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

GALILEU GODOY TERADA

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SENSORES À FIBRA ÓTICA NO SETOR PETROQUÍMICO

DISSERTAÇÃO

CURITIBA 2010

GALILEU GODOY TERADA

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SENSORES À FIBRA ÓTICA NO SETOR PETROQUÍMICO

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de "Mestre em Ciências", do Programa de Pós–Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Área de Concentração: Informática Industrial.

Orientadora:Prof^a. Dr^a. Marcia MullerCoorientador:Prof. Dr. José Luís Fabris



Aos meus pais, Akira e Aparecida; E a toda minha família.

AGRADECIMENTOS

À minha família e minha namorada Emmanuelle, pelo carinho e apoio incondicional durante toda a fase de desenvolvimento desse trabalho.

À professora Marcia Muller, minha orientadora, e ao professor José Luís Fabris, meu coorientador, pela amizade, dedicação, atenção, paciência e foco com que conduziram a orientação das minhas atividades durante todo o período do mestrado. Agradeço também às constantes exigências relacionadas a prazo e qualidade, pois essas contribuíram fortemente para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao meu amigo Gustavo Possetti pelo apoio prestado ao longo de toda a fase de desenvolvimento dessa dissertação. Agradeço ainda pela disponibilidade, revisão de textos e por todas as produtivas discussões realizadas.

Aos meus amigos do laboratório de Laser, pela amizade, companhia, discussões e pelo apoio nas horas mais difíceis encontradas durante essa fase.

À professora Lúcia Valéria de Arruda Ramos pela orientação relacionada à utilização das redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy*.

Ao laboratório LASCA da UTFPR, por tornar possível a utilização do sistema de medição baseado em ultrassom para a realização de experimentos e obtenção de dados necessários ao desenvolvimento desse trabalho

Ao Rafael Daciuk pelo suporte prestado na realização das medições e nos tratamento de dados relacionados ao sistema de medição baseado em ultrassom.

A todos os colegas que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho.

À UTFPR, pelas instalações oferecidas para a realização desse trabalho.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) que por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT (PRH10-UTFPR) apoiaram financeiramente este projeto.



RESUMO

TERADA, Galileu Godoy. **Caracterização e Aplicação de Sensores à Fibra Ótica no Setor Petroquímico**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba.

Este trabalho apresenta um estudo sobre o emprego de redes de período longo como transdutores aplicados ao setor petroquímico. Resultados são apresentados ilustrando as fases envolvidas na produção, caracterização, encapsulação e aplicação das redes de período longo. Utilizando o método de gravação ponto-a-ponto e luz ultravioleta, foram produzidas três redes de período longo. Foi proposta uma metodologia para encapsulação de redes capaz de agregar robustez e versatilidade ao sistema de medição. A rede encapsulada foi aplicada na análise de misturas de combustíveis e solventes. Foi observado que a sensibilidade da rede ao índice de refração externo não foi prejudicada pela encapsulação e que, além da proteção adicional contra danos externos, a reprodutibilidade da rede foi melhorada consideravelmente. Para as amostras empregadas, a melhoria na reprodutibilidade apresentou valores entre 40 % e 78 %. Finalmente, o desempenho da rede encapsulada foi verificado para análise da concentração de etanol em uma mistura etanol-água. Foi observado que a resposta da rede à concentração de etanol em uma mistura etanol-água. Foi observado que a resposta da rede à concentração de etanol em uma mistura etanol-água. Foi observado que a resposta da rede à concentração de etanol entre 60 % e 100 %.

Para solucionar o problema da ambiguidade e determinar a concentração de etanol em misturas etanol-água, foram propostos quatro métodos baseados em redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy*. O método com o melhor desempenho foi construído baseado em redes neurais artificiais e implementado de forma a correlacionar a resposta da LPG com a velocidade do som obtida para amostras com diferentes concentrações de etanol. O desvio máximo observado entre o valor da concentração de etanol em uma amostra em relação ao valor fornecido pela rede neural artificial foi de apenas 0,55%, com erro médio quadrático de 0,13%.

Palavras-chave: sensor em fibra ótica, rede de período longo, rede neural artificial, sistemas *fuzzy*, mistura etanol-água, encapsulação de sensores em fibra ótica, ultrassom.

ABSTRACT

Terada, Galileu Godoy. **Characterization and Application of Fiber Optic Sensors in the Petrochemical Industry**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Curitiba.

This work shows the applicability of long period gratings as transducers in the petrochemical industry. Results are presented in order to illustrate the phases involved in the fabrication, characterization, encapsulation and application of the long period gratings. Three long period gratings were produced using the point-by-point technique based on the ultraviolet irradiation. An encapsulation methodology was proposed to improve the long period grating robustness and versatility. The encapsulated long period grating was applied to the fuel blends and solvents analysis. It was shown that the optical fiber device sensitivity for changes in the external refractive index is not affected by the encapsulation. In addition to the extra protection to external damages added by the encapsulation, the device reproducibility was considerably improved. For the employed samples this improvements range from 40 % to 78 %. Finally the transducer performance was assessed in the analysis of ethanol concentration is non-linear and presents an ambiguous behavior to samples with ethanol concentration ranging from 60 % to 100 %.

Four different methods based on artificial neural networks and fuzzy inference systems were proposed to determine the ethanol concentration in ethanol-water mixtures. The method with the best performance was based on artificial neural networks, and implemented in order to correlate the LPG response with the sample's sound velocity obtained to samples with different ethanol concentration. The maximum deviation observed between the sample's ethanol concentration and the value provided by the artificial neural network was 0,55%, with mean squared error of 0.13 %.

Keywords: optical fiber sensor, long-period grating, artificial neural networks, fuzzy systems, ethanol-water mixtures, optical fiber sensors encapsulation, ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Índices de não-conformidade dos combustíveis comercializados no Brasil (Brasil, 2009b)
Figura 2 – Diagrama esquemático de um fibra ótica com perfil degrau
Figura 3 – Índice de refração de uma fibra ótica com: (a) perfil degrau e (b) perfil gradual 36
Figura 4 – Diagrama esquemático da rede de período longo
Figura 5 – Gravação de LPG utilizando máscara de amplitude
Figura 6 – Diagrama com os eventos utilizados para determinação do tempo de trânsito (Daciuk, 2008)
Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de gravação de LPG 47
Figura 8 – Representação dos componentes do sistema de encapsulação da LPG 49
Figura 9 – Diagrama esquemático do sistema de encapsulação da LPG sem canaleta 50
Figura 10 – Desenho da canaleta de que compõe um dos sistemas de encapsulação da LPG.50
Figura 11 – Fixação da canaleta depois da LPG ter sido alocada no corpo metálico 50
Figura 12 – Diagrama das etapas de construção do sistema de encapsulação utilizando canaleta de quartzo
Figura 13 – Esquemático do sistema de caracterização para LPG encapsulada 52
Figura 14 – Representação do sistema de caracterização da LPG não-encapsulada53
Figura 15 – Representação do aparato experimental empregado na caracterização de líquidos utilizando o sistema de medição baseado em ultrassom (a) e a representação esquemática da alocação dos transdutores acústicos (b) (Daciuk, 2008)
Figura 16 – Fotos do módulo de aquisição de dados (a) e placa do sistema de medição baseado em ultrassom (b)
Figura 17 – Diagrama esquemático de uma rede neural artificial MLP, com duas entradas e uma saída, construída com o intuito de determinar o teor de etanol presente em amostras de etanol-água
Figura 18 – Espectros de transmissão da LPG1 obtidos durante o processo de gravação 66
Figura 19 – Espectros de transmissão da LPG2 obtidos durante o processo de gravação 66
Figura 20 – Espectros de transmissão da LPG3 obtidos durante o processo de gravação 66
Figura 21 – Resposta e sensibilidade da LPG1 às substâncias com diferentes índices de refração (cenário 1)
Figura 22 - Comparação da resposta em comprimento de onda da LPG1 encapsulada sem canaleta (a) e encapsulada com canaleta (b)
Figura 23 – Resposta e sensibilidade da LPG1 às substâncias com diferentes índices de refração (cenário 2)
Figura 24 - Sensibilidades ao índice de refração da LPG1 encapsulada sem canaleta (curva em azul) e da LPG1 encapsulada com canaleta (curva em vermelho)72
Figura 25 – Resposta da LPG2 encapsulada com canaleta fixa ao corpo metálico às substâncias com diferentes índices de refração72
Figura 26 – Resposta da LPG3 não -encapsulada às substâncias com diferentes índices de refração

Figura 27 - Comparação da sensibilidade da LPG2 encapsulada (curva em preto) com a LPG3 Figura 28 – Resposta da LPG3 não-encapsulada (a) e da LPG2 encapsulada (b) (Vale 2) às amostras com diferentes índices de refração durante 4 ciclos de medida......75 Figura 29 - Resposta da LPG2 encapsulada com canaleta fixa ao corpo metálico submetida as amostras resultantes da mistura de etanol-água em diferentes proporções......77 Figura 30 - Respostas da LPG encapsulada (a) e média (b) das respostas em relação às misturas de etanol-água......78 Figura 32 – Velocidade do som absoluta (a) e média da velocidade do som relativa (b) em Figura 33 - Mapeamento das entradas (comprimento de onda A e comprimento de onda B) e saída (%) fornecidas pela rede neural artificial para o conjunto de treinamento (a) e para Figura 34 - Comparação da resposta da rede neural artificial e do valor alvo para o grupo de Figura 35 – Comparação entre a saída da rede neural artificial e os valores alvos para os dados Figura 36 - Mapeamento das entradas e saída fornecidas pela rede neural artificial para os dados de entrada e de saída para o conjunto de treinamento (a) e para o conjunto de Figura 37 - Comparação da resposta da rede neural artificial e do valor alvo para o grupo de Figura 38 – Comparação entre a saída da rede neural artificial e os valores alvos, para os Figura 39 - Comparação entre a saída da rede neural artificial e os valores alvos para os dados Figura 40 – Funções de pertinência das entradas 1(a) e 2(b) do sistema de inferência fuzzy. 89 Figura 41 – Modelo de estrutura do sistema de inferência fuzzy baseado na adição controlada Figura 43 – Comparação entre a saída do sistema fuzzy e dos valores alvos para os dados de Figura 44 – Funções de pertinência das entradas 1(a) e 2(b) do sistema de inferência fuzzy. 94 Figura 45 - Modelo de estrutura do sistema de inferência fuzzy baseado na correlação da Figura 46 – Comparação entre a resposta fornecida pelo sistema de inferência fuzzy e o valor Figura 47 – Comparação entre a saída do sistema fuzzy e os valores alvo para os dados de

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANFIS	Adaptative Fuzzy Inference System – Sistema de Inferência Fuzzy Adaptativo
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
FBG	Fiber Bragg Gratings – Rede de Bragg
FIS	Fuzzy Inference System – Sistema de Inferência Fuzzy
FP	Função de Pertinência
LED	Light Emitting Diode – Diodo Emissor de Luz
LPG	Long Period Gratings – Rede de Período Longo
MLP	Multilayer Perceptron
MSE	Mean Squared Error – Erro Médio Quadrático
OSA	Optical Spectrum Analyzer – Analisador de Espectros Óticos
RNA	Redes Neurais Artificiais
UV	Ultravioleta

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	21
1.2	ESTADO DA ARTE	24
1.3	OBJETIVO	32
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	32
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
2.1	FIBRAS ÓTICAS	35
2.2	REDES DE PERÍODO LONGO EM FIBRAS ÓTICAS	36
2.3	TECNICAS DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERIODO LONGO EM FIBRAS	
24	CAS40 DEDES NELIDAIS ADTIEICIAIS	12
2. 4 2.5	SISTEMAS FUZZY	42
2.6	TÉCNICAS DE ULTRASSOM PARA MEDICÃO DO TEMPO DE TRÂNSITO EM	15
AM	OSTRAS LÍQUIDAS	44
3	METODOLOGIA	47
31	SISTEMA DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO	47
3.2	SISTEMA DE ENCAPSULAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO	49
3.3	SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO	52
3.4	DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DO SOM EM AMOSTRAS	56
3.5	MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL	58
	3.5.1 Redes neurais artificiais aplicadas ao método da adição controlada de água	59
	3.5.2 Sistemas fuzzy aplicados ao metodo da adição controlada de agua	62 10
	LPG com a velocidade do som na amostra	1a 63
4	RESULTADOS	65
		65
4.1 1 2	PRODUÇÃO DE REDES DE PERIODO LONGO RESPOSTAS DAS LPG AO ÍNDICE DE REERAÇÃO	03 67
4.3	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL EM MISTURAS ETANO	07 DL-
ÁG	UA 81	
	4.3.1 Redes neurais artificiais aplicadas ao método da adição controlada de água	82
	4.3.2 Redes neurais artificiais aplicadas na correlação da resposta da LPG com a	
	velocidade do som nas amostras	84
	4.5.5 Sistemas fuzzy aplicados na correlação da resposta da LPG com a velocidade	88 do
	som nas amostras	93
	4.3.5 Comparação do desempenho dos métodos desenvolvidos	98
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	101
5.1	CONCLUSÕES	01
5.2	TRABALHOS FUTUROS	106
REI	FERÊNCIAS1	107
ANI	EXO - PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTA DISSERTAÇÃO 1	11

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A necessidade de evolução tecnológica, aliada aos estudos realizados por pesquisadores, leva à descoberta de novas tecnologias que, quando aprimoradas, beneficiam a indústria e usuários com a melhoria das técnicas existentes e a redução de custos. Um exemplo clássico é a área de telecomunicações que foi revolucionada pela tecnologia de fibras óticas quando os sistemas convencionais já demonstravam desempenho limitado (Agrawal, 1997).

A produção em massa de dispositivos optoeletrônicos fez com que novas áreas de aplicação surgissem como consequência da redução de custos. Uma das áreas em constante desenvolvimento e que desperta grande interesse dos pesquisadores é o sensoriamento baseado em redes à fibra ótica. Dentre as redes em fibras óticas, os dispositivos conhecidos como redes de período longo (LPG – Long Period Grating) são bastante conhecidos no meio acadêmico, apresentando viabilidade técnica comprovada em diversos tipos de aplicações. A LPG é capaz de efetuar a medição de parâmetros físicos, como, por exemplo, o índice de refração do meio externo, tensão mecânica, temperatura e raio de curvatura, constituindo um elemento sensor altamente atrativo (Bhatia e Vengsarkar, 1996). Esse tipo de dispositivo, classificado como intrínseco por apresentar o elemento sensor na própria fibra, apresenta, além de inovações técnicas, características diferenciadas. Dentre essas características, a passividade elétrica, a não-reatividade química e o alto ponto de fusão se destacam, permitindo a aplicação do sensor em locais hostis como, por exemplo, ambientes inflamáveis (López-Higuera, 1998). Essas características favorecem a aplicação das redes em fibras óticas no setor petroquímico e de biocombustíveis, os quais enfrentam sérios problemas decorrentes de adulterações ilegais dos produtos comercializados (Possetti et al., 2009a).

Estes fatos despertaram o interesse no desenvolvimento de sensores baseados em redes em fibras óticas, particularmente as redes de período longo, aplicados à análise de combustíveis fósseis e biocombustíveis (Falate et al., 2007; Possetti et al., 2009a).

Nos últimos anos, no Brasil, incentivos federais buscando o aumento da utilização de fontes de energia alternativas e renováveis encorajaram a produção do álcool etílico, tornando esta indústria um mercado bastante atrativo para investimentos.

O etanol hidratado apresenta ótima aplicabilidade como combustível de veículos devido ao seu alto desempenho (alta octanagem) aliado à possibilidade de sua utilização em motores convencionais (Possetti et al., 2009b). O aumento nas vendas de carros *flex-fuel* refletiu diretamente no aumento nas vendas do álcool combustível. No mês de maio de 2008, foi observado um aumento nas vendas de etanol hidratado pelas distribuidoras de 54,69 %. Em 2009, as vendas continuaram crescendo, sendo que em agosto as vendas eram 27,28 % maiores que no mesmo período do ano anterior (Brasil, 2009a).

Fato interessante pode ser observado nas estatísticas fornecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Como pode ser observado na Tabela 1, embora as vendas de álcool combustível tenham aumentado entre 2006 e 2009, a quantidade de amostras analisadas em laboratório em 2007 e 2008 foi reduzida quando comparada a 2006 (Brasil, 2009b).

Tabela 1 – Índices de não-conformidade do álcool combustível comercializado no Brasil. NT – Total de amostras coletadas; NC – Total de amostras não-conformes.

Ano	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
NT	15.240	14.822	20.781	60.807	42.792	43.833	41.350
NC	1.458	1.100	1.354	2.297	1.343	996	702

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil, 2009b)

Sendo assim, embora as estatísticas fornecidas pela ANP mostrem a redução do índice de não-conformidade do álcool combustível de 3,8 % (2006) para 2,3 % (2008), como ilustrado na Figura 1, a quantidade de amostras analisadas não reflete o grande aumento observado nas vendas.



Figura 1 – Índices de não-conformidade dos combustíveis comercializados no Brasil. Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil, 2009b)

Para aumentar a eficácia do processo de fiscalização de combustíveis é imprescindível o desenvolvimento de técnicas e dispositivos capazes de identificar a conformidade de produtos comercializados de forma rápida e eficiente, visto que os métodos tradicionais de análise

requerem técnicas rigorosas de amostragem em conjunto com análises custosas de propriedades físico-químicas diversas (Possetti et al., 2009a). Nesse sentido, os sensores à fibra constituem uma alternativa aos métodos convencionalmente utilizados, podendo ser utilizados como ferramentas auxiliares na análise de combustíveis (Possetti et al., 2009a). Sensores à fibra, por exemplo, podem tornar mais eficiente o processo de análise de combustíveis, aumentando a quantidade de amostras analisadas.

A resolução n°36/2005 estabelecida pela ANP define as especificações do álcool comercializado como combustível. A determinação das características do produto deve ser realizada de acordo com as Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou das Normas da American Society for Testing and Materials (ASTM). Para que uma amostra de álcool etílico anidro combustível hidratado seja considerada conforme, segundo a resolução n°36/2005, o teor alcoólico deve possuir valores entre 92,6% até 93,8%. Esse parâmetro deve ser obtido utilizando os procedimentos descritos na norma NBR 5992. Essa norma estabelece a utilização do método do densímetro de vidro para obtenção do teor alcoólico.

A adulteração do álcool combustível ocorre na maioria das vezes pela adição de água ao álcool anidro, resultando no chamado álcool "molhado". Esse tipo de fraude, segundo o Sindicom (Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes), é feita por distribuidoras que, por meio da venda de álcool combustível produzido pela adulteração do álcool anidro, maximizam seu lucro sonegando impostos. A simples identificação da concentração de água em uma mistura álcool-água constitui, portanto, um passo fundamental na identificação do álcool combustível (Ministério Público Federal, 2007).

Apesar das redes de período longo apresentarem características que favorecem sua aplicação no setor de combustíveis e biocombustíveis, para que estes dispositivos sejam utilizados como transdutores, algumas dificuldades devem ser superadas. Um destes problemas diz respeito à sensibilidade cruzada. A resposta da LPG, por exemplo, quando utilizada como transdutor de índice de refração, é influenciada por variações de temperatura e por deformações mecânicas (Kamikawachi et al., 2007a).

No caso particular da análise do álcool hidratado combustível, por se tratar de uma mistura etanol-água, a resposta da LPG apresenta comportamento não-linear e ambíguo (Possetti et al., 2009b), tornando necessário o desenvolvimento de métodos que sejam capazes de correlacionar a curva de resposta da LPG com parâmetros auxiliares, possibilitando a interpretação dos dados obtidos de acordo com a necessidade específica de uma aplicação. Utilizando-se métodos matemáticos como, por exemplo, redes neurais artificiais e sistemas

fuzzy, o problema da ambiguidade pode ser solucionado e a concentração de etanol presente em uma mistura pode ser determinada corretamente.

Outra dificuldade do emprego da LPG resulta do fato das propriedades mecânicas do dispositivo não atenderem aos requisitos de robustez exigidos por um sensor comercial. Por serem construídos em fibras óticas, esses dispositivos são extremamente frágeis. Sendo assim, cuidados especiais de manuseio e de operação devem ser considerados na utilização de sistemas de medição baseados em redes à fibra. Portanto, para garantir a integridade do sensor ao longo do tempo, um sistema de encapsulação eficiente se torna necessário, constituindo um passo indispensável no processo de prototipagem de um equipamento portátil.

1.2 ESTADO DA ARTE

A primeira escrita de redes permanentes em fibras óticas foi realizada no Centro de Pesquisas de Comunicações (CRC - Communications Research Center) em Ottawa, Canadá. Em 1978, Hill *et al* reportaram a presença de um mecanismo não-linear novo em fibras óticas, a fotossensibilidade. O fenômeno foi observado em um experimento que estava sendo realizado para estudo de efeitos não-lineares utilizando fibras de sílica dopadas com germânio (Hill et al., 1978). Nesse experimento foi verificado que a atenuação do sinal transmitido aumentava quando o núcleo da fibra era exposto por um período prolongado à luz emitida por um laser de Argônio (488 nm). Em busca de uma explicação, posteriormente observou-se que, além da alteração do feixe transmitido, a intensidade do feixe refletido aumentava ao longo do tempo. Outros experimentos foram realizados em seguida e os efeitos observados foram atribuídos à formação de uma modulação periódica permanente do índice de refração do núcleo da fibra, a qual foi fotoinduzida pelos pontos de alta intensidade do padrão de onda estacionário gerado ao longo da fibra pela interferência do feixe lançado e do feixe refletido no final da fibra (reflexão de Fresnel). Sendo assim, a perturbação gerada possuía a mesma periodicidade do padrão de interferência que, por sua vez, dependia somente do comprimento de onda da fonte luminosa utilizada (Ar⁺). Devido a essas características, as redes gravadas apenas refletiam o feixe luminoso nas proximidades do comprimento de onda de gravação (Hill et al., 1978). O efeito descoberto foi denominado fotossensibilidade e as estruturas produzidas, posteriormente chamadas de redes de Hill.

As estruturas produzidas, até então, possuíam características espectrais semelhantes. A impossibilidade de gerar modulações no índice de refração com períodos diferentes limitava a operação das redes em faixas espectrais específicas. Não era possível, por exemplo, produzir

redes aplicáveis à indústria de telecomunicações, que utilizavam comprimentos de onda na faixa do espectro infravermelho.

A pesquisa envolvendo a fotossensibilidade teve continuidade no Canadá durante aproximadamente dez anos. Acredita-se que a comunidade internacional não se interessou pelo novo fenômeno por considerar o efeito uma curiosidade que somente estaria presente na fibra especial, fornecida pela *Bell Northern Research*, utilizada nos experimentos iniciais. Uma importante descoberta nesse período foi feita por Lam e Garside em 1981 que, observando a relação entre a intensidade do feixe de escrita do laser de Argônio e a magnitude da modulação fotoinduzida, sugeriram que a absorção de dois fótons seria o possível mecanismo responsável pela alteração do índice de refração (Lam e Garside, 1981).

Em 1989, Meltz *et al.* anunciaram uma nova técnica de gravação de redes em fibra. O método de gravação apresentado consistia em produzir um padrão de interferência que incidisse lateralmente sobre a fibra. Para a gravação foi utilizado um laser de excímero (operando na faixa entre 486 nm e 500 nm) em conjunto com um cristal dobrador de frequência, para obtenção de uma fonte luminosa UV operando em 244 nm. O comprimento de onda de gravação foi escolhido com base nos estudos apresentados por Lam e Garside (1981). O processo de absorção predominante na região do UV seria a absorção de um fóton, visto que na região do visível o processo predominante é a absorção de dois fótons. A grande vantagem da técnica demonstrada é a possibilidade da variação do período do padrão de interferência por meio da alteração do ângulo de cruzamento entre os feixes que interferem. Pode-se, por exemplo, produzir redes que operem em comprimentos de onda maiores para serem utilizadas na área de telecomunicações (Meltz et al., 1989). As atividades de pesquisa na área de dispositivos óticos baseados em fibras, desde então, aumentaram drasticamente. As redes produzidas foram denominadas redes de Bragg ou FBG (*Fiber Bragg Gratting*).

