

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

BÁRBARA RUTYNA HEIDEMANN

**TRANSDUTOR A FIBRA ÓTICA PARA ANÁLISE DE BIODIESEL E
MISTURAS BX**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2011

BÁRBARA RUTYNA HEIDEMANN

**TRANSDUTOR A FIBRA ÓTICA PARA ANÁLISE DE BIODIESEL E MISTURAS
BX**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de “Mestre em Ciências” – Área de Concentração: Informática Industrial.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris
Coorientadora: Prof^a. Dr. Marcia Muller

Curitiba

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

- H465 Heidemann, Bárbara Rutyna
Transdutor a fibra ótica para análise de biodiesel e misturas BX / Bárbara Rutyna Heidemann.
— 2011.
82 p. : il. ; 30 cm
- Orientador: José Luís Fabris.
Coorientadora: Marcia Muller.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Curitiba, 2011.
Bibliografia: p. 69-75
1. Transdutores. 2. Biodiesel. 3. Detectores de fibras ótica. 4. Detectores óticos. 5. LPG (Redes de período longo). 6. Refração – Índice. 7. Engenharia elétrica – Dissertações. I. Fabris, José Luís, orient. II. Muller, Marcia, co-orient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

CDD (22. ed.) 621.3

Título da Dissertação Nº 557:

**“Transdutor a Fibra Ótica para Análise de Biodiesel
e de Misturas BX”**

por

Bárbara Rutyna Heidemann

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Engenharia de Automação e Sistemas, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Curitiba, às 14h30min do dia 31 de março de 2011. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:



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

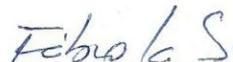


Profª. Agnes de Paula Scheer, Dr.
(UFPR)



Profª. Rita Zanlorensi Visneck Costa, Dr.
(UTFPR)

Visto da coordenação:



Prof. Fábio Kurt Schneider, Dr.
(Coordenador do CPGEI)

A minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

A minha família pela paciência e carinho.

Aos professores José Luís Fabris e Marcia Muller pelo apoio e orientação.

Aos colegas de laboratório pela parceria e colaboração.

À professora Lílian Cristina Côcco (LACAUT/UFPR) pelo fornecimento das amostras de biodiesel e ciclohexano.

À UTFPR pelas instalações.

Ao CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro e à ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH – ANP/MCT (PRH10 – UTFPR) pelo apoio ao projeto.

RESUMO

HEIDEMANN, Bárbara. Transdutor a fibra ótica para análise de biodiesel e misturas BX. 2011. 84f. Dissertação (Mestrado em Informática Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

Uma alternativa para as análises tradicionais do biodiesel e misturas BX (X é a porcentagem volumétrica de biodiesel na mistura), como a cromatografia, a espectroscopia e a ressonância magnética nuclear, é a análise por meio de um transdutor de índice de refração a fibra ótica, como uma LPG, isto é, uma rede de período longo. Entretanto, como os índices de refração do biodiesel e do óleo diesel são próximos ou maiores do que o índice de refração da casca da fibra na qual a rede se encontra, há uma grande perda de energia para o meio externo, comprometendo a eficiência do sensor. Com o propósito de diminuir o índice de refração do biodiesel, uma substância miscível e de baixo índice de refração, o ciclohexano, foi escolhida para ser misturada a esse biocombustível, assim como à mistura óleo diesel-biodiesel. Os resultados obtidos mostram que o ciclohexano não é reagente com essas substâncias, atuando apenas como solvente. Além disso, as diluições 1:1 e 1:2 (uma parte de mistura BX para uma parte de ciclohexano em volume; uma parte de mistura BX para duas partes de ciclohexano em volume) têm índices de refração menores do que o da casca da fibra, o que faz com que a banda ressonante da LPG que está sendo utilizada seja deslocada para menores comprimentos de onda. Após as curvas de calibração serem representadas em gráficos de variação de comprimento de onda (nm) em função da concentração de biodiesel em óleo diesel, BX (% v/v), para as duas diluições, obteve-se, por meio da derivada desta, a sensibilidade à concentração. As características metrológicas foram calculadas, levando à obtenção da incerteza expandida, que é de 3,7 % para a diluição 1:1 e de 5,9 % para a diluição 1:2, para um nível de confiança de 95,45 %.

Palavras-chave: sensor a fibra ótica, rede de período longo, índice de refração, mistura BX

ABSTRACT

HEIDEMANN, Bárbara. Optical fiber transducer for biodiesel and BX blends analysis. 2011. 84f. Dissertação (Mestrado em Informática Industrial) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

An alternative for the traditional biodiesel and BX blends analysis (X is the biodiesel volumetric concentration in the blend), such as chromatography, spectroscopy and nuclear magnetic resonance, is by means of an optical fiber refractive index transducer, such as an LPG. However, as the biodiesel and diesel refractive index are close or bigger than the fiber cladding index, there is an important loss of power to the surrounding environment, impairing the sensor performance. In order to decrease the refractive index of biodiesel, a miscible and low refractive index substance, cyclohexane, was chosen to blend to this biofuel and also to the biodiesel-diesel blend. The results show that the cyclohexane does not react with biodiesel, acting only as a solvent. Besides, the 1:1 and 1:2 dilution (one part of BX blend and one part of cyclohexane in volume concentration; one part of BX blend and two parts of cyclohexane in volume concentration) have a refractive index lower than the fiber cladding, what shifts the resonant band of the LPG towards lower wavelengths. After representing the calibration curves in graphics of wavelength shift (nm) as function of biodiesel-diesel blend concentration, BX (% v/v), for both dilution, the concentration sensitivity has been obtained. The metrological characteristics were calculated, leading to the expanded uncertainty, which is 3,7 % for the 1:1 dilution and 5,9 % for the 1:2 dilution, for a 95,45 % confidence level.

Keywords: optical fiber sensor, long-period fiber grating, refractive index, BX blend.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da seção transversal da fibra ótica com perfil de índice de refração degrau.....	23
Figura 2 - Ilustração de uma LPG, o sinal de entrada e o sinal de saída.....	25
Figura 3 - Bandas de atenuação do espectro de uma LPG	26
Figura 4 - Reação de transesterificação para a produção de biodiesel	30
Figura 5 - Espectro do LED e da LPG, em contato com o ar, disponibilizados pelo OSA.....	33
Figura 6 - Espectro típico de transmissão da LPG, em contato com o ar, em escala logarítmica	34
Figura 7 - Foto do sistema, na qual se mostra a massa utilizada para manter a fibra sob tensão longitudinal constante e o termopar, para monitorar a temperatura da amostra	35
Figura 8 - Espectro da razão do sinal da LPG no ar, pelo LED	46
Figura 9 - Espectros de transmissão da LPG, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.....	47
Figura 10 - Curva de calibração e curva de sensibilidade ao índice de refração externo à LPG	48
Figura 11 - Espectros de transmissão da LPG em contato com as misturas BX e com o ciclohexano.....	50
Figura 12 - Espectros de transmissão da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1	53
Figura 13 - Espectros de transmissão da LPG, em uma faixa de comprimento de onda mais restrita, quando em contato com as amostras BX, diluídas com o ciclohexano, na proporção 1:1	54
Figura 14 - Resposta absoluta da LPG em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1	55
Figura 15 - Resposta relativa da LPG em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1	56
Figura 16 - Curva de calibração e de sensibilidade da concentração de biodiesel em óleo diesel (BX), diluídas em ciclohexano (1:1).....	57
Figura 17 - Espectros de transmissão da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2	61
Figura 18 - Espectros de transmissão da LPG, em uma faixa de comprimento de onda mais restrita, em contato com as amostras BX, diluídas com o ciclohexano, na proporção 1:2.....	62

Figura 19 - Resposta absoluta da LPG em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2	63
Figura 20 - Resposta relativa da LPG em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2	64
Figura 21 - Curva de calibração e de sensibilidade da concentração de biodiesel em óleo diesel (BX), diluídas em ciclohexano (1:2).....	65
Figura 22 - Encapsulação da LPG: (a) corpo metálico e canaleta e (b) ilustração esquemática dos materiais utilizados para a caracterização e análise das amostras	78
Figura 23 - Espectro da razão do sinal da LPG encapsulada e do LED	80
Figura 24 - Espectros de transmissão da LPG encapsulada, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias	81
Figura 25 - Curva de resposta da LPG encapsulada quanto à sensibilidade à variação do índice de refração externo (vermelha) e curva de sensibilidade (azul)	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Misturas BX e quantidades utilizadas.....	37
Tabela 2 - Biodiesel em diferentes proporções de ciclohexano.....	38
Tabela 3 - Diesel em diferentes proporções de ciclohexano	39
Tabela 4 - Amostras de misturas BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1.....	40
Tabela 5 - Amostras de misturas BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2.....	40
Tabela 6 - Índice de refração das substâncias	45
Tabela 7 - Valores dos índices de refração e dos comprimentos de onda (nm) de cada substância em contato com a rede	47
Tabela 8 - Sensibilidade da LPG a diferentes substâncias.....	49
Tabela 9 - Índice de refração e comprimento de onda ressonante para cada amostra BX...	49
Tabela 10 - Índice de refração das diluições de biodiesel e óleo diesel em ciclohexano, em diferentes proporções	51
Tabela 11 - Parâmetros da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1	53
Tabela 12 - Comprimento de onda central, média e desvio padrão de cada amostra, para as cinco medidas (diluição 1:1).....	55
Tabela 13 - Comprimento de onda central do espectro da LPG em contato com o ciclohexano, para as cinco medidas	56
Tabela 14 - Resposta relativa da LPG quando em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano 1:1; média e desvio padrão	57
Tabela 15 - Variação de comprimento de onda da LPG e incerteza combinada (u_c)	58
Tabela 16 - Sensibilidade final para a diluição 1:1.....	59
Tabela 17 - Características metrológicas do dispositivo expressas em termos de percentual volumétrico de biodiesel (% BX), para a diluição 1:1	59
Tabela 18 - Parâmetros da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2.....	61
Tabela 19 - Comprimento de onda central, média e desvio padrão de cada amostra, para as cinco medidas (diluição 1:2).....	63
Tabela 20 - Comprimento de onda central do espectro da LPG em contato com o ciclohexano, para as cinco medidas	64
Tabela 21 - Resposta relativa da LPG quando em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano 1:2; média e desvio padrão	64
Tabela 22 - Variação de comprimento de onda da LPG e incerteza combinada (u_c)	66
Tabela 23 - Sensibilidade final para a diluição 1:2.....	67

Tabela 24 - Características metrológicas do dispositivo expressas em termos de percentual volumétrico de biodiesel (% BX), para a diluição 1:2.....	67
Tabela 25 - Proporções das substâncias que compõe as amostras binárias.....	79
Tabela 26 - Valores dos índices de refração e dos comprimentos de onda (nm) de cada substância em contato com a LPG encapsulada	80
Tabela 27 - Valores utilizados para a obtenção das incertezas e características metrológicas, para a diluição 1:1	84
Tabela 28 - Valores utilizados para a obtenção das incertezas e características metrológicas, para a diluição 1:2	84

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

LPG – *Long Period Grating* (Rede de período longo)

FBG – *Fiber Bragg Grating* (Rede de Bragg)

CGAR-EM – Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas

UV – Ultravioleta

IV – Infravermelho

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

OSA – *Optical Spectrum Analyzer* (Analisador de espectros ótico)

LED – *Light Emission Diode* (Diodo de emissão de luz)

KrF – Fluoreto de Criptônia

CLPG – *Cascaded Long Period Grating* (Rede de período longo em cascata)

NaOH – Hidróxido de Sódio

KOH – Hidróxido de Potássio

B0 – 100% Óleo Diesel

B20 – Mistura com 20% Biodiesel e com 80% Diesel

B40 – Mistura com 40% Biodiesel e com 60% Diesel

B60 – Mistura com 60% Biodiesel e com 40% Diesel

B80 – Mistura com 80% Biodiesel e com 20% Diesel

B100 – 100% Biodiesel

SiO₂ – Dióxido de silício

BX – Porcentagem em volume de Biodiesel (X%) misturado ao Óleo Diesel

CO – Monóxido de carbono

MP – Material particulado

NO_x – Óxidos de Nitrogênio

PVC – Policloreto de vinila

UIR – Unidade de índice de refração

% v/v – Porcentagem em volume/volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	14
1.2. ESTADO DA ARTE	15
1.2.1. Redes de Período Longo.....	15
1.2.2. Aplicação das Redes de Período Longo como Transdutores de Índice de Refração.....	17
1.2.3. Biodiesel.....	19
1.3. OBJETIVOS	21
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1. FIBRAS ÓTICAS	23
2.2. REDES DE PRÍODO LONGO	25
2.3. BIODIESEL.....	30
3. METODOLOGIA.....	32
3.1. ESTUDO DAS SUBSTÂNCIAS SOLÚVEIS AO BIODIESEL E AO ÓLEO DIESEL.....	32
3.2. PROCEDIMENTO DE LEITURA E AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DAS REDES DE PERÍODO LONGO.....	32
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA REDE DE PERÍODO LONGO QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	34
3.4. LPG COMO TRANSDUTOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS MISTURAS BX	37
3.5. BIODIESEL E DIESEL DILUÍDOS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE CICLOHEXANO.....	38
3.6. APLICAÇÃO DA LPG PARA A ANÁLISE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS MISTURAS BX DILUÍDAS EM CICLOHEXANO	39
3.7. OBTENÇÃO DAS INCERTEZAS E CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS DO DISPOSITIVO.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. ESTUDO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS EM RELAÇÃO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA CASCA DA FIBRA ÓTICA.....	45
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA LPG QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO	46
4.3. ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA LPG COMO ELEMENTO SENSOR AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS MISTURAS BX.....	49
4.4. ANÁLISE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA DILUIÇÃO DO BIODIESEL E ÓLEO DIESEL EM CICLOHEXANO EM DIFERENTES PROPORÇÕES.....	51
4.5. APLICAÇÃO DA LPG COMO ELEMENTO SENSOR PARA A ANÁLISE DE BX DILUÍDO EM CICLOHEXANO, NA PROPORÇÃO 1:1.....	52
4.6. APLICAÇÃO DA LPG COMO ELEMENTO SENSOR PARA A ANÁLISE DE BX DILUÍDO EM CICLOHEXANO, NA PROPORÇÃO 1:2.....	60
5. CONCLUSÕES	69
5.1. CONCLUSÕES.....	69

5.2. TRABALHOS FUTUROS.....	70
REFERÊNCIAS.....	71
ANEXO A	78
ANEXO B	84

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A iminente escassez do petróleo em todo o mundo, assim como o aumento do preço deste e, principalmente, a procura por fontes de energia alternativas, são fatores primordiais para que se intensifique o desenvolvimento científico e tecnológico de fontes renováveis de energia.

No Brasil, assim como em vários países, a preocupação ambiental e a necessidade de se obter a sustentabilidade para as futuras gerações, levaram ao aumento da demanda por biocombustíveis, dentre eles, o biodiesel.

Tipicamente proveniente de óleos vegetais e/ou gordura animal, o biodiesel é um combustível biodegradável (Zhang *et al*, 2003) desenvolvido para ser utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão, nos quais, habitualmente, é utilizado o petrodiesel. Qualquer tipo de mudança na engenharia do motor é desnecessária, uma vez que não há detrimento de sua eficiência (Silva, 2005).

O tipo e a concentração dos ácidos graxos pelos quais são compostos os óleos e gorduras do biodiesel influenciam, significativamente, a qualidade e a estabilidade deste (Pinto *et al*, 2005; Falate *et al*, 2007). Faz-se necessária a avaliação da qualidade e composição do biodiesel obtido após o processo de fabricação, assim como da proporção de biodiesel misturada ao petrodiesel, a mistura BX.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador, determina as propriedades físico-químicas que devem ser analisadas, garantindo-se o controle da qualidade do biodiesel a ser disponibilizado como produto, dentre elas: número de cetano, ponto de fulgor, teor de enxofre, massa específica, viscosidade, teor de água, éster, glicerol e metanol e/ou etanol. Tais análises são feitas por meio de cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massas (CGAR-EM), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta (UV) e ressonância magnética nuclear (RMN) (Knothe, 2001; Faria *et al*, 2007). Entretanto, essas técnicas têm custos vultosos, além de serem de caráter paulatino e demandarem

mão-de-obra especializada, tornando conveniente o desenvolvimento e a aplicação de métodos cujas respostas sejam mais rápidas e eficientes (Falate *et al*, 2007; Possetti, 2009).

As redes de período longo (LPGs), transdutores a fibra ótica que possibilitam o acoplamento do sinal ótico entre o modo propagante do núcleo da fibra de sílica e os modos copropagantes da casca, são sensíveis às mudanças nos índices de refração do meio externo (Patrick *et al*, 1998; James e Tatam, 2003). Em razão disso, produzem, no sinal de transmissão, bandas de atenuação características desse meio, permitindo, portanto, sua utilização como sensores detectores da substância analisada (Patrick *et al*, 1998).

Além da sensibilidade ao índice, outras distinções desse tipo de dispositivo são: peso e volume reduzidos, isenção de interferência eletromagnética, tempo de resposta imediato e alto custo-benefício (Falate *et al*, 2007; Possetti, 2009). Todavia, conforme o índice de refração do meio externo se aproxima do índice da casca da fibra que contém a rede, a penetração dos modos de casca no meio externo aumenta, diminuindo a eficiência da interação entre esses modos e o modo fundamental, em temperatura ambiente. Conseqüentemente, a condição de guiamento eletromagnético favorece a perda de energia, que se torna independente do comprimento de onda (Bathia, 1996).

Para o índice de refração externo maior do que o índice da casca, as condições de guiamento são modificadas, ocorrendo o reaparecimento das bandas de atenuação, uma vez que a incidência da luz se dá de um meio menos refringente para um mais refringente, o que ocorre na interface da casca com o meio externo (Lee *et al*, 1997; Vasiliev e Medvedkov, 2000).

Como o biodiesel possui o índice de refração próximo ao índice da casca da fibra em temperatura ambiente, sua detecção via rede de período longo não é eficiente. A adição de uma substância com índice de refração menor do que o da casca da fibra a esse biocombustível poderá diminuir o índice de refração deste e aumentar a sensibilidade da rede solucionando, assim, esse problema.

1.2. ESTADO DA ARTE

1.2.1. Redes de Período Longo

Em 1978, Hill *et al* demonstraram, pela primeira vez, a formação de uma rede, uma modulação periódica permanente no núcleo de uma fibra ótica de sílica, dopada com germânio, lançada no interior dês por meio de exposição à radiação de um laser de argônio. Observou-se, então, um aumento da intensidade da luz refletida, a qual se estendeu até quase toda a luz ser refletida da fibra. Esse efeito foi confirmado por medidas espectrais feitas, indiretamente, por meio de mudanças na tensão e temperatura da rede. Tais estruturas foram denominadas “Redes de Hill”, sendo estabelecido o conceito de fotossensibilidade da fibra de germânio (Hill e Meltz, 1997).

Aproximadamente uma década depois, em 1989, Meltz *et al* mostraram a formação de redes gravadas por intermédio de uma interferência de dois feixes de luz ultravioleta incidindo na lateral da fibra. Utilizou-se um laser operando em 244 nm, com o auxílio de um cristal dobrador de frequência, sendo o período ajustado pelo ângulo entre os feixes interferentes coerentes, e pelo comprimento de onda do UV. Essa técnica, denominada holográfica transversa, produziu as primeiras FBGs (redes de Bragg) aplicáveis em telecomunicações e sensores óticos, com períodos da ordem de micrometros (Hill e Meltz, 1997).

As LPGs, outro tipo de modulações do índice de refração formadas no núcleo da fibra ótica, cujo período varia de dezenas a centenas de micrometros, foram demonstradas por Vengsarkar *et al*, em 1995. No ano seguinte, apresentou-se a fabricação de LPG em fibras hidrogenadas, dopadas com germânio, por intermédio de um laser excímero (KrF) de comprimento de onda de 248nm e com o auxílio de uma máscara de amplitude. Outra técnica de gravação, demonstrada por Dianov *et al*. (1997), é a escrita ponto a ponto, na qual ocorre a transladação mecânica da fibra, enquanto esta é exposta ao feixe do laser, geralmente de fonte ultravioleta. Esses dois métodos de gravação são os mais utilizados, entretanto, pode-se encontrar LPG gravadas por irradiações de pulsos no infravermelho (Kondo *et al*, 1999), por relaxações de tensões mecânicas (Kim *et al*, 1999) e por descargas elétricas (arco elétrico) (Kosinski e Vengsarkar, 1998).

Ainda em 1996, Bhatia e Vengsarkar demonstraram sensores baseados em redes de período longo, preferíveis às redes de Bragg, no que diz respeito à sensibilidade ao índice de refração, visto que possuem as seguintes vantagens: baixa reflexão, baixas perdas de inserção, alta sensibilidade à temperatura e à tensão, além de manter sua resistência e integridade, em contrapartida às redes de Bragg que necessitam ser corroídas para se ter acesso ao campo evanescente do modo guiado (Bathia e Vengsarkar, 1996; Schroeder *et al*, 2001; Chryssis *et al*, 2006).

Patrick *et al* (1996) utilizaram uma rede de período longo em conjunto com uma rede de Bragg, como um sensor híbrido de tensão e temperatura, consistido de três redes: uma LPG com comprimento de onda ressonante, em 1306 nm, e duas FBG com comprimentos

de onda centrais em 1293 nm e 1321 nm. Posicionou-se a LPG entre as duas FBG e obteve-se, por meio da reflexão das duas FBG (R_1 e R_2), um interrogador de deslocamento do comprimento de onda da rede de transmissão.

Outras aplicações das LPG são como filtros de rejeição de banda (Vengsarkar *et al*, 1996a) e equalizadores de ganho (Vengsarkar *et al*, 1996b).

Pesquisas em torno da banda de atenuação de uma LPG, relacionada à variação do índice de refração externo, mostraram a mudança no espectro de resposta, quando a rede se encontra em meios com índices de 1,46 a 1,72 (Patrick *et al*, 1997). Demonstrou-se, também, a LPG como sensor de concentração química, na região de índices de refração de 1,33 até 1,43, concluindo-se que bandas de atenuação de ordens maiores são mais sensíveis ao índice de refração do meio externo, e que mudanças no comprimento de onda central são obtidas, conforme o índice do meio se aproxima do índice da casca (Patrick *et al*, 1998).

Em 1998, Patrick *et al* demonstraram que, para índices de refração do meio externo entre 1,45 e 1,46, próximos do índice da casca, ocorre um espalhamento da luz e, para modos de ordem mais altas, o acoplamento quase desaparece, tornando a aparecer conforme o índice externo aumenta.

A dedução de formulas analíticas, a obtenção de uma curva de calibração de uma LPG quando imersa em substâncias com diferentes índices de refração e a redução do raio da casca da fibra que contém a rede, por meio de corrosão ácida, foram apresentadas por Chiang *et al* (2000), a fim de demonstrar a mudança no comprimento de onda ressonante e a área de maior sensibilidade da rede. Demonstra, também, a não-validade da fórmula quando o índice de refração do meio externo se encontra próximo ao índice de refração da casca da fibra ótica que contém a rede.

1.2.2. Aplicações das Redes de Período Longo como Transdutores de Índice de Refração

O emprego das redes de período longo como sensores de índice de refração do meio externo se iniciou com Bathia e Vengsarkar (1996) ao imergirem redes gravadas em diferentes fibras em óleos com índices de refração conhecidos, variando de 1,404 até 1,452, obtendo uma resolução de $7,69 \times 10^{-5}$. Os resultados mostraram um deslocamento para menores valores de comprimento de onda conforme o aumento do índice, e um quase desaparecimento do espectro da rede, conforme o índice de refração do meio externo se aproxima do índice de refração da casca da fibra que contém a rede. Em seguida, utilizou-se a LPG como transdutor de índice na medida da concentração de etileno glicol em fluidos de resfriamento de veículos automotores (Patrick *et al*, 1998). Em 2001, para demonstrar que

uma LPG, utilizada como sensor de concentração de soluções, tem resolução semelhante à do refratômetro Abbe, Falciai *et al* caracterizaram o espectro da concentração da mesma substância, etileno glicol, assim como de cloreto de sódio e de cloreto de cálcio.

