diagrama de Ishikawa ou de diagrama de espinha de peixe, permite identificar e visualizar as principais fontes de incerteza inerentes a um processo de medição. A Figura 11 ilustra um típico diagrama de causa e efeito para medições realizadas com SFOs. No ramo principal são representadas as principais fontes de incerteza (causas) que podem influenciar o resultado da medição (efeito). Os sub-ramos explicitam mais detalhadamente os parâmetros que caracterizam cada fonte de incerteza.

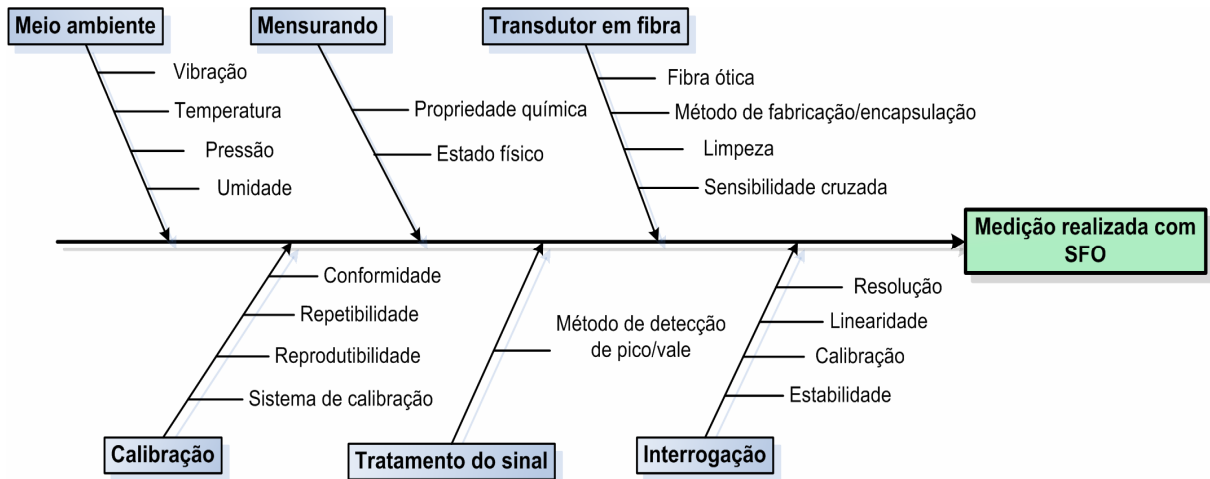


Figura 11 - Diagrama de causa e efeito para medições realizadas com SFOs. Ele representa as principais fontes de incerteza (causas) que podem influenciar o resultado da medição dos sensores (efeito).

A natureza do transdutor em fibra é uma importante fonte de incerteza. O tipo de fibra ótica, o método de fabricação e o processo de encapsulação empregados para conceber os transdutores em fibra podem ser determinantes no desempenho do sensor. Por exemplo, se uma FBG é gravada em uma fibra ótica hidrogenada, então ela deve ser submetida a um tratamento térmico adequado para assegurar sua estabilidade espectral antes de ser utilizada para fins de sensoriamento (KASHYAP, 1999).

Outra fonte de incerteza está associada com a sensibilidade cruzada que tipicamente caracteriza os transdutores em fibra. A LPG, por exemplo, é simultaneamente sensível ao índice de refração, a deformações mecânicas e a temperatura. Nesse caso, para assegurar o bom desempenho da LPG como transdutor refratométrico, deve-se identificar, mensurar e controlar os efeitos induzidos pelos demais mensurandos (KASHYAP, 1999; JAMES e TATAM, 2003). Quando as LPGs são aplicadas como transdutores de concentração, a limpeza de sua superfície é fundamental para garantir a precisão e a exatidão de suas respostas. O etanol, por exemplo, tem sido empregado com sucesso na remoção de líquidos residuais depositados sobre a LPG e na minimização dos efeitos da sensibilidade cruzada inerentes à resposta do dispositivo (POSSETTI et al., 2009).

A unidade de interrogação também é uma fonte de incerteza característica dos SFOs. De acordo com Dyer et. al (2005), as principais fontes de incerteza inerentes aos SFOs interrogados com analisadores de espectros óticos (OSA) são o comprimento de onda de calibração, a não-linearidade em comprimento de onda e a resolução em comprimento de onda, que combinadas totalizam incertezas da ordem de 1 nm. No entanto, na prática, sabe-se que essas incertezas são menores que 1 nm e que elas são limitadas, de fato, pela estabilidade mínima em comprimento de onda do OSA, em especial quando se avalia a resposta relativa

dos SFOs. Por isso, tem-se adotado a estabilidade mínima em comprimento de onda como a menor unidade em comprimento de onda que pode ser detectada pelo OSA, ou seja, como parâmetro imprescindível para a estimativa da resolução dos SFOs.

Outra fonte de incerteza advém do método usado para determinar o comprimento de onda de ressonância que caracteriza a resposta em comprimento de onda dos transdutores em fibra. Existem diversos métodos para detectar tais comprimentos de onda ressonantes (DYER et al., 2005; PATERNO et al., 2006). No entanto, o mais comum consiste em ajustar uma ou mais funções gaussianas aos espectros de transmissão e/ou de reflexão dos transdutores.

As principais características metrológicas dos SFOs levantadas durante a etapa de calibração também podem ser tratadas como fontes de incerteza. A conformidade, a repetibilidade e a reprodutibilidade dos sensores podem ser transformadas em incertezas padrão e, na sequência, combinadas com outras incertezas, tais como as incertezas inerentes ao sistema de calibração.

Por fim, o mensurando e as condições ambientais também podem ser apontados como fontes de incerteza. Em medições com SFOs a vibração, a pressão, a temperatura e a umidade devem ser parâmetros avaliados, medidos e controlados, assim como as propriedades químicas e o estado físico do mensurando.

Os fundamentos de metrologia aqui abordados serão mais bem discutidos ao longo deste documento, por meio da descrição de procedimentos e da demonstração do levantamento das principais características metrológicas dos SFOs.

3 METODOLOGIA

3.1 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DOS TRANSDUTORES EM FIBRA ÓTICA

Inicialmente, mais de 40 LPGs foram gravadas em fibras óticas monomodo padrão. Para tanto, utilizaram-se as técnicas de exposição ponto-a-ponto ao arco elétrico de uma máquina de emendas (KAMIKAWACHI, 2007) e à radiação UV oriunda de um laser de Nd:YAG (New Wave, Tempest-20, Nd:YAG), operando em 266 nm (COSTA, 2009), e de um laser excímero (Coherent, Xantos XS, KrF248), operando em 248 nm (CARDOSO, 2010; KAWANO, 2010).

Dentre os dispositivos produzidos, selecionaram-se 5 LPGs (LPG1, LPG2, LPG3, LPG4 e LPG5) para realização dos experimentos. O critério de seleção desses dispositivos foi pautado em suas propriedades espectrais, priorizando aqueles cujos espectros de transmissão no ar e em temperatura ambiente apresentassem bandas de atenuação, na faixa entre 1492,3 e 1601,9 nm, com amplitudes de pelo menos 5 dB e com larguras de banda a meia altura menores que 18 nm.

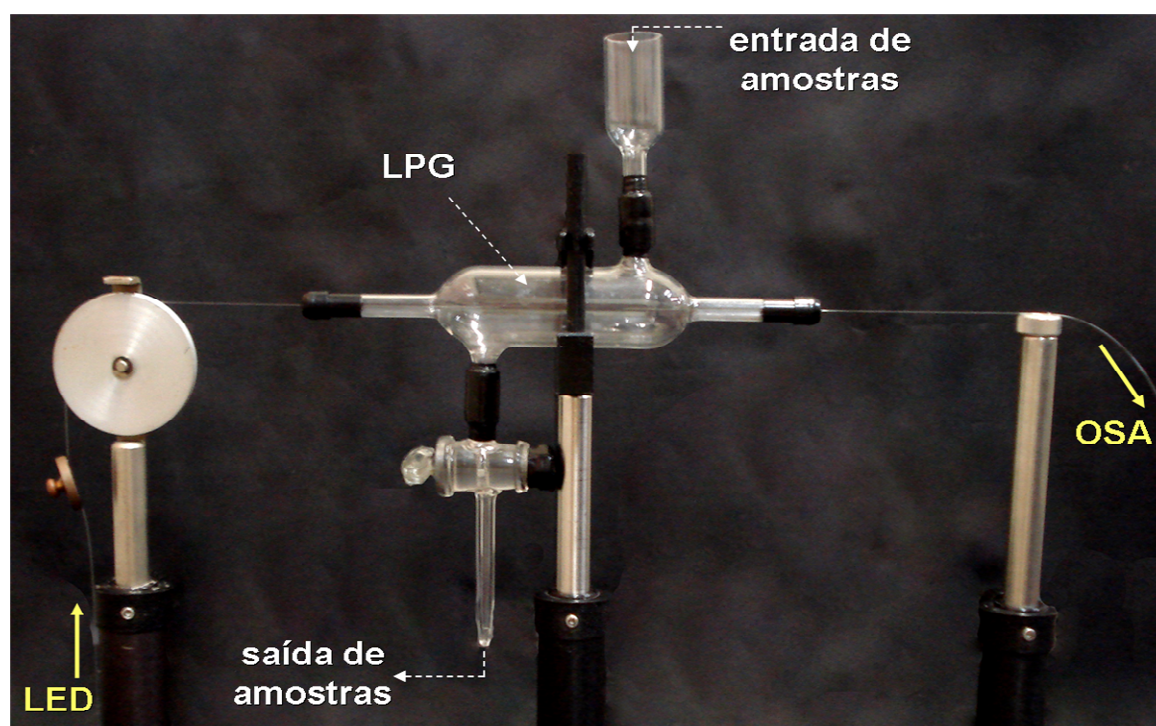
Adicionalmente, escolheu-se uma LPG com espectro de transmissão no ar contendo uma banda de atenuação com amplitude de aproximadamente 3 dB. Esse dispositivo foi utilizado para conceber um interferômetro de Michelson em fibra (SILPG1). Para tanto, depositou-se uma película de prata sobre uma das extremidades de seu segmento de fibra ótica. Essa deposição foi promovida por meio de uma reação química de óxido-redução, em meio básico, entre uma solução aquosa de nitrato de prata e uma solução aquosa de glicose, conforme descrito por Cardoso (2010) e Kawano (2010).

Os dispositivos em fibra ótica pré-selecionados foram, então, utilizados para avaliar a qualidade de combustíveis líquidos, sendo eleito para execução de um estudo específico apenas um dentre eles. A Tabela 1 apresenta resumidamente os parâmetros característicos de cada transdutor, bem como as aplicações para as quais eles foram designados.

As LPGs foram individualmente inseridas em um recipiente de vidro com capacidade para confinar e manter em contato com o transdutor ótico em investigação aproximadamente 25 cm³ de amostras líquidas e homogêneas. Um funil foi acoplado na parte superior do recipiente de vidro com o intuito de facilitar a introdução de amostras líquidas. Na parte inferior, por sua vez, foi adaptada uma torneira com o objetivo de escoar as amostras líquidas avaliadas. A foto desse sistema de caracterizações é apresentada na Figura 12.

Tabela 1 - Parâmetros característicos dos SFOs utilizados para avaliar combustíveis líquidos.

Transdutor	Aplicação	Técnica de gravação	Período - Λ (μm)	Número de pontos	Comprimento	
					total - L (cm)	cavidade - D (cm)
LPG1	teor de etanol em misturas etanol-gasolina	Arco elétrico de máquina de emendas	540	40	2,16	-
LPG2	teor de etanol em misturas etanol-água (método da adição controlada de água)	Arco elétrico de máquina de emendas	595	60	3,57	-
LPG3	teor de etanol em misturas etanol-água (correlação com velocidade do som)	Radiação UV de laser de Nd:YAG	400	60	2,40	-
LPG4	teor de óleo de origem em misturas <i>OX</i>	Arco elétrico de máquina de emendas	595	60	3,57	-
LPG5	teor de biodiesel em misturas <i>BX</i> (método da diluição padrão)	Radiação UV de laser excímero	400	60	2,40	-
SILPG1	teor de biodiesel em misturas <i>BX</i> (método da imersão parcial)	Radiação UV de laser excímero	400	60	2,40	6,0

**Figura 12 - Foto do sistema de caracterizações das LPGs empregadas para avaliar combustíveis líquidos.**

Para minimizar os efeitos da sensibilidade cruzada nas respostas das LPGs (BHATIA, 1996; KAMIKAWACHI et al., 2007), uma das extremidades de seus segmentos de fibra ótica foi colada com ester cianoacrilato sobre um suporte, ao passo que a outra

extremidade contornou uma roldana e serviu de apoio para uma massa de 10 g. Esse arranjo manteve as LPGs sob tensão longitudinal constante e possibilitou a compensação de efeitos mecânicos induzidos nos segmentos de fibra ótica por variações de temperatura. Além disso, a temperatura das amostras líquidas foi mantida em $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ e em equilíbrio térmico com o sistema de caracterizações. A temperatura foi monitorada ao longo de todos os experimentos com um termopar (Minipa, tipo K, com resolução de $\pm 0,05 ^\circ\text{C}$), o qual foi posicionado no interior do recipiente de vidro, nas proximidades das LPGs. Maiores amplitudes térmicas foram utilizadas apenas nas caracterizações da LPG4, quando se almejou monitorar a influência desse parâmetro na resposta do transdutor.

Para leitura dos espectros de transmissão das LPGs foram utilizados um LED superluminescente (MRV Communications, centrado em 1547,1 nm e com 54,8 nm de largura de banda a meia altura) e um analisador de espectros óticos (OSA, Anritsu-MS9710B, com resolução de 0,1 nm, estabilidade mínima em comprimento de onda de ± 5 pm e exatidão do nível de estabilidade de $\pm 0,02$ dB).

Os espectros mensurados foram visualizados e armazenados em um computador, sendo que a interface entre o OSA e o computador foi realizada via RS-232. Os parâmetros de monitoramento dos espectros foram definidos em um programa dedicado desenvolvido no LabView[®] 8.6. Esse sistema de interrogação também permitiu a aquisição do espectro do LED, o qual foi empregado como sinal de referência. Dessa maneira, os espectros de transmissão das LPGs foram divididos ponto-a-ponto, na mesma faixa de comprimento de onda, pelo espectro do LED. Essa operação matemática possibilitou a obtenção de espectros normalizados de transmissão das LPGs.

Os pontos que compuseram os espectros em pauta foram convenientemente exportados para um arquivo no formato de texto e, posteriormente, lidos no programa Origin[®] 6.1, o qual foi utilizado para interpretação e tratamento de dados.

Funções gaussianas foram ajustadas aos pontos constituintes dos espectros normalizados das LPGs com o intuito de estabelecer as posições dos comprimentos de onda centrais das bandas de atenuação, bem como as mínimas transmissividades. Esses parâmetros foram adotados, respectivamente, como as respostas absolutas em comprimento de onda e em intensidade das LPGs.

As respostas absolutas das LPGs foram subtraídas daquelas obtidas quando os dispositivos foram mantidos em contato com substâncias de referência, estabelecendo, por conseguinte, as respostas relativas dos transdutores. Esse procedimento foi adotado porque

minimiza as incertezas inerentes às medições refratométricas realizadas com LPGs, visto que diminui eventuais efeitos em suas respostas motivados por pequenas variações de temperatura, deformações mecânicas e/ou resquícios de amostras (POSSETTI, 2009).

Para tanto, as substâncias de referência foram escolhidas de acordo com as propriedades dos líquidos sob análise, priorizando a proximidade entre os índices de refração e a capacidade de induzir respostas absolutas precisas em condições de repetibilidade e de reprodutibilidade (POSSETTI, 2009). As substâncias de referência foram ainda utilizadas para efetuar a limpeza dos transdutores e do interior do recipiente de vidro, sendo aplicadas após a remoção de uma determinada amostra do sistema de caracterizações.

O interferômetro de Michelson em fibra (SILPG1), por sua vez, foi fixado à base de um estágio translacionador linear microcontrolado com resolução espacial de 5 μm , o qual foi verticalmente posicionado em uma bancada ótica, conforme ilustrado na Figura 13.



Figura 13 - Foto do sistema de caracterizações da SILPG1, a qual foi utilizada para avaliação de misturas *BX* por meio do método da imersão parcial.

A fixação do segmento de fibra ótica inerente ao interferômetro foi executada de modo a permitir sua imersão parcial e completa em substâncias líquidas previamente inseridas em um tubo de ensaio de vidro. Este tubo de ensaio, com capacidade para armazenar aproximadamente 15 cm^3 de amostras líquidas e homogêneas, foi sustentado por uma estrutura de PVC especialmente confeccionada para tal fim. Um programa desenvolvido no LabView[®] 8.6 permitiu o deslocamento supervisionado do estágio translacionador,

possibilitando a movimentação vertical acurada da SILPG1. As temperaturas das amostras líquidas colocadas em contato com a SILPG1 foram monitoradas e conservadas em um patamar de $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

Os espectros de reflexão da SILPG1 foram mensurados com o auxílio de um circulador ótico contendo 3 portas, ao qual foram acoplados o LED e o OSA utilizados na interrogação das LPGs. Os procedimentos de aquisição, armazenamento e tratamento de dados inerentes aos espectros da SILPG1 foram semelhantes àqueles empregados nas caracterizações das LPGs.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ADOTADOS

Após a estruturação dos sistemas de caracterizações dos transdutores em fibra ótica, iniciaram-se os procedimentos experimentais para avaliação da qualidade de combustíveis líquidos. No entanto, preliminarmente, averiguaram-se as estabilidades mecânicas de cada sistema mediante inspeção visual das partes físicas que os compuseram e avaliação das constâncias dos sinais óticos inerentes aos dispositivos selecionados quando em contato com o ar e em temperatura ambiente.

3.2.1 Determinação do Teor de Etanol em Misturas Etanol-Gasolina

Os espectros de transmissão da LPG1 foram mensurados para o dispositivo imerso em misturas etanol-gasolina contendo diferentes concentrações de etanol. Para tanto, foram preliminarmente preparadas amostras contendo as seguintes concentrações de etanol anidro misturado à gasolina do tipo A: 0,0, 20,0, 40,0, 60,0, 80,0 e 100,0% v/v. O limite de erro associado ao método de preparação das misturas etanol-gasolina foi de $\pm 0,1\%$ v/v de etanol.

Os experimentos foram conduzidos pela introdução individual das amostras líquidas no recipiente de vidro ilustrado na Figura 12, em ordem crescente de concentração de etanol. Para cada amostra da mistura etanol-gasolina, foram mensuradas 12 consecutivas respostas absolutas da LPG1 em condições de repetibilidade ($M = 12$). Essas medições foram, na sequência, replicadas 4 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 4$).

O etanol foi utilizado para efetuar a limpeza do transdutor em fibra ótica, sendo inserido no sistema de caracterizações sempre após a drenagem de uma determinada amostra

da mistura etanol-gasolina. As respostas absolutas da LPG1 também foram mensuradas durante seu procedimento de limpeza, com o intuito de compor a resposta relativa do transdutor. Dessa maneira, o etanol atuou como substância de referência (POSSETTI, 2009).

Assim que as amostras líquidas foram retiradas do sistema de caracterizações da LPG1, seus respectivos índices de refração foram mensurados com um refratômetro de Abbe convencional (Bausch & Lomb, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,00005$ UIR). Essas medições foram realizadas, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, em triplicata nas condições de repetibilidade ($M = 3$) e de reprodutibilidade ($N = 3$).

3.2.2 Determinação do Teor de Etanol em Misturas Etanol-Água

Inicialmente, verificou-se o comportamento do espectro de transmissão da LPG2 quando em contato com misturas constituídas por diferentes concentrações de etanol anidro e água ultrapura. Dessa maneira, monitoraram-se as posições do comprimento de onda central e as mínimas transmissividades da banda de atenuação presente no espectro de transmissão do dispositivo em função de misturas etanol-água contendo as seguintes concentrações de etanol: 0,0; 19,9; 39,9; 59,8; 79,7; 84,7; 89,6; 94,6; e, 99,6% v/v. O limite de erro associado com o método de preparação das misturas foi de $\pm 0,1\%$ v/v de etanol. Para preparar essas amostras mensuraram-se separadamente os volumes de etanol e de água antes de misturá-los. Esse procedimento foi adotado porque a mistura etanol-água é suscetível ao efeito de contração volumétrica.

Todas as medições das respostas da LPG2 foram avaliadas em termos das variações com respeito àqueles valores obtidos quando o dispositivo foi mantido em contato com a água, a qual foi eleita como substância de referência (POSSETTI, 2009). A água também foi utilizada para efetuar a limpeza do transdutor em fibra ótica.

Os experimentos foram conduzidos por meio da introdução individual de cada uma das misturas etanol-água no recipiente de vidro da Figura 12, seguindo a ordem crescente de concentração de etanol e de forma a assegurar 7 leituras consecutivas do espectro de transmissão do transdutor em condições de repetibilidade ($M = 7$). Em condições de reprodutibilidade o experimento foi repetido 4 vezes ($N = 4$).

Os índices de refração das amostras etanol-água foram mensurados, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com um refratômetro de Abbe convencional (Bausch & Lomb, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,00005$ UIR), logo depois da remoção do sistema de

caracterizações da LPG2. Essas medições foram executadas 3 vezes nas condições de repetibilidade ($M = 3$) e de reprodutibilidade ($N = 3$).

Com o intuito de propor um método capaz de viabilizar o uso dos transdutores em fibra ótica nas determinações do teor de etanol em misturas etanol-água ricas em etanol, mediram-se as respostas da LPG2 quando em contato com misturas etanol-água contendo 60,0 e 99,6% v/v de etanol. Na sequência, volumes suficientes de água ultrapura foram adicionados às duas misturas etanol-água de forma a reduzir suas concentrações de etanol em 1,0% v/v, sendo as amostras modificadas posteriormente avaliadas com a LPG2. Esse procedimento foi repetido, sendo que mais uma redução de 1,0% v/v nas concentrações de etanol foi intencionalmente provocada pela incorporação de água às misturas modificadas. As respostas fornecidas pela LPG2 quando em contato com as misturas modificadas foram, enfim, comparadas com curvas de calibração previamente ajustadas, com a finalidade de determinar o teor de etanol presente nas misturas não-modificadas. Esse método foi denominado método da adição controlada de água.

Na sequência, foram preparadas 13 amostras da mistura etanol-água contendo as seguintes concentrações de etanol: 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 85,0; 90,0; 95,0; e 100,0% v/v. O limite de erro associado com a preparação das amostras foi de $\pm 0,1\%$ v/v de etanol. Essas amostras foram utilizadas para calibrar a LPG3 e um sistema de medição ultrassônico de líquidos (UMS).

O UMS possuiu um par de transdutores ultrassônicos (Olympus NDT, V110-RM, 5 MHz), operando no modo transmissão-recepção, os quais foram conectados a uma placa eletrônica dedicada que possibilitou a aquisição, o armazenamento e o processamento dos sinais fornecidos pelos transdutores. Essa placa eletrônica possuiu um sistema de aquisição de dados com memória de 64 Mb e operou com frequência de amostragem máxima de 20 MHz. A geração, a aquisição, o pré-processamento e o armazenameto dos sinais ultrassônicos foram controlados por um programa especialmente desenvolvido para tais propósitos (DACIUK, 2008). Os transdutores ultrassônicos foram fixados com parafusos às duas superfícies opostas de um recipiente de aço inoxidável cilíndrico, com diâmetro interno de $(49,35 \pm 0,01)$ mm e com capacidade para armazenar cerca de 500 mL de amostras líquidas. Dessa maneira, a velocidade do som em um líquido homogêneo inserido no recipiente de aço pôde ser determinada com o UMS. Para tanto, mediu-se inicialmente o intervalo de tempo que a onda acústica levou para atravessar o líquido contido no recipiente de aço, determinando-se o tempo de trânsito. Após, calculou-se a velocidade do som no meio pela razão entre a distância

percorrida pelo sinal acústico, dada pelo diâmetro interno do recipiente de aço, e o tempo de trânsito (DACIUK, 2008).

O procedimento de calibração da LPG3 e do UMS consistiu em mensurar suas respostas relativas quando em contato com as misturas etanol-água, em condições de repetibilidade e de reprodutibilidade. Cada mistura etanol-água foi preliminarmente avaliada em condições de repetibilidade e em ordem crescente de concentração de etanol (1 ciclo de medição). Nessa etapa, para compor o resultado da medição referente ao contato com cada amostra etanol-água, calcularam-se as médias aritméticas de 25 medidas consecutivas da resposta da LPG ($M = 25$) e de 200 medidas consecutivas da resposta do UMS ($M = 200$). Portanto, ao final dessa etapa (1 ciclo de medições) foram obtidos 13 dados experimentais para a LPG3 e para o UMS, os quais correlacionaram as respostas de cada sistema de medição com a concentração de etanol presente nas misturas etanol-água. Na sequência, esses procedimentos foram repetidos 4 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 4$). Portanto, após as 4 repetições, obtiveram-se 4 ciclos de medidas, sendo que para cada amostra de calibração foram mensuradas 4 respostas da LPG3 e do UMS. Calculou-se, então, a média aritmética das 4 medições, tanto para a LPG3 quanto para o UMS. Logo, ao final dessa etapa foram, novamente, obtidos 13 dados experimentais para a LPG3 e para o UMS, os quais correlacionaram as respostas de cada sistema de medição com a concentração de etanol.

Esses dados foram utilizados para construir e treinar redes neurais artificiais (RNAs) do tipo Perceptron Multicamadas (HAYKIN, 1999) contendo 2 neurônios na camada de entrada (resposta da LPG3 e resposta do UMS), 10 neurônios na camada oculta e 1 neurônio na camada de saída (concentração de etanol). O número de neurônios na camada oculta foi definido após simulações iterativas executadas com o objetivo de minimizar o erro médio quadrático na saída das RNAs, bem como o número de neurônios (TERADA, 2010). A função de ativação do tipo tangente sigmóide foi utilizada na camada oculta, ao passo que na camada de saída foi empregada a função linear.

As RNAs foram treinadas durante 450 épocas por meio do algoritmo de Levenberg–Marquardt (taxa de aprendizado de 0,4, erro máximo de 0,87% v/v e erro médio quadrático de 0,22% v/v). Na sequência, as RNAs foram testadas e validadas com dados não utilizados na etapa de treinamento.

Para testar as RNAs, selecionou-se 1 dentre os 4 conjuntos de dados experimentais mensurados em condições de reprodutibilidade. Portanto, foram escolhidas 13 respostas da LPG3 e 13 respostas do UMS (1 ciclo de medições). Essas 26 respostas foram modificadas por meio da soma ou da subtração de constantes, sendo que os valores das constantes foram

determinados a partir do sorteio aleatório de um número pertencente ao intervalo definido pelo desvio-padrão experimental avaliado em condições de reprodutibilidade. Ou seja, para cada resposta previamente selecionada da LPG3 e do UMS foi incorporado, para mais ou para menos, um valor presente em sua respectiva dispersão experimental (incerteza do tipo A).

Por fim, para validar as RNAs foram utilizadas 3 respostas da LPG3 e 3 respostas do UMS quando em contato com misturas etanol-água contendo as seguintes concentrações de etanol: 45,0; 65,0; e, 75,0% v/v. Note que esses dados não foram utilizados nem para treinar as RNAs, nem para testá-las. Portanto, a etapa de validação permitiu avaliar a capacidade de generalização das RNAs.

3.2.3 Determinação do Teor de Óleo de Origem Presente em Misturas Óleo-Biodiesel (Misturas *OX*)

Em uma primeira etapa, foram preparadas misturas entre óleo de girassol e biodiesel, resultando em amostras líquidas com os seguintes teores de óleo: 0,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100,0% v/v. O limite de erro associado com o procedimento de preparação das misturas *OX* foi de $\pm 0,1\%$ v/v de óleo. O biodiesel foi obtido a partir de uma reação de transesterificação do óleo de girassol, utilizando hidróxido de sódio e metanol (FRANGUI, 1999; MEHER et al., 2006).

Os índices de refração das misturas *OX* foram mensurados, a $(26,0 \pm 0,5)$ °C, com um refratômetro de Abbe (Atago, DR-A1, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,00005$ UIR). O refratômetro também foi utilizado para determinar os coeficientes termo-óticos (dn_{ext}/dT) do óleo e do biodiesel para a faixa entre 14,0 e 35,0 °C, salvaguardando as temperaturas de operação recomendadas no manual do equipamento. Um banho térmico (Lauda – Ecoline Staredition E200) foi utilizado para modificar sistematicamente a temperatura das amostras inseridas no refratômetro de Abbe. Os valores dos índices de refração das misturas *OX* foram, então, comparados com o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica. As medidas de índice de refração foram repetidas 4 vezes em condições de repetibilidade ($M = 4$) e 3 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 3$).

Em uma segunda etapa, as misturas *OX* foram colocadas individualmente em contato com a LPG4, em ordem crescente de concentração de óleo, sendo, na sequência, mensurados os respectivos espectros de transmissão do dispositivo em fibra para uma faixa entre 20,0 e

120,0 °C, com incrementos de 2,0 °C. Uma lamparina, posicionada na base do recipiente de vidro da Figura 12, foi utilizada para aquecer o recipiente de vidro, a LPG4 e as misturas *OX*.

Esse método de avaliação das misturas *OX* foi denominado método assistido por temperatura. A variação da temperatura permitiu que os índices de refração dos líquidos e dos transdutores em fibra ótica fossem sistematicamente modificados devido às suas propriedades termo-óticas. Dessa forma, as temperaturas de execução dos ensaios foram manipuladas para garantir que os índices de refração dos líquidos fossem menores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica.

As temperaturas das misturas *OX* foram mensuradas com um termopar (Minipa, tipo K, com resolução de $\pm 0,05$ °C), o qual foi inserido no recipiente de vidro, nas proximidades da LPG4. As aquisições da temperatura e do espectro de transmissão da LPG4 foram, então, sincronizadas a fim de permitir o acompanhamento das duas medições em um mesmo intervalo de tempo. Para tanto, foi desenvolvido um programa dedicado no LabView® 8.6. Por fim, as posições do comprimento de onda central e as mínimas transmissividades das bandas de atenuação presentes no espectro de transmissão da LPG4, em temperaturas preferencialmente maiores que a temperatura ambiente, foram correlacionadas com o teor de óleo presente nas misturas *OX*. Utilizou-se etanol para promover a limpeza do transdutor em fibra ótica após a avaliação de uma determinada mistura *OX*. As medições foram replicadas 4 vezes em condições de repetibilidade ($M = 4$) e 3 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 3$).

Em uma terceira etapa, implementou-se um método alternativo de interrogação da LPG4 a partir da leitura de sinais de reflexão disponibilizados por uma FBG, com o intuito de conceber um SFO otimizado capaz de avaliar misturas *OX*. Para tanto, uma FBG foi conectada em série com a LPG4, sendo seu espectro de reflexão mensurado por meio de um sistema ótico composto por um circulador ótico com 3 portas, por um LED e por um OSA, conforme diagrama esquemático apresentado na Figura 14. O LED e o OSA foram os mesmos empregados nas caracterizações das LPGs.

A FBG foi gravada em uma fibra ótica monomodo padrão hidrogenada por meio da técnica de iluminação direta de uma máscara de fase com um laser excímero (Coherent, Xantos XS, KrF248), operando em 248 nm (OLIVEIRA, 2012). Na sequência, a FBG foi submetida a um tratamento térmico prolongado com o intuito de assegurar sua estabilidade térmica e a remoção do hidrogênio remanescente no interior de sua estrutura. Para tanto, manteve-se a FBG a $(200,0 \pm 0,5)$ °C durante 24 horas (CORADIN, 2011). Esse procedimento foi repetido 2 vezes. O período da máscara de fase e as características espectrais

da FBG foram escolhidos de acordo com as respostas da LPG4 quando em contato com as misturas *OX* em diferentes temperaturas. Para evitar efeitos de sensibilidade cruzada, posicionou-se a FBG nas proximidades do sistema de caracterizações da LPG4 de forma que ela não fosse submetida a deformações mecânicas e/ou a variações de temperatura.

Dessa maneira, as modificações observadas nos espectros de reflexão da FBG foram originadas unicamente por alterações induzidas no espectro de transmissão da LPG4, sendo, por conseguinte, resultados de operações de convolução interespectrais. Nessa configuração, o espectro de transmissão da LPG4 modulou em amplitude o espectro de reflexão da FBG. Consequentemente, a FBG disponibilizou um sinal ótico de intensidade proporcional às respostas da LPG4 imersa nas misturas *OX* em diferentes temperaturas.

Para avaliar o desempenho do SFO otimizado na avaliação de misturas *OX*, repetiram-se os procedimentos de caracterização térmica da LPG4 quando em contato com tais misturas. Porém, nesta etapa, mediram-se os espectros de reflexão da FBG e determinaram-se suas respectivas máximas refletividades, correlacionando-as com os teores de óleo presentes nas misturas. Os experimentos foram repetidos 4 vezes em condições de repetibilidade ($M = 4$) e 3 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 3$).

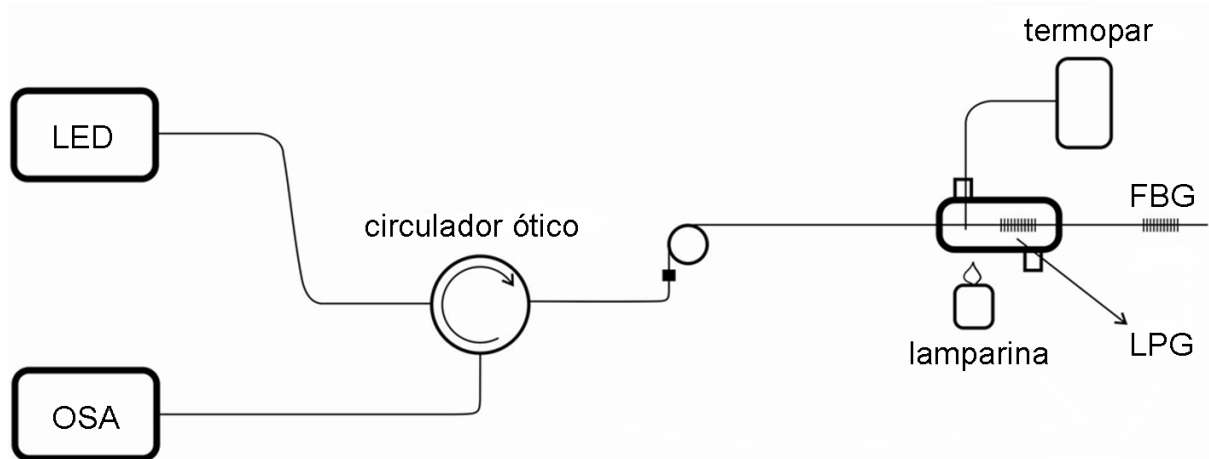


Figura 14 - Diagrama esquemático do SFO otimizado capaz de avaliar misturas *OX*. As respostas do sensor são oriundas de modificações na intensidade do espectro de reflexão de uma FBG.

3.2.4 Determinação do Teor de Biodiesel Presente em Misturas Biodiesel-Óleo Diesel (Misturas *BX*)

Preliminarmente, com base em óleo diesel tipo A e em biodiesel produzido a partir de óleo de canola foram preparadas misturas *BX* contendo os seguintes teores de

biodiesel: 0,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100,0% v/v. O limite de erro associado com o procedimento de preparação das misturas *BX* foi de $\pm 0,1\%$ v/v de biodiesel.

Na sequência, as misturas *BX* foram sistematicamente diluídas em ciclohexano na proporção 1:1 (50,0% v/v de *BX* e 50,0% v/v de ciclohexano) e 1:2 (33,33% v/v de *BX* e 66,67% v/v de ciclohexano). O procedimento de diluição foi realizado com o intuito de minimizar propositalmente o índice de refração das misturas *BX*. O ciclohexano foi escolhido por se tratar de uma substância padrão miscível, porém não-reativa, nessas misturas e por possuir índice de refração menor que aquele da casca da fibra ótica de sílica em temperatura ambiente (HEIDEMANN, 2011).

Os índices de refração das misturas *BX*, do ciclohexano e das misturas *BX* diluídas em ciclohexano foram mensurados, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com um refratômetro de Abbe (Atago, DR-A1, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,00005$ UIR), sendo os resultados das medições comparados com o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica. Essas medições foram repetidas 3 vezes em condições de repetibilidade ($M = 3$) e 5 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 5$).

Após, as misturas *BX*, o ciclohexano e as misturas *BX* diluídas em ciclohexano foram individualmente introduzidos no sistema de caracterizações contendo a LPG5, sendo as medições realizadas a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. Os espectros de transmissão do transdutor em fibra ótica completamente imerso no ciclohexano e nas misturas *BX* diluídas em ciclohexano foram mensurados 15 vezes em condições de repetibilidade ($M = 15$) e 5 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 5$). Em cada medição foram determinadas as posições do comprimento de onda central da banda de atenuação presente no espectro de transmissão do dispositivo, sendo avaliados os deslocamentos em relação àquela posição quando a LPG5 foi imersa no ciclohexano. Portanto, neste experimento, o ciclohexano foi utilizado como substância de referência (POSSETTI, 2009). Por fim, as respostas fornecidas pela LPG5 foram correlacionadas com o teor de biodiesel presente nas misturas *BX*. Esse método de avaliação das misturas *BX* foi chamado de método da diluição padrão. As proporções de diluição foram manipuladas para garantir que os índices de refração líquidos sob análise fossem menores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica, assegurando que os SFOs operassem em condições de guiamento eletromagnético convencional, em temperatura ambiente.

Adicionalmente, investigou-se a aplicação de um interferômetro de Michelson em fibra na avaliação das misturas *BX*, com o intuito de estabelecer um método de determinação

do teor de biodiesel, sem efetuar modificações térmicas ou promover diluições padrão de amostras.

Para tanto, inicialmente, imergiu-se completamente a SILPG1 no biodiesel e no óleo diesel, medindo-se os respectivos espectros de reflexão do dispositivo e comparando-os com aquele obtido mediante contato do transdutor apenas com o ar. Posteriormente, investigou-se o comportamento espectral da SILPG1 mediante imersão total e parcial somente de sua cavidade nas misturas *BX*. Por fim, mensuraram-se os espectros de reflexão do interferômetro de Michelson quando apenas 2,5 mm de sua meia cavidade foram imersos nas misturas *BX*, individualmente avaliadas em ordem crescente de concentração de biodiesel. As amplitudes de uma das franjas de interferência dos espectros de reflexão do dispositivo foram, então, correlacionadas com o teor de biodiesel presente nas misturas. Com o intuito de obter uma melhor definição da curva de resposta do transdutor, avaliou-se complementarmente uma amostra da mistura *BX* contendo 10,0% v/v de biodiesel, a qual foi preparada com limite de erro de $\pm 0,1\%$ v/v de biodiesel. Os procedimentos de medição foram repetidos 5 vezes em condições de repetibilidade ($M = 5$) e 3 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 3$). Para efetuar a limpeza do transdutor em fibra ótica após a avaliação de uma determinada mistura *BX*, empregou-se etanol. Esse método de avaliação das misturas *BX* foi denominado método da imersão parcial.

