



**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS CURITIBA**

GERÊNCIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E
INFORMÁTICA INDUSTRIAL - CPGEI**

GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI

**SENSOR INTELIGENTE À FIBRA ÓTICA PARA
ANÁLISE DA QUALIDADE DA GASOLINA
BRASILEIRA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CURITIBA
FEVEREIRO DE 2009**

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial

DISSERTAÇÃO

apresentada à UTFPR
como requisito parcial para obtenção do grau de

MESTRE EM CIÊNCIAS

por

GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI

**SENSOR INTELIGENTE À FIBRA ÓTICA PARA ANÁLISE DA
QUALIDADE DA GASOLINA BRASILEIRA**

Orientador:

PROF. DR. JOSÉ LUÍS FABRIS

UTFPR

Coorientadora:

PROF. DR. MARCIA MULLER

UTFPR

Banca Examinadora:

DR. LÍLIAN CRISTINA CÔCCO

UFPR / LACAUT

PROF. DR. LÚCIA VALÉRIA R. ARRUDA

UTFPR

PROF. DR. MARCIA MULLER

UTFPR

Curitiba, 27 de fevereiro de 2009

GUSTAVO RAFAEL COLLERE POSSETTI

**SENSOR INTELIGENTE À FIBRA ÓTICA PARA ANÁLISE DA
QUALIDADE DA GASOLINA BRASILEIRA**

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

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Coorientadora: Prof. Dr. Marcia Muller

Curitiba

2009

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UTFPR – Campus Curitiba

P856s Possetti, Gustavo Rafael Collere
Sensor inteligente à fibra ótica para análise da qualidade da gasolina
brasileira / Gustavo Rafael Collere Possetti. – Curitiba. UTFPR, 2009.
xvii, 89 p. : il. ; 30 cm

Orientador: José Luís Fabris
Coorientadora: Marcia Muller
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática
Industrial. Área de Concentração: Informática Industrial, Curitiba, 2009
Bibliografia: p. 81-9

1. Gasolina – Controle de qualidade. 2. Detectores de fibras óticas.
3. Redes neurais (Computação). 4. Combustíveis – Controle de qualidade.
5. Transdutores. I. Fabris, José Luís, orient. II. Muller, Marcia, coorient.
III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Área de
Concentração em Informática Industrial. IV. Título.

CDD 621.3

DEDICATÓRIA

A minha esposa Daniela;

aos meus pais, Alberto e Vera Lúcia;

a minha irmã, Júlia;

ao meu país, Brasil;

e, a toda comunidade científica.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio e carinho.

Aos professores José Luís Fabris e Marcia Muller pela orientação, incentivo, disponibilidade e dedicação para com o desenvolvimento dos trabalhos; e, principalmente, por oportunizarem e acreditarem na execução deste estudo.

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

Aos profissionais Carlos Itsuo Yamamoto e Lílian Cristina Côcco pelo fornecimento das amostras de gasolina, realização de avaliações laboratoriais e pelo suporte técnico disponibilizado para solução de problemas relacionados com combustíveis e biocombustíveis.

Ao professor Flávio Neves Júnior por permitir a integração deste trabalho àqueles desenvolvidos junto ao PRH10-UTFPR, e, conseqüentemente, possibilitar a participação subsidiada em diversas atividades relacionadas à área de concentração, tais como visitas técnicas, seminários, congressos e palestras.

A professora Maria José Passos pela assistência logística fundamental para a aquisição de equipamentos e elaboração de materiais de exposição; bem como, para a obtenção de recursos para transporte, hospedagem e inscrição em eventos científicos.

Aos professores Ivo Lourenço Júnior, Ricardo Canute Kamikawachi, Rita Zanlorenzi e Rosane Falate; e, à acadêmica Emmanuelle Camilotti, todos integrantes da equipe de pesquisadores do Laboratório de Laser, pelo auxílio na execução de ensaios e por promoverem produtivas discussões científicas.

À UTFPR e ao CPGEI pelas instalações e instrumentos cedidos para realização do projeto.

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.



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE SIGLAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÕES	1
1.2 ESTADO DA ARTE	4
1.2.1 O surgimento das redes de período longo	4
1.2.2 As LPG como transdutores de índice de refração	5
1.2.3 Sistemas de medição à fibra supervisionados por redes neurais artificiais	7
1.3 OBJETIVOS	9
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO	9
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	11
2.1 REDES DE PERÍODO LONGO (LPG).....	11
2.2 REDES NEURAS ARTIFICIAIS (RNA).....	17
3 METODOLOGIA.....	23
3.1 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DA LPG.....	23
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ADOTADOS	25
3.3 IMPLEMENTAÇÃO DAS RNA	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1 CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES DA LPG	31
4.2 INFLUÊNCIA DE PEQUENAS FLUTUAÇÕES DE TEMPERATURA NA RESPOSTA DA LPG.....	35
4.3 ADOÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA DE REFERÊNCIA E DE LIMPEZA	38

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AEAC NA GASOLINA DO TIPO A	41
4.5 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ADULTERANTES NA GASOLINA DO TIPO C.....	47
4.6 RESPOSTA DA LPG QUANDO EM CONTATO COM AMOSTRAS DE GASOLINA DO TIPO C	49
4.7 CORRELAÇÕES COM A MASSA ESPECÍFICA	52
4.8 DETERMINAÇÃO DAS ZONAS DE CONFORMIDADE POR MEIO DE RNA ...	57
5 CONCLUSÕES.....	65
5.1 CONCLUSÕES	65
5.2 TRABALHOS FUTUROS	67
ANEXO A.....	71
A.1 CÓDIGO-FONTE UTILIZADO PARA TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM RNA.....	71
ANEXO B.....	77
B.1 SUBMISSÕES E/OU PUBLICAÇÕES	77
B.1.1 Trabalhos relacionados com a dissertação.....	77
B.1.2 Outros trabalhos realizados.....	79
REFERÊNCIAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma fibra ótica com perfil de índice de refração em degrau.	11
Figura 2 - Diagrama esquemático da propagação de um sinal com banda larga em uma fibra ótica: (a) sem perturbações e (b) com a inscrição de uma LPG.	13
Figura 3 - Espectro de transmissão simulado de uma LPG, em escala logarítmica. Destacam-se as principais características espectrais do dispositivo, cujo monitoramento é fundamental nas aplicações de sensoriamento.....	15
Figura 4 - Diagrama esquemático de um neurônio biológico simplificado (a) e de seu modelo matemático (b), denominado neurônio artificial.	18
Figura 5 - Representação simplificada, em forma de grafo, de uma RNA qualquer. Os nós e os arcos atuam, respectivamente, como neurônios artificiais e sinapses. As RNA correlacionam a entrada e a saída de um dado sistema, podendo atuar como um classificador.....	19
Figura 6 - Diagrama esquemático de uma RNA com função de base radial.....	21
Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema de caracterizações que contém a LPG.....	24
Figura 8 - Foto da adaptação feita ao sistema de caracterizações para compensar eventuais efeitos na resposta da LPG causadas por deformações mecânicas induzidas por mudanças de temperatura e para facilitar a drenagem de amostras.....	24
Figura 9 - Diagrama esquemático do princípio de operação das RBF implementadas para identificar a conformidade das gasolinas.....	27
Figura 10 - Fluxograma das principais rotinas executadas pelo código-fonte implementado para o treinamento e para o teste das RNA (quadro verde). O quadro marrom, posicionado à direita, indica a reinicialização do programa.....	28
Figura 11 - Espectros de transmissão da LPG, em escala linear, quando imersa em diferentes substâncias.	31
Figura 12 - Espectros de transmissão da LPG, normalizados em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.....	32

Figura 13 - Curva da resposta absoluta da LPG e de sensibilidade ao índice de refração externo. O ajuste aos pontos experimentais foi realizado por meio da aplicação da Equação 5. A sensibilidade foi obtida mediante cálculo da derivada dessa equação, sendo sua expressão matemática apresentada na Equação 6.	33
Figura 14 - Variações de temperatura registradas ao longo do tempo e evolução temporal da resposta absoluta da LPG em função das flutuações de temperatura, quando imersa (a) no ar e (b) no querosene.	35
Figura 15 - Resposta térmica da LPG imersa em meios com diferentes índices de refração, com relação àquela obtida a 20 °C.....	37
Figura 16 - Dependência da sensibilidade térmica da LPG com respeito ao índice de refração externo.	37
Figura 17 - Respostas absolutas da LPG, quando em contato com o AEAC (substância de referência) e com outros líquidos. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.	39
Figura 18 - Resultados dos testes para verificação do comportamento da LPG com respeito à concentração de AEAC na gasolina do tipo A: (a) resposta absoluta da LPG quando em contato com amostras de AEAC inseridas após uma determinada medição evidente em (b); e, (c) resposta relativa do dispositivo.....	40
Figura 19 - Curvas de resposta e de sensibilidade às medições da concentração de AEAC na gasolina do tipo A efetuadas (a) com a LPG e (b) com o refratômetro de Abbe.	43
Figura 20 - Respostas relativas da LPG (a) e índices de refração (b) de um conjunto de amostras de gasolinas do tipo C conformes e com teor de AEAC conhecido, juntamente com as respectivas curvas de resposta obtidas nas medições de concentração de AEAC na gasolina do tipo A. Nos quadros em destaque, em ambas as figuras, é apresentada a faixa de concentração com maior número de pontos experimentais.	45
Figura 21 - Valores dos teores AEAC contidos na gasolina do tipo C determinadas pelo método convencional da proveta, pela resposta relativa da LPG e pelo refratômetro de Abbe, para um conjunto de amostras de gasolinas do tipo C conformes.	46
Figura 22 - Curvas de resposta obtidas pelo contato com amostras de gasolina do tipo C conformes, as quais foram adulteradas com diferentes concentrações de AEAC, tiner,	

aguarrás e querosene e mensuradas (a) com a LPG e (b) com o refratômetro de Abbe. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.	48
Figura 23 - Resposta relativa da LPG quanto ao índice de refração de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.....	50
Figura 24 - Respostas relativas da LPG quando em contato com amostras de gasolina do tipo C conformes (a), e; histograma de frequências dessa resposta (b).....	51
Figura 25 - Índices de refração das amostras de gasolina do tipo C conformes (a), e; histograma de frequências desses índices de refração (b).	52
Figura 26 - Correlação entre a resposta relativa da LPG e a massa específica de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.	54
Figura 27 - Correlação entre o índice de refração, mensurado com o refratômetro de Abbe, e a massa específica de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.....	55
Figura 28 - Correlação entre a resposta absoluta da LPG e a massa específica de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.	55
Figura 29 - Evolução das zonas de conformidade em função da concentração do AEAC presente nas gasolinas do tipo C quando consideradas as correlações entre a massa específica e a resposta relativa da LPG (a); e, entre a massa específica e o índice de refração (b).	56
Figura 30 - Curva de aprendizagem da RBF ao longo de seu treinamento. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.	57
Figura 31 - Comparação entre as respostas desejadas e fornecidas pela RBF, quando fomentada pelos dados de teste.	59
Figura 32 - Comparação entre as respostas desejadas e fornecidas pela RBF, quando fomentada pelos dados de treinamento.....	60
Figura 33 - Determinação da zonas de conformidade e de não-conformidade ocupadas pelas gasolinas do tipo C: (a) dados experimentais e (b) resposta da RBF.	61
Figura 34 - Visualização do desempenho da RBF na determinação das zonas de conformidade e de não-conformidade ocupadas pelas gasolinas do tipo C.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros do espectro de transmissão da LPG, quando imersa em diferentes meios.....	33
Tabela 2 - Parâmetros característicos da resposta LPG, quando em contato com diferentes substâncias.....	35
Tabela 3 - Comparação entre as respostas absolutas e relativas da LPG.....	41
Tabela 4 - Comparação entre a LPG e o refratômetro de Abbe aplicados na determinação da concentração de AEAC na gasolina do tipo A.....	44
Tabela 5 - Parâmetros estatísticos calculados para as medições de amostras de gasolina do tipo C conformes efetuadas com a LPG, por meio de sua resposta relativa, e com o refratômetro de Abbe.....	52
Tabela 6 - Desempenho das RBF, com $N = 60$ e $\beta = 0,2$, ao longo das etapas de treinamento e de teste, quando submetidas ao conjunto de dados oriundos da correlação da massa específica com a resposta da LPG, absoluta e relativa; e, com o índice de refração das amostras de gasolina do tipo C.....	63

LISTA DE SIGLAS

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> – Rede de Bragg
LED	<i>Ligth Emitting Diode</i> – Diodo Emissor de Luz
LPG	<i>Long Period Grating</i> – Rede de Período Longo
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer</i> – Analisador de Espectros Óticos
RBF	<i>Radial Basis Function</i> – Função de Base Radial
RNA	Rede Neural Artificial
UIR ¹	Unidade de Índice de Refração
UV	<i>Ultraviolet</i> – Ultravioleta

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

RESUMO

O monitoramento da qualidade de gasolinas, normalmente, é dispendioso, moroso e demanda mão-de-obra especializada para sua execução. Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a aplicabilidade de uma rede de período longo, um transdutor intrínseco à fibra ótica, como uma ferramenta auxiliar na identificação da conformidade de gasolinas produzidas e comercializadas no Brasil. Para tanto, o dispositivo foi caracterizado, preliminarmente, quanto ao índice de refração de diferentes substâncias, considerando, inclusive, as influências das pequenas flutuações de temperatura em sua resposta, bem como um método capaz de minimizá-las. O comportamento do transdutor quanto à concentração de álcool etílico anidro combustível na gasolina do tipo A e quanto à adição de etanol, tíner, aguarrás e querosene à gasolina do tipo C também foi investigado. O elemento ótico, ainda, foi colocado em contato com um conjunto de amostras de gasolina do tipo C, conformes e não-conformes à legislação brasileira. Os resultados dessas medidas, aliados às medidas de massas específicas e aos estados de conformidade das amostras, foram utilizados para treinar e testar redes neurais artificiais com função de base radial. Assim, estruturou-se um sistema de medição inteligente apto a avaliar a conformidade de gasolinas, minimizando custos e tempo inerentes aos testes laboratoriais convencionais.

Palavras-chave: sensor em fibra ótica, rede de período longo, rede neural artificial, gasolina, controle da qualidade de combustível.

ABSTRACT

(Optical fiber smart sensor for Brazilian gasoline quality analysis)

The conventional techniques employed to monitor the gasoline quality are expensive, time-demanding and require specialized labors to its execution. A study about the applicability of a long period grating, an optical fiber device, as an auxiliary tool for the analysis of Brazilian gasoline conformity is presented in this work. Initially, the device was characterized for different external refractive indices. The influence of temperatures fluctuations on transducer response was measured, and a method to minimize this influence was also developed. The long period grating spectral response was measured with the transducer immersed in samples of gasoline A with different proportions of hydrated ethyl alcohol fuel as well as in samples of gasoline C with different concentrations of ethanol, thinner, turpentine and kerosene. The device performance was also tested with a set of conforming and non-conforming gasoline C samples. The device spectral response for these samples, as well as the samples' densities and its conformity status were employed to train and to test an artificial neural network with radial base function. The obtained results show that optical fiber sensors supervised by artificial neural networks can constitute sensor systems for smart measurement with high applicability in the analyses of gasoline conformity, reducing both costs and time inherent in conventional tests.

Keywords: optical fiber sensor, long-period grating, artificial neural networks, gasoline, fuel quality control.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÕES

O potencial de desenvolvimento econômico, social e ambiental de um país está intimamente relacionado com sua matriz energética. Nesse sentido, os avanços no setor de combustíveis têm sido determinantes no progresso de inúmeras nações. Por isso, a superação de desafios tecnológicos inerentes a esse estratégico segmento é de fundamental relevância.

O setor produtivo, de maneira geral, demanda técnicas capazes de otimizar os processos envolvidos em sua cadeia de abastecimento. Os dados para análise desses processos são, normalmente, obtidos por meio de transdutores que, operando segundo os mais diversos princípios, fazem a ligação entre a origem dos dados e seus mecanismos de análise. No setor petroquímico, em particular, há alguns desafios inerentes aos processos de refino, tais como as limitações operacionais dos transdutores empregados, que para serem superados demandam o desenvolvimento de métodos criativos e inovadores ou o aporte tecnológico complementar àqueles praticados com baixa produtividade. Sensores intrínsecos à fibra ótica supervisionados por inteligência artificial podem compor soluções atrativas para o controle da qualidade dos produtos refinados, como os combustíveis, que podem ter a composição alterada ao longo da produção, do transporte ou, ainda, por meio de adulterações provocadas em escalas comerciais.

Problemas com a qualidade dos combustíveis podem acarretar prejuízos ao consumidor, que sofre com eventuais gastos de manutenção com equipamentos e maquinários cujas condições de operação sejam restritas; ao Estado, por intermédio da evasão fiscal oriunda das atividades ilícitas praticadas pelos diversos agentes econômicos; ao meio ambiente, que passa a receber poluentes indesejáveis; e, ao nicho de mercado, que acaba suportando desleais condições de concorrência e estimulando baixas credibilidades institucionais.

Na tentativa de minimizar tais danos, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), uma autarquia integrante da Administração Pública Federal, vinculada ao Ministério de Minas e Energia, com a finalidade promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, gás natural e biocombustíveis, estabeleceu o Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis. De 1999, ano de implementação do Programa, até a primeira quinzena de 2009, fiscalizou-se um total de 194.156 agentes econômicos, incluindo os postos revendedores. Desses, aproximadamente 41 % apresentaram irregularidades, sendo que pouco mais que 11 % foram interditados ou autuados pela má qualidade dos combustíveis (Brasil, 2009). Entretanto, há especulações que indicam que esses valores poderiam ser ampliados se a eficiência dos métodos empregados ou o número de profissionais envolvidos com a questão fossem majorados.