As LPGs foram utilizadas, também, como medidor de salinidade em águas (Falate, 2002; Falate *et al*, 2006; Possetti *et al*, 2009b). Em publicação recente, Possetti *et al* (2009b), apresentaram medições de diferentes concentrações de cloreto de sódio, cloreto de potássio e formiato de sódio em soluções aquosas, por intermédio de uma rede de período longo em cascata (CLPG). Essa rede é composta por duas LPGs gravadas na mesma fibra, com separação de cinco centímetros uma da outra, constituindo, assim, um interferômetro de Mach-Zehnder em fibra. A resolução obtida é da ordem de um grama de sal por litro de água. A sensibilidade à temperatura é de 53 pm/°C, o que mostra que uma mudança de 1°C representa um erro médio de 8 g/L de NaCl. Os resultados foram comparados com outros obtidos por um refratômetro de Abbe e por meio de condutividade elétrica. Embora a resolução obtida por meio do método da condutividade elétrica seja mais alta, as técnicas refratométricas mostraram uma melhor linearidade. Além disso, as medidas por condutividade necessitam da presença de sais, e, portanto, apresentam restrições na determinação da concentração de substâncias que apresentam características orgânicas, o que não é observado nas medições executadas com a CLPG.

Outra aplicação das LPGs é na detecção de hidrocarbonetos em combustíveis (mistura de gasolina pura ou comercial e solvente) e em ambiente atmosférico (mistura de ar e gases hidrocarbonetos, propano e butano) (Kamikawachi, 2003; Falate *et al*, 2005). Verificou-se que solventes como a nafta e o álcool anidro deslocaram o pico de atenuação para maiores comprimentos de onda, enquanto o tiner e aguarrás deslocaram para maiores comprimentos de onda, mostrando que uma adequada mistura de solventes pode ter o índice de refração semelhante ao de uma mistura legalizada de gasolina. No entanto, a adição suplementar de álcool à amostra pode identificar uma possível não-conformidade (Falate *et al*, 2004). Para a mistura de gases, constatou-se um deslocamento no comprimento de onda da banda de atenuação quando a rede foi imersa em um fluido composto de 20% de propano e 80 % de butano (Kamikawachi, 2003; Falate *et al*, 2005). Seguindo a mesma linha, Klemba *et al* (2004) analisaram a presença de hidrocarbonetos em oleodutos.

Ainda na indústria de combustíveis, as LPG foram utilizadas para detectar a concentração de álcool etílico anidro em gasolina tipo A e demonstrar possíveis não-conformidades em amostras de gasolina comercial. As adições de etanol, tiner, aguarrás e querosene em gasolina do tipo C também foram analisadas (Falate *et al*, 2004; Falate *et al*,

2005; Falate, 2006; Possetti *et al*, 2007, Possetti, 2009a), assim como a proporção de etanol nas misturas de etanol e água (Possetti, 2009a).

Em 2010, Terada propôs uma rede de período longo encapsulada para análise de concentração de etanol em misturas de etanol e água. Ao submeter a rede à caracterização em relação ao índice de refração, observou-se que a encapsulação não alterou, significativamente, a sensibilidade, além de ter se mostrado eficiente no que diz respeito à melhoria da reprodutibilidade. Para as medidas de concentração de álcool, observou-se um comportamento não-linear, além de apresentar respostas ambíguas para determinadas concentrações, o que levou ao tratamento por meio de modelos matemáticos, baseados em redes neurais artificiais e sistemas fuzzy.

Ainda em 2010, Coradin *et al*. avaliaram o desempenho de redes de Bragg corroídas como sensores refratométricos para analisar a concentração de água em etanol na faixa de 0,0 a 100,0 % v/v. Para tal, utilizaram-se duas FBG operando em diferentes comprimentos de onda, obtendo sensibilidades de $(6,5 \pm 0,2)$ nm/UIR para a FBG operando a 1300 nm e $(2,9 \pm 0,2)$ nm/UIR para a FBG operando a 1500 nm, a $(25,0 \pm 0,5)$ °C. Para resolver o problema de ambigüidade do índice de refração, por volta do valor crítico de 80,0 % v/v de concentração de etanol, quatro configurações para o sensor refratométrico foram estudadas. Os melhores resultados mostraram que o sensor pode ser utilizado para medir a concentração de etanol em água com uma incerteza combinada de 2,8 % v/v para a faixa acima de 80,0 % v/v e 7,0 % v/v para a faixa abaixo de 80,0 % v/v de concentração de etanol para o modo de operação em um único comprimento de onda, a duas temperaturas diferentes.

1.2.3. Biodiesel

Em 1911, Rudolph Diesel apresentou um motor baseado em ignição por compressão, cuja alimentação, segundo ele, poderia ser feita por óleos vegetais. A primeira utilização do motor foi com óleo de amendoim (Sá Filho *et al*, 1979), porém, atualmente, emprega-se um óleo derivado do petróleo, o diesel. Com o intuito de diminuir as emissões prejudiciais ao meio ambiente, provenientes da queima do óleo diesel, ésteres de óleos vegetais são utilizados como combustíveis em motores desse tipo.

O biodiesel, derivado de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gordura animal, é o principal substituto para o diesel tradicional. Recentemente, tem sido bastante considerado por ser um combustível renovável, biodegradável e não-tóxico (Fukuda *et al*,

2001). Foi primeiramente obtido por meio da modificação das propriedades físico-químicas do óleo de amendoim, em 1949, por Feuge e Grose.

Na década de 80, publicações demonstraram a obtenção desse produto a partir de reações de transesterificação dos óleos vegetais (Bartholomew, 1981; Pryde, 1983, Freedman *et al*, 1984), dentre eles o óleo de soja (Adams *et al*, 1983), o óleo de canola (Strayer *et al*, 1983) e o óleo de girassol (Ziejewski e Kaufman, 1983). Óleos residuais de frituras também foram estudados (Nye *et al*, 1983).

Em 1999, Ma e Hanna utilizaram meio básicos, como o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH), a fim de acelerar a reação de obtenção do biodiesel, por meio de um processo catalítico. O uso de catalisadores ácidos foi feito por Zhang (2003).

O processo de obtenção do biodiesel foi otimizado com o controle da temperatura e umidade e as técnicas de purificação foram aprimoradas, com o intuito de se obter um produto de melhor qualidade (Antolin *et al*, 2002)

Visando-se testar a eficiência do biodiesel proveniente de óleos de fritura em motores diesel, Somavilla (1998) utilizou uma mistura de 20 % de biodiesel e 80 % de óleo diesel (mistura B20) em um ônibus de transporte coletivo. Verificou-se um consumo de 2,1 km/L do biocombustível, considerado normal para veículos desse porte, e redução média de 41,5 % na emissão de fumaça, além do não-comprometimento da ignição do combustível e partida do motor.

Tanto para o controle da qualidade do biodiesel puro, quanto para o da mistura com óleo diesel, faz-se uso de técnicas satisfatórias, todavia caras e complexas. O controle da qualidade do biodiesel, baseado na sensibilidade de uma LPG ao índice de refração do meio externo, foi relatado como técnica alternativa às análises corriqueiras, por Falate *et al*. (2007). A intensidade do espectro de transmissão da LPG apresenta uma função bem definida para o índice de refração das amostras e a resposta da LPG à concentração de óleo no biodiesel resultou em erros na determinação dessa concentração de 0,4% para o biodiesel e de 2,6% para o óleo. A validação do método foi feita por técnicas de glicerol total, viscosidade dinâmica, densidade e espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Em 2010, Cardoso utilizou uma rede de período longo em cascata (CLPG), sensível ao índice de refração do meio externo, para medir a proporção de misturas petrodiesel-biodiesel. Foram inseridas, nas amostras, a rede e a cavidade do dispositivo, assim como apenas a cavidade total e partes da cavidade. Os resultados mais promissores foram quando apenas parte da cavidade foi imersa nas amostras, obtendo-se $\pm 9\%$ de resolução para a faixa de concentração de biodiesel no óleo diesel entre 0 % e 60 %, e $\pm 1,3\%$ para a faixa de concentração entre 60 % e 100 %.

Ainda em 2010, Kawano propôs um método alternativo para se fazer a leitura do espectro do biodiesel e de seu óleo de origem, por meio de uma CLPG gravada em uma fibra ótica de sílica. Demonstrou-se que, ao elevar a temperatura das amostras, os índices de refração das mesmas diminuíram devido ao efeito termo ótico, deslocando-se abaixo do índice de refração da casca da fibra e dentro de uma faixa de maior sensibilidade do transdutor. A sensibilidade média obtida foi de 70 pm/% de concentração de biodiesel, e a resolução média foi de 0,14 %.

1.3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar a possibilidade da utilização de uma rede de período longo como técnica alternativa para avaliar o índice de refração da mistura de biodiesel com óleo diesel (mistura BX). Para tal, alguns objetivos específicos foram estabelecidos: identificar as substâncias com índices de refração menores do que o da casca da fibra ótica, sendo estas solúveis e não-reativas ao biodiesel e óleo diesel, para que essas possam ser misturadas ao biodiesel; verificar se a substância identificada é miscível ao biodiesel, óleo diesel e óleo de origem; medir, com um refratômetro de Abbe, o índice de refração das substâncias envolvidas; investigar a concentração adequada das substâncias binárias e ternárias; mensurar a resposta do transdutor, quando em contato com as substâncias puras e misturas; e, relacionar a resposta da LPG e a resposta do refratômetro.

1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em cinco capítulos e dois anexos. O primeiro capítulo se refere às considerações iniciais, ao estado da arte e aos objetivos. Apresenta-se a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas para a análise da qualidade do biodiesel, especificamente um método para possibilitar essa medição por meio de uma rede de período longo. Ainda neste capítulo, faz-se uma revisão bibliográfica sobre as aplicações das redes de período longo, principalmente como transdutor de índice de refração. No segundo capítulo, faz-se uma fundamentação teórica sobre as fibras óticas, princípios de funcionamento das redes de Bragg, das redes de período longo e ainda uma breve explicação sobre o que é o biodiesel e como este é obtido. O terceiro capítulo abrange a

metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho, na qual é descrito o método para a escolha da substância a ser misturada ao biodiesel, a forma de caracterização da rede de período longo utilizada e sua utilização como transdutor de índice de refração do biodiesel e misturas BX. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos para a escolha da substância e o comportamento da LPG quando em contato com essa, diluída com biodiesel e óleo diesel. No capítulo cinco são abordadas as considerações finais e propostas de trabalho futuros. E, por fim, no anexo A, mostra-se a possibilidade de fazer tais medidas por meio de uma LPG encapsulada e no Anexo B encontram-se as incertezas que formam as barras de erros, associadas ao dispositivo.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. FIBRAS ÓTICAS

As fibras óticas são capilares feitos de material dielétrico que, em sistemas de comunicações e sensores óticos, são utilizadas como guias de ondas de luz, da região do visível e do infravermelho. As mais utilizadas são compostas de sílica (SiO_2), tanto na sua forma pura quanto adicionada de dopantes. São dotadas de uma parte mais interna, cilíndrica, denominada núcleo, que possui índice de refração maior do que o da camada que a envolve, denominada casca. Por fim, ao redor da casca, há a capa, cujos objetivos são proteger e isolar o restante da fibra, agregando a esta vigor e flexibilidade.

No que diz respeito ao perfil de índice de refração, dois tipos são encontrados nas fibras óticas: o perfil de índice degrau (Figura 1), com índice de refração constante ao longo da seção reta do núcleo, e o perfil de índice gradual, no qual o índice diminui gradativamente, a partir do eixo central do núcleo até a interface núcleo-casca (Agrawal, 1997). O fato de o núcleo ter o índice de refração maior do que o da casca permite a reflexão interna total da luz guiada na fibra ótica, obedecendo à lei de Snell-Descartes, da Ótica Geométrica (Hetch, 1990). A luz que penetra a fibra é guiada através do núcleo e, devido a pequenas perdas de intensidade, pode percorrer grandes comprimentos ao longo do guia.

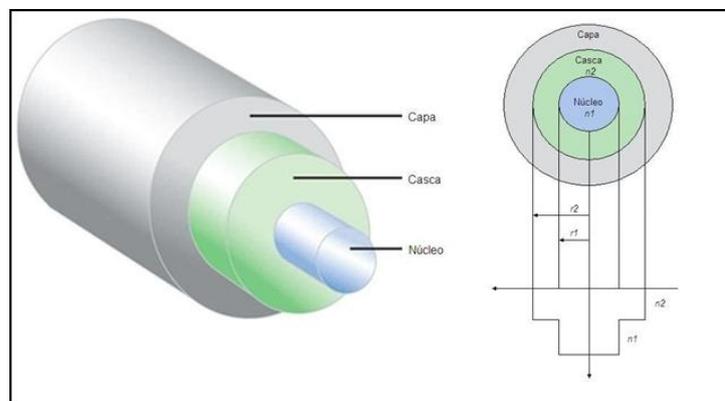


Figura 1 – Representação esquemática da seção transversal da fibra ótica com perfil de índice de refração degrau.

As fibras óticas também podem ser classificadas quanto aos modos propagantes através do núcleo, sendo monomodo, no qual apenas um modo é conduzido, e multimodo, no qual vários modos são conduzidos (Gowar, 1984; Agrawal, 1997).

As ondas eletromagnéticas que se propagam nas fibras óticas, assim como em quaisquer guias de onda, são descritas pelas equações de Maxwell,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (\text{Equação 3})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Equação 4})$$

nas quais \vec{E} é o vetor campo elétrico, \vec{H} é o vetor campo magnético, \vec{D} é o vetor densidade de fluxo elétrico, \vec{B} é o vetor densidade de fluxo magnético e c é a velocidade da luz no vácuo. \vec{D} e \vec{B} , nesse caso são dados por (Gowar, 1984; Hetch, 1990; Agrawal, 1997),

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{Equação 5})$$

$$\vec{B} = \vec{H} \mu_r \mu_0 \quad (\text{Equação 6})$$

nas quais ϵ_r é a permissividade elétrica relativa do material, ϵ_0 é a permissividade elétrica no espaço livre, μ_r é a permeabilidade magnética relativa e μ_0 é a permeabilidade do vácuo. Essas equações dão origem à equação de onda (Gowar, 1984; Hetch, 1990; Agrawal, 1997),

$$\vec{\nabla}^2 \Psi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{Equação 7})$$

na qual Ψ representa o vetor campo elétrico ou o vetor campo magnético, c é a velocidade da luz no vácuo e n é o índice de refração do material.

Ao modificar, periodicamente, o índice de refração do núcleo de uma fibra ótica, por meio de técnicas químicas, físicas, térmicas ou mecânicas, obtém-se dispositivos denominados de redes em fibras óticas (Hill *et al.*, 1978; Kashyap, 1999; Othonos, 1999).

2.2. REDES DE PERÍODO LONGO

As redes de período longo, ou redes de transmissão, pertencem a uma classe específica de redes em fibra, nas quais o acoplamento ocorre entre os modos propagantes, na mesma direção (Erdogan, 1997; Othonos e Kalli, 1999).

O modo propagante do núcleo se acopla com os modos copropagantes da casca devido à modulação do índice de refração do núcleo, a qual possui o período de centenas de micrometros. Parte da potência ótica, antes confinada no núcleo, é transferida para a casca, onde é espalhada na interface casca/meio externo, conforme a Figura 2 (Bathia e Vengsarkar, 1996; James e Tatam, 2003).

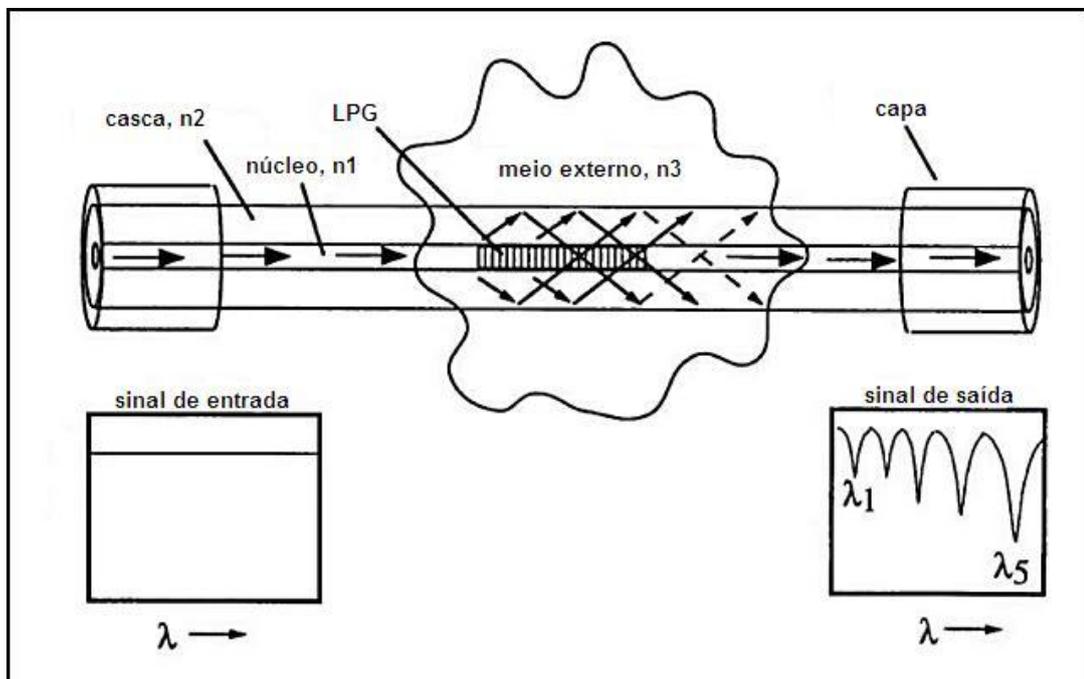


Figura 2 – Ilustração de uma LPG, o sinal de entrada e o sinal de saída (Patrick *et al.*, 1998).

Quando a luz é acoplada para os modos de casca, ocorre redução de potência ótica, produzindo bandas de atenuação no espectro de transmissão da fibra, centradas em comprimentos de onda discretos, conforme mostra a Figura 4 (James e Tatam, 2003).

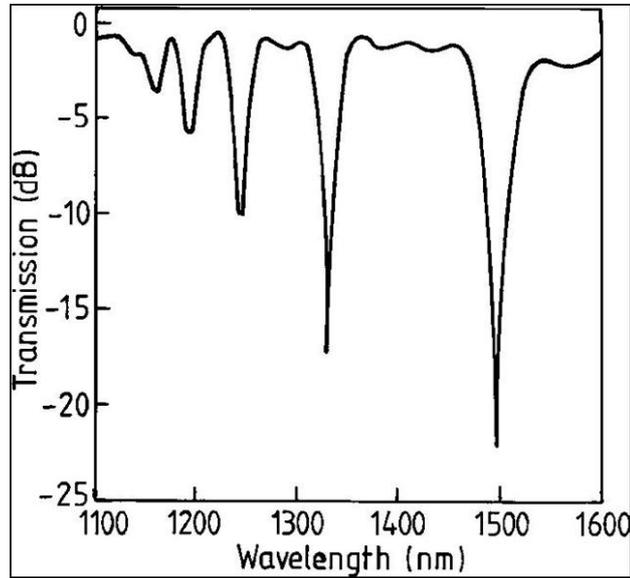


Figura 3 – Bandas de atenuação do espectro de uma LPG (James e Tatam, 2003).

Os modos envolvidos nas redes em fibra satisfazem uma condição de casamento de fase, dada por (Vengsarkar *et al*, 1996a; Othonos e Kalli, 1999):

$$\beta_{01} - \beta_n = \Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (\text{Equação 10})$$

na qual $\beta_{01} = 2\pi \frac{n_{eff}}{\lambda_m}$ e $\beta_n = 2\pi \frac{n_{ca}^m}{\lambda_m}$ são, respectivamente, as constantes de propagação do modo fundamental guiado e do m -ésimo modo com o qual o acoplamento ocorre, e Λ é o período da rede. A equação pode ser reescrita em função do comprimento de onda:

$$\lambda_m = [n_{eff} - n_{ca}^m] \Lambda \quad (\text{Equação 11})$$

na qual λ_m é o comprimento de onda central do m -ésimo modo de casca, n_{eff} é o índice de refração efetivo do modo de núcleo da fibra, n_{ca}^m é o índice de refração efetivo do m -ésimo modo de casca e Λ , o período da rede.

Além do período da rede, da ordem do modo de casca para a qual ocorre o acoplamento entre os modos e da composição da fibra, a sensibilidade da rede e, conseqüentemente, o comprimento de onda ressonante são afetados por variações de deformações mecânicas, de temperatura ou de mudanças no índice de refração do meio externo (Kersey *et al*, 1997; James e Tatam, 2003).

A sensibilidade à temperatura pode ser descrita pela diferenciação da equação (11) em relação à temperatura (Abramov *et al*, 1999):

$$\frac{d\lambda_m}{dT} = \Lambda \left[\frac{d(n_{eff} - n_{ca}^m)}{dT} \right] + (n_{eff} - n_{ca}^m) \left(\frac{d\Lambda}{dT} \right) \quad (\text{Equação 12})$$

na qual λ_m é o comprimento de onda central da banda de atenuação, T é a temperatura, n_{eff} é o índice de refração efetivo do modo do núcleo, n_{ca}^m é o índice de refração efetivo do m -ésimo modo de casca e Λ é o período da LPG. O primeiro termo do lado direito da equação (12) é relacionado à mudança na diferencial do índice de refração dos modos de núcleo e de casca, que surgem do efeito termo-ótico (James e Tatam, 2003). O coeficiente termo-ótico, normalmente da ordem de $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para fibras óticas feitas de sílica, é dado por (Qin *et al*, 2000)

$$\xi = \frac{1}{n_{eff} - n_{ca}^m} \cdot \frac{d(n_{eff} - n_{ca}^m)}{dT} \quad (\text{Equação 13})$$

O segundo termo da equação (12) é relacionado ao efeito da alteração do período da rede, devido ao coeficiente de expansão térmica da fibra, da ordem de $10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, dado por (Qin *et al*, 2000)

$$\alpha = \frac{1}{\Lambda} \cdot \frac{d\Lambda}{dT} \quad (\text{Equação 14})$$

Redes de período longo fabricadas em fibras óticas padrões de telecomunicações possuem sensibilidades à temperatura na faixa de 3 nm/100 °C a 10 nm/100 °C (Bathia, 1999; James e Tatam, 2003). Em uma LPG de período de 40 μm, a sensibilidade à temperatura medida foi de 1,8 pm/°C (Bathia *et al*, 1997; James e Tatam, 2003).

Da mesma forma, a sensibilidade à deformação mecânica é dada pela diferenciação da equação (11) em relação à deformação (Abramov *et al*, 1999):

$$\frac{d\lambda_m}{dl} = \Lambda \left[\frac{d(n_{eff} - n_{ca}^m)}{dl} \right] + (n_{eff} - n_{ca}^m) \left(\frac{d\Lambda}{dl} \right) \quad (\text{Equação 15})$$

na qual l é o comprimento da fibra. Dessa vez, o primeiro termo da equação (15) está relacionado à variação no índice de refração devido a deformações da fibra e é relativo ao efeito fotoelástico, enquanto o segundo termo é relacionado ao efeito da alteração do período da rede devido à deformação elástica da fibra que contém a rede (Qin *et al.*, 2006). Uma LPG de 340 μm, escrita em fibra *Corning Flexcore*, tem sensibilidade à deformação mecânica de 0,04 pm/με. Já em uma LPG com período de 40 μm, a sensibilidade à deformação mecânica é de -2,2 pm/με (Bathia *et al*, 1997; James e Tatam, 2003).

A dependência com o índice de refração dos modos de casca que satisfazem a condição de casamento de fase faz com que as LPGs sejam sensíveis à variação do índice do meio externo, ocorrendo um deslocamento no comprimento de onda de ressonância (James e Tatam, 2003).