3.3 ANÁLISE METROLÓGICA DOS SFOs

As principais características metrológicas dos SFOs foram experimentalmente obtidas e/ou estimadas de acordo com suas respectivas aplicações. Nesse sentido, foram levantadas as seguintes características: curva de resposta, curva de calibração, sensibilidade, resolução, repetibilidade, reprodutibilidade, conformidade, incerteza padrão combinada e incerteza expandida para um nível de confiança de 95,45%.

3.3.1 Definições e Procedimentos para Obtenção das Principais Características Metrológicas dos SFOs

Os conjuntos de pontos experimentais, incluindo as barras de erros associadas com as respostas dos SFOs a mensurandos, definiram as curvas de resposta dos sensores.

Por sua vez, as funções matemáticas ajustadas às curvas de resposta foram aqui chamadas de curvas de calibração dos sensores. Estas curvas foram descritas por modelos analíticos ou empíricos, sendo que os graus de dependência mútua relativa entre as variáveis consideradas foram expressos em termos dos coeficientes de determinação (r^2), para os modelos não-lineares, ou dos coeficientes de correlação (r), para os modelos lineares (BIPM, 2008).

As sensibilidades dos SFOs foram tratadas como as razões entre as mudanças em uma indicação de um determinado dispositivo e as correspondentes mudanças no valor de seu mensurando. Dessa maneira, as sensibilidades foram determinadas pelas derivadas analíticas ou numéricas das curvas de calibração com relação aos mensurandos. Assim, para curvas de calibração lineares foram encontrados valores únicos de sensibilidade. No entanto, para curvas de calibração não-lineares foram obtidas curvas de sensibilidade.

Já as resoluções dos SFOs corresponderam às menores unidades dos mensurandos que puderam ser por eles percebidas e/ou detectadas. Sensores com curvas de calibração lineares possuíam apenas um valor de resolução. Contudo, curvas de resolução foram estabelecidas para sensores dotados de curvas de calibração não-lineares.

As conformidades dos sensores, também chamadas de linearidades para sensores com curvas de calibração lineares, foram consideradas como os maiores desvios absolutos dos pontos experimentais das curvas de resposta dos sensores em relação às suas respectivas curvas de calibração. Cabe destacar que as conformidades avaliadas no domínio dos mensurandos, expressaram as proximidades das concordâncias entre as indicações e os valores verdadeiros dos mensurandos. Nesses casos, as conformidades foram associadas com o conceito de exatidão, também chamada de acurácia, de um determinado sensor. Como o conceito de exatidão é meramente qualitativo, ele não foi numericamente representado (BIPM, 2012).

As precisões dos SFOs expressaram os graus de concordância entre as indicações obtidas por meio de repetidas medições de um mesmo mensurando em condições específicas. Por isso, as precisões foram expressas pelos desvios padrão experimentais das médias ($\sigma_{média}$) sob condições conhecidas de medição e puderam, portanto, ser estimadas pela seguinte expressão:

$$\sigma_{média} = \left\{ \sqrt{\left[\sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 \right] \cdot (n-1)^{-1}} \right\} \cdot (\sqrt{n})^{-1} \quad (19),$$

em que, n é o número de medições de um mesmo mensurando, \bar{q} é a média aritmética das n indicações consideradas e q_j é a indicação associada com a j -ésima medição. Nesse caso, os valores de $\sigma_{média}$ representaram estimativas dos desvios padrão (σ) das distribuições de \bar{q} . Logo, as precisões expressaram as dispersões entre as indicações consideradas e foram utilizadas para determinar as repetibilidades e as reprodutibilidades dos SFOs.

As repetibilidades dos sensores, portanto, equivaleram as suas precisões estimadas a partir de M sucessivas medições realizadas em reduzidos intervalos de tempo e em iguais condições, ou seja, sujeitas aos mesmos procedimentos de medição, aos mesmos observadores, aos mesmos instrumentos de medição, aos mesmos locais e às mesmas condições de operação.

Por sua vez, as reprodutibilidades dos sensores foram consideradas como suas precisões estimadas a partir de N sucessivas medições efetuadas em condições modificadas, ou seja, submetidas a diferentes procedimentos de medição, observadores, instrumentos de medição, locais, condições de operação e/ou tempo.

As resoluções, as conformidades, as repetibilidades e as reprodutibilidades dos SFOs foram inicialmente determinadas no domínio ótico, sendo expressas em unidades de comprimento de onda ou de intensidade. No entanto, posteriormente, essas características metrológicas foram apresentadas em unidades dos mensurandos, sobretudo em unidades de concentração volumétrica. Para tanto, as sensibilidades ou as curvas de sensibilidade foram empregadas como fator de conversão.

Cabe destacar também que se assumiram como características metrológicas dos sensores, os maiores valores dentre aqueles estimados para uma determinada característica. Assim, se n valores de reprodutibilidade foram, por exemplo, obtidos ao longo do processo de calibração de um sensor, então a reprodutibilidade desse sensor foi expressa pelo maior dos n valores estimados.

O resultado da medição disponibilizado por um SFO foi definido como o valor atribuído a um mensurando após a execução de todo o processo de medição. A expressão completa do resultado da medição incluiu informações sobre a indicação e eventuais correções, bem como sobre a incerteza da medição. Os pontos experimentais que compuseram as curvas de resposta dos sensores são exemplos de resultado de medição. Os símbolos inerentes a um determinado ponto experimental se referiram à indicação do resultado da medição, a qual foi obtida após o cálculo da média aritmética de n indicações obtidas em condições de repetibilidade (replicada M vezes) e de reprodutibilidade (replicada N vezes). As

barras de erros de cada ponto experimental, por sua vez, se referiram às incertezas padrão combinadas dos resultados das medições.

As incertezas, por sua vez, foram definidas como parâmetros não negativos, associados aos resultados das medições, capazes de caracterizar as dispersões dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos aos mensurandos. Alguns componentes das incertezas das medições foram estimados com base em distribuições estatísticas dos resultados de repetições e foram caracterizadas por desvios padrão experimentais (incertezas do tipo A). Os demais componentes, também estimados na forma de desvios padrão, foram avaliados por meio de distribuições de probabilidade supostas, baseadas na experiência ou em outras informações (incertezas do tipo B). Dessa maneira, para estimar as incertezas das medições foram, inicialmente, identificadas as fontes de incertezas, sendo que, na sequência, elas foram quantificadas por meio de seus desvios padrão, ou seja, expressas na forma de incertezas padrão. Após, todas as incertezas padrão foram associadas com o intuito de estabelecer as incertezas padrão combinadas, as quais foram caracterizadas para um nível de confiança de 68,27%. Por fim, as incertezas padrão combinadas foram estatisticamente majoradas de forma a aumentar os níveis de confiança intrínsecos às medições. Nesses casos, calcularam-se as incertezas expandidas para um nível de confiança de 95,45%.

As incertezas inerentes aos resultados das medições poderiam ter sido calculadas por meio de expressões analíticas deduzidas a partir das curvas de calibração dos sensores. Entretanto, como essas expressões normalmente são de difícil aplicação para os usuários finais, optou-se por estimar tais incertezas com base nas características metrológicas previamente levantadas para os SFOs. Informações complementares sobre o assunto podem ser encontradas no apêndice B deste documento, o qual reporta detalhadamente a caracterização metrológica de um sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG e de um sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG.

3.3.2 Procedimentos para Quantificar as Incertezas Inerentes às Medições dos SFOs

As diretrizes reportadas no GUM (BIPM, 2008) foram utilizadas para estimar as incertezas inerentes às medições dos SFOs. Para tanto, primeiramente, foram identificados os efeitos de cada fonte de incerteza (i), os quais foram individualmente quantificados e expressos em termos de incerteza padrão (u_i) e de seu respectivo número de graus de

liberdade (ν_i). A incerteza padrão foi considerada como a incerteza do resultado da medição expresso como um desvio padrão.

As incertezas padrão foram enquadradas em duas categorias: tipo A, obtidas pela análise estatística de séries de observações; e, tipo B, avaliada por julgamento científico com base em dados de medições prévias, na experiência ou no conhecimento geral do comportamento e propriedades de materiais e instrumentos, na especificação de fabricantes, em dados fornecidos em certificados, tais como certificados de calibração, ou em incertezas atribuídas a dados de referências extraídos de manuais (BIPM, 2008).

As incertezas do tipo A foram avaliadas por análise estatística de medições repetidas para obter estimativas do desvio padrão para n observações independentes, ou, mais especificamente, a dispersão em torno da média de uma distribuição de probabilidade normal (distribuição de Gauss). Neste caso, a incerteza padrão foi calculada pelo desvio padrão experimental da média e, portanto, $u_i = \sigma_{\text{média}}$ e $\nu_i = n - 1$. As incertezas associadas com a repetibilidade e com a reprodutibilidade dos SFOs foram consideradas incertezas do tipo A.

Incertezas do tipo B foram estimadas por meio do cálculo do desvio padrão de uma distribuição de probabilidade assumida. Neste caso, a incerteza padrão foi obtida por meio de um valor limite (a) dividido por um coeficiente. Para distribuições de probabilidade simétricas retangulares com meia-largura a , adotou-se um coeficiente igual a $3^{-1/2}$, e, portanto, assumiu-se $u_i = a.3^{-1/2}$.

Quando poucas informações sobre uma determinada fonte de incerteza foram disponibilizadas, considerou-se tal fonte como uma incerteza padrão do tipo B descrita por uma distribuição de probabilidade simétrica retangular. O número de graus de liberdade das distribuições de probabilidades assumidas foi adotado como infinito. Portanto, $\nu_i = \infty$ para incertezas do tipo B. As incertezas inerentes à resolução e à conformidade dos SFOs foram tratadas como incertezas do tipo B, assim como aquelas associadas com as amostras líquidas de calibração e com o método de detecção espectral de picos e/ou vales.

Todas as incertezas padrão estimadas foram adequadamente arranjadas, levando à incerteza padrão combinada (u_c), a qual foi avaliada em termos das variâncias e covariâncias de todas as quantidades consideradas. Dessa maneira, a incerteza padrão combinada abrangeu um nível de confiança de 68,27%. Assumindo-se independência estatística entre as incertezas padrão, calcularam-se as incertezas padrão combinadas utilizando a seguinte expressão (BIPM, 2008):

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^n (s_i \cdot u_i)^2} \quad (20),$$

em que, s_i é o coeficiente de sensibilidade de cada incerteza padrão i identificada. Esses coeficientes foram determinados experimentalmente e foram utilizados para assegurar coerência dimensional na estimativa das incertezas.

É importante ressaltar que caso as incertezas padrão fossem interdependentes ou correlacionadas entre si, então as incertezas padrão combinadas deveriam considerar o grau de correlação entre as incertezas padrão, fazendo uso do coeficiente de correlação (BIPM, 2008). A Equação 20 baseia-se na aproximação de primeira ordem da série de Taylor. No entanto, se a não-linearidade fosse significativa, então termos de ordem superior deveriam ser incluídos na expansão da série de Taylor (BIPM, 2008).

Finalmente, as incertezas padrão combinadas foram majoradas para proporcionar um intervalo em torno dos resultados das medições com os quais se esperou abranger uma extensa fração da distribuição de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando, determinando a incerteza expandida (U^p). Assim, as incertezas expandidas foram obtidas pela multiplicação entre as incertezas padrão combinadas e os fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$), sendo expressas por:

$$U^p = u_c \cdot k_{v_{eff}}^p \quad (21).$$

Os fatores de abrangência, disponíveis em tabelas estatísticas com o nome de coeficiente de t-Student, foram escolhidos em função do nível de confiança desejado (p) e do número de graus de liberdade efetivo (v_{eff}), o qual foi obtido pela fórmula de Welch–Satterthwaite (BIPM, 2008):

$$v_{eff} = u_c^4 \cdot \left[\sum_{i=1}^n (s_i \cdot u_i)^4 \cdot (v_i)^{-1} \right]^{-1} \quad (22).$$

Neste trabalho, o nível de confiança (p) adotado para o cálculo da incerteza expandida foi de 95,45%.

A Figura 15 apresenta um diagrama que resume os procedimentos adotados para quantificar as incertezas inerentes aos SFOs, considerando independência estatística entre as incertezas padrão.

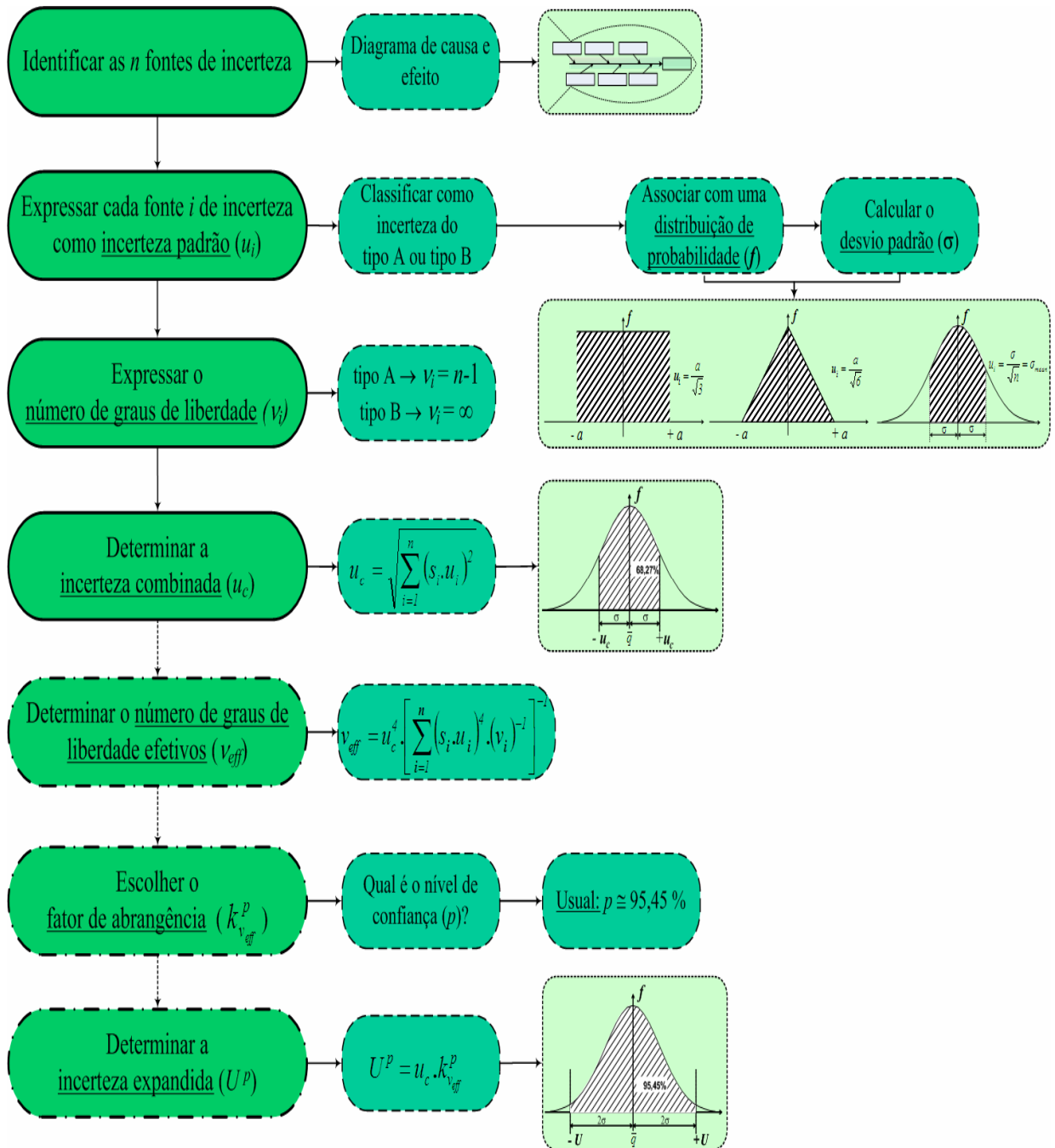


Figura 15 - Diagrama representativo dos procedimentos adotados para quantificar as incertezas nas medições dos SFOs, a partir das diretrizes reportadas no GUM e assumindo independência estatística entre as incertezas padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL EM MISTURAS ETANOL-GASOLINA

A Figura 16 apresenta os espectros de transmissão normalizados da LPG1 quando em contato com misturas etanol-gasolina, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, os quais foram caracterizados por uma banda de atenuação centralizada em λ_{LPG1} . A variação do teor de etanol nas misturas induziu, prioritariamente, deslocamentos em comprimento de onda dessa banda de atenuação. Dessa forma, o monitoramento desses deslocamentos ($\Delta\lambda_{LPG1}$) em função do teor de etanol viabilizou o uso da LPG1 na avaliação das misturas etanol-gasolina.

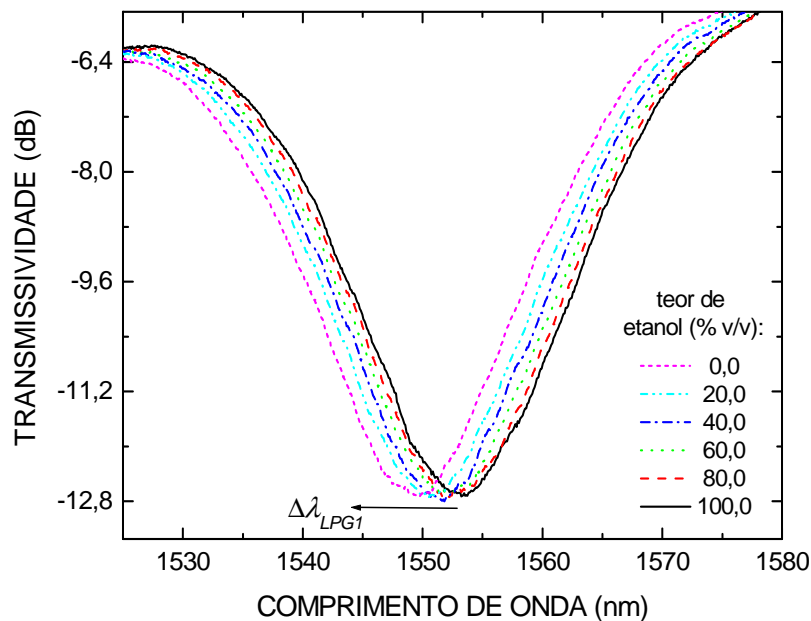


Figura 16 - Espectros de transmissão normalizados da LPG1 quando em contato com misturas etanol-gasolina com diferentes teores de etanol, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Esses deslocamentos espectrais ocorreram porque o aumento da concentração de etanol promoveu a diminuição aproximadamente linear do índice de refração das misturas de $(1,42144 \pm 0,00078)$ UIR (gasolina) para $(1,36208 \pm 0,00117)$ UIR (etanol), a uma taxa de $(-6,02 \pm 0,09) \times 10^{-4}$ UIR / % v/v de etanol. Os índices de refração (n_{ext}) das misturas etanol-gasolina, a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, em função do teor de etanol podem ser visualizados na Figura 17.

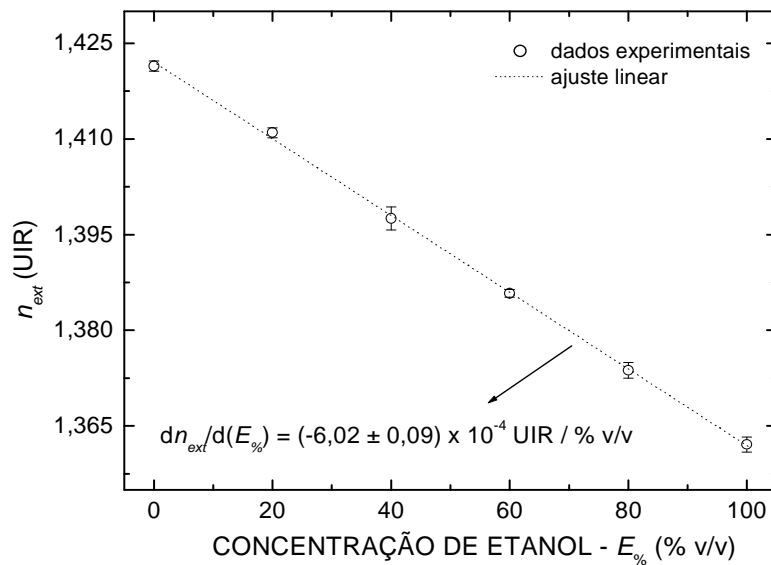


Figura 17 - Índices de refração das misturas etanol-gasolina, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ ($M = 3$; $N = 3$). A linha pontilhada representa a função linear ajustada aos dados obtidos experimentalmente ($r < -0,999$).

A Figura 18 apresenta a curva de resposta da LPG1 em relação à concentração de etanol na mistura etanol-gasolina, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. O aumento da concentração de etanol na mistura etanol-gasolina definiu um comportamento monotônico, crescente e não-linear da curva de resposta da LPG. Dessa maneira, para obter a curva de calibração da LPG1, ajustou-se uma função logística aos dados obtidos experimentalmente, considerando suas respectivas barras de erros. Essa curva de calibração é representada pela linha pontilhada da Figura 18 e sua expressão matemática é:

$$\Delta\lambda_{LPG1}(E_{\%}) = a_1 - a_2 \cdot a_3^{E_{\%}} \quad (23),$$

em que, $\Delta\lambda_{LPG1}$ é o deslocamento em comprimento de onda da banda de atenuação da LPG1 em relação à sua posição quando em contato com o etanol, $E_{\%}$ é a concentração de etanol na mistura etanol-gasolina, e $a_1 = (1,13 \pm 0,05)$ nm, $a_2 = (4,59 \pm 0,05)$ nm, e $a_3 = (0,9857 \pm 0,0003)$ são constantes. O coeficiente de determinação (r^2) obtido foi maior que 0,999.

As curvas de sensibilidade e de resolução da LPG1, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, com respeito ao teor de etanol presente nas misturas etanol-gasolina estão representadas na Figura 19. Para a faixa de concentração de etanol entre 0,0 e 100,0% v/v, a resolução variou de 0,09 até 0,45% v/v. Portanto, como os valores de resolução ao longo de toda a faixa de concentração diferiram em até 5 vezes, subdividiu-se a faixa de operação da LPG1 em duas partes: 0,0 até 40,0% v/v (faixa I) e 40,0 até 100,0% v/v (faixa II). Na sequência, obtiveram-se as

sensibilidades médias da LPG1 para cada faixa de operação, por meio dos coeficientes angulares das funções lineares ajustadas aos dados experimentais de cada sub-faixa. Assim, as sensibilidades médias encontradas para as faixas *I* e *II* foram $(0,051 \pm 0,004)$ nm / % v/v e $(0,024 \pm 0,002)$ nm / % v/v, respectivamente.

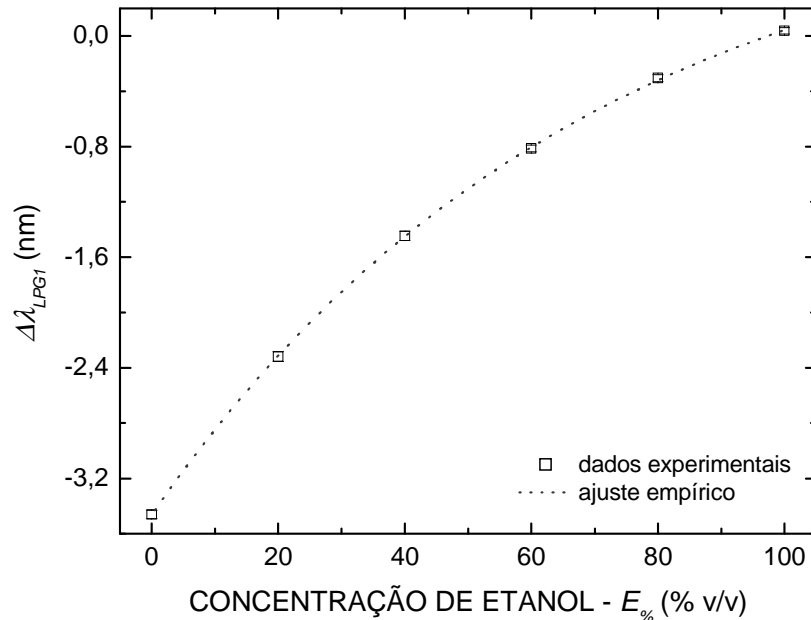


Figura 18 - Curvas de resposta e de calibração da LPG1, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com relação ao teor de etanol presente nas misturas etanol-gasolina ($M = 12$; $N = 4$). A linha pontilhada representa o ajuste empírico aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,999$).

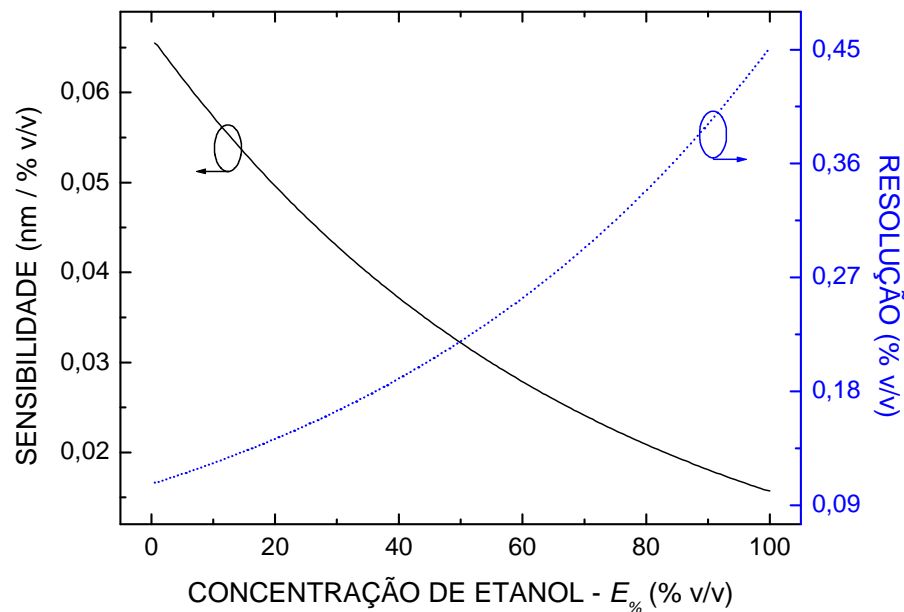


Figura 19 - Curvas de sensibilidade e de resolução da LPG1, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com relação ao teor de etanol presente nas misturas etanol-gasolina.

A Tabela 2 sumariza as principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG1 para determinar o teor de etanol em misturas etanol-gasolina. Os fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) de 2,516 e 2,429 foram adotados para as faixas *I* e *II*, respectivamente. Por sua vez, os números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}) calculados foram 6,30, para a faixa *I*, e 7,42, para a faixa *II*.

Tabela 2 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG1 para determinar o teor de etanol presente em misturas etanol-gasolina.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG1 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	v_i
Resolução média	<i>I</i>	0,14	B	0,08	∞
	<i>II</i>	0,30		0,17	
Repetibilidade ($M = 12$)	<i>I</i>	0,44	A	0,44	11
	<i>II</i>	0,89		0,89	
Reprodutibilidade ($N = 4$)	<i>I</i>	0,65	A	0,65	3
	<i>II</i>	1,24		1,24	
Conformidade	<i>I</i>	0,11	B	0,06	∞
	<i>II</i>	0,65		0,38	
Incerteza na determinação de λ_{LPG1}	<i>I</i>	0,03	B	0,02	∞
	<i>II</i>	0,04		0,02	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			0,80	
	<i>II</i>			1,59	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			2,00	
	<i>II</i>			3,88	

4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ETANOL EM MISTURAS ETANOL-ÁGUA

A Figura 20 apresenta os espectros de transmissão normalizados da LPG2 quando em contato com amostras líquidas contendo etanol e água em diferentes proporções, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. De modo geral, observou-se que o espectro de transmissão da LPG2 foi modificado em função do teor de etanol presente nas misturas, de forma proporcional às alterações dos índices de refração das amostras.

O aumento do teor de etanol na mistura até 89,6% v/v promoveu a redução da amplitude e o deslocamento para menores comprimentos de onda da banda de atenuação presente no espectro de transmissão do dispositivo em fibra ótica. Esse comportamento, por

consequente, potencializou a determinação dos teores de etanol por meio das respostas em comprimento de onda ($\Delta\lambda_{LPG2}$) e/ou em intensidade (ΔA_{LPG2}) da LPG2.

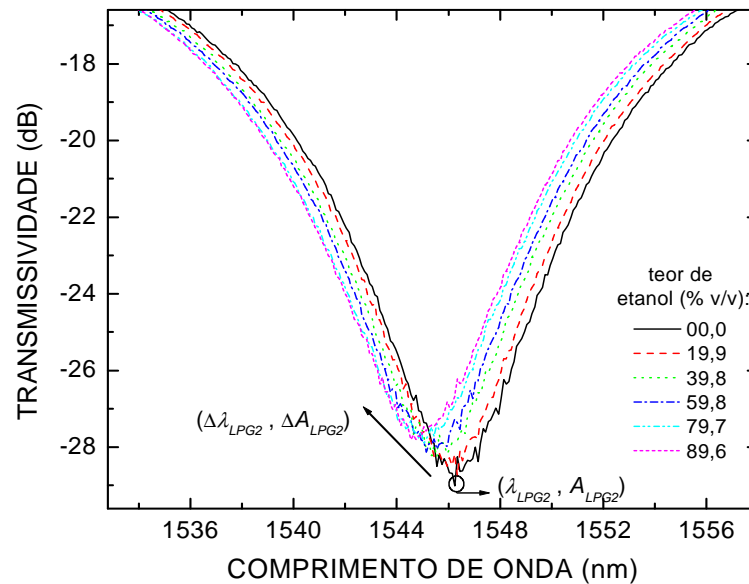


Figura 20 - Espectros de transmissão normalizados da LPG2 quando em contato com misturas etanol-água em diferentes concentrações, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

No entanto, a natureza da mistura etanol-água fez com que tais determinações não fossem triviais na faixa entre 0,0 e 100,0% v/v, sobretudo porque etanol e água juntos tendem a formar azeótropos (MOORE, 1962; HILMEN, 2000). Na prática, observou-se que algumas propriedades físicas das misturas etanol-água, tais como o índice de refração e a velocidade do som, possuem comportamentos anômalos se comparados àqueles tipicamente encontrados em misturas ideais.

A Figura 21 apresenta os índices de refração (n_{ext}) da mistura etanol-água, os quais foram medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. Na faixa entre 0,0 e 89,6% v/v, o aumento da concentração de etanol nas misturas promoveu o aumento monotônico do índice de refração das misturas de $(1,33293 \pm 0,00033)$ UIR até $(1,36593 \pm 0,00045)$ UIR. Entretanto, a partir de 89,6% v/v o aumento no teor de etanol induziu uma pequena redução no índice de refração das misturas até atingir o valor de $(1,36330 \pm 0,00022)$ UIR (99,8% v/v).

Dessa forma, os índices de refração das misturas etanol-água apresentaram um comportamento não-linear se considerada toda a faixa de concentração de etanol. Além disso, na faixa entre 60,0 e 100,0% v/v foi verificado um comportamento ambíguo, no qual um mesmo índice de refração correspondeu a duas diferentes concentrações de etanol presente nas misturas etanol-água.

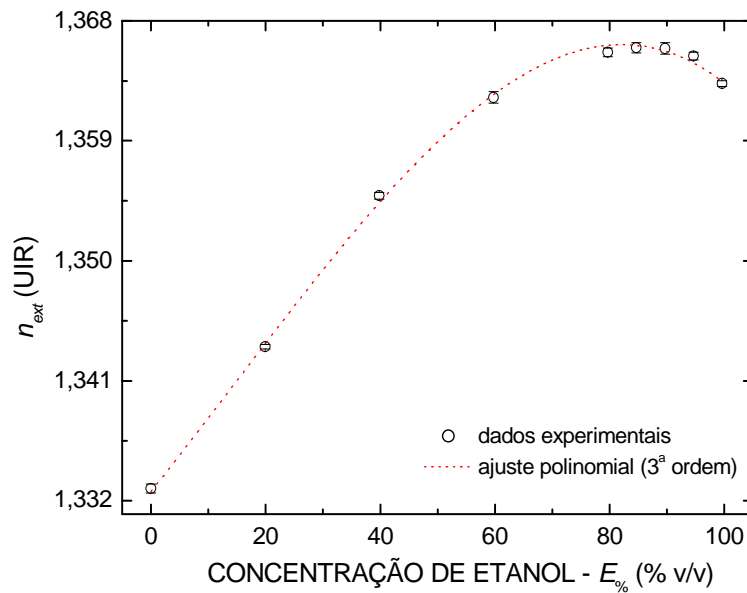


Figura 21 - Índices de refração das misturas etanol-água, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 3$; $N = 3$). A linha pontilhada representa a função polinomial de 3ª ordem ajustada aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,999$).

De acordo com Jiménez-Riobóo et al. (2009) esse comportamento não-linear e ambíguo do índice de refração em função do teor de etanol presente na mistura etanol-água ocorreu por conta da segregação molecular e pela formação de aglomerados entre as moléculas de água e de etanol. Por isso, a mistura etanol-água é considerada não-ideal. Nela a interação intermolecular entre etanol (soluto) e água (solvente) promove a hidratação hidrofílica ou hidrofóbica do etanol dependendo das concentrações de água e de etanol que compõem a mistura (JIMÉNEZ-RIOBÓO et al.; 2009). Segundo Parke e Birch (1999), a alta concentração de etanol na mistura etanol-água induz a formação de cadeias lineares ou de anéis moleculares de etanol, os quais modificam os mecanismos de aprisionamento do etanol dentro da estrutura tridimensional da água.

As curvas de resposta da LPG2, interrogada em comprimento de onda ($\Delta\lambda_{LPG2}$) e em intensidade (ΔA_{LPG2}), também apresentaram comportamentos não-lineares e ambíguos ao longo de toda a faixa de concentração de etanol, conforme ilustram as Figuras 22 (a) e (b), respectivamente.

Para obtenção das curvas de calibração da LPG2, dividiu-se a faixa de concentração de etanol em duas partes: faixa *I*, correspondente ao intervalo entre 0,0 e 89,6% v/v; e, faixa *II*, associada com o intervalo entre 89,6 e 100,0% v/v. Aos dados obtidos experimentalmente foram ajustadas, por meio do método dos mínimos quadrados, funções polinomiais de 2ª ordem, para a faixa *I*, e funções lineares, para a faixa *II*. Os coeficientes de determinação (r^2) e de correlação (r) obtidos foram, em módulo, maiores que 0,999. Essas funções estão

representadas pelas linhas pontilhadas das Figuras 22 (a) e (b), as quais matematicamente podem ser expressas por:

$$\Delta\lambda_{LPG2}(E_{\%}) = \begin{cases} b_1 + b_2 \cdot E_{\%} + b_3 \cdot E_{\%}^2, & \text{para } 0,0 \leq E_{\%} < 89,6\% \text{ v/v} \\ b_4 + b_5 \cdot E_{\%} & , \text{ para } 89,6 \leq E_{\%} \leq 100,0\% \text{ v/v} \end{cases} \quad (24),$$

e,

$$\Delta A_{LPG2}(E_{\%}) = \begin{cases} c_1 + c_2 \cdot E_{\%} + c_3 \cdot E_{\%}^2, & \text{para } 0,0 \leq E_{\%} < 89,6\% \text{ v/v} \\ c_4 + c_5 \cdot E_{\%} & , \text{ para } 89,6 \leq E_{\%} \leq 100,0\% \text{ v/v} \end{cases} \quad (25),$$

em que, $\Delta\lambda_{LPG2}$ e ΔA_{LPG2} são, respectivamente, as respostas relativas em comprimento de onda e em intensidade da LPG2, $E_{\%}$ é a concentração de etanol na mistura etanol-água, e $b_1 = (-0,003 \pm 0,009)$ nm, $b_2 = (-0,0203 \pm 0,0008)$ nm / % v/v, $b_3 = (3,6 \pm 1,0) \times 10^{-5}$ nm / (% v/v)², $b_4 = (-5,4 \pm 0,3)$ nm, $b_5 = (0,043 \pm 0,004)$ nm / % v/v, $c_1 = (0,003 \pm 0,009)$ dB, $c_2 = (0,01873 \pm 0,0006)$ dB / % v/v, $c_3 = (-8,9 \pm 0,7) \times 10^{-5}$ dB / (% v/v)², $c_4 = (2,5 \pm 0,3)$ dB e $c_5 = (-0,017 \pm 0,003)$ dB / % v/v são constantes.

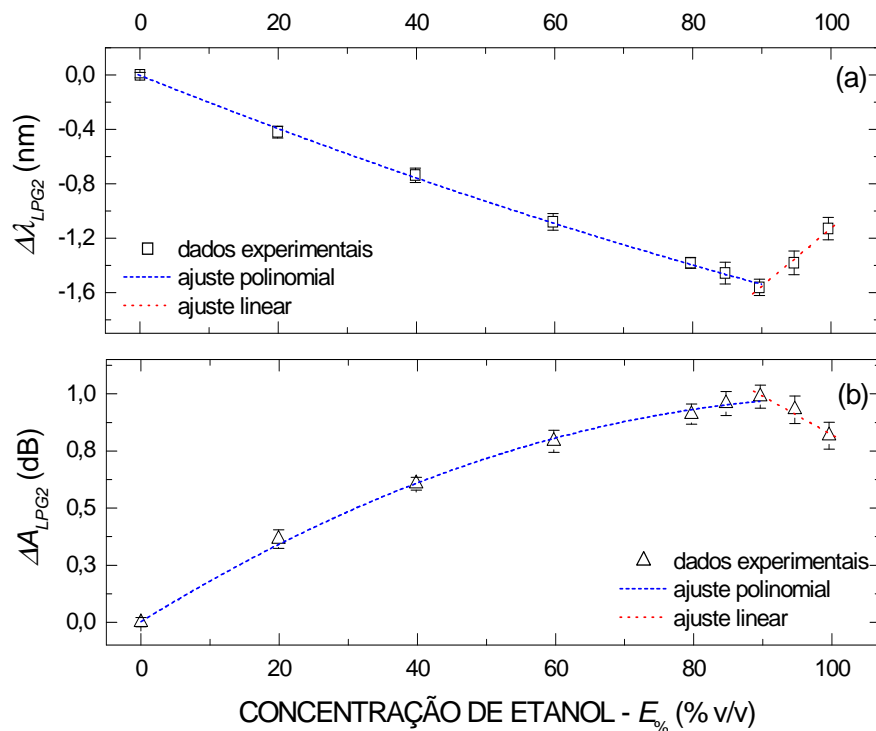


Figura 22 - Curvas de resposta e de calibração da LPG2, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com relação ao teor de etanol presente nas misturas etanol-água ($M = 7$; $N = 4$). As linhas pontilhadas representam os ajustes polinomiais de 2ª ordem aos dados obtidos experimentalmente para a faixa entre 0,0 e 89,6% v/v ($r^2 > 0,999$). Para a faixa entre 89,6 e 100,0% v/v, ajustaram-se funções lineares ($|r| > 0,999$).