É importante ressaltar que os problemas relacionados com a má qualidade dos combustíveis não podem ser exclusivamente atribuídos ao contexto brasileiro. Na realidade, há um interesse mundial na criação de soluções inovadoras capazes de detectar e/ou de coibir atos ilícitos de adulterações (Tharby, 2002; Patra e Mishra, 2002; Kalligeros et al., 2003; Mendes, 2008).

Por se tratar de umas das principais fontes de energia para veículos motorizados, peculiar atenção é destinada à gasolina, uma complexa mistura de hidrocarbonetos líquidos, voláteis e inflamáveis. A gasolina brasileira, em especial, é composta tipicamente por parafínicos, isoparafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, que uma vez arranjados caracterizam a gasolina do tipo A, que não é comercializada em postos de combustíveis (Brasil, 2001; Scafi, 2005; Wiedemann et al., 2005). Devido à disponibilidade de matéria-prima, incentivos governamentais, aumento na octanagem do produto final e diminuição da emissão de poluentes resultantes de sua combustão, a gasolina distribuída e comercializada em território nacional dispõe em seu volume total de um percentual de álcool etílico anidro combustível (AEAC) que varia sazonalmente de 20 % até 25 %. Essa mistura é denominada gasolina do tipo C (Brasil, 2001; Scafi, 2005; Wiedemann et al., 2005).

No Brasil, atualmente, o monitoramento da qualidade das gasolinas do tipo C consiste de uma rigorosa técnica de amostragem, seguida de um conjunto de análises laboratoriais que fornecem as propriedades físico-químicas do material coletado. Essas avaliações atendem aos

padrões estabelecidos pela American Society for Testing and Materials (ASTM) e/ou pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). As principais características avaliadas são cor, aspecto, teor de AEAC, massa específica, curva de destilação, índice antidetonante, pressão de vapor, goma atual lavada, período de indução, corrosividade à lâmina de cobre, além dos teores de enxofre, de chumbo e de hidrocarbonetos.

Os resultados dos ensaios laboratoriais são confrontados com os limites previamente estabelecidos pela Portaria 309/2001 da ANP (Brasil, 2001). Se tais limites forem respeitados, a amostra está em conformidade com a Portaria e, portanto, é denominada conforme. Caso contrário, a amostra é designada não-conforme. Esses procedimentos, no entanto, geralmente são dispendiosos, morosos e demandam mão-de-obra especializada para sua adequada execução. Por isso, o desenvolvimento de ferramentas auxiliares, como os sistemas de medição inteligentes capazes de fornecer respostas confiáveis num reduzido intervalo de tempo, assume elevado grau de importância. Sensores intrínsecos à fibra ótica, tais como as redes de período longo (LPG), quando aplicados como transdutores de índice de refração, possuem propriedades ímpares que os credenciam a serem utilizados para tais fins (James e Tatam, 2003). Dentre suas particularidades se destacam a imunidade eletromagnética, a passividade elétrica, a não-reatividade química, o reduzido dimensionamento físico, o baixo tempo de resposta, o alto ponto de fusão e a possibilidade de integração em enlaces óticos codificados em comprimento de onda. Além disso, a sensibilidade, a faixa de medição e a resolução desses dispositivos podem ser muito maiores do que aquelas dos transdutores convencionais (López-Higuera, 1998). Esses elementos óticos podem, ainda, ser supervisionados por redes neurais artificiais (RNA), que, além da inteligência, agregam maior robustez, adaptabilidade e confiabilidade aos sistemas de medição que as empregam (Haykin, 1999). Assim, neste trabalho é apresentado um estudo sobre a aplicabilidade da LPG como uma ferramenta auxiliar para a avaliação da qualidade de gasolinas produzidas e comercializadas no Brasil, a fim de constituir um sistema de medição inteligente, supervisionado por RNA, capaz de identificar a conformidade desse combustível à legislação vigente.

1.2 ESTADO DA ARTE

O desenvolvimento e a aplicação de dispositivos à fibra ótica vêm contribuindo significativamente com o avanço em diversas áreas do conhecimento, sobretudo na Engenharia, agregando vantagens técnicas e econômicas na solução de problemas. Nos últimos anos, impulsionado pela dinâmica global da informação, inúmeros estudos foram realizados com o intuito de demonstrar que esses elementos óticos podem ser amplamente empregados no setor de telecomunicações. Contudo, sua utilização para fins de sensoriamento tem despertado a atenção para um novo e promissor nicho mercadológico. No ano de 2003, esse segmento representou cerca 2 % do mercado internacional de sensores e, segundo estimativas, deverá movimentar, até 2010, mais de 650 milhões de dólares (Global, 2008).

1.2.1 O surgimento das redes de período longo

Em 1995, pela primeira vez, foi demonstrada uma classe especial de dispositivos transdutores à fibra, a qual foi denominada rede de período longo (LPG) (Vengsarkar et al., 1995a; Vengsarkar et al., 1995b). Inicialmente, propôs-se que as LPG atuassem como filtros de rejeição de banda para o domínio ótico (Vengsarkar et al., 1996a) e/ou como equalizadores de ganho para amplificadores óticos (Vengsarkar et al., 1996b). Entretanto, verificou-se rapidamente que fenômenos físico-químicos eram capazes de modificar as propriedades físicas e constitutivas desses elementos, induzindo diferentes condições de guiamento de luz, e, conseqüentemente, promovendo alterações em suas características espectrais. Valendo-se dessa constatação, Bhatia e Vengsarkar (1996) apresentaram o elevado potencial de utilização das LPG como transdutores de deformações mecânicas, variações de temperatura e mudanças de índice de refração. A partir de então, inúmeros estudos sobre a fabricação e/ou a aplicação de LPG como elementos sensores foram registrados na literatura, conforme síntese apresentada por James e Tatam (2003).

Especial atenção, todavia, foi dedicada às medições refratométricas, principalmente, porque as LPG permitem tais determinações sem necessariamente fragilizar a estrutura física dos segmentos de fibra ótica que as contêm. Em outras classes de sensores intrínsecos à fibra, tais como as redes de Bragg (FBG), as medidas de índice de refração dependem das

interações entre o material avaliado e o campo evanescente, que para ser acessado exige que a casca da fibra ótica seja total ou parcialmente corroída, comprometendo a robustez e a integridade do dispositivo (Schroeder et al., 2001; Chryssis et al., 2006). Além disso, a sensibilidade desses dispositivos com respeito ao índice de refração, geralmente, é inferior àquela inerente à LPG. Por isso, diversos trabalhos sobre o uso da LPG baseado em sua eficiente propriedade de transdução refratométrica foram publicados.

1.2.2 As LPG como transdutores de índice de refração

Patrick et al. (1998a) utilizaram a LPG como elemento sensor para indicar a concentração de etileno glicol em solução aquosa, substância adicionada ao fluido de resfriamento de veículos automotores a fim de aumentar seu ponto criogênico. Estudos semelhantes, porém com o intuito de mensurar a concentração de álcool (Shu et al, 1999) e de sucrose (Shu e Huang, 1999) em misturas binárias com água também foram reportados.

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

Com o intuito de desenvolver um sensor capaz de monitorar o processo de refino do querosene, uma LPG foi utilizada para detectar o percentual volumétrico de xileno, um composto orgânico de cadeia aromática, misturado no heptano, principal constituinte da parafina. Uma resolução de 0,07 %, equivalente a uma mudança de índice de refração igual a $1,8 \times 10^{-4}$, foi encontrada para o intervalo variando entre 0,1 % e 0,3 % de xileno dissolvido no heptano. Para a faixa entre 0,4 % e 1,0 %, a resolução obtida foi de 0,04 %, correspondente a variações de índice de refração iguais a 6×10^{-5} . Esses resultados comprovaram que o desempenho da LPG pode ser compatível com aqueles inerentes aos métodos rotineiramente empregados em níveis industriais, tais como a cromatografia líquida de alto desempenho e a espectrofotometria UV (Allsop et al., 2001).

Valendo-se ainda de propriedades refratométricas, um sensor de nível para líquidos baseado numa LPG foi descrito por Khaliq et al. (2001). Para uma faixa entre 20 % e 80 % de imersão do dispositivo ótico em óleo, uma curva de resposta aproximadamente linear foi obtida. Já Kueh et al. (2002) relataram o emprego de uma LPG como elemento não-invasivo capaz de indicar em tempo real o estado de preenchimento de um molde. Em níveis industriais, a rápida verificação de eventuais irregularidades nesse processo pode minimizar perdas e evitar desperdícios com matéria-prima.

As LPG também foram sugeridas como elementos sensores para a detecção de analitos específicos em ambientes aquáticos. Comprovou-se, por exemplo, que as LPG podem ser úteis para detectar e distinguir diferentes estados de oxidação de cromo em água (Kamikawachi et al., 2004; Kamikawachi, 2007). Adicionalmente, constatou-se que as LPG podem ser aproveitadas para efetuar medições de salinidade (Falate, 2002; Falate et al., 2006; Possetti et. al., 2008), especialmente na determinação de íons cloreto (Tang et al., 2006a; Tang e Wang, 2007; Bey et al., 2008).

As LPG ainda vêm sendo aplicadas como dispositivos aptos a detectar hidrocarbonetos no estado líquido ou gasoso. Um deslocamento de até 0,06 nm na posição do comprimento de onda central da banda de atenuação de uma LPG, inicialmente imersa no ar, foi observado quando o transdutor ótico entrou em contato com um fluido composto por 20 % de propano e 80 % de butano, uma mistura semelhante àquela distribuída como gás de cozinha, também chamado de gás liquefeito de petróleo (Kamikawachi, 2003; Falate et al., 2005). Por sua vez, constatou-se que o contato com a gasolina provoca deslocamentos de até 6 nm na resposta espectral da LPG, anteriormente submersa em água (Kamikawachi, 2003; Falate et al., 2005). Tais resultados apontam que as LPG podem ser utilizadas para detectar possíveis vazamentos de hidrocarbonetos, em um pequeno intervalo de tempo. Nessa perspectiva, Klemba et al. (2004) indicaram o emprego da LPG como sensor hábil a examinar hidrocarbonetos em oleodutos. Em regime de fluxo, constatou-se que a LPG aponta a inserção de álcool, gasolina, aguarrás, tiner, querosene ou diesel em, no máximo, 3 segundos.

Uma técnica alternativa para verificação da qualidade do biodiesel, baseado na resposta de uma LPG, foi proposta por Falate et al. (2007a). Demonstrou-se que o sensor ótico é capaz de mensurar a concentração de óleo de soja numa mistura binária composta por biodiesel e óleo de soja comercial. Uma curva de resposta não-linear foi obtida, apesar dos

índices de refração das amostras consideradas serem próximos ou maiores do que aquele da casca da fibra ótica. Na determinação da concentração de biodiesel puro e de óleo puro, foram estimados erros de até 0,4 % e 2,6 %, respectivamente.

Alguns estudos sobre a aplicação das LPG para verificação da qualidade de gasolinas também já foram reportados na literatura. De modo geral, comprovou-se que as LPG podem indicar a concentração de álcool anidro na gasolina do tipo A e que sua resposta quando em contato com gasolinas do tipo C é fortemente influenciada pela inserção de adulterantes (Falate et al., 2004; Falate et al., 2005; Falate, 2006). Registrou-se, ainda, que as LPG podem ser úteis para avaliar a conformidade de gasolinas do tipo C e que a correlação com a densidade das amostras avaliadas auxilia o procedimento de identificação de não-conformidades (Falate, 2006; Possetti et al., 2007). Entretanto, para consolidar e comprovar a eficiência dessa técnica de avaliação de combustíveis, torna-se necessário o aprofundamento dos estudos supracitados, vislumbrando o levantamento de novas características e o desenvolvimento de métodos capazes de agregar maior confiabilidade ao sistema de medição.

1.2.3 Sistemas de medição à fibra supervisionados por redes neurais artificiais

McCulloch e Pitts (1943) apresentaram, de forma inédita, uma estrutura lógica capaz de unificar aspectos relacionados com a neurofisiologia e a matemática, dando origem as redes neurais artificiais (RNA). Esse poderoso método matemático, todavia, somente consolidou-se como um tema interdisciplinar com raízes profundas em neurociências, psicologia, matemática, ciências físicas e engenharia no início da década de 80 (Haykin, 1999). A partir de então, as RNA vêm sendo aplicadas com sucesso na solução de problemas de reconhecimento e de classificação de padrões. No entanto, sua utilização para a supervisão inteligente de sistemas de medição óticos é ainda bastante incipiente.

Paterno et al. (2005, 2006) utilizaram RNA para modelar o espectro de reflexão de FBG, propondo a inserção desse método matemático em sistemas de interrogação óticos para fins de sensoriamento. Verificou-se que menores erros na determinação da posição do comprimento de onda central da banda de reflexão da FBG são obtidos quando uma RNA

com função de base radial (RBF) é empregada na aproximação do espectro do dispositivo ótico.

Alguns estudos têm demonstrado o desenvolvimento de superfícies táteis inteligentes instrumentadas com FBG quase-distribuídas (Main et al., 2006; Cowie et al., 2007). Nesses sistemas, as deformações mecânicas induzidas em uma superfície são transduzidas por diversas FBG. As respostas desses dispositivos óticos são apresentadas a uma RNA capaz de determinar a localização, a forma e a orientação dos objetos colocados sobre a superfície.

Por sua vez, Borecki et al. (2007) propuseram um método para examinar e reconhecer líquidos baseado na medição efetuada com uma cabeça ótica, composta por um segmento de fibra ótica introduzida em um pequeno capilar de vidro. A intensidade de luz refletida na interface entre a cabeça ótica e o mensurando foi codificada no domínio do tempo, sendo, na sequência, processada por uma RNA. A eficiência do método foi comprovada por meio de uma distinção feita entre óleo doméstico, água e álcool.

No setor de biocombustíveis, a determinação da concentração de bioetanol em solução hidroalcoólica, em diferentes temperaturas, com o auxílio de um sistema híbrido composto por um reflectômetro a fibra e uma RNA foi sugerido por Gusken et al. (2008). Os autores afirmam que os erros associados a tais medições são da ordem de 2 %.

Sun et al. (2007a) apresentaram a aplicação de RNA para medição simultânea de curvatura e de temperatura baseado na sensibilidade cruzada de duas LPG. Para tanto, à medida que esses parâmetros físicos foram variados, as menores amplitudes das bandas de atenuação existentes nos espectros de transmissão das LPG foram monitoradas, a fim de constituir um conjunto suficiente de dados para treinar a RNA. Os erros médios quadráticos estimados para as determinações de curvatura e de temperatura foram, respectivamente, $0,0072 \text{ m}^{-1}$ e $0,1898 \text{ }^\circ\text{C}$. Esses valores são pelo menos 15 vezes menores que aqueles obtidos com a utilização do método de inversão de uma matriz.

A boa eficiência das RNA para a medição simultânea de temperatura e de deformação longitudinal baseado nas respostas de duas LPG escritas em fibras microestruturas também foi registrada na literatura (Shu et al., 2007b). Nesse estudo, as posições dos comprimentos de onda centrais das bandas de atenuação dos espectros de transmissão de duas LPG foram calculadas a partir da adoção das sensibilidades cruzadas e teóricas de cada transdutor, supondo mudanças de temperatura entre $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $120 \text{ }^\circ\text{C}$; e, deformações longitudinais

compreendidas entre $0 \mu\epsilon$ e $3000 \mu\epsilon$. Os máximos erros médios quadráticos encontrados foram $0,04 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2,7 \mu\epsilon$.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a aplicabilidade da LPG como uma ferramenta auxiliar para a verificação da qualidade das gasolinas do tipo C, com o intuito de compor um sistema de medição inteligente, supervisionado por RNA, apto a avaliar sua conformidade. Para tanto, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos: caracterizar a LPG quanto ao índice de refração externo e verificar a influência de pequenas flutuações de temperatura em sua resposta; investigar o comportamento do transdutor na determinação da concentração de AEAC na gasolina do tipo A; mensurar a resposta do elemento ótico quando em contato com um conjunto de amostras de gasolina do tipo C, conformes e não-conformes, e correlacioná-la com algum parâmetro físico-químico de simples determinação, como a massa específica; e, construir uma RNA capaz de determinar a conformidade de gasolinas a partir da referida correlação.

É importante ressaltar que a utilização de sistemas de medição inteligentes baseados na resposta de uma LPG supervisionada por RNA é bastante recente. O emprego desses sistemas no setor de combustíveis, particularmente na avaliação da qualidade de gasolinas, é bastante promissor, principalmente porque o desenvolvimento de instrumento com resposta rápida e com baixo custo pode contribuir significativamente com a otimização dos atuais procedimentos de identificação da conformidade desse produto.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este documento está organizado em cinco capítulos. O primeiro capítulo aborda as motivações, o estado da arte e os objetivos deste trabalho. É apresentada a necessidade do desenvolvimento de sistemas de medição auxiliares ao processo de determinação da

conformidade de gasolinas comercializadas e distribuídas no Brasil. Além disso, nesse capítulo são indicados alguns trabalhos registrados na literatura que empregam as LPG como elementos transdutores de índice de refração e/ou se utilizam de RNA como uma ferramenta capaz de supervisionar medições efetuadas com dispositivos óticos em fibra. O segundo capítulo, por sua vez, traz uma fundamentação teórica sobre as LPG e as RNA, explicitando sucintamente seus respectivos princípios de funcionamento. O terceiro capítulo detalha a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste projeto. São descritos o sistema de caracterização da LPG, bem como os procedimentos efetuados para realizar os ensaios experimentais e/ou para implementar as RNA. O quarto capítulo apresenta e discute os resultados obtidos, baseado em aspectos qualitativos e quantitativos. Por fim, as considerações finais e as propostas de continuidade do trabalho são encontradas no capítulo 5. Este documento ainda é composto por duas partes complementares. O Anexo A dispõe o código computacional implementado para efetuar o tratamento dos dados experimentais com as RNA. Já o Anexo B lista um conjunto de 20 trabalhos elaborados ao longo do curso de Mestrado, incluindo aqueles relacionados com esta dissertação, os quais foram submetidos e/ou publicados como artigos em periódicos, como artigos e resumos em anais de eventos ou como trabalhos enviados para concursos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 REDES DE PERÍODO LONGO (LPG)

Uma fibra ótica é um material dielétrico, geralmente sílica ou plástico, arranjado numa estrutura cilíndrica com dimensões microscópicas, análogas às de um fio de cabelo. Essa estrutura é composta basicamente por três camadas concêntricas com diâmetros, índices de refração e funções distintas, conforme descrito por Cherin (1983), Gowar (1984) e Agrawal (1997). A representação esquemática de uma fibra ótica é ilustrada na Figura 1. A região central ou núcleo, com índice de refração n_1 e com raio r_1 , é envolta por uma camada denominada casca, que comparada ao núcleo possui menor índice de refração (n_2) e maior raio (r_2). A principal função dessa configuração é constituir um canal capaz de confinar e guiar ondas eletromagnéticas segundo o fenômeno físico da reflexão interna total. Ao redor da casca, há uma camada denominada capa, com índice de refração n_3 , a qual isola o canal do meio externo e agrega robustez mecânica e flexibilidade à estrutura.