Quando o índice de refração do meio externo é maior do que o da casca da fibra que contém a rede, a sensibilidade desta diminui abruptamente. Por outro lado, quando o índice do meio é igual ao índice da casca, esta parece ser estendida infinitamente, e os modos não são sustentados (Patrick *et al*, 1998).

A sensibilidade das redes aos parâmetros citados torna possível a utilização dessas como sensores, entretanto, quando o objetivo de se aplicar a LPG como transdutor é medir apenas um desses parâmetros, deve-se controlar a sensibilidade do dispositivo em decorrência da sensibilidade cruzada (Bathia, 1996).

Em resposta à mudança do índice de refração externo, o deslocamento do comprimento de onda de ressonância é dado pela expressão analítica (Chiang *et al*, 2000):

$$\delta\lambda_0 = \frac{u_\infty^2 \lambda_0^3 \Lambda}{8\pi^3 n_{ca} \rho^3} \left[\frac{1}{(n_{ca}^2 - n_{ex0}^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(n_{ca}^2 - n_{ex}^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (\text{Equação 16})$$

na qual $\delta\lambda_0$ é a variação do comprimento de onda da LPG, conforme a variação do índice de refração externo, de n_{ex0} a n_{ex} , u_∞ é a n -ésima raiz da equação Bessel de ordem zero (J_0^n), λ_0 é o comprimento de onda ressonante, Λ é o período da rede, n_{ca} é o índice de refração da casca, ρ é o raio da casca e n_{ex} é o índice de refração externo. A equação (16) mostra que a sensibilidade da rede é dependente dos modos de casca, aumentando conforme u_∞ aumenta e é dependente do raio da casca, aumentando conforme ρ diminui.

A sensibilidade da LPG ao índice de refração externo, S^n , pode ser obtida derivando a equação (16) (Kamikawachi, 2007a; Kamikawachi, 2007b),

$$S^n = \frac{d\lambda_0^n}{dn_{ext}} = - \frac{u_\infty^2 \lambda_0^3 \Lambda}{8\pi^3 n_{ca} \rho^3} \left[\frac{n_{ex}}{(n_{ca}^2 - n_{ex}^2)^{\frac{3}{2}}} \right] \quad (\text{Equação 17})$$

A sensibilidade permite a medição da concentração e a identificação de substâncias em misturas (Possetti, 2009). Na Equação 17, u_∞ é a n -ésima raiz da equação Bessel de ordem zero (J_0^n), λ_0 é o comprimento de onda ressonante, Λ é o período da rede, n_{ca} é o índice de refração da casca, ρ é o raio da casca e n_{ex} é o índice de refração externo.

A amplitude das bandas de atenuação, T_n , através do núcleo, é dada por um perfil de modulação senoidal (Starodubov *et al*, 1998; James e Tatam, 2003; Possetti *et al.*, 2009c),

$$T_n = 1 - \text{sen}^2(\kappa_m L) \quad (\text{Equação 18})$$

na qual L é o comprimento da LPG e κ_m é o coeficiente de acoplamento para o m -ésimo modo de casca.

2.3. BIODIESEL

O biodiesel é um mono alquil éster de ácidos graxos, derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais, gordura animal e/ou óleos de fritura, obtido, tipicamente, por meio de uma reação de transesterificação (Costa Neto *et al*, 2000, Pinto *et al*, 2005). Esse processo, realizado em meio catalítico básico, ácido ou enzimático, transforma os triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos ao reagir com um álcool, normalmente o metanol, gerando, como subproduto, o glicerol (Fukuda *et al*, 2001), conforme mostra a Figura 4. Todo o processo é uma sequência de reações, reversíveis, no qual o diglicerídeo e o monoglicerídeo são produtos intermediários (Pinto *et al*, 2005).

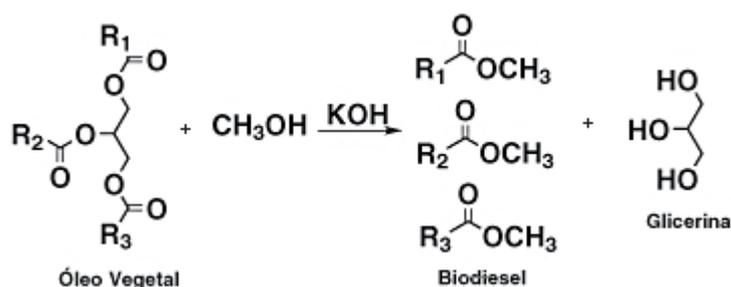


Figura 4 – Reação de transesterificação para a produção do biodiesel (Mota *et al*, 2009)

O processo de transesterificação é utilizado, principalmente, para diminuir a alta viscosidade dos óleos e gorduras, a qual provoca depósito de carbono em motores, devido à combustão incompleta (Meher *et al*, 2006).

Além da etapa de transesterificação, o processo de produção de biodiesel inclui o refino do material cru, a separação e a purificação do produto (Zhang *et al*, 2003).

Dentre as fontes originárias dos óleos vegetais, as principais delas são: soja, girassol, canola, algodão, milho, entre outras. Conforme a espécie, são encontradas variações na composição química, comprimento da cadeia e grau de insaturação (Costa Neto *et al*, 2000). Ácidos graxos saturados ou de cadeias longas dão origem a ésteres com número de cetona maior, ponto de névoa maior e causam entupimento nos motores. Por outro lado, ésteres que contêm muitos ácidos graxos insaturados apresentam número de cetona baixo e sofrem oxidação rapidamente (Pinto *et al*, 2005).

Da perspectiva de qualidade do ar, estudos apontam que a queima do biodiesel, seja ele puro ou na forma de mistura BX, pode reduzir a emissão de monóxido de carbono (CO), material particulado (MP), hidrocarbonetos totais e compostos de enxofre. Não obstante, a

queima do biodiesel produz um aumento na emissão de compostos nitrogenados (NO_x) e frações orgânicas solúveis (Bagley *et al*, 1998; Durbin *et al*, 2002; Kalam e Masjuki, 2002).

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1. ESTUDO DAS SUBSTÂNCIAS SOLÚVEIS AO BIODIESEL E AO ÓLEO DIESEL

Com o intuito de diminuir o índice de refração do biodiesel e do diesel, para que estes se tornem menores que o índice de refração da casca da fibra ótica ($\approx 1,458$, Possetti, 2009) onde a LPG foi produzida, foram analisadas, à temperatura ambiente, com o refratômetro Abbe (*Atago DR-A1*, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,00005$), as substâncias: hexano, ciclohexano, acetato de etila, metil etil cetona e ácido acético. Essas substâncias foram selecionadas por serem solventes conhecidos.

Após a medição do índice de refração, 10 mL de cada substância foram adicionados a 10 mL de biodiesel, em cinco tubos de ensaio com tampa (um tubo de ensaio para cada substância), a fim de se observar a miscibilidade de cada solvente com o biodiesel. Os tubos de ensaio contendo a amostra foram agitados, manualmente, e a verificação da solubilidade foi feita visualmente. Repetiu-se o mesmo procedimento para o diesel e o óleo de origem (óleo de canola). O índice de refração das substâncias foi medido três vezes.

O biodiesel utilizado no processo de amostragem foi obtido por meio do processo de transesterificação do óleo de soja comercial e disponibilizado, assim como o ciclohexano, pelo laboratório LACAUT, Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos, localizado na Universidade Federal do Paraná. O diesel utilizado é um diesel do tipo metropolitano, disponibilizado pela REPAR, Refinaria Presidente Getúlio Vargas.

3.2. PROCEDIMENTO DE LEITURA E AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DAS REDES DE PERÍODO LONGO

Com o intuito de se obter o espectro do LED (Diodo Emissor de Luz - *Superlum, Pilot-2*) conectou-se este, por meio de cabos, a um Analisador de Espectros Óticos (*OSA – Optical Spectrum Analyser, Anritsu, MS9710B*), este operando com uma resolução de 0,2 nm e abrangendo uma faixa de comprimento de onda entre 1470 nm e 1540 nm. Para se obter o espectro de transmissão da LPG, uma das extremidades da fibra ótica que contém a

rede foi conectada ao LED e a outra foi conectada ao OSA, operando na mesma resolução e na mesma faixa de comprimento de onda.

Os dados obtidos pelo espectro de transmissão da LPG foram representados, graficamente, no programa *Origin*[®] (versão 6.1). O OSA fornece o gráfico em termos de potência, em watts (W), em escala linear, conforme Figura 5.

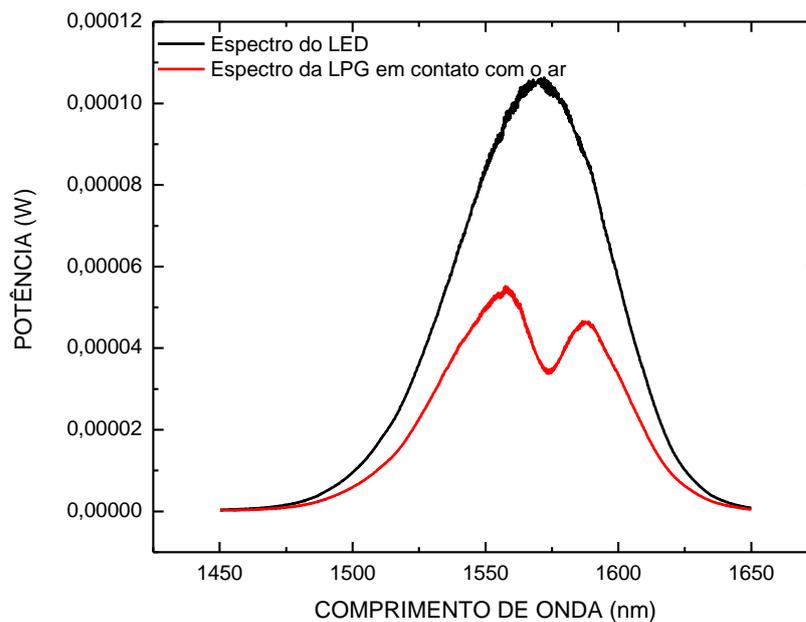


Figura 5 – Espectro do LED e da LPG, em contato com o ar, disponibilizados pelo OSA.

A fim de obter o valor da perda (em dB) no sinal da transmissão da rede em relação ao sinal de entrada (sinal da fonte de luz, o LED), divide-se o espectro da rede por esse sinal de entrada.

Para o gráfico em escala logarítmica, divide-se o logaritmo da potência do sinal da rede pelo logaritmo da potência do sinal do LED, conforme a equação abaixo:

$$y(dB) = 10 \log \left(\frac{y}{led} \right) \quad (\text{Equação 19})$$

onde $y(dB)$ é o eixo y em escala dB, y é o eixo y do espectro de transmissão, em Watts, e led é o eixo y do espectro de transmissão do LED, em watts. Este gráfico pode ser

observado na Figura 6. Nota-se, pela figura 5 e 6, que o sinal ótico sofre uma redução, em amplitude, de aproximadamente 3dB, que se deve a perdas em emendas e conexões, independente de comprimento de onda (Possetti, 2009).

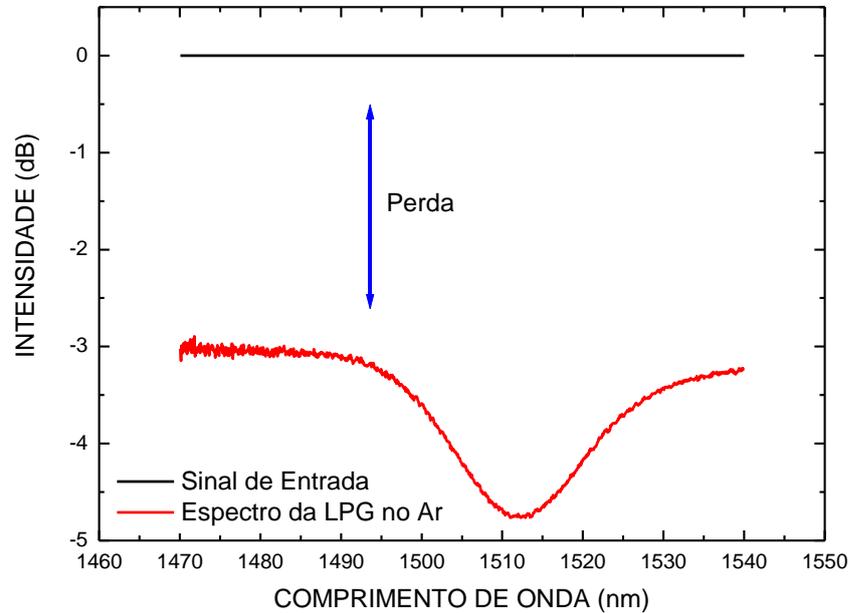


Figura 6 – Espectro típico de transmissão da LPG em contato com o ar, em escala logarítmica.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DA REDE DE PERÍODO LONGO QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A rede de período longo utilizada foi gravada por emissão de radiação UV emitida por um laser Excímero (*Coherent – Xantos XS, KrF248*), operando em 248 nm. O método de gravação utilizado foi o ponto a ponto, com um período de 400 μm , totalizando 60 pontos. Utilizou-se uma fibra ótica fotossensível hidrogenada (*Nuffern[®]*) (Kawano, 2010).

A fim de se avaliar as substâncias, a rede foi inserida em um recipiente de vidro com capacidade volumétrica de, aproximadamente, 10 cm^3 , com uma das extremidades da fibra ótica que contém a LPG fixada sobre um suporte, e a outra extremidade apoiada em uma roldana, conforme a Figura 7. Para evitar a sensibilidade cruzada, manteve-se a tensão longitudinal constante, por meio de uma massa de 10 g, presa à fibra e suspensa ao ar. A temperatura ambiente foi mantida a $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ e em equilíbrio térmico com o sistema de

medição, por meio de um climatizador de ambientes e foi monitorada por meio de um termopar (*Minipa – tipo K*).

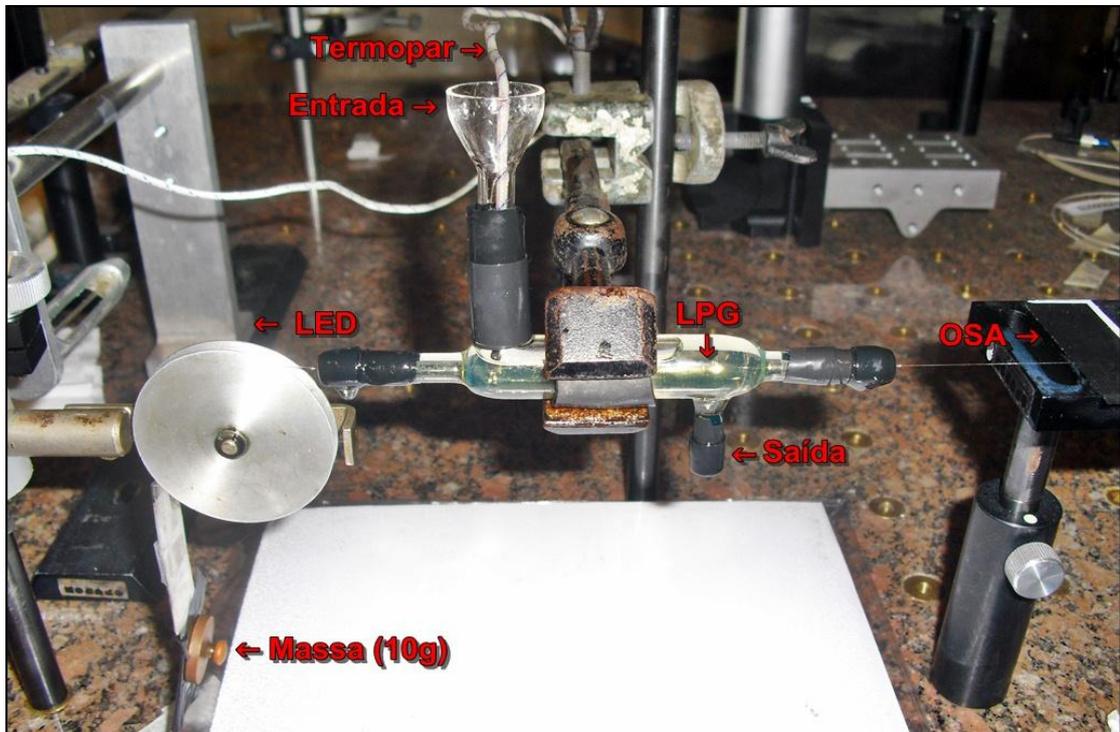


Figura 7 – Foto do sistema, na qual se mostra a massa utilizada para manter a fibra sob tensão longitudinal constante e o termopar, para monitorar a temperatura da amostra.

Para a aquisição dos espectros, foram utilizados um LED e um OSA, operando com resolução de 0,1 nm, abrangendo uma faixa de comprimento de onda entre 1450 nm e 1650 nm e com estabilidade em comprimento de onda de $\pm 5\text{pm}$. A leitura do espectro de transmissão foi feita por meio de um programa desenvolvido no *LabView*[®], em um computador conectado ao OSA, e registrada em uma pasta nesse mesmo computador.

Primeiramente, foi feita a aquisição do espectro do LED, utilizando esse como sinal de referência (sinal de entrada). Em seguida, o LED foi conectado a uma das extremidades da fibra óptica que contém a rede e o OSA foi conectado à outra extremidade. Depois de certificada a estabilidade do sistema, submeteu-se a rede a diferentes amostras, com o intuito de verificar o comportamento do espectro desta, quando em contato com diferentes índices de refração externos.

Ainda utilizando o programa desenvolvido no *LabView*[®], coloca-se o sinal do LED adquirido como sinal de entrada e, com a LPG em contato com o (a) ar, adquire-se o espectro, que é fornecido como a razão entre o espectro da rede e o espectro do LED. Em seguida, separa-se, por meio de pipetas graduadas de 5 mL, 10 mL de cada substância,

acondicionando-as em béqueres de 50mL (foi utilizada uma pipeta e um béquer para cada substância). O conteúdo de cada béquer é, então, vertido no recipiente de vidro no qual se encontra a rede. As substâncias utilizadas foram: (b) água, (c) etanol, (d) ciclohexano, (e) solvente aguarrás (hidrocarbonetos C8 a C16) e (f) querosene. Para cada amostra foram realizadas 15 medições, encontrando-se 15 valores de comprimentos de onda, inclusive para o ar. A temperatura, durante o experimento, foi monitorada por meio de um termopar, cuidadosamente inserido no mesmo recipiente de vidro no qual foram inseridas as amostras, e que contém a LPG. Após a retirada de cada substância, preencheu-se esse recipiente com ciclohexano, a fim de se realizar a limpeza do sistema. O ciclohexano utilizado para a limpeza foi deixado por tempo suficiente, até que se estabilizasse o espectro da LPG, utilizando como referência o espectro do ciclohexano obtido anteriormente, nesse mesmo ciclo de medidas.

Com uma dessas medidas adquiridas, um gráfico (Figura 9) da transmitância, em “y”, dada em dB, pelo comprimento de onda, em “x”, dado em (nm), foi obtido pelo programa *Origin*[®] (versão 6.1).

Os índices de refração das diferentes substâncias foram mensurados em um refratômetro de Abbe (*Atago DR-A1*, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,0001$), imediatamente após estas serem retiradas do sistema de aquisição dos espectros. Para a transferência das amostras, do béquer que as contém ao refratômetro, foram utilizados conta-gotas. Esse processo foi repetido 3 vezes para cada substância. Adotou-se o valor de índice de refração para o ar de 1,0000.

Das quinze medidas de comprimento de onda, do espectro de cada substância, assim como das três medidas de índice de refração, calcularam-se as médias e os desvios padrões. Para a barra de erros em “y” (comprimento de onda), utilizou-se o valor dos desvios padrões para cada substância e o erro do OSA, conforme a equação,

$$\sigma^2 = \left(\frac{\sigma_m}{\sqrt{N}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{eq}}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (\text{Equação 20})$$

na qual σ é a incerteza combinada, σ_m é o desvio padrão amostral, N é a quantidade de medidas realizadas (quinze) e σ_{eq} é a incerteza associada à resolução do equipamento, no caso o OSA, com uma distribuição retangular de probabilidades entre -5 pm e +5 pm.

Em seguida, montou-se uma tabela, ainda no programa *Origin*, na qual se encontram os valores de índice de refração, como “x”, os valores de comprimento de onda, como “y”,

em nm, e os valores da incerteza combinada obtida, como “erro em y”, que é a barra de erros dos valores em “y”. Com estes valores representados em um gráfico (Figura 10), pode-se ajustar uma curva de calibração, e, a partir desta, obter uma curva de sensibilidade, utilizando a Equação 17, derivada do ajuste em relação ao índice de refração, anteriormente apresentada.

3.4. LPG COMO TRANSDUTOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS MISTURAS BX

Primeiramente, utilizando-se o biodiesel, obtido por meio de uma reação de transesterificação do óleo de canola e disponibilizado pelo LACAUT, e o diesel metropolitano, disponibilizado pela REPAR, obtiveram-se as amostras de misturas BX. Utilizando-se duas buretas de 100 mL, uma contendo o biodiesel e a outra contendo o diesel, preencheram-se vidros âmbar, de capacidade de 100 mL, na proporção indicada pela Tabela 1:

Tabela 1 – Misturas BX e quantidades utilizadas

Amostras	Quantidade (mL)
B100 (biodiesel puro)	100 mL de biodiesel
B80	80 mL biodiesel + 20 mL diesel
B60	60 mL biodiesel + 40 mL diesel
B40	40 mL biodiesel + 60 mL diesel
B20	20 mL biodiesel + 80 mL diesel
B0 (diesel puro)	100 mL de diesel

Depois de concluída a obtenção das misturas BX, transferiu-se uma alíquota de, aproximadamente, 10 mL de cada amostra para um béquer de 50 mL, assim como 10 mL de ciclohexano (um béquer para cada amostra). Conectou-se uma extremidade da fibra ótica que contém a LPG no LED e a outra no OSA e obteve-se o espectro da LPG em contato com o ar. Em seguida, transferiu-se, primeiramente, o ciclohexano para o recipiente de vidro que contém a LPG, obtendo-se 15 vezes o seu espectro, a fim de se analisar a repetitividade do sistema. O mesmo foi feito para cada amostra de mistura BX (B100, B80, B60, B40, B20, B0). No intervalo das medidas de cada amostra, utilizou-se o ciclohexano como substância de limpeza, comparando o espectro da LPG em contato com este, com o espectro da LPG em contato com o ciclohexano obtido inicialmente, até que seus valores estivessem próximos, comprovando a limpeza da rede e do recipiente de vidro. Enquanto a rede esteve em contato com o ciclohexano da limpeza, mediu-se o índice de refração de

cada amostra que saiu do recipiente de vidro que contém a LPG, inclusive o índice de refração do ciclohexano, por meio de um refratômetro de Abbe. Repetiu-se esse procedimento 5 vezes.

Após essa etapa, exportou-se um dos conjuntos de valores do sinal da rede, escolhido aleatoriamente, para uma tabela do programa de computador *Origin*[®] (versão 6.1). O intuito de se exportar apenas um dos conjuntos de valores é somente ilustrar o deslocamento das bandas de atenuação para menores comprimentos de onda, conforme o índice de refração aumenta. No programa utilizado, LaserLab, feito pelo *LabView*[®] o sinal da rede já está dividido pelo sinal do LED. Em seguida, utilizando esses valores, um gráfico da transmitância, em “y”, dada em dB, pelo comprimento de onda, em “x”, dado em (nm), foi obtido (Figura 11). O valor de comprimento de onda e de índice de refração de cada amostra foi obtido calculando-se as médias e desvios padrões do conjunto de quinze medidas e cinco medidas, respectivamente, para cada amostra. As incertezas obtidas foram calculadas por meio da Equação 20, na qual se utiliza o desvio padrão amostral e a incerteza associada à resolução do equipamento. No caso da incerteza associada ao comprimento de onda, o equipamento utilizado foi o OSA, e a sua resolução é de ± 5 pm. No caso do índice de refração, o equipamento utilizado foi o refratômetro de Abbe, e a sua resolução é de 0,0001.