As Tabelas 3 e 4 resumem as principais características metrológicas inerentes aos SFOs concebidos com a LPG2 para determinar o teor de etanol em misturas etanol-água. Para o sensor interrogado em comprimento de onda, adotaram-se, respectivamente, os seguintes fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) e números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}): 6,38 e 2,517, para a faixa *I*; e, 5,49 e 2,649, para a faixa *II*. Para o sensor interrogado em comprimento de onda, obtiveram-se os fatores de abrangência de 2,517, para a faixa *I*, e 2,649, para a faixa *II*. Além disso, calcularam-se números de graus de liberdade efetivos iguais a 6,04 e 5,16, para as faixas *I* e *II*, respectivamente. As sensibilidades médias adotadas para as faixas *I* foram $(-0,0176 \pm 0,0003)$ nm / % v/v e $(0,0123 \pm 0,0007)$ dB / % v/v. Para as faixas *II* utilizaram-se os valores de b_5 e c_5 .

O SFO interrogado em comprimento de onda apresentou melhores desempenhos, em especial, quanto à resolução, repetibilidade e reprodutibilidade se comparado àquelas características estimadas a partir das respostas em intensidade da LPG2. As incertezas do sensor interrogado em intensidade foram cerca de 1,6 vezes maiores para a faixa *I* e aproximadamente 3 vezes maiores, para a faixa *II*, quando comparado ao sensor interrogado em comprimento de onda.

Cabe destacar, ainda, que o sensor interrogado em intensidade é criticamente dependente de eventuais flutuações de intensidade da fonte de ótica, diferentemente do sensor interrogado em comprimento de onda. Por isso, nas próximas seções as medidas do teor de etanol serão apresentadas apenas em termos das respostas relativas em comprimento de onda da LPG2.

Adicionalmente, apesar dos resultados até então apresentados possibilitarem o uso da LPG2 na determinação do teor de etanol em misturas etanol-água, as ambiguidades presentes em suas curvas de resposta comprometeram a exatidão dos resultados de medição por ela fornecidos para a faixa entre 60,0 e 100,0% v/v. Portanto, a aplicação dos SFOs na determinação do teor de etanol foi condicionada ao desenvolvimento de técnicas aptas a solucionar o problema da ambiguidade.

Tabela 3 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG2 para determinar o teor de etanol presente em misturas etanol-água, mediante interrogação em comprimento de onda.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG2 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	ν_i
Resolução média	<i>I</i>	0,40	B	0,23	∞
	<i>II</i>	0,17		0,10	
Repetibilidade ($M = 7$)	<i>I</i>	1,20	A	1,20	6
	<i>II</i>	0,47		0,47	
Reprodutibilidade ($N = 4$)	<i>I</i>	2,24	A	2,24	3
	<i>II</i>	0,99		0,99	
Conformidade	<i>I</i>	1,69	B	0,98	∞
	<i>II</i>	0,62		0,36	
Incerteza na determinação de λ_{LPG2}	<i>I</i>	0,06	B	0,03	∞
	<i>II</i>	0,02		0,01	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			2,74	
	<i>II</i>			1,16	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			6,89	
	<i>II</i>			3,08	

Tabela 4 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG2 para determinar o teor de etanol presente em misturas etanol-água, mediante interrogação em intensidade.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG2 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	ν_i
Resolução média	<i>I</i>	2,45	B	1,41	∞
	<i>II</i>	1,67		0,96	
Repetibilidade ($M = 7$)	<i>I</i>	1,50	A	1,50	6
	<i>II</i>	1,20		1,20	
Reprodutibilidade ($N = 4$)	<i>I</i>	3,62	A	3,62	3
	<i>II</i>	2,97		2,97	
Conformidade	<i>I</i>	2,01	B	1,16	∞
	<i>II</i>	1,18		0,68	
Incerteza na determinação de A_{LPG2}	<i>I</i>	0,18	B	0,10	∞
	<i>II</i>	0,12		0,07	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			4,33	
	<i>II</i>			3,41	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			10,89	
	<i>II</i>			9,04	

4.2.1 Identificação do Teor de Etanol por Meio do Método da Adição Controlada de Água

O método da adição controlada de água foi desenvolvido e implementado com o intuito de solucionar o problema da determinação ambígua do teor de etanol presente nas misturas etanol-água com SFOs baseados nas respostas de LPGs.

As Figuras 23 e 24 exemplificam a aplicação do método. Inicialmente, foram mensuradas as respostas da LPG2 quando em contato com misturas etanol-água contendo 60,0 e 99,6% v/v de etanol e, portanto, pertencentes à faixa de determinação ambígua do teor de etanol. Na sequência, volumes suficientes de água ultrapura foram adicionados às duas misturas etanol-água de forma a reduzir suas concentrações de etanol em 1,0% v/v. As amostras modificadas foram posteriormente avaliadas com a LPG2. Por fim, esses procedimentos foram repetidos para assegurar a tendência de modificação na resposta do dispositivo ótico. Para tanto, incorporaram-se volumes de água às misturas modificadas, proporcionando reduções intencionais das concentrações de etanol dessas misturas em 1,0% v/v. As linhas pontilhadas representam as curvas de calibração ajustadas às faixas de concentração *I* (Figura 23) e *II* (Figura 24), conforme apresentado na Figura 22 (a).

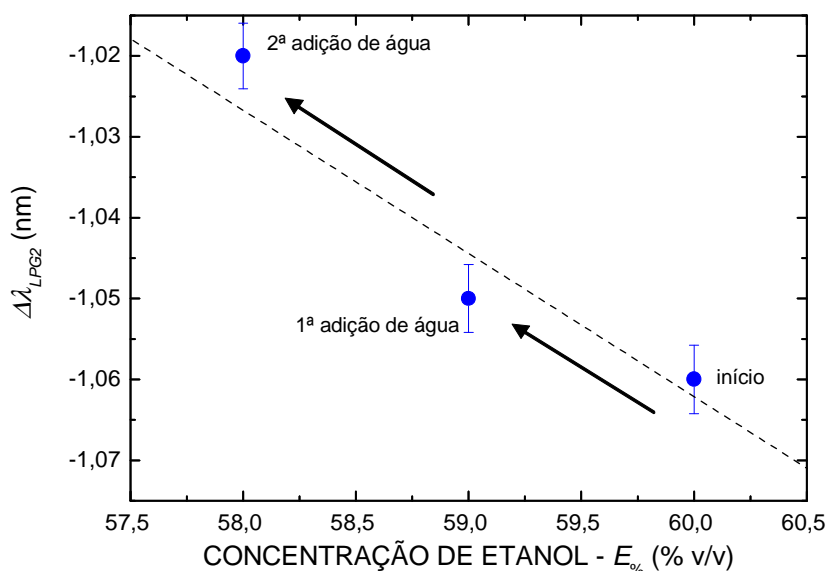


Figura 23 - Respostas da LPG2 quando água pura foi adicionada à mistura etanol-água contendo inicialmente 60,0% v/v de etanol, resultando em duas consecutivas diminuições de 1,0% v/v na concentração inicial de etanol ($M = 7$; $N = 4$). A linha pontilhada é a curva de calibração ajustada à faixa de concentração *I* ($E_{\%} < 89,6\%$ v/v).

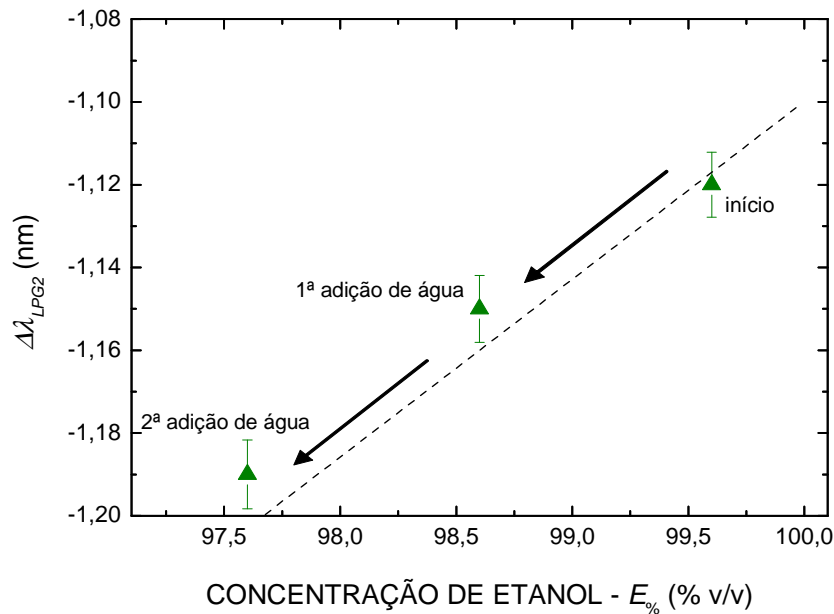


Figura 24 - Respostas da LPG2 quando água pura foi adicionada à mistura etanol-água contendo inicialmente 99,6% v/v de etanol, resultando em duas consecutivas diminuições de 1,0% v/v na concentração inicial de etanol ($M = 7$; $N = 4$). A linha pontilhada é a curva de calibração ajustada à faixa de concentração II ($E_{\%} \geq 89,6\%$ v/v).

Para a amostra com teor de etanol originalmente menor que 89,6% v/v, a adição de água pura diminuiu o índice de refração da mistura e, conseqüentemente, induziu menores deslocamentos na resposta em comprimento de onda da LPG2 quando comparado àquele previamente obtido quando o dispositivo esteve em contato com a mistura não-modificada. A resposta da LPG2 seguiu, portanto, o comportamento descrito pela curva de calibração inerente à faixa de concentração I, a qual possuiu sensibilidade média negativa.

Por outro lado, a adição controlada de água pura à amostra com teor de etanol maior 89,6% v/v, fez com que o índice de refração da mistura aumentasse, proporcionando maiores deslocamentos na resposta em comprimento de onda da LPG2 quando comparado àquele inerente à mistura não-modificada. Nesse caso, a resposta da LPG2 seguiu o comportamento descrito pela curva de calibração ajustada à faixa de concentração II, a qual foi caracterizada por uma sensibilidade média positiva.

É importante ressaltar que particulares situações poderiam ocorrer para misturas etanol-água contendo teores de etanol entre 91,5 e 89,6 % v/v. A primeira redução de 1,0% v/v no teor de etanol poderia promover, por exemplo, maiores deslocamentos na resposta em comprimento de onda da LPG2, de acordo com a curva de calibração da faixa II e, na seqüência, a segunda redução de 1,0% v/v do teor de etanol poderia induzir menores deslocamentos em comprimento de onda na resposta do dispositivo, em consonância com a curva de calibração da faixa I. Nesse caso, a mistura não-modificada com água possuiria teor

de etanol entre 91,5 e 90,6% v/v, e, portanto, pertenceria originalmente a faixa *II*. Agora, se volumes de água fossem adicionados consecutivamente em misturas com teores iniciais de etanol entre 90,6 e 89,6% v/v de forma a reduzir suas concentrações de etanol em 2,0% v/v, então os deslocamentos verificados na resposta da LPG seguiriam os comportamentos descritos pelas curvas de calibração da faixa *I*, apesar das misturas não-modificadas não pertencerem a esta faixa de concentração de etanol.

Isso indicou que a escolha dos volumes de água incorporados às misturas etanol-água é determinante na exatidão das medições do teor de etanol. Quanto menor for a redução da concentração de etanol, melhor será a exatidão da medição. Entretanto, cabe observar que a redução do teor de etanol não pode ser inferior à resolução do sensor e deve ser compatível com as incertezas estimadas para tais determinações.

4.2.2 Correlação Entre a Resposta em Comprimento de Onda da LPG e a Velocidade do Som

Com o intuito de se propor uma solução alternativa para o problema da ambiguidade inerente às determinações do teor de etanol com sensores baseados em LPGs, correlacionou-se a resposta fornecida pelo dispositivo ótico com aquela disponibilizada por um sistema de medição capaz de quantificar a velocidade do som em misturas etanol-água.

A Figura 25 apresenta a variação da velocidade do som (Δv) em misturas etanol-água com diferentes concentrações de etanol em relação à velocidade de propagação da onda ultrassônica na água pura. As medidas foram realizadas a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. Assim como verificado na resposta da LPG2, o comportamento da velocidade do som em função do teor de etanol presente nas misturas etanol-água foi não-linear e ambíguo, se considerada toda a faixa de concentração de etanol. Entretanto, a faixa de concentrações em que a mesma velocidade do som ocorreu para dois diferentes teores de etanol foi caracterizada pelo intervalo entre 0,0 e 55,0% v/v. Assim, diferentemente do comportamento inerente aos sensores refratométricos, a faixa ambígua de determinações dos teores de etanol ocorreram para misturas etanol-água ricas em água. A justificativa para esse comportamento foi reportada na literatura por D'Arrigo e Paparelli (1988) e por Nishi et al. (1995). De acordo com esses autores, o comportamento anômalo em pauta está associado com o fenômeno de agrupamento das moléculas de etanol de forma a constituir um núcleo hidrofóbico envolto por água.

Segundo Nishi et al. (1995), a mistura etanol-água rica em água pode ser modelada como uma estrutura heterogênea com núcleo hidrofóbico composto por grupamentos etil, os

quais fazem interface com moléculas de água por meio de pontes de hidrogênio ligadas aos grupamentos hidroxila inerentes às moléculas de etanol. Toda essa estrutura está envolta por uma camada solvente, na qual predominam pares de moléculas de água ligados entre si por pontes de hidrogênio. Nesse contexto, a encapsulação do etanol torna-se progressivamente mais eficiente para teores de etanol entre 0,0 e 30,0% v/v (D'ARRIGO e PAPARELLI; 1988). Entretanto, para concentrações de etanol superiores a 30,0% v/v, a eficiência da encapsulação hidrofóbica diminui, promovendo a redução da velocidade do som no meio (D'ARRIGO e PAPARELLI; 1988).

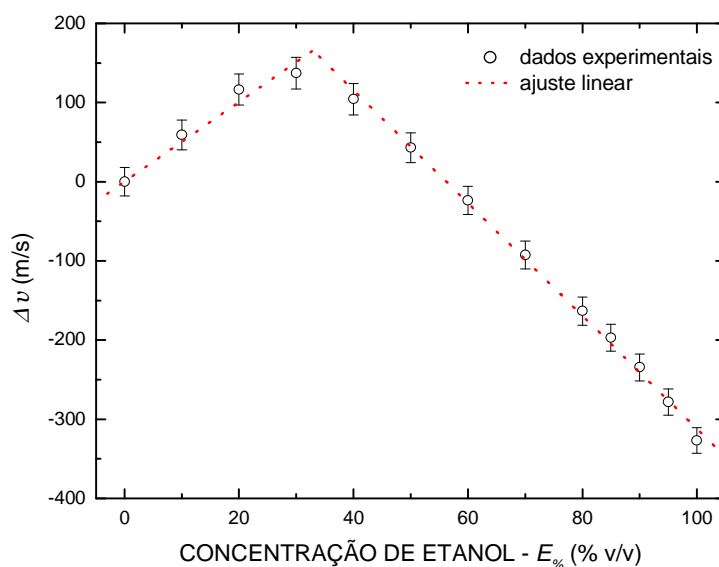


Figura 25 - Variações da velocidade do som em misturas etanol-água com diferentes concentrações de etanol em relação à velocidade do som na água pura, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 200$; $N = 4$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r = 0,982$, para $E_{\%} \leq 30,0\%$ v/v, e $r = -0,998$, para $E_{\%} > 30,0\%$ v/v), os quais constituem as curvas de calibração do sistema de medição ultrassônico.

As características metrológicas do sistema de medição ultrassônico aplicado à determinação do teor de etanol presente em misturas etanol-água são resumidamente apresentadas na Tabela 5.

Por conta da não-linearidade e da ambiguidade da curva resposta, a faixa de concentração entre 0,0 e 100% v/v de etanol, foi subdividida em dois intervalos: *I*, para teores de etanol inferiores a 30,0% v/v; e *II*, para teores de etanol superiores a 30,0% v/v. Curvas de calibração lineares foram ajustadas, por meio do método dos mínimos quadrados, aos pontos obtidos experimentalmente pertencentes às faixas *I* e *II*, considerando suas respectivas barras de erros. Os coeficientes de correlação (r) obtidos foram 0,982, para a faixa *I*, e -0,998, para a faixa *II*. Essas curvas de calibração são as linhas pontilhadas apresentadas na Figura 25 e suas equações matemáticas são:

$$\Delta v(E_{\%}) = \begin{cases} d_1 \cdot E_{\%} & , \text{ para } 0,0 \leq E_{\%} \leq 30,0\% \text{ v/v} \\ d_2 + d_3 \cdot E_{\%} & , \text{ para } 30,0 < E_{\%} \leq 100,0\% \text{ v/v} \end{cases} \quad (26),$$

em que, Δv é a resposta relativa do sistema de medição ultrassônico, $E_{\%}$ é a concentração de etanol na mistura etanol-gasolina, e $d_1 = (5,03 \pm 0,35)$ m/s / % v/v, $d_2 = (400,3 \pm 12,2)$ m/s, $d_3 = (-7,12 \pm 0,16)$ m/s / % v/v são constantes. As sensibilidades médias para as faixas *I* e *II* foram iguais aos valores de d_1 e d_3 . Os valores encontrados para os números de graus de liberdade efetivos (ν_{eff}) foram ∞ , para a faixa *I*, e 18,17, para a faixa *II*. Para o cálculo da incerteza expandida ($U^{95,45\%}$), consideraram-se os fatores de abrangência ($k_{\nu_{eff}}^p$) de 2,004 e 2,149 para as faixas *I* e *II*, respectivamente.

Tabela 5 - Principais características metroológicas do sistema de medição ultrassônico (UMS) aplicado na determinação do teor de etanol em misturas etanol-água.

Característica metroológica			Incerteza		
	Faixa	UMS (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	ν_i
Resolução média	<i>I</i>	1,40	B	0,81	∞
	<i>II</i>	0,99		0,57	
Repetibilidade ($M = 200$)	<i>I</i>	0,01	A	0,01	199
	<i>II</i>	0,01		0,01	
Reprodutibilidade ($N = 4$)	<i>I</i>	0,51	A	0,51	3
	<i>II</i>	1,04		1,04	
Linearidade	<i>I</i>	3,04	B	1,75	∞
	<i>II</i>	1,93		1,11	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			2,00	
	<i>II</i>			1,62	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			4,00	
	<i>II</i>			3,49	

Apesar de o sistema medição ultrassônico apresentar características que possibilitaram sua aplicação na determinação do teor de etanol em misturas etanol-água, a ambiguidade inerente à sua curva de resposta comprometeu seu funcionamento. Essa ambiguidade poderia ser solucionada mediante uso do método da adição controlada de água, se o método fosse implementado de forma análoga ao reportado na seção 4.2.1 para a LPG2 interrogada em comprimento de onda. Entretanto, no intuito de minimizar o tempo de análise, evitar manobras de inserção controlada de água e eliminar repetições sistemáticas de medidas, optou-se por desenvolver um método alternativo de solução do problema da ambiguidade.

Os comportamentos anômalos associados com a resposta de LPGs (índice de refração) e com a velocidade do som se manifestaram por conta de interações intermoleculares de diferentes naturezas entre etanol e água, as quais promoveram o aparecimento de faixas de ambiguidades em distintos intervalos de concentração de etanol. Logo, as respostas das LPGs e as velocidades do som nas misturas etanol-água foram complementares e quando correlacionadas permitiram a determinação unívoca do teor de etanol para uma faixa entre 0,0 e 100,0% v/v, conforme apresentado na Figura 26. A fusão entre as respostas relativas da LPG3 e as velocidades do som nas misturas etanol-água estabeleceu um mapeamento multivariável, não-linear e sem ambiguidades para toda a faixa de concentração de etanol, o qual pôde ser aprendido e generalizado por uma rede neural artificial (RNA).

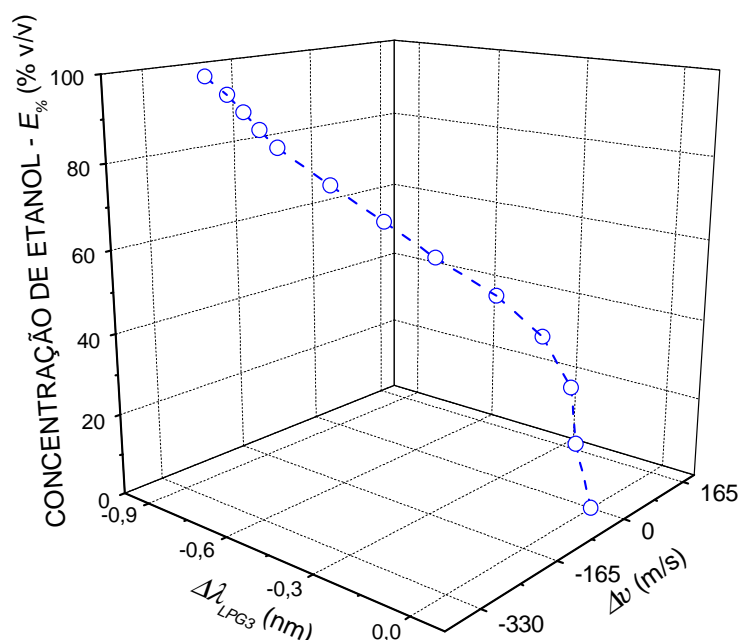


Figura 26 - Mapeamento tridimensional entre as respostas em comprimento de onda da LPG3 ($M = 25$; $N = 4$), as variações da velocidade do som em relação àquela medida na água pura ($M = 200$; $N = 4$) e o teor de etanol presente em misturas etanol-água, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação do gráfico.

Dessa maneira, constituiu-se um sistema heterogêneo de medição inteligente da concentração de etanol, cujo diagrama esquemático de funcionamento está ilustrado na Figura 27. A RNA treinada foi alimentada com as medidas executadas independentemente com a LPG3 e com o sistema de medição ultrassônico, e, por conseguinte, forneceu em sua saída a concentração de etanol presente na mistura etanol-água.

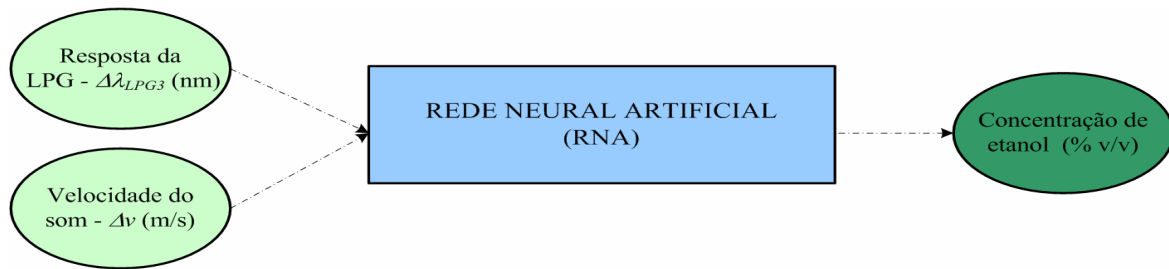


Figura 27 - Diagrama esquemático de operação do sistema heterogêneo de determinação inteligente do teor de etanol presente em misturas etanol-água.

A Figura 28 ilustra as respostas fornecidas pela RNA treinada quando a ela foram apresentados os dados de treinamento, de teste e de validação. Os valores alvo representam as concentrações de etanol que, de fato, estão presentes nas misturas etanol-água. As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos pontos apresentados na Figura 28. Os coeficientes de correlação (r) obtidos foram maiores que 0,999, indicando alto grau de dependência mútua entre os valores alvo e as respostas fornecida pela RNA.

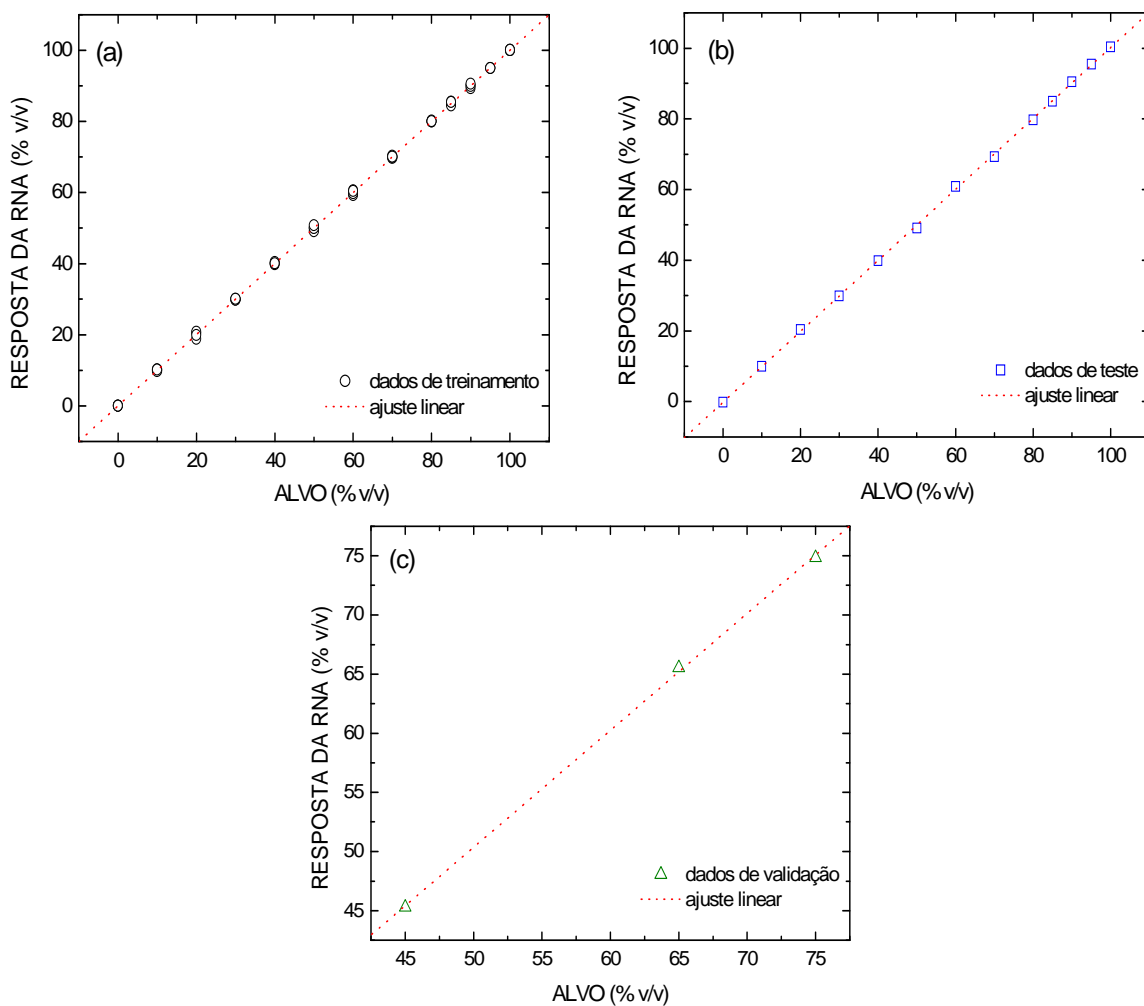


Figura 28 - Correlações entre os teores de etanol presentes nas misturas etanol-água (alvo) e as respostas fornecidas pela RNA quando alimentada com os dados de treinamento (a), de teste (b) e de validação (c). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos pontos presentes em cada gráfico ($r > 0,999$).

Assim, a RNA treinada apresentou boa capacidade de aprendizado, pois quando os dados utilizados para seu treinamento foram inseridos em sua entrada, o erro máximo absoluto do teor de etanol fornecido em sua saída foi 1,19% v/v e o erro quadrático médio foi apenas 0,22% v/v. Por sua vez, os erros máximo absoluto e quadrático médio obtidos na etapa de teste foram 0,87% v/v e 0,22% v/v, respectivamente. Esses resultados indicaram que a RNA treinada também apresentou bom desempenho mesmo quando incertezas de natureza aleatória, as quais foram inerentes aos procedimentos de medição, foram incorporadas aos dados de entrada. Além disso, a RNA apresentou boa capacidade de generalização, pois os erros máximo absoluto e quadrático médio obtidos na etapa de validação foram, respectivamente, 0,55% v/v e 0,14% v/v. Os resultados de desempenho da RNA na determinação do teor de etanol na misturas etanol-água durante as etapas de treinamento, teste e validação estão sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Desempenho da RNA durante as etapas de treinamento, teste e validação.

Parâmetro de desempenho	Etapa		
	Treinamento	Teste	Validação
Erro máximo absoluto (% v/v)	1,19	0,87	0,55
Erro quadrático médio (% v/v)	0,14	0,22	0,13
Coefficiente de correlação (r)	> 0,999		

4.3 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEO DE ORIGEM PRESENTE EM MISTURAS ÓLEO-BIODIESEL (OX)

4.3.1 Considerações Iniciais Sobre os Índices de Refração das Misturas OX

A Figura 29 apresenta os índices de refração (n_{ext}) das misturas OX com diferentes concentrações de óleo de origem (óleo de girassol), a 589,3 nm e a $(26,0 \pm 0,5)$ °C. O aumento da concentração de óleo na mistura OX promoveu o aumento monotônico do índice de refração da mistura de $(1,45440 \pm 0,00013)$ UIR ($OO = B100$) até $(1,47190 \pm 0,00013)$ UIR ($O100$), de forma que o acréscimo de 1% v/v de óleo de origem à mistura OX possibilitou um aumento de aproximadamente $1,78 \times 10^{-4}$ UIR. Portanto, em temperatura ambiente os índices de refração das misturas OX foram próximos ou maiores que aquele da casca da fibra ótica de sílica (n_2) que contém os sensores refratométricos baseados em LPGs, pois $n_2 = (1,4575 \pm 0,0004)$ UIR a $(20,0 \pm 0,5)$ °C (POSSETTI et al., 2009).

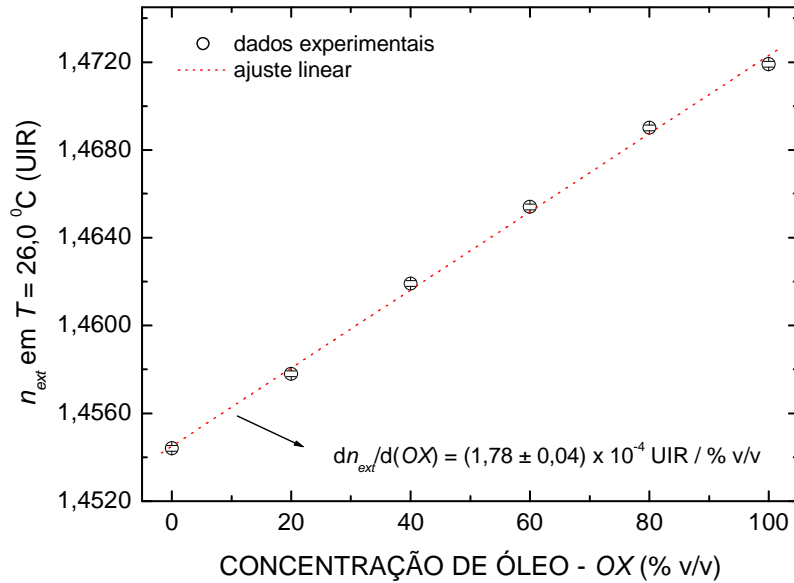


Figura 29 - Índices de refração das misturas *OX*, medidos a 589,3 nm e a $(26,0 \pm 0,5) \text{ } ^\circ\text{C}$ ($M = 4$; $N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,999$).

Entretanto, os índices de refração das misturas *OX* foram reduzidos mediante aquecimento, uma vez que seus coeficientes termo-óticos foram negativos. A Figura 30 exemplifica esse comportamento para o óleo de origem (*O100*) e para o biodiesel (*B100 = O0*). As linhas pontilhadas representam os ajustes de funções lineares aos dados obtidos experimentalmente, sendo que os coeficientes angulares dessas retas indicam os coeficientes termo-óticos das substâncias. Os valores encontrados para esses coeficientes foram $(-3,90 \pm 0,04) \times 10^{-4} \text{ UIR}/^\circ\text{C}$, para o óleo de origem, e $(-4,19 \pm 0,04) \times 10^{-4} \text{ UIR}/^\circ\text{C}$, para o biodiesel.

Constatou-se, portanto, que o aumento da temperatura das misturas *OX* induziu a diminuição de seus índices de refração e que a temperatura de transição, definida como aquela na qual o índice de refração da mistura sob análise se iguala àquele da casca da fibra ótica, depende do teor de óleo de origem presente na mistura. Nesse sentido, quanto maior foi o teor de óleo de origem presente na mistura *OX*, maiores foram os valores das temperaturas de transição. Essas propriedades foram utilizadas para viabilizar a aplicação de SFOs na avaliação de misturas *OX*, apesar dos índices de refração dessas misturas em temperatura ambiente serem próximos ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica e do índice de refração da fibra também mudar com a temperatura. Para tanto, os SFOs foram operados segundo o método assistido por temperatura.

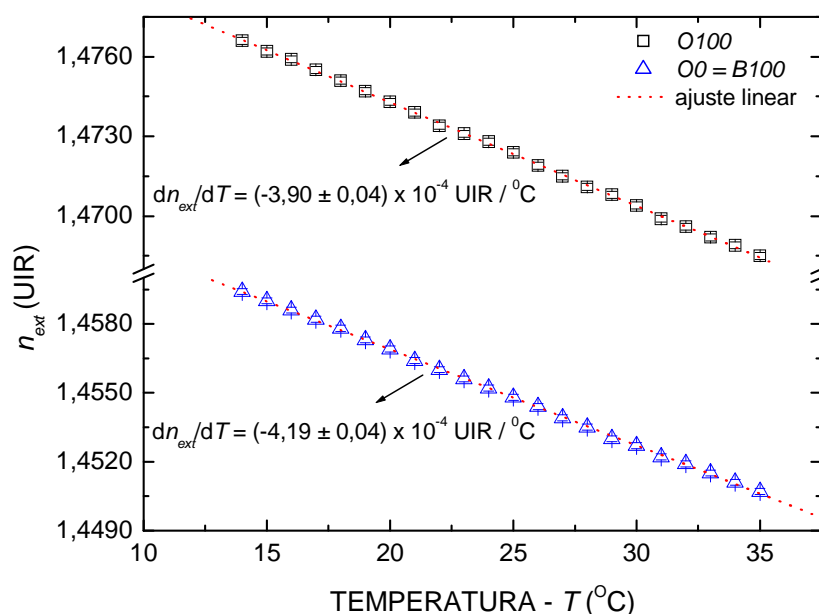


Figura 30 - Variações dos índices de refração do óleo de origem (O100) e do biodiesel (OO = B100), medidos a 589,3 nm, em função da temperatura ($M = 4$; $N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,999$). Os coeficientes angulares representam os coeficientes termo-óticos das substâncias.

4.3.2 Avaliação de Misturas OX Mediante Uso de Uma LPG Operando Segundo o Método Assistido por Temperatura

As Figuras 31 (a) e (b) apresentam os espectros de transmissão normalizados da LPG4 quando imersa, respectivamente, no óleo de origem e no biodiesel em temperaturas variando entre 33,0 e 116,0 °C. O aumento da temperatura diminuiu o índice de refração dos líquidos sob análise e aumentou o índice de refração da fibra, porém em proporções diferentes e de forma que as mudanças no índice de refração dos líquidos fossem mais significativas. Isso porque o coeficiente termo-ótico da fibra ótica de sílica tipicamente varia entre $2,0 \times 10^{-5}$ e $4,0 \times 10^{-5}$ UIR/°C (QIN et al., 2000), ou seja, seu valor é pelo menos uma ordem de grandeza menor que os módulos dos coeficientes termo-óticos dos líquidos sob análise. Por isso, o aumento da temperatura modificou os espectros de transmissão da LPG4, fazendo inclusive com que as condições de guiamento ótico fossem alteradas em função da relação entre o índice de refração do meio externo (n_{ext}) e o índice de refração da casca da fibra ótica (n_2) que contém o transdutor.

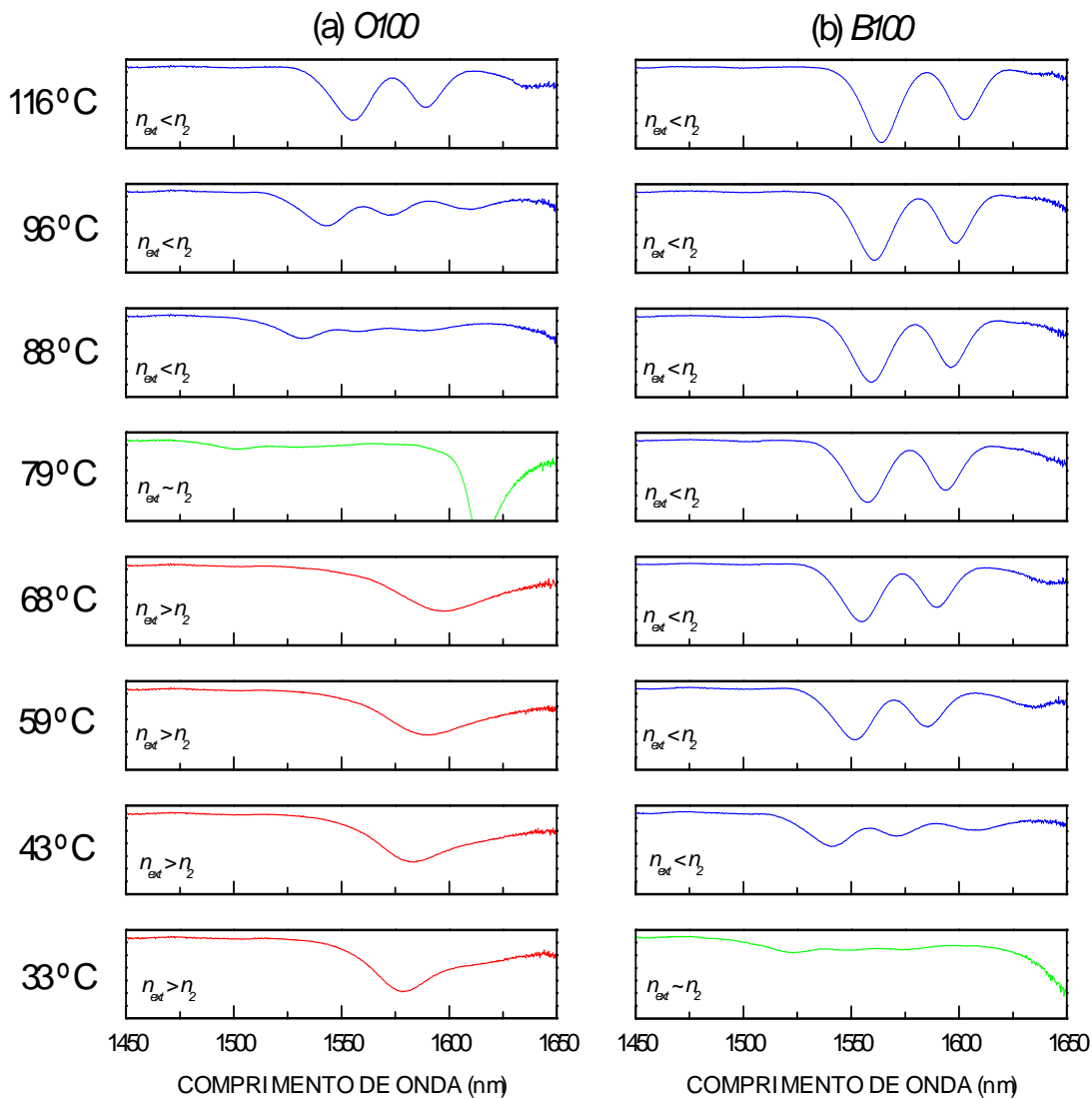


Figura 31 - Espectros de transmissão normalizados da LPG4 imersa no óleo de origem (a) e no biodiesel (b) em temperaturas variando entre 33,0 e 116,0 °C.