Em 1995, Ashish Vengsarkar propôs um novo tipo de dispositivo, as denominadas redes de período longo ou LPG. Possuindo periodicidades na faixa de centenas de micrometros, as LPG foram inicialmente aplicadas como filtros de rejeição de banda no domínio ótico (Vengsarkar et al., 1996). Posteriormente, foi demonstrado que as LPG podem ser aplicadas como sensores de deformações mecânicas, de temperatura e de índice de refração, sendo que os deslocamentos espectrais são em torno de uma ordem de grandeza maior do que as redes de Bragg. Quando aplicadas como sensores de índice de refração, as redes de Bragg convencionais precisam ter sua casca parcialmente corroída, reduzindo sua durabilidade e tornando-as suscetíveis a danos causados por condições ambientais severas.

Em contrapartida, as LPG preservam sua resistência, visto que a integridade da fibra não precisa ser violada (Bhatia e Vengsarkar, 1996).

Nos anos seguintes, a produção de LPG foi realizada utilizando diferentes formas para se modular periodicamente o índice de refração. Dentre elas pode-se citar, por exemplo, a implantação de íons, irradiação com pulsos de femtosegundos no infravermelho, irradiação com laser de CO₂, difusão de dopantes no núcleo, relaxação de tensões mecânicas, descargas elétricas, indução mecânica, estreitamento da fibra ou pela deformação do núcleo ou pela deformação da casca, conforme exibido por James e Tatam (2003).

Após a sua descoberta, a sensibilidade da LPG ao índice de refração externo foi explorada em diferentes aplicações. Uma rede com período de modulação de 100 μm, contendo dois vales de ressonância foi utilizada como transdutor de índice de refração na determinação da concentração de álcool em uma mistura binária de álcool e água, sendo que a separação entre os picos de ressonância foi empregada como parâmetro na análise da concentração de sucrose em misturas com água, sendo demonstrado que alterações na concentração de sucrose de apenas 0,01 % podem ser detectadas (Shu, 1999). Também foi estudada a aplicabilidade da LPG no setor petrolífero na análise da qualidade de combustíveis (Falate et al., 2005). Amostras de gasolina comercial, contendo diferentes adulterantes, foram analisadas com auxílio de uma LPG, sendo que o transdutor se mostrou capaz de detectar a adulteração do combustível por meio da medição indireta do índice de refração da amostra. Nesse mesmo estudo foi também verificada a eficácia da LPG na detecção de hidrocarbonetos presentes no ar e na água.

Paralelamente ao estudo da aplicação das redes em fibras óticas como sensores, alguns autores também buscaram desenvolver técnicas de instalação e encapsulação dos sensores à fibra. Alguns sistemas de encapsulação foram propostos para proteger FBG de forma a tornar possível sua aplicação na monitoração da temperatura e da tensão de infra-estruturas. Utilizando um capilar, por exemplo, uma FBG foi encapsulada para ser aplicada convenientemente na monitoração de estruturas de concreto (Zhou et al., 2003). Revestimentos de proteção apropriados também foram projetados levando em consideração a transferência de tensão e pressão, bem como as condições ambientais dos locais onde a fibra seria aplicada. Wnuk et al. propuseram três diferentes métodos de encapsulação, utilizando diferentes adesivos (Wnuk et al., 2005). Foram construídos seis sensores utilizando FBG, os quais foram caracterizados em relação à tensão longitudinal e à temperatura. Foi demonstrado que esses sensores revestidos e encapsulados podem ser utilizados em condições ambientais severas com sensibilidades de 1,25 pm/με e 24,37 pm/ °C.

Nas pesquisas referentes à análise de substâncias usando LPG foi empregada a codificação do sinal fornecido pelo dispositivo tanto em comprimento de onda como em intensidade. Uma LPG codificada em intensidade foi empregada na análise da qualidade do biodiesel (Falate et al., 2007). A intensidade do vale de atenuação foi utilizada devido à baixa sensibilidade que a rede apresenta para substâncias com índice de refração maior do que a da casca, quando codificada em comprimento de onda. Erros de 0,4 % e 2,6 % foram obtidos na determinação da concentração de biodiesel e de óleo, respectivamente, em uma mistura contendo óleo e biocombustível.

Um fator importante e que não deve ser desprezado quando se deseja desenvolver um transdutor baseado em redes em fibras óticas é a sensibilidade do dispositivo a diferentes parâmetros. No caso particular da LPG operando como transdutor de índice de refração em diferentes temperaturas, o estudo do comportamento da resposta do dispositivo em função da temperatura é de extrema importância. Erros elevados podem ser introduzidos quando as propriedades térmicas da LPG são negligenciadas. Kamikawachi et al. realizaram um estudo demonstrando que a LPG tem sua sensibilidade à temperatura fortemente dependente do índice de refração do meio externo (Kamikawachi et al., 2007b). Nesse estudo uma LPG foi submetida a caracterizações térmicas utilizando água, etanol, nafta, tíner, aguarrás e querosene. Para substâncias com índices de refração entre 1 e 1,365, a curva de resposta da LPG às variações de temperatura foi aproximadamente linear resultando em sensibilidades iguais a (0.040 ± 0.001) nm/°C, (0.060 ± 0.001) nm/°C e (0.078 ± 0.001) nm/°C, para o ar, para a água e para o etanol, respectivamente. Para a nafta, cujo valor de índice de refração é igual a 1,404, a resposta térmica da LPG permaneceu quase-linear, sendo que a sensibilidade encontrada foi de $(0,101 \pm 0,002)$ nm/°C. As curvas de respostas térmicas da LPG imersa em substâncias com índices de refração maiores que 1,432, porém menores que o índice de refração da casca da fibra ótica, tais como o tíner, o aguarrás e o querosene, possuem comportamentos não-lineares, sendo que duas sensibilidades térmicas distintas foram obtidas para cada amostra. Para o querosene, por exemplo, as sensibilidades têm valores de $(0,393 \pm$ 0,014) nm/°C para temperaturas entre 20 °C e 40 °C e $(0,213 \pm 0,002)$ nm/°C para temperaturas entre 45 °C e 60 °C. Em síntese, o estudo ilustra a importância do comportamento da LPG em relação à temperatura e ao índice de refração externo. Se a nãolinearidade fosse desconsiderada, por exemplo, erros de até de 3,16 nm na determinação da posição do vale da LPG poderiam ser obtidos quando experimentos fossem realizados na temperatura de 40 °C (Kamikawachi et al., 2007b). Portanto, devido à sensibilidade simultânea à temperatura e ao índice de refração, a LPG deve ser mantida a uma temperatura constante quando for utilizada como transdutor de índice de refração.

Uma forma de reduzir a influência de inevitáveis pequenas flutuações da temperatura ao longo da execução dos experimentos consiste em medir o comprimento de onda da LPG primeiro em uma substância adotada como substância de referência e, em seguida, na amostra em estudo. Por fim, utiliza-se a variação entre os comprimentos de onda obtidos como parâmetro de medição. Este procedimento minimiza os deslocamentos no vale da LPG ocasionados por variações térmicas, quando a sensibilidade ao índice de refração da substância de referência é próxima da sensibilidade da substância existente nas amostras em estudo. Possetti et al. aplicaram a LPG na determinação da concentração de etanol na gasolina utilizando o etanol como substância de referência e de limpeza (Possetti et al., 2009a). Foram realizados quatro grupos de medidas envolvendo amostras com diferentes concentrações de etanol em uma mistura etanol-gasolina (0, 20, 40, 60, 80 e 100 %). Sem a adoção da substância de referência, variações de temperatura menores que 0,5 °C resultaram em desvios padrões de até 0,22 nm. Essa variação observada na resposta da LPG corresponde a um erro de até 8 % na determinação da concentração de etanol na mistura. Quando o etanol foi empregado como substância de referência, o desvio padrão entre os experimentos foi minimizado para 0,05 nm, correspondendo a erros de apenas 1 % na determinação da concentração de etanol. A substância de referência também contribuiu para o aumento da reprodutibilidade da resposta da LPG, sendo capaz de efetuar a limpeza do sistema de medição entre as medidas realizadas. Entretanto, mesmo utilizando a substância de referência, as flutuações na resposta da rede não foram extintas.

Redes neurais artificiais foram utilizadas em conjunto com redes em fibra ótica como ferramentas matemáticas auxiliares no tratamento de dados. Os primeiros descobrimentos sobre a operação do neurônio biológico permitiu que McCulloch e Pitts (1943) modelassem a operação de neurônios artificiais simples. As Redes Neurais Artificiais (RNAs) tiveram desenvolvimento lento até o início da década de 80, e a partir deste período o interesse pela área se renovou, com um marco notável em 1984, quando Hopfield apresentou a denominada rede neural artificial de Hopfield (Basheer e Hajmeer, 2000).

Redes neurais artificiais foram aplicadas para classificar gasolinas em conformes e não-conformes aos padrões fixados pela legislação brasileira. Duas redes neurais baseadas em função de base radial (*Radial Base Function* - RBF) foram criadas para determinar zonas de conformidade das amostras. Um conjunto de 165 amostras de gasolinas comerciais, com

parâmetros físico-químicos conhecidos, foi analisado utilizando um densímetro e uma LPG. A resposta fornecida por cada um desses equipamentos atuou como base de dados de entrada para as redes neurais artificiais. A rede neural artificial fornece na saída a classificação da amostra, conforme ou não-conforme, segundo os critérios estabelecidos pela ANP. Obteve-se uma probabilidade de classificação correta na etapa de teste de aproximadamente 94 % (Possetti et al., 2009a).

Em outra aplicação voltada à indústria petroquímica, a resposta de uma LPG foi utilizada para identificar substâncias em fluxo em tubulações. A LPG foi posicionada dentro de um tubo plástico com fluxo controlado com seis diferentes tipos de fluido: etanol, gasolina, tíner, aguarrás, querosene e nafta. Devido à sensibilidade ao índice de refração externo, por meio da resposta da LPG foi possível inferir o tipo de substância que entrou em contato com ela. Utilizando a resposta da LPG e o processamento dessa informação por uma rede neural artificial do tipo *MultiLayer Perceptron* - MLP, as substâncias que fluíam no interior do tubo puderam ser classificadas (Possetti et al., 2008).

A capacidade das redes neurais artificiais para solucionar problemas de classificação, de reconhecimento de padrões, de interpolação e de aproximação de funções já é bem conhecida. Porém, sua utilização no tratamento de dados fornecidos por sensores baseados em redes em fibra ótica ainda está em fase inicial. Algumas referências existentes na área demonstram técnicas para medições simultâneas de curvatura e temperatura (Chan et al., 2007), para medições simultâneas de tensão longitudinal e temperatura (Sun et al., 2007), para identificação de substâncias no interior de dutos (Possetti et al., 2008) e para avaliação da conformidade de combustíveis (Possetti et al., 2009a). Medidas relacionadas à forma, orientação e localização de corpos sobre superfícies instrumentadas com redes de Bragg, processadas utilizando redes neurais artificiais também foram realizadas (Cowie et al., 2007).

Métodos baseados em sistemas de inferência *fuzzy* também podem ser utilizados para interpretar dados experimentais. A teoria *fuzzy* foi criada por Zadeh (1965) e se tornou popular depois da década de 80, sendo utilizada, principalmente, por pesquisadores na área de controle e automação, engenharia eletrônica e engenharia da computação. Embora os sistemas de inferência *fuzzy* ainda não tenham sido utilizados em conjunto com sensores à fibra ótica como a LPG, por exemplo, esses sistemas têm sido utilizados no tratamento de dados provenientes de outros sistemas de medição.

Um método baseado em estimativa *fuzzy*, por exemplo, foi proposto por Onkal-Engin et al. para avaliação da qualidade do ar urbano em Istambul. O método desenvolvido foi comparado ao método convencional usado para medir o índice de qualidade do ar e para avaliar a condição local do ar, além de suas implicações na saúde pública associada. Cinco diferentes poluentes do ar foram analisados: ozônio, matéria particulada, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio e dióxido sulfúrico. Foram desenvolvidos três métodos utilizando técnicas de estimativa *fuzzy* (classificação *fuzzy* simples, avaliação *fuzzy* compreensiva e método de similaridade *fuzzy*). Todos os métodos apresentaram resultados com sensibilidades maiores do que o método tradicional baseado no índice de qualidade do ar (Onkal-Engin et al., 2004).

Em outro trabalho relacionado à aplicação de sistemas *fuzzy* no tratamento de dados, Ruusunen e Leiviskä propuseram um método de análise de baixo custo utilizando o modelo de Takagi-Sugeno, para inferir o volume de dióxido de carbono presente em combustões. Geralmente, a análise desse tipo de gás é realizada por diferentes tipos de analisadores gasosos. Simulações realizadas utilizando dados experimentais mostraram que o método é capaz fornecer boa aproximação para a quantidade de dióxido de carbono presente em um processo de combustão de pequena escala (Ruusunen e Leiviska, 2004).

Benini et al. utilizaram sistemas fuzzy para correlacionar dados obtidos experimentalmente e fornecer um método alternativo para se determinar a densidade do solo. Utilizando como entrada do sistema a resistência à penetração (índice de cone) e o teor de água (umidade do solo), o sistema foi capaz de fornecer uma estimativa para a densidade do solo, com valor máximo do erro de 8,25 % e erro médio de 5,36 % (Benini et al., 2008).

Na aplicação da LPG como sensor capaz de identificar amostras não-conformes de gasolina, além de sua resposta, a densidade das amostras obtidas utilizando-se um densímetro foi utilizada com um parâmetro adicional (Possetti et al., 2009a). Apesar do sistema proposto por Possetti et al ter se mostrado eficiente na identificação de amostras ilegais de gasolina, este apresenta como limitação o fato de que a rede neural utiliza além dos dados fornecidos pelo transdutor ótico, medidas de densidade realizadas com um densímetro. Isto dificulta a aplicação do sensor para a realização de medições em tempo real. No entanto, o fato conhecido da densidade ser uma das características mais importantes para se avaliar produtos derivados do petróleo, levou ao desenvolvimento de novas técnicas de medição desta grandeza que possibilitam a sua aplicação em tempo real, permitindo a automação de processos de produção. Com o propósito de enriquecer este tipo de análise, outros parâmetros auxiliares poderiam ser utilizados, como, por exemplo, a velocidade do som em amostras. A velocidade do som poderia, por exemplo, ser utilizada inclusive para se estimar a densidade de amostras (Chakhlov et al., 2002; Daciuk, 2008).

Chakhlov et al., por exemplo, demonstraram que utilizando o método ultrassônico, em conjunto com as curvas de calibração que descrevem o comportamento da temperatura e da velocidade do som para uma dada amostra, é possível se determinar a densidade de produtos derivados do petróleo. A acurácia envolvida na determinação da densidade utilizando o método proposto é de aproximadamente 1 kg/m³. O método foi aplicado à análise de três diferentes substâncias: gasolina automotiva, diesel e óleo de motor. Quando aplicado à análise do diesel, um erro de aproximadamente 0.5 kg/m^3 foi obtido (Chakhlov et al., 2002).

Estudos relacionados à análise de misturas etanol-água foram realizados utilizando técnicas ultrassônicas em diferentes abordagens. Em um dos métodos apresentados por Daciuk, relacionou-se a velocidade do som com a densidade da amostra. A sensibilidade da resposta do sistema de medição baseado em ultrassom em relação à quantidade de etanol presente em uma amostra demonstrou a aplicabilidade do método na análise de misturas etanol-água. Em um dos experimentos realizados, utilizando-se amostras com concentrações entre 44,06 % e 63,97 % de etanol, foi verificado que a velocidade do som exibe comportamento linear. Em outro experimento, utilizando amostras com concentrações de etanol entre 0 % e 42,49 %, foi observado um comportamento não-linear e ambíguo da velocidade do som (Daciuk, 2008).

Possetti et al. (2009) estudaram a aplicabilidade de uma LPG, codificada tanto em comprimento de onda quanto em amplitude, na determinação da concentração de etanol em uma mistura etanol-água. A LPG codificada em comprimento de onda apresentou melhor linearidade e resolução quando comparada à resposta de um refratômetro de Abbe convencional. No entanto, a LPG apresentou respostas não-lineares e ambíguas com a variação da concentração de etanol na mistura. Dessa forma, com base somente na resposta da rede, não é possível inferir a concentração de etanol na mistura. Foi proposto um método prático para solucionar esta ambiguidade, baseado na inclinação das curvas. Esse método realiza a simplificação do problema utilizando aproximações lineares das diferentes regiões das curvas de resposta. Foi adotado um procedimento que consiste em realizar de forma controlada uma quantidade correspondente a 1 % de água na amostra e medir o consequente deslocamento em comprimento de onda da LPG. Tal procedimento permitiu identificar a concentração de etanol na amostra. No entanto, embora funcional, este método possui limitações como, por exemplo, a desconsideração das características não-lineares da curvas de resposta da LPG (Possetti et al., 2009b). A LPG codificada em comprimento de onda, quando utilizada para determinação da concentração de etanol, apresentou incerteza combinada de 3,42 % e de 1,90 %, para a faixa de concentração de etanol na mistura de 0 % até 89,6 % e de 89,6 % até 100 %, respectivamente.

1.3 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um transdutor à fibra ótica capaz de ser aplicado na solução de problemas dos setores petroquímico e de biocombustíveis. Particularmente, o trabalho se propõe a estudar a aplicabilidade do transdutor na determinação da concentração de etanol em misturas contendo etanol e água. Para tanto, foram definidos os objetivos específicos listados a seguir:

- Produzir LPG com características que permitam sua aplicação na análise de combustíveis e solventes;
- Desenvolver um sistema de encapsulação para as LPG produzidas, tornando-as mais robustas contra danos externos;
- Caracterizar as LPG encapsuladas em relação ao índice de refração para verificar sua aplicabilidade na análise de combustíveis e solventes;
- Aplicar a LPG encapsulada na análise de misturas etanol-água, buscando-se a obtenção de um parâmetro de qualidade que possa ser utilizado de forma auxiliar na determinação da conformidade do álcool combustível;
- Utilizar ferramentas matemáticas para o desenvolvimento de métodos de determinação da concentração de etanol em misturas etanol-água.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Com objetivo de melhorar a clareza e concisão do seu conteúdo, este trabalho foi dividido em capítulos e seções. O Capítulo 2 apresenta aspectos básicos da estrutura de fibras óticas e conceitos envolvidos na construção e funcionamento das redes de período longo. A teoria básica sobre redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy* é também apresentada nesse capítulo de forma a proporcionar o embasamento necessário para compreensão dos métodos desenvolvidos.

O Capítulo 3 apresenta detalhes sobre a metodologia utilizada na fabricação, caracterização e encapsulação das LPG, bem como da metodologia utilizada no

desenvolvimento de métodos de determinação da concentração de etanol em misturas etanolágua.

O Capítulo 4 exibe os resultados obtidos. Inicialmente são apresentadas as características das LPG produzidas, a melhoria introduzida pelo sistema de encapsulação e os resultados das caracterizações das LPG produzidas. Finalmente, são apresentados os desempenhos dos métodos desenvolvidos para a determinação da concentração de etanol em misturas etanol-água.

As conclusões, bem como propostas para trabalhos futuros, são apresentadas no Capítulo 5.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FIBRAS ÓTICAS

Fibras óticas utilizadas em sistemas de comunicações são guias de onda feitos de material transparente capazes de guiar luz na região do visível e do infravermelho por longas distâncias (Agrawal, 1997). Uma fibra ótica é constituída geralmente por um cilindro de sílica (SiO₂), chamado de núcleo, recoberto por uma casca cilíndrica, construída com o mesmo material, porém com menor índice de refração, conforme ilustrado na Figura 2. A diferença de índice de refração entre a casca e o núcleo se deve a diferentes concentrações de elementos dopantes (Agrawal, 1997). Essa estrutura das fibras permite que a luz lançada no seu núcleo percorra grandes distâncias com pequenas perdas de intensidade.



Figura 2 – Diagrama esquemático de um fibra ótica com perfil degrau.

Inicialmente, as fibras óticas foram utilizadas em sua maioria para produção de imagens, na área da biomédica. Sua utilização somente se estendeu à comunicação em 1970, quando as perdas foram reduzidas a valores que permitiam a transmissão a longas distâncias (20 dB/km) (Agrawal, 1997).

Assim como todos os fenômenos eletromagnéticos, a propagação de ondas em fibras é governada pelas equações de Maxwell. A partir das equações de Maxwell, pode-se chegar à equação da onda eletromagnética. Quando aplicadas as condições de contorno específicas para uma fibra ótica, são encontradas soluções específicas da equação de onda que se referem aos modos de propagação. Os modos de propagação possuem a propriedade de que a distribuição espacial de energia não se altera ao longo da propagação (Agrawal, 1997). As fibras óticas podem ser classificadas em monomodo ou multimodo. Fibras monomodo

suportam somente um modo de propagação, o chamado modo fundamental. Essas fibras são fabricadas de tal forma a extinguir todos os outros modos existentes. Fibras multimodo permitem que as ondas eletromagnéticas sejam guiadas por mais de um modo.

A classificação das fibras óticas pode ser feita também de acordo com as características do índice de refração do núcleo. Fibras com diferentes perfis de índice de refração podem ser construídas onde os mais comuns são o de índice degrau e de índice gradual. Enquanto a fibra com perfil de índice degrau possui uma variação abrupta na interface núcleo-casca, as fibras com perfil de índice gradual possuem o núcleo constituído por materiais especiais com valores de índice de refração que diminuem a partir do eixo central da fibra até a interface núcleo-casca. A Figura 3 ilustra esses dois tipos de perfis (Agrawal, 1997).



Figura 3 – Índice de refração de uma fibra ótica com: (a) perfil degrau e (b) perfil gradual.

2.2 REDES DE PERÍODO LONGO EM FIBRAS ÓTICAS

Redes em fibra são dispositivos intrínsecos constituídos de estruturas periódicas de modulação do índice de refração produzidas no núcleo da fibra, ao longo do eixo de propagação da luz. No caso das redes de período longo, as periodicidades estão na faixa de centenas de micrometros, o que leva a um acoplamento do modo fundamental guiado no núcleo, para modos copropagantes de casca (Vengsarkar et al., 1996). Os modos copropagantes de casca são rapidamente extintos, devido aos defeitos na superfície e à absorção pela capa de proteção, resultando em uma série de bandas de atenuação no espectro de transmissão da fibra. Cada banda de atenuação corresponde a um acoplamento do modo fundamental para modos de casca de ordens distintas (Bhatia et al., 1997).

O acoplamento do modo fundamental para modos copropagantes de casca acontece para comprimentos de onda específicos, definidos pela relação mostrada na Equação (1). Pode-se observar que os comprimentos de onda λ_m dependem da periodicidade da rede Λ , do índice de refração efetivo n_{eff}^{co} do modo de núcleo, e dos *m*-ésimos índices de refração efetivos de casca $n_{eff}^{cl,m}$ (James e Tatam, 2003).
$$\lambda^m = \left[n_{eff}^{co} - n_{eff}^{cl,m} \right] \Lambda \tag{1}$$

A ilustração do funcionamento da LPG é exibida na Figura 4, onde se pode observar a formação de bandas de atenuação no espectro de saída do sinal luminoso incidente.



Figura 4 – Diagrama esquemático da rede de período longo.

As LPG podem ser aplicadas como sensores de tensão, de temperatura e de índice de refração (Patrick et al., 1997; Patrick et al., 1996; Lemaire et al., 1993). A variação de algum desses parâmetros acarreta a variação de algumas características do espectro de transmissão rede. Dentre essas características pode-se citar o comprimento de onda central do vale de atenuação, a amplitude, a largura de banda e o afastamento entre os vales de atenuação. A amplitude ou o comprimento de onda, por exemplo, podem ser utilizados para codificar a LPG de forma que essa seja aplicada como elemento sensor. A escolha do tipo de codificação depende do tipo de aplicação a qual a LPG será submetida.