3.5. BODIESEL E ÓLEO DIESEL DILUÍDOS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE CICLOHEXANO

Uma vez demonstrado que o método de diluição do biodiesel e do diesel com o ciclohexano torna o valor do índice de refração dessas misturas abaixo do valor do índice de refração da casca da fibra ótica que contém a LPG ($n \approx 1,458$, Possetti, 2009), diluiu-se tanto o biodiesel quanto o óleo diesel em diferentes proporções de ciclohexano, conforme as Tabelas 2 e 3, a fim de encontrar a proporção mais adequada para se submeter à análise por meio da LPG.

Tabela 2 – Biodiesel em diferentes proporções de ciclohexano

Amostras	Quantidade (mL)
Biodiesel e Ciclohexano (1:0,5)	2 mL biodiesel + 1 mL ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:1)	1 mL biodiesel + 1 mL ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:2)	1 mL biodiesel + 2 mL ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:3)	0.5 mL biodiesel + 1.5 mL ciclohexano

Biodiesel e Ciclohexano (1:4)	0.5 mL biodiesel + 2 mL ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:5)	0.5 mL biodiesel + 2.5 mL ciclohexano
Amostras	Quantidade (mL)
Biodiesel e Ciclohexano (1:6)	0.5 mL biodiesel + 3 mL ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:7)	0.5 mL biodiesel + 3.5 mL ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:8)	0.5 mL biodiesel + 4 mL ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:9)	0.5 mL biodiesel + 4.5 mL ciclohexano

Tabela 3 – Diesel em diferentes proporções de ciclohexano

Amostras	Quantidade (mL)
Diesel e Ciclohexano (1:0,5)	2 mL diesel + 1 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:1)	1 mL diesel + 1 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:2)	1 mL diesel + 2 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:3)	0.5 mL diesel + 1.5 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:4)	0.5 mL diesel + 2 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:5)	0.5 mL diesel + 2.5 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:6)	0.5 mL diesel + 3 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:7)	0.5 mL diesel + 3.5 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:8)	0.5 mL diesel + 4 mL ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:9)	0.5 mL diesel + 4.5 mL ciclohexano

Utilizaram-se pipetas graduadas de 5 mL, transferindo cada amostra de biodiesel, diesel e ciclohexano para tubos de ensaio com tampa, um tubo para cada diluição. Agitou-se cada tubo até que as misturas se tornassem homogêneas.

Em seguida, com o auxílio de um conta-gotas (um para cada diluição), mediu-se o índice de refração de cada diluição, por meio do refratômetro de Abbe. O procedimento foi repetido três vezes, exceto para as diluições 1:1 e 1:2, que foram repetidas cinco vezes.

3.6. APLICAÇÃO DA LPG PARA A ANÁLISE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS MISTURAS BX DILUÍDAS EM CICLOHEXANO

Depois de feitas as medições dos índices de refração das diluições de biodiesel/diesel em diferentes proporções de ciclohexano, para a análise por meio de uma LPG foram escolhidas as diluições biodiesel e ciclohexano (1:1), biodiesel e ciclohexano (1:2), diesel e ciclohexano (1:1) e diesel e ciclohexano (1:2). Foram feitas, também, as análises para as misturas BX (B20, B40, B60 e B80), diluídas em ciclohexano, nas mesmas proporções (1:1 e 1:2). Essas proporções foram escolhidas pois os índices de refração das amostras na diluição 1:1 e 1:2 são os mais próximos, porém abaixo, do índice da casca da fibra ótica que contém a rede.

As amostras das misturas BX e ciclohexano foram obtidas em quantidades expressas na Tabela 4, para a diluição 1:1, e na Tabela 5, para a diluição 1:2. Para tal, utilizaram-se pipetas graduadas de 5 mL, uma para cada amostra de mistura BX e ciclohexano. As amostras foram transferidas para tubos de ensaio, com tampa, e agitadas, até que se obtivessem misturas homogêneas.

Tabela 4 – Amostras de misturas BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1

Amostras	Quantidade (mL)
B100 + ciclohexano	5 mL B100 + 5 mL ciclohexano
B80 + ciclohexano	5 mL B80 + 5 mL ciclohexano
B60 + ciclohexano	5 mL B60 + 5 mL ciclohexano
B40 + ciclohexano	5 mL B40 + 5 mL ciclohexano
B20 + ciclohexano	5 mL B20 + 5 mL ciclohexano
B0 + ciclohexano	5 mL B0 + 5 mL ciclohexano

Tabela 5 – Amostras de misturas BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2

Amostras	Quantidade (mL)
B100 + ciclohexano	4 mL B100 + 8 mL ciclohexano
B80 + ciclohexano	4 mL B80 + 8 mL ciclohexano
B60 + ciclohexano	4 mL B60 + 8 mL ciclohexano
B40 + ciclohexano	4 mL B40 + 8 mL ciclohexano
B20 + ciclohexano	4 mL B20 + 8 mL ciclohexano
B0 + ciclohexano	4 mL B0 + 8 mL ciclohexano

Em seguida, conectou-se uma das extremidades da fibra ótica que contém a rede no LED, enquanto a outra extremidade foi conectada ao OSA. Após obter o espectro da LPG em contato com o ar, uma alíquota de 10 mL de ciclohexano foi colocada no suporte de vidro que contém a LPG, obtendo-se assim o espectro desta em contato com o solvente. Repetiu-se esse procedimento para cada uma das amostras apresentadas na Tabela 4. Os espectros de cada uma delas, inclusive do ciclohexano, foram obtidos quinze vezes, a fim de se analisar a repetitividade do sistema que, posteriormente, faria parte do cálculo das incertezas do transdutor. A cada intervalo, entre as amostras, utilizou-se o ciclohexano como substância de limpeza, deixando-o em contato com a LPG o tempo necessário para que os valores de comprimento de onda e amplitude obtidos estivessem próximos ao valor encontrado na primeira medida do espectro da LPG em contato com o ciclohexano. Enquanto ocorreu a limpeza, uma parte da amostra, retirada do suporte de vidro e colocada

em um béquer, foi transportada para o refratômetro de Abbe, por meio de um conta-gotas (um para cada amostra), para que fosse medido, cinco vezes, o seu índice de refração.

3.7. OBTENÇÃO DAS INCERTEZAS E CARACTERÍSTICAS METROLÓGICAS DO DISPOSITIVO

Após o término da aplicação da LPG para a análise do índice de refração das amostras diluídas em ciclohexano, um dos quinze conjuntos de valores obtidos pelo sinal da rede foi exportado para o programa *Origin*[®] a fim de ilustrar um gráfico da transmitância, em “y”, dada em dB, pelo comprimento de onda, em “x”, dado em (nm). Os valores de comprimento de onda das quinze medições, para cada amostra, também foram exportados para o *Origin*[®], dos quais se obtiveram as médias e os desvios padrões. Todo esse procedimento foi repetido cinco vezes, em cinco dias diferentes, a fim de se obter reprodutibilidade do sistema, que também faria parte das incertezas do transdutor.

Essas incertezas associadas ao uso da LPG como transdutor de índice de refração são atribuídas a erros aleatórios e sistemáticos (Possetti, 2009). Para minimizar tais erros, a resposta da LPG é avaliada em relação à resposta obtida em uma substância de referência, e será denominada resposta relativa da LPG. Segundo Possetti, essa substância de referência deve seguir algumas características: resposta repetível ao entrar em contato com a LPG, índice de refração próximo ao índice das substâncias que serão analisadas, promover a limpeza da rede e possuir eficiência comprovada experimentalmente.

Depois de definida a substância de referência, o ciclohexano, o valor do comprimento de onda de cada amostra (B100, B80, B60, B40, B20, B0) foi subtraído do valor do comprimento de onda do ciclohexano. Entende-se por valor de comprimento de onda como a média de um conjunto de medidas (quinze) feitas em um dia, para cada amostra. Esse procedimento foi repetido para os demais quatro conjuntos de medidas, para as amostras BX diluídas em ciclohexano na proporção 1:1 e na proporção 1:2.

Em seguida, montou-se uma tabela com seis colunas, sendo a primeira definida como “porcentagem de biodiesel”, ou simplesmente “BX”, e as outras cinco com as respostas relativas da LPG, conforme os cinco conjuntos de medidas realizados. Desses valores obtiveram-se as médias, os desvios padrões e os desvios padrões médios de cada amostra de “BX”.

Para calcular a incerteza combinada que seria utilizada como barra de erros de cada ponto experimental, fez-se necessário calcular um conjunto de incertezas, do tipo A e do tipo B, que são levadas em consideração, no desenvolver de todas as medidas (Vuolo, 1996; JCGM/WG1, 2008). A primeira é a incerteza associada à bureta utilizada para se obter as amostras BX e a segunda é associada à resolução do OSA, e são incertezas do tipo B, ou seja, são incertezas correspondentes aos erros sistemáticos residuais. A terceira é a incerteza associada à repetitividade do sistema e a quarta é o desvio padrão médio, e são incertezas do tipo A, correspondentes aos erros estatísticos (Vuolo, 1996). Como a primeira incerteza é em relação ao eixo “x”, ou seja, em relação à porcentagem de biodiesel, deve-se transformá-la em uma incerteza relacionada a “y”. Para tal, multiplicam-se os valores encontrados para essa incerteza pelos valores da sensibilidade inicial, obtidos a partir da equação da derivada do polinômio formado a partir dos pontos experimentais (se os pontos experimentais formam uma reta, o valor da sensibilidade inicial é a derivada dessa reta, ou seja, um valor constante) sem a barra de erros (Os valores dessas incertezas para as diluições 1:1 e 1:2 se encontram nas Tabelas 27 e 28, no Anexo B). A incerteza combinada que forma a barra de erros é dada pela Equação 21:

$$u_c^2 = \left(\frac{\sigma_x}{\sqrt{3}} \times S_0 \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{OSA}}{2\sqrt{3}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_M}{\sqrt{N_1}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_m}{\sqrt{N_2}} \right)^2 \quad (\text{Equação 21})$$

na qual u_c (nm) é a incerteza combinada, σ_x (%) é a incerteza inicial relacionada à concentração de biodiesel em diesel, com uma distribuição retangular de probabilidades, S_0 (nm/%) é a sensibilidade inicial, σ_{OSA} (nm) é a incerteza associada à resolução do OSA (10pm), com uma distribuição retangular de probabilidades entre -5 pm e +5 pm, σ_M (nm) é o maior desvio padrão para cada amostra BX dentre as cinco medidas, cujo valor veio da média das quinze medições feitas para cada amostra BX e N_1 é a quantidade de medidas realizadas em um conjunto de medições (15) e estão associadas à repetitividade do sistema; σ_m (nm) é o desvio padrão amostral, N_2 é a quantidade total do conjunto de medidas realizadas (5). Esses dois últimos formam o desvio padrão médio e estão associados à reprodutibilidade do sistema.

Traça-se, novamente, um gráfico de BX, dado em porcentagem de biodiesel, no eixo “x” e da resposta relativa da LPG, em “y”, dado em nm, agora com a incerteza combinada como o erro em “y”, para cada ponto experimental. Ajusta-se um polinômio e, junto com este, os valores residuais para cada ponto experimental, em relação ao polinômio ajustado.

O ajuste do polinômio deve levar em conta as barras de erro. Calcula-se a sensibilidade final, por meio da derivada do polinômio, em relação à porcentagem de biodiesel.

Depois de calculada a sensibilidade final, o próximo passo é calcular as características metrológicas do sensor, expressas em termos do percentual volumétrico de biodiesel (% v/v). Dentre essas características estão a reprodutibilidade, a repetitividade, a resolução, a conformidade (ou resíduo) e a incerteza relacionada à concentração de biodiesel no óleo diesel, as quais são calculadas por meio das seguintes equações:

$$u_{repro} = \frac{\sigma_m}{\sqrt{N_2}} \times \frac{1}{S_f} \quad (\text{Equação 22})$$

$$u_{repet} = \frac{\sigma_M}{\sqrt{N_1}} \times \frac{1}{S_f} \quad (\text{Equação 23})$$

$$u_{resol} = \frac{\sigma_{OSA}}{2\sqrt{3}} \times \frac{1}{S_f} \quad (\text{Equação 24})$$

$$u_x = \frac{\sigma_x}{\sqrt{3}} \times S_f \quad (\text{Equação 25})$$

$$u_{conf} = \text{Residual} \times \frac{1}{S_f} \quad (\text{Equação 26})$$

nas quais u_{repro} (%) é a reprodutibilidade, u_{repet} (%) é a repetitividade, u_{resol} (%) é a resolução, u_x (%) é a incerteza final relacionada à concentração de biodiesel em óleo diesel, oriunda do preparo das amostras padrão, u_{conf} (%) é a conformidade ou resíduo, σ_m (nm) é o desvio padrão amostral, N_2 é a quantidade total do conjunto de medidas realizadas (5), σ_M (nm) é o valor do maior desvio padrão para cada amostra, dentre as cinco medidas, N_1 é a quantidade de medidas realizadas em um conjunto de medições (15), σ_{OSA} (nm) é a incerteza associada à resolução do OSA, σ_x (%) é a incerteza inicial relacionada à concentração de biodiesel em óleo diesel, oriunda do preparo das amostras padrão, $Residual$ (nm) é o valor residual de cada ponto experimental, relacionado ao polinômio ajustado, ou seja, é a distância dos pontos à curva (os valores residuais se encontram nas Tabelas 27 e 28, no Anexo B), e S_f (nm/%) é a sensibilidade final. Todas as incertezas aqui relatadas foram calculadas na forma de incerteza padrão (JCGM/WG1, 2008).

Enfim, calcula-se a incerteza combinada relacionada à porcentagem de biodiesel em óleo diesel, dada por (JCGM/WG1, 2008):

$$U_c^2 = (u_{repro})^2 + (u_{repet})^2 + (u_{resol})^2 + (u_X)^2 + (u_{conf})^2 \quad (\text{Equação 27})$$

na qual U_c (%) é a incerteza combinada relacionada à porcentagem de biodiesel em óleo diesel, u_{repro} (%) é o maior valor da reprodutibilidade, entre cada ponto experimental, u_{repet} (%) é o maior valor da repetitividade, u_{resol} (%) é o maior valor da resolução, u_X (%) é a incerteza final relacionada à concentração de biodiesel em óleo diesel e u_{conf} (%) é o maior valor da conformidade ou resíduo. A incerteza combinada (U_c), neste caso, é uma faixa de dúvida associada com a resposta do dispositivo, quando se está analisando a porcentagem de biodiesel em óleo diesel, que valerá para um nível de confiança de 68,27 %. Para que o nível de confiança seja maior, por exemplo, 95,45 %, é necessário multiplicar a incerteza padrão combinada por um fator de correção $k = 2$, obtendo, assim, o valor da incerteza expandida, U_{exp} e deve ser expressa como $\delta\lambda \pm U_{exp}$, na qual $\delta\lambda$ é o melhor valor atribuído à medição e que $\delta\lambda + U_{exp}$ e $\delta\lambda - U_{exp}$ são intervalos esperados de abranger uma fração de distribuição dos valores que podem ser atribuídos à medição (JCGM/WG1, 2008). As tabelas com os valores das características metrológicas, as incertezas padrões combinadas e expandidas, para as diluições 1:1 e 1:2 estão no anexo B.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ESTUDO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS EM RELAÇÃO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA CASCA DA FIBRA ÓTICA

Os índices de refração das substâncias selecionadas para se misturar com o biodiesel (índice de refração medido: $1,4550 \pm 0,0002$), a fim de diminuir o índice deste e, conseqüentemente, obter seu espectro de transmissão por meio de uma LPG, encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 – Índice de refração das substâncias

Substância	Índice de Refração	Temperatura (°C)
Hexano	$1,3749 \pm 0,0001$	$27,30 \pm 0,06$
Ciclohexano	$1,4222 \pm 0,0002$	$27,30 \pm 0,06$
Acetato de etila	$1,3685 \pm 0,0001$	$27,30 \pm 0,06$
Metil etil cetona	$1,3522 \pm 0,0002$	$27,00 \pm 0,06$
Ácido acético	$1,3734 \pm 0,0001$	$27,00 \pm 0,06$

Após a medição do índice de refração, verificou-se a miscibilidade de cada solvente tanto ao biodiesel quanto ao óleo diesel, constatando-se a solubilidade destes às cinco substâncias.

As substâncias acetato de etila, metil etil cetona e ácido acético, embora apresentem o índice de refração menor que o do biodiesel e menor que o da casca da fibra ótica, foram descartadas, uma vez que o elemento oxigênio se encontra em suas fórmulas químicas, o que as caracteriza como substâncias reagentes, podendo reagir com o éster que compõe o biodiesel. O hexano e o ciclohexano são substâncias adequadas para a finalidade do estudo, pois são hidrocarbonetos que contêm apenas carbono e hidrogênio em suas fórmulas químicas, além de seus índices de refração serem menores que o da casca da fibra. O ciclohexano foi selecionado para compor a mistura, pois é um solvente já utilizado em análises cromatográficas e espectroscópicas do biodiesel, além de o seu índice de refração ser o mais próximo do índice da casca da fibra ótica, porém menor do que o índice desta, em comparação com as outras substâncias medidas, o que permitirá, com a mistura ao biodiesel, obter melhor resolução da LPG, uma vez que esta fica mais sensível a variações do parâmetro em discussão, no caso o índice de refração (Possetti, 2009).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA LPG QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O espectro da LPG em contato com o ar, obtido por meio da razão entre o espectro da rede e o espectro do LED, pode ser visualizado na Figura 8. Admitiu-se o índice de refração do ar como sendo 1,0000. O comprimento de onda central da banda ressonante encontrado para o ar é $(1576,61 \pm 0,03)$ nm, e a atenuação é de, aproximadamente, 5 dB. Para a caracterização dessa LPG foram utilizadas as seguintes substâncias: (a) ar, (b) água, (c) etanol, (d) ciclohexano, (e) aguarrás e (f) querosene.

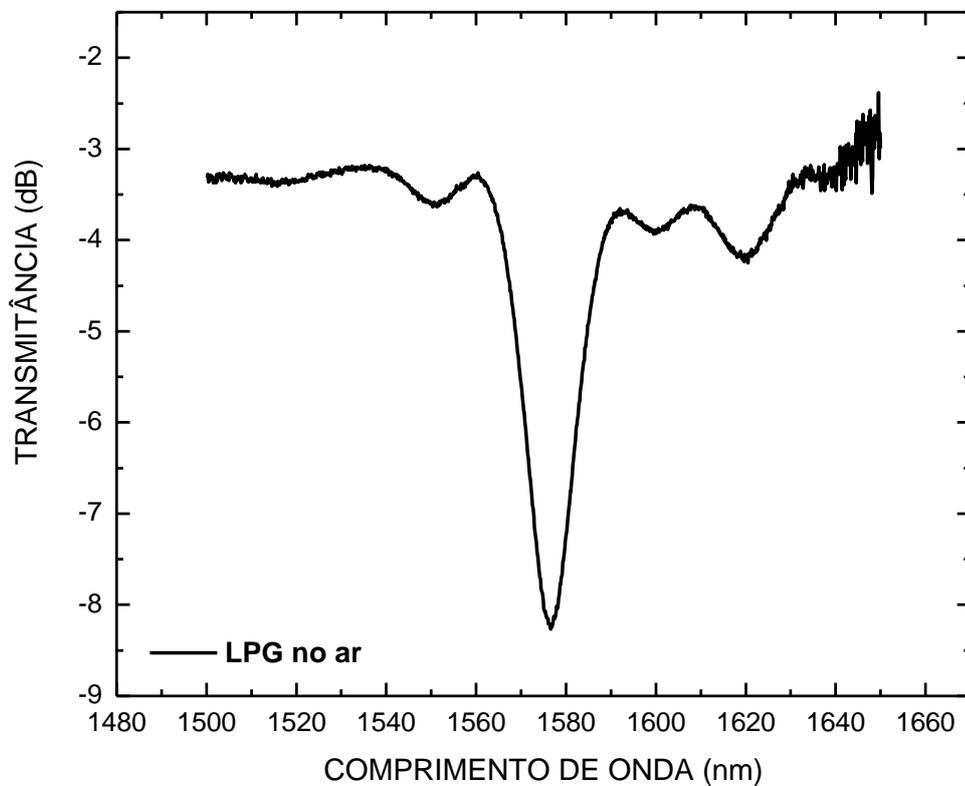


Figura 8 – Espectro da razão do sinal da LPG no ar, pelo LED.

A Tabela 7 indica os valores dos índices de refração de cada substância utilizada na caracterização, assim como os comprimentos de onda centrais da banda de atenuação da LPG, em contato com essas substâncias.

Tabela 7 - Valores dos índices de refração e dos comprimentos de onda (nm) de cada substância em contato com a rede.

Substância	Índice de refração	λ_c (nm)	T (°C)
Ar	1,0000	1576,61 \pm 0,03	20,0 \pm 0,5
Água	1,3331 \pm 0,0001	1573,67 \pm 0,01	21,4 \pm 0,1
Etanol	1,3638 \pm 0,0001	1573,02 \pm 0,01	21,0 \pm 0,1
Ciclohexano	1,4269 \pm 0,0001	1567,92 \pm 0,02	21,1 \pm 0,1
Aguarrás	1,4354 \pm 0,0001	1565,82 \pm 0,01	21,1 \pm 0,1
Querosene	1,4390 \pm 0,0001	1564,03 \pm 0,01	20,9 \pm 0,1

Uma das quinze medidas de cada espectro de transmissão da LPG, em contato com as determinadas substâncias, relativos ao espectro do LED, em escala logarítmica, no intervalo de 1450nm a 1650nm, pode ser vista na Figura 9.

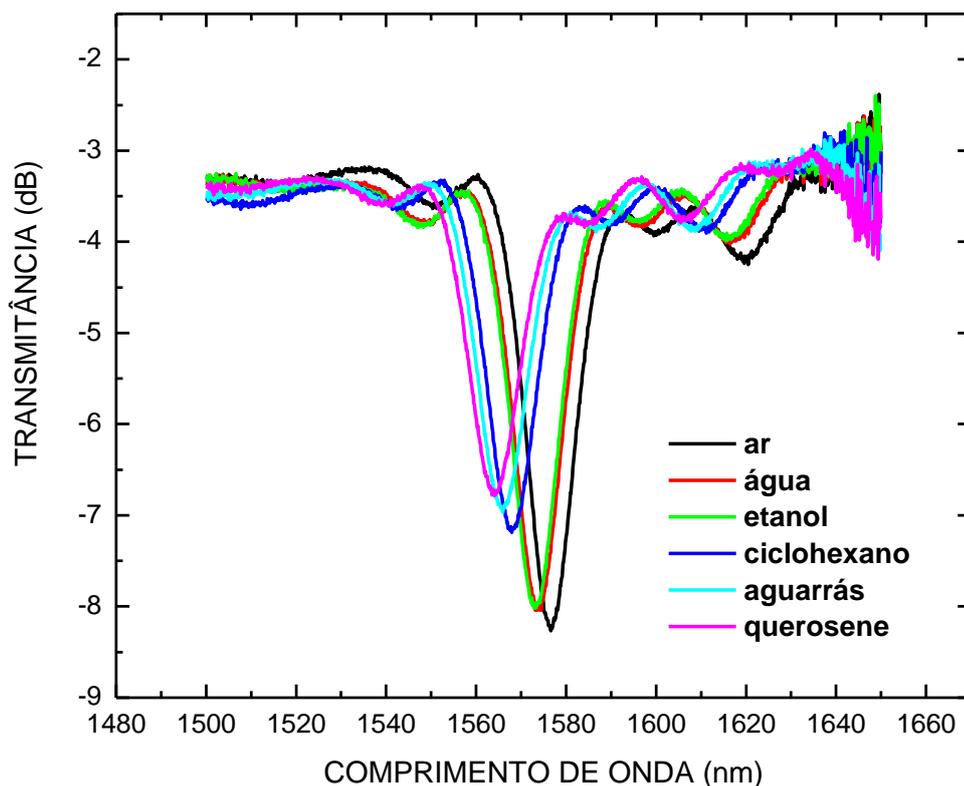


Figura 9 - Espectros de transmissão da LPG, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.