Os espectros em vermelho representam os casos em que $n_{ext} > n_2$. Esses casos ocorreram para temperaturas inferiores a 79,0 °C e a 33,0 °C, respectivamente, para o óleo de origem e para o biodiesel. Neles, o espectro de transmissão da LPG4 foi caracterizado por uma banda de atenuação larga, com largura a meia altura de aproximadamente 28 nm, cuja amplitude foi resultante da eficiência das reflexões de Fresnell na interface casca-meio externo. Apesar do aumento de temperatura ter promovido o deslocamento e modificado a amplitude dessa banda de atenuação, a determinação de seu comprimento de onda central foi caracterizada por incertezas superiores às aquelas tipicamente encontradas em aplicações refratométricas de LPGs. Além disso, nessa condição as mudanças no espectro de transmissão da LPG4 por conta das variações do índice de refração externo foram menores que aquelas

normalmente verificadas nas condições de guiamento convencional. Portanto, as propriedades sensoras da LPG4 ficaram comprometidas nos casos em que $n_{ext} > n_2$.

Os espectros em verde indicam os casos em que $n_{ext} \cong n_2$, os quais caracterizaram as temperaturas de transição (79,0 °C, para o óleo de origem; e, 33,0 °C, para o biodiesel). Nesses casos, ocorreu a supressão da banda de atenuação larga, pois momentaneamente promoveu-se a eliminação da interface casca-meio externo.

Por fim, os espectros em azul correspondem aos casos em que $n_{ext} < n_2$ e, que, portanto, refletiram as condições de guiamento convencional, nas quais as propriedades sensoras da LPG4 foram majoradas. Nessa condição, o acoplamento entre o modo de núcleo e os modos de casca foi maximizado e proporcionou a formação de duas bandas de atenuação com larguras a meia altura menores que 16 nm. O aumento da temperatura induziu o aumento da amplitude dessas bandas de atenuação, deslocando-as para maiores comprimentos de onda.

Portanto, a temperatura foi um parâmetro de sintonia das características espectrais da LPG4 e pôde ser utilizada para otimizar suas propriedades sensoras. Nesse sentido, definiu-se que temperaturas de operação da LPG4 maiores que 79,0 °C viabilizariam a determinação do teor de óleo de origem em misturas *OX*. Conseqüentemente, definiu-se que a temperatura de operação deveria ser maior que a temperatura de transição identificada experimentalmente para o óleo de origem.

Os espectros de transmissão normalizados da LPG4 quando imersa em misturas *OX* com diferentes teores de óleo de origem a 90,0 °C e a 120,0 °C são apresentados, respectivamente, nas Figuras 32 (a) e (b). Nessas temperaturas, os espectros de transmissão da LPG4 apresentaram duas bandas de atenuação, cujas amplitudes e posições em comprimento de onda foram dependentes dos teores de óleo de origem presentes nas misturas *OX*.

Essas bandas de atenuação foram menos pronunciadas e ficaram posicionadas em menores comprimentos de onda à medida que os teores de óleo aumentaram nas misturas. Notou-se que as mudanças espectrais proporcionadas pelo contato da LPG4 com as diferentes misturas *OX* foram mais significativas a 90,0 °C do que a 120,0 °C. Isso ocorreu porque, apesar das diferenças entre os índices de refração das misturas *OX* permanecerem aproximadamente constantes com a variação da temperatura, o aumento da temperatura fez com que os índices de refração dessas misturas se tornassem cada vez menores, afastando-os do índice de refração da casca da fibra ótica e diminuindo a sensibilidade ao índice de refração da LPG4 (POSSETTI et al., 2009).

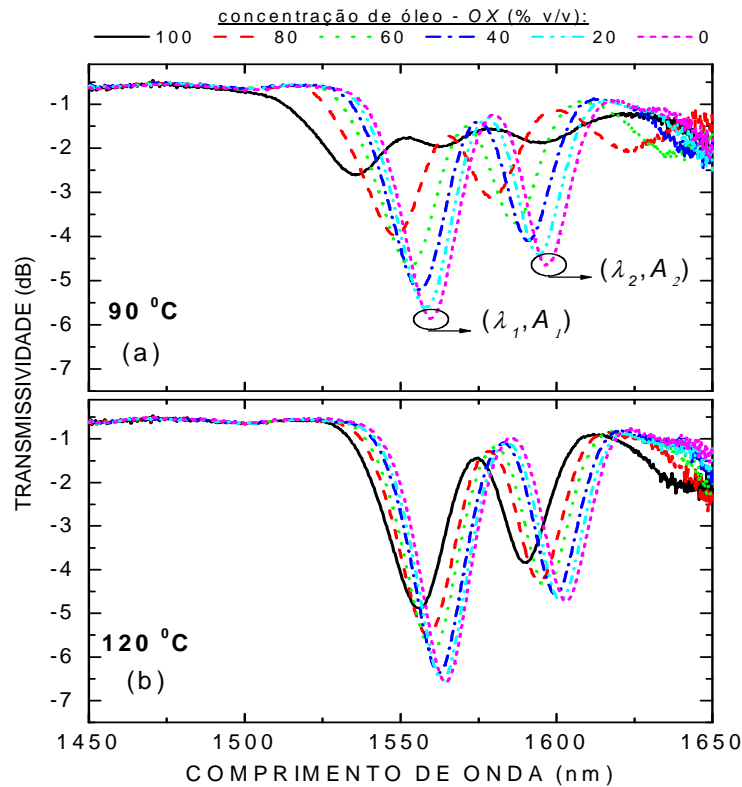


Figura 32 - Espectros de transmissão normalizados da LPG4 quando em contato com misturas OX contendo diferentes teores de óleo de origem a 90,0 °C (a) e a 120,0 °C (b).

A Figura 33 apresenta as variações das mínimas transmissividades (ΔA_1 e ΔA_2) e os deslocamentos em comprimento de onda ($\Delta \lambda_1$ e $\Delta \lambda_2$) dessas bandas de atenuação em função do teor de óleo presente nas misturas OX nas seguintes temperaturas: 90,0; 100,0; 110,0; e, 120,0 °C. Os valores de ΔA_1 , ΔA_2 , $\Delta \lambda_1$, $\Delta \lambda_2$ foram avaliados em relação às mínimas transmissividades e às posições em comprimentos de onda das bandas de atenuação da LPG4 imersa no biodiesel (OO).

A escolha da temperatura de operação do SFO foi, portanto, fundamental para definir a magnitude dos deslocamentos em comprimento de onda e das variações da amplitude das bandas de atenuação da LPG4, afetando a sensibilidade e, conseqüentemente, a resolução do sensor nas determinações do teor de óleo presente nas misturas OX.

A partir dos dados apresentados na Figura 33, verificou-se que as maiores variações em comprimento de onda e em intensidade inerentes às curvas de resposta da LPG4 em função do teor de óleo de origem nas misturas OX ocorreram a 90,0 °C e, particularmente, para ΔA_1 e $\Delta \lambda_2$. Por isso, esses parâmetros espectrais foram selecionados para estimar as principais características metrológicas do SFO baseado nas respostas da LPG4.

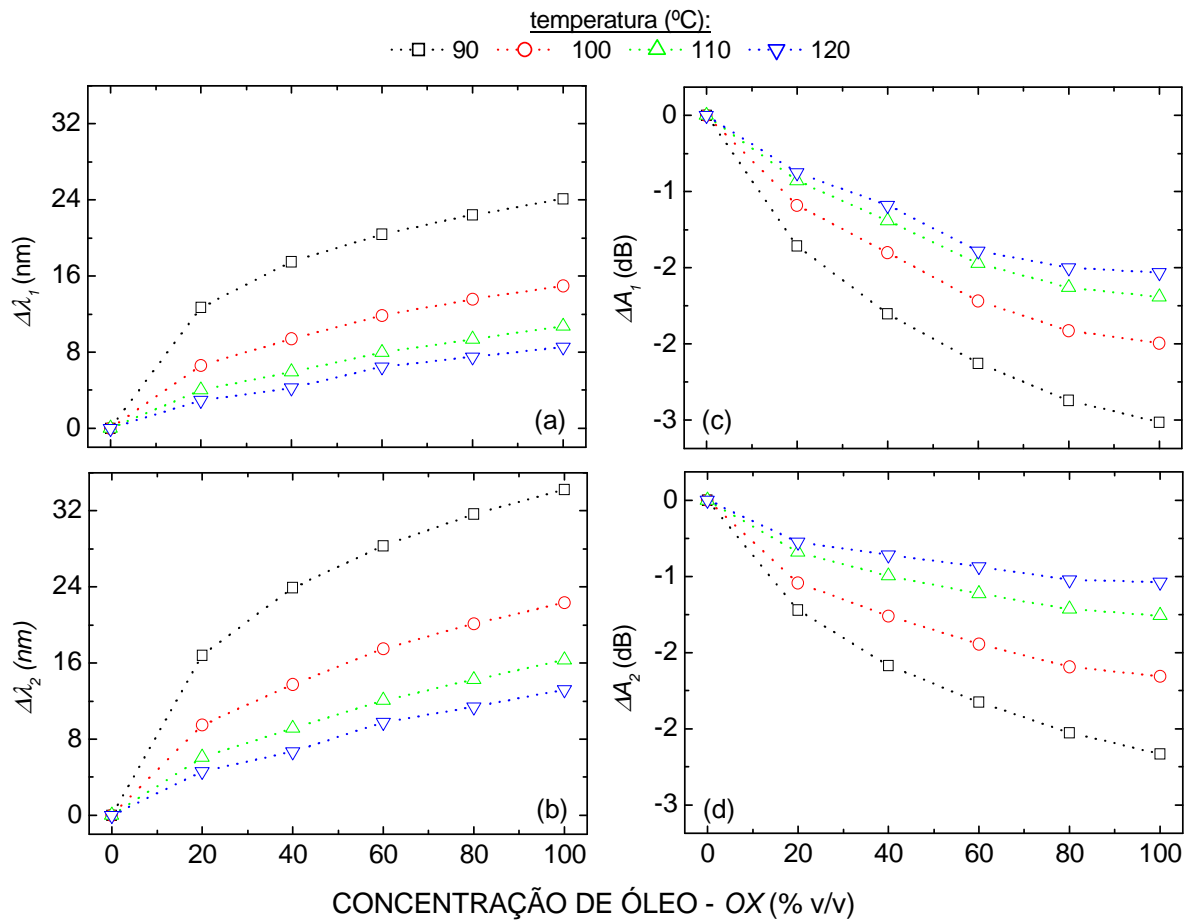


Figura 33 - Curvas de resposta da LPG4, interrogada em comprimento de onda (a e b) e em intensidade (c e d), quando em contato com misturas OX contendo diferentes teores de óleo de origem a 90,0, 100,0, 110,0 e 120,0 °C ($M = 4$; $N = 3$). As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação dos gráficos.

As curvas de resposta da LPG4, interrogada em comprimento de onda e em intensidade, com respeito ao teor de óleo presente nas misturas OX a 90,0 °C são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 34 (a) e (b). As curvas pontilhadas representam os as funções empíricas ajustadas aos dados obtidos experimentalmente, as quais revelaram coeficientes de determinação (r^2) maiores que 0,996. Essas funções são as curvas de calibração dos SFOs e podem ser expressas matematicamente por:

$$\Delta\lambda_{2,LPG4}(OX) = e_1 + e_2 \cdot e^{\left(\frac{OX}{e_3}\right)} \quad (27),$$

e,

$$\Delta A_{1,LPG4}(OX) = f_1 + f_2 \cdot e^{\left(\frac{OX}{f_3}\right)} \quad (28),$$

em que, $\Delta\lambda_{2,LPG4}$ é a resposta relativa em comprimento de onda da LPG4 inerente à banda de atenuação 2, $\Delta A_{1,LPG4}$ é a resposta relativa em intensidade da LPG4 inerente à banda de atenuação 1, OX é a concentração de óleo presente na mistura óleo de origem-biodiesel, e $e_1 = (35,4 \pm 1,3)$ nm, $e_2 = (-35,0 \pm 1,5)$ nm, $e_3 = (34,7 \pm 3,9)\%$ v/v, $f_1 = (-3,6 \pm 0,1)$ dB, $f_2 = (3,6 \pm 0,1)$ dB, $f_3 = (45,2 \pm 3,5)\%$ v/v são constantes.

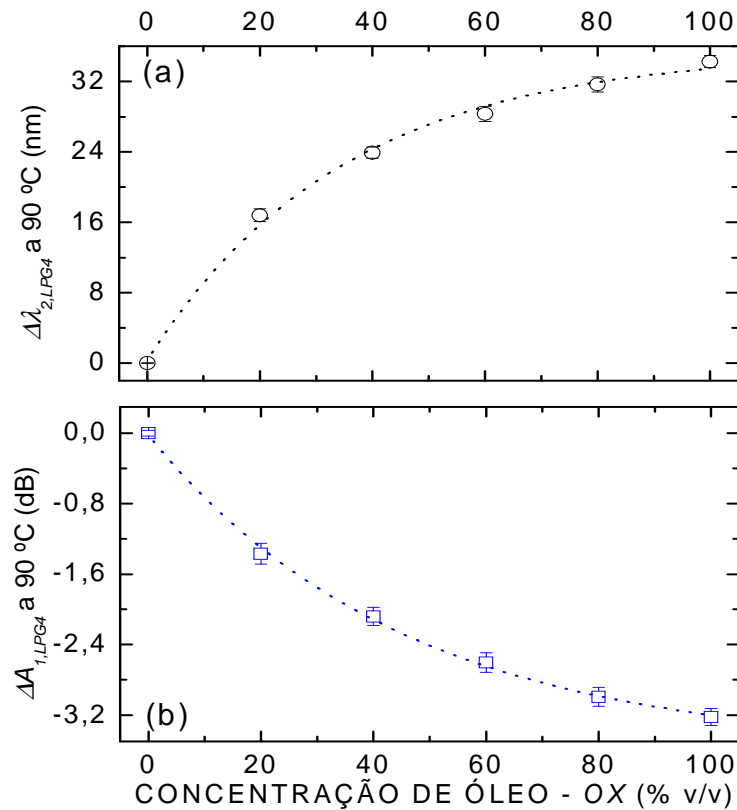


Figura 34 - Curvas de resposta e de calibração da LPG4, interrogada em comprimento de onda (a) e em intensidade (b), quando em contato com misturas OX contendo diferentes teores de óleo de origem a 90,0 °C ($M = 4$; $N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes empíricos aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,996$).

Os comportamentos não-lineares inerentes às curvas de calibração resultaram em curvas de sensibilidade e de resolução dos sensores concebido com a LPG4, conforme ilustrado na Figura 35. Essas curvas indicaram que as sensibilidades e as resoluções dos SFOs foram majoradas com o aumento do teor de óleo presente nas misturas. Dessa maneira, as menores quantidades de óleo detectáveis pelo sensor interrogado em intensidade variou entre 0,26 (O100) e 2,29% v/v (O0). Entretanto, para a LPG4 interrogada em comprimento de onda tais resoluções oscilaram entre 0,005 (O100) e 0,087% v/v (O0).

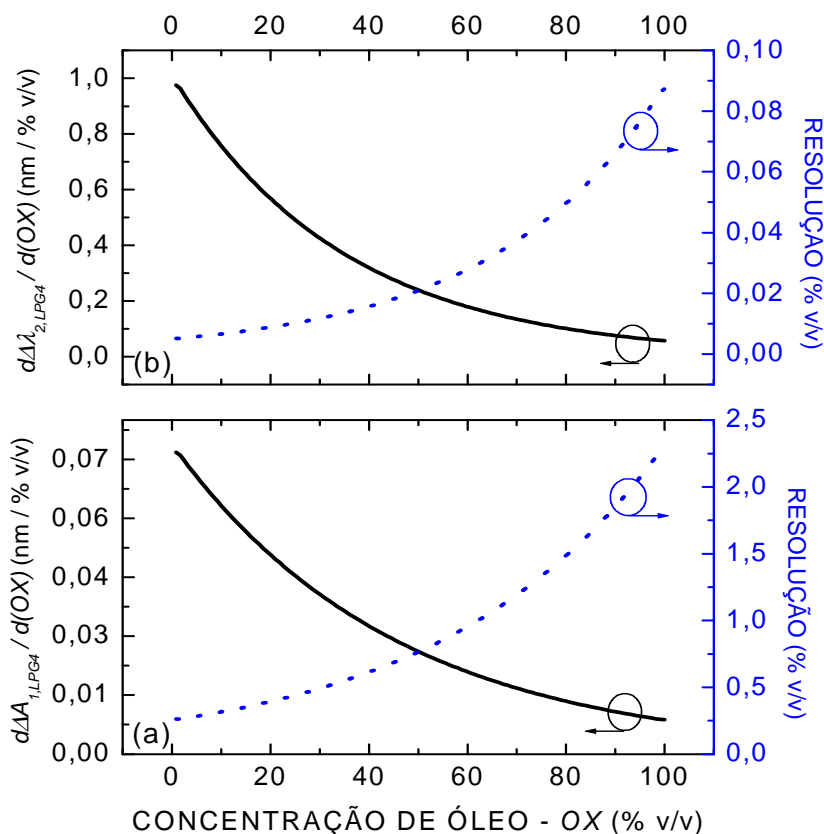


Figura 35 - Curvas de sensibilidade e de resolução da LPG4 em relação ao teor de óleo em misturas OX a 90,0 °C, quando interrogada em comprimento de onda (a) e em intensidade (b).

As principais características metrológicas inerentes aos SFOs concebidos com a LPG4 para determinar o teor de óleo em misturas OX estão compiladas nas Tabelas 7 e 8. As faixas de concentrações foram subdivididas em 2 intervalos devido às não-linearidades intrínsecas às curvas de sensibilidade e de resolução dos sensores. Dessa maneira, estabeleceram-se as faixas *I*, correspondente ao intervalo entre 0,0 e 40,0% v/v; e, *II*, associada com o intervalo entre 40,0 e 100,0% v/v.

Para o sensor interrogado em comprimento de onda, as sensibilidades médias encontradas para as faixas *I* e *II* foram, respectivamente, $(0,63 \pm 0,06)$ nm / % v/v e $(0,17 \pm 0,01)$ nm / % v/v. Além disso, adotaram-se, respectivamente, os seguintes fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) e números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}): 2,649 e 5,03, para a faixa *I*; e, 3,307 e 3,63 para a faixa *II*. Por sua vez, para o sensor interrogado em intensidade, as sensibilidades médias obtidas foram $(-0,055 \pm 0,004)$ nm / % v/v, para a faixa *I*, e $(-0,019 \pm 0,002)$ nm / % v/v, para a faixa *II*. Adicionalmente, utilizaram-se os fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) de 2,869, para a faixa *I*, e 2,649, para a faixa *II*. Calcularam-se, ainda, números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}) iguais a 4,34 e 5,20, para as faixas *I* e *II*, respectivamente.

Tabela 7 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG4 para determinar o teor de óleo de origem presente em misturas OX, mediante interrogação em comprimento de onda ($\Delta\lambda_{2,LPG4}$), a 90,0 °C.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG4 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	ν_i
Resolução média	<i>I</i>	0,01	B	< 0,01	∞
	<i>II</i>	0,04		0,02	
Repetibilidade ($M = 4$)	<i>I</i>	0,35	A	0,35	3
	<i>II</i>	0,70		0,70	
Reprodutibilidade ($N = 3$)	<i>I</i>	1,16	A	1,16	2
	<i>II</i>	2,08		2,08	
Conformidade	<i>I</i>	1,41	B	0,82	∞
	<i>II</i>	1,72		0,99	
Incerteza na determinação de $\lambda_{2,LPG4}$	<i>I</i>	0,03	B	0,02	∞
	<i>II</i>	0,12		0,07	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			1,46	
	<i>II</i>			2,38	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			3,86	
	<i>II</i>			7,88	

Tabela 8 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG4 para determinar o teor de óleo de origem presente em misturas OX, mediante interrogação em intensidade ($\Delta A_{1,LPG4}$), a 90,0 °C.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG4 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	ν_i
Resolução média	<i>I</i>	0,52	B	0,30	∞
	<i>II</i>	1,49		0,86	
Repetibilidade ($M = 4$)	<i>I</i>	1,16	A	1,16	3
	<i>II</i>	1,66		1,66	
Reprodutibilidade ($N = 3$)	<i>I</i>	2,15	A	2,15	2
	<i>II</i>	2,85		2,85	
Conformidade	<i>I</i>	1,68	B	0,97	∞
	<i>II</i>	2,43		1,40	
Incerteza na determinação de $A_{1,LPG4}$	<i>I</i>	0,07	B	0,04	∞
	<i>II</i>	0,16		0,09	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			2,65	
	<i>II</i>			3,69	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			7,60	
	<i>II</i>			9,77	

4.3.3 Avaliação de Misturas OX Mediante Uso de Um Sensor Ótico Otimizado Composto por Uma LPG e por Uma FBG

A Figura 36 apresenta os deslocamentos em comprimento de onda de uma das bandas de atenuação presente nos espectros de transmissão normalizados da LPG4 em função de diferentes temperaturas, quando o dispositivo foi imerso em misturas OX contendo distintos teores de óleo e operou em condições de guiamento convencional.

Nessas condições, o aumento da temperatura induziu deslocamentos não-lineares para o vermelho nas respostas absolutas da LPG4, os quais, de modo geral, foram diferentes entre si, porém dependentes da concentração de óleo. Esse comportamento potencializou a utilização da LPG4 na determinação do teor de óleo em misturas OX, desde que respeitada uma faixa específica de comprimento de onda.

De fato, teores de óleo superiores a 80,0% v/v somente puderam ser identificados em temperaturas superiores a 70,0 ° C. Por outro lado, para temperaturas superiores a 95,0 ° C, a diferenciação entre O40 e O60, por exemplo, tornou-se mais difícil. No entanto, no intervalo entre 1535,54 e 1545,80 nm, viabilizaram-se detecções unívocas do teor de óleo nas misturas OX na faixa entre 0,0 e 100,0% v/v, conforme destacado na Figura 36.

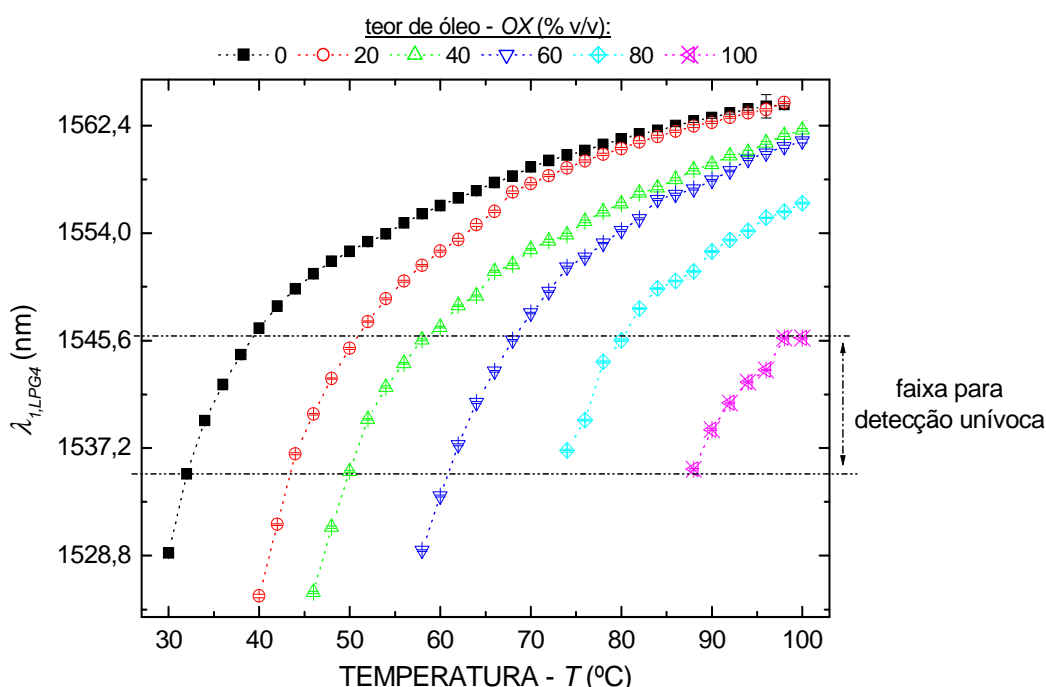


Figura 36 - Curvas de resposta da LPG4, interrogada em comprimento de onda e operando em condições de guiamento convencional, quando em contato com misturas OX em diferentes temperaturas ($M = 4$; $N = 3$). As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação do gráfico. Em destaque a faixa de comprimento de onda que viabilizou a detecção unívoca do teor de óleo para toda a faixa de concentração.

Com o intuito de desenvolver um SFO otimizado, associou-se em série com a LPG4 uma FBG, centrada em $(1540,24 \pm 0,01)$ nm e com largura de banda a meia-altura de $(0,40 \pm 0,01)$ nm, conforme ilustrado na Figura 14. As características espectrais dessa FBG foram escolhidas de modo que sua banda de reflexão estivesse contida na faixa de comprimento de onda destacada na Figura 36. Dessa maneira, possibilitaram-se as leituras das respostas inerentes à LPG4 imersa em misturas *OX* por meio de sinais de reflexão.

De acordo com Bathia (1996), esse método de interrogação possibilita o aumento da sensibilidade do dispositivo em fibra ótica, melhora suas condições de encapsulação e minimiza custos com componentes de detecção de sinais óticos. Isso porque as respostas das LPGs passam a ser função de um sinal de intensidade que pode ser facilmente detectado com componentes de baixo custo, dispensando o uso do OSA. Além disso, o sensor pode ser arranjado na forma de uma simples ponteira, uma vez que dispensa as medições do espectro de transmissão.

As Figuras 37 (a) e (b) ilustram os espectros de reflexão da FBG quando a LPG4 foi imersa em óleo de origem e biodiesel, respectivamente, em temperaturas variando entre 25,0 e 100,0 °C. A banda de reflexão da FBG não sofreu deslocamentos em comprimento de onda; porém, sua amplitude foi modificada em função das respostas da LPG4.

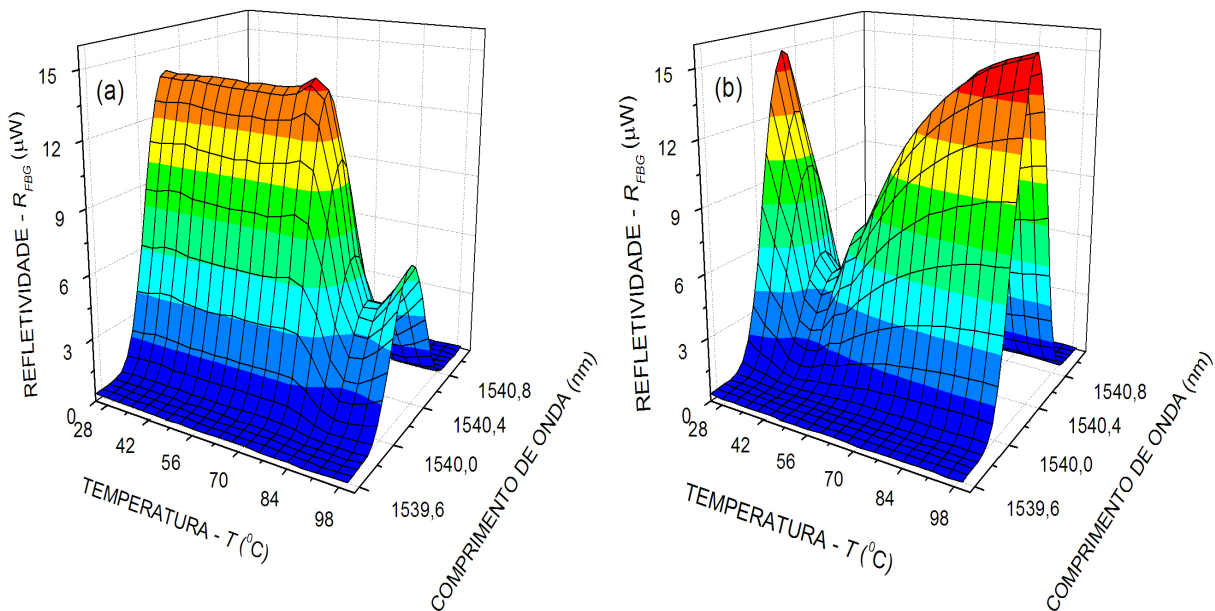


Figura 37 - Espectros de reflexão da FBG quando a LPG4 foi colocada em contato com óleo de origem (a) e biodiesel (b) em diferentes temperaturas.

Dessa maneira, existiram temperaturas nas quais as refletividades da FBG foram mínimas. Para a LPG4 imersa no óleo, essa temperatura foi de aproximadamente 91,0 °C. Por sua vez, quando o dispositivo foi imerso no biodiesel, essa temperatura foi de

aproximadamente 41,0 °C. As refletividades mínimas ocorreram quando o comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG4, deslocado devido à ação da temperatura, atingiu a posição de $(1540,24 \pm 0,01)$ nm. Esse mesmo comportamento espectral da FBG foi verificado na avaliação de todas as misturas OX. No entanto, as refletividades mínimas ocorreram em temperaturas diferentes, de acordo com a concentração de óleo presente nas misturas.

As refletividades da FBG, a $(1540,24 \pm 0,01)$ nm, referentes ao contato da LPG4 com as misturas OX em diferentes temperaturas podem ser observadas na Figura 38. O formato das curvas definidas pelos dados obtidos experimentalmente são semelhantes àquele da banda de atenuação da LPG4 presente em seus espectros de transmissão quando são atendidas as condições de guiamento convencional. O aumento da concentração de óleo na mistura aumentou uniformemente a temperatura (T_{min}) na qual ocorreram as refletividades mínimas da FBG ($R_{FBG,min}$). Assim, o monitoramento dessas refletividades potencializou a identificação do teor de óleo presente nas misturas OX.

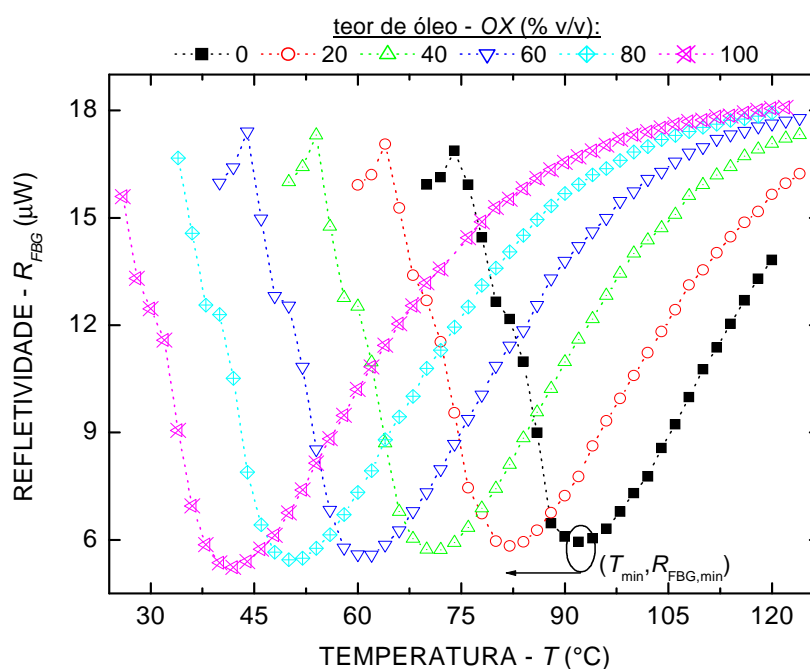


Figura 38 - Refletividades da FBG, a $(1540,24 \pm 0,01)$ nm, quando a LPG4 foi colocada em contato misturas OX em diferentes temperaturas ($M = 4$; $N = 3$). As linhas pontilhadas são apenas guias visuais. As barras de erros foram suprimidas para facilitar a interpretação do gráfico.

A Figura 39 apresenta a relação entre as temperaturas (T_{min}) na qual ocorrem as refletividades mínimas da FBG ($R_{FBG,min}$) em função do teor de óleo presente nas misturas OX. Essa relação define a curva de resposta de SFO otimizado. Os valores das refletividades mínimas foram determinados a partir do ajuste de funções gaussianas aos dados experimentais apresentados na Figura 38.

Uma função polinomial de segunda ordem foi ajustada aos dados experimentais de acordo com o método dos mínimos quadrados, considerando as barras de erros. O coeficiente de determinação (r^2) encontrado foi maior que 0,999. Essa função, representada pela linha pontilhada da Figura 39, é a curva de calibração do SFO otimizado, sendo sua expressão matemática:

$$T_{min}(OX) = g_1 + g_2 \cdot OX + g_3 \cdot OX^2 \quad (29),$$

em que, T_{min} é a temperatura na qual ocorrem na qual ocorreram as refletividades mínimas da FBG a $(1540,24 \pm 0,01)$ nm ($R_{FBG,min}$), OX é a concentração de óleo presente na mistura óleo de origem-biodiesel, e $g_1 = (40,9 \pm 0,4)$ °C, $g_2 = (0,45 \pm 0,02)$ °C / % v/v, e $g_3 = (5,7 \pm 1,9) \times 10^{-4}$ °C / (% v/v)² são constantes.

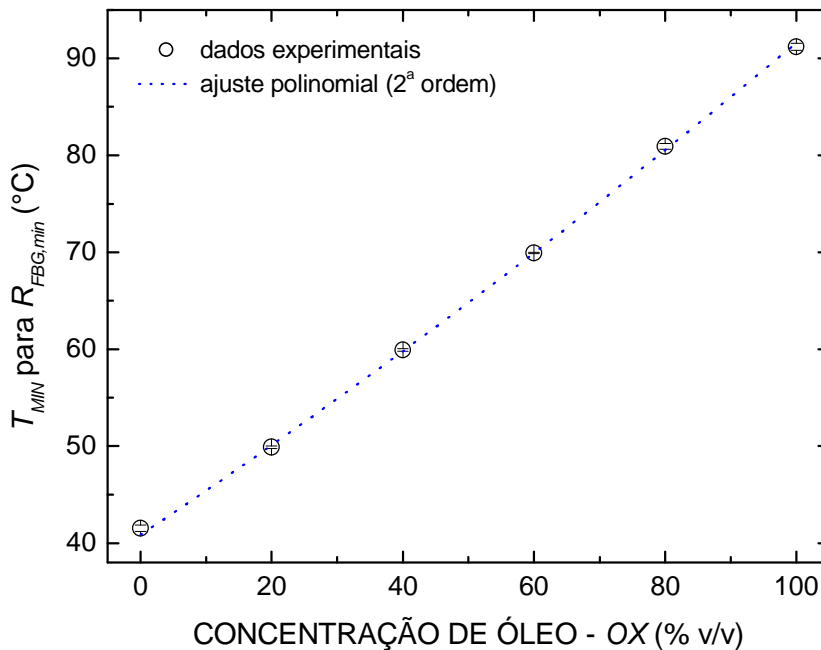


Figura 39 - Curvas de resposta e de calibração do SFO otimizado capaz de determinar o teor de óleo de origem presente em misturas OX , a partir da resposta em intensidade de uma FBG associada em série com a LPG4 ($M = 4$; $N = 3$). A linha pontilhada representa o ajuste de uma função empírica aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 > 0,999$).

As curvas de sensibilidade e de resolução do SFO otimizado são apresentadas na Figura 40. Para a faixa de concentração de óleo entre 0,0 e 100,0% v/v, a resolução variou apenas entre 0,09 e 0,11% v/v.

As principais características metrológicas do SFO otimizado capaz de avaliar misturas OX estão resumidas na Tabela 9. A faixa de concentração de óleo foi subdividida em 2 intervalos: faixa *I*, correspondente ao intervalo entre 0,0 e 40,0% v/v; e, faixa *II*, associada com o intervalo entre 40,0 e 100,0% v/v. A sensibilidades médias encontradas foram

($0,48 \pm 0,03$) °C / % v/v, para a faixa *I*, e ($0,52 \pm 0,01$) °C / % v/v, para a faixa *II*. Os fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) e os números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}) estimados foram, respectivamente, 2,181 e 15,25, para a faixa *I* e 2,649 e 5,03, para a faixa *II*.

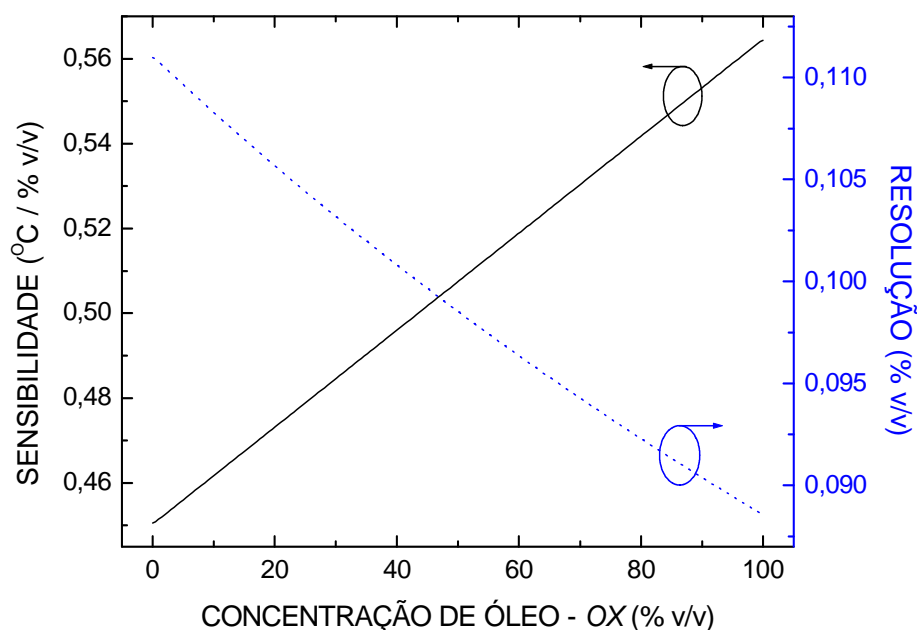


Figura 40 - Curvas de sensibilidade e de resolução do SFO otimizado capaz de determinar o teor de óleo de origem presente em misturas OX, a partir da resposta em intensidade de uma FBG associada em série com a LPG4.

Tabela 9 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO otimizado capaz de determinar o teor de óleo de origem presente em misturas OX, a partir da resposta em intensidade de uma FBG associada em série com a LPG4.