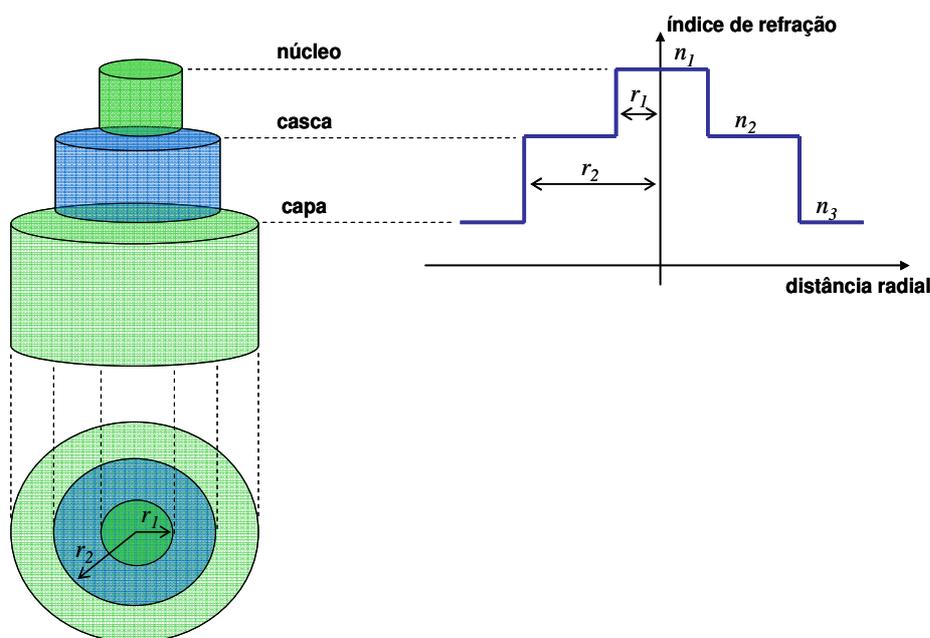


Figura 1 - Representação esquemática de uma fibra ótica com perfil de índice de refração em degrau.

A propagação de ondas eletromagnéticas em uma fibra ótica é governada pelas equações de Maxwell, que devidamente arrançadas originam a equação de onda (Gowar, 1984; Agrawal, 1997; Okamoto, 2000). Aplicando as condições de contorno cabíveis, chega-se a soluções específicas chamadas de modos. Dessa forma, os modos consistem nas diversas maneiras de propagação de um campo eletromagnético pelo guia de onda, determinando a distribuição espacial da energia por ele confinada. Quando uma fibra ótica predominantemente guia em seu núcleo apenas um modo, ela é classificada como fibra ótica monomodo. Entretanto, quando as ondas eletromagnéticas são guiadas por intermédio de mais de um modo presente em seu núcleo, tem-se uma fibra ótica multimodo (Gowar, 1984; Agrawal, 1997). Independente da quantidade de modos guiados, na ausência de perturbações, um sinal ótico se propaga num segmento de fibra por meio de modos que não interagem entre si e, conseqüentemente, não se evidenciam alterações em seu espectro de transmissão, conforme ilustra a Figura 2 (a). No entanto, acoplamentos intermodais podem ocorrer se a estrutura da fibra ótica for modificada periodicamente, proporcionando mudanças no espectro do sinal guiado (Hill et al., 1978; Kashyap, 1999). Essas relações intermodais são descritas matematicamente pela teoria dos modos acoplados (Haus e Huang, 1991; Okamoto, 2000).

Uma modulação periódica no índice de refração de uma fibra ótica ao longo de seu comprimento pode ser induzida, proposital e preferencialmente em seu núcleo, por meio de técnicas óticas, químicas, térmicas ou mecânicas. Como resultado desse procedimento são produzidos dispositivos intitulados de redes em fibra (Hill et al., 1978; Kashyap, 1999; Othonos e Kalli, 1999). Geralmente, para promover mais eficientemente as alterações no núcleo, a capa da fibra ótica é removida. Essa remoção, além de facilitar o processo de gravação desses dispositivos, permite o contato direto da casca com o meio externo, deixando-os preparados para aplicações em que se deseja verificar as características de uma determinada substância, cujo índice de refração pode ser representado, de forma genérica, por n_{ext} .

Quando o período dessas modificações de índice de refração é da ordem de centenas de micrometros e uma condição de casamento de fase intermodal específica é gerada, fazendo com que o modo fundamental de núcleo guiado seja acoplado preferencialmente para modos de casca copropagantes, com perfis de campo elétrico similares, circularmente simétricos e de ordem ímpar, constitui-se uma rede de período longo (LPG), como abordado por Bathia e Vengsarkar (1996), James e Tatam (2003) e Vasil'ev et al. (2005). Esse elemento faz com que

a potência ótica antes predominantemente confinada no núcleo da fibra seja parcialmente transferida para a casca, onde é rapidamente espalhada na interface com o meio externo, conforme princípio de funcionamento esquematizado na Figura 2 (b).

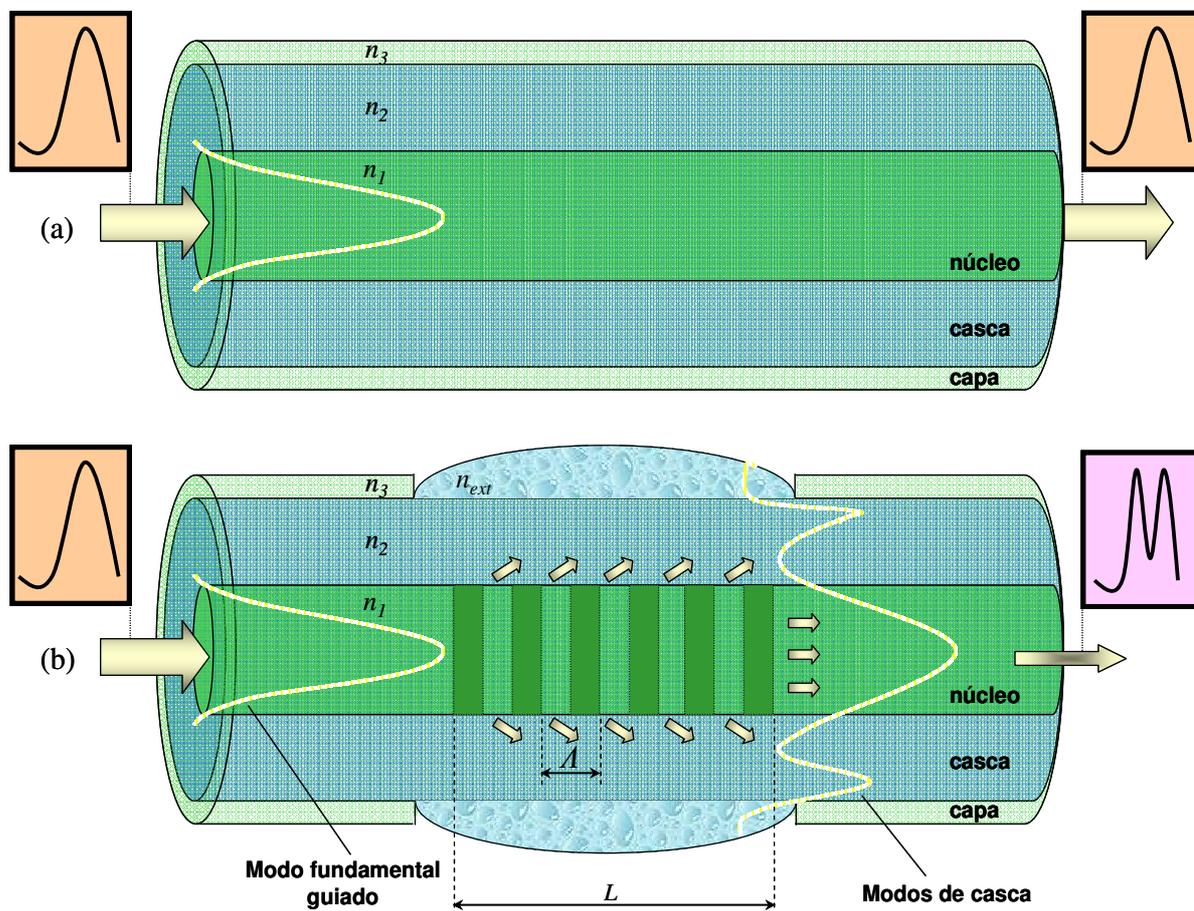


Figura 2 - Diagrama esquemático da propagação de um sinal com banda larga em uma fibra ótica: (a) sem perturbações e (b) com a inscrição de uma LPG.

Como resultado do fenômeno físico de acoplamento e de transferência de energia intermodal, evidenciam-se m bandas de atenuação no espectro de transmissão da fibra ótica que contém a LPG, as quais estão centradas em comprimentos de onda discretos (λ^m) espectralmente posicionados segundo:

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

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

A separação ($\delta\lambda_{(m,m+1)}$), em comprimento de onda, existente entre dois mínimos consecutivos (m e $m+1$) inerentes a essas bandas de atenuação depende, dentre outros parâmetros, das m -ésimas ordens consideradas e do menor comprimento de onda que possibilita, em condições de reflexão interna total, o acoplamento entre o modo fundamental de núcleo e os modos de casca (λ_{ca}). Esse comprimento de onda possui valor semelhante àquele relacionado com o índice de refração da casca da fibra ótica (n_2). A Equação 2 apresenta a expressão algébrica que descreve tal separação espectral (Bhatia, 1996; Vengsarkar et al., 1996a). Nela r_2 se refere ao raio da casca da fibra ótica, conforme ilustração da Figura 1.

$$\delta\lambda_{(m,m+1)} = \lambda^m - \lambda^{m+1} = \left[(2m+1)\lambda_{ca}^2 A \left[8n_2 r_2^2 \right]^{-1} \right]^{-1} = \left[(2m+1)\lambda_{ca}^3 \left[8n_2 r_2^2 \delta n_{eff}^m \right]^{-1} \right]^{-1} \quad (2)$$

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

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

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

Já a largura de banda a meia-altura ($\Delta\lambda_{-3dB}^m$) desses vales ressonantes, assumindo que há completa transferência de potência e que a variação do coeficiente de acoplamento ao longo dessa faixa espectral é negligenciável, pode ser expressa da seguinte maneira (Bhatia, 1996; Vengsarkar et al., 1996a; Erdogan, 1997):

$$\Delta\lambda_{-3dB}^m = 0,8\lambda^m AL^{-1} = 0,8(\lambda^m)^2 (L\delta n_{eff}^m)^{-1} \quad (4).$$

Os parâmetros espectrais característicos de uma LPG podem ser graficamente observados na Figura 3. A curva azul representa o espectro de transmissão de uma LPG simulada com o programa IFO_Gratings[®], versão 4.0, da Optiwave Corporation. Para obtê-lo assumiu-se a existência de uma LPG, com perfil de índice de refração senoidal, escrita numa fibra ótica monomodo padrão (SMF-28[®], da Corning), imersa no ar, mantida sob tensão longitudinal constante e a temperatura de 20 °C. Os dados empregados nessa simulação foram: $r_1 = 4,1 \mu\text{m}$; $r_2 = 62,5 \mu\text{m}$; $A = 600 \mu\text{m}$; $L = 27 \text{ mm}$ (45 pontos); e, $\Delta n_{co} = 0,0004$.

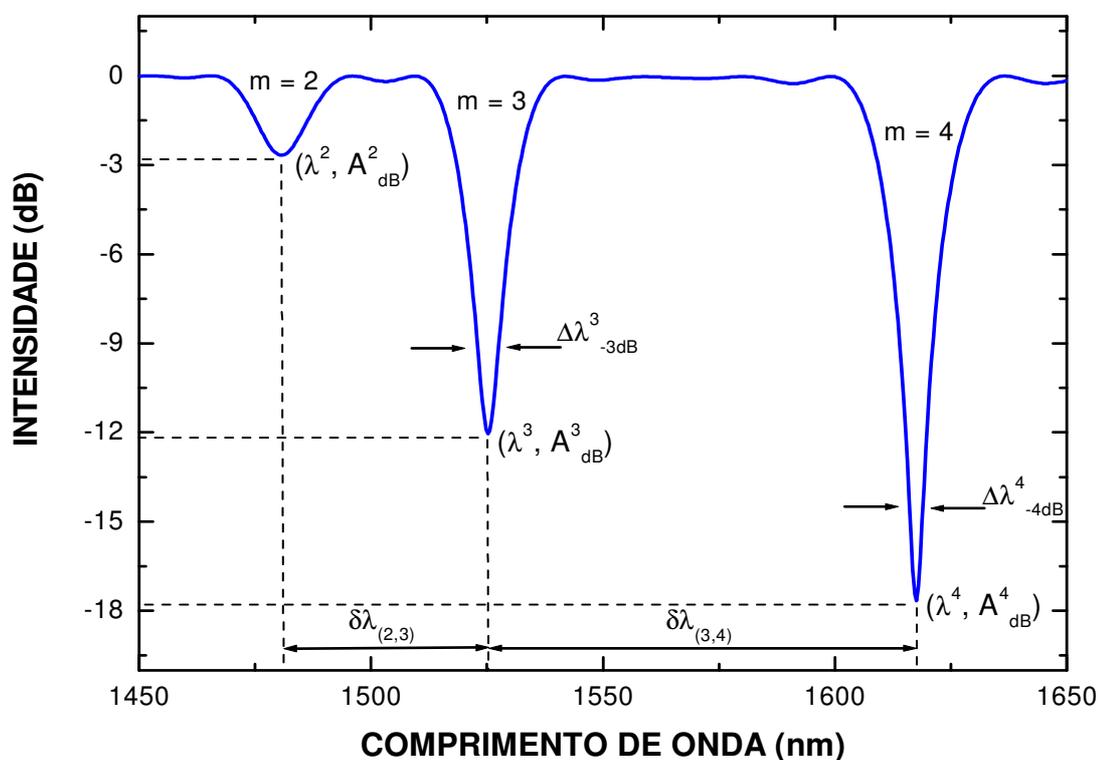


Figura 3 - Espectro de transmissão simulado de uma LPG, em escala logarítmica. Destacam-se as principais características espectrais do dispositivo, cujo monitoramento é fundamental nas aplicações de sensoriamento.

Mudanças de temperatura, deformações mecânicas e/ou variações no índice de refração do meio externo a LPG promovem alterações no período e/ou no índice de refração efetivo dos modos de casca, fazendo com que as posições dos comprimentos de onda centrais

dos vales ressonantes também sofrem modificações, assim como os afastamentos espectrais entre eles, suas amplitudes e suas larguras de banda, conforme indicado, respectivamente, nas Equações 1, 2, 3 e 4. O monitoramento das propriedades espectrais da LPG em função das características mensuráveis de um parâmetro físico-químico potencializa a utilização do elemento em fibra como seu transdutor (Bhatia e Vengsarkar, 1996; James e Tatam, 2003). Entretanto, é necessário controlar a sensibilidade da LPG a mais de um parâmetro, a fim de isolar sua individual contribuição e minimizar a introdução de erros na resposta do elemento ótico (Bhatia, 1996; Patrick et al., 1998b; Kamikawachi et al., 2007; Sun et al., 2007). Por isso, nas medições de índice de refração, é usual submeter as LPG a tensões longitudinais e temperaturas constantes.

Por não depender de flutuações de intensidade do sinal de entrada e possuir um simples algoritmo de determinação, é frequente e suficiente, para a maioria das aplicações, monitorar os deslocamentos do comprimento de onda central de uma das bandas de atenuação do espectro de transmissão da LPG. Chiang et al. (2000) apresentaram uma expressão analítica para esses deslocamentos em função do índice de refração externo quando esse é menor que aquele da casca da fibra ótica. Essa expressão pode ser escrita da seguinte forma:

$$\lambda^m = \lambda_0^m + \frac{u_\infty^2 (\lambda_0^m)^3 A}{8\pi^3 n_2 r_2^3} \left[(n_2^2 - n_{ext0}^2)^{-1/2} - (n_2^2 - n_{ext}^2)^{-1/2} \right] \quad (5)$$

em que u_∞ é a m -ésima raiz da função de Bessel de ordem zero (J_0^m), λ_0^m é a posição inicial do comprimento de onda central da m -ésima banda de atenuação correspondente ao índice de refração n_{ext0} e λ^m é a posição final para a qual λ_0^m foi deslocado após o contato com o meio cujo índice de refração é n_{ext} . É importante ressaltar que os termos de índice de refração presentes na Equação 5 são definidos para um comprimento de onda específico e para uma particular temperatura.