A Equação (2) mostra a dependência da amplitude dos vales de atenuação e das características de uma LPG, assumindo-se que foi produzida uma modulação de índice senoidal. Na equação, L é o comprimento longitudinal da LPG, k_m é o coeficiente de acoplamento para o m-ésimo modo de casca, λ_m é o comprimento de onda central da banda de atenuação correspondente ao modo m, Δn_{co} é a modulação de índice de refração induzida no núcleo da fibra e I é a integral de sobreposição dos modos ressonantes (Chan et al., 2007). Alterações na temperatura ou na tensão longitudinal da rede acarretam em alterações no índice de refração efetivo, nas dimensões físicas da rede e, consequentemente, na amplitude do vale de atenuação. Esse mecanismo permite a utilização da LPG codificada em amplitude como elemento sensor.

$$A_{dB}^{m} = \sin^{2}(k_{m}L) = \sin^{2}(\pi \Delta n_{co} I \lambda_{m}^{-1}L)$$
⁽²⁾

Várias aplicações utilizam a LPG como transdutor de índice de refração devido à sensibilidade apresentada em relação a esse parâmetro. A Equação (3) relaciona o comprimento de onda de ressonância de um modo específico, com a variação do índice de refração externo à rede. Na equação, u_{∞} é a *m*-ésima raiz da função de Bessel de ordem zero, r_{cl} é o raio da casca, n_{cl} é o índice de refração da casca da fibra e λ_0^m é a posição inicial do comprimento de onda central da *m*-ésima banda de atenuação correspondente ao índice de refração externo à casca n_{ext0} . O parâmetro λ^m representa o comprimento de onda final para qual o valor inicial foi deslocado após o índice de refração externo ser alterado para n_{ext} (Chiang et al., 2000).

$$\lambda^{m} = \lambda_{0}^{m} + \frac{u_{\infty}^{2} (\lambda_{0}^{m})^{3} \Lambda}{8\pi^{3} n_{cl} r_{cl}^{3}} \Big[(n_{cl}^{2} - n_{ext0}^{2})^{-\frac{1}{2}} - (n_{cl}^{2} - n_{ext}^{2})^{-\frac{1}{2}} \Big]$$
(3)

Quando o índice de refração do meio externo a fibra varia, os índices de refração efetivos dos modos de casca também mudam e deslocamentos no comprimento de onda central das bandas são observados. Isso ocorre porque os índices de refração efetivos dos modos de casca dependem diretamente da diferença entre o índice da casca e o índice do meio externo à fibra.

As maiores sensibilidades ao índice são observadas para os modos de maior ordem e para índices de refração que se aproximem daquele da casca (Patrick et al., 1998). Se o índice de refração do meio externo é igual ao da casca os modos guiados são extintos e as bandas de atenuação não são mais observadas (James e Tatam, 2003).

Derivando-se a Equação (3) em relação ao índice de refração externo, obtêm-se a Equação (4). Esta equação descreve a sensibilidade da LPG ao índice de refração externo (Kamikawachi et al., 2007a):

$$S^{m} = \frac{d\lambda_{0}^{m}}{dn_{ext}} = -\frac{u_{\infty}^{2}(\lambda_{0}^{m})^{3}\Lambda}{8\pi^{3}n_{cl}r_{cl}^{3}} \Big[n_{ext}(n_{cl}^{2} - n_{ext}^{2})^{-\frac{3}{2}} \Big]$$
(4)

O acompanhamento de deslocamentos no comprimento de onda, de acordo com alterações no meio circunvizinho a fibra, viabiliza a aplicação da LPG como sensor, podendo ser aplicada na detecção de hidrocarbonetos presentes na água e em misturas gasosas, e na determinação da qualidade de combustíveis quando os índices de refração dessas substâncias são menores do que o da casca (Falate et al., 2005; Possetti et al., 2009).

As LPG também apresentam sensibilidade à variação de temperatura e de tensão longitudinal devido às alterações resultantes que ocorrem no índice de refração efetivo, do modo guiado fundamental e de casca, e na periodicidade da rede. Variações de temperatura e de tensão longitudinal fazem com que o comprimento de onda de ressonância se desloque, alterando o espectro da LPG. Portanto, por meio do uso de uma curva de calibração, é possível utilizar a LPG como transdutor de temperatura ou de tensão longitudinal.

A sensibilidade a uma temperatura T, para uma rede de tamanho L, pode ser obtida derivando-se a Equação (1) em relação à temperatura T. A Equação (5) descreve a dependência da sensibilidade da LPG à temperatura em relação aos parâmetros da rede (Bhatia et al. 1997; Judkins et al. 1996).

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{d\lambda}{d(\delta n_{eff})} \left[\frac{dn_{eff}}{dT} - \frac{dn_{cl}}{dT} \right] + \Lambda \frac{d\lambda}{d\Lambda} \frac{1}{L} \frac{dL}{dT}$$
(5)

A maior contribuição para alterações no comprimento de onda de ressonância se deve ao primeiro dos dois termos do lado direito Equação (5), relacionado à diferença induzida no índice de refração devido à variação de temperatura (efeito termo-ótico). A contribuição das alterações induzidas na periodicidade da LPG devido à expansão térmica é praticamente desprezível. Em fibras óticas convencionais, o coeficiente de expansão térmica é da ordem de $10^{-7} \, ^{\circ}C^{-1}$, enquanto o coeficiente termo-ótico apresenta valores bem mais elevados, com valores da ordem de $10^{-5} \, ^{\circ}C^{-1}$. Sendo assim, a sensibilidade térmica da LPG depende basicamente do efeito termo-ótico. As LPG apresentam sensibilidade térmica típica de 50 até 150 pm/°C (Judkins et al., 1996). A sensibilidade térmica das LPG pode também variar de acordo com o índice de refração do meio externo. Sensibilidades térmicas de 40 pm/ °C até 393 pm/ °C foram obtidas para a mesma LPG inserida no ar (índice de refração igual a um) e no querosene (índice de refração igual a 1,447), respectivamente (Kamikawachi et al., 2007b).

Da mesma forma, derivando-se a Equação (1) com relação à deformação mecânica aplicada, pode-se obter a sensibilidade da LPG à tensão longitudinal, expressa pela Equação (6) (Bhatia et al., 1997).

$$\frac{d\lambda}{d\epsilon} = \frac{d\lambda}{d(\delta n_{eff})} \left[\frac{dn_{eff}}{d\epsilon} - \frac{dn_{cl}}{d\epsilon} \right] + \Lambda \frac{d\lambda}{d\Lambda}$$
(6)

O primeiro dos dois termos do lado direito da equação representa a contribuição das alterações materiais, enquanto o outro termo representa a contribuição do guia de onda (periodicidade da rede). Tipicamente, para uma rede com período $\Lambda > 100 \,\mu$ m, a contribuição do material é negativa, enquanto a contribuição do guia de onda é positiva, portanto, a polaridade do efeito elasto-ótico depende do efeito dominante (Bhatia et al., 1997). Para uma rede com período $\Lambda < 100 \,\mu$ m, ambas as contribuições (material e guia de onda) são negativas. Redes gravadas com período de 340 μ m e 40 μ m foram gravadas em fibras Corning Flexcore, exibindo sensibilidade à tensão de 0,04 pm. $\mu\epsilon^{-1}$ e -2,2 pm. $\mu\epsilon^{-1}$, respectivamente (James e Tatam, 2003).

O deslocamento efetivo do comprimento de onda de ressonância é função das propriedades da fibra, do período da rede, e da ordem do modo de casca correspondente. Escolhendo-se redes com baixa periodicidade, por exemplo, podem-se acoplar modos de ordem elevada para se produzir redes com baixa sensibilidade à temperatura. Da mesma forma, controlando-se a periodicidade da rede, podem ser produzidas redes pouco sensíveis à variação de tensão. A insensibilidade à temperatura e à tensão são características desejáveis para que transdutores possam ser utilizados como sensores de tensão e temperatura, respectivamente. Sistemas de sensoriamento utilizando esse tipo de transdutor podem ser construídos utilizando esquemas de demodulação simplificados, aplicáveis como ferramentas de diagnósticos em estruturas (Bhatia et al., 1997).

2.3 TÉCNICAS DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO EM FIBRAS ÓTICAS

A fabricação de LPG pode ser realizada utilizando diferentes métodos. Basicamente os métodos provêm uma forma de se introduzir uma modulação periódica no índice de refração no núcleo da fibra. O uso de irradiação ultravioleta (UV) para induzir alterações no núcleo da fibra constitui o método mais utilizado. A modulação de índice fotoinduzida é geralmente obtida em fibras de sílica dopadas com germânio, utilizando comprimentos de onda entre 193 nm e 266 nm. Fibras de alta fotossensibilidade como, por exemplo, fibras com o núcleo co-dopado com boro e germânio ou fibras hidrogenadas também podem ser utilizadas nesse método (Costa 2009).

A gravação da rede pode ser realizada ponto-a-ponto ou utilizando uma máscara de amplitude. A Figura 5 exibe um sistema típico para gravação de LPG utilizando luz ultravioleta e uma máscara de amplitude. A lente cilíndrica produz um foco linear paralelo ao

eixo da fibra e a máscara de amplitude é responsável por produzir a modulação da intensidade da luz sobre a fibra (James e Tatam, 2003). Nessa técnica, o período da modulação corresponde ao período da máscara de amplitude. Sendo assim, portanto, para a gravação de redes com diferentes períodos, é necessária a utilização de máscaras de amplitude com características adequadas.



Figura 5 - Gravação de LPG utilizando máscara de amplitude.

Quando comparada à gravação utilizando máscara de amplitude, a gravação ponto-aponto oferece maior flexibilidade, permitindo manipular facilmente os parâmetros de gravação da rede. Nesse tipo de gravação a fibra é exposta lateralmente à luz focalizada do laser. Após um período de tempo pré-determinado a fibra é deslocada de uma distância correspondente ao período de modulação desejado para a rede, e um novo ponto da fibra é iluminado. O processo se repete até que um número adequado de pontos tenha sido gravado na fibra. Durante esse processo, alterações estruturais ocorrem nas regiões expostas da fibra, mudando o índice de refração do meio e gerando o dispositivo (Costa, 2009; Akiyama et al., 1998).

Além do tempo de exposição e do número de pontos, outros parâmetros podem ser manipulados no processo de gravação ponto-a-ponto de forma a alterar as características da rede. São eles: período (Λ), potência de emissão do laser, frequência dos pulsos emitidos pelo laser e a distância da lente à fibra ótica (tamanho do diâmetro do feixe na fibra).

Durante todo o processo de gravação o espectro de transmissão da LPG pode ser monitorado a fim de se fazer um acompanhamento das características espectrais do dispositivo que se está produzindo.

2.4 REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Redes neurais artificiais (RNA) são ferramentas que foram desenvolvidas para modelar a maneira com que o cérebro humano executa uma tarefa específica. A RNA é formada de processadores distribuídos paralelos constituídos de unidades de processamento simples (neurônios) com tendência natural de armazenar dados experimentais e disponibilizálos para sua utilização (Haykin, 1999).

Em redes do tipo *feedforward*, cada neurônio aplica uma função de ativação *f* ao somatório das entradas ponderadas vindas da camada anterior. As primeiras camadas possuem, em geral, uma função de ativação não-linear limitada como, por exemplo, a função sigmóide ou a tangente hiperbólica. Por meio de métodos de otimização, chamados de treinamento ou aprendizado, os pesos utilizados nas ponderações das entradas são obtidos. Atualmente, métodos baseados no gradiente são um dos mais empregados, existindo outros que convergem mais rapidamente como o de mínimos quadrados e o de Levenberg-Marquardt. O objetivo do treinamento é minimizar o erro na saída a cada iteração. A última camada da *feedforward* consiste basicamente de um agrupador das saídas das camadas precedentes (Haykin, 1999).

Qualquer função não-linear limitada pode, em princípio, ser aproximada com uma dada precisão por uma RNA de duas camadas, com função de ativação do tipo sigmóide na camada de entrada e linear na camada de saída (Hagan e Demuth, 1999).

Dois teoremas podem ser empregados em redes *feedforward* com arquitetura *Multi-Layer Perceptron* (MLP): O teorema da aproximação universal e o teorema de Kolmogorov-Nielsen.

O teorema da aproximação afirma que um MLP com uma única camada intermediária é capaz de realizar uma aproximação uniforme, dado um conjunto de treinamento suficientemente significativo para representar a função, desde que os parâmetros da RNA obedeçam a algumas condições expressas pelo próprio teorema. É importante observar que esse teorema é um teorema de existência. Nada garante que um MLP com uma única camada é ótimo no sentido de tempo de aprendizado, facilidade de implementação e capacidade de generalização da RNA (Haykin, 1999).

Hecht-Nielsen adaptou um teorema relativo à aproximação de funções, desenvolvido pelo matemático russo Kolmogorov em 1957, às redes neurais artificiais multicamadas, reformulando o teorema da seguinte maneira: "Dada uma função contínua arbitrária $f:[0,1]^n \rightarrow \mathbb{R}^m$, f(x)=y, existe sempre para f, uma implementação exata com uma rede neural

artificial de três camadas, sendo a camada de entrada um vetor de dimensão n, a camada oculta composta por (2n + 1) neurônios, e a camada de saída com m neurônios representando as m componentes do vetor y" (Kovács, 2006; Hecht-Nielsen, 1989).

Baseado no teorema da aproximação universal e no teorema de Kolmogorov-Nielsen é possível obter a arquitetura básica de uma rede neural artificial capaz de realizar o mapeamento de dados da entrada e saída.

2.5 SISTEMAS FUZZY

Sistemas *fuzzy* modelam sistemas reais relacionando as variáveis de entrada e saída por meio de regras que possuem o formato do tipo: se *proposição antecedente*, então *proposição consequente*. A proposição antecedente é sempre uma proposição *fuzzy* do tipo 'x é A', onde x é a variável linguística *fuzzy* e A é o termo linguístico. Sendo assim, existirá um grau de pertinência (valor entre zero e um) para associar o quanto a variável x pertence ao termo linguístico A. A proposição do consequente pode apresentar mais de um formato, dependendo do modelo *fuzzy* adotado (Jang, 1993).

Em se tratando de aplicações de controle e modelagem *fuzzy*, os sistemas *fuzzy* existentes podem ser classificados em três tipos principais. O modelo linguístico, também conhecido como modelo de Mamdani, o modelo de Takagi-Sugeno e o modelo relacional *fuzzy*. A principal diferença entre o modelo de Mamdani e o modelo de Takagi-Sugeno está na regra *fuzzy* utilizada na proposição consequente: enquanto o modelo de Mamdani utiliza uma proposição *fuzzy*, o modelo de Takagi-Sugeno utiliza uma função linear. Independentemente da natureza da aplicação, do ponto de vista matemático, sistemas *fuzzy* produzem o mapeamento entrada e a saída do sistema e são, portanto, capazes de realizar aproximação de funções (Ying, 1998a). O modelo relacional *fuzzy* é uma representação alternativa do modelo lingüístico. A vantagem desse modelo é que, diferentemente dos outros modelos onde um conjunto de regras deve ser determinado, apenas uma matriz relacional deve ser encontrada para descrevera relação *fuzzy*. Esse método, portanto, constitui uma alternativa intermediária entre os modelos de Takagi-Sugeno e Mamdani, apresentando características importantes tanto sob aspectos numéricos quanto linguístico (Campello, 2002).

O sistema de inferência *fuzzy* Takagi-Sugeno típico representa um sistema dinâmico que associa um conjunto de regras linguísticas no antecedente com proposições *fuzzy*, e no consequente são apresentadas expressões funcionais, do tipo y = f(x), das variáveis linguísticas do antecedente. Esse modelo possui comprovadamente a capacidade de aproximação universal e, portanto, pode aproximar uniformemente qualquer função contínua a qualquer grau de acurácia (Ying, 1998b).

Sistemas de inferência *fuzzy* têm sido utilizados para modelar processos complexos, não lineares e vagos, com base em um conjunto regras, do tipo "se… então", que representam as entradas e saídas do modelo. Esses sistemas, quando combinados com métodos de redes neurais artificiais, dão origem a um novo método classificado como híbrido, que associa a capacidade de aprendizado das redes neurais artificiais com o poder de interpretação linguístico dos sistemas de inferência *fuzzy*.

Jang (1993) propôs um tipo de modelagem *fuzzy* que utiliza uma estrutura de redes neurais adaptativas em conjunto com estimativas de mínimos quadrados para a implementação de sistemas *fuzzy*. A utilização dessa estrutura pode ser utilizada para transformar o conhecimento humano em uma base de regras de um sistema de inferência *fuzzy* e para realizar o ajuste das funções de pertinência, minimizando os erros na saída. Nesse sentido, a arquitetura Sistema de Inferência *Fuzzy* de Redes Adaptativas (ANFIS, do inglês *Adaptive Network Fuzzy Inference System*) pode ser uma ferramenta para a construção de um conjunto de regras *fuzzy* "se…então" com funções de pertinência adequadas (Jang, 1993).

O ANFIS utiliza uma rede neural artificial adaptativa. Esse tipo de RNA é uma MLP no qual cada nó aplica uma função particular nos sinais de entrada bem como no conjunto de parâmetros pertencentes a esse nó. Para o ajuste dos parâmetros por meio do treinamento, pode ser utilizado método baseado no gradiente ou ainda a regra de aprendizagem híbrida. A aprendizagem híbrida é uma combinação do método do gradiente, com a estimação dos mínimos quadrados (LSE-*Least Square Estimate*). Esse tipo de treinamento, além de reduzir a dimensão do espaço de busca do método gradiente, melhora consideravelmente o tempo de convergência (Jang, 1993).

Fornecido um sistema de inferência *fuzzy* do tipo Takagi Sugeno previamente definido e um conjunto de dados entrada-saída, por exemplo, pode-se utilizar o ANFIS para realizar o ajuste dos parâmetros das funções de pertinência por meio do treinamento, de modo que o erro na saída seja reduzido.

2.6 TÉCNICAS DE ULTRASSOM PARA MEDIÇÃO DO TEMPO DE TRÂNSITO EM AMOSTRAS LÍQUIDAS

A utilização de sensores ultrassônicos, em conjunto com técnicas de tratamento de dados específicas, permite a obtenção de alguns parâmetros físico-químicos da amostra,

como, por exemplo, o tempo de trânsito da onda no meio, a densidade, a temperatura e viscosidade (Hauptmann et al., 2002).

O tempo de trânsito é o tempo que a onda de ultrassom leva para percorrer uma determinada distância. Esse parâmetro pode ser utilizado, por exemplo, para obtenção da velocidade do som em um meio, calculada por meio da Equação (7), onde Δx é a distância percorrida, Δt o tempo de trânsito e *v* a velocidade da onda de ultrassom.

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} \tag{7}$$

Considerando-se o caso específico da caracterização de líquidos utilizando um aparato experimental de forma cilíndrica, para cálculo da velocidade do som, deve-se conhecer o diâmetro interno do aparato e o tempo que a onda sonora leva para percorrê-lo. Para o cálculo do tempo de trânsito nesse tipo de aparato devem-se considerar as múltiplas reflexões que ocorrem no seu interior. A Figura 6 ilustra os eventos utilizados para cálculo do tempo de trânsito em uma amostra, considerando-se um aparato cilíndrico (Daciuk, 2008).



Figura 6 – Diagrama com os eventos utilizados para determinação do tempo de trânsito Fonte: Estudo de parâmetros ultra-sônicos para caracterização de líquidos (Daciuk, 2008).

A Figura 6 exibe os seguintes eventos envolvidos na transmissão da onda de ultrassom por um aparato de aço:

t₀: Emissão da onda acústica pelo transdutor emissor;

t₁: Momento em que o pulso de ultrassom atinge a interface aço/amostra e é transmitido para a amostra. Esse evento indica o início do tempo de trânsito da onda de ultrassom considerado no cálculo da velocidade do som;

t₂: Momento em que a onda de ultrassom atinge a interface amostra/aço, sendo parcialmente transmitida e parcialmente refletida. Esse evento indica o final do tempo de trânsito na amostra, utilizado no cálculo da velocidade do som;

t₃: Momento em que a onda é percebida pelo transdutor receptor;

t₄: Momento em que a interface amostra/aço é atingida pelo pulso refletido em t₂;

 t_5 : Momento em que a interface amostra/aço é atingida pelo pulso refletido em t_4 ;

 t_6 : Momento em que a parte da onda transmitida em t_5 atinge o transdutor receptor.

Levando em consideração que o tempo de trânsito da onda de ultrassom na parede de aço é constante independente das amostras colocadas no interior do aparato, pode-se deduzir que o tempo de trânsito real da onda de ultrassom na amostra, representado por Δt_b é dado pela Equação (8) (Daciuk, 2008).

$$\Delta t_l = \frac{t_6 - t_3}{2} \tag{8}$$

A diferença de tempos entre t_6 e t_3 pode ser obtida através do processamento da onda de ultrassom recebida no transdutor receptor (Daciuk, 2008). Baseado em Δt_l e no diâmetro interno do aparato, calcula-se a velocidade do som na amostra. Por meio da análise da velocidade do som utilizando técnicas é possível inferir características da amostra como, por exemplo, a densidade e a concentração de substâncias em misturas.

3 METODOLOGIA

3.1 SISTEMA DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO

Devido ao princípio de operação da LPG é possível que o sistema de gravação e o sistema de leitura (interrogação) coexistam em uma única montagem experimental possibilitando o acompanhamento do espectro da rede durante o processo de gravação.

A Figura 7 apresenta a montagem utilizada para gravação e interrogação de redes de período longo.



Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de gravação de LPG.

O sistema de interrogação é constituído de um LED de banda larga e de um analisador de espectro ótico (*Optical Spectrum Analyzer* - OSA). Conectando-se o LED e o OSA nos extremos da fibra onde se pretende gravar a LPG é possível realizar a leitura do espectro de transmissão do dispositivo de forma contínua e ao longo de todo o processo de gravação. O sistema de gravação é composto de um laser de Nd:YAG, operando em 266 nm, uma íris, uma lente cilíndrica, um espelho fixo, um espelho móvel e um temporizador. A íris é utilizada como filtro, selecionando a porção espacial do feixe do laser com características espectrais uniformes. A lente cilíndrica tem como objetivo convergir o feixe lançado pelo laser até que ele tenha seu diâmetro reduzido a um valor aproximadamente igual à metade do período de gravação da LPG (Costa, 2009).

Para a produção da LPG é necessário a produção de uma modulação periódica do índice de refração do núcleo da fibra ótica ao longo de seu comprimento e, portanto, o feixe de gravação deve se deslocar paralelamente ao eixo da fibra ao longo da gravação. Com essa finalidade, um dos espelhos é montado sobre um motor modelo da Newport MM3000-2, tornando-o móvel segundo a direção de interesse. Por meio de um computador ligado ao controlador do motor via interface GPIB e *um software* desenvolvido no Labview[®], o motor tem seu movimento controlado. Para controle do tempo de exposição da fibra à radiação UV, um temporizador é alocado entre a lente e o espelho móvel. Esse temporizador permite interromper a exposição da fibra ótica ao feixe UV quando necessário.

O ambiente onde os ensaios foram realizados é provido de um condicionador de ar para o controle da temperatura. Antes do início da gravação, o condicionador é ligado e, somente depois da temperatura ambiente ter se estabilizado, o processo de gravação é iniciado.

A gravação das redes de período longo foi realizada utilizando fibras fotossensíveis (Nufern) hidrogenadas. A hidrogenação, ou carregamento de hidrogênio, é uma técnica que propicia a obtenção de alta sensibilidade à radiação UV, permitindo mudanças permanentes no índice de refração da região do núcleo da fibra que é irradiada. Nesse processo a fibra é submetida à difusão de moléculas de hidrogênio para dentro do seu núcleo, à elevada pressão, utilizando uma câmera de hidrogenação. As fibras utilizadas para a gravação de LPG nesse trabalho foram submetidas a uma pressão de 130 atmosferas, em temperatura ambiente, por um tempo superior a 20 dias (Costa, 2009).