Pode-se observar, pela Tabela 7 e pela Figura 9, que, conforme o índice de refração do meio externo aumenta, a banda de atenuação é deslocada para menores comprimentos de onda.

A magnitude do deslocamento do comprimento de onda central da banda ressonante para menores comprimentos de onda, em função do aumento do índice de refração do meio externo, pode ser observada na Figura 10, na qual uma curva de calibração foi ajustada, a partir da Equação 16 (Chiang *et al*, 2000). Observa-se, também, a curva de sensibilidade, obtida a partir da derivada da curva de calibração, conforme a Equação 17. A linha vermelha representa a curva de calibração (ajuste da Equação 16 aos pontos experimentais) e a linha azul representa a curva de sensibilidade, cuja unidade é nm/UIR.

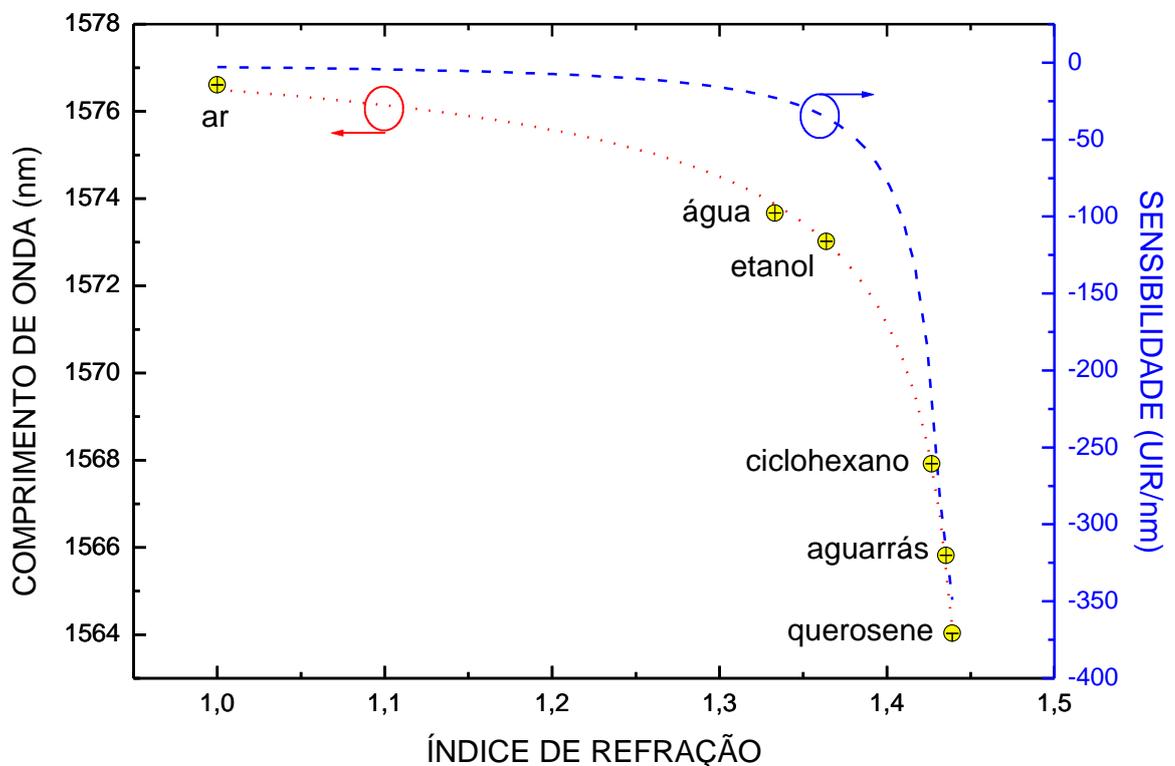


Figura 10 – Curva de calibração e curva de sensibilidade ao índice de refração externo à LPG.

Os parâmetros, constantes, utilizados na Equação 16 foram: $\Lambda = 400 \mu\text{m}$, $\rho = 62,5 \mu\text{m}$ e $n_{ext} = 1,0000$ (índice de refração externo, referente ao ar). Os parâmetros variáveis determinados por meio do ajuste foram: o valor de $(u_{\infty}) = (13,7703 \pm 0,5111)$, o comprimento de onda inicial $(\lambda_0) = (1576,49 \pm 0,16) \text{ nm}$ e $n_{ca} = 1,4557 \pm 0,0025$. O n_{ca} é o índice de refração da casca da fibra que contém a rede. O valor da constante de proporcionalidade é próximo àquele da quinta raiz da função de Bessel, indicando que a

banda de atenuação do espectro da LPG em questão se origina do acoplamento do modo fundamental de núcleo ($m=1$) para o quinto modo de casca ($m=5$). A Tabela 8 mostra os valores de sensibilidade obtidos a partir da curva apresentada na Figura 10.

Tabela 8 – Sensibilidade da LPG a diferentes substâncias

Substância	Sensibilidade (nm/UIR)
Ar	-2,94
Água	-21,37
Etanol	-36,06
Ciclohexano	-184,09
Aguarrás	-283,01
Querosene	-349,13

4.3. ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA LPG COMO ELEMENTO SENSOR AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DAS MISTURAS BX

Depois de concluída a caracterização da LPG e descoberto o índice de refração da casca da fibra ótica que contém a rede ($n_{ca} = 1,4557 \pm 0,0025$), submeteu-se a LPG às diferentes misturas de biodiesel com óleo diesel (B100, B80, B60, B40, B20, B0), assim como ao ciclohexano, a substância de referência e de limpeza. A Tabela 9 mostra os índices de refração para cada uma das misturas, medidos por intermédio do refratômetro de Abbe, assim como os respectivos comprimentos de onda centrais e temperatura.

Tabela 9 – Índice de refração e comprimento de onda ressonante para cada amostra BX.

Amostras	Índice de refração	λ_c (nm)	T (°C)
Ciclohexano	$1,4259 \pm 0,0003$	$1567,49 \pm 0,05$	$20,1 \pm 0,7$
B100 (biodiesel puro)	$1,4550 \pm 0,0002$	$1635,07 \pm 3,46$	$20,3 \pm 0,7$
B80	$1,4578 \pm 0,0001$	$1623,90 \pm 2,51$	$20,3 \pm 0,6$
B60	$1,4608 \pm 0,0001$	$1593,69 \pm 1,70$	$20,3 \pm 0,6$
B40	$1,4637 \pm 0,0001$	$1587,75 \pm 0,74$	$20,2 \pm 0,6$
B20	$1,4668 \pm 0,0001$	$1585,61 \pm 0,44$	$20,4 \pm 0,6$
B0 (diesel puro)	$1,4700 \pm 0,0001$	$1584,51 \pm 0,24$	$20,3 \pm 0,5$

Observam-se, na Figura 11, os espectros de transmissão da LPG de uma das quinze medidas feitas, quando em contato com as diferentes misturas de biodiesel com o óleo diesel, assim como o espectro da rede em contato com a substância de referência, o ciclohexano.

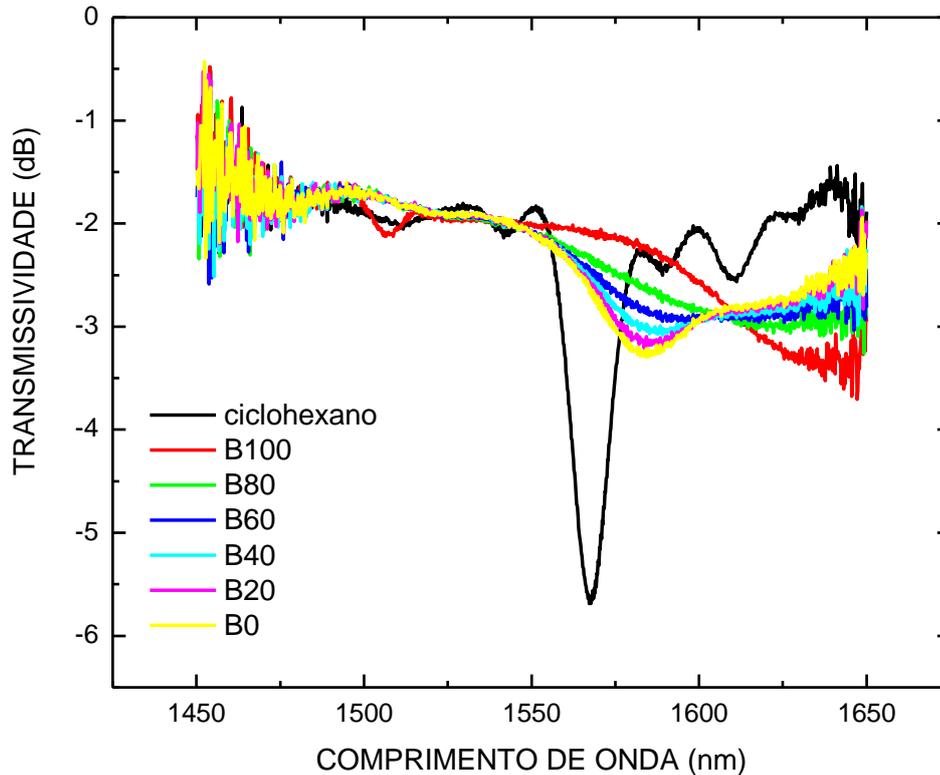


Figura 11 – Espectros de transmissão da LPG em contato com as misturas BX e com o ciclohexano.

Ao aumentar o índice de refração externo, o índice de refração efetivo dos modos de casca aumenta, diminuindo a diferença entre os índices de refração efetivos do modo de núcleo e do modo de casca ao qual ele está acoplado, provocando o deslocamento do comprimento de onda para menores valores. Porém, como o índice de refração de algumas amostras BX é muito próximo ao índice de refração da casca da fibra que contém a rede, e a sensibilidade desta é muita alta, e pequenas flutuações na temperatura induzem mudanças significativas no índice de refração, devido ao efeito termo-ótico. Conseqüentemente ocorrem grandes deslocamentos no comprimento de onda da banda ressonante.

Para as amostras B100 e B80, por exemplo, cujos índices de refração são muito próximos ao índice da casca da fibra, ocorre o desaparecimento do vale principal e um

possível aparecimento de um novo vale em maiores comprimentos de onda. O meio externo se comporta como uma casca infinita, fazendo com que o sinal ótico se espalhe e os modos de casca sejam convertidos para modos de radiação (Hou *et al*, 2001). Para as amostras B60, B40, B20 e B0, cujos índices são maiores do que o índice de refração da casca da fibra, a condição de guiamento é modificada uma vez que a incidência do sinal se dá numa interface entre um meio menos refringente para um meio mais refringente, não ocorrendo mais a reflexão interna total (Hou *et al*, 2001).

A fim de solucionar a limitação da utilização de uma LPG como elemento sensor de índice de refração, codificado em comprimento de onda, para análise de biodiesel, óleo diesel e suas misturas, diluiu-se uma substância miscível e não-reagente a estes, e com índice de refração menor do que o índice da casca da fibra, o ciclohexano.

4.4. ANÁLISE DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA DILUIÇÃO DE BODIESEL E ÓLEO DIESEL EM CICLOHEXANO EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Com o intuito de encontrar a adequada proporção de ciclohexano diluída no biodiesel e no óleo diesel, foram feitas várias diluições, em diferentes proporções, e os seus índices de refração foram medidos. As medidas foram feitas por intermédio de um refratômetro de Abbe e o resultado pode ser visto na Tabela 10. A temperatura em que foram feitas as medidas foi de $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Tabela 10 – Índice de refração das diluições de biodiesel e óleo diesel em ciclohexano, em diferentes proporções.

Biodiesel + Ciclohexano	Índice de refração (n_1)	Diesel + Ciclohexano	Índice de Refração (n_2)	$n_2 - n_1$
1:0,5	1,4445±0,0001	1:0,5	1,4548±0,0001	0,0103
1:1	1,4396±0,0003	1:1	1,4475±0,0003	0,0079
1:2	1,4346±0,0004	1:2	1,4402±0,0004	0,0056
1:3	1,4325±0,0001	1:3	1,4372±0,0001	0,0047
1:4	1,4313±0,0001	1:4	1,4351±0,0001	0,0039
1:5	1,4311±0,0001	1:5	1,4336±0,0001	0,0025
1:6	1,4301±0,0001	1:6	1,4333±0,0002	0,0031
1:7	1,4289±0,0001	1:7	1,4321±0,0001	0,0031
1:8	1,4287±0,0001	1:8	1,4308±0,0001	0,0022
1:9	1,4287±0,0001	1:9	1,4306±0,0001	0,0019

Nota-se que, conforme a proporção de ciclohexano no biodiesel e no diesel aumenta a diferença entre n_1 e n_2 diminui, isto é, os seus índices de refração ficam mais próximos. Uma vez que os índices de refração da diluição para o biodiesel e para o diesel ficam muito próximos, torna-se difícil sua detecção por meio do refratômetro, já que a resolução limita-se a 0,0001.

Além do que, para menores diluições de biodiesel e óleo diesel (1:1 e 1:2), os índices de refração são mais próximos, porém menores do que o índice de refração da casca da fibra ótica, registrando maiores deslocamentos do vale ressonante. A diluição 1:0.5 não foi escolhida devido ao índice de refração de uma parte de óleo diesel diluída em meia parte de ciclohexano permanecer muito próximo ao índice de refração da casca da fibra ótica ($n_{ca} = 1,4557 \pm 0,0025$).

Portanto, as diluições escolhidas para se fazer a análise do índice de refração do biodiesel, óleo diesel e suas misturas, por meio de uma LPG, foram as diluições 1:1 e 1:2.

4.5. APLICAÇÃO DA LPG COMO ELEMENTO SENSOR PARA A ANÁLISE DE BX DILUÍDO EM CICLOHEXANO, NA PROPORÇÃO 1:1

Os espectros de transmissão da LPG, de uma das quinze medidas, quando imersa nas amostras BX diluídas com o ciclohexano, na proporção de 1:1, assim como no ciclohexano puro, podem ser vistos na Figura 12. Observam-se os vales de atenuação bem definidos e o deslocamento da banda ressonante para menores comprimentos de onda à medida que o índice de refração aumenta e/ou o teor de biodiesel diminui.

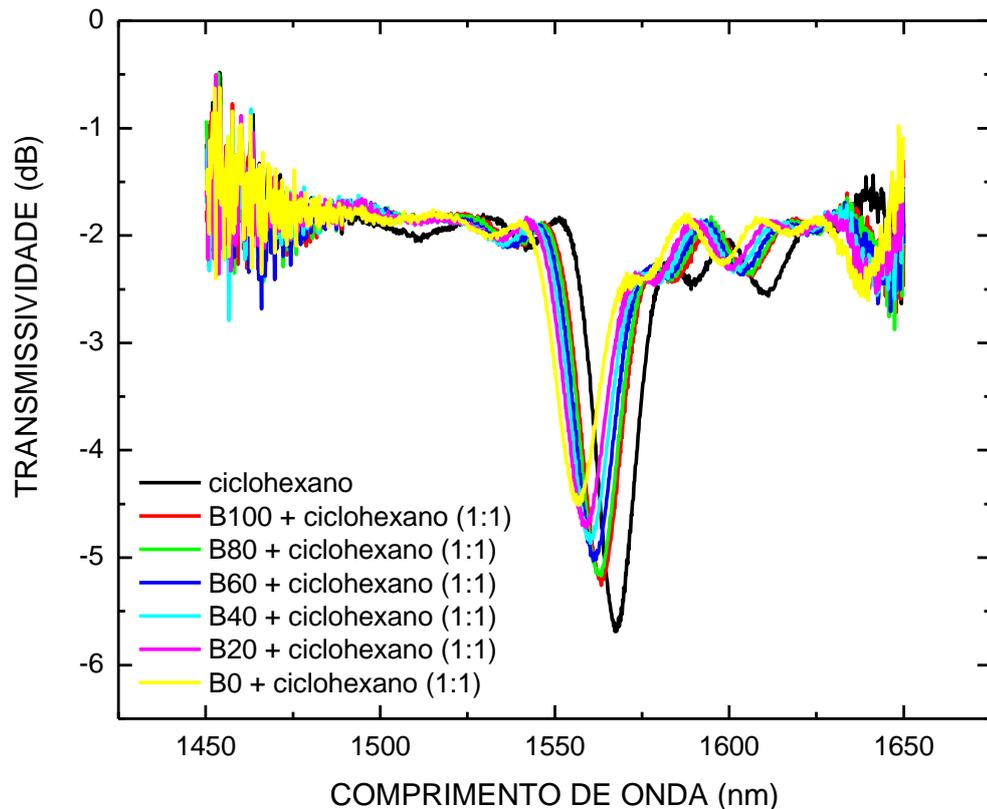


Figura 12 – Espectros de transmissão da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1.

O comprimento de onda central da banda ressonante, o índice de refração e a temperatura de cada amostra durante a medição se encontram na Tabela 11. A incerteza associada ao índice de refração é a incerteza combinada entre o desvio padrão das médias e a incerteza padrão da resolução do equipamento. Já, a incerteza associada ao comprimento de onda central é a incerteza combinada entre o maior valor do desvio padrão amostral entre os cinco conjuntos de medidas, dividido pela raiz do número de aquisições ($N=15$), a incerteza associada com a resolução do equipamento (5 pm) e o desvio padrão das médias das 5 medições efetuadas.

Tabela 11 – Parâmetros da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1.

Diluição 1:1	Índice de Refração	λ_c (nm)	T (°C)
Ciclohexano	$1,4259 \pm 0,0001$	$1567,32 \pm 0,12$	$20,4 \pm 0,8$
B100 + Ciclohexano	$1,4396 \pm 0,0001$	$1563,17 \pm 0,14$	$20,4 \pm 0,7$
B80 + Ciclohexano	$1,4413 \pm 0,0001$	$1562,41 \pm 0,17$	$20,5 \pm 0,7$

Diluição 1:1	Índice de Refração	λ_c (nm)	T (°C)
B60 + Ciclohexano	1,4428 ± 0,0001	1561,33 ± 0,13	20,5 ± 0,6
B40 + Ciclohexano	1,4443 ± 0,0001	1560,05 ± 0,16	20,4 ± 0,9
B20 + Ciclohexano	1,4450 ± 0,0001	1558,68 ± 0,16	20,5 ± 0,8
B0 + Ciclohexano	1,4475 ± 0,0002	1556,65 ± 0,16	20,5 ± 1,0

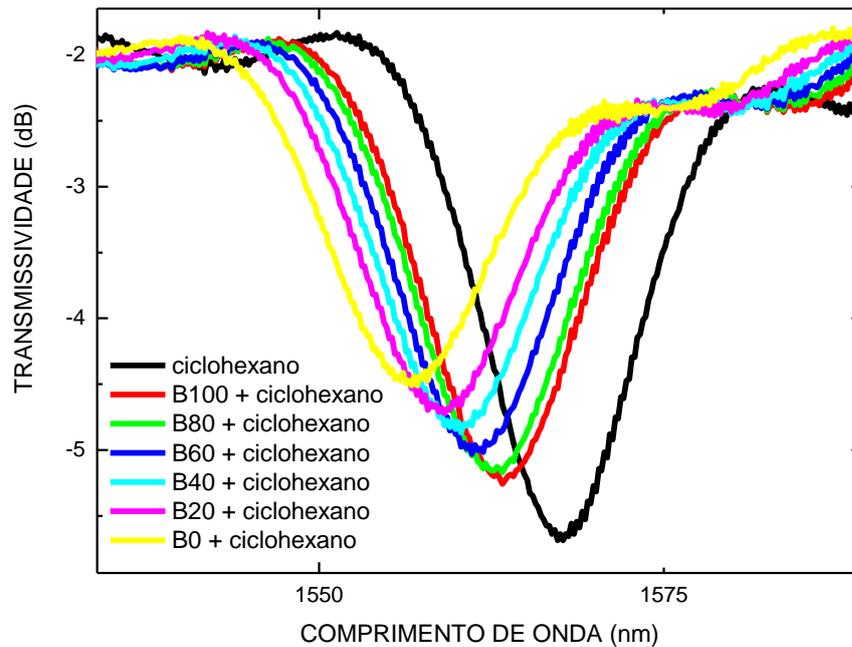


Figura 13 – Espectros de transmissão da LPG, em uma faixa de comprimento de onda mais restrita, em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1.

A Figura 13 mostra o mesmo gráfico da Figura 12, porém para uma faixa de comprimento de onda mais restrita, na qual as bandas ressonantes podem ser mais bem visualizadas, entre 1550 nm a 1575 nm.

Nota-se, pela Figura 13 e pela Tabela 11, que há um deslocamento de 6,52 nm entre o espectro da LPG em contato com o B100 e em contato com o B0, diluídas com o ciclohexano.

A Figura 14 mostra a resposta absoluta da LPG quando em contato com as amostras de biodiesel misturadas com óleo diesel, diluídas em ciclohexano. Um gráfico de BX (% v/v) em relação ao comprimento de onda (nm) foi construído, para os cinco conjuntos de medidas de diluição 1:1, realizados em cinco dias diferentes, sob diferentes condições.

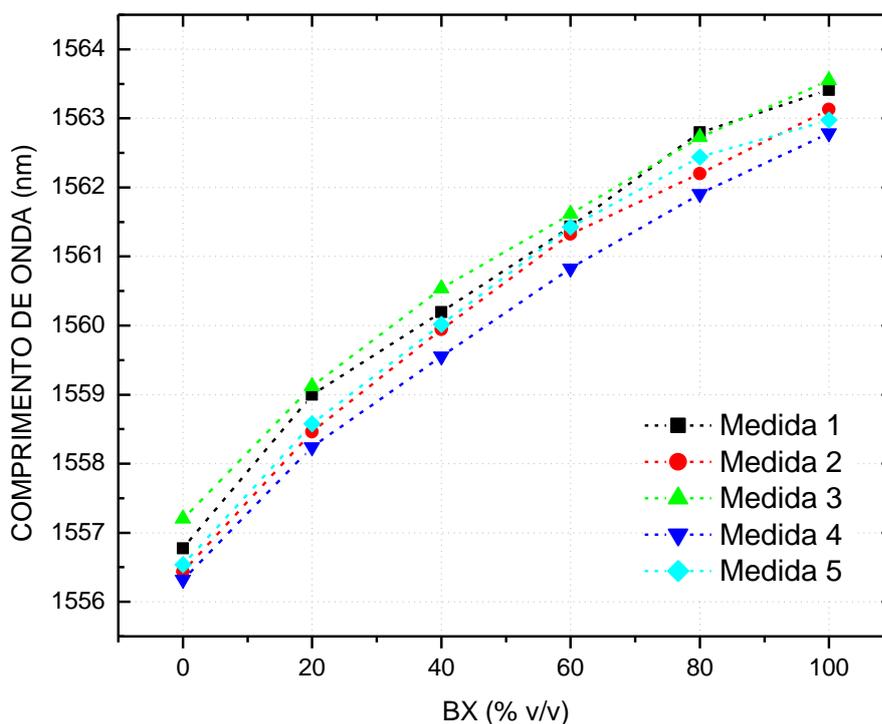


Figura 14 – Resposta absoluta da LPG em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1

As amostras utilizadas nos cinco conjuntos de medições foram as mesmas, assim como o procedimento utilizado. Contudo, a variação das condições térmicas, em cada dia, induziu diferentes respostas da LPG, conforme se pode observar na Figura 14 e na Tabela 12. Por exemplo, para a amostra B100, o biodiesel puro, o desvio padrão foi de 0,31 nm.

Tabela 12 – Comprimento de onda central, média e desvio padrão de cada amostra, para as cinco medidas (diluição 1:1).