A sensibilidade (S^m) da m -ésima banda de atenuação da LPG ao índice de refração externo depende de seu período e da ordem m do modo de casca para o qual foi acoplada a energia oriunda do modo de fundamental de núcleo ($m = 1$). Ela pode ser obtida por meio da derivada da Equação 5 com relação a esse parâmetro, sendo representada matematicamente por (Kamikawachi, 2007):

$$S^m = \frac{d\lambda_0^m}{dn_{ext}} = -\frac{u_\infty^2 (\lambda_0^m)^3 A}{8\pi^3 n_2 r_2^3} \left[n_{ext} (n_2^2 - n_{ext}^2)^{-3/2} \right] \quad (6).$$

É essa sensibilidade ao índice de refração que permite o emprego da LPG na medição da concentração de uma determinada substância em misturas binárias e/ou na identificação de adulterações e não-conformidades de combustíveis.

Apesar da alta sensibilidade da LPG ao índice de refração, alguns estudos foram realizados no sentido de maximizá-la. O arranjo de LPG em estruturas interferométricas, por exemplo, permite esse aumento de sensibilidade. Um interferômetro de Mach-Zhender é constituído quando duas LPG são colocadas em série num mesmo segmento de fibra (Dianov et al., 1996; Liu et al., 1999; Tang e Wang, 2007; Bey et al., 2008; Possetti et al., 2008). Como resultado dessa associação evidenciam-se no espectro de transmissão do dispositivo franjas de interferência com larguras de banda mais estreitas do que aquelas inerentes ao espectro de uma LPG simples. Comportamento semelhante pode ser observado quando a extremidade da fibra ótica que contém a LPG é espelhada e o espectro de reflexão do elemento ótico é observado (Lee e Nishii, 1998; Swart, 2003; Kamikawachi et al., 2006). Nesse caso, tem-se um interferômetro de Michelson. Maiores sensibilidades ainda podem ser obtidas com LPG corroídas (Chiang et al., 2000; Cusano et al., 2005) ou mesmo com a deposição de filmes sobre a LPG (DeLisa et al., 2000; James et al., 2002; James e Tatam, 2003; Tange et al., 2006b).

2.2 REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS (RNA)

As redes neurais artificiais (RNA) são modelos matemáticos construídos com o intuito de simular o processamento de uma determinada informação no cérebro biológico, comprovadamente dotado de habilidades que o credenciam a aprender e a realizar atividades complexas (Haykin, 1999). Nesse sentido, as RNA integram um campo da ciência ligado à inteligência artificial.

O cérebro biológico é composto por bilhões de unidades celulares denominadas de neurônios biológicos. Compõem cada uma dessas células três partes distintas, porém com funções complementares: os dendritos, o corpo celular e o axônio. Os dendritos são estreitas

ramificações capazes de conduzir estímulos, a eles apresentados, até o corpo celular. Os sinais que atingem o corpo celular são nele processados, gerando uma informação. Essa informação é transmitida a extremidade da célula pelo axônio, uma ramificação, geralmente, longa e única que se conecta aos dendritos de uma outra célula por meio de sinapses. As sinapses, portanto, são unidades estruturais e funcionais elementares que medeiam as interações entre os neurônios biológicos. O modelo matemático que simula esse importante componente do cérebro biológico é denominado neurônio artificial. As Figuras 4 (a) e (b) ilustram os diagramas esquemáticos dos neurônios biológico e artificial, respectivamente (Haykin, 1999; Barreto, 2002).

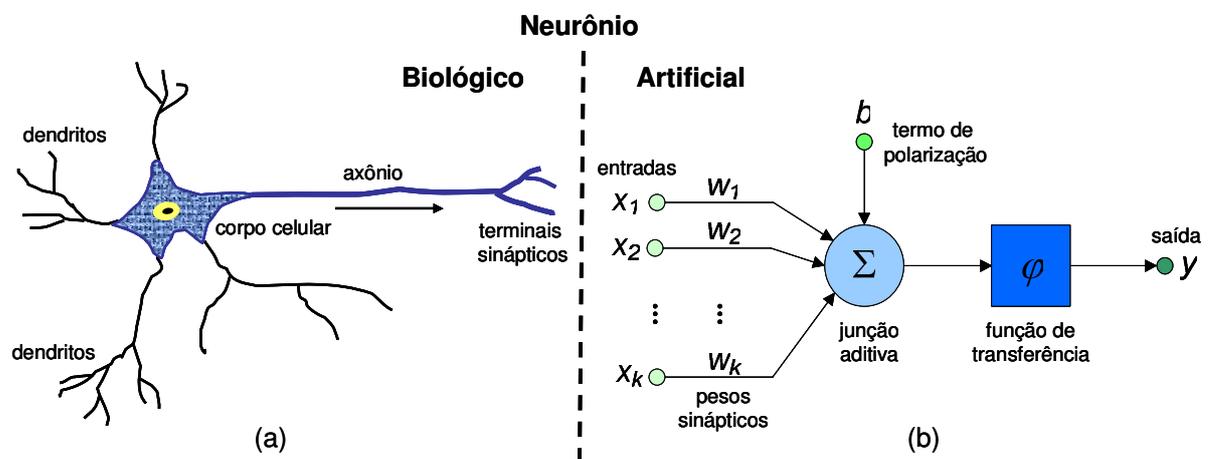


Figura 4 - Diagrama esquemático de um neurônio biológico simplificado (a) e de seu modelo matemático (b), denominado neurônio artificial.

O neurônio artificial é constituído por um conjunto de elos de conexão, chamados de sinapses, assim como no neurônio biológico. Entretanto, cada um desses elos é caracterizado por um peso ou força própria (w_1, w_2, \dots, w_k), que podem assumir valores positivos ou negativos, diferentemente da sinapse biológica. O modelo neuronal ainda conta com uma junção aditiva (Σ), cuja função é somar todos os valores referentes aos k -ésimos sinais de entrada (x_1, x_2, \dots, x_k) multiplicados pelos seus respectivos pesos sinápticos. O sinal acumulado é apresentado a uma função de ativação (ϕ) apta a restringir sua amplitude e a fornecê-lo como sinal de saída (y). A fim de aumentar ou diminuir a entrada líquida da função de ativação, um sinal auxiliar (b), aplicado externamente, pode ser introduzido para representar uma polarização (Haykin, 1999; Barreto, 2002).

Combinando diversos neurônios artificiais, constrói-se uma RNA. Dessa forma, é possível afirmar que as RNA são constituídas fundamentalmente por camadas de neurônios artificiais, unidades de armazenamento e de transformação da informação, que se unem por meio de conexões sinápticas. Essas redes neuronais podem ser tratadas, como grafos cujos nós são os neurônios artificiais e os arcos as sinapses, conforme exemplifica a Figura 5. Tais estruturas matemáticas são capazes de implementar padrões de associação, desenvolvendo automaticamente, para tanto, modelos implícitos (Côcco et al., 2005; Castro, 2001). Suas funções relacionam as variáveis de entrada (X) e de saída (Y) de um sistema, independente da linearidade envolvida nas associações, podendo ser úteis, particularmente, em procedimentos de classificação e/ou de agrupamentos (Haykin, 1999). Por isso, nos últimos anos, inúmeros estudos, nas mais diversas áreas do conhecimento, têm empregado essa ferramenta com sucesso e mostrado sua eficácia no auxílio à tomada de decisão (Chen et al., 1991; Haykin, 1999; Silva Filho, 1999; Segal e Kothari, 2000; Carvalho, 2004; Ferneda, 2006; Najafi et al., 2009).

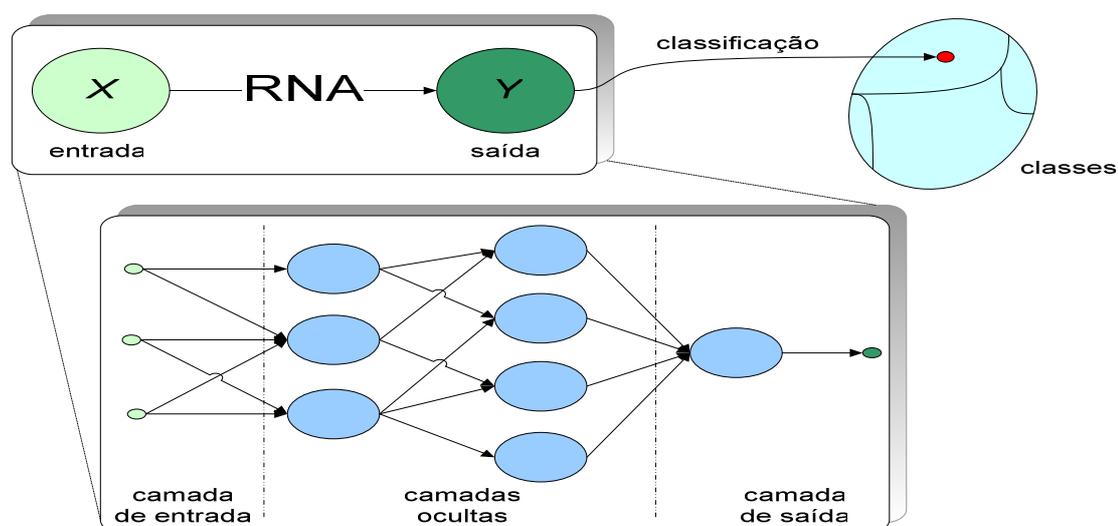


Figura 5 - Representação simplificada, em forma de grafo, de uma RNA qualquer. Os nós e os arcos atuam, respectivamente, como neurônios artificiais e sinapses. As RNA correlacionam a entrada e a saída de um dado sistema, podendo atuar como um classificador.

Uma das propriedades mais importantes das RNA é a capacidade de aprender por intermédio de exemplos e fazer inferências sobre o que aprendeu, melhorando gradativamente o seu desempenho. Para tanto, as RNA utilizam um algoritmo de aprendizagem cuja tarefa é ajustar, da melhor maneira possível, os valores dos pesos sinápticos e dos termos de

polarização dos neurônios artificiais que as compõem. O aprendizado das RNA pode ser supervisionado ou não-supervisionado. Particularmente, no aprendizado supervisionado, um agente externo, também chamado de professor, apresenta à RNA alguns conjuntos de padrões de entrada e seus correspondentes padrões de saída. Portanto, é necessário ter um conhecimento prévio do comportamento que se deseja ou se espera da RNA. Para cada entrada, o professor indica explicitamente se a resposta calculada é satisfatória, comparando a resposta fornecida pela RNA com a resposta almejada, denominada alvo. O erro verificado é, então, informado aos neurônios artificiais para que sejam feitos os devidos ajustes em seus parâmetros constitutivos, a fim de melhorar as futuras respostas fornecidas pelo conjunto.

Há diferentes tipos de RNA as quais se diferenciam por suas arquiteturas e pela forma como seus pesos sinápticos são atribuídos. A arquitetura de uma RNA restringe o tipo de problema no qual ela poderá ser utilizada, e é definida pelo número de camadas, pelo número de neurônios artificiais em cada camada, pelo tipo de conexão entre os neurônios artificiais e por sua topologia. Uma RNA com boa aplicabilidade em problemas não-lineares são aquelas com função de base radial (RBF) (Haykin, 1999). Essas RNA podem efetuar o mapeamento entre a entrada e a saída de um sistema com uma acurácia superior àquela inerente aos métodos convencionais de interpolação linear, tais como os métodos matriciais (Powell, 1988; Haykin, 1999). Seu princípio de operação prevê a partição de um determinado espaço em hiperesferas, fazendo com que essas RNA possuam excelentes desempenhos em problemas de classificação, em especial, naqueles caracterizados por uma dicotomia não-linear separável (Powell, 1988; Haykin, 1999).

Em sua forma mais básica, uma RBF envolve três camadas com papéis totalmente diferentes, conforme representação esquemática da Figura 6. A camada de entrada é constituída por nós de fonte que conectam a topologia ao seu ambiente externo. A segunda camada, a única camada oculta da RNA, aplica uma transformação não-linear do espaço de entrada para o espaço oculto de alta dimensionalidade. A camada de saída é linear, fornecendo a resposta da RNA ao sinal de ativação aplicado à camada de entrada. Segundo Haykin (1999), a estratégia de uma transformação não-linear seguida de uma transformação linear é justificada por meio do teorema de Cover sobre a separabilidade de padrões. Esse teorema indica que um problema de classificação de padrões disposto em um espaço de alta dimensionalidade tem maior probabilidade de ser linearmente separável do que em um espaço de baixa dimensionalidade. Por esse motivo, frequentemente, se faz com que a dimensão do

espaço oculto de uma RBF seja alta ou pelo menos algumas vezes maior do que aquela do espaço de entrada.

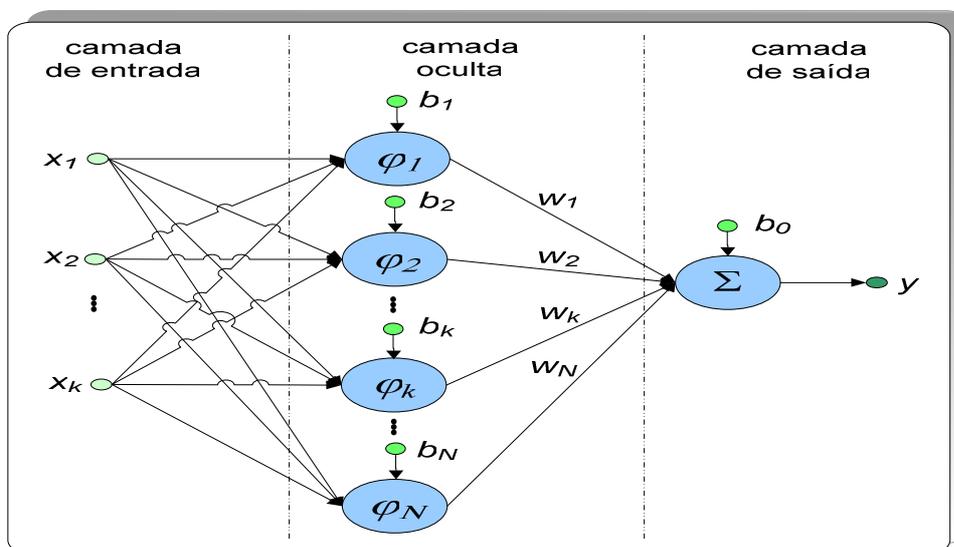


Figura 6 - Diagrama esquemático de uma RNA com função de base radial.

Em termos algébricos, as unidades da camada escondida de uma RBF recebem a soma, $x_{acumulado}$, dos sinais de entrada x_i , com $i = 1, 2, \dots, k$, cujos valores pertencem ao domínio dos reais, processando-a segundo funções escalares φ_j , com $j = 1, 2, \dots, N$, estritamente positivas e radialmente simétricas, como a função Gaussiana, apresentada na Equação 7. O argumento dessa função contempla a norma euclidiana da diferença entre $x_{acumulado}$ e os j -ésimos centros (c_j) de cada função de base radial. Esse argumento ainda é ponderado pela constante de espalhamento β , que controla o raio de influência das funções de transferência.

$$\varphi_j = \varphi_j(x_i) = \varphi_j(x_{acumulado}) = \varphi_j(\|x_{acumulado} - c_j\|) = \exp\left(-\log 2 \left[\frac{\|x_{acumulado} - c_j\|^2}{\beta^2} \right]\right) \quad (7)$$

A última camada da topologia combina linearmente todas as saídas das funções de base radial, fazendo com que o sinal y de resposta da RNA seja representado pela soma das saídas das N Gaussianas, ponderadas por seus individuais pesos sinápticos (w_j) e eventuais

termos de polarização (b_0 e b_j). Portanto, a saída y é uma função dos dados de entrada x_i , ou seja,

$$y = y(x_i) = b_0 + \sum_{j=1}^N (w_j \varphi_j(x_{acumulado}) + b_j) \quad (8)$$

A boa eficiência de uma RBF depende da escolha adequada do número de neurônios artificiais na camada oculta, do raio de abrangência das funções radiais de base, além dos pesos sinápticos e dos termos de polarização. Esses parâmetros devem ser obtidos mediante processo iterativo para cada problema específico, visto que não há regras capazes de indicá-los idealmente. Para tanto, a RNA deve ser treinada por meio de uma técnica específica até que um critério de desempenho, por exemplo, o erro médio quadrático almejado seja atingido. Essa etapa, normalmente, é acompanhada por meio de uma curva de aprendizagem (Haykin, 1999). Em seguida, a arquitetura deve ser testada, sendo avaliada sua capacidade de generalização.

Apesar das RNA demandarem esforço computacional e tempo para a escolha adequada dos parâmetros de uma determinada topologia, seu processamento após a construção é muito rápido e sua implementação é simples. Essas características as habilitam a serem utilizadas para supervisionar sistemas de medição compostos por transdutores com reduzido tempo de resposta, como as LPG.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DA LPG

Uma LPG ($A = 540 \mu\text{m}$ e $L = 21,6 \text{ mm}$), gravada numa fibra ótica monomodo padrão (SMF-28[®], da Corning) por meio da técnica de exposição ponto-a-ponto ao arco elétrico de uma máquina de emendas, com intensidade de 9 mA e tempo de exposição de 1,0 s, conforme descrito por Falate (2006), foi inserida num recipiente de vidro com capacidade para confinar e manter em contato com o transdutor ótico, aproximadamente, 15 cm^3 de amostras líquidas e homogêneas. Esse sistema de caracterizações está representado na Figura 7. Para minimizar os efeitos de sensibilidade cruzada na resposta da LPG (Bhatia, 1996; Kamikawachi et al., 2007), as duas extremidades da fibra ótica que a contém foram fixadas sobre suportes, mantendo-a sob tensão longitudinal constante. Além disso, a temperatura das amostras, monitorada ao longo de todos os experimentos, foi mantida em $(20,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ e em equilíbrio térmico com o sistema de medição. Maiores amplitudes térmicas foram utilizadas apenas nos ensaios em que se almejou monitorar a influência desse parâmetro na resposta da LPG. Um LED superluminescente (MRV Communications, centrado em 1547,1 nm e com 54,8 nm de largura de banda a meia altura), e um analisador de espectros óticos (Anritsu-MS9710B, com resolução de 0,1 nm e estabilidade mínima em comprimento de onda de $\pm 5 \text{ pm}$), foram utilizados para leitura do espectro de transmissão do dispositivo ótico, o qual foi registrado num computador. Esse sistema de interrogação também permitiu a aquisição do espectro do LED, adotado como sinal de referência.