Para a gravação, retirou-se a capa protetora da fibra de forma que sua casca ficasse exposta ao ambiente externo. A fibra foi, então, posicionada no suporte do sistema ilustrado na Figura 7. O temporizador foi configurado para atuar em 200 segundos, definindo o tempo de exposição da fibra ao feixe de laser. O laser de Nd:YAG foi disparado e o temporizador acionado, permitindo a passagem do feixe até a fibra. Finalizado o tempo de exposição, o temporizador atuou bloqueando o feixe. A fibra foi, então, deslocada por uma distância (Λ) de 400 µm. Esse procedimento foi repetido até que fosse atingido o número de pontos necessário para que a atenuação do vale de atenuação atingisse um valor satisfatório. A fluência do laser utilizada no experimento foi estimada em 110,71 µJ, a qual foi calculada a partir do valor de tensão pico a pico de aproximadamente 3 mV. Essa tensão foi mensurada com o auxílio de um fotodetector e de um osciloscópio (Costa, 2009).

Utilizando o sistema de leitura ilustrado na Figura 7 foi possível acompanhar a gravação da LPG em tempo real. A cada cinco pontos inscritos na fibra, os pontos que compõem o espectro de transmissão do dispositivo foram armazenados. Dessa forma, foi possível observar e arquivar a evolução do espectro de transmissão da LPG.

O período (A) de 400 μ m foi escolhido, em conjunto com outros parâmetros de gravação, de forma que o comprimento de onda central do vale da LPG estivesse localizado na faixa espectral do LED, entre 1445 nm e 1645 nm. A lente foi alocada a uma distância de aproximadamente 60 cm da fibra de forma que o diâmetro do feixe incidente fosse de aproximadamente 200 μ m.

Todas as LPG gravadas, caracterizadas e descritas neste trabalho possuem características de gravação semelhantes: período (Λ) de 400 μ m, fluência aproximada de 110,71 μ J e tempo de exposição da fibra ótica ao feixe UV de 200 segundos por ponto.

3.2 SISTEMA DE ENCAPSULAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO

O sistema de encapsulação tem como objetivo manter a LPG sob tensão longitudinal constante, agregar robustez e melhorar a estabilidade do sistema de medição. A Figura 8 exibe os principais componentes utilizados na encapsulação do dispositivo.



Figura 8 - Representação dos componentes do sistema de encapsulação da LPG.

Basicamente o dispositivo é constituído de uma peça de metal perfurada (corpo metálico), ilustrada em vermelho, e dois parafusos de 6 mm de diâmetro. Os parafusos possuem furos centrais de aproximadamente 1 mm de diâmetro, de forma que uma fibra possa atravessá-los livremente. A peça de metal ilustrada na figura é de aço galvanizado, com comprimento aproximado de 75 mm, e possui dois furos com rosca de aproximadamente 5 mm para alocação dos parafusos. Na montagem, os parafusos foram alocados nos furos da peça de metal até alcançarem a posição adequada para, então, serem fixados com epóxi. Uma observação importante é que o sistema de encapsulação foi concebido a partir de peças disponíveis comercialmente e, portanto, as dimensões não puderam ser escolhidas de forma arbitrária.

Depois de posicionados os parafusos, o segmento de fibra ótica que contém a LPG foi instalado de acordo com a Figura 9 e fixado usando epóxi. A LPG foi alocada na região central da peça metálica entre os extremos internos dos parafusos, de forma que toda sua extensão ficasse exposta ao ambiente externo.



Figura 9 – Diagrama esquemático do sistema de encapsulação da LPG sem canaleta.

Um segundo sistema de encapsulação também foi desenvolvido. Nesse sistema uma canaleta de quartzo, tipicamente utilizada na fabricação de acopladores óticos, foi empregada para oferecer proteção adicional à LPG. A ilustração da canaleta pode ser observada na Figura 10.



Figura 10 – Desenho da canaleta que compõe um dos sistemas de encapsulação da LPG.

Além da proteção adicional, a canaleta agrega mais robustez ao sistema de encapsulação, uma vez que ela reduz os graus de liberdade para a movimentação da fibra ótica. Nesse sistema a canaleta foi fixada diretamente à fibra ótica, como ilustrado na Figura 11. É importante observar que a canaleta ficou presa somente à fibra e, portanto, não ficou apoiada sobre o corpo metálico.



Figura 11 - Fixação da canaleta depois da LPG ter sido alocada no corpo metálico

Uma nova canaleta e corpo metálico foram utilizados na montagem de um novo sistema de encapsulação. O processo de construção desse sistema foi dividido em três etapas. Na primeira etapa fixou-se a canaleta representada na Figura 12(a), na parte interna dos parafusos, conforme a Figura 12(b). A segunda etapa consistiu na integração do conjunto obtido na primeira etapa com o corpo metálico. Para isso, o conjunto canaleta-parafuso foi posicionado no corpo metálico e fixado usando epóxi, conforme a Figura 12(c). A última

etapa, ilustrada na Figura 12(d), consiste na alocação da LPG. A LPG foi posicionada e fixada no centro do corpo metálico de forma que toda sua extensão ficasse exposta ao ambiente externo.



Figura 12 - Diagrama das etapas de construção do sistema de encapsulação utilizando canaleta de quartzo.

Ambos os sistemas propostos agregam à LPG proteção contra danos externos. O corpo metálico envolve a LPG de forma a evitar seu contato com corpos que poderiam danificá-la. Outra vantagem da utilização do sistema encapsulado é a portabilidade: o transporte do sistema de medição é facilitado quando comparado com o sistema não-encapsulado.

Quando a LPG é colocada no tubo de quartzo, uma porção considerável de sua superfície fica em contato com este, reduzindo a área de contato efetiva com os fluídos. Para que fosse verificado o efeito da introdução da canaleta na sensibilidade do dispositivo, em uma primeira etapa, foi realizada a caracterização de uma LPG sem canaleta acoplada ao corpo metálico e, em uma segunda etapa, incorporada a canaleta. Na segunda etapa a canaleta foi fixada na própria fibra usando epóxi, sem que ela ficasse apoiada nos parafusos. Essa abordagem é, portanto, diferente do sistema ilustrado na Figura 12. Esse procedimento foi utilizado para que houvesse a garantia de que a LPG estava submetida à mesma tensão longitudinal antes e depois da introdução da canaleta, para uma comparação efetiva.

Um método alternativo também foi utilizado com um propósito similar: verificar o efeito do sistema de encapsulação, e não somente da canaleta, na sensibilidade da LPG. Foram empregadas nesse método duas LPG distintas. Uma das LPG foi encapsulada e caracterizada utilizando o sistema com canaleta, ilustrado na Figura 12. A outra foi caracterizada utilizando um sistema simplificado, melhor detalhado na seção 3.3. Finalmente, as sensibilidades das duas LPG foram calculadas e comparadas.

O sistema de caracterização foi projetado para agregar robustez e estabilidade à LPG. Uma forma de se avaliar tais características é verificar a melhoria na reprodutibilidade da resposta da LPG quando ela é encapsulada. Ensaios foram realizados utilizando as mesmas duas LPG empregadas no método de avaliação da sensibilidade, porém com o intuito de investigar melhorias na reprodutibilidade das medições. Detalhes sobre os procedimentos adotados nas medidas são apresentados na seção 3.3.

3.3 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO

Para que a LPG possa ser aplicada como elemento transdutor na análise de amostras contendo etanol e água, sua sensibilidade deve ser verificada para a faixa de índice de refração relacionada. Isso pode ser realizado caracterizando-se a LPG em relação ao índice de refração para a faixa de interesse. O processo de caracterização envolve a verificação da resposta da LPG às diferentes substâncias por meio do monitoramento do comprimento de onda central do vale de atenuação. Para isso, utiliza-se um sistema de interrogação que pode ser o mesmo utilizado para monitoramento da gravação de redes. Utilizando o sistema de interrogação em conjunto com um *software* desenvolvido em Labview[®] executado em um computador conectado diretamente ao OSA, o comprimento de onda central da LPG pode ser monitorado.

Foram construídos dois sistemas de caracterização distintos: um deles adaptado para realizar caracterizações das LPG encapsuladas e o outro para caracterizar as LPG sem encapsulação.

O sistema utilizado para caracterizar as LPG encapsuladas foi construído de forma que todo o sistema de encapsulação permanece fixo enquanto o recipiente, contendo a substância em análise, pudesse ser deslocado de acordo com a necessidade, conforme ilustrado na Figura 13.



Figura 13 - Esquemático do sistema de caracterização para LPG encapsulada.

Esse tipo de construção garante que todo o transdutor encapsulado entre em contato com a amostra de forma a facilitar a limpeza e a desacoplar o transdutor do restante do sistema de medição.

O segundo sistema de caracterização, utilizado para caracterizar LPG não-encapsuladas, é constituído de um suporte de vidro, onde a fibra contendo a LPG é fixada, e um vidro móvel, onde a amostra é depositada, como ilustrado na Figura 14. O seguinte procedimento é adotado na caracterização: o vidro móvel é posicionado abaixo da LPG para que a amostra seja gotejada sobre o dispositivo sensor. A verificação da resposta da LPG é feita utilizando a mesma metodologia empregada na caracterização da LPG encapsulada. Depois de verificada a resposta da LPG, o vidro móvel é retirado para que seja realizada a limpeza do transdutor.



Figura 14 - Representação do sistema de caracterização da LPG não-encapsulada.

Duas LPG encapsuladas foram caracterizadas utilizando o primeiro sistema de caracterização, ilustrado na Figura 13, e uma segunda LPG foi caracterizada utilizando o sistema simplificado, ilustrado na Figura 14. Substâncias com diferentes índices de refração foram utilizadas nas caracterizações: água, etanol, gasolina, aguarrás e querosene. Quatro cenários distintos foram testados:

- Cenário 1: Neste cenário foram utilizados o sistema de encapsulação sem canaleta, ilustrado na Figura 9, e o sistema de caracterização da Figura 13. A curva de sensibilidade foi obtida para que fosse verificada a possibilidade do uso desse sistema encapsulado na análise de combustíveis e de solventes. Para tanto, foram realizados três conjuntos de medidas. A temperatura se manteve entre 23,0 °C e 24,5 °C. Os resultados obtidos nesse cenário foram ainda utilizados como parâmetro na verificação do efeito da introdução da canaleta na sensibilidade da LPG, conforme procedimentos que serão descritos no cenário 2.
- Cenário 2: Neste cenário uma canaleta foi colada à fibra com a LPG encapsulada ilustrada na Figura 8 e o sistema de caracterização da Figura 13 foi

utilizado. O objetivo dessa caracterização é, mantendo a LPG sob tensão longitudinal constante, verificar preliminarmente o efeito isolado da introdução da canaleta na resposta do dispositivo aos diferentes índices de refração. Foram realizados três conjuntos de medidas, com a temperatura variando entre 21,5 °C a 21,8 °C. Os resultados da caracterização da LPG obtidos utilizando o cenário 1 foram, então, comparados aos resultados obtidos neste cenário.

- Cenário 3: Neste cenário foram empregados o sistema de encapsulação da LPG com canaleta, ilustrado na Figura 12 e o sistema de caracterização da Figura 13. Para realização dos ensaios uma nova LPG foi utilizada. A curva de sensibilidade foi obtida a partir dos dados experimentais para validar a utilização da LPG encapsulada, com canaleta inclusa, na análise de combustíveis e de solventes. Utilizando este cenário foram realizados, inicialmente, três conjuntos de medidas. A temperatura variou de 25,5 °C até 26,2 °C durante a realização dos experimentos. Posteriormente, foram realizados mais quatro ciclos de medidas foram realizadas de forma alternada com a caracterização de uma LPG não-encapsulada, como será descrito no cenário 4, com o objetivo de estudar os efeitos da encapsulação na sensibilidade e reprodutibilidade da LPG.
- Cenário 4: Neste cenário foi empregado um sistema simplificado de caracterização, ilustrado na Figura 14, para a caracterização de uma LPG não-encapsulada. Foram realizados quatro conjuntos de medidas de forma alternada com as quatro últimas medidas realizadas utilizando o cenário 3. A temperatura se manteve entre 23,1 °C e 25,1 °C. Baseado nos resultados obtidos nas caracterizações da LPG encapsulada e da LPG não-encapsulada, a sensibilidade e a reprodutibilidade das LPG foram analisadas e comparadas.

O procedimento utilizado em todas as caracterizações das LPG em relação ao índice de refração é bastante similar. As amostras foram colocadas em contato com a LPG para que, utilizando o sistema de interrogação, seu espectro de transmissão fosse mensurado e sua resposta fosse monitorada. A verificação da resposta da LPG foi obtida com auxílio de um *software* desenvolvido em Labview[®]. Esse aplicativo disponibiliza ao operador, a cada três segundos, o resultado da razão entre o espectro de transmissão da LPG e o espectro do LED, o qual é armazenado antes do início da caracterização. O comprimento de onda central da banda de atenuação da rede exibido pelo *software* é calculado derivando-se a razão dos espectros.

Todos os pontos onde a derivada é nula são identificados como possíveis posições de vales da LPG. Para cada substância, a resposta da LPG é monitorada durante 60 segundos e ao final é feito o armazenamento do seu espectro. O tempo de espera entre o momento de contato da amostra com a LPG e o armazenamento do espectro foi escolhido de forma empírica, observando o tempo de estabilização do dispositivo sensor.

O eficiente contato da substância com a superfície da LPG é extremamente importante quando a LPG é utilizada como transdutor de índice de refração. Após o dispositivo ter sido submetido a uma amostra líquida, as condições iniciais não são totalmente recuperadas devido ao acúmulo de resíduos em sua superfície. Esse problema se agrava quando a canaleta é utilizada. Para contornar esse problema uma substância capaz de remover os resíduos pode ser utilizada. O etanol foi escolhido como substância de limpeza, sendo utilizado para limpeza da LPG a cada troca de amostra.

O processo de inserção e remoção do etanol entre medidas pode ser ainda utilizado para melhorar a repetitividade e a reprodutibilidade do elemento sensor utilizando-o como substância de referência(Possetti et al., 2009a).

Após a amostra ter sido analisada utilizando a LPG, mensurou-se seu índice de refração com um refratômetro de Abbe da Bausch & Lomb, com resolução de \pm 0,0001, operando em 589,3 nm. Em todos os experimentos envolvendo a utilização do refratômetro, foram realizadas três medições por amostra para a minimização de erros. Para obtenção da curva de calibração, a resposta da LPG foi, então, relacionada ao índice de refração.

A partir da resposta da LPG, obtida experimentalmente, foi realizado o ajuste analítico, descrito na Equação (3) (Chiang et al., 2000) para toda faixa de índice de refração das amostras utilizadas no experimento. A curva de sensibilidade foi obtida derivando-se o ajuste analítico, conforme apresentado na Equação (4) (Kamikawachi et al., 2007a).

Utilizando o sistema ilustrado na Figura 13, a mesma LPG encapsulada submetida à caracterização ao índice de refração utilizando o cenário 3, foi aplicada na determinação da concentração de etanol em misturas etanol-água. Foram preparadas amostras contendo água e etanol em diferentes proporções: 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 % e 100 % de etanol diluído em água.

3.4 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DO SOM EM AMOSTRAS

Em conjunto com a LPG encapsulada e o refratômetro de Abbe, um sistema de medição baseado em ultrassom foi utilizado nos experimentos para obtenção da velocidade do som em amostras de etanol-água

O sistema de medição baseado em ultrassom foi desenvolvido no Laboratório de Automação e Sistema de Controle Avançados (LASCA) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, o qual é vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI) (Neves et al., 2006; Daciuk, 2008).

Provido de três canais de aquisição e operando no modo transmissão-recepção, esse sistema de medição possui um módulo de processamento de sinais ultrassônicos que, além de possibilitar a gravação de variados algoritmos de processamento, pode armazenar até 1400 sinais de ultrassom, cada um com 300 μ s, considerando amostras de 16 bits e uma taxa de amostragem de 80 milhões de amostras por segundo (Neves et al., 2006).

De forma simplificada, o sistema de medição é composto por *hardware* e *software* direcionados à geração, aquisição, processamento e armazenamento de sinais de ultrassom. O sistema de medição ainda possui uma interface USB que permite o processamento e a gravação dos sinais de ultrassom detectados em um computador convencional (Daciuk, 2008).

O aparato mecânico, ilustrado na Figura 15, feito com aço inoxidável (Aço Inox AISI-304) e com diâmetro interno de 49,35 mm, foi especialmente projetado para execução de ensaios ultrassônicos com líquidos. Sua parede é levemente desgastada na região de alocação dos transdutores, de modo a oferecer um contato plano, e maximizar a área de contato entre os transdutores e as paredes do recipiente. Esse procedimento minimiza os ruídos presentes na detecção dos sinais acústicos (Daciuk, 2008).

Os transdutores acústicos são fixados no aparato experimental por meio de parafusos presentes nos suportes.



Figura 15 – Representação do aparato experimental empregado na caracterização de líquidos utilizando o sistema de medição baseado em ultrassom (a) e a representação esquemática da alocação dos transdutores acústicos (visão superior) (b)

Fonte: Estudo de parâmetros ultra-sônicos para caracterização de líquidos (Daciuk, 2008).

As medidas das diferentes amostras etanol-água utilizando os diferentes sistemas (ultrassom, LPG e refratômetro) foram feitas consecutivamente. Inicialmente, o módulo de aquisição de ultrassom exibido na Figura 16, o qual é equipado com dois transdutores modelo V110-RM (5 MHz) da Olympus NDT, em conjunto o aparato experimental ilustrado na Figura 15, foi utilizado para obtenção da velocidade do som nas amostras preparadas.



Figura 16 – Fotos do módulo de aquisição de dados (a) e placa do sistema de medição baseado em ultrassom (b) Fonte: Estudo de parâmetros ultra-sônicos para caracterização de líquidos (Daciuk, 2008).

Para cada amostra de etanol-água, o recipiente foi preenchido com quantidade suficiente para que o nível da amostra ficasse acima do transdutor de ultrassom (aproximadamente 400 mL) e, em seguida, a aquisição foi realizada. Na sequência, 30 mL do volume total foram retirados para serem avaliados pela LPG encapsulada inserida no sistema de caracterização ilustrado na Figura 13. Para cada amostra, a resposta da LPG foi verificada e relacionada à concentração de álcool nela presente.

Finalmente, aproximadamente 5 mL do volume total de cada amostra destinada à analise com a LPG teve seu índice de refração medido utilizando o refratômetro de Abbe.

Foram realizados quatro conjuntos de medidas em dias distintos, com a temperatura variando entre 17,4 °C e 22,4 °C.

3.5 MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL

A curva de resposta da LPG em função da concentração de etanol presente em misturas etanol-água é tipicamente não-linear (Possetti et al., 2009b). Além disso, na faixa de concentração compreendida entre 60 % e 100 % de etanol há uma mesma resposta do dispositivo para duas diferentes concentrações de etanol (Possetti et al., 2009b). Com o intuito de solucionar esses problemas, a relação entre a resposta da LPG e a concentração de etanol presente nas amostras com misturas etanol-água, foram utilizadas para implementação de dois modelos matemáticos, baseados em redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy*. Esses dois métodos tem o objetivo específico de melhorar o método desenvolvido anteriormente por Possetti et al. (2009b), baseado na adição controlada de água à amostra, tornando-o mais automatizado e reduzindo os erros envolvidos na determinação da concentração de etanol por meio de uma aproximação com maior acurácia.

Além disso, foram implementados outros dois métodos para determinação do teor de etanol, nos quais redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy* foram utilizados para correlacionar a resposta da LPG e a velocidade do som na amostra para determinação da concentração de etanol nela presente.

O desenvolvimento de cada um dos métodos pode ser dividido em duas etapas: treinamento e operação. Na etapa de treinamento os dados obtidos experimentalmente são empregados para o ajuste dos modelos matemáticos. Na etapa da operação, os modelos devidamente calibrados estão aptos a serem utilizados para determinar a concentração de etanol presente em uma amostra qualquer.

Os modelos matemáticos apresentados nesse trabalho utilizando redes neurais e sistemas *fuzzy* possuem duas entradas e uma saída. Buscou-se obter um modelo tal que, após a apresentação dos dados adquiridos experimentalmente às entradas dos modelos matemáticos, a saída apresente a concentração de etanol presente na amostra sob análise.

3.5.1 Redes neurais artificiais aplicadas ao método da adição controlada de água

Para a construção da rede neural artificial aplicável na determinação da concentração de etanol em uma mistura de etanol-água foi utilizada a arquitetura MLP com três camadas: uma camada de entrada, uma camada oculta e uma camada de saída. O sistema foi modelado com dois neurônios na camada de entrada e um neurônio na camada de saída. À primeira entrada deve ser fornecida a resposta da LPG e à segunda entrada deve ser fornecida uma resposta auxiliar, que é a resposta da LPG quando em contato com a amostra, agora, com 1 % de água intencionalmente adicionado. A saída da rede neural artificial fornece a concentração de etanol presente na amostra. Um diagrama esquemático dessa rede neural artificial é exibido na Figura 17.



Figura 17 – Diagrama esquemático de uma rede neural artificial MLP, com duas entradas e uma saída, construída com o intuito de determinar o teor de etanol presente em amostras de etanol-água.

A rede neural artificial do tipo MLP, quando treinada com o algoritmo de retropropagação do erro, pode ser utilizada como ferramenta para realizar um mapeamento não-linear entre as variáveis de entrada e de saída (Haykin, 1999). A escolha de apenas uma camada oculta foi baseada no teorema da aproximação universal (Haykin, 1999). A estimativa da quantidade de neurônios contidas nessa camada foi realizada utilizando o teorema de Kolmogorov-Nielsen (Hecht-Nielsen, 1989), estimando-se inicialmente um número de cinco neurônios. Como o teorema não garante que essa quantidade de neurônios seja ótima no que diz respeito ao desempenho, simulações envolvendo redes neurais artificiais com um número variado de neurônios foram realizadas até que fosse obtida uma arquitetura com o desempenho requerido.

A função de ativação tangente sigmóide foi utilizada na camada oculta e a função linear foi utilizada para a camada de saída. Dessa maneira, os valores obtidos na saída da rede neural artificial não ficaram limitados a um intervalo específico.

Para o treinamento da rede neural artificial foram utilizados dois conjuntos de dados. O primeiro conjunto de dados utilizados para alimentar a entrada da RNA relacionada à resposta da LPG é constituído de dados obtidos experimentalmente. Esses dados são provenientes das aquisições das respostas da LPG encapsulada com canaleta quando em contato com as diferentes amostras de etanol-água. Foram realizados quatro ciclos de caracterização. A cada ciclo, a resposta da LPG foi verificada para 13 amostras distintas (0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 % e 100%), totalizando 52 itens. Esses dados constituem a base de dados de treinamento fornecidos a primeira entrada da rede neural artificial, relacionada somente à resposta da LPG. É importante notar que, para cada amostra, são realizadas 30 aquisições consecutivas, sendo que a média dessas é considerada no processo de treinamento.

O segundo conjunto de dados, por sua vez, contém dados sintetizados a partir dos dados experimentais. Esses dados, utilizados para alimentar a segunda entrada da rede neural artificial, foram obtidos por meio da estimativa da resposta da LPG quando em contato com cada uma das amostras de etanol-água adicionadas de 1 % de água. A inferência da resposta da LPG à amostra adicionada de água foi realizada baseada nos ajustes analíticos realizados para cada um dos quatro ciclos de caracterização. O polinômio de terceiro grau foi utilizado para ajustar as curvas aos dados experimentais por ser capaz de aproximá-las de forma satisfatória. Desta forma, foram obtidos 52 valores que, em conjunto com os 52 valores obtidos experimentalmente, constituem a base de dados de entrada da rede neural artificial.

Em conjunto com os dados de treinamento é necessário fornecer o valor da saída (concentração de etanol em %) associado às entradas. Para tanto, as concentrações de etanol relacionadas às respostas da LPG utilizadas na entrada 1 foram utilizadas como referência, constituindo um grupo de 52 valores que, em conjunto com a base de dados de entrada, estabeleceram a base de dados de treinamento da rede neural artificial.

A base de dados de teste da rede neural artificial foi construída a partir de dados obtidos experimentalmente e de valores baseados no desvio padrão associada às medidas. O procedimento para a obtenção dos dados de teste é o seguinte: dada uma variável 'x' com um valor aleatório limitado pelo desvio padrão resultante das quatro medidas realizadas para uma amostra específica, os dados de teste são obtidos somando-se o valor de 'x' à resposta da LPG associada a essa amostra. Sendo assim, utilizando os dados obtidos experimentalmente e os

desvios padrões relacionados, foi obtido um conjunto com 13 pontos para o teste da rede neural artificial.