BX	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Medida 4 (nm)	Medida 5 (nm)	Média (nm)	σ_m (nm)
B100	1563,41	1563,13	1563,55	1562,79	1562,98	1563,17	0,31
B80	1562,80	1562,20	1562,73	1561,91	1562,44	1562,41	0,37
B60	1561,43	1561,33	1561,62	1560,83	1561,42	1561,33	0,30
B40	1560,19	1559,94	1560,54	1559,55	1560,02	1560,05	0,36
B20	1559,00	1558,46	1559,12	1558,24	1558,58	1558,68	0,37
B0	1556,77	1556,43	1557,20	1556,33	1556,54	1556,65	0,35

Com o intuito de minimizar as incertezas associadas às medidas de índice de refração por meio da LPG, avaliou-se a resposta absoluta desta em relação à resposta da

substância de referência, o ciclohexano. Essa resposta é denominada resposta relativa da LPG, ou $\delta\lambda$ (nm). O gráfico da resposta relativa da LPG pode ser visualizado na Figura 15.

Do valor de comprimento de onda do ciclohexano (Tabela 13), que é a substância de referência, foi subtraído o valor de comprimento de onda de cada amostra BX (Tabela 12), para cada medida. O resultado pode ser encontrado na Tabela 14.

Tabela 13 – Comprimento de onda central do espectro da LPG em contato com o ciclohexano, para as cinco medidas.

	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Medida 4 (nm)	Medida 5 (nm)
Ciclohexano	1567,56	1567,15	1567,60	1566,99	1567,33

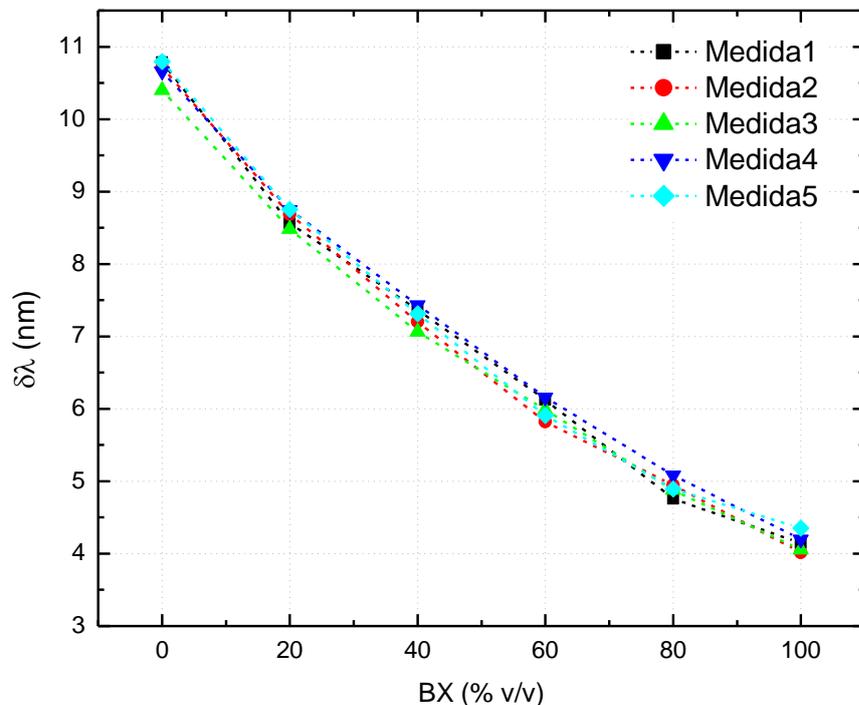


Figura 15 - Resposta relativa da LPG em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:1

Pode-se observar que, para a resposta relativa da LPG, o desvio padrão das amostras diminuiu, conseqüentemente diminuem as incertezas associadas ao dispositivo. Por exemplo, o desvio padrão para a amostra B100, agora, é de 0,13 nm, ou seja, aproximadamente três vezes menor do que o desvio padrão da resposta absoluta da LPG.

Tabela 14 – Resposta relativa da LPG quando em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano 1:1; média e desvio padrão

BX	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Medida 4 (nm)	Medida 5 (nm)	Média (nm)	σ_m (nm)
B100	4,15	4,02	4,05	4,20	4,35	4,15	0,13
B80	4,76	4,95	4,88	5,08	4,89	4,91	0,12
B60	6,13	5,82	5,98	6,16	5,91	6,00	0,14
B40	7,36	7,20	7,06	7,43	7,31	7,28	0,15
B20	8,56	8,69	8,48	8,75	8,75	8,65	0,12
B0	10,78	10,71	10,40	10,66	10,79	10,67	0,16

Os resultados obtidos até o momento demonstram a viabilidade de se utilizar uma LPG como transdutor do índice de refração das amostras BX, desde que essas amostras estejam diluídas em ciclohexano. A Figura 16 mostra a curva de calibração (curva em vermelho) desse transdutor, obtida pelo ajuste do polinômio de terceira ordem, a variação em comprimento de onda (nm), ou resposta relativa da LPG, em função da concentração de biodiesel em óleo diesel, BX (% v/v) e a curva de sensibilidade (curva em azul), obtida por meio da derivada da curva de calibração. A resposta da LPG em função da concentração de BX diluída em ciclohexano tem um comportamento decrescente e não-linear.

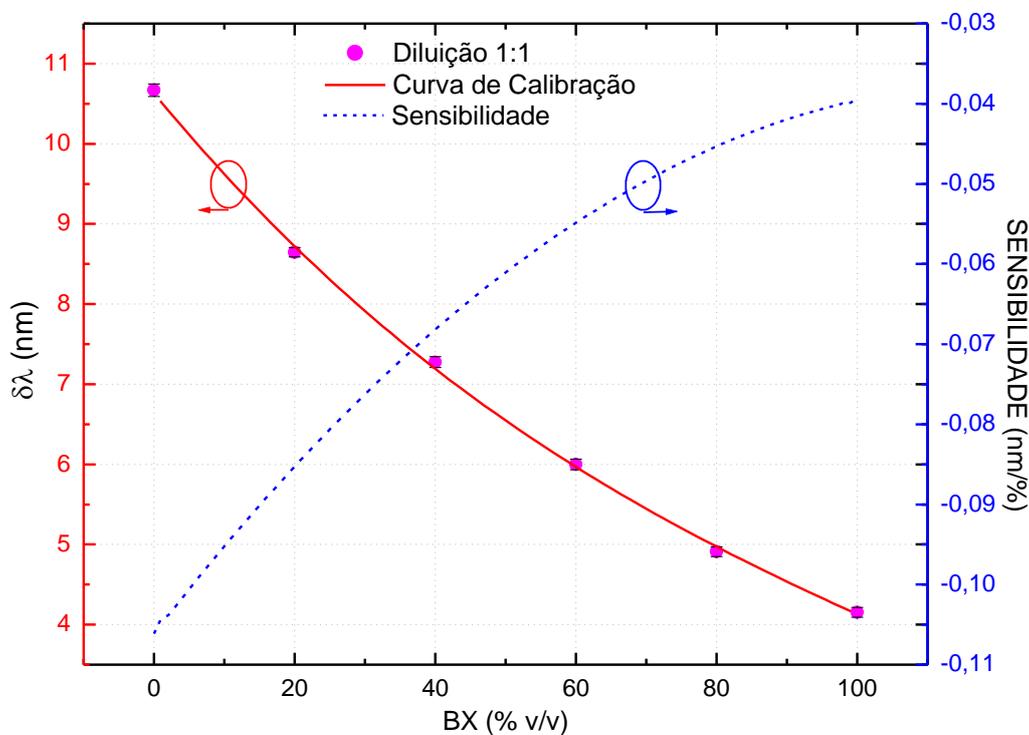


Figura 16 – Curva de calibração e de sensibilidade da concentração de biodiesel em óleo diesel (BX), diluídas em ciclohexano (1:1).

A Tabela 15 mostra o deslocamento em comprimento de onda ($\delta\lambda$) e as incertezas utilizadas, que formam a barra de erros (u_c) para cada ponto experimental, obtida por meio da Equação 21, apresentada anteriormente.

Tabela 15 – Variação de comprimento de onda da LPG e incerteza combinada (u_c)

BX(%)	Varição de λ (nm)	S_0 (nm/%)	$\frac{\sigma_x}{\sqrt{3}} \cdot S_0$(nm)	$\frac{\sigma_{OSA}}{2\sqrt{3}}$(nm)	$\frac{\sigma_M}{\sqrt{N_1}}$(nm)	$\frac{\sigma_m}{\sqrt{N_2}}$(nm)	u_c(nm)
100	4,15278	0,03943	0,01138	0,00289	0,01591	0,05965	0,06284
80	4,91112	0,04536	0,01309	0,00289	0,03046	0,05248	0,06215
60	5,99903	0,05499	0,01587	0,00289	0,00350	0,06443	0,06651
40	7,27506	0,06833	0,01972	0,00289	0,00224	0,06489	0,06792
20	8,64587	0,08537	0,02464	0,00289	0,00399	0,05331	0,05894
0	10,66976	0,10612	0,03063	0,00289	0,00562	0,07167	0,07820

Após o cálculo da incerteza combinada, agora com os valores das barras de erros para cada ponto experimental, fez-se o ajuste da curva de calibração, que, conseqüentemente, forneceu um valor residual para cada ponto experimental, ou seja, forneceu a distância dos pontos à curva de calibração.

O ajuste foi feito a partir de um polinômio de terceira ordem, com um coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,99926, cuja equação é dada a seguir:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 \quad (\text{Equação 28})$$

na qual $a = (10,628 \pm 0,076)$ nm, $b = (-0,106 \pm 0,007)$ nm.%⁻¹, $c = (5,691 \times 10^{-4} \pm 1,560 \times 10^{-4})$ nm.%⁻² e $d = (-1,574 \times 10^{-6} \pm 1,004 \times 10^{-6})$ nm.%⁻³.

A curva de sensibilidade foi obtida por intermédio da derivada do ajuste empírico, um polinômio de segunda ordem com um coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,99998, cuja equação é dada seguir:

$$y = a + bx + cx^2 \quad (\text{Equação 29})$$

na qual $a = (-10611,0 \times 10^{-5} \pm 1,5 \times 10^{-5})$ nm.%⁻¹, $b = (11400,0 \times 10^{-7} \pm 7,0 \times 10^{-7})$ nm.%⁻² e $c = (-4709,1 \times 10^{-9} \pm 6,7 \times 10^{-9})$ nm.%⁻³.

Por intermédio dessa equação de sensibilidade, calcula-se a sensibilidade final (Tabela 16), que levará ao cálculo das características metrológicas do dispositivo, para cada ponto, obtidas pelas Equações 22 a 26 e apresentadas na Tabela 17.

Tabela 16 – Sensibilidade final para a diluição 1:1

BX (%)	Sensibilidade Final (nm/%)
100	0,03920
80	0,04505
60	0,05466
40	0,06804
20	0,08519
0	0,10611

Tabela 17 – Características metrológicas do dispositivo, expressas em termos do percentual volumétrico de biodiesel (%BX), para a diluição 1:1.

BX (%)	Reprodutibilidade (%)	Repetitividade (%)	Resolução (%)	Incerteza em X (%)	Conformidade (%)
100	1,52164	0,40594	0,07364	0,28868	0,57268
80	1,16506	0,67615	0,06408	0,28868	1,36788
60	1,17870	0,06400	0,05281	0,28868	0,56446
40	0,95363	0,03286	0,04242	0,28868	1,21766
20	0,62579	0,04681	0,03388	0,28868	0,87460
0	0,67541	0,05292	0,02721	0,28868	0,39089

Enfim, calcula-se a incerteza combinada relacionada à porcentagem de biodiesel em óleo diesel, dada por:

$$U_c^2 = (u_{repro})^2 + (u_{repet})^2 + (u_{resol})^2 + (u_x)^2 + (u_{conf})^2 \quad (\text{Equação 27})$$

na qual U_c (%) é a incerteza combinada relacionada à porcentagem de biodiesel em óleo diesel, u_{repro} (%) é o maior valor da reprodutibilidade (1,52164), entre cada ponto experimental, u_{repet} (%) é o maior valor da repetitividade (0,67615), u_{resol} (%) é o maior valor da resolução (0,07364), u_x (%) é o a incerteza final relacionada à concentração de biodiesel em óleo diesel oriunda do preparo das amostras de calibração (0,28868) e u_{conf} (%) é o maior valor da conformidade ou resíduo (1,36788). O valor encontrado para U_c é igual a 1,87 %, ou seja, este valor representa a faixa de dúvida associada com a resposta do dispositivo, quando se está analisando a porcentagem de biodiesel em óleo diesel diluídos em ciclohexano. Em um nível de confiança de 68,27 %. Para o nível de confiança de 95,45

%, multiplicando-se o valor da incerteza combinada por $k=2$, obtém-se o valor para a incerteza expandida $U_{exp} = 3,74 \%$.

Nota-se que, conforme a quantidade de biodiesel em diesel diminui e o índice de refração da amostra se aproxima do índice de refração da casca da fibra ótica que contém a rede, a sensibilidade final aumenta e, conseqüentemente, obtém-se uma melhor resolução do dispositivo.

Pode-se observar que a reprodutibilidade e a conformidade são as características que mais contribuem para o aumento do valor da incerteza combinada.

4.6. ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA LPG COMO ELEMENTO SENSOR PARA A DILUIÇÃO DAS AMOSTRAS BX EM CICLOHEXANO, NA PROPORÇÃO 1:2

Os espectros de transmissão da LPG, de uma das quinze medidas, quando imersa nas amostras BX diluídas com o ciclohexano, na proporção de 1:2, assim como no ciclohexano puro, podem ser vistos na Figura 17. Nota-se que, assim como para a diluição 1:1, os vales de atenuação para a diluição 1:2 são bem definidos. Há, também, um deslocamento da banda ressonante para menores comprimentos de onda, conforme o índice de refração aumenta. Contudo, a diferença em comprimento de onda entre o espectro da LPG em contato com o B100 e o B0 é igual a 2,45 nm e é bem menor na diluição 1:2, se comparada com a diferença na diluição 1:1, que é 6,52 nm. O comprimento de onda central da banda ressonante, o índice de refração e a temperatura de cada amostra durante a medição se encontram na Tabela 18. A incerteza associada ao índice de refração é o desvio padrão médio e a incerteza da resolução do equipamento, e a incerteza associada ao comprimento de onda central é a incerteza combinada entre o maior valor do desvio padrão amostral entre os cinco conjuntos de medidas, dividido pela raiz do número de aquisições ($N = 15$), a incerteza padrão da resolução do equipamento e o desvio padrão das médias das 5 medições independentes.

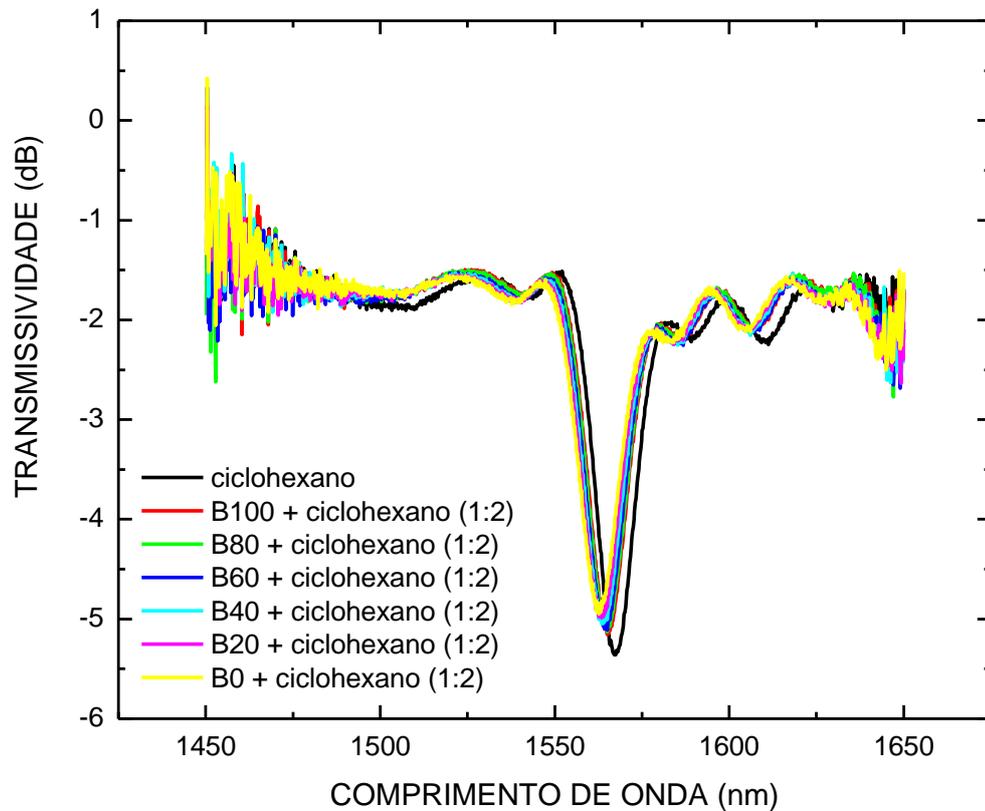


Figura 17 - Espectros de transmissão da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2.

Tabela 18 – Parâmetros da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2.

Diluição 1:2	Índice de Refração	λ_c (nm)	T (°C)
Ciclohexano	$1,4261 \pm 0,0002$	$1567,32 \pm 0,07$	$20,6 \pm 0,7$
B100 + Ciclohexano	$1,4346 \pm 0,0002$	$1565,22 \pm 0,08$	$20,8 \pm 0,5$
B80 + Ciclohexano	$1,4356 \pm 0,0002$	$1564,91 \pm 0,05$	$20,8 \pm 0,5$
B60 + Ciclohexano	$1,4367 \pm 0,0002$	$1564,39 \pm 0,05$	$20,9 \pm 0,7$
B40 + Ciclohexano	$1,4378 \pm 0,0002$	$1563,85 \pm 0,06$	$20,9 \pm 0,9$
B20 + Ciclohexano	$1,4389 \pm 0,0002$	$1563,30 \pm 0,04$	$21,0 \pm 0,5$
B0 + Ciclohexano	$1,4402 \pm 0,0002$	$1562,71 \pm 0,04$	$21,0 \pm 0,4$

A fim de ter uma melhor visualização das bandas ressonantes, a Figura 18 mostra o mesmo espectro da Figura 17, porém para uma faixa de comprimento de onda mais restrita,

na qual as bandas ressonantes podem ser mais bem visualizadas, entre 1550 nm a 1575 nm.

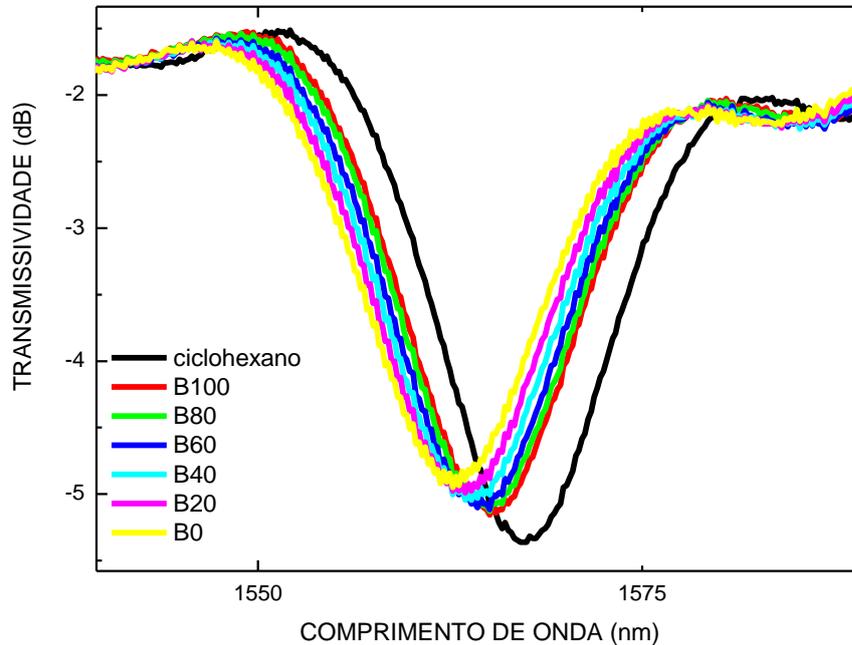


Figura 18 - Espectros de transmissão da LPG, em uma faixa de comprimento de onda mais restrita, em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2.

A Figura 19 mostra a resposta absoluta da LPG quando em contato com as amostras de biodiesel misturadas com óleo diesel. Um gráfico de BX (% v/v) em relação ao comprimento de onda (nm) foi construído, para os cinco conjuntos de medidas de diluição 1:2, realizados em cinco dias diferentes, sob diferentes condições.

Da mesma forma como para a diluição 1:1, as amostras utilizadas nos cinco conjuntos de medições foram as mesmas, assim como o procedimento utilizado. Contudo, a variação das condições térmicas, em cada dia, induziu diferentes respostas da LPG, conforme se pode observar na Figura 19 e na Tabela 19. Por exemplo, para a amostra B100, o biodiesel puro, o desvio padrão entre as cinco medidas foi de 0,14 nm.

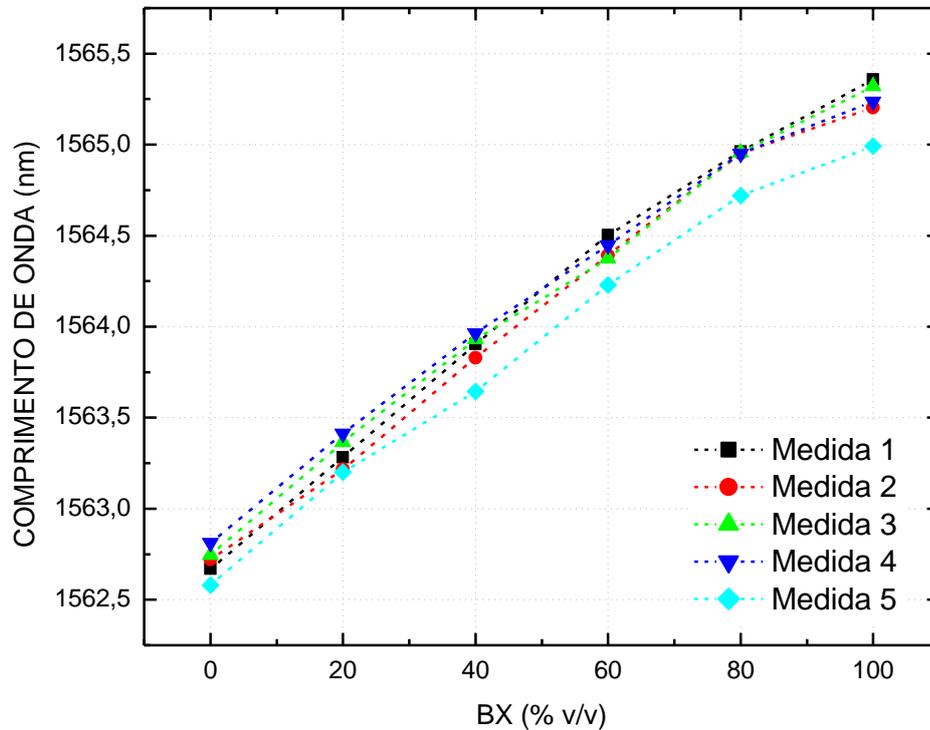


Figura 19 - Resposta absoluta da LPG em contato com as amostras BX, diluídas em ciclohexano, na proporção 1:2

Tabela 19 – Comprimento de onda central, média e desvio padrão de cada amostra, para as cinco medidas (diluição 1:2)

BX	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Medida 4 (nm)	Medida 5 (nm)	Média (nm)	σ_m (nm)
B100	1565,36	1565,20	1565,32	1565,24	1564,99	1565,22	0,14
B80	1564,96	1564,95	1564,96	1564,95	1564,72	1564,91	0,11
B60	1564,50	1564,39	1564,37	1564,45	1564,23	1564,39	0,10
B40	1563,90	1563,83	1563,93	1563,97	1563,64	1563,85	0,13
B20	1563,28	1563,22	1563,37	1563,41	1563,20	1563,30	0,09
B0	1562,67	1562,72	1562,75	1562,81	1562,58	1562,71	0,09

Da mesma forma que para a diluição 1:1, com o intuito de minimizar as incertezas associadas às medidas de índice de refração por meio da LPG, avaliou-se a resposta absoluta desta em relação à resposta da substância de referência, o ciclohexano. Essa resposta é denominada resposta relativa da LPG, ou $\delta\lambda$ (nm). O gráfico da resposta relativa da LPG pode ser visualizado na Figura 20.