Apesar da manutenção da temperatura ao longo dos experimentos, um aperfeiçoamento do sistema de caracterizações foi introduzido, conforme foto apresentada na Figura 8. Uma das extremidades da fibra ótica que contém a LPG foi colada com ester cianoacrilato sobre um suporte, ao passo que a outra extremidade contornou uma roldana e serviu de apoio para uma massa de 10 g, que manteve todo o segmento de fibra sob tensão longitudinal constante. Essa configuração faz com que quaisquer deformações mecânicas

induzidas na fibra ótica por variações de temperatura sejam compensadas. Para facilitar a drenagem de amostras colocadas em contato com a LPG, foi adequada uma torneira na parte inferior do recipiente de vidro.

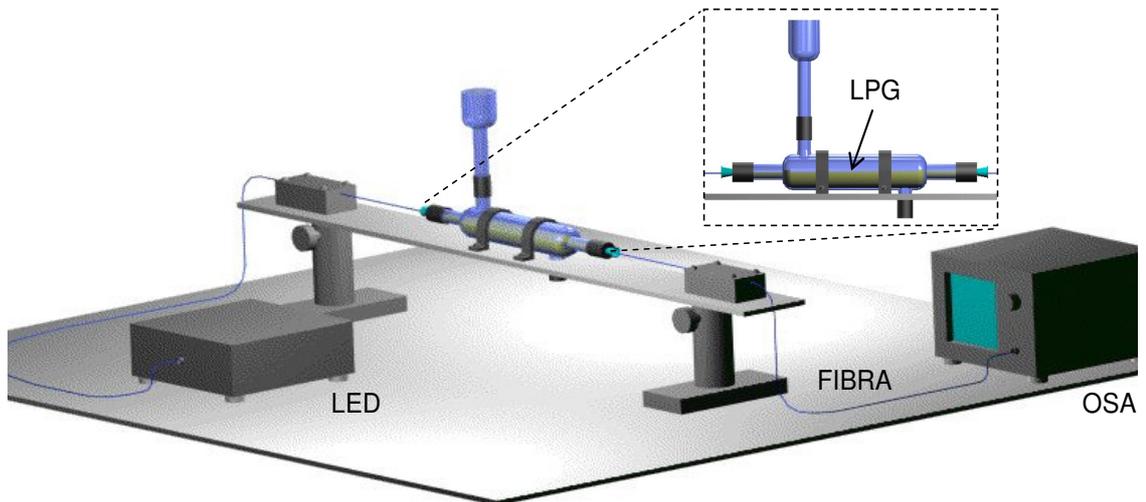


Figura 7 - Diagrama esquemático do sistema de caracterizações que contém a LPG.

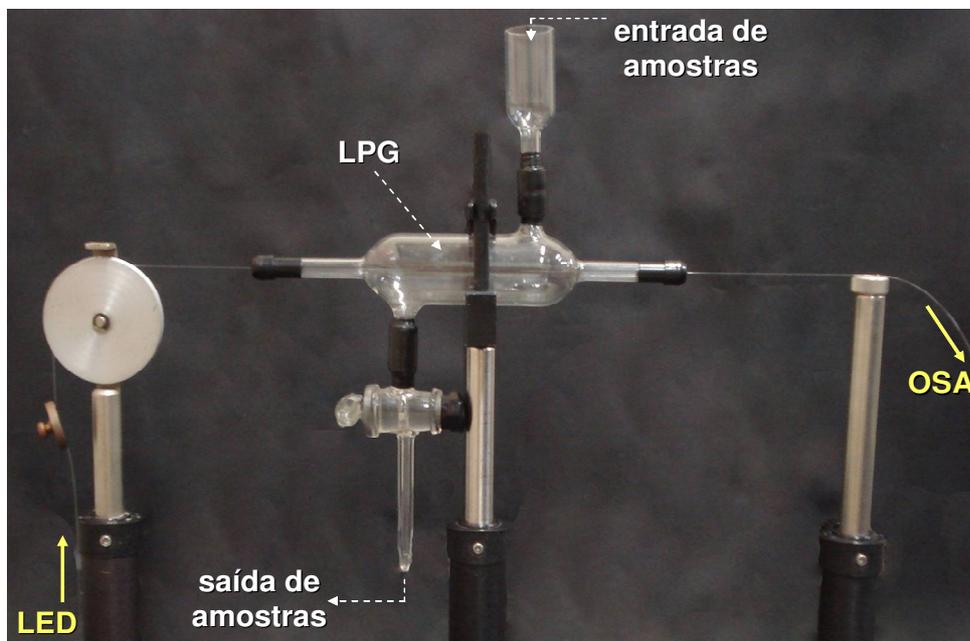


Figura 8 - Foto da adaptação feita ao sistema de caracterizações para compensar eventuais efeitos na resposta da LPG causadas por deformações mecânicas induzidas por mudanças de temperatura e para facilitar a drenagem de amostras.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ADOTADOS

Uma vez concebido o sistema de caracterizações que contém a LPG e certificada sua estabilidade, mediante inspeção visual das partes físicas que o compõem e averiguação da constância do sinal ótico proporcionado pelo dispositivo imerso no ar, possibilitou-se a execução dos procedimentos experimentais para investigação das propriedades inerentes à transdução do índice de refração efetuada pela LPG.

Em princípio, foi verificado o comportamento do espectro de transmissão da LPG quando em contato com diferentes fluidos, incluindo ar, AEAC, gasolinas e solventes. As amostras desses materiais foram inseridas no sistema de caracterizações, preferencialmente, em ordem crescente de índice de refração. Após a retirada de uma determinada amostra, o recipiente que confina a LPG foi preenchido com AEAC, com o intuito preliminar de efetuar sua limpeza. Posteriormente, será discutida a adoção desse álcool também como substância de referência. O índice de refração de cada amostra foi mensurado com um refratômetro de Abbe convencional (Bausch & Lomb, operando em 589,3 nm e com resolução de $\pm 0,0001$), logo depois de sua remoção do sistema de caracterizações.

A influência de pequenas flutuações de temperatura na resposta da LPG, quando imersa em substâncias com distintos índices de refração, foi verificada, conforme citado na seção anterior. Uma variação de ± 2 °C foi proporcionada pela ação de um condicionador de ar e medida com um sistema eletrônico digital, com resolução de $\pm 0,05$ °C e acurácia de $\pm 0,04$ °C, o qual foi construído segundo a descrição proposta por Falate et al. (2007b). Nesse sistema a temperatura foi transduzida por um termistor com baixo tempo de resposta, o qual foi cuidadosamente inserido no mesmo recipiente de vidro que armazena a LPG. As aquisições da temperatura e do espectro de transmissão da LPG foram, então, sincronizadas a fim de permitir o acompanhamento de ambas as medições num mesmo intervalo de tempo.

Conhecida as características preliminares da resposta da LPG na medição do índice de refração de substâncias a ela submetidas, bem como a influência de pequenas flutuações de temperatura em tais medições, iniciaram-se os ensaios para constatação da empregabilidade desse transdutor na verificação da qualidade de gasolinas. Inicialmente, levantou-se a curva de resposta da LPG à presença de amostras de gasolina do tipo A com proporções de AEAC variando entre 0 % e 100 %. Algumas características desse sistema de medição foram

expressas em unidades de concentração e comparadas às aquelas do refratômetro convencional. Para tanto, foram calculadas as sensibilidades, as resoluções, as conformidades sistemáticas, as repetitividades e as incertezas combinadas para cada sistema de medição refratométrico. Conhecidas suas características, verificou-se, adicionalmente, o desempenho da LPG e do refratômetro de Abbe quando empregados para determinar o teor de álcool presente em 88 amostras de gasolina do tipo C conformes, com diferentes origens e com concentrações de AEAC conhecidas, as quais foram obtidas mediante aplicação do ensaio convencional da proveta (Brasil, 1997; Zucchini et al., 2008; Brasil, 2008).

Na sequência, algumas amostras de gasolina do tipo C conformes, com teores de $(25 \pm 1) \%$ de AEAC, foram propositalmente adulteradas com a inserção de AEAC, tiner, aguarrás e querosene, em diferentes concentrações. Avaliou-se, então, a resposta do transdutor à fibra quando em contato com cada uma dessas amostras adulteradas, medindo-se, também, seus respectivos índices de refração.

Finalmente, foram mensurados a resposta da LPG e o índice de refração de 165 amostras de gasolina do tipo C (88 conformes e 77 não-conformes), oriundas de diversos postos de revenda e demais agentes econômicos, predominantemente localizados no estado do Paraná, as quais foram previamente avaliadas pela equipe técnica do Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos da Universidade Federal do Paraná, o qual é credenciado junto a ANP. Tais amostras foram fornecidas para fins de estudo, sem que a origem das mesmas fosse revelada. Os parâmetros óticos medidos foram individualmente correlacionados com a massa específica de cada amostra, a qual foi determinada a 20°C com o auxílio de um densímetro digital (Antoon Paar, DMA 4500). Os pontos experimentais correlacionados compuseram os sinais de entrada x_i para construção e teste de diversas arquiteturas de RBF. Essas RNA foram implementadas no programa Matlab[®] versão 6.5. Os detalhes dessa implementação serão apresentados na próxima seção. Os valores de saída y para as RBF foram atribuídos segundo a conformidade de cada amostra, sendo que $y = 1$ e $y = 0$ equivalem aos estados conforme e não-conforme, respectivamente. A Figura 9 sintetiza o princípio de operação dessas RBF, que atuam como identificadores da conformidade das gasolinas. Um subconjunto de 132 amostras (70 conformes e 62 não-conformes), aleatoriamente escolhidas do conjunto inicial de dados, foi utilizado para treinar as RBF. O número de neurônios artificiais da camada oculta N e a constante de espalhamento β das funções de base radial das RNA foram variados de forma a se obter o menor erro médio quadrático e uma capacidade

preditiva ótima. Para tanto, foram testados os seguintes intervalos: $2 \leq N \leq 200$ e $0,001 \leq \beta \leq 1000$. Um subconjunto com 33 amostras (18 conformes e 15 não-conformes) foi utilizado para testar as estruturas construídas. A eficiência de cada topologia foi quantificada mediante cálculo da taxa de acerto, do erro médio entre o valor calculado pela RBF e o valor alvo, além do desvio padrão desse erro. O desempenho qualitativo das RNA também foi obtido. Para tanto, uma grade contendo 40000 pontos pertencentes aos planos de observação foi apresentada as RBF treinadas, sendo que as saídas por elas fornecidas foram utilizadas na confecção de mapas de conformidade.

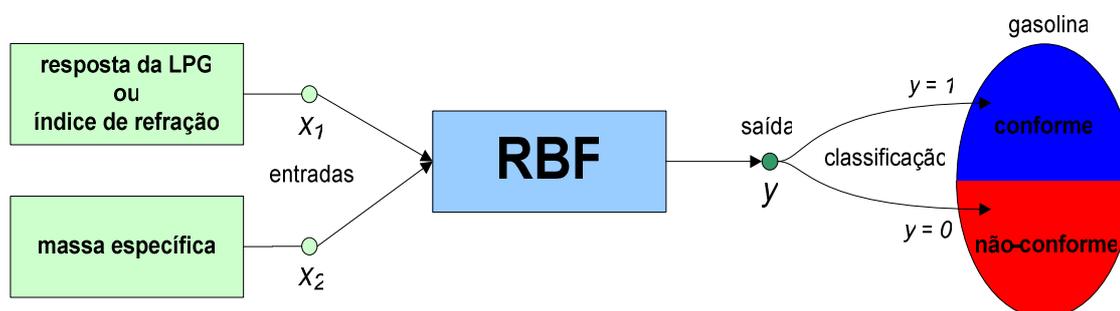


Figura 9 - Diagrama esquemático do princípio de operação das RBF implementadas para identificar a conformidade das gasolinas.

3.3 IMPLEMENTAÇÃO DAS RNA

A Figura 10 ilustra o fluxograma com as principais rotinas executadas pelo código-fonte desenvolvido, o qual pode ser evidenciado no Anexo A deste documento. O processo de construção das RBF consiste, basicamente, na leitura dos dados de entrada (x) e de saída desejada (y). Na sequência, há a divisão desses dados em 2 subconjuntos, os quais são utilizados para o treinamento e para o teste das RBF. A estimativa dos desempenhos quantitativos e qualitativos e a gravação das topologias construídas, bem como dos resultados originados de suas simulações, constituem os últimos procedimentos cumpridos pelo programa. Caso os desempenhos obtidos não sejam satisfatórios o programa deve ser reiniciado, com parâmetros iguais ou diferentes daqueles anteriormente empregados, pois cada execução do código-fonte tem seus particulares dados de inicialização para construção das RNA.

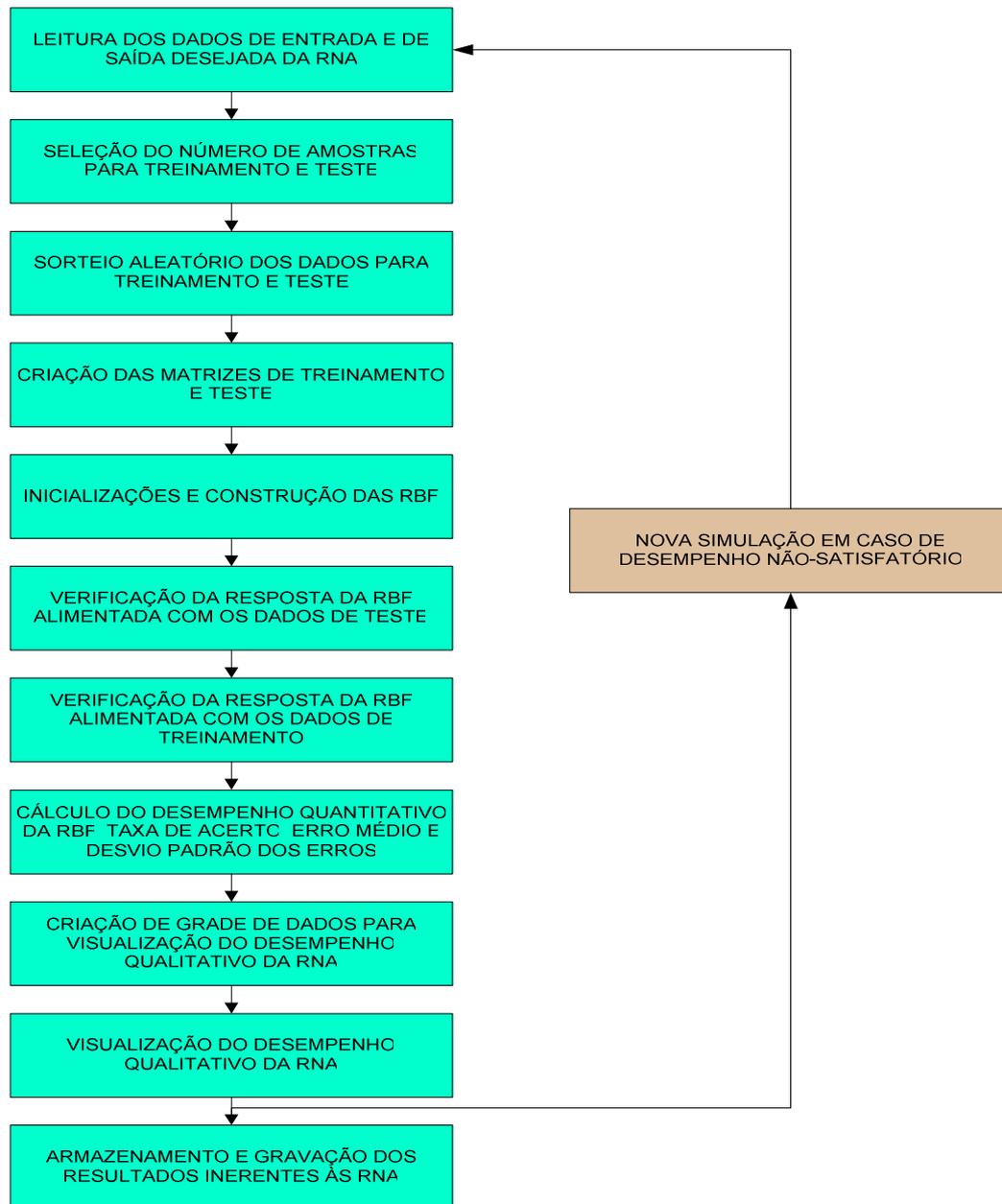


Figura 10 - Fluxograma das principais rotinas executadas pelo código-fonte implementado para o treinamento e para o teste das RNA (quadro verde). O quadro marrom, posicionado à direita, indica a reinicialização do programa.