Unindo-se as informações necessárias, foi estabelecido que a base de dados utilizada para construir a rede neural artificial seria constituída de 65 grupos, onde 80 % seriam utilizados para o treinamento e 20 % para o teste. Dados extras para a validação da rede neural artificial foram obtidos em laboratório de forma experimental. A resposta da LPG foi verificada para uma amostra contendo 65 % de etanol, para ser utilizado como a primeira entrada da RNA. Em seguida, uma quantidade de água correspondente a aproximadamente 1 % do total da amostra foi adicionada e, em seguida, a resposta da LPG foi coletada. Essa resposta foi utilizada como a segunda entrada da RNA.

Várias redes neurais artificiais foram criadas, treinadas e validadas a fim de se obter a rede neural artificial de melhor desempenho. Como os pesos e os limiares de ativação têm seus valores inicializados de forma aleatória, para fins de análise do desempenho de uma rede neural artificial específica, a média dos erros máximos e a média dos erros médio quadráticos (MSE – *Mean Squared Error*) foram considerados.

Para análise do desempenho de uma rede neural artificial específica, o erro absoluto máximo e o erro médio quadrático utilizado como referência são provenientes do treinamento individual de 100 redes neurais artificiais. Essas redes neurais artificiais, embora distintas, possuem a mesma estrutura e são ajustadas utilizado um treinamento com características idênticas. Espera-se, utilizando essa metodologia, reduzir os efeitos da natureza aleatória do treinamento para melhorar as condições de comparação de redes neurais artificiais.

Para implementação, sintonia e testes das redes neurais artificiais, foi utilizado o *toolbox* disponibilizado pelo *software* Matlab[®] 7.5. O treinamento da rede neural artificial foi analisado para os diversos tipos de algoritmos de retropropagação e funções de ativação existentes no *toolbox* do Matlab[®], pois, em princípio, não foi possível a identificação do algoritmo e da função de ativação mais eficiente para a aplicação em questão.

A metodologia adotada para a obtenção da rede neural artificial envolve duas etapas. A primeira consiste em avaliar preliminarmente o desempenho de redes variando-se os métodos de treinamento e a quantidade de neurônios da camada escondida, baseado no erro médio quadrático. A segunda etapa da metodologia utiliza a rede neural artificial com o melhor desempenho obtida na primeira etapa. Definido o método de treinamento e o número de neurônios na camada oculta, a rede neural artificial passa por um processo de refino até que seja obtida uma RNA com o desempenho requerido.

3.5.2 Sistemas fuzzy aplicados ao método da adição controlada de água

Um sistema similar ao sistema baseado em redes neurais artificiais foi desenvolvido utilizando sistema de inferência *fuzzy* (FIS – *Fuzzy Inference System*). Assim como o sistema baseado em redes neurais artificiais, para modelagem, foi utilizado um sistema com duas entradas e uma saída. Enquanto as entradas estão relacionadas com a resposta da LPG às amostras e a resposta auxiliar, ou seja, da LPG às amostras adicionadas de água, a saída está relacionada com a concentração de etanol na amostra.

O modelo de Takagi-Sugeno (Ying, 1998a) foi escolhido devido a suas propriedades. Conhecido por ser um aproximador universal de funções, esse modelo, além de outras vantagens, elimina o processo de defuzzificação da saída. O poder dos sistemas baseados no modelo de Takagi-Sugeno está na flexibilidade de escolha dos parâmetros que definem sua operação. Entretanto, essa flexibilidade apresenta a desvantagem da necessidade do ajuste de vários parâmetros. Não importa o quão flexível seja um sistema na teoria, a existência de muitos parâmetros ajustáveis em um sistema acaba prejudicando e tornando-o de difícil utilização (Ying, 1998a).

Para facilitar o processo de ajuste dos parâmetros dos sistemas *fuzzy* criados, foi utilizado o ANFIS disponibilizado pelo Matlab[®] 7.5. Através da utilização de dados experimentais e do processo de ajuste dos parâmetros do modelo matemático, esse sistema possibilitou o ajuste das funções de pertinência e a criação da base de regra, minimizando os erros na determinação da concentração de etanol da amostra. Em seguida foi empregado o *toolbox* disponibilizado pelo MATLAB[®] para criar o sistema de inferência e ajustar o sistema projetado antecipadamente no ANFIS.

Utilizando os dados obtidos experimentalmente foram realizadas tentativas onde foi definido um conjunto de sistemas de inferência *fuzzy* com diferentes configurações, variandose os tipos e números de funções de pertinência. O desempenho individual desses sistemas foi analisado para que fosse eleito o sistema *fuzzy* de melhor desempenho.

A metodologia para se obter o sistema de inferência é constituída de duas etapas. A primeira consiste em encontrar, por meio de simulações, o tipo e o número de funções de pertinência que levem o sistema a atingir o menor erro possível. Para que isso seja possível, o tipo e o número de funções de pertinência devem ser estipulados e variados de forma que um conjunto de combinações de sistemas seja criado. A segunda etapa é basicamente um processo de refino. Nessa etapa utiliza-se o melhor FIS obtido na primeira etapa e, variando-

se os parâmetros de treinamento do ANFIS, busca-se o sistema com o melhor desempenho, utilizando-se os dados de treinamento para a validação.

Para criação da base de regras e ajuste das funções de pertinência, o FIS foi submetido a um processo de treinamento utilizando o ANFIS. Os dados utilizados para treinamento e validação do sistema de inferência *fuzzy* são os mesmos utilizados para o treinamento e validação do método baseado em redes neurais artificiais, descrito na seção 3.5.1. De forma similar à sua contraparte, durante o processo de treinamento foi fornecida a resposta da LPG à primeira entrada, enquanto a resposta da LPG à amostra adicionada de água foi fornecida à segunda entrada do sistema. É importante observar que para cada par de valores fornecidos às entradas, a concentração de etanol associada à resposta da LPG foi fornecida à saída do sistema (valor alvo).

3.5.3 Redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy* aplicados na correlação da resposta da LPG com a velocidade do som na amostra

Os métodos descritos nesta seção são bastante similares aos anteriormente apresentados nas seções 3.5.1 e 3.5.2, exceto pela divergência entre os conjuntos de treinamento, de teste e de validação. Toda a metodologia que foi aplicada para obtenção da rede neural artificial e do sistema *fuzzy* para relacionar a resposta da LPG com a concentração de etanol pode ser aplicada no desenvolvimento dos métodos utilizando as respostas da LPG e do sistema de medição baseado em ultrassom para a determinação de água no álcool.

Sendo assim, de forma similar à metodologia apresentada na seção 3.5.1, para a construção do sistema baseado em redes neurais artificiais, utilizou-se uma arquitetura MLP de três camadas (dois neurônios na camada de entrada e um na camada de saída) e algoritmos de retropropagação para o treinamento. Foram realizadas simulações envolvendo a variação da quantidade de neurônios na camada oculta até a obtenção da rede neural artificial com o desempenho requerido. A função de ativação tangente sigmóide foi utilizada na camada oculta e a função linear foi utilizada para a camada de saída, permitindo que a saída da RNA assuma valores não limitados a um intervalo específico.

Para o treinamento, teste e validação das redes neurais artificiais desenvolvidas, foi fornecido à primeira entrada do sistema, a resposta da LPG, enquanto que à segunda entrada foi fornecida a velocidade do som adquirida por meio do sistema de medição baseado em ultrassom. A saída do sistema foi relacionada com a concentração de etanol presente na água, sendo cada valor associado com seus respectivos pares fornecidos como entrada.

Para análise do desempenho de uma rede neural artificial específica, com o objetivo de reduzir os efeitos da natureza aleatória do treinamento e melhorar as condições de comparação, a média do desempenho de um total de 100 valores provenientes do treinamento individual de 100 RNA com pesos distintos foram consideradas na análise.

Quanto ao desenvolvimento do sistema baseado em sistemas *fuzzy*, de forma similar à metodologia apresentada na seção 3.5.2, o modelo de Takagi-Sugeno foi utilizado em conjunto com o ANFIS. Utilizando-se os dados obtidos experimentalmente foram criados sistemas com diferentes configurações até que fossem obtidos os parâmetros que resultassem em um sistema com o melhor desempenho, considerando-se como parâmetros o erro máximo e o erro médio quadrático. Para o ajuste dos parâmetros do FIS utilizando o ANFIS foi fornecido à primeira entrada do sistema, a resposta da LPG, enquanto que à segunda entrada foi fornecida a velocidade do som adquirida por meio do sistema de medição baseado em ultrassom. A saída do sistema foi relacionada com a concentração de etanol presente na água, sendo cada valor associado com seus respectivos pares fornecidos como entrada.

Foram realizados quatro ciclos de medição. A cada ciclo de medida foram realizadas aquisições para 13 amostras distintas, totalizando 52 conjuntos de dados, os quais foram utilizados para alimentar a rede neural artificial e o sistema *fuzzy*. É importante notar que para cada amostra, o sistema de aquisição que utiliza a LPG realiza 30 aquisições consecutivas, enquanto o sistema de medição baseado em ultrassom realiza 200 aquisições. Para fins de treinamento da rede neural artificial e do sistema *fuzzy*, a média aritmética das aquisições foi considerada.

O conjunto utilizado para o teste de ambos os sistemas matematicamente modelados foi produzido utilizando-se os dados de um dos ciclos de caracterização experimental, em conjunto com desvio padrão associado às medidas. Para tanto, a base de dados de teste foi obtida somando-se à resposta da LPG e à resposta do sistema de medição baseado em ultrassom valores aleatórios contidos em um intervalo delimitado pelos desvios padrões experimentais. Utilizando esse procedimento, foi obtido um total de 13 pontos para o teste da rede neural artificial e do sistema fuzzy.

Dados extras para a validação dos sistemas foram experimentalmente obtidos em laboratório. As respostas da LPG e do sistema de medição baseado em ultrassom foram verificadas para amostras contendo 45 %, 65 % e 75% de etanol em uma mistura etanol-água. Os dados adquiridos foram, então, utilizados para a validação dos sistemas

4 **RESULTADOS**

4.1 PRODUÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO

Utilizando o sistema exibido na Figura 7, foram produzidas três LPG com período de 400 µm (LPG1, LPG2 e LPG3). A monitoração dos espectros das LPG fabricadas foi realizada continuamente, em tempo real, durante toda a fase de gravação. As figuras 18, 19 e 20, ilustram os espectros das LPG ao longo de seus respectivos processos de gravação. De modo geral pode-se observar uma diminuição da transmitância na posição do vale de atenuação em função do aumento no número de pontos inscritos na fibra. A transmitância da LPG1, por exemplo, caiu de 0 dB para -3,23 dB após a gravação de 38 pontos. A diminuição da transmitância está relacionada à alteração da eficiência de acoplamento introduzida pelo aumento do comprimento da rede, conforme ilustrado na Equação (2).

Ao final do processo de gravação as posições em comprimento de onda dos vales de atenuação foram: 1564,33 nm, para a LPG1; 1536,70 nm e 1562,11 nm, para a LPG2; e, 1572,59 nm para a LPG3. A Tabela 2 exibe a amplitude (em dB), a posição em comprimento de onda (em nm) e a largura de banda (em nm) de cada vale de atenuação das LPG produzidas. A LPG2, diferentemente da LPG1 e da LPG3, possui dois vales de atenuação e um número maior de pontos. Enquanto a LPG1 e a LPG3 possuem 38 e 37 pontos, respectivamente, a LPG2 possui um total de 65 pontos.

Rede	Atenuação (dB)	Posição do Vale (nm)	Largura de Banda (nm)
LPG1	3,23	1564,33	20,00
LPG2 – Vale1	5,59	1536,70	12,49
LPG2 – Vale2	0,76	1562,11	10,54
LPG3	3,50	1572,59	20,44

Tabela 2 - Dados das LPG produzidas.



Figura 18 - Espectros de transmissão da LPG1 obtidos durante o processo de gravação.



Figura 19 - Espectros de transmissão da LPG2 obtidos durante o processo de gravação.



Figura 20 - Espectros de transmissão da LPG3 obtidos durante o processo de gravação.

As características espectrais das LPG sofreram alterações significativas até o momento de sua utilização. Como as LPG foram gravadas em fibras hidrogenadas, devido ao processo de difusão do hidrogênio no núcleo e na casca da fibra, tanto a amplitude do vale de atenuação quanto a posição do comprimento de onda central do vale sofreram alterações significativas (Costa, 2009). Aproximadamente cinco meses após a gravação das LPG, as posições dos comprimentos de onda centrais dos vales de atenuação de todas elas se deslocaram para menores valores. Variações na posição do vale de atenuação de 25,51 nm até 36,29 nm foram observadas para a LPG2 (vale1) e LPG3, respectivamente.

A Tabela 3 ilustra os dados referentes às características das LPG, cinco meses após sua gravação. Como se pode observar, além das alterações nos comprimentos de onda central dos vales de atenuação, as amplitudes também foram reduzidas. A maior redução no vale de atenuação foi de 2,97 dB, observada no vale1 da LPG2.

Rede	Atenuação (dB)	Posição do Vale (nm)	Largura de Banda (nm)
LPG1	1,87	1529,64	21,50
LPG2 – Vale1	2,62	1511,19	12,64
LPG2 – Vale2	0,70	1533,61	12,45
LPG3	2,65	1536,30	23,26

Tabela 3 - Dados das LPG cinco meses após sua gravação

4.2 RESPOSTAS DAS LPG AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A Tabela 4 ilustra os valores do índice de refração de diferentes substâncias, além da resposta e da sensibilidade da LPG1 quando as mesmas foram analisadas utilizando-se o cenário 1 (LPG1 encapsulada sem canaleta e sistema de caracterização da Figura 11). As substâncias avaliadas foram: água, ar, etanol, gasolina, aguarrás e querosene. O etanol foi utilizado para efetuar a limpeza da rede após o contato com cada uma das diferentes substâncias. Foram realizados três conjuntos de medidas, nos quais a temperatura se manteve entre 23 °C e 24,5 °C, 23,0 °C e 23,5 °C e 23,4 °C e 23,5 °C no primeiro, no segundo e no terceiro ciclo, respectivamente. Os valores e os erros ilustrados na Tabela 4 foram calculados, respectivamente, a partir da média e do desvio padrão das três medidas realizadas.

Substância	Índice de Refração	$\lambda_{c}(nm)$	Sensibilidade (nm.UIR ⁻¹)
Ar	1,0000	$1529,33 \pm 0,07$	-1,94
Água	$1,3325 \pm 0,0003$	$1527,33 \pm 0,51$	-16,14
Álcool	$1,3616 \pm 0,0008$	$1526,37 \pm 0,10$	-24,99
Gasolina	$1,4358 \pm 0,0008$	$1520,10 \pm 0,12$	-432,94
Aguarrás	$1,4365 \pm 0,0021$	$1519,38 \pm 0,42$	-470,78
Querosene	$1,4411 \pm 0,0002$	$1516,29 \pm 0,39$	-937,56

Tabela 4 – Posição do comprimento de onda central da banda de atenuação e sensibilidade ao índice de refração da LPG1 quando em contato com diferentes substâncias.

A Figura 21 ilustra a evolução do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG1, em relação ao índice de refração, a curva do ajuste analítico aos pontos experimentais e a curva de sensibilidade da LPG1. Pode-se observar que os maiores valores de sensibilidade ao índice de refração ocorrem para substâncias com índice de refração mais elevados, chegando a –937,56 nm.UIR⁻¹ quando na análise do querosene. Para a faixa de índice de refração compreendida entre 1,3325 (água) e 1,3616 (etanol), a sensibilidade variou de -16,14 nm.UIR⁻¹ até –24,99 nm.UIR⁻¹, demonstrando a aplicabilidade da LPG1 na análise de misturas de etanol-água.



Figura 21 - Resposta e sensibilidade da LPG1 às substâncias com diferentes índices de refração (cenário 1).

O ajuste analítico aos pontos experimentais foi realizado utilizando-se a Equação 3. Os parâmetros que foram mantidos no ajuste são $\Lambda = 400 \mu m$, $r_{cl} = 62,5 \mu m$, $n_{ext0} = 1,0000$ (índice de refração do ar), ajustando as variáveis para $u = 11,72 \pm 0,78$, $\lambda_0^m = 1529,10 \pm 0,26$ e $n_{cl} = 1,4490 \pm 0,0029$. Baseado no ajuste, portanto, o índice de refração da casca da fibra ótica foi estimado em 1,449 $\pm 0,003$. O valor encontrado confirma a possibilidade do uso desse sistema na análise de combustíveis como, por exemplo, a gasolina, o etanol, misturas gasolina-etanol e misturas etanol-água, já que possuem índices de refração com valores inferiores ao da casca. Da mesma forma, o aguarrás e o querosene, substâncias utilizadas na adulteração de combustíveis, também podem ser analisados utilizando a LPG.

A curva de sensibilidade foi obtida por meio da diferenciação da curva do ajuste analítico realizado.

A Figura 22(a) ilustra os três conjuntos de medidas realizados utilizando a LPG1 no cenário 1, além da indicação do maior desvio padrão (Δ) entre as medidas. Como pode ser observado, o maior desvio padrão entre as medidas foi de 0,51 nm, que ocorreu quando a água foi analisada.



Figura 22 - Comparação da resposta em comprimento de onda da LPG1 encapsulada sem canaleta (a) e encapsulada com canaleta (b).

Adicionalmente, utilizando novamente a LPG1 encapsulada, porém com a canaleta colada sobre a fibra e o sistema de caracterização da Figura 11 (cenário 2), três novos ciclos de caracterização ao índice de refração foram realizados, sendo que o álcool também foi empregado para efetuar a limpeza entre as medições. A temperatura se manteve entre 21,5 °C e 21,6 °C, 21,6 °C e 21,8 °C e 21,6 °C e 21,5 °C no primeiro, no segundo e no terceiro ciclo de medidas, respectivamente. Portanto, a máxima variação de temperatura ao longo dos experimentos foi de aproximadamente 0,3 °C. Os resultados dessa caracterização são exibidos na Figura 22(b), onde são apresentados os dados experimentais das 3 medições e os maiores desvios padrões (Δ) relacionados às medidas. A sensibilidade e a resposta da LPG1, correspondente à média das três medidas realizadas, são apresentados na Tabela 5.

Substância	$\lambda_{c}(nm)$	Sensibilidade (nm.UIR ⁻¹)
Ar	1529,91 ± 1,58	-3,39
Água	$1526,90 \pm 0,85$	-17,98
Álcool	$1526,07 \pm 0,72$	-23,52
Gasolina	$1525,40 \pm 0,71$	-56,33
Aguarrás	$1524,35 \pm 0,88$	-65,41
Querosene	$1522,01 \pm 1,21$	-71,92

Tabela 5 – Resposta e sensibilidade da LPG1 encapsulada com canaleta às substâncias com diferentes índices de refração.

A Figura 23, por sua vez, sumariza os resultados dessa caracterização, apresentando a resposta em comprimento de onda da LPG1 encapsulada com canaleta, o ajuste analítico aos dados experimentais e a curva de sensibilidade ao índice de refração do dispositivo. A média dos valores e os erros exibidos na Figura 23 foram calculados a partir do resultado dos três ciclos de medição.

O ajuste analítico aos pontos experimentais foi realizado utilizando-se a Equação 3. Os parâmetros obtidos por meio do ajuste são $\Lambda = 400 \mu m$, $r_{cl} = 62,5 \mu m$, $n_{ext0} = 1,0000$ (índice de refração do ar), os quais foram mantidos constantes, e $u = 16,74 \pm 9,28$, $\lambda_0^m = 1529,700 \pm 0,001$ e $n_{cl} = 1,5126 \pm 0,0974$. Baseado no ajuste, portanto, o índice de refração da casca da fibra ótica foi estimado em 1,5126 $\pm 0,0974$.



Figura 23 - Resposta e sensibilidade da LPG1 às substâncias com diferentes índices de refração (cenário 2).

Desvios elevados foram observados entre os dados resultantes das medidas realizadas no cenário 2 sendo que desvios padrões (Δ) de 1,58 nm e 1,21 nm foram observados para o ar e para o querosene, respectivamente. Esses valores são maiores que a máxima variação observada para a LPG1 encapsulada sem canaleta ($\Delta = 0,514$ nm). Nota-se, portanto, uma degradação na reprodutibilidade da LPG1 após a inserção da canaleta. O maior desvio padrão observado nos experimentos utilizando o cenário 2 ocorreu para as medições do ar devido ao acúmulo de resíduos líquidos depositados no interior da canaleta depois de finalizado um ciclo de caracterização.

Considerando que o valor típico de sensibilidade térmica da LPG quando imersa em querosene é 393pm/°C (Kamikawachi et al., 2007b), a variação máxima da resposta da LPG de apenas 0,12 nm poderia ser atribuída à variação da temperatura de 0,3 °C ocorrida durante os experimentos. Apesar de significante, esse valor é aproximadamente 9,9 % do valor do desvio padrão máximo observado para o querosene nos experimentos. Sendo assim, pode-se afirmar que as grandes variações na resposta da LPG1 estão relacionadas principalmente com o sistema utilizado na caracterização. Como a canaleta teve que ser introduzida posteriormente, resultando no sistema ilustrado na Figura 11, ela não pôde ser fixada no corpo metálico. Consequentemente, efeitos de deformações mecânicas adicionais foram incorporados às respostas da LPG.

A introdução da canaleta tornou o sistema instável. A estrutura da fibra foi comprometida pela transferência de peso da canaleta. Ao entrar em contato com a amostra, a canaleta, por não estar fixada diretamente no corpo metálico, vibrava e tinha sua posição alterada. Consequentemente, a LPG vibrava e tinha suas propriedades modificadas, alterando permanentemente as características de sua resposta, tornando as medidas não reprodutíveis. Além disso, a fixação direta da canaleta à fibra ótica permitiu que o conjunto girasse em torno do seu eixo, introduzindo erros adicionais na resposta da LPG.

A Tabela 4 e a Tabela 5 apresentam a sensibilidade da LPG1 antes e depois da inserção da canaleta respectivamente. Comparando-se os valores das sensibilidades, pode-se observar que a sensibilidade foi prejudicada e teve seu valor reduzido em até uma ordem de grandeza. Quando o querosene foi analisado, por exemplo, a sensibilidade ao índice de refração diminuiu de -937,56 nm.UIR⁻¹ para -71,92 nm.UIR⁻¹. A Figura 24 exibe a comparação das curvas de sensibilidade, permitindo a visualização da redução da sensibilidade da LPG1 após a encapsulação.



Figura 24 - Sensibilidades ao índice de refração da LPG1 encapsulada sem canaleta (curva em azul) e da LPG1 encapsulada com canaleta (curva em vermelho).

Embora a incorporação da canaleta ao sistema de caracterização não tenha sido efetiva utilizando o cenário 2, busca-se uma metodologia adequada para sua introdução de maneira a melhorar o sistema de encapsulação. Devido à inviabilidade da aplicação da LPG encapsulada utilizando o cenário 2 na caracterização de líquidos, a LPG2 foi encapsulada e caracterizada segundo o cenário 3 (LPG2 encapsulada com canaleta fixa ao sistema de caracterização da Figura 12).

Foram realizados três ciclos de medida, com a temperatura variando de 25,5 °C até 26,2 °C. A Figura 25 ilustra a resposta em comprimento de onda, resultante da média das três medidas, o ajuste analítico e curva de sensibilidade ao índice de refração obtidos. A Tabela 6 apresenta a resposta da LPG2 e sua sensibilidade às amostras utilizadas na caracterização.



Figura 25 – Resposta da LPG2 encapsulada com canaleta fixa ao corpo metálico às substâncias com diferentes índices de refração.
Pode-se observar que os maiores valores de sensibilidade ao índice de refração ocorrem para substâncias com índice de refração mais elevado, chegando a -628,35 nm.UIR⁻¹ quando na análise do querosene. Para a faixa de índice de refração compreendida entre 1,3325 (água) e 1,3616 (etanol), a sensibilidade variou de -20,14 nm.UIR⁻¹ até -30,92 nm.UIR⁻¹, demonstrando a aplicabilidade do sistema para análise de misturas de etanol e água.