Do valor de comprimento de onda do ciclohexano (Tabela 20), que é a substância de referência, foi subtraído o valor de comprimento de onda de cada amostra BX (Tabela 19), para cada medida. O resultado pode ser encontrado na Tabela 21.

Tabela 20 – Comprimento de onda central do espectro da LPG em contato com o ciclohexano, para as cinco medidas.

	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Medida 4 (nm)	Medida 5 (nm)
Ciclohexano	1567,43	1567,17	1567,45	1567,43	1567,14

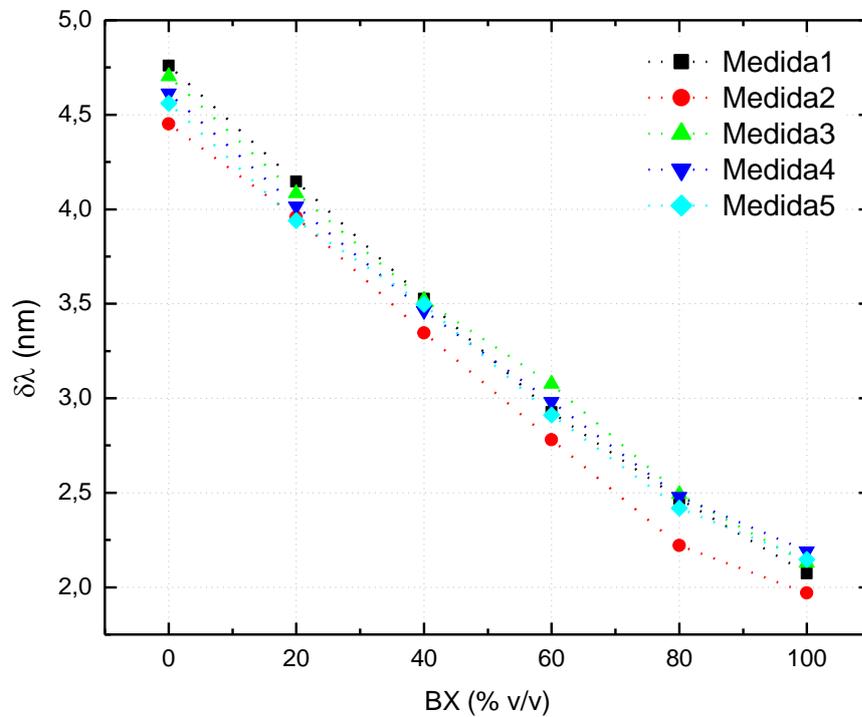


Figura 20 - Resposta relativa da LPG quando em contato com as amostras BX, diluídas com ciclohexano, na proporção 1:2

Tabela 21 – Resposta relativa da LPG quando em contato com as amostras BX diluídas em ciclohexano 1:2; média e desvio padrão

BX	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Medida 4 (nm)	Medida 5 (nm)	Média (nm)	σ_m (nm)
B100	2,07	1,97	2,13	2,19	2,21	2,10	0,09
B80	2,47	2,22	2,49	2,48	2,42	2,42	0,11
B60	2,93	2,78	3,08	2,98	2,91	2,93	0,11
B40	3,53	3,35	3,52	3,46	3,50	3,47	0,07
B20	4,15	3,96	4,08	4,02	3,94	4,03	0,09
B0	4,76	4,45	4,70	4,61	4,56	4,62	0,12

A Figura 21 mostra a curva de calibração (curva em vermelho) desse transdutor, em função da concentração de biodiesel em óleo diesel, BX (% v/v) e sensibilidade (reta em azul). A resposta da LPG em função da concentração BX mostra um comportamento decrescente e não-linear.

A Tabela 22 mostra a variação em comprimento de onda ($\delta\lambda$) e as incertezas utilizadas, que formam a barra de erros (u_c) para cada ponto experimental, obtida por meio da Equação 21, apresentada anteriormente.

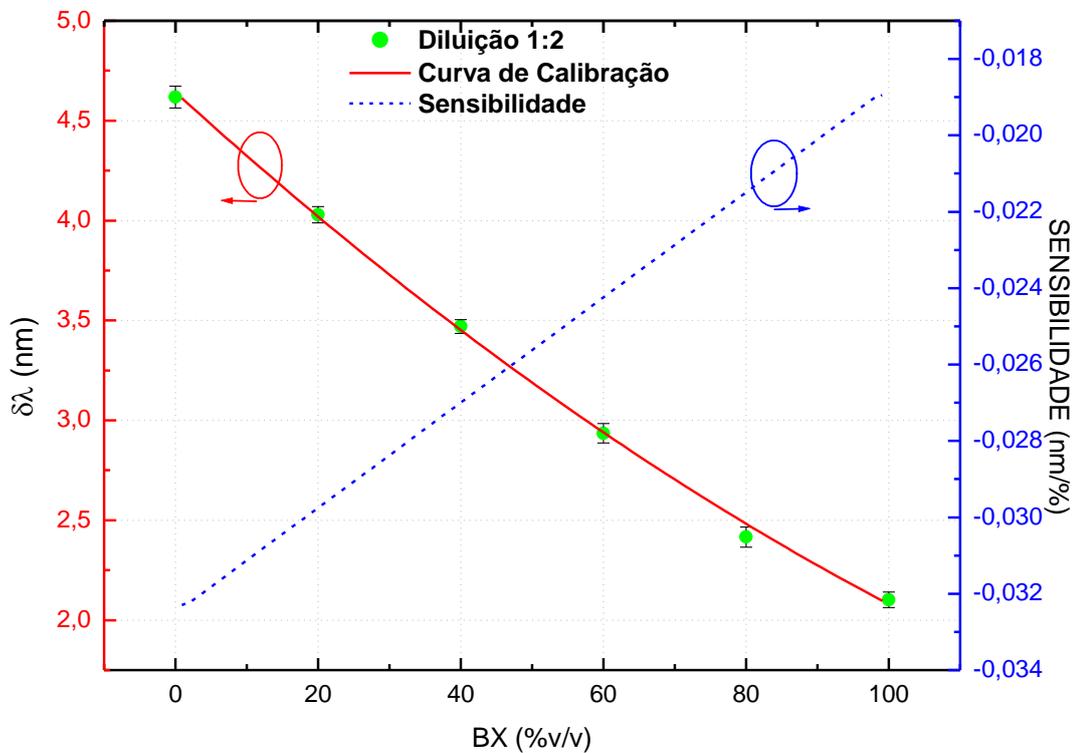


Figura 21 – Curva de calibração e de sensibilidade da concentração de biodiesel em óleo diesel (BX), diluídas em ciclohexano (1:2).

Tabela 22 – Variação de comprimento de onda da LPG e incerteza combinada (u_c)

BX(%)	Varição de λ (nm)	S_0 (nm/%)	$\frac{\sigma_x}{\sqrt{3}} \cdot S_0$ (nm)	$\frac{\sigma_{OSA}}{2\sqrt{3}}$ (nm)	$\frac{\sigma_M}{\sqrt{N_1}}$ (nm)	$\frac{\sigma_m}{\sqrt{N_2}}$ (nm)	u_c (nm)
100	2,10216	0,01889	0,00545	0,00289	0,00224	0,03819	0,03875
80	2,41574	0,02159	0,00623	0,00289	0,00133	0,05024	0,05073
60	2,93495	0,0243	0,00701	0,00289	0,00198	0,0481	0,04873
40	3,47006	0,027	0,00779	0,00289	0,00111	0,03307	0,03412
20	4,02879	0,02971	0,00858	0,00289	0,00473	0,03896	0,04028
0	4,61802	0,03241	0,00936	0,00289	0,00605	0,05406	0,05528

Após o cálculo da incerteza combinada, agora com os valores das barras de erros para cada ponto experimental, faz-se o ajuste da curva de calibração, que, conseqüentemente, fornece um valor residual para cada ponto experimental, ou seja, fornece a distância dos pontos à curva de calibração.

O ajuste foi feito a partir de um polinômio de segunda ordem, com um coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,99884, cuja equação é dada a seguir:

$$y = a + bx + cx^2 \quad (\text{Equação 30})$$

na qual $a = (4,642 \pm 0,047)$ nm, $b = (-0,032 \pm 0,002)$ nm.%⁻¹ e $c = (6,9 \times 10^{-5} \pm 1,8 \times 10^{-5})$ nm.%⁻².

A curva de sensibilidade foi obtida por intermédio da derivada do ajuste empírico, uma reta, com um coeficiente de correlação (r^2) igual a 0,99998, cuja equação é dada seguir:

$$y = a + bx \quad (\text{Equação 31})$$

onde $a = (-32500,0 \times 10^{-6} \pm 2,0 \times 10^{-6})$ nm.%⁻¹ e $b = (137648000,0 \times 10^{-8} \pm 3,3 \times 10^{-8})$ nm.%⁻².

Por intermédio dessa equação de sensibilidade, calcula-se a sensibilidade final (Tabela 23), que levará ao cálculo das características metrológicas do dispositivo, expressas em termos do percentual volumétrico de biodiesel (% BX), para cada ponto, obtidas pelas Equações 22 a 26 e apresentadas na Tabela 24.

Tabela 23 – Sensibilidade final para a diluição 1:2

BX (%)	Sensibilidade Final (nm/%)
100	0,01874
80	0,02149
60	0,02424
40	0,02699
20	0,02975
0	0,03250

Tabela 24 – Características metrológicas do dispositivo, expressas em termos do percentual volumétrico de biodiesel, para a diluição 1:2.

BX (%)	Reprodutibilidade (%)	Repetitividade (%)	Resolução (%)	Incerteza em X (%)	Conformidade (%)
100	2,03829	0,11957	0,15283	0,28868	1,17012
80	2,33805	0,06211	0,13369	0,28868	3,10301
60	1,9841	0,08157	0,11881	0,28868	0,19578
40	1,22524	0,04096	0,10691	0,28868	0,66692
20	1,30984	0,15888	0,09718	0,28868	0,31176
0	1,66349	0,18622	0,08907	0,28868	0,73977

Enfim, calcula-se a incerteza combinada relacionada à porcentagem de biodiesel em óleo diesel, dada por:

$$U_c^2 = (u_{repro})^2 + (u_{repet})^2 + (u_{resol})^2 + (u_x)^2 + (u_{conf})^2 \quad (\text{Equação 27})$$

na qual U_c (%) é a incerteza combinada relacionada à porcentagem de biodiesel em óleo diesel, u_{repro} (%) é o maior valor da reprodutibilidade (2,33805), entre cada ponto experimental, u_{repet} (%) é o maior valor da repetitividade (0,18622), u_{resol} (%) é o maior valor da resolução (0,15283), u_x (%) é o a incerteza final relacionada à concentração de biodiesel em óleo diesel (0,28868) e u_{conf} (%) é o maior valor da conformidade ou resíduo (3,10301). O valor encontrado para U_c é igual a 2,97 %, ou seja, este é o valor máximo de erro para a resposta do dispositivo, quando se está analisando a porcentagem de biodiesel em óleo diesel, em um nível de confiança de 68,27 %. Para o nível de confiança de 95,45 %, multiplicando-se o valor da incerteza combinada por $k=2$, obtém-se o valor para a incerteza expandida $U_{exp} = 5,94$ %.

Assim como na diluição 1:1, nota-se que, conforme a quantidade de biodiesel em diesel diminui e o índice de refração da amostra se aproxima do índice de refração da casca

da fibra ótica que contém a rede, a sensibilidade final aumenta e, conseqüentemente, obtém-se uma melhor resolução do dispositivo. Além disso, os valores da reprodutibilidade e conformidade também são os que mais contribuem para o aumento do valor da incerteza combinada.

Comparando os resultados das duas diluições (1:1 e 1:2), pode-se verificar que a diferença entre as sensibilidades finais da primeira e última amostra, na diluição 1:1, é de 0,06691 nm/%, definindo uma faixa de sensibilidade muito mais ampla que a da diluição 1:2, cuja diferença é 0,01376 nm/%. Observa-se que os valores de sensibilidade para cada amostra são maiores na diluição 1:1, obtendo-se, assim, melhores valores de resolução possíveis de serem medidos pelo sistema, ou seja, menores concentrações de biodiesel podem ser detectadas. Como a resposta da LPG para cada amostra BX forma uma curva, obteve-se um valor distinto de sensibilidade e de resolução, para cada ponto experimental. A amostra B0 possui o maior valor de deslocamento em comprimento de onda, em relação à substância de referência (ciclohexano) dentre os pontos experimentais (B100, B80, B60, B40, B20 e B0) e o valor da sensibilidade é maior, conseqüentemente, o sensor apresenta uma menor resolução (é possível determinar uma menor concentração de biodiesel em óleo diesel para essa amostra). Para a diluição 1:1, a resolução da amostra B100 (0,07364 %) foi melhor do que a resolução da amostra B0 (0,08907 %), na diluição 1:2, observando-se a maior eficiência da metodologia para a diluição 1:1, no que diz respeito à resolução.

A incerteza expandida em um nível de confiança de 95,45 %, deve ser expressa como $\delta\lambda \pm U_{exp}$. Para a diluição 1:1, deve ser representada por $\delta\lambda \pm 3,73364$ %, observando-se que a incerteza expandida para essa diluição é menor do que a da diluição 1:2, representada por $\delta\lambda \pm 5,93882$ %. Esses valores de incerteza expandida significam que, ao utilizar esse método de diluição com ciclohexano para analisar o índice de refração de amostras BX, o intervalo obtido é de $\pm 3,73$ %, na diluição 1:1, e $\pm 5,94$ %, na diluição 1:2, em 95,45 % dos casos, observando-se, mais uma vez, a maior eficiência da metodologia para a diluição 1:1.

Nesse método de leitura do espectro da LPG em contato com as amostras BX e ciclohexano, para a diluição 1:1 utilizou-se uma quantidade maior de amostras BX (5 mL de cada amostra BX, comparada a 4 mL, na diluição 1:2), contudo, a quantidade de ciclohexano utilizada foi menor (5 mL de ciclohexano, para cada amostra BX, comparada a 8 mL, na diluição 1:2), obtendo-se maior vantagem na diluição 1:1, uma vez que o ciclohexano é um solvente de alto custo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1. CONCLUSÕES

Por intermédio da caracterização da rede de período longo, verificou-se a viabilidade da utilização desta como transdutor de índice de refração para o biodiesel e misturas BX, substâncias com índice de refração menor do que o da casca da fibra ótica que contém a rede. Estimou-se, a partir dos ajustes da curva de sensibilidade, o valor aproximado do índice de refração da casca da fibra na qual a LPG foi gravada ($n_{ca} = 1,4557 \pm 0,0025$), assim como o modo de casca ao qual o modo fundamental é acoplado, o quinto. Observou-se o deslocamento da banda para menores comprimentos de onda, à medida que o índice de refração aumenta.

Contudo, para o biodiesel ($n_{bio} = 1,4550 \pm 0,0002$) e para o óleo diesel ($n_{diesel} = 1,4700 \pm 0,0001$), cujos índices de refração são muito próximos ou maiores do que o índice de refração da casca, a luz guiada se perde devido à modificação na condição de guiamento entre os modos de casca e o modo fundamental.

Com o intuito de se utilizar a LPG como transdutor do biodiesel e do óleo diesel, dependente de comprimento de onda, solucionou-se o problema adicionando uma substância não reagente, solvente e, principalmente, com o índice de refração menor do que o índice da casca da fibra, o ciclohexano ($n_{ciclo} = 1,4259 \pm 0,0003$). As proporções de biodiesel, óleo diesel, B80, B60, B40, B20 e ciclohexano escolhidas foram de 1:1 (um de amostra para um de ciclohexano) e 1:2 (um de amostra para dois de ciclohexano), uma vez que os índices de refração das diluições estão abaixo do índice da casca da fibra e se encontram em uma faixa de alta sensibilidade.

Na diluição 1:1, observou-se que os índices de refração das misturas BX ficaram entre $1,4396 \pm 0,0001$ (B100) e $1,4475 \pm 0,0002$ (B0), havendo um deslocamento em comprimento de onda do espectro da LPG, quando em contato com essas amostras, de 6,52 nm. Já na diluição 1:2, os índices ficaram entre $1,4346 \pm 0,0002$ (B100) e $1,4402 \pm 0,0002$ (B0), havendo um deslocamento em comprimento de onda menor, de 2,45 nm.

A fim de minimizar erros aleatórios e sistemáticos que compõe as incertezas associadas ao dispositivo, avaliou-se a resposta da LPG em relação à resposta obtida pela substância de referência, o ciclohexano. Obteve-se, para a diluição 1:1, um desvio padrão

da resposta relativa da LPG aproximadamente três vezes menor do que o desvio padrão da resposta absoluta da LPG. Para a diluição 1:2, o desvio padrão da resposta relativa não diminuiu significativamente, porém esta foi a resposta utilizada, por ser ligeiramente menor e para continuar o padrão utilizado na diluição 1:1.

O aumento da concentração de biodiesel em óleo diesel mostra um comportamento decrescente e não-linear da curva de calibração (deslocamento em comprimento de onda, em nm, em função da concentração de biodiesel em óleo diesel, BX, em % v/v) para as duas diluições. Os valores de sensibilidade obtidos na diluição 1:1 são maiores do que os valores da diluição 1:2, obtendo-se, assim, melhores valores de resolução, possíveis de serem medidos pelo sistema.

O conjunto dos valores das características metrológicas resulta no cálculo da incerteza combinada, faixa de dúvida associada com a resposta do dispositivo, em um nível de confiança de 68,27 %, cujos valores são 1,87 % para a diluição 1:1 e 2,97 % para a diluição 1:2. Para um nível de confiança maior, de 95,45 %, multiplicou-se o valor da incerteza combinada por um fator de correção $k=2$, obtendo-se a incerteza expandida, cujos valores são 3,73 % para a diluição 1:1, e 5,94 % para a diluição 1:2.

Os resultados obtidos demonstraram que a diluição 1:1 oferece mais vantagens, no que diz respeito à maior sensibilidade, melhor resolução e menor incerteza combinada e expandida. Apesar da melhor linearidade da curva de calibração para a diluição 1:2 comparativamente à diluição 1:1, a diluição 1:1 deve ser preferida para análise de menores concentrações de biodiesel em diesel.

Para o método da encapsulação foram feitos apenas teste preliminares, porém se pode observar que as medidas foram promissoras, uma vez que a encapsulação implica em maior robustez e estabilidade do sistema.

5.2. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, pretende-se dar continuação ao método de encapsulação da LPG (Anexo A), aprimorando o recipiente que contém as amostras, assim como a encapsulação propriamente dita, testando a reprodutibilidade e repetitividade desse sistema. Pretende-se, ainda, testar o método da diluição com ciclohexano com uma rede de período longo em cascata (CLPG), a fim de detectar menores concentrações de biodiesel na mistura BX, uma vez que a CLPG é mais sensível ao índice de refração quando comparada com a LPG. E por fim, pretende-se construir um sensor comercial, portátil, para medidas locais.

REFERÊNCIAS

ABRAMOV, A. A., EGGLETON, B. J., ROGERS, J. A., ESPINDOLA, R. P., HALE, A., WINDELER, R. S., STRASSER, T. A. Electrically Tunable Efficient Broad-Band Fiber Filter. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 11, n.4, p. 445-447, 1999.

ADAMS, C., PETERS, J. F., RAND, M. C., SCHROER, B. J., ZIEMKE, M. C., Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: endurance tests. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 60, p. 1574-1579, 1983.

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

ANTOLIN, G., TINAUT, F.V., BRICEÑO, Y., CASTAÑO, V., PÉREZ, C., RAMÍREZ, A. I. Optimization of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111 – 114, 2002.

BAGLEY, S. T., GRATZ, L. D., JOHNSON, J. H., MCDONALD, J. F., Effects of an oxidation catalytic converter and a biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emission from an IDI diesel engine. **Environmental Science Technology**, v. 32, p. 1183-1191, 1998.

BARTHOLOMEW, D., Vegetable Oil Fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 58, p. 286-288, 1981.

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

BATHIA, V., VENGSARKAR, A. M. Optical fiber long-period grating sensors. **Optics Letters**, v. 21, nº. 9, May 1996.

BATHIA, V., CAMPBELL, D. K., SHERR, D., D'ALBERTO, T. G., ZABARONICK, N. A., TEN EYCK, G. A., MURPHY, K. A., CLAUS R. O. Temperature-insensitive and strain insensitive long-period grating sensors for smart structures. **Opt. Eng.**, v. 36, p. 1872 – 1876, 1997.

BATHIA, V. Applications of long-period gratings to single and multi-parameter sensing. **Opt. Express**, v. 4, p. 457 – 466, 1999.

CARDOSO, T. K. M. Transdutores a fibra ótica baseados em redes de período longo em cascata para avaliação da mistura petrodiesel-biodiesel, 2010. **Dissertação** (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (Orientador) José Luís Fabris.

CHIANG, K.S., LIU, Y., MG, N. M., DONG, X. Analysis of etched long-period grating and its response to external refractive index. **Electronics Letters**, v. 36, p. 966 – 967, 2000.

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.

COSTA NETO, P. R., ROSSE, L. F. S., ZAGONEL, G. F., RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, vol. 23, p. 531 – 537, 2000.

COSTA, R. Z. V. Produção, Estabilização e Caracterização de Redes Fotorrefrativas de Período Longo em Fibras Óticas para Sensores, 2009. **Tese** (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (Orientador) José Luís Fabris.

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.

DIANOV, E. M., STARODUBOV, D. S., VASILIEV, A. S., FROLOV A. A., MEDVEDKOV. Refractive index gratings written by near-UV radiation. **Optics Letters**. Vol. 22, p. 221 – 223, 1997.

DURBIN, T. D., NORBECK, J. M., The effects of biodiesel blends and ARCO EC-diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1686-1691, 2002.

ERDOGAN, T. Fiber grating spectra. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, n.8, p. 1277-1294, 1997.

FALATE, R. Produção e Caracterização de Redes de Período Longo para Aplicações em Sensoriamento, 2002. **Dissertação** (Curso de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (Orientador) José Luis Fabris.

FALATE, R., KAMIKAWACHI, R. C., FABRIS, J. L., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J. Fiber optic hydrocarbon sensors based on long period gratings. **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, v. 3, nº. 5, p. 47 – 55, 2004.

FALATE, R., KAMIKAWACHI, R. C., FABRIS, J. L., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J. Fiber Optic Sensors foi Hydrocarbon Detection. **Sensors and Actuators B**, v. 105, nº. 2, p. 430 – 436, 2005.

FALATE, R. Redes de Período Longo Fabricadas com Arco Elétrico como Sensores de Parâmetros Físico-Químicos, 2006. **Tese** (Curso de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (Orientador) José Luis Fabris.

FALATE, R., NIKE, K., COSTA NETO, P. R., CAÇÃO Jr, E., 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, 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., REZENDE, C. M., PINTO A. C. Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel:diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. **Química Nova**, vol. 30, n. 8, p. 1900-1905, 2007.

FREEDMAN, B., PRYDE, E. H., MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, vol. 61, p. 1638 – 1643, 1984.

FEUGE, R. O., GROSE, T. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 26, p. 97-102, 1949.

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, vol. 92, nº. 5, p. 405 – 416, 2001.

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

HETCH, E. Optics, ed. 2, Addison-Wesley, 1990.

HILL, K. O., FUJII, Y., JOHNSON, D. C., KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection fiber fabrication. **Appl. Phys. Lett.**, v. 32, nº. 10, p. 647 – 649, 1978.

HILL, K. O., MELTZ, G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, n. 8, p. 1263-1276, 1997.

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.

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.

JCGM/WG 1, Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, *JCGM 100:2008*, 2008.