O código-fonte, elaborado segundo a linguagem de programação específica do Matlab[®], contempla algumas funções e utilitários disponíveis no compilador (Matsumoto, 2004). A função *newrb* possibilita, por exemplo, a construção de uma RBF. Seus argumentos são: a matriz com os dados de entrada; o vetor com os dados de saída, também chamados de alvos; o erro médio quadrático desejado; a constante de espalhamento; o máximo número de neurônios artificiais, equivalente ao número de neurônios artificiais na camada oculta; e, o

número de épocas em que se almeja visualizar a curva de aprendizagem. Essa função cria uma topologia com duas camadas, além da camada de entrada. A primeira camada possui neurônios artificiais com função de transferência *radbas*, ou seja, funções de base radial. A distância euclidiana entre os pesos iniciais e cada valor apresentado na entrada da RBF é calculada por meio do comando *dist*, sendo que o resultado dos pesos são, posteriormente, agrupados aos valores de polarização por meio da função *netprod*, para, então, ser encaminhado para a função de transferência. Por outro lado, a segunda camada é formada por um neurônio artificial cuja função de transferência é *purelin*, isto é, linear. Nela, a função *dotprod* faz uma multiplicação entre os valores de entrada e os pesos dessa camada, sendo o resultado agrupado às respectivas polarizações por intermédio da função *netsum*, antes da transformação linear.

O algoritmo de construção da RBF parte da condição de que a camada *radbas*, inicialmente, não contém nenhum neurônio artificial. Os seguintes passos são repetidos até que o erro médio quadrático desejado para a RNA seja atingido ou o número máximo de neurônios artificiais seja alcançado: a RBF é simulada e a coluna da matriz com os dados de entrada que apresenta o maior erro, ou seja, aquela cuja diferença entre a saída prevista e calculada é maior, é encontrada. Em seguida, um neurônio artificial *radbas* é adicionado com pesos iguais aos dessa coluna. Finalmente, os pesos da camada *purelin* são recalculados para minimizar o erro.

A operação efetuada pelas funções de transferência *radbas* e *purelin* sobre um genérico argumento ρ podem ser definidas, respectivamente, por:

$$radbas(\rho) = e^{-\rho^2} \quad (9)$$

$$purelin(\rho) = \rho \quad (10)$$

Com o auxílio da função *gensim*, as RNA criadas são compartilhadas como um projeto Simulink® (Matsumoto, 2003), permitindo sua visualização esquemática e sua fácil manipulação.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÕES PRELIMINARES DA LPG

Os espectros de transmissão da LPG quando imersa em diferentes meios, para o intervalo entre 1500 nm e 1600 nm, são apresentados na Figura 11, em escala linear absoluta, e na Figura 12, em escala logarítmica relativa ao sinal de entrada. As substâncias avaliadas foram: ar, AEAC, gasolina do tipo C, tiner, aguarrás e querosene. Nota-se que, ao atravessar o dispositivo, o sinal ótico de entrada sofre uma redução em amplitude de aproximadamente 5 dB, em todos os comprimentos de onda. Contribuem para essa redução as perdas em emendas e em conexões executadas para inserção do segmento de fibra que contém a LPG no enlace ótico de interrogação, bem como os defeitos produzidos ao longo do comprimento da LPG por intermédio dos arcos elétricos empregados em seu processo de gravação, os quais modificam os índices de refração do núcleo e da casca da fibra ótica. Tais defeitos fazem com que parte da energia presente no modo fundamental de núcleo seja espalhada para a casca e para modos de radiação. A eficiência desse espalhamento para o meio externo é bastante elevada e independente do comprimento de onda.

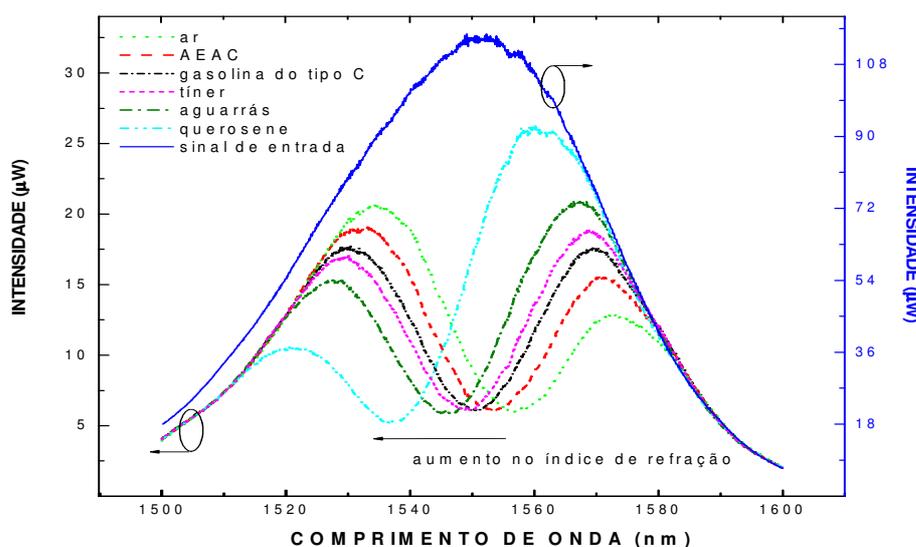


Figura 11 - Espectros de transmissão da LPG, em escala linear, quando imersa em diferentes substâncias.

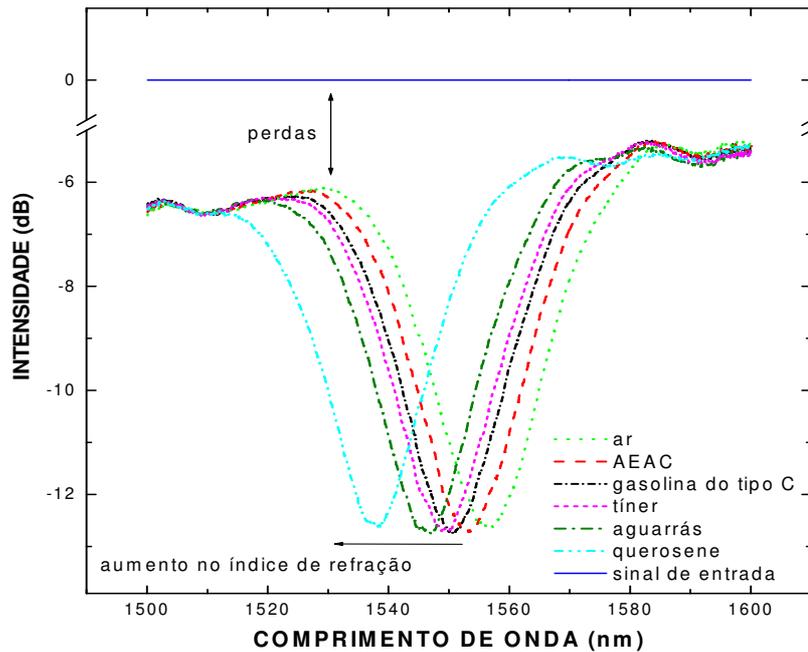


Figura 12 - Espectros de transmissão da LPG, normalizados em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.

Além disso, há o surgimento de uma banda de atenuação principal e de dois lóbulos laterais, cuja origem é atribuída ao acoplamento de parte da energia presente no modo fundamental de núcleo para modos de casca, os quais também irradiam essa energia para o meio externo. Esse acoplamento, no entanto, ocorre apenas para alguns comprimentos de onda. A posição do comprimento de onda central (λ_c), a largura de banda a meia altura ($\Delta\lambda_{-3dB}$) e a amplitude (A_{dB}) da banda de atenuação principal dependem fundamentalmente, neste caso, do índice de refração da substância em contato com a LPG, conforme sintetizado na Tabela 1. Os valores e os erros de cada uma das grandezas nela presentes foram calculados por meio da média e do desvio padrão das médias de 4 medições. Deslocamentos da referida banda de atenuação no sentido de menores comprimentos de onda ocorrem à medida que o índice de refração do meio externo à fibra ótica aumenta. Isso acontece porque o acréscimo do índice de refração circunvizinho à LPG induz a elevação do índice de refração efetivo dos modos de casca, fazendo com que a diferença entre os índices de refração efetivos dos modos de núcleo e de casca seja minimizada. De fato, o espectro referente ao contato com o querosene, substâncias com maior índice de refração, é o mais deslocado para a esquerda, ao passo que o contato com o ar, substância com menor índice de refração, posiciona o espectro mais a direita.

Tabela 1 - Parâmetros do espectro de transmissão da LPG, quando imersa em diferentes meios.

Substância	Índice de refração	λ_c (nm)	$\Delta\lambda_{3dB}$ (nm)	A_{dB} (dB)
ar	1,0000	1556,24 \pm 0,07	10,45 \pm 0,15	-12,66 \pm 0,04
AEAC	1,3622 \pm 0,0004	1553,04 \pm 0,07	10,56 \pm 0,15	-12,73 \pm 0,04
gasolina do tipo C	1,4042 \pm 0,0002	1550,47 \pm 0,07	10,91 \pm 0,15	-12,74 \pm 0,04
tíner	1,4274 \pm 0,0003	1549,17 \pm 0,07	10,93 \pm 0,15	-12,71 \pm 0,04
aguarrás	1,4362 \pm 0,0001	1546,09 \pm 0,06	11,18 \pm 0,14	-12,77 \pm 0,04
querosene	1,4499 \pm 0,0009	1537,75 \pm 0,07	12,92 \pm 0,12	-12,64 \pm 0,04

A evolução do comprimento de onda central da banda de atenuação principal em função do índice de refração do meio externo, na ausência de variações de temperatura, pode ser vista na Figura 13. O aumento do índice de refração provoca deslocamentos do comprimento de onda central da banda de atenuação principal da LPG no sentido de menores comprimentos de onda. Para a faixa de índices de refração entre 1,0000 e 1,4499 essa correlação é unívoca e não-linear. À medida que o índice de refração do meio externo gradativamente aumenta e se aproxima do índice de refração da casca da fibra ótica, maiores deslocamentos do vale ressonante são registrados. Substâncias ou misturas com índices de refração iguais e/ou superiores àquele da casca podem criar uma condição de guiamento de luz diferenciada, a qual deve proporcionar modificações na resposta da LPG (Bhatia, 1996; Duhem et al., 2000). Contudo, todas as substâncias aqui estudadas, as quais estão intimamente relacionadas com o setor de combustíveis, possuem índices de refração menores que o da casca e, portanto, não atendem a essa peculiar condição.

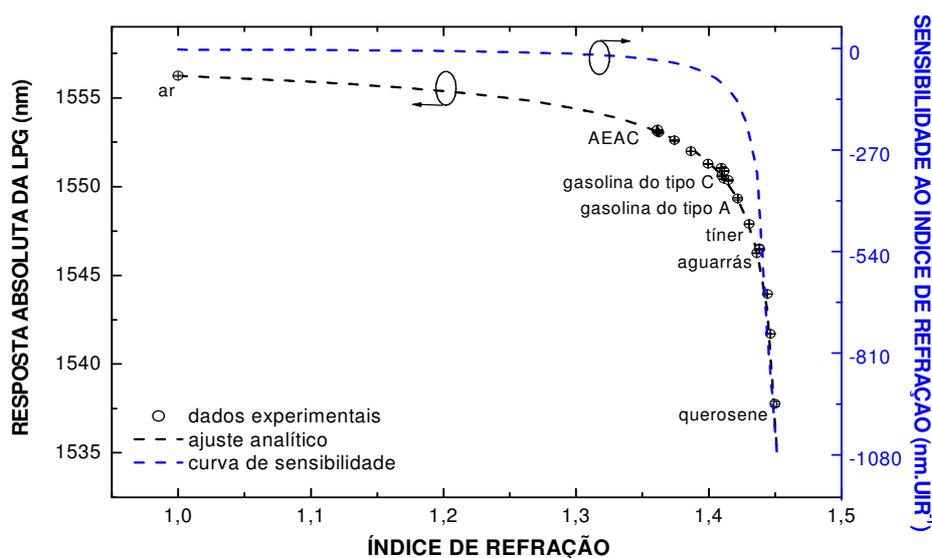


Figura 13 - Curva da resposta absoluta da LPG e de sensibilidade ao índice de refração externo. O ajuste aos pontos experimentais foi realizado por meio da aplicação da Equação 5. A sensibilidade foi obtida mediante cálculo da derivada dessa equação, sendo sua expressão matemática apresentada na Equação 6.

O ajuste da expressão analítica, dada pela Equação 5, aos pontos experimentais é indicado pela curva pontilhada preta. Os parâmetros desse ajuste são $A = 540 \mu\text{m}$, $r_2 = 62,5 \mu\text{m}$ e $n_{\text{ext}0} = 1,0000$ (índice de refração do ar), os quais foram mantidos constantes; e, $u_\infty = 11,79 \pm 0,13$, $\lambda_0^m = (1556,2 \pm 0,1) \text{ nm}$, e $n_2 = 1,4575 \pm 0,0004$, que foram variados iterativamente até a obtenção de um coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,999. Esse resultado indica a alta correlação existente entre o modelo matemático e os pontos experimentais, validando as conclusões que dele advém, como a obtenção do índice de refração da casca da fibra ótica, cujo valor, normalmente, não é disponibilizado pelo fabricante. O valor de u_∞ encontrado é equivalente àquele da quarta raiz da função de Bessel de ordem zero, ou seja, $J_0^m = J_0^4$. Dessa forma, pode-se afirmar que a banda de atenuação principal do espectro da LPG posicionada na faixa espectral em estudo é originada, preferencialmente, pelo acoplamento do modo fundamental de núcleo ($m = 1$) para o quarto modo de casca ($m = 4$).

A Figura 13 ainda apresenta a curva de sensibilidade da LPG, a qual foi obtida por meio da derivada do ajuste analítico com relação ao índice de refração, conforme indicado na Equação 6. A sensibilidade do dispositivo, isto é, a magnitude do deslocamento do comprimento de onda central da banda de atenuação principal de seu espectro de transmissão, com respeito à unidade de índice de refração (UIR) não é constante e depende do meio no qual ele está imerso. Substâncias com maiores índices de refração, porém inferiores àquele da casca, tornam a LPG mais sensível a variações do parâmetro em discussão, aumentando sua resolução, conforme apresentado na Tabela 2. É importante ressaltar que o aumento da resolução significa que o transdutor está apto a detectar menores unidades de uma determinada grandeza. Assim, a sensibilidade e a resolução da LPG imersa no querosene são muito maiores que aquelas referentes ao contato com o ar. Para efetuar o cálculo da resolução, multiplicou-se o inverso da sensibilidade pelo menor unidade, em comprimento de onda, detectável pelo OSA ($\pm 5 \text{ pm} = 10 \text{ pm}$).

Tabela 2 - Parâmetros característicos da resposta LPG, quando em contato com diferentes substâncias.

Substância	Índice de refração	Sensibilidade (nm.UIR ⁻¹)	Resolução
Ar	1,0000	-2,73	0,00366
AEAC	1,3622 ± 0,0004	-30,29	0,00033
Gasolina do tipo C	1,4042 ± 0,0002	-42,04	0,00024
Gasolina do tipo A	1,4218 ± 0,0011	-137,83	0,00007
tíner	1,4274 ± 0,0003	-191,20	0,00005
aguarrás	1,4362 ± 0,0001	-352,78	0,00003
querosene	1,4499 ± 0,0009	-945,70	0,00001

4.2 INFLUÊNCIA DE PEQUENAS FLUTUAÇÕES DE TEMPERATURA NA RESPOSTA DA LPG

Na Figura 14 são apresentadas as evoluções temporais das respostas absolutas da LPG imersa no ar (a) e no querosene (b), quando sujeitas a alterações da temperatura ambiente. As variações de temperatura são indicadas nessa ilustração pelas curvas em azul, ao passo que as respostas absolutas da LPG são descritas pelas curvas em preto. Ao longo de 30 minutos, uma variação de temperatura de aproximadamente 4 °C foi registrada, a qual proporcionou modificações com distintas magnitudes nas respostas da LPG. Quando o meio externo ao dispositivo é o ar, pequenos deslocamentos em comprimento de onda são constatados. Entretanto, esses deslocamentos tornam-se significativos quando o dispositivo está imerso no querosene, substância com índice de refração superior ao do ar.

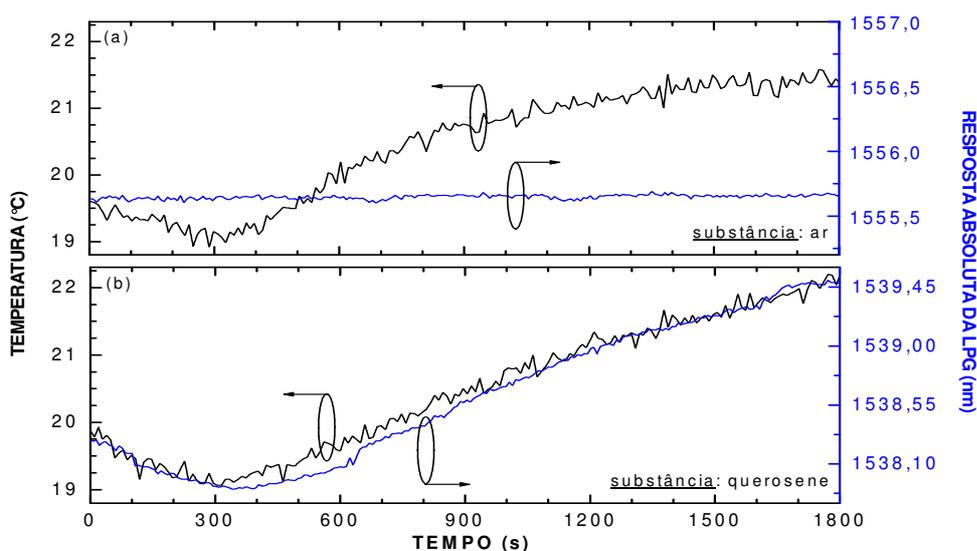


Figura 14 - Variações de temperatura registradas ao longo do tempo e evolução temporal da resposta absoluta da LPG em função das flutuações de temperatura, quando imersa (a) no ar e (b) no querosene.