Característica metrológica	Incerteza				
	Faixa	LPG4 / FBG (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	V_i
Resolução média	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Repetibilidade ($M = 4$)	<i>I</i>	0,22	A	0,22	3
	<i>II</i>	0,24		0,24	
Reprodutibilidade ($N = 3$)	<i>I</i>	0,63	A	0,63	2
	<i>II</i>	0,68		0,68	
Conformidade	<i>I</i>	1,39	B	0,80	∞
	<i>II</i>	0,79		0,46	
Incerteza na determinação de T_{min}	<i>I</i>	0,08	B	0,05	∞
	<i>II</i>	0,07		0,04	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			1,05	
	<i>II</i>			0,86	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			2,29	
	<i>II</i>			2,27	

4.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR BIODIESEL PRESENTE EM MISTURAS BIODIESEL-ÓLEO DIESEL (BX)

4.4.1 Considerações Iniciais Sobre os Índices de Refração das Misturas BX

A Figura 41 apresenta os índices de refração (n_{ext}) das misturas BX com diferentes concentrações de biodiesel, a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. O aumento da concentração de biodiesel promoveu a diminuição monotônica do índice de refração das misturas de $(1,4700 \pm 0,0001)$ UIR (B0) até $(1,4550 \pm 0,0002)$ UIR (B100). O acréscimo de 1% v/v de biodiesel induziu uma diminuição no índice de refração da mistura BX de aproximadamente $1,50 \times 10^{-4}$ UIR. Portanto, em temperatura ambiente, os índices de refração medidos das misturas BX foram próximos ou maiores que aquele da casca da fibra ótica de sílica (n_2) que contém os transdutores em fibra, pois $n_2 = (1,4558 \pm 0,0025)$ UIR a $(20,0 \pm 0,5)$ °C (HEIDEMANN, 2011).

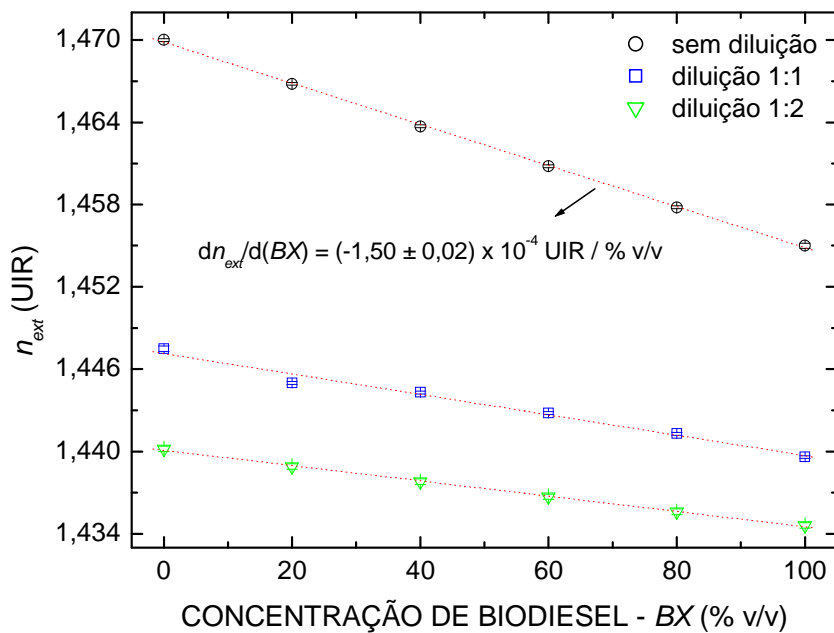


Figura 41 - Índices de refração das misturas BX, sem diluição e diluídas em ciclohexano na proporção 1:1 e 1:2, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 3$; $N = 5$). As linhas pontilhadas representam ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r < -0,992$).

Assim, quando os SFOs foram utilizados para avaliar misturas BX em temperatura ambiente, as condições de contorno definidas pelo meio externo à fibra fizeram com que eles operassem em condições de guiamento vazante. Por isso, a banda de atenuação presente no espectro de transmissão normalizado da LPG5 referente ao contato com o ar sofreu uma significativa redução de amplitude e um elevado alargamento em comprimento de onda

quando o dispositivo entrou em contato com o óleo diesel e com o biodiesel, conforme ilustra a Figura 42. Dessa maneira, ficou evidente que o uso de SFOs de sílica para avaliar misturas *BX* em temperatura ambiente não seria trivial.

No entanto, a diluição sistemática das misturas *BX* em ciclohexano promoveu a redução de seus índices de refração, conforme apresentado na Figura 41. O aumento do fator de diluição fez com que esses índices de refração se tornassem menores e se aproximassem gradativamente do índice de refração do ciclohexano, cujo valor mensurado foi $(1,4259 \pm 0,0001)$ UIR a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. Portanto, uma alternativa para viabilizar o uso de SFOs na avaliação de misturas *BX*, consistiu em operá-los segundo o método da diluição padrão.

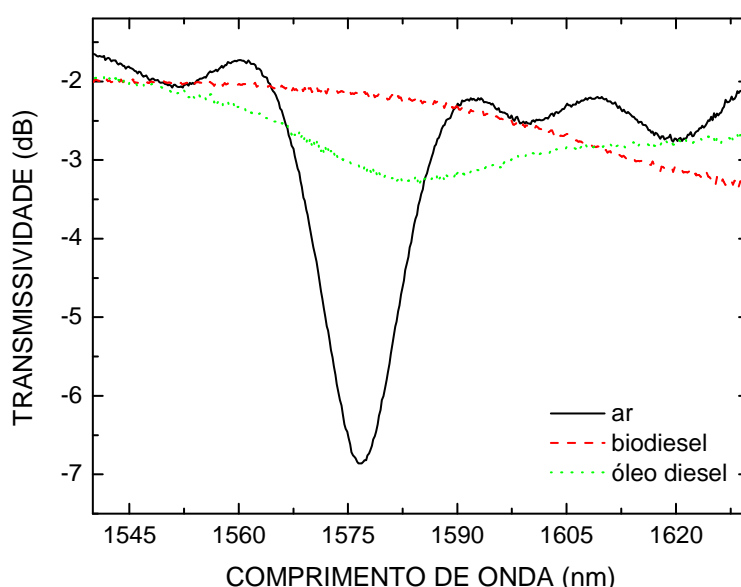


Figura 42 - Espectros de transmissão normalizados da LPG5 em contato com o ar e imersa no biodiesel e no óleo diesel, substâncias com índices de refração próximos ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

4.4.2 Avaliação de Misturas *BX* Mediante Uso de Uma LPG Operando Segundo o Método da Diluição Padrão

As Figuras 43 (a) e (b) apresentam os espectros de transmissão normalizados da LPG5 quando em contato com misturas *BX* diluídas em ciclohexano nas proporções de 1:1 e 1:2. As misturas *BX* igualmente diluídas em ciclohexano impuseram respostas espectrais unívocas da LPG5, as quais foram caracterizadas em função das mudanças de amplitude e dos deslocamentos em comprimento de onda da banda de atenuação presente no espectro de transmissão do dispositivo. Isso ocorreu porque a diluição promoveu a redução do índice de refração das misturas, fazendo com que a LPG5 operasse em condições de guiamento

eletromagnético convencional e, conseqüentemente, superasse as limitações de transdução inerentes às análises de líquidos com índices de refração iguais ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica.

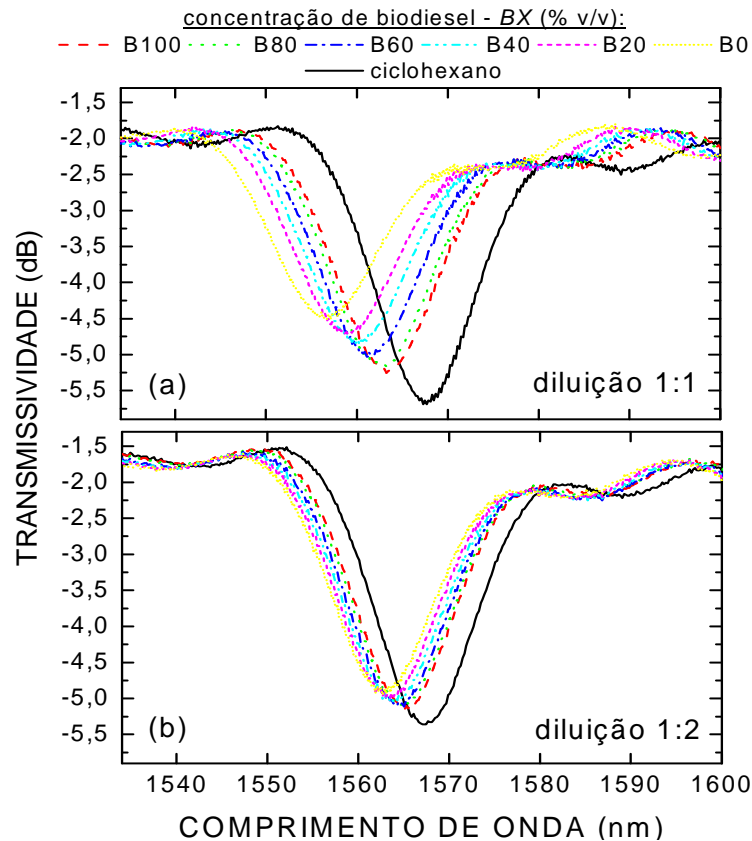


Figura 43 - Espectros de transmissão normalizados da LPG5 imersa em misturas *BX* diluídas com ciclohexano nas proporções 1:1 (a) e 1:2 (b), a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. As curvas em preto são os espectros do dispositivo em contato somente com o ciclohexano, o qual foi adotado como substância de referência.

As variações de amplitude e os deslocamentos em comprimento de onda registrados nos espectros de transmissão normalizados da LPG5 quando em contato com as misturas *BX* diluídas na proporção 1:1 foram mais acentuados que aqueles verificados quando as misturas foram diluídas na proporção 1:2. Além disso, à medida que o fator de diluição aumentou, os espectros de transmissão normalizados da LPG5 se aproximaram daquele referente ao contato do dispositivo com ciclohexano. Logo, a proporção de diluição definiu a sensibilidade e a resolução inerentes aos SFOs.

Os deslocamentos em comprimento de onda da banda de atenuação principal presente nos espectros de transmissão normalizados da LPG5 quando em contato com as misturas *BX* diluídas em ciclohexano nas proporções 1:1 e 1:2 são apresentados na Figura 44. As respostas relativas da LPG5 foram avaliadas em relação àquela resposta inerente ao contato com ciclohexano. O emprego do método da diluição padrão fez com que as curvas de resposta da LPG5 com respeito ao teor de biodiesel presente nas misturas *BX* fossem

monotônicas, não-lineares e dependentes do fator de diluição. Quanto maior foi a proporção de ciclohexano utilizado na diluição, menores foram os deslocamentos em comprimento de onda.

As linhas pontilhadas presentes na Figura 44 representam as curvas de calibração dos SFOs. Para obtê-las, ajustaram-se funções polinomiais de 2ª ordem aos pontos obtidos experimentalmente, considerando suas respectivas barras de erros. Os coeficientes de determinação (r^2) obtidos foram maiores que 0,998. Essas curvas podem ser matematicamente expressas por:

$$\Delta\lambda_{LPG5,1:1}(BX) = h_1 + h_2 \cdot BX + h_3 \cdot BX^2 \quad (30),$$

e,

$$\Delta\lambda_{LPG5,1:2}(BX) = i_1 + i_2 \cdot BX + i_3 \cdot BX^2 \quad (31),$$

em que, $\Delta\lambda_{LPG5,1:1}$ e $\Delta\lambda_{LPG5,1:2}$ são as respostas relativas em comprimento de onda da LPG5 quando operada segundo o método da diluição padrão nas proporções de 1:1 e 1:2, respectivamente, BX é a concentração de biodiesel presente nas misturas biodiesel-óleo diesel, e $h_1 = (10,57 \pm 0,10)$ nm, $h_2 = (-0,097 \pm 0,005)$ nm / % v/v, $h_3 = (3,3 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ nm / (% v/v)², $i_1 = (4,64 \pm 0,04)$ nm, $i_2 = (-0,033 \pm 0,002)$ nm / % v/v, $i_3 = (6,9 \pm 1,7) \times 10^{-5}$ nm / (% v/v)² são constantes.

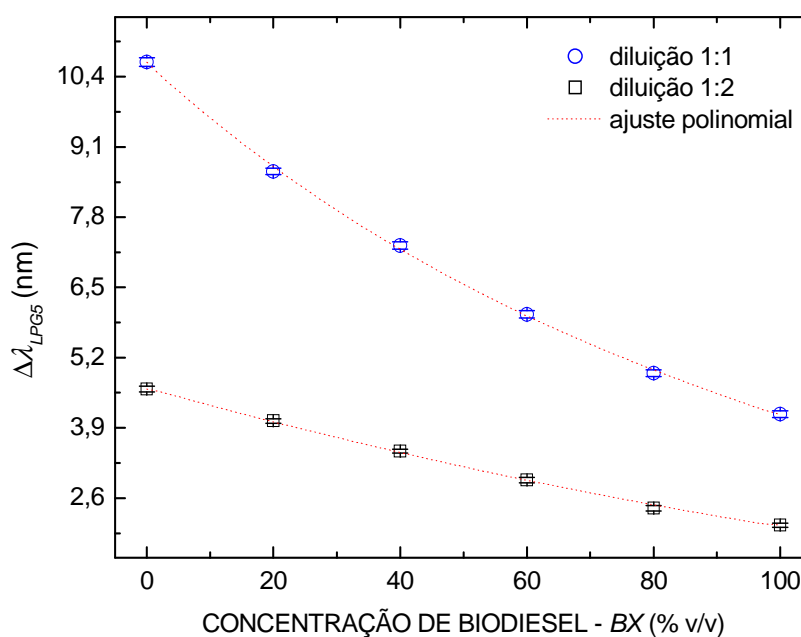


Figura 44 - Curvas de resposta e de calibração da LPG5, interrogada em comprimento de onda, quando imersa em misturas BX diluídas com ciclohexano nas proporções 1:1 (a) e 1:2 (b), a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 15$; $N = 5$). As linhas pontilhadas representam as funções polinomiais de 2ª ordem ajustadas aos pontos experimentais ($r^2 > 0,998$).

As derivadas das curvas de calibração com relação ao teor de biodiesel permitiram a obtenção de retas de sensibilidade da LPG5 ao teor de biodiesel presente em misturas *BX*, conforme ilustrado na Figura 45 (a). Para a faixa entre 0,0 e 100,0% v/v de biodiesel, a sensibilidade da LPG5 quando operada segundo o método da diluição padrão na proporção de 1:1 variou entre $-0,03$ (*B100*) e $-0,10$ nm / % v/v (*B0*). Entretanto, quando a proporção de 1:2 foi utilizada para viabilizar a operação da LPG5, as sensibilidades ao teor de biodiesel diminuíram, variando apenas entre $-0,02$ (*B100*) e $-0,03$ nm / % v/v (*B0*). Logo, o fator de diluição definiu a sensibilidade da LPG5 ao teor de biodiesel e, conseqüentemente, restringiu a menor concentração de biodiesel que pôde ser detectada pelos SFOs. Isso pode ser visualizado nas curvas de resolução da LPG5 ao teor de biodiesel, as quais são apresentadas na Figura 45 (b). As resoluções ao teor de biodiesel para misturas *BX* diluídas na proporção 1:1 variaram entre 0,17 (*B100*) e 0,05% v/v (*B0*). Entretanto, as menores concentrações de biodiesel que puderam ser detectadas pelo SFO aumentaram quando o fator de diluição de 1:2 foi utilizado para operá-lo, variando entre 0,25 (*B100*) e 0,17% v/v (*B0*).

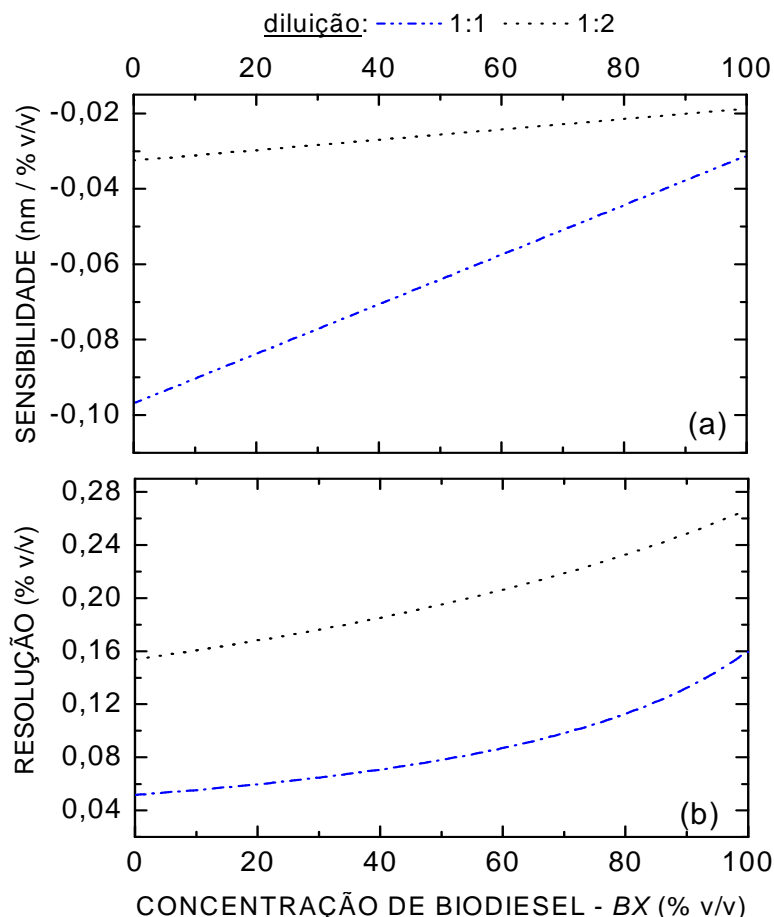


Figura 45 - Curvas de sensibilidade e de resolução da LPG5 em relação ao teor de biodiesel presente em misturas *BX* quando o SFO foi operado segundo o método da diluição padrão nas proporções de 1:1 (a) e 1:2 (b), a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

As Tabelas 10 e 11 resumem as principais características metrológicas inerentes aos SFOs concebidos com a LPG5 para determinar o teor de biodiesel em misturas *BX*, mediante operação segundo o método da diluição padrão. Como as curvas de sensibilidade e de resolução obtidas apresentaram não-linearidades, subdividiu-se a faixa de concentração de forma a estabelecer: a faixa *I*, correspondente ao intervalo entre 0,0 e 40,0% v/v; e, a faixa *II*, associada com o intervalo entre 40,0 e 100,0% v/v.

Para o SFO operado mediante diluição na proporção de 1:1, as sensibilidades médias encontradas para as faixas *I* e *II* foram, respectivamente, $(-0,084 \pm 0,011)$ nm / % v/v e $(-0,052 \pm 0,004)$ nm / % v/v. Além disso, adotaram-se, respectivamente, os seguintes fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) e números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}): 2,181 e 15,14, para a faixa *I*; e, 2,366 e 8,95 para a faixa *II*. Por sua vez, para o SFO operado mediante diluição na proporção de 1:2, as sensibilidades médias obtidas foram $(-0,0286 \pm 0,0005)$ nm / % v/v, para a faixa *I*, e $(-0,023 \pm 0,002)$ nm / % v/v, para a faixa *II*. Adicionalmente, utilizaram-se os fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) de 2,869, para a faixa *I*, e 2,284, para a faixa *II*, bem como calcularam-se números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}) iguais a 4,71 e 10,20, para as faixas *I* e *II*, respectivamente.

Tabela 10 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG5 para determinar o teor de biodiesel presente em misturas *BX*, mediante utilização do método da diluição padrão na proporção de 1:1, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG5 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	v_i
Resolução média	<i>I</i>	0,08	B	0,05	∞
	<i>II</i>	0,14		0,08	
Repetibilidade ($M = 15$)	<i>I</i>	0,07	A	0,07	14
	<i>II</i>	0,59		0,59	
Reprodutibilidade ($N = 5$)	<i>I</i>	0,85	A	0,85	4
	<i>II</i>	1,24		1,24	
Conformidade	<i>I</i>	1,43	B	0,82	∞
	<i>II</i>	1,13		0,65	
Incerteza na determinação de λ_{LPG5}	<i>I</i>	0,03	B	0,02	∞
	<i>II</i>	0,03		0,01	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			1,19	
	<i>II</i>			1,52	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			2,60	
	<i>II</i>			3,59	

Tabela 11 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a LPG5 para determinar o teor de biodiesel presente em misturas BX, mediante utilização do método da diluição padrão na proporção de 1:2, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG5 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	v_i
Resolução média	<i>I</i>	0,25	B	0,14	∞
	<i>II</i>	0,31		0,18	
Repetibilidade ($M = 15$)	<i>I</i>	0,21	A	0,21	14
	<i>II</i>	0,10		0,10	
Reprodutibilidade ($N = 5$)	<i>I</i>	1,89	A	1,89	4
	<i>II</i>	2,17		2,17	
Conformidade	<i>I</i>	0,84	B	0,49	∞
	<i>II</i>	2,88		1,67	
Incerteza na determinação de λ_{LPG5}	<i>I</i>	0,07	B	0,04	∞
	<i>II</i>	0,04		0,02	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			1,97	
	<i>II</i>			2,75	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			5,66	
	<i>II</i>			6,27	

4.4.3 Avaliação de Misturas BX Mediante Uso de Uma SILPG Operando Segundo o Método da Imersão Parcial

O espectro de reflexão normalizado da SILPG1 totalmente em contato com o ar é apresentado na Figura 46. Na faixa entre 1520 e 1580 nm, observou-se a formação de dez franjas de interferência com largura de banda variando aproximadamente entre 2 e 4 nm. A separação média em comprimento de onda entre franjas consecutivas foi de cerca de 5 nm.

A imersão total da SILPG1 no biodiesel e no óleo diesel, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, promoveu a supressão das franjas de interferência, conforme apresentado na Figura 46. Isso aconteceu porque essas substâncias possuíam índices de refração próximos ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica na qual a SILPG1 foi gravada. Nesses casos, por conseguinte, embora tenham ocorrido desbalanceamentos entre os braços do interferômetro, a potência ótica refletida na interface casca-meio externo não foi suficiente para induzir a formação das franjas de interferência.

A Figura 46 também ilustra os espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando somente sua meia cavidade foi totalmente imersa no biodiesel e no óleo diesel. Nessa condição, portanto, somente a LPG que a compõe foi mantida em contato com o ar. As

respostas espectrais mensuradas foram semelhantes entre si, possibilitando a formação de uma banda de atenuação com amplitude maior que aquela verificada quando o interferômetro em fibra foi completamente imerso no biodiesel e no óleo diesel. Entretanto, a potência ótica refletida na interface casca-meio externo ainda não foi suficiente para promover a formação de franjas de interferência, dificultando a aplicação da SILPG1 na avaliação de misturas *BX*.

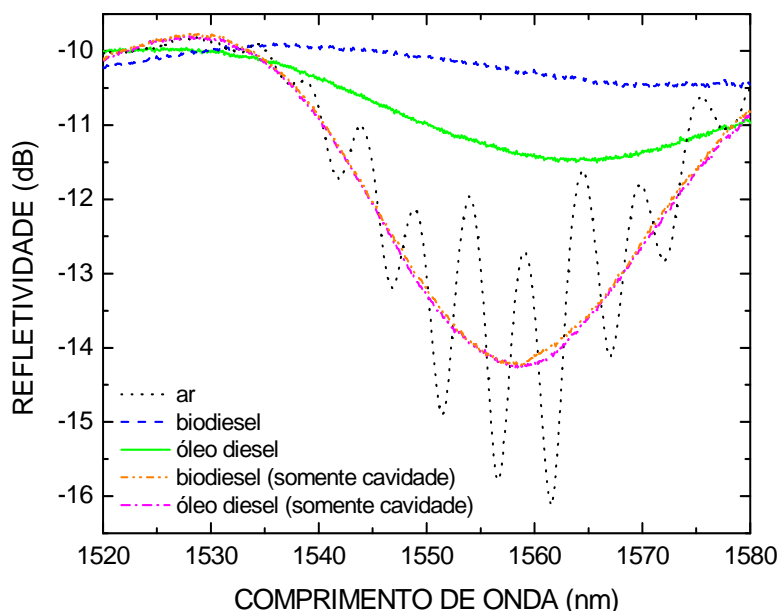


Figura 46 - Espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando em contato com o ar e quando imersa total e parcialmente no biodiesel e no óleo diesel, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

Entretanto, a magnitude da potência ótica refletida e/ou perdida para o meio externo pôde ser modulada em termos da imersão parcial da meia cavidade da SILPG1. Dessa maneira, possibilitou-se a formação de franjas de interferência no espectro de reflexão do dispositivo, quando sua meia cavidade foi parcialmente imersa nos líquidos altamente refrativos.

A Figura 47 apresenta os espectros de reflexão da SILPG1 quando diferentes porções de sua meia cavidade foram imersas no biodiesel e no óleo diesel. De modo geral, a diminuição da porção da meia cavidade em contato com os líquidos possibilitou a formação de franjas de interferência com maior visibilidade, porém minimizou as diferenças entre os espectros proporcionados pelo contato com o biodiesel e com o óleo diesel. Portanto, para fins de identificação do teor de biodiesel em misturas *BX* constatou-se que há uma relação de compromisso entre a visibilidade das franjas e a sensibilidade do dispositivo em fibra ótica. Porém, confirmou-se que a SILPG1 poderia ser utilizada para avaliar misturas *BX*, sem demandar sintonização térmica ou diluição padrão, desde que fosse adequadamente selecionada uma porção de sua meia cavidade para interação com os líquidos.

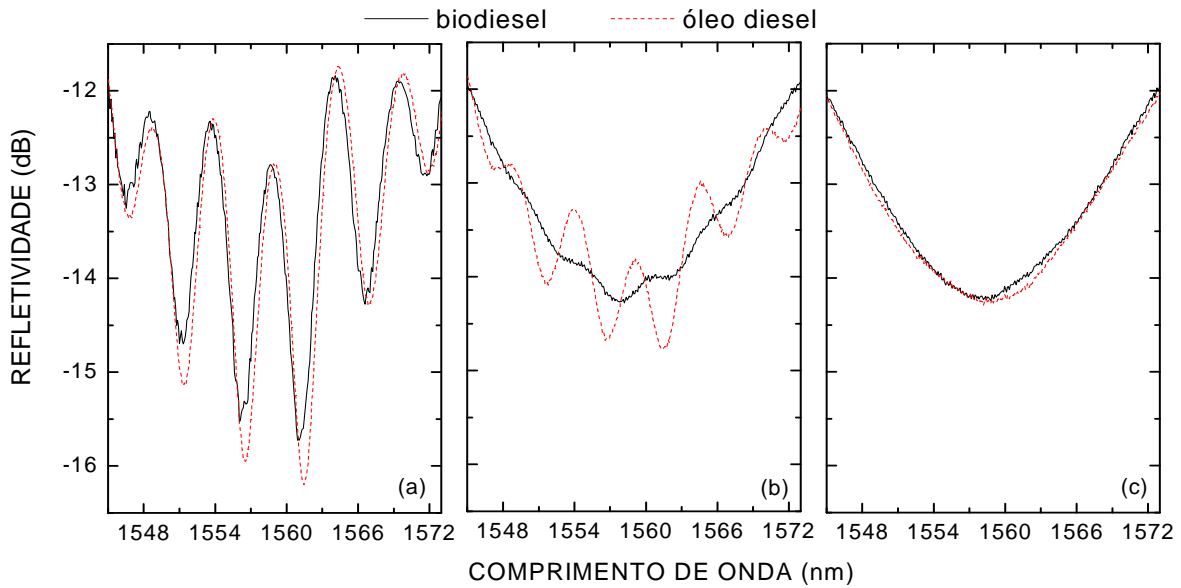


Figura 47 - Espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando as seguintes porções de sua meia cavidade foram imersas no biodiesel e no óleo diesel, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C: (a) 1,5 mm; (b) 3,5 mm; (c) 7,0 mm.

A Figura 48 apresenta os espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm de sua cavidade) foram imersos sistematicamente em misturas *BX* contendo diferentes concentrações de biodiesel. O incremento do teor de biodiesel na mistura promoveu modificações no padrão de interferência, por conta das alterações nos índices de refração e nos respectivos atrasos de fase inerentes aos braços do interferômetro. Assim, com o intuito de conceber um SFO capaz de avaliar misturas *BX*, analisaram-se as variações das refletividades inerentes aos espectros em 1553 nm.

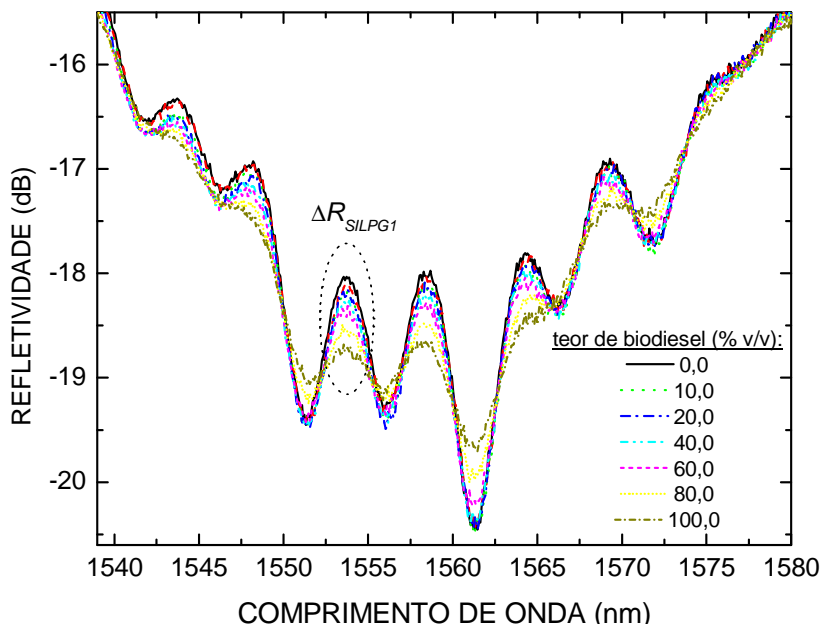


Figura 48 - Espectros de reflexão normalizados da SILPG1 quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm da cavidade) foram imersos sistematicamente em misturas *BX*, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. O teor de biodiesel presente nas misturas *BX* foi quantificado em termos da variação da refletividade em 1553 nm.

A Figura 49 apresenta as respostas da SILPG1 (ΔR_{SILPG1}) com relação ao teor de biodiesel presente nas misturas BX . Essas respostas foram determinadas a partir do ajuste de múltiplas funções gaussianas aos espectros da Figura 48. A linha pontilhada representa a função polinomial de terceira ordem ajustada aos dados experimentais de acordo com o método dos mínimos quadrados, considerando as barras de erros. O coeficiente de determinação (r^2) encontrado foi 0,998. Essa função é a curva de calibração do SFO e pode ser expressa matematicamente por:

$$\Delta R_{SILPG1}(BX) = j_1 + j_2 \cdot BX + j_3 \cdot BX^2 + j_4 \cdot BX^3 \quad (32),$$

em que, ΔR_{SILPG1} é a variação da refletividade da SILPG1 em 1553 nm quando apenas 2,5 mm de sua meia cavidade são imersos nas misturas BX , BX é a concentração de biodiesel presente nas misturas biodiesel-óleo diesel, e $j_1 = (1,27 \pm 0,03)$ dB, $j_2 = (-0,002 \pm 0,003)$ dB / % v/v, $j_3 = (0,15 \pm 6,41) \times 10^{-5}$ dB / (% v/v)² e $j_4 = (-7,5 \pm 4,0) \times 10^{-7}$ dB / (% v/v)³ são constantes.

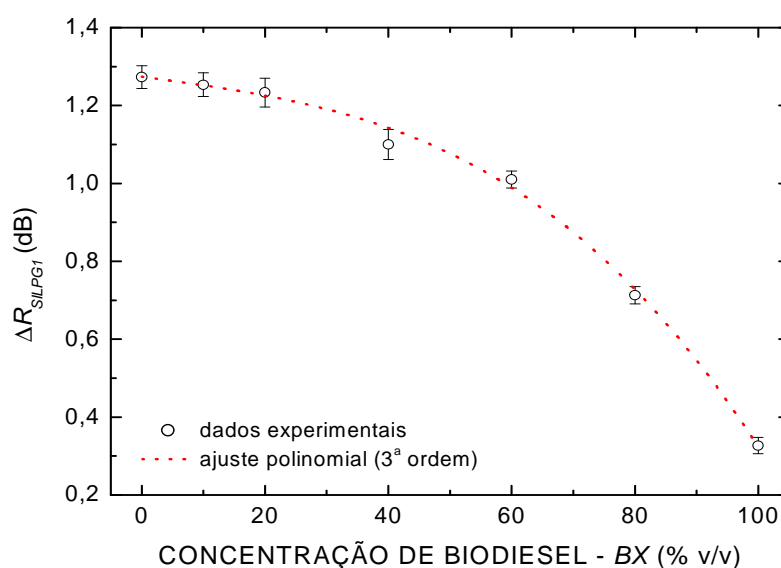


Figura 49 - Curvas de resposta e de calibração da SILPG1, interrogada em intensidade em 1553 nm, quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm da cavidade) foram imersos em misturas BX , a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 5$; $N = 3$). A linha pontilhada representa a função polinomial de 3ª ordem ajustada aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 = 0,998$).

As curvas de sensibilidade e de resolução da SILPG1, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C, com relação ao teor de biodiesel nas misturas BX estão representadas na Figura 50. Para a faixa de concentração entre 0,0 e 100,0% v/v de biodiesel, a resolução da SILPG1 variou entre 0,82 ($B100$) e 9,39% v/v ($B0$). Por isso, optou-se por dividir essa faixa nos seguintes intervalos: 0,0 até 60,0% v/v (faixa *I*) e 60,0 até 100,0% v/v (faixa *II*).

A Tabela 12 sumariza as principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a SILPG1 para determinar o teor de biodiesel em misturas BX , mediante

operação segundo o método da imersão parcial. As sensibilidades médias encontradas para as faixas *I* e *II* foram, respectivamente, $(-0,0048 \pm 0,0004)$ dB / % v/v e $(-0,017 \pm 0,001)$ dB / % v/v. Além disso, adotaram-se, respectivamente, os seguintes fatores de abrangência ($k_{v_{eff}}^p$) e números de graus de liberdade efetivos (v_{eff}): 2,255 e 11,08, para a faixa *I*; e, 2,231 e 12,30, para a faixa *II*.

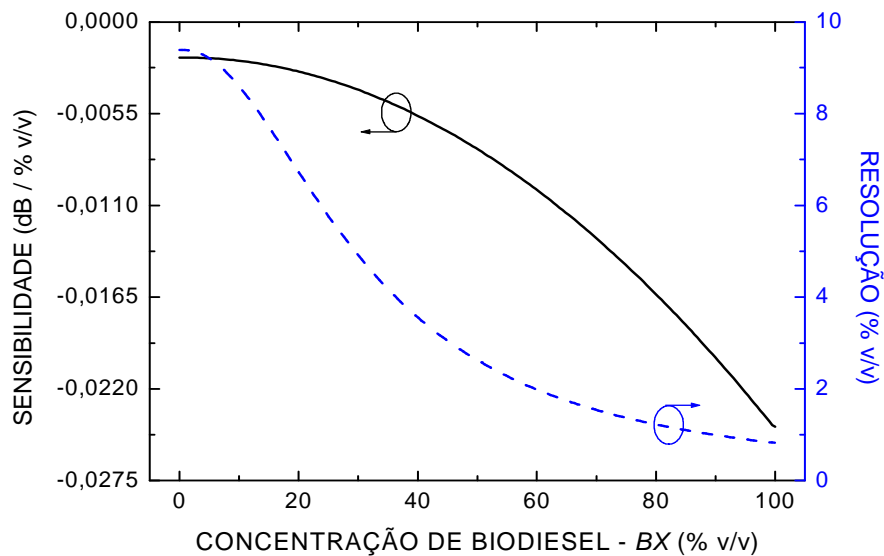


Figura 50 - Curvas de sensibilidade e de resolução da SILPG1 em relação ao teor de biodiesel presente em misturas *BX* quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm da cavidade) foram imersos em misturas *BX*, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

Tabela 12 - Principais características metrológicas inerentes ao SFO concebido com a SILPG1 para determinar o teor de biodiesel presente em misturas *BX*, mediante utilização do método da imersão parcial de 2,5 mm de sua meia cavidade, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	SILPG1 (% v/v)	Tipo	u_i (% v/v)	v_i
Resolução média	<i>I</i>	5,94	B	3,43	∞
	<i>II</i>	1,65		0,95	
Repetibilidade ($M = 5$)	<i>I</i>	3,40	A	3,40	4
	<i>II</i>	1,10		1,10	
Reprodutibilidade ($N = 3$)	<i>I</i>	6,10	A	6,10	2
	<i>II</i>	1,23		1,23	
Conformidade	<i>I</i>	8,99	B	5,19	∞
	<i>II</i>	1,23		0,71	
Incerteza na determinação de R_{SILPG1}	<i>I</i>	2,56	B	1,48	∞
	<i>II</i>	0,68		0,39	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I, II</i>	0,10	B	0,06	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			9,47	
	<i>II</i>			2,07	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			21,35	
	<i>II</i>			4,63	

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste documento indicaram que SFOs baseados em LPGs podem ser aplicados, tanto em escala laboratorial quanto em nível de processo, para avaliar combustíveis líquidos, sobretudo misturas contendo etanol e gasolina, etanol e água, óleo de origem e biodiesel e biodiesel e óleo diesel. Entretanto, como as respostas desses sensores foram criticamente dependentes do índice de refração do meio externo e limitadas pelo índice de refração da casca da fibra ótica que os contém, foi necessário investigar detalhadamente suas propriedades refratométricas frente às aplicações desejadas com o intuito de viabilizar seus usos e/ou de otimizar seus desempenhos.

Além disso, o levantamento padrão das principais características metrológicas desses sensores, de acordo com diretrizes recomendadas por organizações internacionais de padronização, foi imprescindível para definir as incertezas de suas respostas em uma determinada aplicação, bem como para consolidá-los como ferramentas confiáveis para o setor de combustíveis. Por isso, para todas as aplicações aqui reportadas foram obtidas, minimamente, as seguintes características metrológicas dos sensores: curva de resposta, curva de calibração, sensibilidade, resolução, repetibilidade, reprodutibilidade, conformidade, incerteza padrão combinada e incerteza expandida para um nível de confiança de 95,45%. Esse procedimento foi pela primeira vez adaptado e apresentado de maneira detalhada na avaliação do desempenho de SFOs.

A partir da realização de experimentos, constatou-se que os SFOs podem determinar o teor de etanol em misturas etanol-gasolina com resolução de 0,14% v/v, para a faixa entre 0,0 e 40,0% v/v. A análise de incertezas indicou que os resultados da medição inerente ao sensor podem variar $\pm 2,00\%$ v/v, para mesma faixa de concentração, considerando-se um nível de confiança de 95,45%. Assim, viabilizou-se uma ferramenta alternativa ao método da proveta, capaz de determinar o teor de etanol em tempo real e sem intervenção humana.