O desvio padrão máximo resultante das três medidas realizadas utilizando a LPG2 (encapsulada com canaleta fixa ao corpo metálico) foi de 0,24 nm, observado para a amostra de gasolina. O desvio padrão obtido é, portanto, menor que os desvios padrões máximos registrados para a LPG1 encapsulada sem canaleta ($\Delta = 0,51$ nm) e para a LPG1 encapsulada com canaleta colada somente na fibra ($\Delta = 1,215$ nm), demonstrando a melhoria introduzida pelo sistema de encapsulação ilustrado na Figura 12.

Tabela 6 – Posição do comprimento de onda central da banda de atenuação e sensibilidade ao índice de refração da LPG2 quando em contato com diferentes substâncias.

Substância	$\lambda_{c}(nm)$	Sensibilidade (nm.UIR ⁻¹)
Ar	$1535,04 \pm 0,10$	-2,54
Água	$1533,12 \pm 0,10$	-20,74
Álcool	$1532,21 \pm 0,02$	-30,92
Gasolina	$1527,20 \pm 0,24$	-260,58
Aguarrás	$1524,43 \pm 0,00$	-388,27
Querosene	$1522,54 \pm 0,17$	-628,35

Para a caracterização da LPG ao índice de refração, foi utilizado o vale2 da LPG2, conforme a Tabela 3, devido às características espectrais da fonte luminosa. O uso do vale1 foi impossibilitado pela faixa espectral disponível para interrogação da LPG (1500 nm até 1600 nm), pois, para substâncias de maior índice de refração (aguarrás e querosene), a resposta da LPG se deslocava além do limite inferior de 1500 nm.

Para que o efeito da encapsulação na sensibilidade da LPG2 ao índice de refração pudesse ser analisado, uma LPG não-encapsulada (LPG3) foi caracterizada utilizando o sistema simplificado de caracterização descrito no cenário 4. Foram realizados quatro conjuntos de medidas utilizando a LPG3 (não-encapsulada) e quatro novos conjuntos de medidas utilizando a LPG2 encapsulada com canaleta fixa no corpo metálico. As medidas foram executadas de forma alternada para que a comparação pudesse ser efetiva. A temperatura variou de 23,1 °C até 25,1 °C durante a realização dos experimentos.

A Figura 26 ilustra a resposta, o ajuste analítico e curva de sensibilidade da LPG3 nãoencapsulada. Os valores e os erros exibidos na figura foram calculados a partir da média e do desvio padrão do resultado dos quatro ciclos de medição. O maior desvio padrão observado foi de 0,60 nm para a amostra de gasolina.



Figura 26 - Resposta da LPG3 não -encapsulada às substâncias com diferentes índices de refração.

A Tabela 7 traz os dados utilizados na construção do gráfico exibido na Figura 26 de forma quantitativa. Novamente observa-se o aumento da sensibilidade da LPG para substâncias com índices de refração mais elevados, com valores entre -2,68 nm. UIR⁻¹ (ar) e - 449,12 nm. UIR⁻¹ (querosene). As sensibilidades de -20,92 nm. UIR⁻¹ e -31,06 nm. UIR⁻¹ obtidas para a água e etanol, respectivamente, demonstram que a LPG3 (sem encapsulação) pode ser também aplicada para analisar misturas de etanol e água.

	1	
Substância	$\lambda_{c}(nm)$	Sensibilidade (nm.UIR ⁻¹)
Ar	$1535,55 \pm 0,38$	-2,68
Água	$1533,26 \pm 0,34$	-20,92
Álcool	$1532,88 \pm 0,33$	-31,06
Gasolina	$1526,86 \pm 0,60$	-215,89
Aguarrás	$1525,61 \pm 0,32$	-303,84
Querosene	$1523,86 \pm 0,45$	-449,12

Tabela 7 – Posição do comprimento de onda central da banda de atenuação e sensibilidade ao índice de refração da LPG3 quando em contato com diferentes substâncias.

A Figura 27 exibe a comparação das curvas de sensibilidade da LPG2 encapsulada com a LPG3 não-encapsulada, obtidas por meio da diferenciação dos ajustes analíticos dos dados experimentais. Os resultados mostram que a alteração da sensibilidade após a encapsulação não é significativa. Para substâncias líquidas com índices de refração na faixa de 1,33 até 1,36 (água e etanol), ambos os sistemas possuem a sensibilidade na ordem de -10^1 nm.UIR⁻¹, enquanto substâncias com índices de refração maiores, na faixa de 1,42 até 1,44 (gasolina, querosene e aguarrás), possuem a sensibilidade na ordem de -10^2 nm.UIR⁻¹.



Figura 27 - Comparação da sensibilidade da LPG2 encapsulada (curva em preto) com a LPG3 não-encapsulada (curva em vermelho).

A Figura 28(a) e Figura 28(b) ilustram a resposta da LPG para o sistema encapsulado e não-encapsulado, respectivamente, onde são apresentados os quatro ciclos de medidas realizados e o maior desvio padrão (Δ) entre eles. A temperatura durante a realização dos experimentos se manteve entre 23,1 °C e 25,1 °C.



Figura 28 – Resposta da LPG3 não-encapsulada (a) e da LPG2 encapsulada (b) (Vale 2) às amostras com diferentes índices de refração durante 4 ciclos de medida.

Embora a temperatura tenha variado em até 2,0 °C durante os experimentos, as medidas foram realizadas de forma alternada de forma a permitir que ambos os sistemas

fossem submetidos a variações de temperatura similares. Sendo assim, a metodologia baseada em medições alternadas faz com que a influência da temperatura seja semelhante para ambos os sistemas de medição e que a melhoria da reprodutibilidade, apresentada na Figura 28, seja atribuída à utilização do sistema de encapsulação.

A Tabela 8 apresenta a comparação dos valores do desvio padrão resultante das caracterizações realizadas utilizando a LPG2 encapsulada e a LPG3 não-encapsulada. A primeira coluna da tabela exibe as substâncias em análise, enquanto a segunda e a terceira mostram os desvios padrões das respostas da LPG3 não-encapsulada e da LPG2 encapsulada, respectivamente. A última coluna ilustra a melhoria introduzida no sistema pela encapsulação, calculada baseada na redução do desvio padrão entre as medidas. Observa-se uma melhoria de mais de 77 % na reprodutibilidade da LPG para a amostra de gasolina considerando-se a resposta absoluta das LPG.

Tabela 8 - Comparativo entre as reprodutibilidades da LPG2 (encapsulada) e LPG3 (não-encapsulada).

C1+2	Desvio Pa	$\mathbf{M}_{\mathbf{r}}$		
Substancia	LPG 3	LPG 2	Memoria (%)	
Água	0,424	0,253	40,30	
Etanol	0,382	0,161	57,66	
Gasolina	0,677	0,149	77,89	

Utilizando-se os valores típicos de sensibilidade térmica (Kamikawachi et al., 2007b) de 0,066 nm/°C, 0,078 nm/°C e 0,132 nm/°C para a LPG inserida em água, etanol e tíner (índice de refração de 1,432 próximo ao índice de refração de 1,435 da gasolina), pode-se atribuir variações na resposta da LPG de até 0,14 nm, 0,16 nm e 0,26 nm para a água, etanol e gasolina, respectivamente. Pode-se observar que a resposta da LPG3, caracterizada por meio do sistema simplificado, apresenta variações três vezes maiores que os desvios esperados quando considerados apenas variação de temperatura. Em contra partida, os desvios observados para a LPG2 podem ser atribuídos quase que totalmente à oscilação de temperatura, ilustrando a superioridade do sistema encapsulado.

Melhorias na reprodutibilidade de ambas LPG poderiam ser conseguidas utilizando-se uma substância de referência. Como o índice de refração do etanol é relativamente próximo ao índice de refração da água e da gasolina, as LPG, quando imersas nessas substâncias, apresentam sensibilidade térmica similares. Sendo assim, o etanol poderia ser aplicado como substância de referência para minimização dos erros resultantes da variação de temperatura. Utilizando esse artifício, a resposta da LPG às substâncias deve ser considerada em relação à resposta da LPG obtida para o etanol (Possetti et al., 2009a). Essa técnica, neste trabalho, foi utilizada para reduzir os efeitos da variação da temperatura nas aplicações envolvendo a análise de misturas de etanol-água.

A Figura 29 ilustra os resultados obtidos quando a LPG2 encapsulada com canaleta fixa ao corpo metálico foi aplicada na análise da concentração de etanol em uma mistura etanolágua. Foram realizados quatro ciclos de medidas, com a temperatura variando entre 17,4 °C e 22,4 °C durante a realização dos ensaios. Embora as curvas exibam um comportamento comum, pode-se observar que existe um deslocamento relativo entre elas. Parte do deslocamento entre às curvas se deve à sensibilidade cruzada da LPG ao índice de refração e à temperatura. As temperaturas médias de realização do primeiro e do quarto ciclo foram de 17,71 °C e 20,49 °C, respectivamente, resultando em uma variação máxima de 2,78 °C. Deslocamentos de aproximadamente 0,22 nm podem ser atribuídos à temperatura, considerando-se que a sensibilidade térmica típica de uma LPG imersa no etanol é de 0,078 nm/°C (Kamikawachi et al., 2007b).



Figura 29 - Resposta da LPG2 encapsulada com canaleta fixa ao corpo metálico submetida as amostras resultantes da mistura de etanol-água em diferentes proporções. As linhas conectando os pontos experimentais são somente artifícios para melhorar a visualização.

A fim de se reduzir a influência da temperatura na reprodutibilidade do sistema de medição utilizou-se o artifício do uso de uma substância de referência. Adotando-se a água como substância de referência, a resposta da LPG às amostras contendo etanol e água foi considerada como o deslocamento em comprimento de onda da resposta da LPG em relação à resposta obtida para a água. Valendo-se desse artifício, os deslocamentos entre as medidas

foram reduzidos consideravelmente, como ilustrado na Figura 30(a). O maior desvio padrão observado foi 0,0339 nm, enquanto o desvio padrão médio foi de 0,0216 nm.

Baseando-se no ajuste linear ilustrado na Figura 30(b) realizado para a faixa de concentração de etanol na mistura entre 0 % e 80 % (linha azul), o erro de aproximadamente 2 % foi estimado para a média dos desvios padrão das medidas experimentais. Para a faixa de concentração entre 80 % e 100%, utilizando o ajuste linear ilustrado em vermelho na Figura 30(b), estima-se um erro de aproximadamente 4,9 %.



Figura 30 - Respostas da LPG encapsulada (a) e média (b) das respostas em relação às misturas de etanol-água.

A Tabela 9 apresenta a sensibilidade, a resolução, a reprodutibilidade e a linearidade obtida para a LPG2 encapsulada.

Característica	Faixa de Concentração				
Característica	0-80 %	80-100 %			
Sensibilidade (pm/%)	-10,74	4,40			
Resolução (%)	0,93	2,2			
Reprodutibilidade (%)	1,58	3,46			
Linearidade (%)	0,08	0,04			

Tabela 9 - Características metrológicas da LPG2 encapsulada

Para cada faixa de concentração de etanol, o coeficiente angular das retas ajustadas aos dados experimentais é a sensibilidade do transdutor e o maior desvio absoluto apresentado pelos dados experimentais em relação à reta de ajuste é a linearidade do dispositivo. Ainda, para cada medida, a menor concentração de etanol detectável foi considerada como a resolução do transdutor, obtida através da multiplicação do inverso da sensibilidade à

concentração de etanol, pela resolução do analisador de espectro ótico (1pm). Finalmente, a reprodutibilidade foi obtida utilizando-se o desvio padrão da média dos pontos experimentais.

Utilizando o refratômetro de Abbe, o índice de refração de cada uma das amostras analisadas, contendo etanol e água, foi medido. O resultado das medições é apresentado na Figura 31, juntamente com a média e o desvio padrão resultante dos quatro ciclos de caracterização realizados. Pode-se observar que o comportamento da curva do índice de refração em função da concentração de etanol é similar ao comportamento da resposta da LPG apresentado na Figura 30. Em ambos os casos, a região de ambiguidade se situa aproximadamente no intervalo de concentrações de etanol compreendido entre 60 % e100 %.



Figura 31 – Índices de refração, das amostras compostas por misturas etanol-água.

O sistema de medição baseado em ultrassom foi aplicado para análise das mesmas amostras submetidas ao refratômetro de Abbe e à LPG, conforme metodologia descrita na seção 3.4. A Figura 32 apresenta os valores de velocidade do som, obtidos utilizando o sistema de medição baseado em ultrassom em função da concentração de etanol nas amostras.

Como pode ser observado na Figura 32(a), deslocamentos relativos entre as curvas de calibração também foram observados para a velocidade do som, sugerindo que, assim como no sistema de medição com LPG, a reprodutibilidade do sistema foi degradada parcialmente devido à variação de temperatura entre 17,4 °C e 22,4 °C durante a realização dos ensaios.

Sendo assim, o mesmo artifício utilizado para a melhoria da reprodutibilidade da resposta da LPG, foi utilizado para o tratamento da resposta do sistema de medição baseado em ultrassom, onde a velocidade do som nas amostras foi considerada como o deslocamento da resposta em relação à velocidade do som obtida para a água.

A Figura 32(b) apresenta a média e os desvios padrões resultantes dos quatro ciclos de medições. O desvio padrão máximo observado foi de 14,84 m/s para as medidas realizadas com a amostra contendo 80 % de etanol.



Figura 32 – Velocidade do som absoluta (a) e média da velocidade do som relativa (b) em função da concentração de etanol nas misturas de etanol-água

Para que fosse realizada uma estimativa das características metrológicas do sistema de medição baseado em ultrassom, a curva de calibração ilustrada na Figura 32(b) foi dividida em três regiões distintas com concentrações de etanol compreendidas entre: 0% e 30%, 30% e 80% e 80% e 100%. Para cada uma das regiões foi realizado um ajuste linear aos dados experimentais.

A Tabela 10 apresenta a sensibilidade, a reprodutibilidade e a linearidade obtida para o sistema de medição baseado em ultrassom. Para cada região o coeficiente angular das retas ajustadas aos dados experimentais é a sensibilidade e o maior desvio absoluto apresentado pelos dados experimentais em relação à reta de ajuste é a linearidade do sistema de medição. Finalmente, a reprodutibilidade foi obtida utilizando-se o desvio padrão da média.

Tabela 10 - Características metrológicas do sistema de medição baseado em ultrassom

Característico	Faixa de concentração de etanol					
Característica	0-30 %	30-80 %	80-100%			
Sensibilidade (m/s) /%	4,67	-6,16	-8,15			
Reprodutibilidade (%)	0,55	1,43	1,43			
Linearidade (%)	4,06	4,61	2,91			

Assim como as curvas de resposta da LPG e do refratômetro de Abbe, a resposta do sistema baseado em ultrassom é não-linear e apresenta uma região de ambiguidade.

Diferentemente das curvas obtidas anteriormente, a curva da velocidade do som apresenta a região de ambiguidade para a faixa de concentrações compreendida entre 0 % e 60 % de etanol, enquanto que a LPG e o Refratômetro de Abbe apresentam ambiguidade na faixa compreendida entre 60 % e 100 %.

A característica não-linear e a ambiguidade presente nas curvas de resposta da LPG, do refratômetro e do equipamento de ultrassom estão relacionadas com as interações que ocorrem entre as moléculas presentes na mistura. Quando o etanol é adicionado à água, as moléculas de etanol e de água interagem, dando origem a hidratação hidrofílica ou hidrofóbica do etanol dependendo das concentrações de água e etanol na mistura. Esse tipo de interação faz com que surjam agrupamentos, alterando inclusive a estrutura molecular da água. Um dos efeitos causados por esta interação, por exemplo, é a redução do volume total da amostra (Nishi et al., 1995). A forma com que as moléculas se agrupam e interagem é dependência, parâmetros físico-químicos como, por exemplo, o índice de refração, podem variar de forma não-linear em função da concentração de etanol, afetando diretamente a resposta da LPG, podendo ser o motivo da presença das regiões de resposta ambígua.

A diferença na região de ambiguidade potencializa a utilização da velocidade do som em conjunto com a resposta da LPG, por exemplo, para o desenvolvimento de métodos capazes de eliminar totalmente a região de resposta ambígua.

4.3 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ETANOL EM MISTURAS ETANOL-ÁGUA

Duas abordagens distintas foram utilizadas para o desenvolvimento de métodos para determinação da concentração de etanol em misturas etanol-água. A primeira abordagem utiliza a resposta da LPG e o método da adição controlada de água, enquanto a segunda combina a resposta da LPG com a resposta do sistema de medição baseado em ultrassom. Foram desenvolvidos quatro métodos distintos utilizando redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy*.

4.3.1 Redes neurais artificiais aplicadas ao método da adição controlada de água

Os dados utilizados no treinamento, validação e teste das redes neurais artificiais desenvolvidas, bem como a metodologia utilizada para sua obtenção, estão descritos na seção 3.5.1.

A arquitetura e os parâmetros da rede neural artificial que apresentou melhor desempenho possuem as seguintes características:

- Rede *feedforward* com arquitetura MLP;
- Dois neurônios de entrada, um relacionado à resposta da LPG à amostra (nm) e outro referente à resposta da LPG à amostra adicionada de água (nm); quatorze na camada oculta e um neurônio na camada de saída, relacionado à concentração de etanol presente na amostra (%);
- Função de ativação tangente sigmóide na camada oculta;
- Função linear na camada de saída.

Dentre os algoritmos de treinamento de retropropagação utilizados, o algoritmo de Levenberg-Marquardt apresentou melhor desempenho. Esse algoritmo, além de em geral ser o mais rápido para o treinamento de redes neurais artificiais do tipo *feedforward* de tamanho moderado, possui sua implementação bastante eficiente no MATLAB[®]que integra as soluções das equações matriciais necessárias, tornando as vantagens desse algoritmo ainda mais pronunciadas (Demuth et al., 2009).

Utilizando a mesma arquitetura e os parâmetros da melhor rede neural artificial obtida, foram realizadas simulações variando-se os parâmetros de treinamento, como a taxa de aprendizado e número de épocas, de forma a minimizar o erro na saída, ou seja, o erro na determinação da concentração de etanol. A rede neural artificial com melhor desempenho encontrada nesse processo, treinada utilizando-se 400 épocas e taxa de aprendizado igual a 0,4, apresentou um erro máximo de aproximadamente 1,85 %, com erro médio quadrático de 0,74 %.

O mapeamento entrada-saída obtido, quando os grupos de dados de treinamento e de teste foram apresentados à rede neural artificial, é ilustrado nas Figura 33(a) e (b), respectivamente. As figuras ilustram a resposta da rede neural artificial (concentração de etanol em %) quando submetidos os dados de entrada (resposta da LPG à amostra e resposta da LPG à amostra adicionada de água, ambas em nm). Pode-se observar que o comportamento da resposta do sistema, apesar de não-linear, não apresenta região de ambiguidade. A correlação dos dados fornecidos na entrada, portanto, eliminou a limitação

relacionada à resposta ambígua da LPG, possibilitando a aplicação do método proposto na determinação da concentração de etanol em misturas etanol-água.



Figura 33 - Mapeamento das entradas (comprimento de onda A e comprimento de onda B) e saída (%) fornecidas pela rede neural artificial para o conjunto de treinamento (a) e para o conjunto de testes (b).

A Figura 34 ilustra a comparação dos valores de concentração de etanol fornecidos pela rede neural artificial com os valores alvo, dado o grupo de dados de teste. Os valores alvo são utilizados como referência por estarem associados às concentrações das amostras utilizadas durante os experimentos. Pode-se verificar uma boa correlação entre os valores alvo e a concentração estimada pela rede neural artificial ao longo de toda faixa de análise. O erro máximo observado na determinação da concentração de etanol foi de 1,85 % para a amostra com 80 % de etanol, quando a concentração de 81,85% foi fornecida pela rede neural artificial.



Figura 34 - Comparação da resposta da rede neural artificial e do valor alvo para o grupo de testes

A Figura 35 apresenta o grau de correlação entre a concentração de etanol fornecida pela rede neural artificial e os valores alvo. Os coeficientes de correlação de 0,99987 e





Figura 35 – Comparação entre a saída da rede neural artificial e os valores alvos para os dados de treinamento (a) e dados de teste (b).

Finalmente, para a verificação da capacidade de generalização da rede neural artificial, o grupo de validação, composto de dados relativos a uma amostra de 65 % (seção 3.5.1), foi apresentado à rede neural artificial. Foi observado um erro absoluto máximo de 0,65 %, com erro médio quadrático de 0,41 %. O erro obtido demonstrou que a rede neural artificial possui boa capacidade de determinar a concentração de amostras desconhecidas na etapa de treinamento, visto que o erro máximo obtido para o grupo de teste foi de 1,85 % na determinação da concentração de etanol.

4.3.2 Redes neurais artificiais aplicadas na correlação da resposta da LPG com a velocidade do som nas amostras

Foram desenvolvidas várias redes neurais artificiais com diferentes configurações e treinadas utilizando diversos algoritmos. Os dados utilizados no treinamento, validação e teste das redes neurais artificiais desenvolvidas, bem como a metodologia utilizada para sua obtenção, estão descritos na seção 3.5.3.

As redes neurais artificiais foram avaliadas com base nos erros envolvidos na determinação da concentração de etanol quando utilizado o grupo de dados de teste. A rede obtida com melhor desempenho obtida possui as seguintes características:

- Rede *feedforward* com arquitetura MLP;
- Dois neurônios de entrada, relacionados à resposta da LPG à amostra (nm) e a velocidade do som na amostra (m/s); dez neurônios na camada oculta e um neurônio na saída, relacionado à concentração de etanol;
- Função de ativação tangente sigmóide na camada oculta;
- Função de ativação linear na camada de saída.

O treinamento utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt foi o mais eficiente, resultando em redes neurais artificiais com desempenho satisfatório. Utilizando a arquitetura e os parâmetros da melhor rede neural artificial obtida, foram realizadas simulações variando-se os parâmetros de treinamento, como a taxa de aprendizado e número de épocas, de forma a minimizar o erro na saída. A melhor rede neural artificial encontrada nesse processo, treinada utilizando-se 450 épocas e taxa de aprendizado igual a 0,4, apresentou um erro máximo de 0,87 %, com erro médio quadrático de 0,22 %.

O mapeamento entrada-saída, obtido quando os dados de treinamento e de teste foram apresentados à rede neural artificial, é ilustrado nas Figura 36(a) e (b), respectivamente. As figuras ilustram a resposta da rede neural artificial (concentração de etanol em %) quando submetidos os dados de entrada (resposta da LPG à amostra, em nm, e a velocidade do som na amostra, em m/s). Assim como no caso do método desenvolvido na seção 4.3.1, a correlação dos dados fornecidos na entrada elimina o problema da ambiguidade, tornando o presente método também aplicável na determinação da concentração de etanol em misturas etanol-água.



Figura 36 - Mapeamento das entradas e saída fornecidas pela rede neural artificial para os dados de entrada e de saída para o conjunto de treinamento (a) e para o conjunto de testes (b).

O gráfico exibido na Figura 37 ilustra a comparação entre valores alvo e os valores fornecidos pela rede neural artificial quando apresentado o grupo de dados de teste. O máximo erro observado entre o valor alvo e o valor fornecido pela rede neural artificial foi de 0,97 % associado à amostra contendo 50 % de etanol.



Figura 37 - Comparação da resposta da rede neural artificial e do valor alvo para o grupo de testes.

Para análise da capacidade de generalização da rede neural artificial desenvolvida, foi apresentado à rede neural artificial o grupo de dados de validação, composto de amostras com 45 %, 65 % e 75 % de etanol (seção 3.5.3). O erro máximo obtido foi de 0,55 % para a amostra com 65 % de etanol. Os dados relacionados ao desempenho da rede neural artificial para essas amostras são apresentados na Tabela 11. Pode-se observar a boa proximidade entre os valores alvo e a saída da rede neural artificial, sendo que o erro médio quadrático máximo obtido para as três amostras foi de apenas 0,13 %.