Logo, verifica-se que a influência da temperatura na resposta da LPG depende, fundamentalmente, do índice de refração da substância que a envolve. Esse comportamento pode ser mais bem observado na Figura 15, que apresenta os deslocamentos da resposta absoluta da LPG com respeito àquela tomada a 20 °C, quando o transdutor está em contato com diferentes substâncias com temperaturas compreendidas entre 19 °C e 22 °C. Nota-se que o aumento da temperatura provoca deslocamentos na resposta da LPG no sentido de maiores comprimentos de onda, sendo que esses deslocamentos tornam-se gradativamente maiores à medida que o índice de refração do meio externo a LPG aumenta. Cooperam para esse fenômeno, principalmente, os efeitos termo-óticos relacionados ao meio material que envolve o transdutor e ao coeficiente de acoplamento dos modos guiados pela fibra ótica (Kamikawachi et al., 2007). Há, também, a contribuição oriunda de dilatação térmica da LPG, a qual pode ser negligenciada, uma vez que o coeficiente de expansão térmica da sílica, material constituinte da fibra ótica, é aproximadamente 1000 vezes menor que seu coeficiente termo-ótico (Othonos e Kalli, 1999). Dessa forma, o aumento da temperatura provoca a redução do índice de refração do meio externo, induzindo, conseqüentemente, deslocamentos crescentes na resposta da LPG. Grandes amplitudes térmicas podem fazer com que os deslocamentos do comprimento de onda central da banda de atenuação principal da LPG sejam suficientemente grandes para diminuir a sensibilidade do dispositivo ao índice de refração, introduzindo não-linearidades em sua curva de resposta, conforme resultados apresentados por Kamikawachi et al. (2007). Contudo, como a faixa dinâmica de temperatura aqui avaliada é pequena (± 2 °C), um comportamento aproximadamente linear foi constatado. As linhas pontilhadas indicam os melhores ajustes lineares calculados sobre os pontos experimentais. Os coeficientes angulares desses ajustes ou suas respectivas derivadas com respeito à temperatura representam as sensibilidades térmicas da LPG nos índices de refração considerados.

A Figura 16 ilustra a curva de sensibilidade térmica da LPG em função do índice de refração do meio externo. Para a faixa de índice de refração entre 1,0000 e 1,4530, mudanças de temperatura de 1 °C provocam deslocamentos na resposta da LPG de 0,03 nm até 0,54 nm, dependendo do meio na qual ela está imersa. A curva tracejada azul representa a derivada numérica da curva de sensibilidade térmica da LPG com relação ao índice de refração. De fato, a acentuada inclinação dessa curva indica que deslocamentos significativos e não-lineares na resposta da LPG são previstos quando o transdutor for submetido a mudanças

de temperatura e estiver em contato com substâncias cujos índices de refração sejam maiores que 1,40. Esse resultado indica, portanto, que a resposta da LPG é fortemente influenciada por mudanças de temperatura, sendo que flutuações superiores a 0,5 °C podem introduzir incertezas expressivas, quando o dispositivo for empregado em medidas refratométricas. Logo, deve-se controlar rigorosamente tal parâmetro ou estabelecer um método que minimize seus eventuais efeitos sobre a LPG.

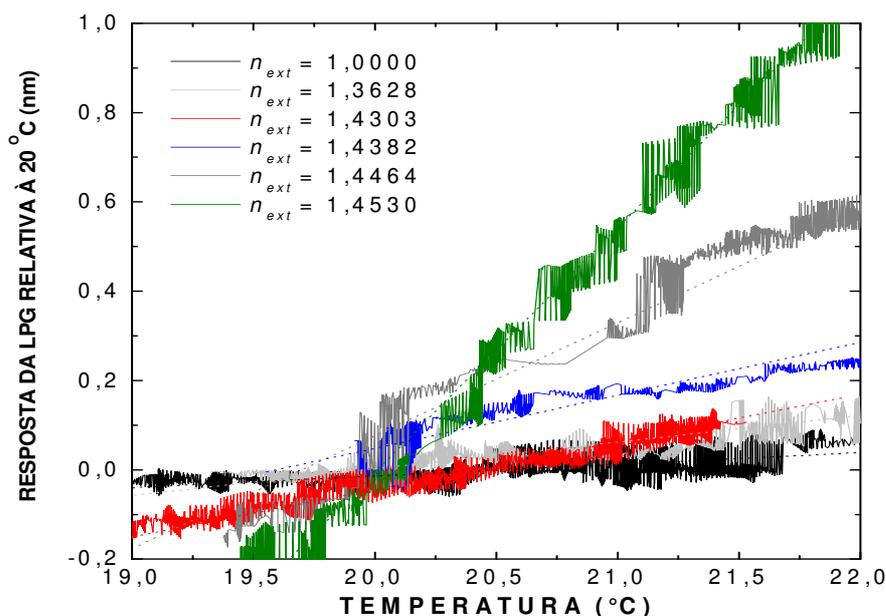


Figura 15 - Resposta térmica da LPG imersa em meios com diferentes índices de refração, com relação àquela obtida a 20 °C.

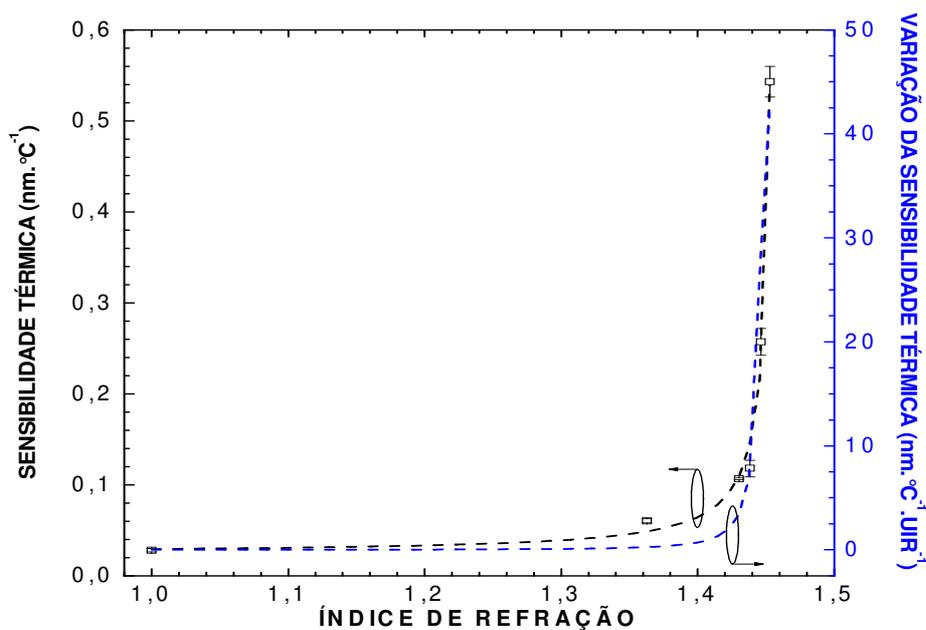


Figura 16 - Dependência da sensibilidade térmica da LPG com respeito ao índice de refração externo.

4.3 ADOÇÃO DE UMA SUBSTÂNCIA DE REFERÊNCIA E DE LIMPEZA

As incertezas associadas às medidas de índice de refração com a LPG podem ser atribuídas à introdução de erros aleatórios e sistemáticos. Um método capaz de minimizar tais incertezas consiste em avaliar a resposta absoluta da LPG em relação àquela obtida quando em contato com uma substância de referência. Essa resposta será doravante denominada resposta relativa da LPG. A escolha da substância de referência deve atender aos seguintes atributos: proporcionar uma resposta repetível quando em contato com a LPG, possuir índice de refração próximo àqueles das substâncias que se deseja mensurar, remover impurezas depositadas sobre o transdutor ou ao longo do segmento de fibra ótica que o contém e ter sua eficiência comprovada experimentalmente. Para medição de hidrocarbonetos líquidos, com índices de refração inferiores àquele da casca da fibra ótica de sílica, tais como as gasolinas e a maioria dos solventes, o AEAC pode ser adotado como substância de referência.

As respostas absolutas da LPG na presença de diferentes substâncias líquidas, com índices de refração variando entre 1,3622 e 1,4499, podem ser evidenciadas na Figura 17. Ao entrar em contato com uma determinada amostra, a posição do comprimento de onda central da banda de atenuação principal da LPG se modifica e se mantém aproximadamente constante, desde que o índice de refração do material analisado não se altere. Além disso, constata-se que a resposta do dispositivo à presença do AEAC retorna sempre a um mesmo patamar, independente da magnitude do deslocamento em comprimento de onda proporcionado pelo material que antecedeu sua inserção. Esse desempenho indica que o AEAC determina uma resposta repetível do transdutor e é capaz de solubilizar ou remover resquícios de amostras depositadas sobre a fibra ótica que contém a LPG e/ou aderidas às paredes do recipiente que a confina, requisitos desejados para uma substância de referência.

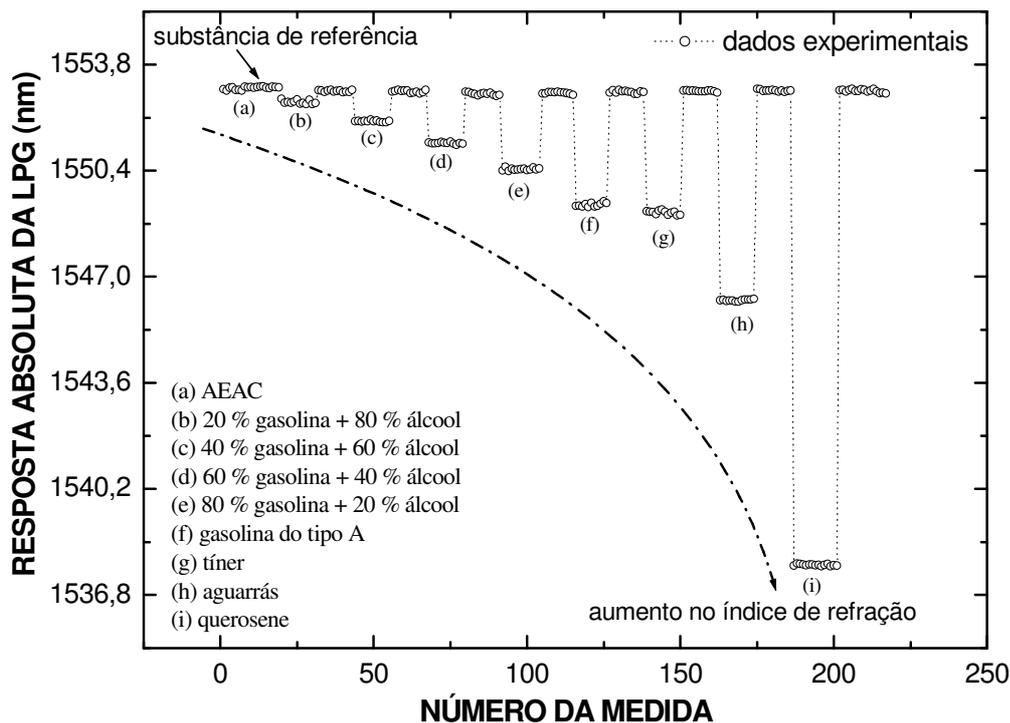


Figura 17 - Respostas absolutas da LPG, quando em contato com o AEAC (substância de referência) e com outros líquidos. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.

A diminuição das incertezas associadas às medidas com a LPG, quando se avaliam os deslocamentos em comprimento de onda relativos à substância de referência pode ser constatada na Figura 18. Nela são apresentadas 4 curvas de resposta em função das diferentes concentrações de AEAC na gasolina do tipo A. O procedimento experimental e as amostras empregadas no levantamento de cada uma dessas curvas foram exatamente iguais. Entretanto, cada curva foi construída em um dia específico e em condições térmicas variando entre 19,4 °C e 21,6 °C. A Figura 18 (b) contempla as respostas absolutas da LPG quando em contato com as diferentes amostras da mistura gasolina-AEAC. Apesar de todas as curvas de resposta possuírem comportamentos semelhantes, espaçamentos consideráveis entre os pontos experimentais que as compõem podem ser observados. Para a amostra de gasolina pura, por exemplo, o desvio padrão entre os pontos das 4 curvas é de 0,22 nm. Esse valor, entretanto, é aproximadamente 4 vezes maior quando comparado àquele da resposta relativa da LPG, conforme indicado na Figura 18 (c). Desse modo, quando são considerados os deslocamentos da resposta absoluta da LPG em relação a suas respostas na presença do AEAC inserido logo após a retirada de uma determinada amostra, as quais podem ser evidenciadas na

Figura 18 (a), as curvas de resposta visualmente se sobrepõem, ou seja, as medidas efetuadas com a LPG apresentam maior reprodutibilidade.

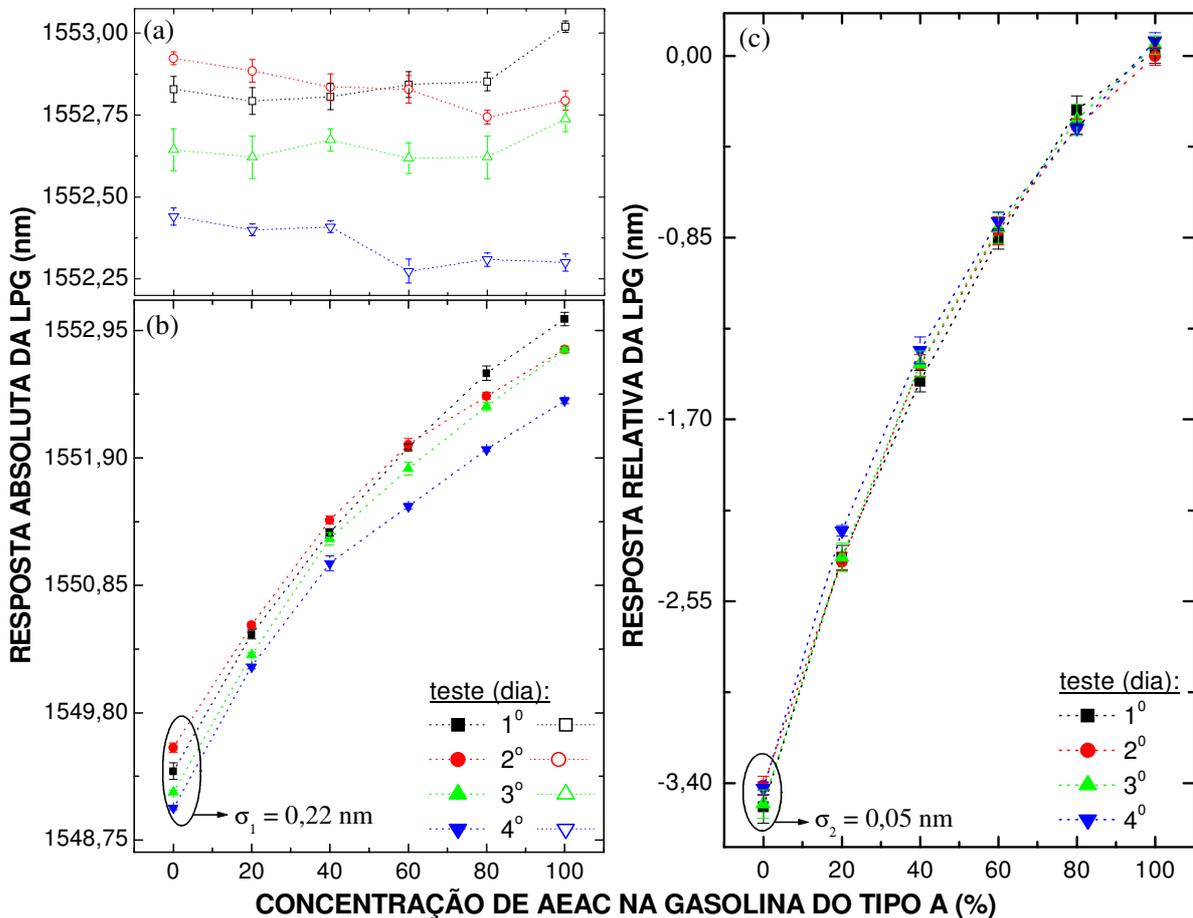


Figura 18 - Resultados dos testes para verificação do comportamento da LPG com respeito à concentração de AEAC na gasolina do tipo A: (a) resposta absoluta da LPG quando em contato com amostras de AEAC inseridas após uma determinada medição evidente em (b); e, (c) resposta relativa do dispositivo.

De fato, ao longo do procedimento de inserção e de retirada de amostras do sistema de caracterizações podem ocorrer, por exemplo, pequenas flutuações de temperatura as quais devem ser constatadas e corrigidas a fim de evitar erros na leitura espectral da LPG. Desde que o índice de refração da substância de referência seja próximo daquele da amostra em análise, as eventuais alterações no espectro de transmissão do dispositivo imerso em ambas as substâncias devem ser semelhantes ou, pelo menos, muito parecidas. Por isso, avaliar os deslocamentos em comprimento de onda entre tais espectros é um método eficiente. A Tabela 3 sintetiza os desvios padrões calculados para as respostas absolutas (σ_1) e relativas

(σ_2) da LPG considerando individualmente as amostras utilizadas no levantamento das curvas de resposta. Essa tabela também contempla a relação σ_1/σ_2 , que confirma que a correta utilização do AEAC como substância de referência pode reduzir pelos menos à metade as incertezas associadas às medidas com a LPG.

Tabela 3 - Comparação entre as respostas absolutas e relativas da LPG.