Os SFOs também possibilitaram a quantificação do teor de etanol presente em misturas etanol-água com resolução de até 0,17% v/v, podendo ser interrogado em comprimento de onda ou em intensidade. Entretanto, quando o dispositivo foi interrogado em comprimento de onda, as incertezas inerentes às medições do teor de etanol foram menores. Além disso, verificou-se que as curvas de resposta dos sensores apresentaram

comportamentos não-lineares e ambíguos para a faixa de concentração de etanol entre 0,0 e 100,0% v/v, semelhante ao comportamento obtido para o índice de refração. Esses comportamentos anômalos comprometeram a exatidão das medições do teor de etanol, sobretudo na faixa entre 60,0 e 100,0% v/v. Contudo, as limitações associadas com o problema da ambiguidade foram superadas por meio da aplicação do método da adição controlada de água, assim como por meio da correlação entre a resposta do SFO e a velocidade do som nas misturas.

A adição intencional de água à mistura etanol-água, seguida do acompanhamento das mudanças induzidas na resposta da LPG de acordo com as curvas de calibração previamente ajustadas às faixas de concentração de etanol inferiores e superiores a 89,6% v/v, permitiu identificar a faixa de concentração mais apropriada para enquadramento da mistura etanol-água sob análise, quando as reduções dos teores de etanol foram iguais ou superiores à resolução do sensor.

A correlação entre a resposta do SFO e a velocidade do som nas misturas etanol-água também possibilitou solucionar o problema da ambiguidade inerente às medições de teor de etanol. As não-linearidades e as ambiguidades verificadas nas curvas de resposta da LPG foram ratificadas nas medições da velocidade do som. Porém, a ambiguidade para a velocidade do som foi verificada na faixa de concentração de etanol entre 0,0 e 55,0% v/v. Assim, as respostas da LPG e as velocidades do som nas misturas etanol-água foram complementares e quando correlacionadas por meio de uma RNA permitiram a determinação unívoca do teor de etanol na faixa entre 0,0 e 100,0% v/v. A RNA possuiu boa capacidade de aprendizado e de generalização, sendo que os erros máximo absoluto e quadrático médio obtidos na etapa de validação foram, respectivamente, 0,55 e 0,14% v/v. Constituiu-se, portanto, um sistema heterogêneo de medição inteligente capaz de determinar acurada e precisamente o teor de etanol em misturas etanol-água, o qual é uma alternativa ao método do densímetro de vidro, aos métodos volumétrico e coulométrico de Karl Fischer e a cromatografia gasosa.

Adicionalmente, os SFOs mostraram-se aptos a avaliar misturas *OX* e *BX*. Nessas aplicações, identificou-se que, em temperatura ambiente, os índices de refração das misturas foram iguais ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica, fazendo com que os sensores operassem em condições de guiamento vazante, e, conseqüentemente, possuissem limitada sensibilidade ao índice de refração. Entretanto, essas dificuldades foram superadas quando os sensores foram operados segundo os métodos assistido por temperatura, da diluição padrão e da imersão parcial. Esses métodos possibilitaram a investigação dos

teores de biodiesel, de óleo de origem e de óleo diesel em misturas homogêneas, sem a necessidade de segregação de componentes e sem demandar o emprego de fibras óticas especiais. Conceberam-se, assim, alternativas aos métodos pautados em ressonância magnética nuclear, espectroscopia vibracional, espectroscopia de massa, cromatografia, fluorimetria, fotoacústica e refratometria convencional, os quais são tipicamente dispendiosos e/ou morosos.

O aumento da temperatura das misturas *OX* promoveu a modificação dos índices de refração das misturas e dos SFOs, possibilitando manipulá-los até as condições nas quais os índices de refração dos líquidos tornaram-se menores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica. A temperatura de transição variou de acordo com o teor de óleo de origem presente na mistura *OX*. Verificou-se que as temperaturas de transição aumentaram à medida que a mistura tornou-se rica em óleo de origem. Nesse sentido, o aumento de temperatura fez com que a resposta da LPG pudesse ser avaliada em condições de guiamento convencional, nas quais a sensibilidade ao índice de refração do dispositivo foi elevada.

Dessa forma, quantificou-se o teor de óleo de origem presente na mistura *OX*, quando as respostas da LPG, interrogada em comprimento de onda ou em intensidade, foram mensuradas em temperaturas fixas, preferencialmente maiores que 79,0 °C. A escolha da temperatura foi fundamental para definir a sensibilidade e, conseqüentemente, a resolução do sensor. Para temperaturas entre 90,0 e 120,0 °C, as curvas de resposta da LPG apresentaram comportamentos não-lineares, sendo que as sensibilidades e as resoluções do dispositivo foram majoradas com o aumento do teor de óleo presente nas misturas. As menores quantidades de óleo de origem que puderam ser detectadas pela LPG interrogada em comprimento de onda e operando a 90,0 °C variaram entre 0,005 (*O100*) e 0,087% v/v (*O0*). No entanto, estimou-se, para um nível de confiança de 95,45%, que incertezas de $\pm 3,86\%$ v/v podem estar presentes na resposta do sensor, quando amostras contendo concentrações de óleo de origem menores que 40,0% v/v forem avaliadas.

Um método alternativo de interrogação da LPG a partir da leitura de sinais de reflexão disponibilizados por uma FBG foi implementado com o intuito de conceber um SFO otimizado capaz de avaliar misturas *OX*. Como resultados da operação de convolução entre os espectros da FBG e da LPG, observaram-se modulações em amplitude dos espectros de reflexão da FBG. Dessa maneira, as refletividades mínimas do comprimento de onda central inerentes aos espectros da FBG ocorreram em temperaturas diferentes, de acordo com a concentração de óleo de origem presente nas misturas *OX*.

O levantamento das principais características metrológicas do sensor otimizado indicou que ele pode detectar teores de óleo de origem menores que 0,10% v/v, com incerteza expandida de $\pm 2,27\%$ v/v, para um nível de confiança de 95,45%. Esse método de interrogação da LPG agregou melhores condições para a encapsulação e para o uso do dispositivo. Além disso, como as respostas do sensor foram quantificadas em intensidade, viabilizou-se a substituição do OSA por detectores óticos de baixo custo facilmente encontrados no mercado.

Complementarmente, identificou-se que as diluições das misturas *BX* em ciclohexano permitiram a modificação dos índices de refração das misturas, possibilitando reduzi-los a valores inferiores ao índice de refração da casca da fibra ótica de sílica e, conseqüentemente, viabilizando o emprego dos SFOs na determinação do teor de biodiesel. As misturas *BX* sistematicamente diluídas em ciclohexano proporcionaram a obtenção de curvas de resposta da LPG monotônicas, não-lineares e dependentes do fator de diluição. Nesse sentido, a proporção de diluição definiu a sensibilidade e a resolução com as quais o SFO operou. Observou-se que o aumento da proporção de ciclohexano nas misturas *BX* diminuiu as sensibilidades da LPG ao teor de biodiesel e, conseqüentemente, majorou as concentrações mínimas de biodiesel detectáveis pelo SFO. As resoluções do sensor para misturas *BX* diluídas na proporção 1:1 variaram entre 0,17 (*B100*) e 0,05% v/v (*B0*). Nesse caso, estimou-se, para um nível de confiança de 95,45%, que podem ocorrer oscilações na resposta do sensor de $\pm 2,60\%$ v/v, para a faixa entre 0,0 e 40,0% v/v, e de $\pm 3,59\%$ v/v, para a faixa entre 40,0 e 100,0% v/v.

Por fim, comprovou-se que os SFOs podem ser utilizados para avaliar líquidos com índices de refração maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica em temperatura ambiente, desde que a LPG seja modificada para atuar como um interferômetro e que somente sua cavidade seja parcialmente imersa nas substâncias. A imersão parcial da cavidade de um interferômetro de Michelson em fibra possibilitou a avaliação de misturas *BX*, sem demandar o emprego do método assistido por temperatura ou a diluição padrão das amostras. A seleção adequada da porção da cavidade em contato com os líquidos mostrou-se fundamental para a obtenção de franjas de interferência no espectro de reflexão do dispositivo, bem como influenciou diretamente sua sensibilidade à detecção do teor de biodiesel. A diminuição da porção da meia cavidade em contato com os líquidos permitiu a formação de franjas de interferência com maior visibilidade, porém minimizou as diferenças entre os espectros obtidos mediante contato com o biodiesel e com o óleo diesel.

A caracterização metrológica de uma SILPG, quando 2,5 mm de sua meia cavidade (5,0 mm de sua cavidade) foram imersos sistematicamente em misturas *BX*, indicou que a teores de biodiesel entre 0,82 (*B100*) e 9,39% v/v (*B0*) podem ser detectados pelo dispositivo. Além disso, estimou-se que incertezas expandidas de até $\pm 4,63\%$ v/v podem ocorrer na resposta do sensor, na faixa entre 60,0 e 100,0% v/v, considerando-se um nível de confiança de 95,45%. No entanto, essas incertezas foram majoradas para $\pm 21,35\%$ v/v, se considerado o mesmo nível de confiança e a faixa de concentração entre 0,0 e 60,0% v/v. Isso aconteceu porque a sensibilidade inerente ao dispositivo foi reduzida na faixa correspondente às baixas concentrações de biodiesel e porque sua resposta foi pouco reprodutível.

Logo, embora a resposta do sensor interferométrico tenha viabilizado o desenvolvimento de cabeças sensoras na forma de ponteira e facilmente interrogadas com componentes de baixo custo, a incerteza expandida relacionada à detecção de misturas *BX* pobres em biodiesel foi elevada se comparada à incerteza estimada para a detecção de misturas *BX* ricas em biodiesel. Cabe destacar, entretanto, que esse desempenho pode ser aprimorado mediante uso de interferômetros em fibra com maior sensibilidade ao índice de refração. Além disso, é importante ressaltar que os valores de incerteza foram estimados a partir da execução de apenas de 3 medições em condições de reprodutibilidade. O aumento do número de medições nessas condições possibilitaria uma melhor estimativa da reprodutibilidade e, conseqüentemente, permitiria o uso de um fator de abrangência menos conservador, diminuindo a incerteza expandida.

Finalmente, cabe ressaltar que os métodos de quantificação desenvolvidos no escopo deste documento não se restringem à avaliação de combustíveis líquidos. Uma interpretação generalista dos resultados aqui reportados permite afirmar que os SFOs baseados nas respostas de LPGs podem ser utilizados para investigar quaisquer substâncias líquidas, desde que elas sejam homogêneas e não-encrustantes.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro sugere-se avaliar o desempenho dos SFOs aqui caracterizados quando em contato com amostras de combustíveis comerciais. Esse estudo poderia ser pautado na identificação do estado de conformidade dessas amostras com relação aos parâmetros preconizados em portarias e resoluções da ANP. Nesse sentido, os sensores poderiam compor ferramentas aptas a identificar diferentes tipos de adulteração,

determinando a concentração volumétrica das substâncias incorporadas de maneira irregular aos combustíveis. Modelos matemáticos de inteligência artificial, tais como redes neurais artificiais, poderiam ser empregados em estudos dessa natureza com o intuito de agregar robustez e exatidão à solução.

Recomenda-se, também, investigar o desempenho dos SFOs quando em contato com misturas contendo mais que duas substâncias. Nesse sentido, poder-se-ia verificar o desempenho dos sensores na identificação de adulterações mais sofisticadas. A identificação de adulterações da mistura etanol-água com metanol e/ou acetona é promissora, uma vez que há poucos métodos analíticos desenvolvidos para tal e porque o método convencional de determinação pauta-se na cromatografia. Adicionalmente, poder-se-iam averiguar as respostas dos SFOs quando em contato com misturas contendo etanol, água e glicose. Essa caracterização possibilitaria investigar o potencial de aplicação dos SFOs no processo de produção do etanol, durante a etapa de fermentação. Além disso, poder-se-ia estudar a adulteração da mistura etanol-gasolina com água, metanol, ciclohexano e querosene em diferentes proporções, bem como da mistura biodiesel-óleo diesel com diferentes concentrações de óleos vegetais, etanol e querosene.

Os SFOs ainda poderiam ser empregados para avaliar amostras de biodiesel produzidas a partir de diferentes fontes oleaginosas, assim como para identificar propriedades oxidativas e traços de água, de álcool e/ou de glicerina presentes em sua composição. A reação de transesterificação também poderia ser monitorada em tempo real com os SFOs.

Adicionalmente, recomenda-se o desenvolvimento de estudos voltados a solucionar o problema da ambiguidade inerente às misturas etanol-água a partir da leitura apenas de parâmetros óticos e sem aplicar o método da adição controlada de água. Para tanto, além da posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG, outros parâmetros espectrais, tais como a largura de banda e a intensidade mínima da banda ressonante, poderiam ser utilizados. Alternativamente, poder-se-ia associar todos os pontos do espectro de transmissão da LPG com o teor de etanol presente nas misturas etanol-água. As respostas fornecidas por sensores de campo evanescente também poderiam ser empregadas na correlação com a resposta da LPG, bem como as respostas oriundas de uma ou mais LPGs com diferentes sensibilidades ao índice de refração.

Com relação aos métodos que viabilizaram a avaliação de substâncias com índices de refração, em temperatura ambiente, próximos ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica, sugere-se a realização de estudos que vislumbrem suas combinações com o intuito de maximizar os desempenhos metrológicos dos SFOs.

Recomenda-se, também, a deposição de filmes em SFOs especialmente modificados para operar na configuração interferométrica, de forma que apenas suas cavidades fiquem parcialmente desprotegidas. Nesse caso, o filme permitiria que somente a porção descoberta da cavidade entrasse em contato com os líquidos sob análise, aprimorando o método da imersão parcial e agregando menor dispersão entre os resultados das medições de líquidos com elevados índices de refração realizadas em condições de repetibilidade e de reprodutibilidade.

Sugere-se, ainda, averiguar o desempenho de SFOs com maiores sensibilidades ao índice de refração na determinação dos teores de etanol em misturas etanol–gasolina e etanol–água, bem como na avaliação de misturas *OX* e *BX*. Nesse sentido, recomenda-se estudar a aplicabilidade dos seguintes transdutores: CLPG, SILPG, LPG com casca corroída e/ou com diferentes diâmetros de casca, e, LPG com materiais metálicos e/ou poliméricos aderidos à superfície da casca da fibra ótica que a contém. O uso desses dispositivos pode, inclusive, melhorar o desempenho metrológico dos sensores, minimizando as incertezas inerentes às suas respostas. A investigação das respostas desses sensores quando interrogados por sistemas com reduzida resolução também podem contribuir para a obtenção de melhores desempenhos metrológicos.

Uma importante propriedade dos SFOs que ainda precisa ser investigada é a seletividade. Em todas as caracterizações reportadas neste documento utilizaram-se amostras preparadas em laboratório, com as quais se conceberam curvas de calibração. De fato, essas curvas foram representativas de situações em que se conhecem bem os mensurandos, tais como em etapas do processo produtivo. No entanto, elas podem ser inadequadas quando existe a possibilidade de inserção de substâncias diferentes daquelas empregadas no procedimento de calibração, tal como em adulterações realizadas durante a etapa de distribuição dos combustíveis. Para solucionar esse problema seria interessante agregar seletividade ao sensor, de tal forma que ele passasse a responder apenas em função da grandeza de interesse e, portanto, ficasse imune a interferentes. Essa seletividade pode ser obtida com a deposição de nanopartículas sobre o segmento de fibra ótica que contém os transdutores em fibra, bem como por meio do uso de técnicas de inteligência artificial, desde que existam parâmetros de correlação para tal.

A construção de cabeças óticas sensoras, de forma a conceber um sistema de medição com características de produto, mesmo que na forma de um protótipo, também é um desafio e pode, portanto, ser objeto de investigações futuras. Para tanto, faz-se necessária a realização de estudos sobre métodos de encapsulação, bem como a implementação de técnicas

de interrogação alternativas, tais como aquela aqui proposta. Para tanto, detectores miniaturizados podem ser acoplados ao segmento de fibra ótica responsável pelo guiamento do sinal de reflexão oriundo da FBG. Nos casos específicos de operação dos SFOs segundo o método assitido por temperatura, sugere-se o desenvolvimento de cabeças sensoras seladas. Isso porque o aumento da temperatura dos combustíveis pode promover a geração de vapores, os quais podem inflamar caso seus respectivos pontos de fulgor sejam alcançados.

No que diz respeito ao método de caracterização metrológica dos SFOs, recomenda-se discuti-lo no âmbito de fóruns de padronização, tais como o *COST Action 299*. As diretrizes adotadas neste documento podem ser replicadas na avaliação de outros sensores óticos e, portanto, podem contribuir com a consolidação dessa tecnologia no mercado internacional de sensores.

A adoção de critérios para avaliação da qualidade dos ajustes de funções a um conjunto de pontos obtidos experimentalmente também pode ser abordada em trabalhos futuros, sobretudo na determinação das curvas de calibração dos sensores. Nesse sentido, poder-se-iam empregar métodos estatísticos, tais como o teste do χ^2 -reduzido, capazes de determinar o grau de verossimilhança das curvas ajustadas em relação aos pontos e as respectivas incertezas inerentes às curvas de resposta dos sensores.

Por fim, arranjos técnicos e econômicos relacionados ao mercado de SFOs também poderiam ser executados com o objetivo de promover a inserção desta tecnologia no setor de combustíveis. Para tanto, poder-se-iam desenvolver planos de negócios vislumbrando a produção e a comercialização de tais dispositivos em território nacional.

REFERÊNCIAS

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas - Brasil. Álcool etílico - Determinação do teor de água - Método volumétrico de Karl Fischer, ABNT NBR 15531, 2007.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas - Brasil. Gasolina automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC), ABNT NBR 13992, 2008a.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas - Brasil. Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro, ABNT NBR 5992, 2008b.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas - Brasil. Etanol - Determinação do teor de água - Método coulométrico de Karl Fischer, ABNT NBR 15888, 2010.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas - Brasil. Etanol combustível - Determinação dos teores de metanol e etanol por cromatografia gasosa, ABNT NBR 16041, 2012.

AGRAWAL, G. P. Fiber-Optic Communication Systems, ed. 2, John Wiley & Sons, 1997.

ALBERTAZZI, A.; SOUZA, A. R. Fundamentos de metrologia científica e industrial, ed. 1, Barueri - SP: Manole, 2008.

ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture, **Fuel**, v. 86, p. 1461-1464, 2007.

ALLSOP, T., ZHANG, L., BENNION, I. Detection of organic aromatic compound in paraffin by a long-period fiber grating optical sensor with optimized sensitivity. **Optics Communications**, v. 191, p. 181-190, 2001.

ALLSOP, T.; EARTHROWL, T.; REEVES, R.; WEBB, D. J.; BENNION, I. The interrogation and multiplexing of long period grating curvature sensors using a Bragg grating based, derivative spectroscopy technique. **Measurement Science and Technology**, v. 15, p. 44-48, 2004.

AL-HASAN, M. Effect of ethanol-unleaded gasoline blends on engine performance and exhaust emissions. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 1547-1561, 2003.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil. Portaria n. 309, de 27 de dezembro de 2001.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil. Resolução n. 7, de 19 de março de 2008.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil. Resolução n. 42, de 16 de dezembro de 2009.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil. Resolução n. 7, de 9 de fevereiro de 2011, 2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil. Qualidade – Os Programas de Monitoramento da Qualidade, disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em 11 de novembro de 2012, 2012a.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Brasil. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012, 2012b.

BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z.; KARPOV, S. A. Quantitative Measurement of Ethanol Distribution over Fractions of Ethanol-Gasoline Fuel. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 2460-2465, 2007.

BALAT M.; BALAT, H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. **Applied Energy**, v. 86, p. 2273-2282, 2009.

BAYRAKTAR, H. Experimental and theoretical investigation of using gasoline-ethanol blends in spark-ignition engines. **Renewable Energy**, v. 30, p. 1733–1747, 2005.

BEY, S. K. A. K.; LAM, C. C. C.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Chloride ion optical sensing using a long period grating pair. **Sensors and Actuators A**, v.141, p. 390-395, 2008.

BHATIA, V. Properties and Sensing Applications of Long-Period Gratings. **Doctorate Thesis**, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.

BHATIA, V.; VENGSARKAR, A. M. Optical Fiber Long-Period Grating Sensors. **Optical Letters**, v. 21, p. 692-694, 1996.

BHULLAR, A. S.; DEO, B.; SACHDEVA, J. Transport Biofuel Production, Trade-offs, and Promotion Policies in Canada - A Review. **Agricultural Economics Research Review**, v. 25, n. 1, p. 137-150, 2012.

BIPM, Bureau International des Poids et Mesures, Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), JGCM 100:2008, published by BIPM in the name of BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, ed. 1, 2008.

BIPM, Bureau International des Poids et Mesures, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM), JGCM 200:2012, published by BIPM in the name of BIPM, IEC, IFCC, ILAC, ISO, IUPAC, IUPAP and OIML, ed. 3, 2012.

BRAKEL, A. V. Sensing Characteristics of an Optical Fibre Long-Period Grating Michelson Refractometer. **Doctorate Thesis**, Rand Afrikaans University, 2004.

BUCHMANN, J. H.; SARKIS, J. E. S. The uncertainty concept as applied to the measurement process associated with the preparation of a calibration reference solution. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 111-116, 2002.

CARDOSO, T. K. M. Transdutores a fibra ótica baseados em redes de período longo em cascata para avaliação da mistura petrodiesel-biodiesel. **Dissertação de Mestrado**, UTFP, 2010.

CARNEIRO, H. S. P.; MEDEIROS, A. R. B.; OLIVEIRA, F. C. C.; AGUIAR, G. H. M.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Determination of Ethanol Fuel Adulteration by Methanol Using Partial Least-Squares Models Based on Fourier Transform Techniques, **Energy & Fuels**, 2008.

CARO, P. S.; MOULOUNGUI, Z.; VAITILINGOM, G.; BERGE, J.C. Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines, **Fuel**, v. 80, p. 565-574, 2001.

CASTRO, M. P. P.; ANDRADE, A. A.; FRANCO, R. W. A.; MIRANDA, P. C. M. L.; SHEL, M.; VARGAS, H.; CONSTANTINO, R.; BAESSO, M. L. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. **Chemical Physics Letters**, v. 411, p. 18-22, 2005.

CATHARINO, R. R.; MILAGRE, H. M. S.; SARAIVA, S. A.; GARCIA, C. M.; SCHUCHARDT, U.; EBERLIN, M. N. Biodiesel Typification and Quality Control by Direct Infusion Electro Spray Ionization Mass Spectrometry Fingerprinting, **Energy Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3698 - 3701, 2007.

CHEN, H.; SHUAI, S.; WANG, J. Study on combustion characteristics and PM emission of diesel engines using ester-ethanol-diesel blended fuels, **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 2981 - 2989, 2007.

CHEN, H.; WANG, J.; SHUAI, S.; CHEN, W. Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine, **Fuel**, v. 87, p. 3462 – 3468, 2008.

CHERIN, A. H. An Introduction to Optical Fibers, Bell Telephone Laboratories, 1983.

CHIANG, K. S.; YUNQI, L.; NG, M. N.; DONG, X. Analysis of etched long-period fibre grating and its response to external refractive index. **Electronics Letters**, v. 36, n. 11, p. 966-967, 2000.

CHRYSSIS, A. N.; SAINI, S. S.; LEE, DAGENAIS, M.. Increase Sensitivity and Parametric Discrimination Using Higher Order Modes of Etched-Core Fiber Bragg Grating Sensors. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 18, n. 1, p. 178-180, 2006.

CLAVERO, V. O.; WEBER, A.; SCHRÖDER, W.; MEYRUEIS, P.; JAVAHIRALY, N. Detailed spectral monitoring of different combustible blends based on gasoline, ethanol and methanol using FT-Raman spectroscopy. **Environmental Biotechnology**, v. 8, p. 1-6, 2012.

CNT, Confederação Nacional do Transporte - Brasil. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília: CNT, 2012.

CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., MEIEN, O. F. V. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 55-63, 2005.

CÔCCO, L. C. Previsão de Propriedades Físico-Químicas e Composição Química da Gasolina Apartir de Espectros no Infravermelho, **Tese de Doutorado**, UFPR, 2008.

CORADIN, F. K.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Etched Fiber Bragg Gratings Sensors for Water-Ethanol Mixtures: a Comparative Study. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 9, n. 2, p. 131 - 143, 2010.

CORADIN, F. K. Redes de Bragg para aplicações em sensoriamento e telecomunicações. **Tese de Doutorado**, UTFPR, 2011.

COST, European Cooperation in Science and Technology. Guideline for Use of Fibre Optic Sensors. COST Action 299 “FIDES”, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustíveis Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531 – 537, 2000.

COSTA, R. Z. V. Produção, Estabilização e Caracterização de Redes Fotorrefrativas de Período Longo em Fibras Óticas para Sensores, **Tese de Doutorado**, UTFPR, 2009.

CULSHAW, B. Fibre Optic Sensor Technology – An Engineering Reality or a Scientific Opportunity?. **Proceedings of SPIE**, v. 7653, p. 765304 , 2010.

CUSANO, A.; IADICICCO, A.; CAMPOPIANO, S.; GIORDANO, M.; CUTOLO, A. Thinned and micro-structured fibre Bragg gratings: towards new all-fibre high sensitivity chemical sensors. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 7, p. 734-741, 2005.

DACIUK R. J. Estudo de parâmetros ultra-sônicos para caracterização de líquidos, **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2008.

DATLA, R. V.; KESSEL, R.; SMITH, A. W.; KACKER, R. N.; POLLOCK, D. B. Uncertainty analysis of remote sensing optical sensor data: guiding principles to achieve metrological consistency. **International Journal of Remote Sensing**, v. 31, n. 4, pp. 867–880, 2010.

DECKER, J. E.; PEKELSKY, J. R. Uncertainty evaluation for the measurement of gauge blocks by optical interferometry. **Metrologia**, v. 34, p. 479-493, 1997.

DELISA, M. P.; ZHANG, Z.; SHILOACH, M.; PILEVAR, S.; DAVIS, C. C.; SIRKIS, J. S.; BENTLEY, W. E. Evanescent wave long period fiber Bragg grating as an immobilized antibody biosensor. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 2895-2900, 2000.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: a review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108–S117, 2009.

DIANOV, E. M.; VASIL'EV, S. A.; KURKOV, A. S.; MEDVEDKOV, O. I.; PROTOPOPOV, V. N. In-fiber Mach-Zehnder interferometer based on a pair of long period gratings. **Proceedings of ECOC 96**, v. 1, p. 65-68, 1996.

DIAS, J. A.; et al. Entendendo a Adulteração de Combustíveis, Brasil - Ministério Público Federal, 2006.

DUHEM, O.; HENNINOT, J.F.; DOUAY, M. Study of in fiber Mach–Zehnder interferometer based on two spaced 3-dB long period gratings surrounded by a refractive index higher than that of silica. **Optics Communications**, v. 180, p. 255-262, 2000.

DUHEM, O.; HENNINOT, J.F.; WARENGHEM, M.; DOUAY, M. Demonstration of long-period-grating efficient couplings with an external medium of a refractive index higher than that of silica. **Applied Optics**, v. 37, n. 31, 1998.

DYER, S. D.; WILLIAMS, P. A.; ESPEJO, R. J.; KOFLER, J. D.; ETZEL, S. M. Key metrology considerations for fiber Bragg grating sensors. **Proceedings of SPIE**, v. 5384, p. 181-189, 2004.

DYER, S. D.; WILLIAMS, P. A.; ESPEJO, R. J. Fundamental limits in fiber Bragg grating peak wavelength measurements. **Proceedings of SPIE**, v. 5855, p. 88-93, 2005.

D'ARRIGO, G.; PAPARELLI, A. Sound propagation in water-ethanol mixtures at low temperatures. I. Ultrasonic velocity. **Journal of Chemical Physics**, v. 88, n. 1, p. 405-415, 1988.

ERDOGAN, T. Fiber grating spectra. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, p. 1277-1294, 1997.

EPA, Environmental Protection Agency – United States. A comprehensive analysis of biodiesel impacts on exhaust. EPA, 2002.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética – Brasil. Balanço Energético Nacional 2012: Ano base 2011. Rio de Janeiro: EPE, 2012.

FAGUNDES, F. P.; SILVA, A. S.; SOUTO, C. R. O.; GARCIA, R. B.; COSTA, M. Utilização de Técnicas Espectroscópicas na Determinação do Percentual de Biodiesel em Misturas Binárias com o Diesel. **Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, 4.4.0413, p. 1-9, 2007.

FALATE, R. Produção e Caracterização de Redes de Período Longo para Aplicações em Sensoriamento. **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2002.

FALATE, R.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L. Fiber Optic Hydrocarbon Sensors Based on Long Period Gratings. **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, v. 3, n. 5, p. 47-55, 2004.

FALATE, R.; KAMIKAWACHI, R. C.; FABRIS, J. L.; MULLER, M.; KALINOWSKI, H. J. Fiber Optic Sensors for Hydrocarbon Detection. **Sensors and Actuators B**, v. 105, n. 2, p. 430-436, 2005.

FALATE, R. Redes de Período Longo Fabricadas com Arco Elétrico como Sensores para Parâmetros Físico-Químicos. **Tese de Doutorado**, UTFPR, 2006.

FALATE, R.; FRAZÃO, O.; REGO, G.; FABRIS, J. L.; SANTOS J. L. Refractometric sensor based on a phase-shifted long period fiber grating. **Applied Optics**, v. 45, n. 21, p. 5066–5072, 2006.

FALATE, R.; NIKE, K.; COSTA, P. R. N.; CAÇÃO, E. J.; MULLER, M.; KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L. Alternative Technique for Biodiesel Quality Control Using an Optical Fiber Long-Period Grating Sensor. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1677-1680, 2007.

FALCIAI, R.; MIGNANI, A. G.; VANNINI, A. Long period gratings as solution concentration sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 74, p. 74-77, 2001.

FARIA, R. C. M.; REZENDE, M. J. C.; PINTO, A. C. Quantificação de Misturas Biodiesel:Diesel: Desenvolvimento, Validação e Aplicação de Uma Nova Metodologia Empregando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas, **Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, 8.4.0057, p. 1–10, 2007.

FERNANDES, H. L.; RAIMUNDO JR., I. M.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. J. R. Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition. **Talanta**, v. 75, p. 804–810, 2008.

FILIPPIS, D. P.; GIAVARINI, C.; SCARSELLA, M.; SORRENTINO, M. Transesterification Processes for Vegetable Oils: A simple Control Method of Methyl Ester Content. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 11, p. 1399 – 1404, 1995.

FRANGUI, M.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a Review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

FRANKES, F.; IVES, D. J. G. The structural properties of alcohol-water mixtures. **Quarterly Reviews – Chemical Society**, vol. XX, no. 1, pp. 1-44, 1966.

FREEDMAN, B.; KWOLEK, W. F.; PRYDE, E. H. Quantification in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, p. 1370–1375, 1986.

FRUSTERI, F.; SPADARO, L.; BEATRICE, C.; GUIDO, C. Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement. **Chemical Engineering Journal**, v. 134, p. 239–245, 2007.

GALBE, M.; ZACCHI, G. A review of the production of ethanol from softwood. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 59, p. 618-628, 2002.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; SCHUCHARDDT, U. 1H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995.

GLOBAL, I. A. Fiber Optic Sensors: A Global Strategic Business Report. Business Report, MCP-1781, 2012.

GOLDEMBERG, J. Ethanol for a Sustainable Energy Future. **Science**, v. 315, p. 808-810, 2007.

GOWAR, J. Optical Communication Systems, Prantice-Hall, 1984.

GUARIEIRO, L. L. N.; RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C. Desenvolvimento de Metodologia para Quantificação das Misturas Biodiesel:Diesel por Infravermelho. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, IBP0250_05, 2005.

GUO, H.; DAI, Y.; XIAO, G.; MRAD, N.; YAO, J. Interrogation of a long-period grating using a mechanically scannable arrayed waveguide grating and a sampled chirped fiber Bragg grating. **Optics Letters**, v. 33, n. 15, p. 1635-1637, 2008a.

GUO, H.; XIAO, G.; MRAD, N.; YAO, J. Interrogation of a Long-Period Grating Sensor by a Thermally Tunable Arrayed Waveguide Grating. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 20, n. 21, p. 1790-1792, 2008b.

GUSKEN, E., SALGADO, R. M., ROSSELL, C. E. V., OHISHI, T., SUSUKI, C. K. Hybrid optical fiber sensor and artificial neural networks system for bioethanol quality control and productivity enhancement. **Proceedings of SPIE**, v. 7004, p. 70042Z, 2008.

HABEL, W. R. Standards and guidelines - could they enhance user confidence in fibre sensor technology? **Proceedings of SPIE**, v. 6619, p. 661906, 2007.

HAHN-HÄGERDAL, B.; GALBE, M.; GORWA-GRAUSLUND, M.F.; LIDÉN, G.; ZACCHI, G. Bio-ethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today. **Trends in Biotechnology**, v. 24, n.12, p. 549-556, 2006.

HANSEN, A. C.; ZHANG, Q.; LYNE, P. W.L. Ethanol–diesel fuel blends-a review. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 277–285, 2005.

HAUS, H. A.; HUANG, W. Coupled-Mode Theory. **Proceedings of IEEE**, v. 19, n. 10, p. 1505-1518, 1991.

HAYKIN, S. *Neural Networks: a Comprehensive Foundation*, ed. 2, Prentice-Hall, 1999.

HE, W.; SHI, W.; CAI, P.; YE, A. Applications of acrylate-based polymer and silicone resin on LPFG-based devices. **Optical Materials**, v. 21, p. 507-510, 2002.

HEIDEMANN B. R. *Transdutor a Fibra Ótica para Análise de Biodiesel e Misturas BX, Dissertação de Metrado*, UTFPR, 2011.

HERNANDEZ, W.; VICENTE, J. Measurement uncertainty estimation of a robust photometer circuit. **Sensors**, v. 9, p. 3149–3160, 2009.

HERSCHY, R. W. The uncertainty in a current meter measurement. **Flow Measurement and Instrumentation**, v. 13, p. 281–284, 2002.

HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 2006.

HILL, K. O.; FUJII, Y.; JOHNSON, D. C.; KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. **Applied Physics Letters**, v. 32, n. 10, p. 647-649, 1978.

HILMEN, E. K. *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation. Doctorate Thesis*. Norwegian University of Science and Technology, Dept. of Chemical Engineering, 2000.

HOEKMAN S. K. Biofuels in the US – Challenges and Opportunities. **Renewable Energy**, v. 34, p. 14–22, 2009.

HOLCAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER, J.; PROKES, B. Analytical monitoring of the production of biodiesel by high performance liquid chromatography with various detection methods. **Journal of Chromatography A**, 858, 15–31, 1999.

HOU, R.; GHASSEMLOOY, Z.; HASSAN, A.; LU, C.; DOWKER, K. P. Modelling of long-period fibre grating response to refractive index higher than that of cladding. **Measurement Science and Technology**, v. 12, p. 1709–1713, 2001.

IEC, International Electrotechnical Commission – Switzerland. *Fibre optic sensors - Part 1: Generic specification*. IEC 61757-1:1995, 1995.

IEEE, Institute of Electrical and Electronics Engineers – United States. IEEE Standard Specification Format Guide and Test Procedures for Single-Axis Interferometric Fiber Optic Gyros. Working Draft P952/D24, 1996.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Brasil. Sistema Internacional de Unidades: SI, ed. 8, 2003.

IVANOV, O. V.; NIKITOV, S. A.; GULYAEV, Y. V. Cladding modes of optical fibers: properties and applications. **Physics – Uspekhi**, v. 49, n. 2, p. 167 – 191, 2006.

JALUKSE, L.; LEITO, I. Model-based measurement uncertainty estimation in amperometric dissolved oxygen concentration measurement. **Measurement Science and Technology**, v. 18, p. 1877–1886, 2007.

JAMES, S. W.; REES, N. D.; TATAM, R. P. Optical fiber long period gratings with thin film overlays. **Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest - OFS2002**, p. 119-122, 2002.

JAMES, S. W.; TATAM, R. P. Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application. **Measurement Science and Technology**, v. 14, p. R49–R61, 2003.

JIMÉNEZ-RIOBÓO, R. J.; PHILIPP, M.; RAMOS, M. A.; KRÜGER, J. K. Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions. **The European Physical Journal E**, v. 30, p. 19-26, 2009.

KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E. Fuel adulteration issues in Greece. **Energy**, v. 28, p. 15-26, 2003.

KAMIKAWACHI, R. C. Estudo de Redes de Período Longo como Elemento Sensor de Hidrocarbonetos. **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2003.

KAMIKAWACHI, R. C.; POSSETTI, G. R. C.; MULLER, M.; KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L. Cr (III) and Cr (VI) detection in water environment using an optical fiber grating sensor. **Proceedings of SPIE**, v. 5622, p. 935-938, 2004.

KAMIKAWACHI, R. C.; POSSETTI, G. R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Influence of External Medium Refractive Index on the Waveguide Dispersion Factor and Thermo-Optic Coefficient of Cascaded Long-Period Gratings. **Proceedings of SPIE**, p. ThE84, 2006.

KAMIKAWACHI, R. Dispositivos Sensores em Fibra para Uso em Refratometria. **Tese de Doutorado**, UTFPR, 2007.

KAMIKAWACHI, R. C.; POSSETTI, G. R. C.; FALATE, R.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Influence of surrounding media refractive index on the thermal and strain sensitivities of long-period gratings. **Applied Optics**, v. 46, n. 15, p. 2831-2837, 2007a.

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. **Measurement Science and Technology**, v. 18, p. 3111-3116, 2007b.

KARABEKTAS, M. The effects of turbocharger on the performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with biodiesel. **Renewable Energy**, v. 34, p. 989-993, 2009.

KASHYAP, R. Fiber Bragg Gratings, Academic Press, 1999.

KASPER, M.; BUSCHE, S.; DIETERLE, F.; BELGE, G.; GAUGLITZ, G. Quantification of quaternary mixtures of alcohols: a comparison of reflectometric interference spectroscopy and surface plasmon resonance spectroscopy. **Measurement Science and Technology**, v. 5, p. 540-548, 2004.

KAWANO, M. S. Transdutor a fibra ótica para análise do biodiesel, **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2010.

KHALIQ, S.; JAMES, S. W.; TATAM, R. P. Fibre-optics liquid level sensor using a long-period grating. **Optical Letters**, v. 26, p. 1224-1226, 2001.

KHIJWANIA, S. K.; TIWARI, V. S.; YUEH, F.; SINGH, J. P. A fiber optic Raman sensor for hydrocarbon detection. **Sensors and Actuators B**, v. 125, p. 563-568, 2007.

KIM, D. W.; ZHANG, K. L. C. Y.; WANG, A. In-fiber reflection mode interferometer based on a long-period grating for external refractive-index measurement. **Applied Optics**, v. 44, n. 26, p. 5368-5373, 2005.

KLEMBA, F.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L. Sensor a Fibra Ótica para Detecção de Hidrocarbonetos em Oleodutos. **Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004**, IBP37604, 2004.

KNOTHE, G. Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by NIR Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 76, p. 795-800, 1999.

KNOTHE, G. Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 2, p. 193-200, 2001.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005.

KOJIMA, M.; BACON, R. Abuses in Fuel Markets - How to Protect Consumers and Public Health, **The World Bank Note - Viewpoint**, v. 23939, p. 1-4, 2001.