	1			3
Entrada LPG	Entrada Ultrassom	Saída	Valor Alvo	Erro Absoluto
(nm)	(ms)	(%)	(%)	(%)
-0,50	71,93	45,30	45	-0,30
-0,72	-63,69	65,55	65	-0,55
-0,79	-133,60	74,83	75	0,17

Tabela 11 - Desempenho da rede neural artificial para os dados de validação.

A boa capacidade de generalização da rede neural artificial desenvolvida pôde ser observada comparando-se o erro médio quadrático obtido para o grupo de validação (0,13 %) e o erro quadrático médio obtido para o grupo de teste (0,22 %).

O grau de correlação entre os valores fornecidos pela rede neural artificial e os valores alvo estão exibidos nas Figura 38(a) e (b) para os conjuntos de dados de treinamento e testes,

respectivamente. O coeficiente de correlação de 0,99993 e 0,99990 obtidos para os conjuntos de treinamento e teste, respectivamente, ilustram a forte correlação entre os dados fornecidos pela rede neural artificial e os valores alvo, tomados como referência.

De forma equivalente, a Figura 39 ilustra o grau de correlação entre os dados fornecidos pela rede neural artificial e os valores alvo, dado o grupo de dados de validação. O coeficiente de correlação obtido foi 0,99978, reforçando a característica de boa capacidade de generalização da rede neural artificial.



Figura 38 – Comparação entre a saída da rede neural artificial e os valores alvos, para os dados de treinamento (a) e teste (b).



Figura 39 - Comparação entre a saída da rede neural artificial e os valores alvos para os dados de validação

4.3.3 Sistemas fuzzy aplicados ao método da adição controlada de água

A metodologia descrita na seção3.5.2 foi utilizada para o desenvolvimento de um método baseado em sistemas *fuzzy* e na adição controlada de água, para determinação da concentração de etanol em misturas etanol-água. Os dados utilizados no treinamento, validação e teste dos sistemas *fuzzy* desenvolvidos, bem como a metodologia utilizada para sua obtenção, estão também descritos.

Diversos sistemas de inferência *fuzzy* do tipo Takagi-Sugeno, com diferentes números e tipos de funções de pertinência foram criados e simulados utilizando o grupo de dados de teste para avaliação do desempenho. O ANFIS foi utilizado para o treinamento dos sistemas construídos, realizando ajuste dos parâmetros do sistema e criando as regras de inferência.

O melhor sistema de inferência *fuzzy* encontrado, utilizando o ANFIS, apresentou as seguintes características:

- Quatro funções de pertinência trapezoidais para a entrada 1 (FP₁₁, FP₁₂, FP₁₃, FP₁₄), associadas à resposta da LPG à amostra;
- Quatro funções de pertinência trapezoidais para a entrada 2 (FP₂₁, FP₂₂, FP₂₃ e FP₂₄), associadas à resposta da LPG à amostra adicionada de água;
- Total de 16 regras criadas para a realização da inferência *fuzzy*.
- Total de 16 equações de primeira ordem na saída

As funções de pertinência das entradas 1 e 2 são ilustradas nas Figura 40(a) e (b), respectivamente. Pode-se observar que a distribuição das funções de pertinência da primeira entrada (FP_{11} , FP_{12} , FP_{13} , FP_{14}) é uniforme. Outra característica é que as funções, além de possuírem parâmetros bastante similares, se interceptam para valores de grau de pertinência de aproximadamente igual a 0,5. Essas características sugerem que essa entrada está sendo modelada de forma linear, ao longo de toda faixa de valores possíveis.

Diferentemente da primeira entrada, as funções de pertinência da segunda refletem as características não-lineares e ambíguas do sistema modelado. A região de ambiguidade, compreendida entre -0,66 nm e -0,82 nm, presente na curva de calibração da resposta da LPG obtida experimentalmente, é modelada por meio do ajuste das funções de pertinência situadas na faixa de -0,6 e -0,8, conforme ilustrado na Figura 40(b).



Figura 40 – Funções de pertinência das entradas 1(a) e 2(b) do sistema de inferência fuzzy.

A base de regras do sistema de inferência *fuzzy* e as equações da saída estão apresentadas na Tabela 12 e na Tabela 13, respectivamente.

Regra	Descrição da regra
1	Se (Entrada1 é FP11) e (Entrada2 é FP21) então (Saída é Equação 1)
2	Se (Entrada1 é FP11) e (Entrada2 é FP22) então (Saída é Equação 2)
3	Se (Entrada1 é FP12) e (Entrada2 é FP21) então (Saída é Equação 3)
4	Se (Entrada1 é FP12) e (Entrada2 é FP22) então (Saída é Equação 4)
5	Se (Entrada1 é FP12) e (Entrada2 é FP23) então (Saída é Equação 5)
6	Se (Entrada1 é FP13) e (Entrada2 é FP22) então (Saída é Equação 6)
7	Se (Entrada1 é FP13) e (Entrada2 é FP23) então (Saída é Equação 7)
8	Se (Entrada1 é FP13) e (Entrada2 é FP24) então (Saída é Equação 8)
9	Se (Entrada1 é FP14) e (Entrada2 é FP23) então (Saída é Equação 9)
10	Se (Entrada1 é FP14) e (Entrada2 é FP24) então (Saída é Equação 10)
11	Se (Entrada1 é FP11) e (Entrada2 é FP23) então (Saída é Equação 11)
12	Se (Entrada1 é FP11) e (Entrada2 é FP24) então (Saída é Equação 12)
13	Se (Entrada1 é FP12) e (Entrada2 é FP24) então (Saída é Equação 13)
14	Se (Entrada1 é FP13) e (Entrada2 é FP21) então (Saída é Equação 14)
15	Se (Entrada1 é FP14) e (Entrada2 é FP21) então (Saída é Equação 15)
16	Se (Entrada1 é FP14) e (Entrada2 é FP22) então (Saída é Equação 16)

Tabela 12 – Base de regras do sistema fuzzy baseado na adição controlada de água

Identificador	Equação de primeira ordem (x = Entrada 1 e y = Entrada 2)	
1	205,9x -335y -17,15	
2	-1497x + 658,6y -607,1	
3	-977x + 555,5y -156	
4	0,6298x -1,632y + 49,47	
5	193,2x + 319,8y + 252,7	
6	-315,4x + 30,75y -88,74	
7	-73,41x -12,79y + 0,6977	
8	-15,51x -62,16y -7,523	
9	-186x -310,2y -44,9	
10	-115,2x -0,2084y -0,00192	
11	0	
12	0	
13	0	
14	0	
15	0	
16	0	

Tabela 13 – Equações de saída do sistema fuzzy baseado na adição controlada de água

Pode-se observar que as equações 11, 12, 13, 14, 15 e 16, independentemente dos valores de entrada, resultam em um valor constante igual a zero. Todas as regras associadas a essas equações são desnecessárias, pois realizam o mapeamento de pares de valores de entrada que não refletem dados reais. Um exemplo é a regra 12, que associa a FP₁₁ com a FP₂₄. Considerando-se que o máximo desvio possível entre as entradas 1 e 2 para a adição de 1% de água é de 0,01 nm, devido à sensibilidade da LPG utilizada, é impossível que a entrada 1 pertença à FP₁₁ e a entrada 2 à FP₂₄ simultaneamente, tornando essa regra desnecessária. A mesma abordagem pode ser utilizada para analisar as regras 11, 13, 14, 15 e 16.

Devido a não necessidade do mapeamento de pares de entrada que não reflitam casos possíveis, as regras 11, 12, 13, 14, 15 e 16, bem como as equações de saída 11, 12, 13, 14, 15 e 16, foram eliminadas do modelo ajustado pelo ANFIS. O modelo resultante está ilustrado na Figura 41, onde são apresentadas as entradas, funções de pertinência, regras, equações de saída e a saída do sistema de inferência *fuzzy*. A saída do sistema, expressa em concentração

de etanol (%), é obtida através da média ponderada dos resultados fornecidos pelas equações de saída.

O modelo proposto resolve o problema da ambiguidade mapeando as entradas utilizando diferentes equações de aproximação na saída. Dependendo da faixa de concentração da amostra, e consequentemente dos valores das respostas da LPG fornecidas à entrada do modelo, somente algumas regras serão ativadas, selecionando a equação de saída adequada para o mapeamento. A possibilidade da escolha das equações que compões a saída em função dos valores fornecidos à entrada do sistema permite a aproximação não-linear e a eliminação da ambiguidade presente na curva individual da resposta da LPG.



Figura 41 – Modelo de estrutura do sistema de inferência fuzzy baseado na adição controlada de água

O ANFIS foi configurado de modo a fornecer boas condições de treinamento para os FIS, e buscando minimizar o erro na determinação da concentração de etanol na saída. Parâmetros ótimos de treinamento foram encontrados a partir de simulações e possuem as seguintes características:

- Número de épocas de treinamento: 400;
- Tamanho do incremento inicial: 0,002;
- Tamanho do incremento da taxa crescente: 0,95;
- Tamanho do incremento da taxa decrescente: 1,53;

 Método de otimização utilizado no treinamento: combinação do método dos mínimos quadrados com o método de *backpropagation*.

O grupo de dados de teste foi submetido ao sistema para avaliação do desempenho. O erro máximo absoluto obtido foi de 1,12 %, com erro médio quadrático de 0,35 %. A comparação dos valores alvo e dos valores fornecidos pelo sistema *fuzzy* pode ser observado na Figura 42. Os valores estimados e os valores alvo se mostraram bastantes próximos para todos os itens do grupo de teste utilizado.



Figura 42 - Comparação dos valores de saída reais com os fornecidos pelo FIS.

A correlação entre os valores fornecidos pelo sistema fuzzy e os valores alvo são ilustrados nas Figura 43(a) e (b) para o grupo de dados de treinamento e de teste, respectivamente. Pode-se observar a boa correlação entre os valores fornecidos pelo sistema fuzzy e os valores alvo. Para os dados de treinamento e teste foram obtidos coeficientes de correlação de 0,99943 e 0,99987, respectivamente.



Figura 43 – Comparação entre a saída do sistema *fuzzy* e dos valores alvos para os dados de treinamento (a) e para os dados de teste (b)

Quando apresentado os dados de validação, constituído de dados relacionados a uma única amostra com 65 % de etanol, o sistema apresentou boa capacidade de generalização, apresentando erro absoluto máximo na saída foi de 0,77 %, contra o erro de 1,12 % obtido para o grupo de dados de treinamento, ilustrando a aplicabilidade do método para análises de amostras desconhecidas na etapa de treinamento.

4.3.4 Sistemas fuzzy aplicados na correlação da resposta da LPG com a velocidade do som nas amostras

Os dados utilizados no treinamento, teste e validação dos sistemas *fuzzy* desenvolvidos, bem como a metodologia utilizada para sua obtenção, estão descritos na seção 3.5.3.

Vários sistemas de inferência *fuzzy* do tipo Takagi-Sugeno foram criados com diferentes números e tipos de funções de pertinência, utilizando o ANFIS para o ajuste dos parâmetros. O melhor sistema de inferência encontrado nas simulações possui as seguintes características:

- Três funções de pertinência do tipo sino para a entrada 1 (FP₁₁, FP₁₂ e FP₁₃), associada à resposta da LPG;
- Quatro funções de pertinência do tipo gaussiana para a entrada 2 (FP₂₁, FP₂₂, FP₂₃ e FP₂₄), associada à reposta do sistema de medição baseado em ultrassom;
- Total de 12 regras criadas para a realização da inferência *fuzzy*.
- Total de 12 equações de primeira ordem na saída

As funções de pertinência elaboradas para as entradas 1 e 2 estão ilustradas na Figura 44. Pode-se observar que as entradas, além de possuírem diferentes tipos e números de funções de pertinência, apresentam a distribuição das funções de forma diferenciada. Enquanto a segunda entrada (velocidade do som) sugere um mapeamento linear da entrada (funções de pertinência uniformemente distribuídas, interceptando-se quando grau de pertinência em aproximadamente 0,5), a primeira entrada, relacionada à resposta da LPG, apresenta o mapeamento das funções de pertinência de forma a introduzir as características não-lineares presente nas curvas obtidas experimentalmente. A ausência de função de pertinência na entrada relacionada ao comprimento de onda, para a faixa entre

aproximadamente -0,5 e -0,2, indica que o modelo desenvolvido utiliza, para esta região, apenas a resposta relacionada ao sistema de medição baseado em ultrassom. Essa característica pode ser atribuída ao fato da resposta da velocidade do som ser praticamente linear para essa região.



Figura 44 – Funções de pertinência das entradas 1(a) e 2(b) do sistema de inferência fuzzy.

As regiões não-lineares e ambíguas, estão situadas nas faixas de -0,66 até -0,82 nm, e de 0 m/s até 150 m/s, para a curva de resposta da LPG e do sistema de medição baseado em ultrassom, respectivamente. Enquanto as características da curva de resposta da LPG são introduzidas ao modelo por meio do ajuste das funções de pertinência FP₁₁ e FP₂₂, as características da curva de resposta do sistema de medição baseado em ultrassom são modeladas por meio da função de pertinência FP₁₃.

A base de regras do sistema de inferência *fuzzy* e as equações da saída estão apresentadas na Tabela 14 e na Tabela 15, respectivamente.

Regra	Descrição da regra
1	Se (Entrada 1 é FP11) e (Entrada 2 é FP21) então (saída é Equação 1)
2	Se (Entrada 1 é FP11) e (Entrada 2 é FP22) então (saída é Equação 2)
3	Se (Entrada 1 é FP11) e (Entrada 2 é FP23) então (saída é Equação 3)
4	Se (Entrada 1 é FP11) e (Entrada 2 é FP24) então (saída é Equação 4)
5	Se (Entrada 1 é FP12) e (Entrada 2 é FP21) então (saída é Equação 5)
6	Se (Entrada 1 é FP12) e (Entrada 2 é FP22) então (saída é Equação 6)
7	Se (Entrada 1 é FP12) e (Entrada 2 é FP23) então (saída é Equação 7)
8	Se (Entrada 1 é FP12) e (Entrada 2 é FP24) então (saída é Equação 8)
9	Se (Entrada 1 é FP13) e (Entrada 2 é FP21) então (saída é Equação 9)
10	Se (Entrada 1 é FP13) e (Entrada 2 é FP22) então (saída é Equação 10)
11	Se (Entrada 1 é FP13) e (Entrada 2 é FP23) então (saída é Equação 11)
12	Se (Entrada 1 é FP13) e (Entrada 2 é FP24) então (saída é Equação 12)

Tabela 14 – Base de regras do sistema *fuzzy* baseado na correlação da resposta da LPG com a do sistema de medição baseado em ultrassom

	sistema de medição baseado em antassom	
Identificador	Equação de primeira ordem (x = Entrada 1 e y = Entrada 2)	
1	474.1x + 0.4412y + 400.2	
2	-225x -0,3649y-142,4	
3	-562,7x + 0,1184y - 350,2	
4	368,3x -0,6265y + 371	
5	203,4x + 0,1346y -365,2	
6	-22,14x -2,657y + 23,94	
7	386,3x -0,7855y + 350,1	
8	-229,8x + 0,1936y -126,2	
9	14,32x -81,56y -9,599	
10	-61,75x + 23,56y -89,76	
11	-16,15x -0,216y + 0,4684	
12	11,66x -0,02466y + 29,59	

Tabela 15 – Equações de saída do sistema *fuzzy* baseado na correlação da resposta da LPG com a do sistema de medição baseado em ultrassom

_

O modelo do sistema de inferência obtido está ilustrado na Figura 45, onde são apresentadas as entradas, funções de pertinência, regras, equações de saída e a saída do sistema de inferência *fuzzy*.

O modelo proposto resolve o problema da ambiguidade através da utilização das características mais adequadas de cada uma das curvas de calibração. Baseado nas entradas fornecidas ao modelo, as regras realizam a ativação das equações de saída mais apropriadas para realizar o mapeamento entrada-saída. A seleção das equações que compõe a saída do sistema de acordo com as entradas fornecidas por meio da base de regras possibilita eliminar a ambiguidade presente na resposta da LPG e na resposta do sistema de medição baseado em ultrassom.

A saída do sistema, expressa em concentração de etanol (%), é obtida através da média ponderada dos resultados fornecidos pelas equações de saída.



Figura 45 – Modelo de estrutura do sistema de inferência *fuzzy* baseado na correlação da resposta da LPG com a do sistema de medição baseado em ultrassom

Para o ajuste do sistema *fuzzy* foi utilizado o ANFIS e a base de dados de treinamento. Os parâmetros de treinamento do ANFIS foram ajustados de forma a minimizar o erro na saída. Os parâmetros ótimos obtidos para o treinamento foram:

- Número de épocas de treinamento: 80;
- Tamanho do incremento inicial: 0,0001;
- Tamanho do incremento da taxa crescente: 0,92;
- Tamanho do incremento da taxa decrescente: 2,8354;
- Método de otimização utilizado no treinamento: combinação do método dos mínimos quadrados com o método de *backpropagation*.

A Figura 46 ilustra a comparação entre os valores alvo e os valores fornecidos pelo sistema de inferência *fuzzy*. O valor máximo do erro absoluto encontrado na determinação da concentração de etanol foi de 0,94 %, com erro médio quadrático de 0,23 %.



Figura 46 – Comparação entre a resposta fornecida pelo sistema de inferência fuzzy e o valor alvo para o grupo de testes.

A correlação entre os valores fornecidos pelo sistema *fuzzy* e os valores alvo são ilustrados na Figura 47. Pode-se observar a boa correlação entre os valores fornecidos pelo sistema *fuzzy* e os valores alvo para os dados de treinamento e teste, ambos com coeficientes de correlação de 0,9999.



Figura 47 – Comparação entre a saída do sistema *fuzzy* e os valores alvo para os dados de treinamento (a) e de teste (b)

Quando apresentado o conjunto de validação ao sistema, composto de amostras com 45 %, 65 % e 75 %, o erro absoluto máximo obtido na saída foi de 1,30 %, com erro médio quadrático de 0,81 %. O grau de correlação de 0,99792 foi obtido quando considerados os valores alvo e os valores fornecidos pelo sistema *fuzzy*, conforme ilustrado na Figura 48.



Figura 48 - Comparação entre a saída do sistema de inferência fuzzy e os valores alvos para os dados de validação.

4.3.5 Comparação do desempenho dos métodos desenvolvidos

A Tabela 16 apresenta o desempenho dos métodos desenvolvidos baseados na adição de 1% de água de forma controlada (métodos 1 e 2), e a Tabela 17 o desempenho dos métodos baseados na correlação da resposta da LPG com a velocidade do som na amostra (métodos 3 e 4). O erro absoluto máximo (erro), o erro médio quadrático (Mse) e o coeficiente de

correlação (R), são exibidos para os conjuntos de treinamento, de teste e de validação. O grupo de validação submetido ao método 2 é composto apenas de um item e, portanto, o cálculo do coeficiente de correlação (R) não é aplicável.

		Dados de Treinamento			Dados de Teste			Dados de Validação		
Método	Mod.	Erro	Mse	R	Erro	Mse	R	Erro	Mse	R
1	RNA	1,57%	0,27%	0,99987	1,85%	0,74%	0,99710	0,65%	0,31%	-
2	FIS	4,13%	1,18%	0,99943	1,12%	0,35%	0,99987	0,77%	0,60%	-

Tabela 16 – Comparação de desempenho dos métodos desenvolvidos baseados na adição controlada de água.

Tabela 17 – Comparação de desempenho dos métodos desenvolvidos baseados na correlação da resposta da LPG com a do sistema de medição baseado em ultrassom.

		Dados de Treinamento			Dados de Teste			Dados de Validação		
Método	Mod.	Erro	Mse	R	Erro	Mse	R	Erro	Mse	R
3	RNA	1,19%	0,14%	0,99993	0,87%	0,22%	0,99990	0,55%	0,13%	0,99978
4	FIS	1,17%	0,21%	0,99990	0,93%	0,23%	0,99990	1,30%	0,81%	0,99792

Independentemente do método e do grupo de dados utilizados nas análises, observa-se um grau de correlação (R) elevado entre as concentrações alvo e as concentrações fornecidas pelo sistema. O grau de correlação apresentou valores entre 0,9971 e 0,9999, indicando forte correlação entre os dados e a boa aproximação realizada pelos métodos.

Submetendo-se os dados de validação aos sistemas desenvolvidos para avaliação da capacidade de generalização, o maior erro obtido na estimativa da concentração de etanol foi de 1,30 % quando utilizado o método baseado na correlação da resposta da LPG com a do sistema de medição baseado em ultrassom, utilizando sistemas *fuzzy*.

Quando os dados de treinamento foram analisados, os maiores erros de aproximação foram constatados para o método 2. Quando analisadas amostras contendo 90 % e 80 % de etanol, erros absolutos de 4,13 % e de 2,98 % foram observados, respectivamente. Observase, entretanto, que esses valores estão bastante afastados da média dos erros obtidos (0,0012%) podendo ser desconsiderados para considerações gerais sobre o desempenho.

Em geral, os métodos construídos baseados na correlação da resposta da LPG e no sistema de medição baseado em ultrassom para a determinação da concentração de etanol, apresentaram melhor desempenho do que os métodos baseados na adição controlada de água, independentemente dos dados utilizados como entrada. O sistema que apresentou melhor

desempenho, exibindo menor erro absoluto máximo, menor erro médio quadrático e melhor capacidade de generalização, foi o método baseado na correlação da resposta da LPG com a velocidade do som utilizando-se redes neurais artificiais. Os erros máximos absolutos envolvidos na determinação da concentração de etanol em amostras foram de 1,19 %, 0,87 % e 0,55 %, quando considerados o grupo de treinamento, teste e validação, respectivamente.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

As redes produzidas e encapsuladas apresentaram sensibilidades de -20,14 nm.RIU⁻¹ até 20,92 nm.RIU⁻¹ na faixa de índices de refração compreendida entre 1,3325 (água) e 1,3616 (álcool) o que viabilizou a sua aplicação na análise de misturas de etanol e água.

Quando comparadas as sensibilidades das redes encapsuladas com as das redes nãoencapsuladas, foi observado que a encapsulação não altera de forma significativa a sensibilidade. A ordem de grandeza da sensibilidade foi preservada, possuindo valor de 10¹ para substâncias com índice de refração entre 1,3325 (água) e 1,3616 (etanol), e de 10² para substâncias com índices de refração entre 1,4365 (aguarrás) e 1,4411 (querosene). Além disso, a comparação entre as curvas de resposta dos dispositivos, quando submetidos às diferentes amostras, obtidas em temperaturas diferentes mostrou que a encapsulação melhorou a reprodutibilidade da LPG. Tal comparação permitiu estimar uma melhoria de até 77,89 % na reprodutibilidade quando comparada à reprodutibilidade de uma LPG não-encapsulada. Enquanto a resposta da rede não-encapsulada variou em até 0,677 nm para uma variação de temperatura de aproximadamente 2 °C (23,1 °C até 25,1 °C), a máxima variação observada para a rede encapsulada foi de apenas 0,253 nm, para a mesma variação de temperatura. A encapsulação, portanto, tornou a resposta da LPG mais reprodutível, característica essencial de um sensor.

Os resultados relacionados à reprodutibilidade mostram também vantagens em relação à reprodutibilidade da LPG não-encapsulada quando considerados dados fornecidos na literatura. Para o caso de uma amostra de gasolina, por exemplo, o desvio observado neste trabalho na resposta da LPG encapsulada foi de 0,149 nm para uma variação de temperatura de 2°C, contra um desvio de 0,220 nm observada nos resultados apresentados por Possetti et al (2009a) obtidos usando uma LPG não-encapsulada. Em seus experimentos, utilizando uma substância de referência e controlando a temperatura ambiente, Possetti et al observaram uma redução nos desvios da resposta da LPG de 0,220 nm para 0,050 nm para o caso da gasolina. Portanto, mesmo sem um controle da temperatura ambiente e sem a utilização de uma substância de referência para a redução da influência da temperatura, as medidas efetuadas com a LPG encapsulada exibiram um desvio padrão menor quando comparado ao resultado apresentados por Possetti et al. (2009a). Desta forma, o desvio obtido com a LPG encapsulada, sugere que a encapsulação de LPG reduziu de forma significativa a influência de

outros parâmetros nas medições minimizando os efeitos negativos da sensibilidade cruzada inerente a LPG e, portanto, com um controle adequado da temperatura o desempenho do dispositivo pode ser ainda melhor.