KALAM, M. A., MASJUKI, H. H., Biodiesel from palmoil – an analysis of its properties and potential. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 471-479, 2002.

KAMIKAWACHI, R. C. Estudo de redes de período longo como elemento sensor de hidrocarbonetos, 2003. **Dissertação** (Curso de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (Orientador) José Luís Fabris.

KAMIKAWACHI, R. C. Dispositivos sensores em fibra para uso em refratometria, 2007a. **Tese** (Curso de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (Orientador) José Luís Fabris.

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.

KASHYAP, R. Fiber Bragg Gratings, San Diego: Academic Press, 1999.

KAWANO, M. S. Transdutor a fibra ótica para análise do biodiesel, 2010. **Dissertação** (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (Orientadora) Marcia Muller.

KERSEY, A. D., DAVIS, M. A., PATRICK, H. J., LEBLANC, M., KOO, K. P., ASKINS, C. G., PUTNAM, M. A., FRIEBELE, E. J. Fiber Grating Sensors. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, p.1442-1463, 1997.

KIM, C. S., HAN, Y., LEE, B. H., HAN, W. T., PAEK U. C., CHUNG, Y. Induction of the refractive index change in B-doped optical fibers through relaxation of the mechanical stress. **Optics Letters**, v. 24, p. 646 – 648, 1999.

KLEMPA, 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**, IBP7604, 2004.

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

KONDO, Y., NOUCHI, K., MITSUYU, T., WATANABE, M., KAZANSKY, P., HIRAO, K. Fabrication of long period fibre gratings by focused irradiation of infra-red femtosecond laser pulses. **Optics Letters**, v. 24, p. 646 – 648, 1999.

KOSINSKI, S. G., VENGSARKAR, A. M. Splice-based long period fiber gratings, in **Optical Fiber Sensors Conference**, OFC 98, paper ThG3, Technical Digest, p. 278 – 279, 1998.

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

MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. **Bioresour. Technol.**, v. 70, p. 1-15, 1999.

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.

MELTZ, G., MOREY, W. W., GLENN, W. H. Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method. **Optics Letters**, v. 20, p. 823-825, 1989.

MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceriquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. **Química Nova**, v. 32, p. 639-648, 2009.

NYE, M. J., WILLIANSO, T. W., DESHPANDE, S., SCHRADER, J. H., SNIVELY, W. H., YURKEWICH, T. P., FRENCH, C. R., Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 60, p. 1598-1601, 1983.

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

PATRICK H. J., KERSEY, A. D., BUCHOLTZ, F., EWING, K. J., JUDKINS, J. B., VENGSARKAR, A. M. Chemical sensor based on long-period fiber grating response to index of refraction. **Proceedings Conf. Lasers Eletro-Opt.** v. 11, p. 420-421, 1997.

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. 160 –1612, 1998.

PINTO, A. C., GUARIEIRO, L. L. N., REZENDE, M. J. C., RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P., ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. **J. Braz. Chem. Soc.** Vol. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

POSSETTI, G. R. C., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., ARRUDA, L. V. R., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of a long period fibre grating based transducer in the fuel industry. **Measurement Science and Technology**, v. 20, p. 1 – 9, 2009a.

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, 2009b.

POSSETTI, G. R. C. Sensor Inteligente à Fibra Ótica para Análise da Qualidade da Gasolina Brasileira, 2009c. **Dissertação** (Curso de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Orientador) José Luís Fabris.

PRYDE, E. H. Vegetable oil as diesel fuel: overview. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 60, p. 1557-1558, 1983.

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 gratings. **Optical Materials**, v. 14, p. 239-242, 2000.

RASTOGI, V., CHIANG, K. S. Long-period gratings in planar waveguides. **Applied Optics**, v. 41, n. 30, 2002.

SÁ FILHO, H. L., ROTENBERG, B., ALBUQUERQUE, S. F., MENDONÇA, M. C. G., MEDEIROS, P. R. S. **Informativo do INT**, v. 12, p. 29, 1979.

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.

SILVA, C. L. M., Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. **Dissertação de Mestrado**. UNICAMP, 2005.

SOMAVILLA, C. A., In: Pesquisa de opinião: passageiros de veículos que utilizam biodiesel, **Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba**, 1998.

STARODUBOV, D. S., GRUBSKY, V., FEINBERG, J. All-fiber bandpass filter with adjustable transmission using cladding-mode coupling. **IEEE Photonics Technology Letters**. v. 10, n. 11, p. 1590-1592, 1998.

STRAYER, R. C., BLAKE, J. A., CRAIG, W. K., Canola and high erucic rapessed oil as substitutes for diesel fuel: preliminary tests. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 60, p. 1587-1592, 1983.

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

VASILIEV, S. A., MEDVEDKOV, O. I. Long-period refractive index fiber gratings: properties, applications and fabrication techniques. **Proceedings of SPIE**, v. 4083, p. 212-223, 2000.

VENGSARKAR, A. M., LEMAIRE, P.J., JACOBOVITZ – VESELKA, G., BATHIA, 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, 1995.

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, nº. 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, nº. 5, p. 336 – 338, 1996b.

VUOLO, J. H. Fundamentos da Teoria dos Erros. *Editora Edgard Blücher Ltda*, 1996.

ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., McLEAN, D. D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1 – 16, 2003.

ZIEJEWSKI, M., KAUFAMAN, K. R., Laboratory endurance test of a sunflower oil blend in a diesel engine. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 60, p. 1567-1573, 1983.

ANEXO A

A.1 CARACTERIZAÇÃO DE UMA LPG ENCAPSULADA, UTILIZANDO A DILUIÇÃO DE BIODIESEL E ÓLEO DIESEL COM CICLOHEXANO

Para manter a LPG sob tensão longitudinal constante, assim como proporcionar estabilidade ao sistema, foi utilizado um sistema de encapsulação (Terada, 2010). A fibra foi fixada em uma peça metálica e uma canaleta de quartzo foi alocada na região da fibra contendo a rede, conforme a Figura 22a. Para a caracterização da rede, esse sistema foi mantido fixo, enquanto um recipiente de PVC, contendo os analitos, pudesse ser deslocado após cada medição. Em uma das extremidades da fibra foi conectado um LED superluminescente (*Superlum, Pilot-2*), operando na faixa de 1445 a 1645nm, o qual foi utilizado como sinal de entrada a ser transmitida pela fibra. Na outra extremidade foi conectado um analisador de espectros óticos (*OSA – Optical Spectrum Analyser, Anritsu, MS9710B*), operando com resolução de 0,2nm e estabilidade de comprimento de onda de $\pm 5\text{pm}$, conforme Figura 22b (Terada, 2010).

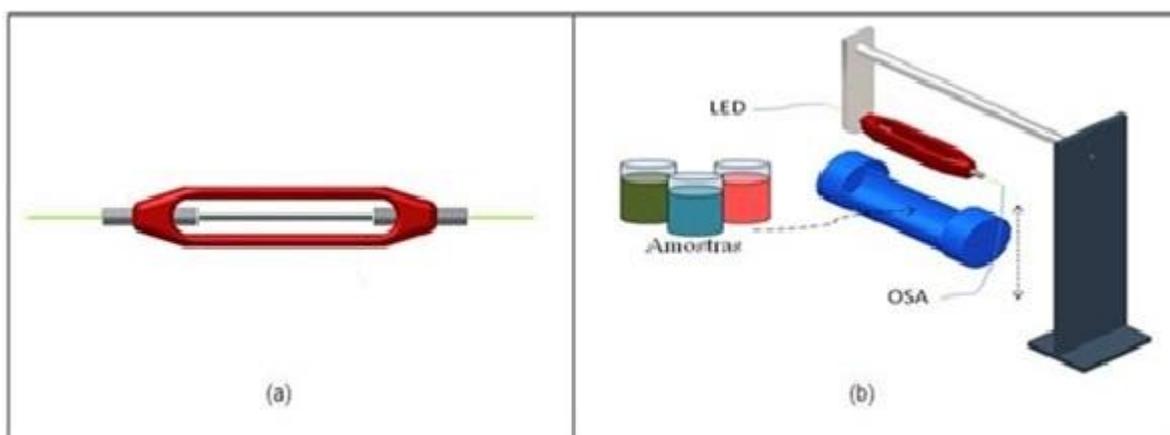


Figura 22 – Encapsulação da LPG: (a) corpo metálico e canaleta e (b) ilustração esquemática dos materiais utilizados para a caracterização e análise das amostras (Terada, 2010).

A rede de período longo utilizada, com um período de 400 μm , foi gravada pelo método ponto a ponto, com radiação UV emitida por um laser (*New Wave, Tempest-20 Nd:YAG*), operando em 266 nm, em uma fibra fotossensível (*Nuffern®*) (Costa, 2009).

Na caracterização da LPG encapsulada foram utilizadas as seguintes amostras: (a) ar, (b) etanol, (c) ciclohexano, (d) biodiesel e ciclohexano (1:3), (e) biodiesel e ciclohexano (1:1), (f) diesel e ciclohexano (1:1), (g) biodiesel e (h) diesel. Para se obter as amostras binárias, as misturas foram realizadas nas seguintes proporções, conforme Tabela 25.

Tabela 25 – Proporções das substâncias que compõe as amostras binárias.

Amostras binárias	Quantidade (mL)
Biodiesel e Ciclohexano (1:3)	10 mL de biodiesel e 30 mL de ciclohexano
Biodiesel e Ciclohexano (1:1)	15 mL de biodiesel e 15 mL de ciclohexano
Diesel e Ciclohexano (1:1)	15 mL de diesel e 15 mL de ciclohexano

A fim de realizar tais misturas, utilizou-se um béquer de 50 mL, para acondicionar cada amostra, pipetas graduadas de 5 mL, para transferir a quantidade exata de cada substância ao Becker e um bastão de vidro para homogeneizar as misturas.

Com o OSA operando numa resolução de 0,2 nm e abrangendo um comprimento de onda de 1470nm a 1540nm, foram feitas as aquisições dos espectros de transmissão quando a LPG entrava em contato com cada uma das amostras. Primeiramente, adquiriu-se o espectro do sinal do LED e, em seguida, o espectro da rede em contato com o ar. Cada amostra foi transferida do béquer, vertendo-se o conteúdo deste para o recipiente de PVC, obtendo-se os respectivos espectros. Foram realizadas quinze medições a fim de analisar a repetitividade dos resultados. Entre cada medida foi realizada a limpeza do dispositivo, por meio da imersão do transdutor em ciclohexano, deixando este em contato com a rede por tempo suficiente, até se estabilizar o espectro da rede. Após a medida de cada amostra, verificou-se o índice de refração das mesmas por meio do refratômetro de Abbe. Para tal, transferiu-se, para a superfície do prisma de medição do refratômetro, uma porção dessas amostras, com o auxílio de um conta-gotas, repetindo-se esse procedimento três vezes.

Sabendo que as LPGs são sensíveis, também, à temperatura, esta foi mantida constante durante o processo de medição, por meio de um climatizador de ambientes, a $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, e a temperatura das amostras foi monitorada por um termopar (*Minipa – tipo K*).

Para o levantamento do comprimento de onda central do vale de atenuação da LPG imersa nos diferentes fluidos, foi realizado o ajuste estatístico, ou seja, a média dos valores dos comprimentos de onda obtidos pelas 15 medições, assim como os desvios padrões. Esse comprimento de onda, juntamente com os dados experimentais dos valores dos índices de refração de cada amostra, foram plotados em um gráfico, com o programa *Origin®* (versão 6.1). No eixo das abscissas ficaram os índices de refração e no eixo das

ordenadas os comprimentos de onda. Nos pontos plotados no gráfico foi realizado um ajuste com a equação de Chiang (Chiang *et al*, 2000), anteriormente apresentada pela Equação 16.

A visualização da banda de atenuação de uma rede de período longo no OSA foi feita por meio da razão entre o sinal da rede e do LED, conforme o espectro da Figura 23. Para a caracterização da LPG encapsulada, foram colocadas as seguintes substâncias, em contato com a rede: (a) ar, (b) etanol, (c) ciclohexano, (d) biodiesel e ciclohexano (1:3), (e) biodiesel e ciclohexano (1:1), (f) diesel e ciclohexano (1:1), (g) biodiesel e (h) diesel.

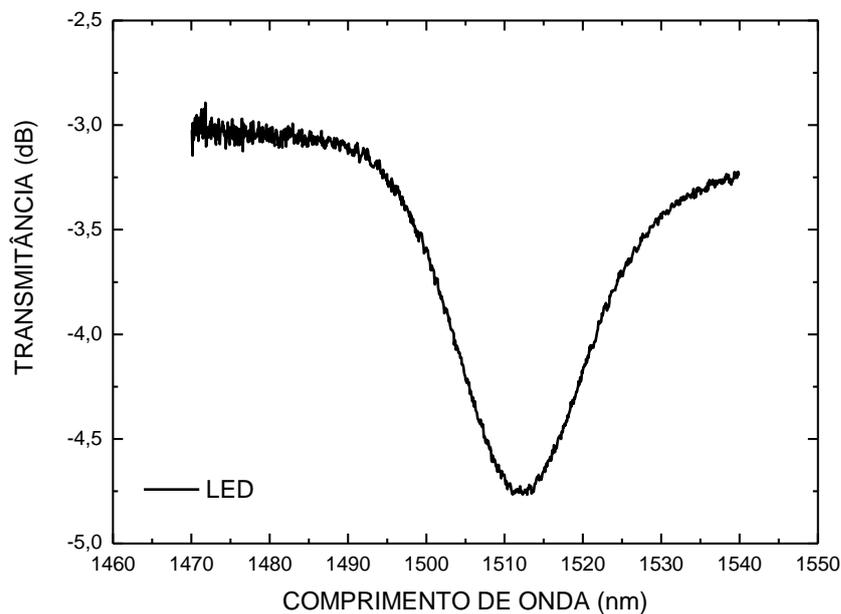


Figura 23 – Espectro da razão do sinal da LPG encapsulada e do LED

A Tabela 26 mostra a média e o desvio padrão dos valores obtidos para o índice de refração, assim como a média e o desvio padrão dos valores obtidos para o comprimento de onda central, da banda de atenuação da LPG, em contato com as substâncias.

Tabela 26 – Valores dos índices de refração e dos comprimentos de onda (nm) de cada substância em contato com a LPG encapsulada.

Substância	Índice de refração	Comprimento de onda (nm)
Ar	1,0000	1512,11 ± 0,01
Etanol	1,3624 ± 0,0001	1507,37 ± 0,01
Ciclohexano	1,4258 ± 0,0001	1501,68 ± 0,02
Biodiesel/ciclohexano (1:3)	1,4325 ± 0,0001	1499,87 ± 0,03
Biodiesel/ciclohexano (1:1)	1,4400 ± 0,0001	1496,15 ± 0,04

Substância	Índice de refração	Comprimento de onda (nm)
Diesel/ciclohexano (1:1)	$1,4468 \pm 0,0001$	$1490,41 \pm 0,04$
Biodiesel	$1,4564 \pm 0,0001$	$1540,58 \pm 0,37$
Diesel	$1,4698 \pm 0,0001$	$1523,45 \pm 0,05$

A Figura 24 mostra o espectro de transmissão da LPG1 quando em contato com as diferentes substâncias, em escala logarítmica, relativa ao sinal do LED, em um intervalo de 1470nm a 1540nm. A posição do comprimento de onda central (λ_c), a largura de banda ($\Delta\lambda$) e a amplitude (A_{dB}) referente à banda de atenuação dependem do índice de refração dessas substâncias, atuantes como meio externo.

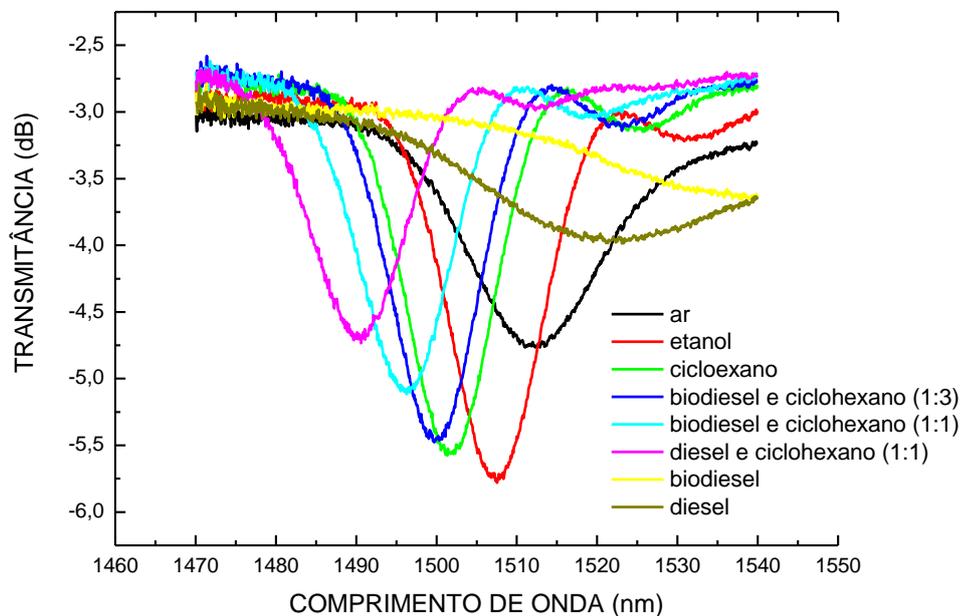


Figura 24 – Espectros de transmissão da LPG encapsulada, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.

Pode-se observar, pela Tabela 26 e pela Figura 24, que, conforme o índice de refração do meio externo aumenta, a banda de atenuação é deslocada para menores comprimentos de onda. O aumento do índice de refração externo induz a elevação do índice de refração efetivo dos modos de casca, diminuindo, assim, a diferença entre os índices de refração efetivos dos modos de núcleo e casca, fazendo com que a banda seja deslocada para menores comprimentos de onda.

O deslocamento do comprimento de onda central da banda ressonante para menores comprimentos de onda, em função do aumento do índice de refração, é mostrado

na Figura 25. Verifica-se a curva da resposta da LPG e a sensibilidade ao índice de refração, isto é, a magnitude do deslocamento do comprimento de onda central da banda de atenuação principal de seu espectro de transmissão. O ajuste dos pontos foi realizado a partir da Equação 16 (Chiang *et al*, 2000) e a sensibilidade foi obtida por meio de sua derivada, a Equação 17.

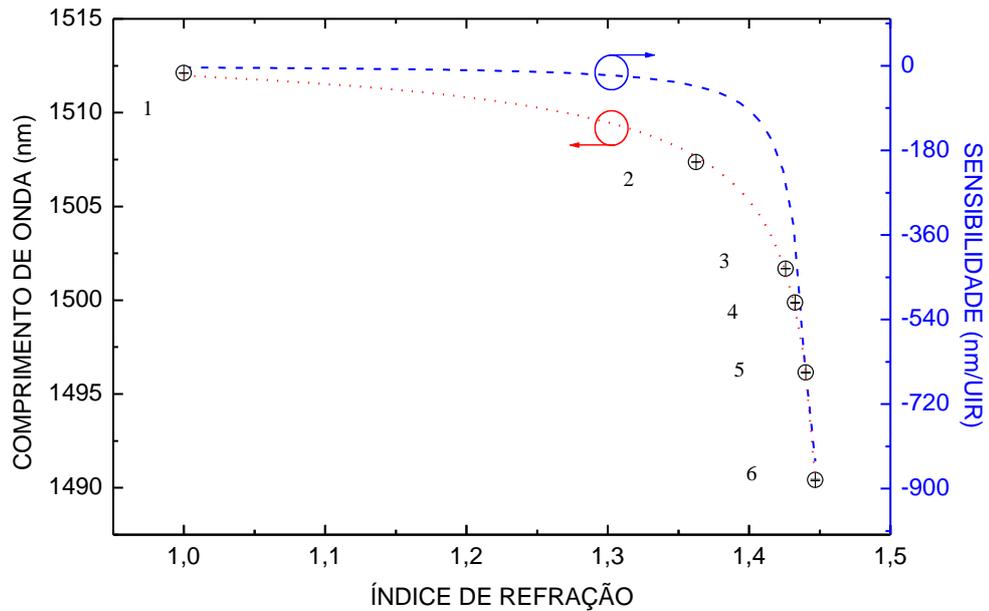


Figura 25 – Curva de resposta da LPG encapsulada quanto à sensibilidade à variação do índice de refração externo (vermelha) e curva de sensibilidade (azul).

Observa-se, na Figura 25, o deslocamento do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG, conforme o índice de refração externo aumenta. As substâncias são: (1) ar, (2) etanol, (3) ciclohexano, (4) biodiesel e ciclohexano (1:3), (5) biodiesel e ciclohexano (1:1), e (6) diesel e ciclohexano (1:1). A linha vermelha representa o ajuste da Equação 16 aos pontos experimentais e a linha azul representa a sensibilidade, cuja unidade é nm/UIR, sendo UIR, unidades de índice de refração. Os parâmetros, constantes, utilizados na expressão foram: $\Lambda = 400\mu\text{m}$, $\rho = 62,5\mu\text{m}$ e $n_{ext} = 1,0000$ (índice de refração externo, referente ao ar). Os parâmetros variáveis são: o valor de $(u_{\infty}) = (15,41667 \pm 0,37103)$, o comprimento de onda inicial $(\lambda_0) = (1512,00 \pm 0,23)$ nm e $n_{ca} = 1,45655 \pm 0,00118$. O n_{ca} é o índice de refração da casca da fibra que contém a rede, obtido por intermédio da Equação 16. Comparando com o valor do biodiesel, da Tabela 25, comprova-se que o valor do índice de refração deste é muito próximo ao valor de índice de refração da casca. Verificou-se, em uma tabela de valores da função de Bessel, que o valor

da constante de proporcionalidade se aproxima do valor para o quinto modo de propagação da casca, concluindo-se que a banda de atenuação do espectro da LPG em questão se origina do acoplamento do modo fundamental de núcleo ($m=1$) para o quinto modo de casca ($m=5$).

O processo de encapsulação da fibra deve ser aprimorado, pois muitas redes foram quebradas, impossibilitando a utilização da encapsulação nas análises do índice de refração pelo método da diluição.

ANEXO B

B.1 INCERTEZAS QUE FORMAM A BARRA DE ERROS, ASSOCIADAS AO DISPOSITIVO, PARA AS DILUIÇÕES 1:1 E 1:2 E VALOR RESIDUAL.

Tabela 27 – Valores utilizados para a obtenção das incertezas e características metrológicas, para a diluição 1:1.

Biodiesel (%)	100	80	60	40	20	0
Desvio padrão médio (nm)	0,05965	0,05248	0,06443	0,06489	0,05331	0,07167
Incerteza associada ao preparo da amostra (%)	0,01138	0,01309	0,01587	0,01972	0,02464	0,03063
Incerteza associada à resolução do OSA (nm)	0,00289	0,00289	0,00289	0,00289	0,00289	0,00289
Incerteza associada à repetitividade (nm)	0,01591	0,03046	0,00350	0,00224	0,00399	0,00562
Sensibilidade Inicial (nm/%)	0,03943	0,04536	0,05499	0,06833	0,08537	0,10612
Residual (nm)	0,02245	-0,06162	0,03086	0,08286	-0,07451	0,04148

Tabela 28 – Valores utilizados para a obtenção das incertezas e características metrológicas, para a diluição 1:2.

Biodiesel (%)	100	80	60	40	20	0
Desvio padrão médio (nm)	0,03819	0,05024	0,04810	0,03307	0,03896	0,05406
Incerteza associada ao preparo da amostra (%)	0,00545	0,00623	0,00701	0,00779	0,00858	0,00936
Incerteza associada à resolução do OSA (nm)	0,00289	0,00289	0,00289	0,00289	0,00289	0,00289
Incerteza associada à repetitividade (nm)	0,00224	0,00133	0,00198	0,00111	0,00473	0,00605
Sensibilidade Inicial (nm/%)	0,01889	0,02159	0,0243	0,0270	0,02971	0,03241
Residual (nm)	0,02192	-0,06668	-0,00475	0,01800	0,00927	-0,02404