KUEH, S. R. M.; PARNAS, R. S.; ADVANI, S. G. A methodology for using long-period gratings and mold-filling simulations to minimize the intrusiveness of flow sensors in liquid composite molding. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 311-327, 2002.

LEE, B. H., NISHII, J. Self-interference of long-period fiber grating and its application as temperature sensor. **Electronics Letters**, v. 34, p. 2059-2060, 1998.

LEE, B. H.; NISHII, J. Dependence of fringe spacing on the grating separation in a long-period fiber grating pair. **Applied Optics**, v. 38, n. 16, p. 3450-3459, 1999.

LI, D.; ZHEN, H.; XINGCAI, L.; WU-GAO, Z.; JIAN-GUANG, Y. Physico-chemical properties of ethanol–diesel blend fuel and its effect on performance and emissions of diesel engines, **Renewable Energy**, v. 30, p. 967–976, 2005.

LINESH, J.; LIBISH, T. M.; BOBBY, M. C.; RADHAKRISHNAN, P.; NAMPOORI, V. P. N. Periodically Tapered LPFG for Ethanol Concentration Detection in Ethanol-Gasoline Blend. **Sensors & Transducers Journal**, v. 125, p. 205-212, 2011.

LIU Y.; WILLIAMS, J. A. R.; ZHANG, L.; BENNION, I. Phase shifted and cascaded long period fiber gratings. **Optics Communications**, n. 164, p. 27-31, 1999.

LÓPEZ-HIGUERA, J. M. *Optical Sensors*, Universidad de Cantabria, 1998.

MATTHEOU, L.; ZANNIKOS, F.; SCHINAS, P.; KARAVALAKIS, G.; KARONIS, D.; STOURNAS, S. Impact of Using Adulterated Automotive Diesel on the Exhaust Emissions of a Stationary Diesel Engine. **Global NEST Journal**, v. 8, n. 3, p. 291-296, 2006.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248–268, 2006.

MENDES, P. Desafios no Combate à Adulteração de Gasolina por Solventes: Programa de Marcação de Solventes. **ANP - Informe Conjuntura & Informação**, v. 40, p. 2-10, 2008.

MENEGHINI, C.; CARON, S.; PROULX, A.; ÉMOND, F.; PARADIS, P.; PARÉ, C.; FOUGÈRES, A. Ethanol concentration measurement by Raman spectroscopy in liquid-core microstructured optical fiber. **Proceedings of SPIE**, v. 6619, p. 66191U, 2007.

MIELLENZ, J. R. Ethanol production from biomass: technology and commercialization status. **Current Opinion in Microbiology**, v. 4, p. 324–329, 2001.

MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. **Talanta**, v. 77, p. 593–605, 2008.

MOORE, W. J. Physical Chemistry, ed. 3, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. N.J. 1962, p. 140-142.

MORGENSTERN, M.; CLINE, J.; MEYER, S.; CATALDO, S. Determination of the kinetics of biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR). **Energy Fuels**, v. 20, p. 1350–1353, 2006.

NARESH, N. M.; ADEWUYI, Y. G. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel–biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. **Energy Fuels**, v. 23, p. 3773–3782, 2009.

NISHI, N.; TAKAHASHI, S.; MATSUMOTO, M.; TANAKA, A.; MURAYA, K.; TAKAMUKU, T.; YAMAGUCHI, T. Hydrogen bonding cluster formation and hydrophobic solute association in aqueous solution of ethanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 462-468, 1995.

NIVEN, R. K. Ethanol in gasoline: environmental impacts and sustainability review article. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 535–555, 2005.

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade. **ANP – Informe Conjuntura & Informação**, v. 19, p. 1-4, 2002.

NREL, National Renewable Energy Laboratory, USA. Biodiesel handling and use guidelines, ed. 4, 2009.

OKAMOTO, K. Fundamentals of Optical Waveguides, Academic Press, 2000.

OLIVEIRA, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAÚJO, M. C. U.; KORN, M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. **Fuel**, v. 83, p. 917–923, 2004.

OLIVEIRA, J. E.; FLUMIGNAN, D. L.; FERREIRA, F. O.; TININIS, A. G.; ANAIA, G. C. Detecção de Hidrocarbonetos Parafínicos e Etanol Através da ASTM D 6733-01, como Método Exploratório para Gasolinas Não Conformes. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, IBP0267_05, 2005.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 2, p. 194-199, 2007.

OLIVEIRA, V. Redes de Bragg para Medições em Altas Temperaturas. **Tese de Doutorado**, UTFPR, 2012.

OSÓRIO, J. H.; MOSQUERA, L.; GOUVEIA, C. J.; BIAZOLI, C. R.; HAYASHI, J. G.; JORGE, P. A. S.; CORDEIRO, C. M. B. High sensitivity LPG Mach-Zehnder sensor for real-time fuel conformity analysis. **Measurement Science and Technology**, v. 24, 015102, p. 1-8, 2013.

OTHONOS, A.; KALLI, K. Fiber Bragg Gratings: Fundamental and Applications in Telecommunications and sensing, Artech House, 1999.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, v. 44, p. 395-405, 2012.

PARKE, S. A.; BIRCH, G. G. Solution properties of ethanol in water. **Food Chemistry**, v. 67, p. 241-246, 1999.

PATERNO, A. S., ARRUDA, L. V. R., KALINOWSKI, H. J. Approximation methods of optical spectra: an analysis of the application of constructive RBF networks in fiber optic sensing. **Learning and Nonlinear Models**, v. 3, n. 2, p. 61-70, 2005.

PATERNO, A. S.; SILVA, J. C. C.; MILCZEWSKI, M. S.; ARRUDA, L. V. R.; KALINOWSKI, H. J. Radial-basis function network for the approximation of FBG sensor spectra with distorted peaks. **Measurement Science and Technology**, v. 17, p. 1039-1045, 2006.

PATRA, D.; MISHRA, A. K. Study of diesel fuel contamination by excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence. **Analytica Chimica Acta**, v. 454, p. 209-215, 2002.

PATRICK, H. J.; KERSEY, A. D.; BUCHOLTZ, F. Analysis of the Response of Long Period Fiber Grating to External Index of Refraction. **Journal of Lightwave Technology**, v. 16, n. 9, p. 1606-1612, 1998a.

PATRICK, H. J.; CHANG, C. C.; VOHRA, S.T. Long period fibre gratings for structural bend sensing. **Electronics Letters**, v. 34, n. 18, p. 1773-1775, 1998b.

PERNICK, R.; WILDER, C.; WINNIE, T.; SOSNOVEC, S. Clean Energy Trends 2012. **Clean Edge Inc.**, 2012.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T. W. Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower. **Natural Resources Research**, v. 14, p. 65-76, 2005.

PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; CASTRO, M. D. L.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2325–2341, 2009.

PLANK, C.; LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol and mono-ditriglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary GC. **Journal of Chromatography A**, v. 69, p. 461–468, 1995.

PONTES, M. J. C.; SANTOS, S. R. B.; ARAÚJO, M. C. U.; ALMEIDA, L. F.; LIMA, R. A. C.; GAIÃO, E. N.; SOUTO, U. T. C .P. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. **Food Research International**, v. 39, p. 182–189, 2006.

POSSETTI, G. R. C.; FALATE, R.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of an optical fiber sensor in the analysis of Brazilian gasoline conformity. **XXX ENFMC - Annals of Optics**, p. 234-237, 2007.

POSSETTI, G. R. C., CORADIN, F. K., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., DE ARRUDA, L. V. R., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Smart sensors for the petroleum sector based on long period gratings supervised by artificial neural networks. In: 19th International Conference on Optical Fibre Sensors, 2008, Perth. **Proceedings of SPIE**, v. 7004, p. 70045W, 2008.

POSSETTI, G. R. C., Sensor Inteligente à Fibra Ótica para Análise da Qualidade da Gasolina Brasileira. **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2009.

POSSETTI, G. R. C.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; ARRUDA, L. V. R.; FALATE, F.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Application of a long-period fibre grating-based transducer in the fuel industry, **Measurement Science and Technology**, v. 20, 034012, 2009.

QIN, L.; WEI, Z. X.; WANG, Q. Y.; LI, H. P.; ZHENG, W.; ZHANG, Y. S.; GAO, D. S. Compact temperature-compensating package for long-period fiber grating. **Optical Materials**, v. 14, p. 239–242, 2000.

QUINTELLA, C. M. A. L. T. M H.; MUSSE, A. P. S.; GUIMARÃES, A K. Quality control method and device for fuel production processes. **International Application Published under Patent Cooperation Treaty**, WO/2010/081212, 2010.

ROTHS, J.; WILFERT, A.; KRATZER, P.; JÜLICH, F.; KUTTLER, R. Strain calibration of optical FBG-based strain sensors, **Proceedings of SPIE**, v. 7653, p. 76530F, 2010.

ROY, S. Fiber optic sensor for determining adulteration of petrol and diesel by kerosene. **Sensors and Actuators B**, v. 55, p. 212–216, 1999.

SCAFI, S. H. F. Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo. **Tese de Doutorado**, UNICAMP, 2005.

SCANDIFFIO, M. I. G. Análise Prospectiva do Álcool Combustível no Brasil - Cenários 2004-2024. **Tese de Doutorado**, Unicamp, 2005.

SCHROEDER, K.; ECKE, W.; MUELLER, R.; WILLSCH, R.; ANDREEV, A. A fibre Bragg grating refractometer. **Measurement Science and Technology**, v. 12, p. 757-764, 2001.

SCHUCHARDDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, p. 2484–2494, 2008.

SHARMA, R. K.; GUPTA, A. K. Detection/Estimation of Adulteration in Gasoline and Diesel using Ultrasonics. **Proceedings of IEEE**, Second International Conference on Industrial and Information Systems, ICIIS 2007, p. 509 – 511, 2007.

SHU, X.; ZHU, X.; JIANG, S.; SHI, W.; HUANG, D. High sensitivity of dual resonant peaks of long-period fibre grating to surrounding refractive index changes. **Electronics Letters**, v. 35, n. 18, p. 1580-1581, 1999.

SHU, X.; HUANG, D. High sensitive chemical sensor based on the measurement of separation of dual resonant peaks in a 100- μm -period fiber grating. **Optics Communications**, v. 171, p. 65-69, 1999.

SOCCOL, C. R.; VANDERBERGHE, L. P. S.; COSTA, B.; WOICIECHOWSKI, A. L.; CARVALHO, J. L.; MEDEIROS, A. B. P.; FRANCISCO, A. M.; BONOMI, L. J. Brazilian

biofuel program: na overview. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 64, p. 897-904, 2005.

SPARKS, D.; SMITH, R.; RILEY, D.; TRAN, N.; PATEL, J.; CHIMBAYO, A.; NAJAFI, N. Monitoring and Blending Biofuels Using a Microfluidic Sensor. **Journal of ASTM International**, v. 7, p. 1-8, 2010.

SUZUKI, C. K.; GUSKEN, E.; MERCADO, A. C.; FUJIWARA, E.; ONO, E. Optical sensing system for liquid fuels. **International Application Published under Patent Cooperation Treaty**, WO 2009/018638 A1, 2009.

SWART, P.L. A single fibre Michelson interferometric sensor. **Technical Digest of OFS-16**, poster exhibition ThP-9, p. 602, 2003.

TAKEISHI, R. T.; GUSKEN, E.; RAIZER, K.; SOUZA, H. G.; 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 SPIE**, 7004, p. 70044F, 2008.

TAKESHITA, E. V.; REZENDE, R. V. P.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Fuel**, v. 87, p. 2168-2177, 2008.

TANG, J. L.; CHENG, S. F.; HSU, W. T.; CHIANG, T. Y.; CHAU, L. K. Fiber-optic biochemical with a colloidal gold-modified long period fiber grating. **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 105-119, 2006a.

TANG, J. L.; CHIANG, T. Y.; CHANG, H. P.; WANG, J. N. Studies on measurement of chloride ion concentration in concrete structures with long-period grating sensors. **Proceedings of SPIE**, v. 6174, p. 61743R-61751R, 2006b.

TANG, J. L.; WANG, J. N. Measurement of chloride-ion concentration with long-period grating technology. **Smart Materials and Structures**, v. 16, p. 665-672, 2007.

TANG, J. L.; WANG, J. N. Error Analysis and Measurement Uncertainty for a Fiber Grating Strain-Temperature Sensor. **Sensors**, v. 10, p. 6582-6593, 2010.

TERADA, G. G., Caracterização e aplicação de sensores à fibra ótica no setor petroquímico. **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2010.

THARBY, R. Catching Gasoline and Diesel Adulteration. **The World Bank Note – Urban-Air Pollution**, v. 24743, p. 1-4, 2002.

VASIL'EV, S. A.; MEDVEDKOV, O. I.; KOROLEV, I. G.; BOZHKOVA, A. S.; KURKOV, A. S.; DIANOV, E. M. Fibre gratings and their applications. **Quantum Electron**, v. 35, n. 12, p. 1085-1103, 2005.

VDI, Verein Deutscher Ingenieure, German. Optischer Dehnungssensor basierend auf Faser-Bragg-Gitter, VDI/VDE 2660, 2009.

VENGSARKAR, A. M.; LEMAIRE, P. J.; JUDKINS, J. B.; BATHIA, V.; SIPE, J. E.; ERDOGAN, T. Long-period fiber gratings as band-rejection filters. **Proceedings of Conference on Optical Fiber Communications**, post-deadline paper PD4, 1995a.

VENGSARKAR, A. M.; LEMAIRE, P. J.; JACOBOWITZ-VESELKA, G.; BHATIA, V.; JUDKINS, J. B. Long-period fiber gratings as gain flattening and laser stabilizing devices. **Proceedings of Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communications**, post-deadline paper PD1, 1995b.

VENGSARKAR, A. M.; LEMAIRE, P. J.; JUDKINS, J. B.; BATHIA, V.; SIPE, J. E.; ERDOGAN, T. Long-period fiber gratings as band-rejection filters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 14, n. 1, p. 58-65, 1996a.

VENGSARKAR, A. M.; PEDRAZZANI, J. R.; JUDKINS, J. B.; LEMAIRE, P. J.; BERGANO, N. S.; DAVIDSON, C. R. Long-period fiber-grating-based gain equalizers. **Optics Letters**, v. 21, n. 5, p. 336-338, 1996b.

VUOLO, J. H. Fundamentos da teoria de erros, ed. 2, São Paulo - SP: Blucher, 1996.

WIEDEMANN, L. S. M.; D'AVILA, L. A.; AZEVEDO, D. A. Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 2, p. 139-146, 2005.

WILKS, E. I. On-Site Ethanol in Gasoline Blend Analysis is an Investment that Saves Money and Eliminates Uncertainty in Fuel Blends. **White Papers Ethanol Blend Analyzer**, disponível em http://www.wilksir.com/pdf/WP_EthanolBlend.pdf, acessado em 24 de julho de 2012, 2011.

WILLSCH, R.; ECKE, W.; BARTELT, H. Optical Fiber Sensor Research and Industry in Germany - Review and Outlook. **Proceedings of SPIE**, v. 7753, p. 775302, 2011.

XIE, W. L.; LI, H. T. Hydroxyl content and refractive index determinations on transesterified soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 869-872, 2006.

YADAV, S. R.; MURTHY, K.; MISHRA, D.; BARAL, B. Estimation of petrol and diesel adulteration with kerosene and assessment of usefulness of selected automobile fuel quality test parameters. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 1, n. 4, p. 253-255, 2005.

YAMAMOTO, C. I.; SOUZA, T. B.; GRÖTZNER, M. B. Identificação do Óleo Diesel Interior e Metropolitano no Estado do Paraná através de “Análise de Componentes Principais” PCA, **Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, 4.4.0044, p. 1–7, 2007.

ZALDIVAR, J.; NIELSEN, J.; OLSSON, L. Fuel ethanol production from lignocellulose: a challenge for metabolic engineering and process integration. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 17–34, 2001.

ZUCCHINI, R. R.; GIOSEFFI, C. S.; NASCIMENTO, C. R.; TORRES, E. S.; FRANCO, J. B. S.; HINATA, P. Estudo da Precisão e Exatidão do Método Brasileiro para Determinação de Etanol e Gasolina. **Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008 - Technical Papers**, IBP 2005_08, 2008.

APÊNDICE A - Medições de Salinidade

Os SFOs, além de possuírem características que os credenciam a serem aplicados na avaliação da qualidade de combustíveis, também possuem propriedades que os tornam interessantes ferramentas para avaliação de parâmetros ambientais. Dentre esses parâmetros, a salinidade assume particular importância, sobretudo após a descoberta de reservas de petróleo localizadas em águas ultraprofundas.

Neste apêndice será reportado um estudo preliminar sobre a aplicabilidade de uma CLPG em medições de salinidade. Nesse contexto, serão apresentadas as respostas do SFO quando em contato com sais orgânicos e inorgânicos dissolvidos em água.

A.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Inicialmente, foram preparadas soluções salinas por meio da solubilização em água ultra-pura de cloreto de potássio (KCl) e cloreto de sódio (NaCl), ambos sais inorgânicos, assim como de formiato de sódio (NaCOOH), um sal orgânico. Nesse sentido, obtiveram-se soluções das 3 espécies salinas nas seguintes concentrações: 0,0; 0,9; 1,5; 3,0; 9,0; 15,0; 30,0; 90,0; e, 150,0 g.L⁻¹. O limite de erro associado com o procedimento de preparação dessas soluções foi de 0,1 g.L⁻¹.

Uma CLPG ($A = 595 \mu\text{m}$, $L = 7,38$ e $D = 5,0$) foi gravada em um segmento de fibra ótica monomodo padrão, por meio da técnica de exposição ponto-a-ponto ao arco elétrico de uma máquina de emendas (KAMIKAWACHI, 2007). Essa CLPG foi inserida no sistema de caracterizações da Figura 12. Para interrogá-la foram utilizados um LED superluminescente (MRV Communications, centrado em 1547,1 nm e com 54,8 nm de largura de banda a meia altura) e um analisador de espectros óticos (OSA, Anritsu-MS9710B, com estabilidade mínima em comprimento de onda de ± 5 pm).

As soluções salinas foram individualmente inseridas, em ordem crescente de concentração, no sistema de caracterizações, de forma que a CLPG ficasse completamente imersa nos líquidos. Os espectros de transmissão do dispositivo foram mensurados, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, 5 vezes em condições de repetibilidade ($M = 5$) e 3 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 3$). Aos espectros de transmissão mensurados foram ajustadas múltiplas curvas gaussianas com o intuito de determinar a posição do comprimento de onda central das franjas de interferência. As respostas da CLPG ($\Delta\lambda_{CLPG}$) foram, então, avaliadas

em relação àquelas inerentes ao contato com a água, a qual foi escolhida como substância de referência (POSSETTI, 2009). A Figura 51 apresenta o espectro de transmissão do SFO imerso em água e identifica as 10 franjas de interferência utilizadas para avaliar as respostas da CLPG à salinidade.

Os índices de refração, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, das soluções salinas foram mensurados com um refratômetro de Abbe (Bausch & Lomb, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,00005$ UIR). Essas medições foram realizadas 3 vezes em condições de repetibilidade ($M = 3$) e 3 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 3$).

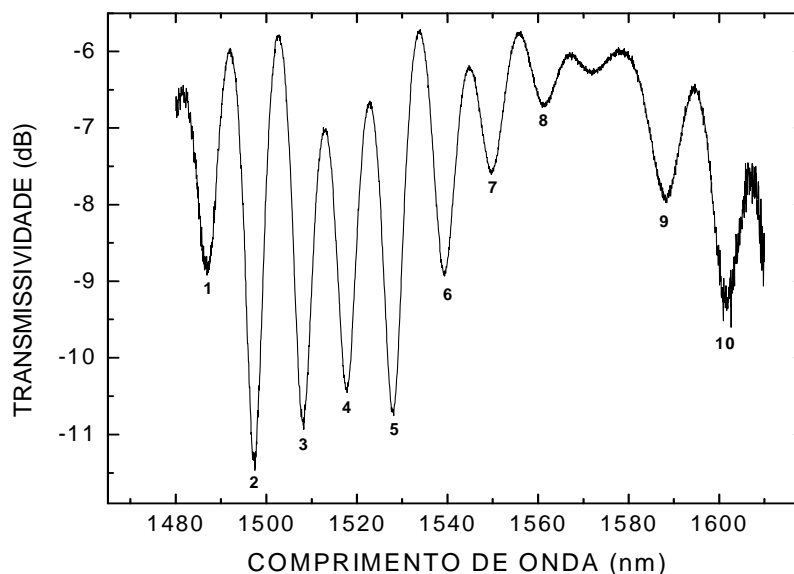


Figura 51 - Espectro de transmissão normalizado da CLPG imersa em água, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Os números presentes no interior do gráfico identificam as franjas de interferência que foram utilizadas para avaliar as respostas do SFO à salinidade.

A.2 RESULTADOS PRELIMINARES, DISCUSSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os índices de refração (n_{ext}), a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, das soluções aquosas contendo NaCl, KCl e NaCOOH em concentrações variando entre 0,0 e 150,0 g.L^{-1} estão reportados na Figura 52. Em destaque são apresentadas as mesmas curvas de resposta, porém para a faixa de baixa salinidade, compreendida entre 0,0 e 30,0 g.L^{-1} . O aumento da salinidade induziu acréscimos monotônicos e aproximadamente lineares do índice de refração, porém em proporções diferentes para os sais avaliados. Nesse sentido, o acréscimo de 1 g.L^{-1} na salinidade provocou incrementos de $1,62 \times 10^{-4}$ UIR nas soluções contendo NaCl, $1,20 \times 10^{-4}$ UIR nas soluções contendo KCl e $0,98 \times 10^{-4}$ UIR nas soluções contendo NaCOOH.

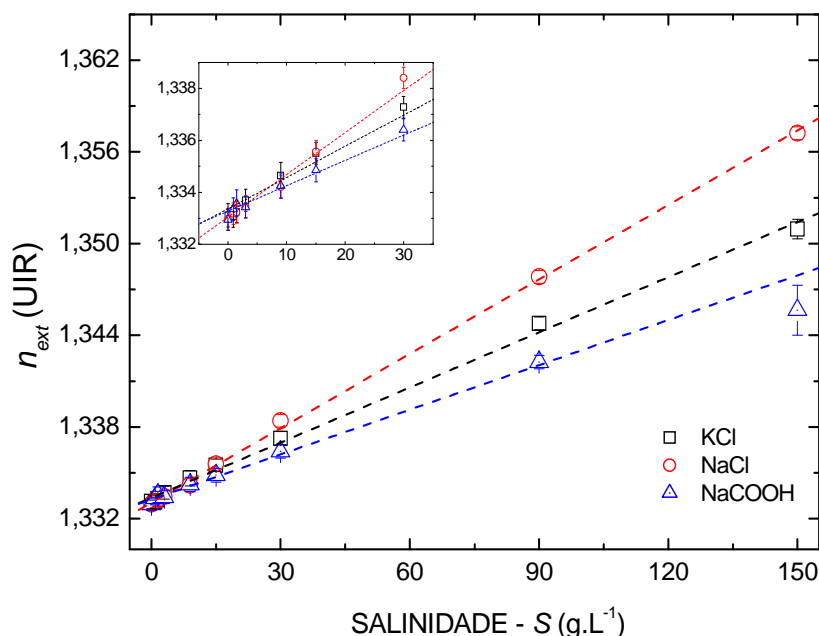


Figura 52 - Índices de refração das soluções salinas contendo diferentes concentrações de NaCl, KCl e NaCOOH, medidos a 589,3 nm e a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 3$; $N = 3$). As linhas pontilhadas representam os ajustes de funções lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,996$). Em destaque, os índices de refração para a faixa de baixa salinidade (0,0 até 30,0 g.L⁻¹).

De maneira similar, o aumento da concentração de sal induziu deslocamentos monotônicos em comprimento de onda no sentido do azul de todas as franjas de interferência presentes no espectro de transmissão da CLPG, por conta do incremento no índice de refração das soluções. Para exemplificar esse comportamento, a Figura 53 apresenta os deslocamentos em comprimento de onda da franja 4 da CLPG ($\Delta\lambda_{CLPG,4}$) quando em contato com soluções aquosas contendo KCl, NaCl e NaCOOH na faixa de concentrações entre 0,0 e 150,0 g.L⁻¹. Constatou-se que cada solução salina proporcionou o surgimento de uma particular curva de resposta, embora elas possuíssem íons em comum.

Funções lineares foram ajustadas aos dados obtidos experimentalmente, caracterizando as curvas de calibração do sensor, as quais estão representadas pelas linhas pontilhadas da Figura 53. Os coeficientes de correlação (r) obtidos para as 10 franjas de interferência foram, em média, -0,994, para as medições de NaCl; -0,990, para as medições de KCl; e, -0,970, para as medições de NaCOOH.

Os coeficientes angulares dessas funções lineares representaram as sensibilidades à detecção de cada espécie salina. Esses valores estão resumidamente apresentados na Tabela 13. Em média, as sensibilidades encontradas foram: $(-6,61 \pm 0,80)$ pm / g.L⁻¹, para as medições de NaCl; $(-5,58 \pm 0,71)$ pm / g.L⁻¹, para as medições de KCl; e, $(-3,83 \pm 0,79)$ pm / g.L⁻¹, para as medições de NaCOOH.

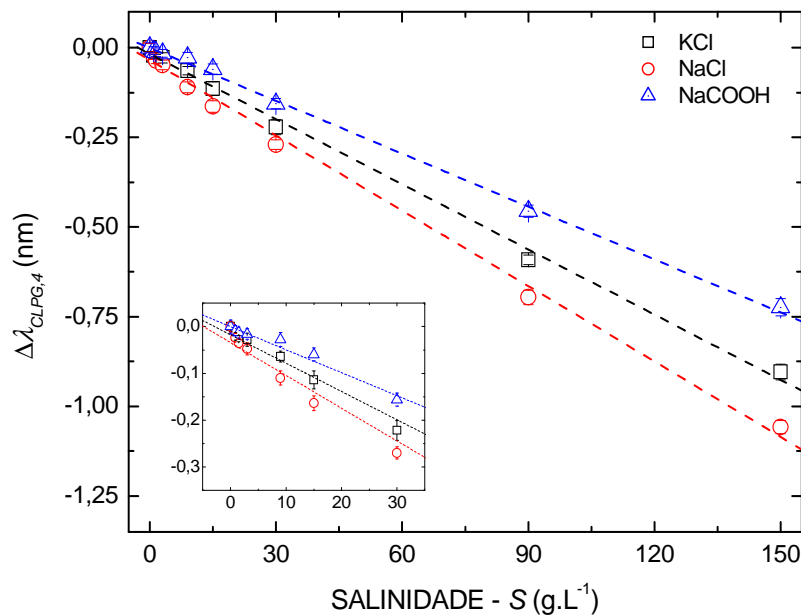


Figura 53 - Curvas de resposta e de calibração da CLPG quando imersa em meio aquoso contendo diferentes concentrações de NaCl, KCl e NaCOOH, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C ($M = 5$; $N = 3$). As linhas pontilhadas são ajustes lineares aos dados obtidos experimentalmente ($r < -0,990$). Em destaque, as respostas da CLPG para a faixa de baixa salinidade (0,0 até 30,0 g.L⁻¹).

Tabela 13 - Sensibilidade à detecção de NaCl, KCl e NaCOOH das 10 franjas de interferência presentes no espectro de transmissão da CLPG.

Franja de interferência	Sensibilidade (pm / g.L ⁻¹)		
	NaCl	KCl	NaCOOH
1	$-5,76 \pm 0,24$	$-5,52 \pm 0,41$	$-3,55 \pm 0,49$
2	$-5,33 \pm 0,08$	$-4,82 \pm 0,31$	$-4,26 \pm 0,19$
3	$-6,31 \pm 0,16$	$-4,90 \pm 0,35$	$-4,79 \pm 0,11$
4	$-7,00 \pm 0,18$	$-6,06 \pm 0,12$	$-4,92 \pm 0,13$
5	$-5,92 \pm 0,15$	$-4,52 \pm 0,21$	$-2,99 \pm 0,18$
6	$-6,25 \pm 0,22$	$-5,06 \pm 0,18$	$-2,49 \pm 0,22$
7	$-7,67 \pm 0,30$	$-6,14 \pm 0,17$	$-3,37 \pm 0,34$
8	$-7,34 \pm 0,57$	$-6,18 \pm 0,25$	$-3,47 \pm 0,68$
9	$-7,44 \pm 0,30$	$-6,51 \pm 0,25$	$-4,40 \pm 0,33$
10	$-7,10 \pm 0,46$	$-6,13 \pm 0,41$	$-4,09 \pm 0,51$
Média	$-6,61 \pm 0,80$	$-5,58 \pm 0,71$	$-3,83 \pm 0,79$
Mínimo	$-5,33 \pm 0,08$	$-4,52 \pm 0,21$	$-2,49 \pm 0,22$
Máximo	$-7,67 \pm 0,30$	$-6,51 \pm 0,25$	$-4,92 \pm 0,13$

Os dados apresentados na Tabela 13 foram utilizados para calcular a menor concentração salina por espécie detectável pela CLPG, a qual correspondeu a resolução do sensor. As resoluções médias da CLPG à detecção de NaCl, KCl e NaCOOH foram, respectivamente, 1,08 g.L⁻¹, 1,29 g.L⁻¹ e 1,92 g.L⁻¹. As resoluções quanto à detecção das espécies iônicas que compõem os sais foram calculadas assumindo que seus índices de refração são funções lineares dos pesos atômicos inerentes a cada molécula (K = 39,102 u; Cl = 35,453 u; Na = 22,9898 u; COOH = (12,01115 + 2 x (15,9944) + 1,00797) u). Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 14.

Tabela 14 - Resoluções à detecção de NaCl, KCl e NaCOOH e de seus constituintes iônicos para as 10 franjas de interferência da CLPG.

Franja	Resolução (g.L ⁻¹)								
	NaCl	Na ⁺	Cl ⁻	KCl	K ⁺	Cl ⁻	NaCOOH	Na ⁺	COOH ⁻
1	1,23	0,48	0,74	1,28	0,67	0,61	1,99	0,67	1,32
2	1,33	0,52	0,80	1,47	0,77	0,70	1,66	0,56	1,10
3	1,12	0,44	0,68	1,44	0,76	0,69	1,48	0,50	0,98
4	1,01	0,40	0,61	1,17	0,61	0,55	1,44	0,49	0,95
5	1,19	0,47	0,72	1,56	0,82	0,74	2,36	0,80	1,57
6	1,13	0,45	0,69	1,40	0,73	0,66	2,84	0,96	1,88
7	0,92	0,36	0,56	1,15	0,60	0,55	2,10	0,71	1,39
8	0,96	0,38	0,58	1,14	0,60	0,54	2,04	0,69	1,35
9	0,95	0,37	0,58	1,09	0,57	0,52	1,61	0,54	1,06
10	1,00	0,39	0,60	1,15	0,60	0,55	1,73	0,58	1,14
Média	1,08	0,43	0,66	1,29	0,67	0,61	1,92	0,65	1,27
Mínimo	0,92	0,36	0,56	1,09	0,57	0,52	1,44	0,49	0,95
Máximo	1,33	0,52	0,80	1,56	0,82	0,74	2,84	0,96	1,88

As resoluções à detecção de espécies iônicas idênticas variaram de acordo com o sal em solução. Por exemplo, para a franja 1 da CLPG, a resolução à detecção de Cl⁻ foi 1,05 g.L⁻¹, se considerado o NaCl, e 0,86 g.L⁻¹, quando avaliado o KCl. Essa diferença também ocorreu na detecção de Na⁺, sendo 0,68 g.L⁻¹, para soluções contendo NaCl, e 0,95 g.L⁻¹, para soluções contendo NaCOOH. Isso aconteceu porque a resposta da CLPG resultou da combinação de todos os elementos presentes na solução, não possibilitando a seletividade das avaliações.

Os resultados preliminarmente obtidos comprovaram que os SFOs baseados em LPGs podem ser empregados em medições de salinidade, potencializando o desenvolvimento de ferramentas aptas a medir esse parâmetro *in-situ*, sem a necessidade de coleta de amostras para posterior análise laboratorial. Essa é, por conseguinte, uma interessante alternativa para medições de salinidade em águas ultraprofundas.

Em continuidade aos trabalhos sobre salinidade, sugere-se estudar métodos baseados em RNAs que possibilitem a identificação de íons e/ou a classificação de sais em meio aquoso. Para tanto, pode-se investigar a correlação das respostas da CLPG com outros parâmetros físicos e/ou químicos, tais como a condutividade elétrica e a velocidade do som. Essa seletividade também poderá ser obtida a partir da deposição de nanopartículas sobre a superfície do dispositivo. Adicionalmente, sugere-se a realização de estudos que vislumbrem majorar a sensibilidade à detecção da salinidade dos SFOs, de forma a possibilitar a quantificação de íons na ordem de partes por milhão e, conseqüentemente, permitir determinações de salinidade em água doce. Por fim, recomenda-se o levantamento das principais características metrológicas dos SFOs, de acordo com diretrizes recomendadas por organizações internacionais de padronização.

APÊNDICE B - Avaliação Metrológica Padrão de SFOs

Neste apêndice serão apresentados detalhes sobre a aplicação do método de determinação das principais características metrológicas dos SFOs, incluindo a análise de incertezas. Para tanto, foram selecionados para estudo os seguintes dispositivos: sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG e sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG.

B.1 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os transdutores óticos foram concebidos em segmentos de fibra ótica monomodo padrão. A FBG foi inicialmente gravada por meio da iluminação direta de uma máscara de fase com um laser exímero (Coherent, Xantos XS, KrF248), operando em 248 nm (OLIVEIRA, 2012). Na sequência, a FBG foi submetida a um tratamento térmico de recozimento para assegurar sua estabilidade térmica. A LPG ($A = 540 \mu\text{m}$ e $L = 2,16 \text{ cm}$), por sua vez, foi gravada por meio da técnica de exposição ponto-a-ponto ao arco elétrico de uma máquina de emendas (KAMIKAWACHI, 2007).

Um LED superluminescente (MRV Communications, centrado em 1547,1 nm e com 54,8 nm de largura de banda a meia altura) e um analisador de espectros óticos (OSA, Anritsu-MS9710B, com estabilidade mínima em comprimento de onda de $\pm 5 \text{ pm}$) foram utilizados para interrogar individualmente os transdutores em fibra ótica. Para determinar as respostas inerentes aos sensores ajustaram-se curvas gaussianas aos seus respectivos espectros de reflexão e transmissão.

A FBG e a LPG foram inseridas no sistema de caracterizações da Figura 12. Os transdutores foram fixados em suportes para evitar a influência de deformações mecânicas. Um termopar do tipo K, com resolução de $\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$, foi inserido no recipiente de vidro próximo aos transdutores em fibra.

Em um primeiro experimento, apenas a resposta térmica da FBG foi caracterizada para uma faixa de temperatura entre $30,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e $100,0 \text{ }^\circ\text{C}$, com passos incrementais de $10,0 \text{ }^\circ\text{C}$. As respostas da FBG foram medidas 5 vezes em condições de repetibilidade (para uma temperatura específica, a resposta da FBG foi consecutivamente medida ao longo de 2 minutos, em apenas um ciclo de calibração de temperatura) ($M = 5$) e 6 vezes em condições

de reprodutibilidade (repetição do ciclo de calibração de temperatura ao longo de 3 dias) ($N = 6$).

Em uma segunda etapa, apenas a resposta refratométrica da LPG foi caracterizada. Para tanto, o dispositivo foi imerso em amostras líquidas contendo índices de refração variando entre 1,0000 e 1,4499 UIR, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. As respostas da LPG foram mensuradas 10 vezes em condições de repetibilidade (a amostra líquida foi colocada em contato com LPG e sua resposta foi consecutivamente mensurada ao longo de 5 minutos) ($M = 10$) e 4 vezes em condições de reprodutibilidade (a amostra líquida foi removido após cada medição e re-inserida no sistema de caracterizações antes da próxima medição, ao longo de 2 dias) ($N = 4$). Os índices de refração das amostras líquidas foram mensurados 4 vezes em condições de repetibilidade ($M = 4$) e 5 vezes em condições de reprodutibilidade ($N = 5$) com um refratômetro de Abbe (Atago, DR-A1, resolução de $\pm 0,00005$, operando a 589,3 nm).

B.2 SENSOR DE TEMPERATURA BASEADO NA RESPOSTA DE UMA FBG

A Figura 54 apresenta as curvas de resposta e de calibração do sensor de temperatura baseado na resposta da FBG para uma faixa de temperatura entre 30,0 e 100,0 $^\circ\text{C}$. Os símbolos quadrados são as médias aritméticas, dentre os 6 ciclos de medições independentes realizadas em condições de reprodutibilidade, do comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG. As barras de erros são as incertezas padrão combinadas e foram calculadas de acordo com as incertezas padrão inerentes às seguintes fontes: desvio padrão experimental da média do comprimento de onda central da banda presente no espectro de reflexão da FBG, medida sob condições de repetibilidade e reprodutibilidade (incertezas do tipo A); incerteza associada com a estabilidade mínima em comprimento de onda do OSA (incerteza do tipo B); incerteza do ajuste gaussiano utilizado para determinar o comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG (incerteza do tipo B) e incerteza inerente à resolução do termopar (incerteza do tipo B). Todas as incertezas do tipo B foram consideradas como distribuições de probabilidade simétricas retangulares. A fim de expressar todas as incertezas em nanômetros (a mesma unidade de resposta da FBG), a incerteza do termopar, previamente indicada em grau Celsius, foi multiplicada pela sensibilidade inicial ($S_0 = 10,70 \text{ pm.}^\circ\text{C}^{-1}$). Este valor correspondeu ao coeficiente angular da função linear ajustada aos dados experimentais que caracterizaram a curva de resposta da FBG, sem considerar as barras de erros.

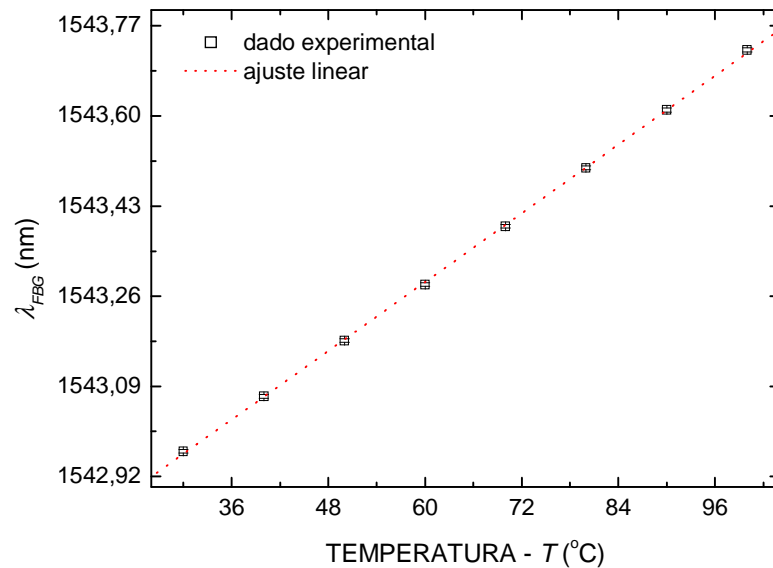


Figura 54 - Curvas de resposta e de calibração do sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG ($M = 5$; $N = 6$). As barras de erros são menores que o tamanho dos símbolos. A linha pontilhada representa o ajuste de uma função linear aos dados obtidos experimentalmente ($r > 0,999$).