A técnica empregada na encapsulação da rede também agregou robustez ao dispositivo o que facilitou o seu emprego na análise de amostras líquidas. O sistema projetado para caracterização de substâncias líquidas utilizando as LPG encapsuladas, também permitiu a realização dos experimentos de forma satisfatória. A troca de amostras e a limpeza de resíduos foram facilitadas pela possibilidade do deslocamento do recipiente onde as amostras eram depositadas. O desacoplamento entre o recipiente e o sistema de medição permite que futuramente, por exemplo, um recipiente com temperatura controlada seja projetado e construído de forma totalmente independente do restante do sistema de medição.

Uma vez que a resposta da LPG encapsulada as variações de concentração de etanol na mistura apresenta um comportamento não-linear, características metrológicas fundamentais na caracterização de um sensor como a sensibilidade, resolução, reprodutibilidade e linearidade, foram obtidas por meio do ajuste de retas as curvas de resposta do dispositivo para duas faixas de concentrações de etanol nas misturas. A reprodutibilidade obtida foi de 1,58 % para a faixa de concentração de etanol na mistura compreendida entre 0 % e 80 %, e de 3,46 % para a faixa de concentração de etanol compreendida entre 80 % e 100 %. Resultados apresentados na literatura por Possetti et. al (2009a) mostram valores de reprodutibilidade de 2,71% para a faixa de concentração de etanol entre 0 % e 89,6%, e de 1,79% para a faixa entre 89,6% e 100%. Comparando-se os resultados observa-se que a LPG encapsulada apresentou melhor desempenho somente para a faixa de concentração de etanol compreendida entre 0 % e 80 %. Porém, este resultado é justificado pela sensibilidade reduzida do dispositivo encapsulado (-10,74 pm/%) quando comparada com a sensibilidade da LPG utilizada por Possetti et. al (42,7 pm/%) na faixa de concentrações de etanol entre 80% e 100%, visto que a reprodutibilidade, expressa em percentual de concentração de etanol, é inversamente proporcional à sensibilidade. Uma maneira de se melhorar a reprodutibilidade das medições utilizando dispositivos encapsulados é, portanto, a utilização de transdutores com maior sensibilidade ao índice de refração, como, por exemplo, LPG corroídas ou estruturas acopladas de LPG.

Uma linearidade de 0,08 % e resolução de 0,93 % foram obtidas para a faixa de concentração de etanol entre 80 % e 100 %, enquanto uma linearidade de 0,04% e resolução de 2,2 % foram obtidas para a faixa de 80 % a 100%.

O comportamento não-linear leva a uma ambigüidade na resposta do dispositivo que, a princípio, dificultaria a sua aplicação como sensor capaz de identificar a concentração de etanol em uma mistura etanol-água.

Os problemas decorrentes da não-linearidade e ambigüidade da resposta do sensor foram solucionados com o desenvolvimento de quatro métodos distintos de aquisição e tratamento de dados empregando redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy*.

Utilizando somente a LPG encapsulada e a técnica proposta por Possetti et. al de adição controlada de água a mistura foi aplicado o ANFIS para o ajuste das funções de pertinência e criação da base de regras dos modelos de inferência fuzzy. Foi gerada uma base de 16 regras e definidas 16 funções de pertinência na saída, resultando em um sistema cujo desvio máximo de 1,12% entre o valor da concentração de etanol alvo e o valor fornecido pelo modelo, com desvio quadrático médio de 0,35%. Foi constatado, entretanto, que seis dessas regras não eram necessárias, visto que estas mapeavam pares de valores que não refletiam dados reais. Todas as regras e as funções de pertinência não essenciais à inferência realizada pelo modelo *fuzzy* foram retiradas, sendo que seu desempenho permaneceu idêntico.

Utilizando os dados fornecidos pela LPG encapsulada e os dados fornecidos pelo sistema de medição baseado em ultrassom, a distribuição das funções de pertinência e a base de regras permitiram a identificação do mapeamento realizado pelo modelo *fuzzy* que correlaciona a resposta da LPG com a velocidade do som para a determinação da concentração de etanol. A ausência de função de pertinência na faixa entre -0,5 nm e -0,2 nm da entrada relacionada à resposta da LPG, e a distribuição uniforme das funções de pertinência na entrada relacionada à velocidade do som, sugerem que, para esta faixa de resposta da LPG, o mapeamento é realizado baseado quase totalmente na resposta do sistema de medição de ultrassom. Isso ocorre devido à característica linear da resposta da velocidade do som para a faixa de concentração de etanol relacionada.

Ambos os sistemas desenvolvidos, utilizando sistemas *fuzzy*, resolvem o problema da ambiguidade baseado na base de regras, selecionando a função mais adequada da saída de acordo com os valores fornecidos nas entradas do sistema.

Em geral, os métodos baseados na correlação da resposta da LPG e do sistema de medição baseado em ultrassom mostraram melhor desempenho quando comparados aos baseados na adição controlada de água. Foi observado que os dois métodos, desenvolvidos utilizando a LPG e o sistema de medição baseado em ultrassom, apresentaram desempenhos bastante semelhantes. Enquanto o método baseado em redes neurais artificiais apresentou um erro absoluto máximo na determinação da concentração de etanol de 0,87 %, com erro médio

quadrático de 0,22 %, sua contraparte *fuzzy* apresentou erro absoluto máximo de 0,93 %, com erro médio quadrático de 0,23 %. Quando submetidos os dados de validação, o método baseado em redes neurais artificiais apresentou desempenho superior, com erro máximo absoluto de apenas 0,55 % na determinação da concentração de etanol e erro médio quadrático de 0,13 %, demonstrando a boa capacidade de generalização do método, sendo capaz de determinar com boa acurácia a concentração de amostras desconhecidas na etapa de treinamento.

Sendo assim, o melhor método desenvolvido para determinação da concentração de etanol em uma mistura etanol-água deste trabalho é o método que utiliza a correlação da resposta da LPG com a do sistema de medição baseado em ultrassom, utilizando redes neurais artificiais. Além das vantagens relacionadas ao desempenho, quando comparado aos métodos baseados na adição controlada de água, esse método apresenta uma maior robustez por correlacionar parâmetros provenientes de sistemas de medição com princípios de funcionamento diferentes.

Outra vantagem comparativa desse método está relacionada à metodologia empregada na aquisição dos dados. Como a LPG apresenta sensibilidade entre -16,76 nm.UIR⁻¹ e -51,93 nm.UIR⁻¹ para misturas de etanol-água, a adição de somente 1 % de água à amostra causa somente pequenas variações na resposta da rede. Para amostras com concentrações na faixa de 80 % até 100 %, essa variação é de apenas 4,4 pm. Sendo assim, pequenas variações de temperatura ou mesmo pequenas vibrações podem prejudicar o resultado da análise. Em contrapartida, o método baseado na correlação da resposta da LPG e do sistema de aquisição de ultrassom permite que a aquisição dos dois parâmetros utilizados como entrada seja realizada de forma simultânea, eliminando os problemas de variação de temperatura entre as medidas.

Adicionalmente, quando o sistema de aquisição baseado em ultrassom é integrado ao sistema de medição com LPG, existe ainda a possibilidade de monitoração remota e em tempo real da concentração de etanol em misturas etanol-água. Isso é possível devido a não necessidade da intervenção de um operador durante as análises, ao contrário do sistema baseado na adição de água. Esse recurso permite a utilização do sistema em postos de combustíveis ou em outras aplicações industriais, por exemplo.

Apesar das diferenças de construção e funcionamento presente nos métodos desenvolvidos, todos eles apresentaram desempenho satisfatório, sendo capazes de realizar a aproximação do sistema real. Os resultados mostraram que os valores alvo e os valores fornecidos pelos sistemas, para todos os casos, apresentaram ótima correlação, com

coeficientes de correlação situados na faixa entre 0,9971 e 0,9999, ilustrando a proximidade dos valores reais de concentração das amostras e dos valores fornecidos pelos métodos.

As dificuldades envolvidas na implementação e validação dos métodos desenvolvidos utilizando rede artificial neural e sistemas *fuzzy* são bastante similares. Apesar do mecanismo para determinação da concentração de etanol ser distinto, o processo envolvido na modelagem e construção dos métodos são bastante similares devido à utilização do ANFIS para o ajuste dos modelos de inferência *fuzzy*. Na etapa de treinamento, tanto a rede neural artificial quanto o ANFIS utilizam dados experimentais para a modelagem do sistema, exigindo recursos computacionais equivalentes visto que ambos os sistemas se baseiam em algoritmos similares. Para a aplicação proposta no trabalho, a utilização da rede neural artificial é mais adequada quanto comparada ao ANFIS, visto que o último pode adicionar uma complexidade desnecessária ao sistema modelado ao utilizar, por exemplo, regras de inferência e/ou funções de pertinência desnecessárias.

Os métodos baseados na correlação da resposta da LPG com a do sistema de medição baseado em ultrassom demonstraram potencial para serem aplicados na análise do teor alcoólico do álcool combustível. Ao contrário do método definido como padrão pela ANP (densímetro de vidro), o método apresentado nesse trabalho permite o desenvolvimento de sistemas automatizados, reduzindo, por exemplo, erros causados pelo manuseio e operação de equipamentos.

Além disso, as características metrológicas do sensor podem ser melhoradas. A reprodutibilidade pode ser melhorada, por exemplo, por meio da utilização de transdutores com sensibilidades maiores ou ainda do controle da temperatura ambiente durante a execução dos ensaios.

Além das características apresentadas, o método desenvolvido pode também ser utilizado para a análise de quaisquer substâncias que apresentarem curvas de resposta ambígua.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho demonstrou com sucesso algumas formas de se aplicar a LPG na análise do álcool combustível. Entretanto, devido a não disponibilidade de equipamentos para o controle e variação da temperatura das amostras nos ensaios, o estudo do comportamento da resposta da LPG em relação à concentração de etanol se restringiu à utilização da temperatura ambiente. Sugere-se, portanto, para o desenvolvimento de trabalhos futuros, o aprimoramento dos métodos demonstrados de forma com que a temperatura seja considerada na modelagem. Utilizando redes neurais artificiais e sistemas *fuzzy*, por exemplo, sistemas com três entradas e uma saída poderiam ser construídos, utilizando-se uma das entradas para a temperatura.

Quando treinados com dados associados a uma faixa de temperatura específica, esses sistemas incorporam possíveis características não-lineares decorrentes da variação de temperatura. Portanto, além de eliminar a necessidade do uso de artifícios para a redução da influência da temperatura, a utilização de um parâmetro adicional relativo a este parâmetro reduziria os erros envolvidos na determinação da concentração de etanol.

Em se tratando da aplicação dos métodos em condições mais realísticas de operação, sugere-se o desenvolvimento de um sistema capaz operar em tempo real. Os sistemas de interrogação utilizados (OSA e o sistema de aquisição baseado em ultrassom) são providos de interfaces de comunicação que permitem seu controle e gerenciamento de forma remota. Através da utilização de um computador devidamente conectado aos sistemas de aquisição, pode-se, por exemplo, desenvolver um *software* capaz de adquirir e processar dados de forma centralizada, utilizando as redes neurais artificiais e/ou sistemas *fuzzy*, capaz de operar em tempo real.

O sistema construído poderia ser aplicado ainda para diversos tipos de análises simplesmente alterando-se a implementação da rede neural artificial e/ou sistemas *fuzzy*. Análises de misturas de biodiesel-diesel, etanol-gasolina, por exemplo, poderiam ser realizadas a partir desse sistema.

REFERÊNCIAS

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

- AKIYAMA, M., NISHIDE, K., SHIMA, K., WADA, A., YAMAUCHI, R. A novel long period fiber grating using periodically released stress of pure-silica core fiber. Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 1998, OFC'98, Technical Digest, p.276-277, 1998.
- BASHEER, I. A., HAJMEER, M. Microbiological Methods. Journal of Microbiological Methods, v. 43, p. 3-31, 2000.
- BENINI, L. C., NUNES, I., CAGNON, J. A. Uso de um sistema de inferencia fuzzy na determinação da densidade do solo. 7 Brazilian Conference on Dynamics, Control and Application, p.1-8, 2008.
- BHATIA, V., VENGSARKAR, A. M. Optical fiber long-period grating sensors. **Optical** Letters, v. 21, p. 692-694, 1996.
- BHATIA, V., CAMPBELL, D. K., EYCK, G. A., SHERR, D., ALBERTO, T. G., ZABARONICK, N. A., MURPHY, K. A., CLAUS, R. O. Temperature-insensitive and strain-insensitive long-period grating sensors for smart structures. **Optical Engineering**, v.36, n.7, p.1872-1875, 1997.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Abastecimento em Números, disponível em http://www.anp.gov.br/?dw=8808, acessado em 06 de dezembro de 2009a.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros, disponível em http://www.anp.gov.br/?dw=8710, acessado em 06 de dezembro de 2009b.
- CAMPELLO, R. Arquitetura e Metodologias para Modelagem e Controle de Sistemas Complexos Utilizando Ferramentas Clássicas e Modernas. 2002. 251 f. **Tese de Doutorado**, UNICAMP, Campinas, 2002.
- CHAKHLOV, V. L.; CHEPRASOV, A. I.; SHAVERIN, N. V. Ultrasonic monitoring of the density of petroleum products. **Measurement Techniques**, v. 45, n. 10, p. 1045-1050, 2002.
- CHAN, C.; SUN, J.; TAN, K. M.; DONG, X.; SHUM, P. Application of an artificial neural network for simultaneous measurement of bending curvature and temperature with long period fiber gratings. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 137, n. 2, p. 262-267, 2007.
- CHIANG, K. S., YUNQI, L., NG, M. N., DONG, X. Analysis of etched long-period fibre grating and its response to external refractive index. **Electronics Letters**, v.36, n.11, p.966-967, 2000.

- COSTA, R. Z. Produção, estabilização e caracterização de redes fotorrefrativas de período longo em fibras óticas para sensores. 2009. 251 f. Tese de Doutorado, UTFPR, Curitiba, 2009.
- COWIE, B. M., WEBB, D. J., TAM, B., SLACK, P., BRETT, P. N. Fibre Bragg grating sensors for distributive tactile sensing. Measurement Science and Technology, v. 18, n. 1, p. 138-146, 2007.
- DACIUK, R. J. Estudo de parâmetros ultra-sônicos para caracterização de líquidos. **Dissertação de Mestrado**, 2008. 90 f. UTFPR, Curitiba, 2008.
- DEMUTH, H., BEALE, M., HAGAN, M. Neural Network Toolbox[™] 6 User's Guide, Natick, 2009.
- FALATE, R., KAMIKAWACHI, R., MULLER, M., KALINOWSKI, H., FABRIS, J. Fiber optic sensors for hydrocarbon detection. Sensors and Actuators B: Chemical, v.105, n.2, p. 430-436, 2005.
- FALATE, R., NIKE, K., COSTA NETO, P. R., CAÇÃO JR., E., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J. Alternative technique for biodiesel quality control using an optical fiber long-period grating sensor. Química Nova, v.30, n.7, p.1677-1680, 2007.
- HAGAN, M. T., DEMUTH, H. B. Neural Networks for Control. Proceedings of the American Control Conference, p.1642-1656, 1999.
- HAUPTMANN, P.; HOPPE, N.; PÜTTMER, A. Application of ultrasonic sensors in the process industry. **Measurement Science and Technology**, v. 13, n. 8, p. R73-R83. 2002.
- HAYKIN, S. Neural Networks: a Comprehensive Foundation, ed. 2, Prentice-Hall, 1999.
- HECHT-NIELSEN, R. Theory of the Backpropagation Neural Network. Neural Networks, 1989. IJCNN., International Joint Conference on, v.1, p.593-605, 1989.
- HILL, K. O., FUJII, Y., JOHNSON, D. C., KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. Applied Physics Letters, v.32, n.10, p.647-649, 1978.
- JAMES, S. W., TATAM, R. P. Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application. Measurement Science and Technology, v.14, p.49-61, 2003.
- JANG, J. R. ANFIS : Adaptative-Network-Based Fuzzy Inference System. IEEE Transactions on Systems, Man, And Cybernetics, v.23, n.3, p.665-685, 1993.
- JUDKINS, J.B., PEDRAZZANI, J.R., DIGIOVANNI, D.J., VENGSARKAR, A.M. Temperature-insensitive long-period fiber gratings. Proceedings of Conference on Optical Fiber Communication, p. 331-332, 1996.
- KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. Non-Linear Behavior of Long Period Grating Thermal Sensitivity in Different Surroundings. Journal of Microwaves and Optoelectronics, v.6, n.1, p.336-345, 2007a.
- KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Influence of surrounding media refractive index on the thermal and strain sensitivities of long-period gratings, **Applied Optics**, v. 46, n. 15, p. 2831-2837, 2007b.
- KOVÁCS, L.Z. Redes Neurais Artificiais: Fundamentos e Aplicações, ed. 2, Livraria da Física, 2006.
- LAM, D. K., GARSIDE, B. K. Characterization of single-mode optical fiber filters. **Applied Optics**, v.20, n.3, p.440-445, 1981.
- LEMAIRE, P. J., ATKINS, R. M., MIZRAHI, V., REED, W. A. High Pressure H, Loading as a Technique for achieving ultra high UV photosensitivity and Thermal Sensitivity in GeO, Doped Optical Fibres. **Electronics Letter**, v.29, n.13, p.23-25, 1993.
- LÓPEZ-HIGUERA, J. M. Optical Sensors. Universidad de Cantabria, 1998.
- MELTZ, G., MOREY, W. W., GLENN, W. H. Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method. **Optics Letters**, v.14, n.15, p.823-825, 1989.
- MINISTÉRIO PÚBLICO FEDERAL. Entendendo a Adulteração de Combustíveis, disponível em www.prsp.mpf.gov.br/marilia, acessado em 06 de dezembro de 2010.
- NEVES, F., MASSIGNAN, J.P., ISHIDA, M.Y., DACIUK, R.J. Sistema ultra-sônico para análise de líquidos em linha. Isa show south America, 2006. Feira Sul-Americana e Congresso Internacional de Automação, 2006.
- NISHI, N., TAKAHASHI, S., MATSUMOTO, M., TANAKA, A., MURAYA, K. Hydrogen-Bonded Cluster Formation and Hydrophobic Solute Association in Aqueous Solutions of Ethanol. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 462-468, 1995.
- ONKAL-ENGIN, G.; DEMIR, I.; HIZ, H. Assessment of urban air quality in Istanbul using fuzzy synthetic evaluation. Atmospheric Environment, v.38, p.3809-3815, 2004.
- PATRICK, H. J., KERSEY, A. D., BUCHOLTZ, F. Analysis of the Response of Long Period Fiber Gratings to External Index of Refraction. Journal of Lightwave Technology, v.16, n.9, p.1606-1612, 1998.
- 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. **Optics Letters**, p.420-421, 1997.
- PATRICK, H. J., WILLIAMS, G. M., ERSEY, A. D., PEDRAZZANI, J. R., VENGSARKAR, A. M. Hybrid Fiber Bragg Grating/Long Period Fiber Grating Sensor for Strain/Temperature Discrimination. IEEE Photonics Technology Letters, v.8, n.9, p.1223-1225, 1996.
- POSSETTI, G. R.; CÔCCO, L. C.; YAMAMOTO, C. I.; DE ARRUDA, L. V., FALATE, R., MULLER, M., ET AL. Application of a long-period fibre grating-based transducer in the fuel industry. Measurement Science and Technology, v. 20, n.3, p.034012, 2009a.

- POSSETTI, R. C., CAMILOTTI, E., MULLER, M., FABRIS, J. L. Long Period Grating Transducer for Measurement of Ethanol Concentration in Water Solution. Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications, v.8, n.1, p.17S-25S, 2009b.
- POSSETTI, G. R., CORADIN, F. K., YAMAMOTO, C. I., ARRUDA, L. V., FALATE, R., MULLER, M. Smart sensors for the petroleum sector based on long period gratings supervised by artificial neural networks. 19th International Conference on Optical Fibre Sensors, 2008. Perth. Proceedings of SPIE, v. 7004, p.70045W, 2008c.
- RUUSUNEN, M.; LEIVISK.A, K. Fuzzy modelling of carbon dioxide in a burning process. **Control Engineering Practice**, v. 12, p. 607-614, 2004.
- SHU, X. Highly sensitive chemical sensor based on the measurement of the separation of dual resonant peaks in a 100-µm-period fiber grating. **Optics Communications**, v.171, p.65-69, 1999.
- SHU, X., ZHU, X., JIANG, S., SHI, W., HUANG, D. High sensitivity of dual resonant peaks of long-period fibre grating to surrounding refractive index changes. **Electronics Letters**, v.35, n.18, p.1580-1581, 1999.
- SUN, J., CHAN, C. C., DONG, X. Y., SHUM, P. Application of an artificial neural network for simultaneous measurement of temperature and strain by using a photonic crystal fiber long-period grating. Measurement Science and Technology, v. 18, p. 2943-2948, 2007.
- VENGSARKAR, A. M., LEMAIRE, P. J., JUDKINS, J. B., BHATIA, V., ERDOGAN, T., SIPE, J. E. Long Period Fiber Gratings as Rejection Filters. Journal of Lightwave Technology, v.14, n.1, p.58-65, 1996.
- WNUK, V. P., MÉNDEZ, A., FERGUSON, S., GRAVER, T. Process for mounting and packaging of fiber Bragg grating strain sensors for use in harsh environment applications. Proceedings of SPIE, p.46-53, 2005
- YING, H. General Takagi-Sugeno fuzzy systems with simplified linear rule consequent are universal controllers, models and filters. Journal of Information Sciences - Informatics and Computer Science, v.108, p.91-107, 1998.
- YING, H. Sufficient Conditions on Uniform Approximation of Multivariate Functions by General Takagi–Sugeno Fuzzy Systems with Linear Rule Consequent. IEEE Transactions on Systems, Man, And Cybernetics, v.28, p.515-520, 1998.
- ZHOU, Z., GRAVER, T. W., HSU, L., OU, J. Techniques of Advanced FBG sensors: fabrication, demodulation, encapsulation and their application in the structural health monitoring of bridges. **Pacific Science**, v.5, p.71-76, 2003.

ANEXO - PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTA DISSERTAÇÃO

Seguem abaixo os trabalhos publicados relacionados com essa dissertação.

A.1 TRABALHOS RELACIONADOS COM A DISSERTAÇÃO

TERADA, G.G., POSSETTI, G. R. C., CAMILOTTI, E., KALINOWSKI J.H., FABRIS, J.L., MULLER, M. Characterization of an encapsulated Long Period Grating transducer applied as a refractometer. In: 2009 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC 2009). Belém, p. 629-633, 2009.

A.1 RESUMOS PUBLICADOS EM EVENTOS

TERADA, G.G., FABRIS, J. L., MULLER, M. Caracterização e Aplicação de Sensores em Fibras Óticas na Análise de Misturas Álcool-Água. In: X Reunião Anual de Avaliação do Programa PRH-ANP/MCT - RAA 2008, Encontro dos PRHs da Região Sul, Gramado, 2008. **Livro de Resumos**, 2008.

Nome do arquivo:	Dissertacao_Voo_4.docx
Diretório:	C:\Users\galileu\Documents
Modelo:	-
	C:\Users\galileu\AppData\Roaming\Microsoft\Modelos\N
ormal.dotm	
Título:	Сара
Assunto:	
Autor:	laser
Palavras-chave:	
Comentários:	
Data de criação:	26/05/2010 00:44:00
Número de alterações	:5
Última gravação:	27/05/2010 01:11:00
Salvo por:	galileu
Tempo total de edição	b: 42 Minutos
Última impressão:	31/05/2010 00:03:00
Como a última impres	ssão
Número de página	us: 113
Número de palavr	as: 34.062 (aprox.)
Número de caracte	eres: 183.935 (aprox.)