Com o intuito de obter a curva de calibração do sensor de temperatura, uma função linear foi ajustada à curva de resposta da FBG, utilizando o método dos mínimos quadrados, considerando as barras de erros. A curva de calibração é a linha pontilhada presente na Figura 54 e sua expressão matemática é:

$$\lambda_B(T) = \lambda_{B_0} + S_B \cdot T \quad (33),$$

em que, λ_B é a posição do comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG na temperatura T , $\lambda_{B_0} = (1542,638 \pm 0,004)$ nm é a posição do comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG quando $T = 0$ °C (coeficiente linear da curva de calibração), e $S_B = \frac{\partial \lambda_B}{\partial T} = (10,81 \pm 0,06)$ pm.°C⁻¹ é a sensibilidade à temperatura do dispositivo (coeficiente angular da curva de calibração). O coeficiente de correlação (r) obtido foi maior que 0,999.

Assim, se λ_B for mensurado, então a temperatura (T) poderá ser determinada por meio da seguinte expressão:

$$T = \frac{\lambda_B - \lambda_{B_0}}{S_B} \quad (34).$$

Consequentemente, a incerteza padrão inerente à determinação da temperatura (u_T) poderá ser calculada por:

$$\begin{aligned}
u_T^2 &= \left(\frac{\partial T}{\partial \lambda_B} \right)^2 \cdot u_{\lambda_B}^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial \lambda_{B_0}} \right)^2 \cdot u_{\lambda_{B_0}}^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial S_B} \right)^2 \cdot u_{S_B}^2 \\
&= S_B^{-2} \cdot (u_{\lambda_B}^2 + u_{\lambda_{B_0}}^2) + S_B^{-4} \cdot (\lambda_{B_0} - \lambda_B)^2 \cdot u_{S_B}^2
\end{aligned} \tag{35}$$

em que, u_{λ_B} é a incerteza padrão combinada estimada para o comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG mensurado, $u_{\lambda_{B_0}}$ é a incerteza padrão associada com o coeficiente linear da curva de calibração, e u_{S_B} é a incerteza padrão associada com o coeficiente angular da curva de calibração.

Por sua vez, a incerteza expandida inerente à determinação da temperatura (U_T^p) deverá ser calculada por:

$$U_T^p = u_T \cdot k_{v_{eff_T}^p} \tag{36}$$

em que,

$$v_{eff_T} = u_T \cdot \left\{ \frac{(S_B^{-1} \cdot u_{\lambda_B})^4}{v_{eff_{\lambda_B}}} + \frac{(S_B^{-1} \cdot u_{\lambda_{B_0}})^4}{v_{\lambda_{B_0}}} + \frac{[S_B^{-2} \cdot (\lambda_{B_0} - \lambda_B) \cdot u_{S_B}]^4}{v_{S_B}} \right\}^{-1} \tag{37}$$

Nesta expressão, v_{eff_T} e $v_{eff_{\lambda_B}}$ são os números de graus de liberdade efetivos inerentes à determinação da temperatura (T) e a medição do comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG (λ_B), e $v_{\lambda_{B_0}}$ e v_{S_B} são os números de graus de liberdade dos coeficientes lineares e angulares da curva de calibração, respectivamente.

Portanto, se em um caso hipotético, após 6 medições independentes foram obtidos $\lambda_B = (1543,071 \pm 0,004)$ nm, com $v_{eff_{\lambda_B}} = 57,13$; $\lambda_{B_0} = (1542,638 \pm 0,004)$, com $v_{\lambda_{B_0}} = 6$; e, $S_B = (10,81 \pm 0,06)$ pm. $^{\circ}\text{C}^{-1}$, com $v_{S_B} = 6$; então, de acordo com as Equações 34, 35 e 37, $T = 40,06$ $^{\circ}\text{C}$, $u_T = 0,32$ $^{\circ}\text{C}$ e $v_{eff_T} = 2,83$. Para $p = 95,45\%$, $k_{v_{eff_T}^p} = 4,527$. Logo, de acordo com a Equação 36, $U_T^{95,45\%} = 1,46$ $^{\circ}\text{C}$. O resultado da medição hipotética deverá ser expresso, por conseguinte, como $(40,06 \pm 0,32)$ $^{\circ}\text{C}$ ou $(40,06 \pm 1,46)$ $^{\circ}\text{C}$, para níveis de confiança de 68,27% e 95,45%, respectivamente. Esses resultados seriam acurados e precisos, caso o valor verdadeiro fosse $(40,00 \pm 0,05)$ $^{\circ}\text{C}$.

Na prática, pode não ser desejável ou possível repetir as medições de temperatura várias vezes. Além disso, normalmente, o objetivo final da aplicação do sensor é de determinar apenas o valor de temperatura ao invés da resposta em comprimento de onda da FBG. Adicionalmente, não é uma prática comum apresentar para usuários finais de sensores uma expressão para calcular a incerteza inerente à medição. Nesse sentido, fez-se necessário estabelecer um método simples para indicar as incertezas associadas com determinação da temperatura. Para tanto, determinaram-se as principais características metrológicas do sensor de temperatura baseado na resposta da FBG e, na sequência, estimaram-se as incertezas associadas com essas características, com o intuito de combiná-las. A Tabela 15 apresenta essas características metrológicas. Inicialmente, elas foram obtidas em nanômetros (nm). Após, os valores obtidos foram divididos individualmente pela sensibilidade (S_B) e expressos em grau Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

Tabela 15 - Principais características metrológicas do sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG.

Característica metrológica	Incerteza			
	FBG ($^{\circ}\text{C}$)	Tipo	u_i ($^{\circ}\text{C}$)	ν_i
Resolução	0,46	<i>B</i>	0,27	∞
Repetibilidade ($M = 5$)	0,17	<i>A</i>	0,17	4
Reprodutibilidade ($N = 6$)	0,18	<i>A</i>	0,18	5
Linearidade	0,50	<i>B</i>	0,29	∞
Incerteza na determinação de λ_{FBG}	< 0,01	<i>B</i>	< 0,01	∞
Incerteza do sistema de calibração	0,05	<i>B</i>	0,03	∞
Incerteza padrão combinada (u_c)			0,46	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)			0,94	

A resolução do sensor de temperatura foi calculada com base na estabilidade mínima em comprimento de onda do OSA. A repetibilidade e a reprodutibilidade do sensor foram consideradas como seus valores máximos determinados ao longo do processo de calibração. A incerteza inerente à detecção do comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG também foi considerada como o maior valor dentre aqueles obtidos ao longo do processo de calibração. A linearidade, por sua vez, foi considerada como o maior desvio absoluto entre a curva de resposta do sensor e sua curva de calibração.

Para estimar a incerteza combinada, cada característica metrológica foi tratada como uma fonte de incerteza e, conseqüentemente, cada uma foi transformada em incerteza padrão (u_i). Após, as incertezas padrão foram combinadas entre si, bem como com a incerteza inerente ao termopar (sistema de calibração). Todas as incertezas do tipo B foram consideradas como distribuições de probabilidade simétricas retangulares. Em seguida, a incerteza padrão combinada (u_c) e o número de graus de liberdade efetivo (ν_{eff}) foram determinados de acordo com as Equações 20 e 22, respectivamente. Os resultados encontrados foram os seguintes: $u_c = 0,46$ °C e $\nu_{eff} = 122,38$. Para $p = 95,45\%$ e $k_{\nu_{eff}}^p = 2,021$, com base na Equação 21, estimou-se a incerteza expandida ($U^{95,45\%}$) como $0,94$ °C.

A Figura 55 apresenta a contribuição percentual (u_i^2 / u_c^2) de cada incerteza padrão (u_i) que compõe a incerteza padrão combinada (u_c). Observou-se que as principais contribuições foram associadas com as incertezas oriundas da linearidade e da resolução, ambas incertezas do tipo B. Além disso, a incerteza associada com o método de detecção do comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG foi a menor dentre aquelas incertezas consideradas. Uma maneira para minimizar as incertezas associadas com a resolução consiste em substituir o OSA por uma unidade de interrogação capaz de detectar menores comprimentos de onda. A incerteza imposta pela linearidade, por sua vez, pode ser diminuída com a implementação de métodos matemáticos de ajustes mais acurados, tais como as redes neurais artificiais.

Assim, na prática, os valores de u_c and $U^{95,45\%}$ podem ser usados como incertezas inerentes ao resultado da medição quando apenas uma medição for executada, dispensando a aplicação das Equações 35, 36 e 37.

Constatou-se, ainda, que $u_c > u_T$, mas $U^{95,45\%} < U_T^{95,45\%}$, embora tais valores tenham sido muito próximos. Uma melhor concordância entre esses valores foi encontrada quando a correção da curva de calibração não foi utilizada na composição da incerteza combinada. De acordo com o GUM (2008), nesse caso, a incerteza final (U_{final}) deveria ser estimada a partir da soma entre a linearidade e a incerteza expandida, de modo que a incerteza padrão da linearidade não fosse utilizada para calcular a incerteza padrão combinada. Os resultados obtidos nesse caso foram: $u_c = 0,36$ °C e $\nu_{eff} = 45,26$. Para $p = 95,45\%$ e $k_{\nu_{eff}}^p = 2,057$, a incerteza expandida ($U^{95,45\%}$) estimada foi $0,74$ °C. Portanto, $U_{final} = (0,50 + 0,74)$ °C = $1,24$ °C. Então, $u_c > u_T$ e $U_{final} > U_T^{95,45\%}$.

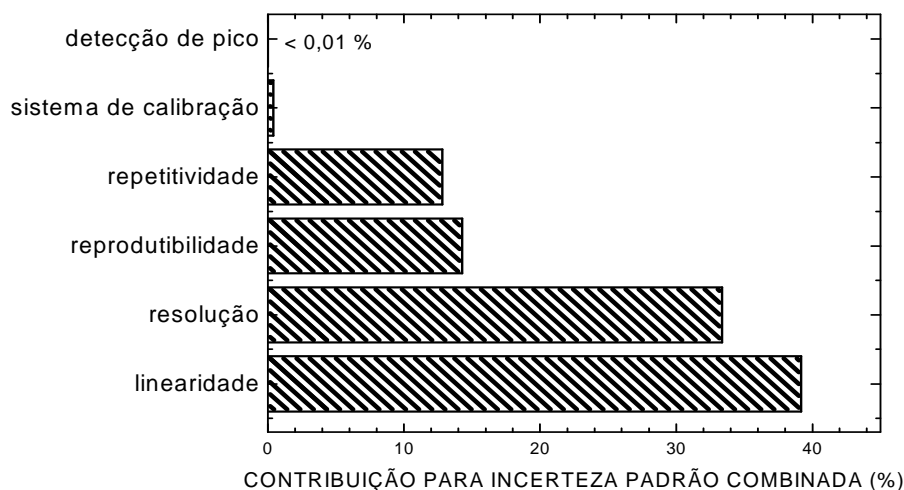


Figura 55 - Contribuição percentual (u_i^2 / u_c^2) na composição da incerteza padrão combinada (u_c) de cada incerteza padrão (u_i) para o sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG.

B.3 SENSOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO BASEADO NA RESPOSTA DE UMA LPG

A Figura 56 apresenta as curvas de resposta e de calibração da LPG para uma faixa de índice de refração entre 1,0000 e 1,4499 UIR, a $(20,0 \pm 0,5)$ °C. Os símbolos quadrados são as médias aritméticas de 4 ciclos de medições independentes do comprimento de onda central da banda de atenuação presente no espectro de transmissão da LPG em condições de reprodutibilidade. As barras de erros são as incertezas padrão combinadas e foram calculadas de acordo com incertezas padrão inerentes às seguintes fontes: desvio padrão experimental da média da posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG em condições de reprodutibilidade e de repetibilidade (incertezas do tipo A), incerteza inerente à estabilidade mínima em comprimento de onda do OSA (incerteza do tipo B), incerteza obtida com o ajuste gaussiano para determinação da posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG (incerteza do tipo B) e a incerteza padrão combinada associada com o refratômetro de Abbe. Esta última foi obtida por meio da combinação entre a incerteza da resolução do equipamento (incerteza do tipo B) e o desvio padrão experimental da média das medições de índice de refração (incerteza do tipo A). Todas as incertezas do tipo B foram consideradas como distribuições de probabilidade simétricas retangulares. Para expressar todas as incertezas em nanômetros (a mesma unidade da resposta da LPG), cada incerteza padrão combinada inerente ao refratômetro de Abbe, previamente obtida em UIR, foi multiplicada por seu respectivo valor presente na curva de sensibilidade inicial. Este valor foi obtido a partir da derivada numérica da função não-linear ajustada aos dados obtidos

experimentalmente, as quais caracterizaram a curva de resposta da LPG, sem considerar as barras de erros.

A curva de calibração do sensor foi obtida por meio do ajuste de uma função não-linear analítica (CHIANG et. al, 2000) aos dados obtidos experimentalmente, de acordo com o método dos mínimos quadrados e considerando as barras de erros. A curva de calibração é a linha pontilhada presente na Figura 56 e sua expressão matemática é:

$$\lambda_{LPG}(n_{ext}) = \lambda_{LPG_0} + \frac{b_{\infty}^2 \lambda_{LPG_0}^3 A}{8\pi^3 n_2 r_2^3} \left[(n_2^2 - n_{ext_0}^2)^{-\frac{1}{2}} - (n_2^2 - n_{ext}^2)^{-\frac{1}{2}} \right] \quad (38),$$

em que, λ_{LPG} é a posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG referente ao contato com uma substância com índice de refração n_{ext} , $\lambda_{LPG_0} = (1556,100 \pm 0,001)$ nm é a posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG referente ao contato com uma substância com índice de refração $n_{ext_0} = 1,0000$ (ar), $b_{\infty} = (11,0 \pm 0,3)$ é a m -ésima raiz da função de Bessel de primeiro tipo de ordem zero (J_0), $A = 540$ μ m é o período da LPG, $n_2 = (1,4579 \pm 0,0014)$ é o índice de refração da casca da fibra ótica, e $r_2 = 62,5$ μ m é o raio da casca da fibra ótica. As variáveis n_{ext_0} , A e r_2 foram mantidas fixas para se obter convergência numérica no ajuste. O coeficiente de determinação (r^2) obtido foi 0,998.

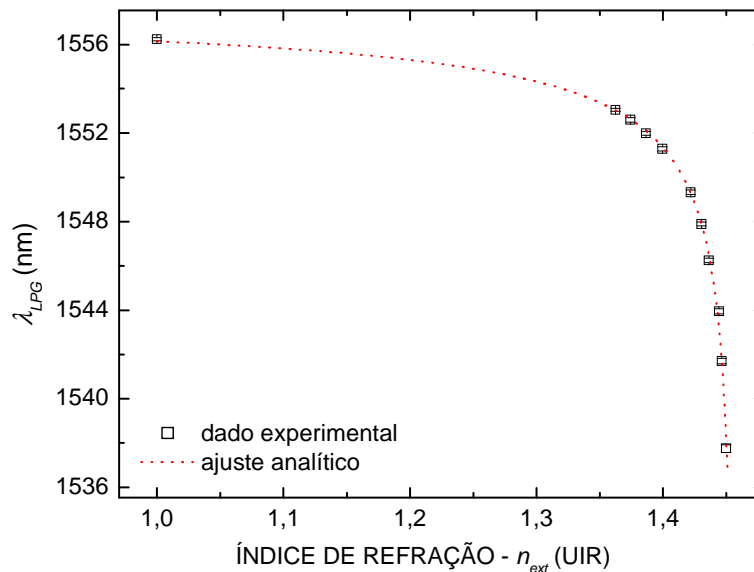


Figura 56 - Curvas de resposta e de calibração do sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG ($M = 10$; $N = 4$). As barras de erros são menores que o tamanho dos símbolos. A linha pontilhada representa o ajuste de uma função não-linear analítica aos dados obtidos experimentalmente ($r^2 = 0,998$).

Logo, se λ_{LPG} for mensurado, o índice de refração externo (n_{ext}) poderá ser determinado por:

$$n_{ext} = \left\{ n_2^2 - \left[\frac{8\pi^3 n_2 r_2^3}{b_\infty^2 \lambda_{LPG_0}^3 A} \cdot (\lambda_{LPG_0} - \lambda_{LPG}) + (n_2^2 - n_{ext_0}^2)^{-\frac{1}{2}} \right]^{-2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (39).$$

Consequentemente, a incerteza padrão inerente à determinação do índice de refração ($u_{n_{ext}}$) poderá ser calculada por:

$$\begin{aligned} u_{n_{ext}}^2 &= \sum_{i=1}^7 \left(\frac{\partial n_{ext}}{\partial x_i} \right)^2 u_{x_i}^2 + \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 n_{ext}}{\partial x_i \partial x_j} \right)^2 + \frac{\partial n_{ext}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial^3 n_{ext}}{\partial x_i \partial x_j^2} \right] u_{x_i}^2 u_{x_j}^2 \\ &= \sum_{i=1}^7 \left(\frac{\partial n_{ext}}{\partial x_i} \right)^2 u_{x_i}^2 + \Psi \end{aligned} \quad (40),$$

em que, x_i são as i variáveis que caracterizam n_{ext} (λ_{LPG} , λ_{LPG_0} , n_{ext_0} , b_∞ , A , n_2 ou r_2), u_{x_i} é a incerteza padrão estimada para as i variáveis que caracterizam n_{ext} e Ψ representa os termos de ordem superior na expansão da série de Taylor, que devem ser adicionados aos termos da Equação 20, porque n_{ext} é não-linear.

A Equação 40 é complexa, especialmente para usuários finais dos SFOs. O desenvolvimento da Equação 40, bem como suas respectivas expressões para o número de graus de liberdade efetivo e incerteza expandida, não fazem parte do escopo deste apêndice. Isso porque o objetivo aqui é obter uma estimativa da incerteza de forma mais direta e simplificada, apresentando-a em termos de unidade do mensurando e pautando-se nas características metrológicas dos sensores.

A não linearidade da curva de calibração exigiu algumas adaptações do procedimento utilizado para avaliar incertezas dos sensores com curvas de calibração lineares, tal como aquele empregado para caracterizar o sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG. Como a curva de calibração da LPG foi marcadamente não-linear, o sensor refratométrico possuiu uma curva de sensibilidade com o comportamento também não-linear, conforme apresentando na Figura 57.

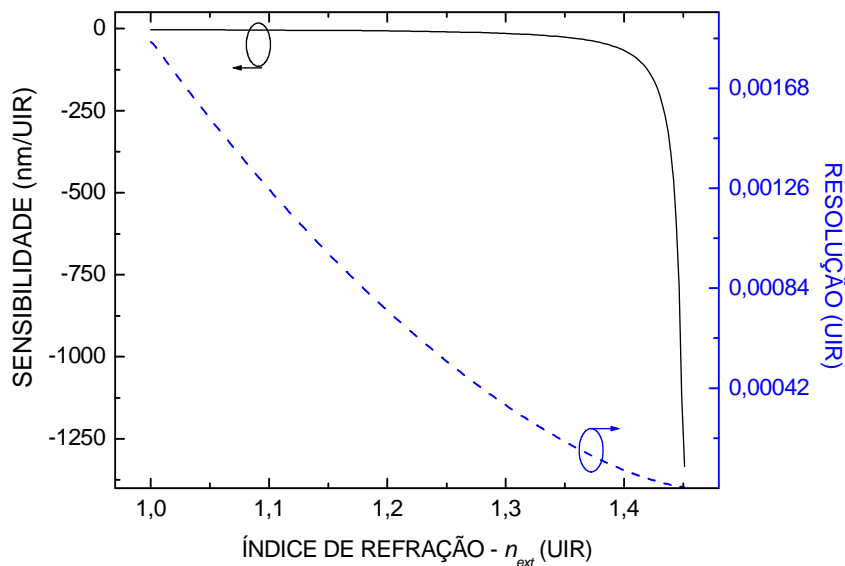


Figura 57 - Curvas de sensibilidade e de resolução do sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG.

Para converter as características metrológicas do SFO para unidade de índice de refração (UIR) a partir das informações inicialmente disponíveis em nanometro (nm), foi necessária a avaliação de um conjunto de valores de sensibilidade. A resolução do OSA, expressa pela estabilidade mínima em comprimento de onda, foi a mesma para toda a faixa de índice de refração. Assim, quando esse valor foi dividido ponto-a-ponto pela curva de sensibilidade, obteve-se uma curva de resolução não-linear, conforme ilustrado na Figura 57. Para um intervalo de índice de refração entre 1,0000 e 1,4449 UIR, a resolução variou entre $1,2 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-6}$ UIR. O último valor de resolução foi, por conseguinte, cerca de 1000 vezes menor que o primeiro valor de resolução. Assim, se o maior valor de resolução fosse adotado como característica metrológica do sensor, então ele não seria um valor representativo do conjunto global dos valores de resolução e a incerteza padrão da resolução seria superestimada.

Para superar esse inconveniente, subdividiu-se a faixa de índice de refração e obteve-se a sensibilidade média para cada sub-intervalo. A sensibilidade média pôde ser calculada pelo coeficiente angular da função linear ajustada aos dados obtidos experimentalmente para cada sub-intervalo. Assim, a faixa de índices de refração do sensor foi dividida da seguinte maneira: 1,0000 até 1,3742 UIR (faixa I); 1,3742 até 1,4218 UIR (faixa II); 1,4218 até 1,4442 UIR (faixa III); e, 1,4442 até 1,4499 UIR (faixa IV). As sensibilidades médias obtidas para as faixas I, II, III e IV foram, respectivamente, $(-9,12 \pm 0,75)$ nm / UIR, $(-68,98 \pm 7,50)$ nm / UIR, $(-240,60 \pm 24,60)$ nm / UIR, e $(-1075,05 \pm 38,56)$ nm / UIR.

A Tabela 16 apresenta as principais características metrológicas do sensor de índice de refração baseado na resposta da LPG. Em um primeiro momento, essas características metrológicas foram obtidas em nanometro (nm). Porém, posteriormente, elas foram individualmente divididas por suas respectivas sensibilidades médias e expressas em unidade de índice de refração (UIR).

Tabela 16 - Principais características metrológicas do sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG, a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Característica metrológica			Incerteza		
	Faixa	LPG (UIR)	Tipo	u_i (UIR)	ν_i
Resolução média	<i>I</i>	0,00055	B	0,00032	∞
	<i>II</i>	0,00007		0,00004	
	<i>III</i>	0,00002		0,00001	
	<i>IV</i>	< 0,00001		< 0,00001	
Repetibilidade ($M = 10$)	<i>I</i>	0,00208	A	0,00208	9
	<i>II</i>	0,00021		0,00021	
	<i>III</i>	0,00008		0,00008	
	<i>IV</i>	0,00002		0,00002	
Reprodutibilidade ($N = 4$)	<i>I</i>	0,01005	A	0,01005	3
	<i>II</i>	0,00125		0,00125	
	<i>III</i>	0,00040		0,00040	
	<i>IV</i>	0,00009		0,00009	
Conformidade	<i>I</i>	0,01048	B	0,00605	∞
	<i>II</i>	0,00169		0,00097	
	<i>III</i>	0,00296		0,00171	
	<i>IV</i>	0,00050		0,00029	
Incerteza na determinação de λ_{LPG}	<i>I</i>	0,00659	B	0,00380	∞
	<i>II</i>	0,00042		0,00024	
	<i>III</i>	0,00028		0,00016	
	<i>IV</i>	0,00001		< 0,00001	
Incerteza do sistema de calibração	<i>I</i>	0,00017	B	0,00010	∞
	<i>II</i>	0,00013		0,00008	
	<i>III</i>	0,00022		0,00013	
	<i>IV</i>	0,00013		0,00008	
Incerteza padrão combinada (u_c)	<i>I</i>			0,01251	
	<i>II</i>			0,00162	
	<i>III</i>			0,00177	
	<i>IV</i>			0,00032	
Incerteza expandida ($U^{95,45\%}$)	<i>I</i>			0,03039	
	<i>II</i>			0,00382	
	<i>III</i>			0,00354	
	<i>IV</i>			0,00063	

A resolução do sensor foi calculada com base na estabilidade mínima em comprimento de onda do OSA. As incertezas inerentes à determinação da posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG, à repetibilidade e à reprodutibilidade do sensor foram assumidas como seus respectivos valores máximos em cada faixa de índice de refração. A conformidade, por sua vez, foi considerada como o maior desvio absoluto entre a curva de resposta do sensor e sua respectiva curva de calibração. Para estimar a incerteza combinada, cada característica metrológica foi considerada como uma fonte de incerteza e, conseqüentemente, cada uma delas foi transformada em incerteza padrão (u_i). Depois, as incertezas padrão foram combinadas entre si, assim como com a incerteza padrão combinada associada com o refratômetro Abbe (incerteza do sistema de calibração). Todas as incertezas do tipo B foram consideradas como distribuições de probabilidade simétricas retangulares. Em seguida, a incerteza padrão combinada (u_c), a incerteza expandida ($U^{95,45\%}$) e o número de graus de liberdade efetivo (ν_{eff}) foram determinados de acordo com as Equações 20, 21 e 22. Os valores calculados para ν_{eff} e $k_{\nu_{eff}}^p$ foram respectivamente: 7,20 e 2,429 (faixa I); 8,40 e 2,366 (faixa II); 1176,98 e 2,002 (faixa III); e, 399,94 e 2,006 (faixa IV).

A Figura 58 sumariza a contribuição percentual (u_i^2 / u_c^2) de cada incerteza padrão (u_i) na composição do valor da incerteza padrão combinada (u_c). As principais contribuições para todas as sub-faixas de índice de refração foram associadas com as incertezas oriundas da conformidade (incerteza do tipo B) e da reprodutibilidade (incerteza do tipo A). Observou-se, também, que a incerteza inerente à resolução (incerteza do tipo B) foi a menor dentre aquelas estimadas. Cabe destacar que a incerteza atribuída à resolução foi extremamente importante para estimar a incerteza padrão combinada do sensor de temperatura baseado na resposta de uma FBG.

A predominância de incertezas do tipo A provavelmente ocorreu devido à ação combinada entre a sensibilidade cruzada do SFO e as condições ambientais da medição. Um melhor desempenho do sensor poderia ser alcançado por meio do controle das condições ambientais, do desenvolvimento de processos de compensação e/ou do aumento do número de medições. As incertezas inerentes à conformidade poderiam ser minimizadas com a implementação de regressões matemáticas pautadas em métodos mais acurados, tais como as redes neurais artificiais.

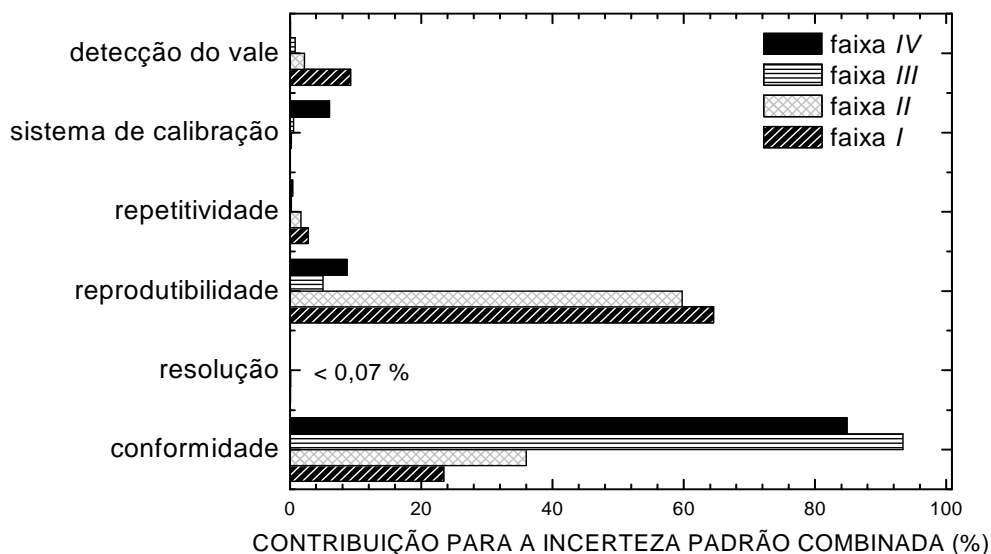


Figura 58 - Contribuição percentual (u_i^2 / u_c^2) na composição da incerteza padrão combinada (u_c) de cada incerteza padrão (u_i) para o sensor de índice de refração baseado na resposta de uma LPG.

Constatou-se, também, que as incertezas estimadas para a faixa *I* foram mais elevadas que aquelas estimadas para as faixas *II*, *III* e *IV*. Isso comprovou que caso a faixa de índice de refração não fosse subdividida, então as características do SFO seriam superestimadas.

Os valores obtidos para u_c e $U^{95,45\%}$ podem ser empregados na estruturação do resultado da medição quando apenas uma medição for executada, dispensando o uso da Equação 40.

Por fim, obtiveram-se os seguintes valores de incerteza padrão combinada (u_c) quando ela foi calculada sem considerar a incerteza atribuída à conformidade: 0,01095 UIR (faixa *I*), 0,00129 UIR (faixa *II*), 0,00045 UIR (faixa *III*) e 0,00012 UIR (faixa *IV*). Estes valores foram menores que aqueles apresentados na Tabela 16. No entanto, nesse caso, as incertezas finais (U_{final}) para cada faixa de índice de refração (0,03708 UIR, para a faixa *I*; 0,00510 UIR, para a faixa *II*; 0,00404 UIR, para a faixa *III*; e, 0,00078 UIR, para a faixa *IV*) foram maiores que as incertezas expandidas ($U^{95,45\%}$) presentes na Tabela 16.

APÊNDICE C - Submissões e/ou Publicações

Neste apêndice se listam, em ordem cronológica decrescente, as submissões e/ou publicações veiculadas ao longo do curso de Doutorado, envolvendo artigos aceitos para publicação, submetidos e publicados em periódicos e em anais de eventos, além de uma patente de invenção depositada. Essas submissões e/ou publicações foram organizadas em duas seções: trabalhos relacionados com a Tese de Doutorado e outros trabalhos realizados.

C.1 TRABALHOS RELACIONADOS COM A TESE DE DOUTORADO

C.1.1 Artigos Submetidos para Periódicos

POSSETTI, G. R. C.; TERADA, G. G.; DACIUK, R. J.; OFUCHI, C. Y.; NEVES JUNIOR, F.; ARRUDA, L. V. R.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Heterogeneous sensor system for ethanol concentration measurement. **Measurement Science and Technology**, submetido, 2013.

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Thermally assisted optical fiber sensor for concentration measurement of oil-biodiesel blends. **Applied Optics**, submetido, 2013.

C.1.2 Artigos Publicados em Periódicos

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Sensing ethanol-blended gasoline: a metrological perspective. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 12, p. si9–si17, 2013.

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Metrological evaluation of optical fiber grating-based sensors: an approach towards the standardization. **Journal of Lightwave Technology**, v. 30, n. 8, p. 1042–1052, 2012.

POSSETTI, G. R. C.; CAMILOTTI, E.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Long Period Grating Transducer for Measurement of Ethanol Concentration in Water Solution. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 8, p. 17S–25S, 2009.

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; PREVEDELLO, C. L.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Salinity measurement in water environment with a long period grating based interferometer. **Measurement Science and Technology**, v. 20, 034003, 2009.

C.1.3 Patente de Invenção Depositada

FABRIS, J. L.; MULLER, M.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; KAWANO, M. S.; CARDOSO, T. K. M.; HEIDEMANN, B. R. Processos baseados em sensores intrínsecos à fibra ótica para avaliação da qualidade do biodiesel e do óleo diesel, protocolo 015110000320, 2011.

C.1.4 Artigos Publicados em Anais de Eventos

POSSETTI, G. R. C.; LOURENCO JR., I.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Uncertainties evaluation in optical fiber grating sensor measurements. In: 21st International Conference on Optical Fiber Sensors, 2011, Ottawa - Canadá. **Proceedings of SPIE**, v. 7753, p. 775395-1, 2011.

POSSETTI, G. R. C.; TERADA, G. G.; DACIUK, R. J.; OFUCHI, C. Y.; NEVES JUNIOR, F.; ARRUDA, L. V. R.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Heterogeneous measurement system based on optical fiber and ultrasonic sensors to determine ethanol concentration. In: IEEE Sensors 2011 Conference, 2011, Limerick - Irlanda. **IEEE Catalog** Number: CFP11SEN-CDR, p. 1169–1172, 2011.

POSSETTI, G. R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Refractometric optical fiber sensor for measurement of ethanol concentration in ethanol-gasoline blend. In: 2009 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC 2009), Belém - Pará. **IEEE Catalog** Number: CFP09SBM-CDR, Library of Congress: 2009909577, p. 616–620, 2009.

C.2 OUTROS TRABALHOS REALIZADOS

C.2.1 Artigos Publicados em Periódicos

KAWANO, M. S.; HEIDEMANN, B. R.; CARDOSO, T. K. M.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Tailoring fiber grating sensors for assessment of highly refractive fuels. **Applied Optics**, v. 51, n. 12, p. 2015–2022, 2012.

OLIVEIRA, R. A.; POSSETTI, G. R. C.; MARQUES, C. A. F.; NEVES JUNIOR, P. T.; COOK, K.; KAMIKAWACHI, R. C.; BAVASTRI, C. A.; FABRIS, J. L.; MULLER, M.; NOGUEIRA, R. N.; CANNING, J.; POHL, A. A. P. Control of the long period grating

spectrum through low frequency flexural acoustic waves. **Measurement Science and Technology**, v. 22, p. 45205, 2011.

CORADIN, F. K.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Etched Fiber Bragg Gratings Sensors for Water-Ethanol Mixtures: a Comparative Study. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 9, p. 131–143, 2010.

LOURENCO JR., I.; POSSETTI, G. R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Fiber Bragg Grating Sensor to Monitor Stress Kinetics in Drying Process of Commercial Latex Paints. **Sensors**, v. 10, p. 4761–4776, 2010.

COSTA, R. Z. V.; POSSETTI, G. R. C.; ARRUDA, L. V. R.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Curvature vector smart sensing with a long period fibre grating probed by artificial intelligence. **Measurement Science and Technology**, v. 21, p. 094027, 2010.

C.2.2 Artigos Publicados em Anais de Eventos

KAWANO, M. S.; CARDOSO, T. K. M.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; FABRIS, J. L.; MULLER, M. Sensing biodiesel and biodiesel-petrodiesel blends. In: 22nd International Conference on Optical Fiber Sensors, 2012, Pequim - China. **Proceedings of SPIE**, v. 8421, p. 84215X1-4, 2012.

KAWANO, M. S.; POSSETTI, G. R. C.; CORADIN, F. K.; FABRIS, J. L.; MULLER, M. Transdutor ótico para medição de salinidade em água doce. In: 15° SBMO Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica e o 10° CBMag Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo (MOMAG 2012), João Pessoa – Paraíba. **Proceedings of MOMAG 2012**, v. 1, p. 1–4, 2012.

FONSECA, J. P. T.; GONDEK, J. T.; POSSETTI, G. R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L.; KAMIKAWACHI, R. C. Optical sensor based on etched fiber Bragg gratings for assessment of biodiesel quality. In: 2011 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC 2011), Natal – Rio Grande do Norte. **IEEE Catalog Number: CFP11SBM-CDR**, p. 458–460, 2011.

HEIDEMANN, B. R.; POSSETTI, G. R. C.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Assessment of biodiesel-diesel blends with an optical fiber grating sensor. In: 2011 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC 2011), 2011, Natal – Rio Grande do Norte. **IEEE Catalog Number: CFP11SBM-CDR**, p. 857–861, 2011.

OLIVEIRA, R. A.; POSSETTI, G. R. C.; MARQUES, C. A. F.; NEVES JUNIOR, P. T.; BAVASTRI, C.; KAMIKAWACHI, R. C.; FABRIS, J. L.; MULLER, M.; NOGUEIRA, R.;

POHL, A. P. Acousto-optic control of the LPG spectrum for sensing applications. In: 21st International Conference on Optical Fiber Sensors, 2011, Ottawa - Canadá. **Proceedings of SPIE**, v. 7753, p. 77538Y-1, 2011.

CORADIN, F. K.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Etched fiber Bragg grating sensing system thermally assisted for analysis of water-ethanol mixtures. In: 21st International Conference on Optical Fiber Sensors, 2011, Ottawa - Canadá. **Proceedings of SPIE**, v. 7753, p. 77537X-1, 2011.

CARDOSO, T. K. M., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M, FABRIS, J. L. Resposta espectral de um interferômetro de Michelson a fibra parcialmente imerso para aplicações em refratometria de líquidos. In: 14º SBMO Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica e o 9º CBMag Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo (MOMAG 2010), Vila Velha - Espírito Santo. **Proceedings of MOMAG 2010**, v. 1, p. 122–125, 2010.

KAWANO, M. S.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Transdutor ótico com estruturas de redes de período longo para análise refratométrica de líquidos. In: 14º SBMO Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica e o 9º CBMag Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo (MOMAG 2010), Vila Velha - Espírito Santo. **Proceedings of MOMAG 2010**, v. 1, p.748–751, 2010.

LOURENCO JR., I.; POSSETTI, G. R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Fiber Bragg Grating Embedded in Latex Paint to Monitor Drying Process During First and Second Coat In: The 2nd Mediterranean Photonics Conference, 2010, Eilat - Israel. **Proceedings of the 2nd Mediterranean Photonics Conference**, v. 1, p. 1 – 3, 2010.

NEVES JUNIOR, P. T.; OLIVEIRA, R. A.; POSSETTI, G. R. C.; MORAES, G. O.; BAVASTRI, C. A.; POHL, A. A. P. Combinação dos Métodos Modos Assumidos e Matriz de Transferência em Moduladores Acusto-Ópticos baseados em Redes de Período Longo. In: 14º SBMO Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica e o 9º CBMag Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo (MOMAG 2010), Vila Velha - Espírito Santo. **Proceedings of MOMAG 2010**, v. 1, p. 310–315, 2010.

COSTA, R. Z. V., POSSETTI, G. R. C., FALATE, R., SACCON, F. A. M., MULLER, M, FABRIS, J. L. Bending sensing characteristics of long-period gratings UV-point-by-point induced in non-birefringent fibres In: 20th International Conference on Optical Fibre Sensors (OFS-20), Edinburgo - Escócia. **Proceedings of SPIE**, v. 7503, p. 750342-1 - 750342-4, 2009.

TERADA, G.; POSSETTI, G. R. C.; CAMILOTTI, E.; KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L.; MULLER, M. Characterization of an encapsulated Long Period Grating transducer applied as a refractometer. In: 2009 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC 2009), Belém - Pará. **IEEE Catalog Number**: CFP09SBM-CDR, Library of Congress: 2009909577, p. 629–633, 2009.

LOURENCO JR., I.; POSSETTI, G. R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Fibre Bragg grating applied to monitor the stress evolution on drying time of latex paint. In: 2009 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC 2009), Belém - Pará. **IEEE Catalog** Number: CFP09SBM-CDR, Library of Congress: 2009909577, p. 487–490, 2009.