Desvio padrão da resposta	Concentração de AEAC na gasolina do tipo A (%)					
	0	20	40	60	80	100
absoluta (nm) - σ_1	0,21574	0,15623	0,14967	0,23525	0,26375	0,27871
relativa (nm) - σ_2	0,05045	0,0659	0,05894	0,03414	0,03951	0,03167
relação - σ_1/σ_2	4,27666	2,37082	2,53942	6,89173	6,67547	8,80046

4.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AEAC NA GASOLINA DO TIPO A

Uma das principais formas de adulteração da gasolina do tipo C é a adição de AEAC em concentrações superiores àquela prevista na legislação brasileira. Os resultados apresentados até o momento indicam que a LPG pode ser utilizada para distinguir misturas binárias de gasolina e álcool em diferentes proporções, sendo que o maior deslocamento em comprimento de onda, em relação à substância de referência, ocorre para o dispositivo imerso na gasolina do tipo A pura. A curva de resposta do transdutor ($\delta\lambda_c$) em função da concentração de AEAC ($C\%$) na gasolina do tipo A pode ser vista na Figura 19 (a). O aumento da concentração de álcool na mistura determina um comportamento monotônico, crescente e não-linear. Isso ocorre porque o índice de refração diminui à medida que decresce o percentual de gasolina na mistura binária, fazendo com que a posição do comprimento de onda central da banda principal de atenuação da LPG se aproxime gradativamente daquela posição referente ao contato com a substância de referência, situação em que a resposta relativa do dispositivo é aproximadamente zero. Uma equação logística (Equação 11) foi ajustada aos pontos experimentais, revelando um coeficiente de determinação (r^2) próximo da unidade.

$$\delta\lambda_c(C_{\%}) = a_1 - a_2(a_3^{C_{\%}}) = 1,129 - 4,592(0,986^{C_{\%}}) \quad (11)$$

O cálculo da derivada numérica desse ajuste empírico permitiu a obtenção da sensibilidade da LPG na determinação da concentração de AEAC na mistura, conforme indicado pela curva azul pontilhada e expresso na Equação 12. Essa sensibilidade não é constante e aumenta proporcionalmente ao acréscimo de gasolina na mistura. Para o intervalo de 20 % até 40 %, faixa de maior interesse comercial, um comportamento aproximadamente linear é verificado. A sensibilidade para esse intervalo é de cerca de 43 pm. $\%^{-1}$.

$$S_{\delta\lambda_c} = \frac{d(\delta\lambda_c)}{d(C_{\%})} = -(a_2 \ln a_3)(a_3^{C_{\%}}) = (6,474 \times 10^{-2})(0,986^{C_{\%}}) \quad (12)$$

A relação existente entre as distintas concentrações da mistura gasolina-AEAC e seus respectivos índices de refração determinados com o auxílio do refratômetro de Abbe pode ser observada na Figura 19 (b). O aumento do percentual de álcool na mistura de fato diminui o índice de refração das amostras, porém linearmente ao longo de toda a faixa de concentração. Como a curva de resposta da LPG ao índice de refração externo é levemente não-linear na faixa compreendida entre 1,3622 (AEAC) e 1,4218 (gasolina do tipo A), conforme já apresentado na Figura 13, justifica-se a não-linearidade da curva de resposta da LPG na presença das amostras de gasolina-álcool em diferentes proporções. Um ajuste linear, dado por $n(C_{\%})$ e expresso na Equação 13, foi calculado sobre os pontos experimentais determinando um coeficiente de correlação (r) negativo e próximo da unidade. Uma sensibilidade constante e igual a $-6,016 \times 10^{-4}$ UIR. $\%^{-1}$, para a faixa de concentração entre 0 % e 100 %, foi obtida por meio do coeficiente angular desse ajuste ou do cálculo de sua derivada com respeito a $C_{\%}$.

$$n(C_{\%}) = p_1 - p_2 C_{\%} = 1,422 - (6,016 \times 10^{-4}) C_{\%} \quad (13)$$

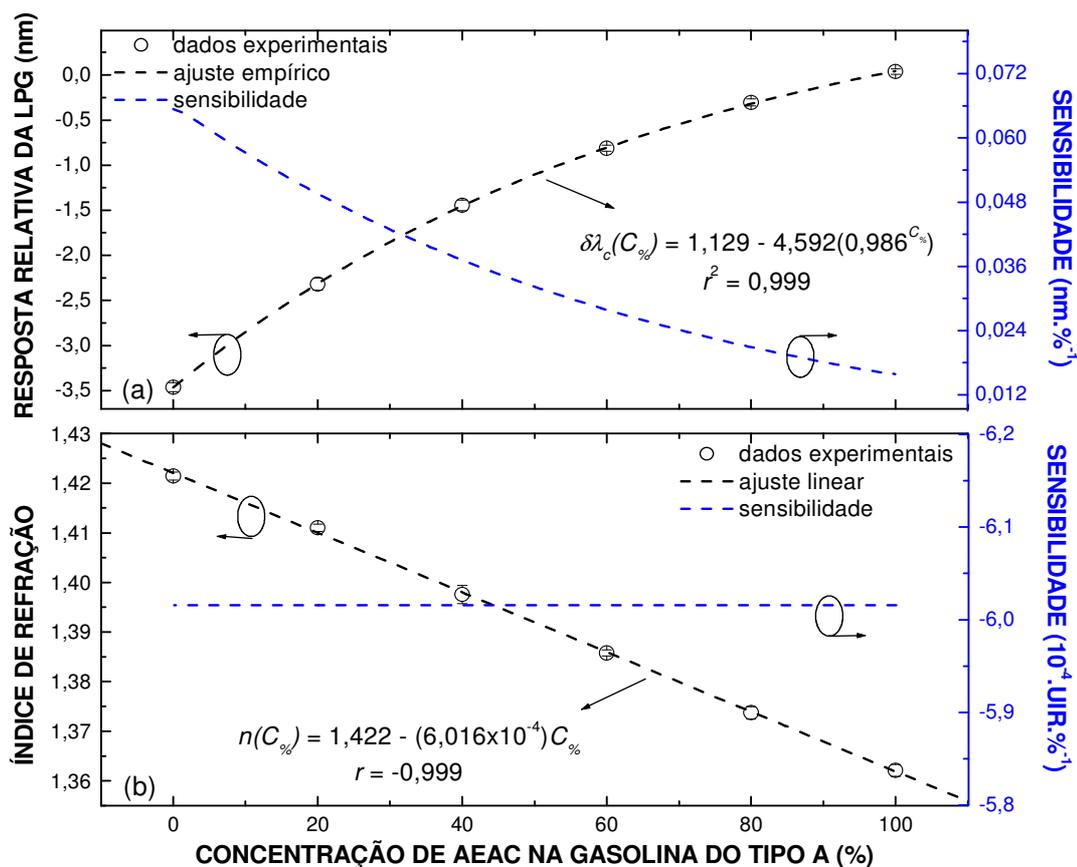


Figura 19 - Curvas de resposta e de sensibilidade às medições da concentração de AEAC na gasolina do tipo A efetuadas (a) com a LPG e (b) com o refratômetro de Abbe.

Uma comparação entre os sistemas óticos de medição da concentração do AEAC na gasolina aqui expostos (LPG e refratômetro de Abbe) pode ser evidenciada na Tabela 4. Nela são apresentadas, dentre outras características, as resoluções, as conformidades sistemáticas, as repetitividades e as incertezas combinadas para os dois sistemas de medição. As resoluções foram consideradas como as menores unidades de medida detectáveis pelos sistemas de medição. Por sua vez, as conformidades sistemáticas, também denominadas linearidades sistemáticas para os particulares casos em que as curvas de resposta são retas, foram avaliadas como os maiores desvios absolutos dos pontos experimentais aos ajustes empíricos. As repetitividades foram calculadas por meio dos maiores desvios padrões das médias dentre as 7 medições efetuadas para cada ponto experimental das curvas de resposta. Por meio do cálculo da raiz quadrada da soma dos quadrados das resoluções, das repetitividades e das

conformidades sistemáticas, estimaram-se as incertezas combinadas de cada um dos sistemas refratométricos (López-Higuera, 1998; Gonçalves, 2002).

Portanto, considerando que a incerteza combinada é função da resolução, da repetitividade e da conformidade sistemática, verifica-se que a repetitividade é a característica que mais contribui para as incertezas combinadas de ambos os sistemas. Nota-se ainda que, independente da faixa de concentração, menores incertezas são esperadas nas leituras efetuadas pela LPG quando comparadas àquelas hipoteticamente executadas com o refratômetro de Abbe, apesar da não-linearidade registrada em sua curva de resposta. Adicionalmente, na faixa em que se encontram as gasolinas do tipo C, a incerteza combinada calculada para a LPG é de cerca de 0,70 %. Esse valor é inferior ao limite de tolerância (± 1 %) previsto para o ensaio convencional da proveta (Brasil, 2001).

Tabela 4 - Comparação entre a LPG e o refratômetro de Abbe aplicados na determinação da concentração de AEAC na gasolina do tipo A.

Característica	LPG		Refratômetro de Abbe
	não-linear	linear	linear
Curva de Resposta			
Faixa de Concentração (%)	0 - 100	20 - 40	0 - 100
Resolução (%)	0,63837	0,20168	0,33245
Conformidade Sistemática (%)	0,78215	0,09696	0,74237
Repetitividade (%)	1,01086	0,66448	1,52407
Incerteza Combinada (%)	1,42868	0,70115	1,72755

Os desempenhos dos sistemas de medição em pauta foram verificados mediante exposição a um conjunto de amostras de gasolinas do tipo C conformes, coletadas em diferentes postos de revenda e com teores de AEAC conhecidos, os quais foram determinados a partir do ensaio convencional da proveta. As Figuras 20 (a) e 20 (b) ilustram, respectivamente, a resposta relativa da LPG e o índice de refração de cada uma dessas amostras (■) em função das concentrações de álcool nelas presentes, as quais foram determinadas pelo método convencional da proveta. Nota-se que alguns pontos referentes a tais amostras sofrem desvios, superiores ou inferiores, em relação àqueles valores estimados pelas curvas de calibração. Em outras palavras, as respostas fornecidas pela LPG e pelo refratômetro de Abbe não correspondem exatamente às concentrações estabelecidas pelo método da proveta. Aplicando as respostas individuais de cada um dos sistemas de medição em suas curvas de calibração, cujas expressões podem ser evidenciadas nas Equações 11 e 13,

pode-se estimar, alternativamente, os teores de AEAC presentes nas referidas amostras. Os valores das concentrações de álcool presentes nas amostras de gasolina determinadas pelos sistemas de medição óticos e pelo método da proveta são apresentadas na Figura 21. Os erros médios encontrados entre os teores de AEAC estabelecido pelo método da proveta, aqui adotado como método padrão, e as determinações proporcionadas pela leitura com a LPG e com o refratômetro de Abbe foram, respectivamente, $(5,85 \pm 0,52) \%$ e $(12,69 \pm 0,76) \%$. Esses erros foram calculados em termos de desvios percentuais relativos às leituras efetuadas com o método padrão e, portanto, suas unidades (%), excepcionalmente, não se referem ao percentual de AEAC presente na gasolina, como adotado ao longo de todo o documento.

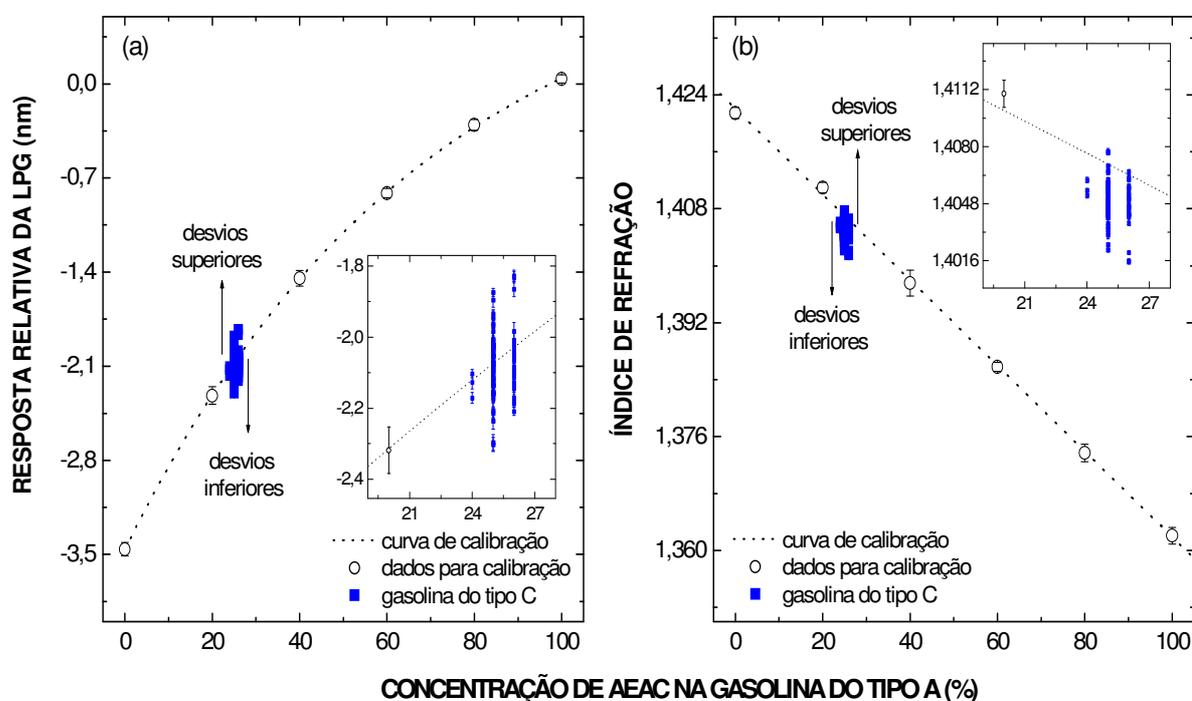


Figura 20 - Respostas relativas da LPG (a) e índices de refração (b) de um conjunto de amostras de gasolinas do tipo C conformes e com teor de AEAC conhecido, juntamente com as respectivas curvas de resposta obtidas nas medições de concentração de AEAC na gasolina do tipo A. Nos quadros em destaque, em ambas as figuras, é apresentada a faixa de concentração com maior número de pontos experimentais.

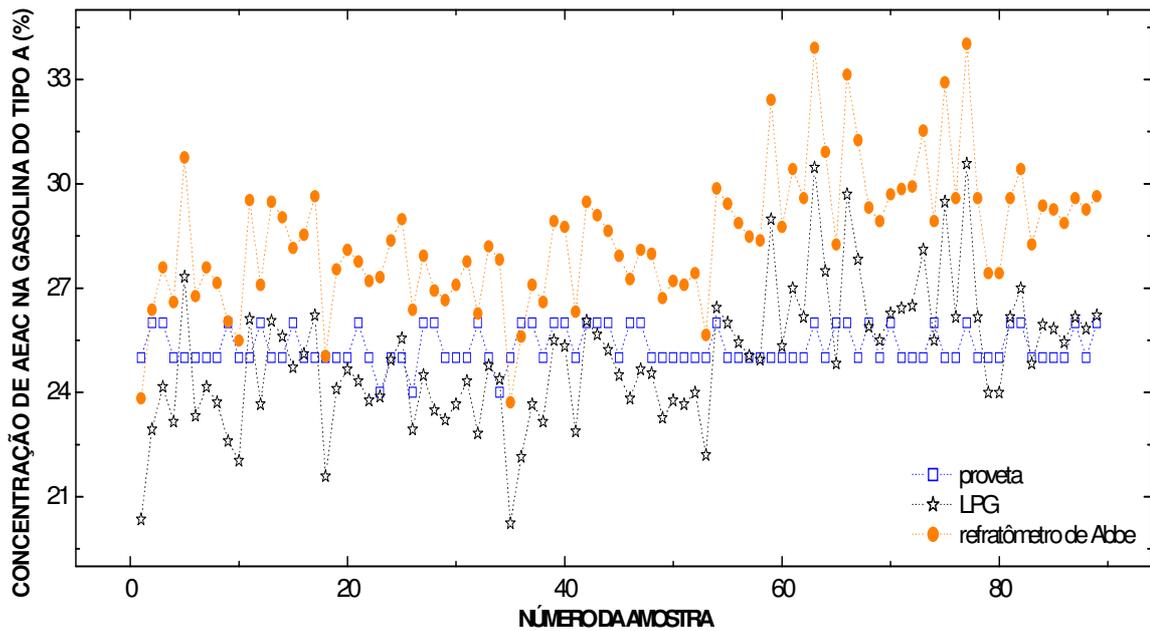


Figura 21 - Valores dos teores AEAC contidos na gasolina do tipo C determinadas pelo método convencional da proveta, pela resposta relativa da LPG e pelo refratômetro de Abbe, para um conjunto de amostras de gasolinas do tipo C conformes.

As discordâncias entre as concentrações de AEAC indicados pelos sistemas de medição podem ser justificadas, principalmente, por meio de suas particulares características: resolução, repetitividade, conformidade sistemática e, conseqüentemente, incerteza combinada. Os erros associados às medições com o refratômetro de Abbe, por exemplo, são cerca de duas vezes maiores que àqueles calculados quando na utilização da LPG, ratificando a interpretação dos valores de incerteza combinada apresentados na Tabela 4. Entretanto, não se pode negligenciar que o método de medição com a proveta possui limitações que contribuem significativamente para tais discordâncias. Dentre essas limitações se destacam a baixa resolução, a susceptível interpretação da leitura das escalas da proveta, e os prováveis erros de paralaxe (Zucchini et al., 2008). Por isso, para o conjunto de gasolinas conformes avaliadas, as concentrações padrão indicadas somente assumem 3 valores (24 %, 25 % ou 26 %), os quais podem, inclusive, não ser fiéis a exata concentração de AEAC presente nas amostras. Outro importante aspecto a ser considerado é que as amostras de gasolina utilizadas advêm de diferentes postos de revenda e, portanto, podem conter aditivos, tais como corantes e detergentes, cujas influências nas respostas dos sistemas de medição podem ser diferenciadas em detrimento dos distintos princípios de transdução. É importante ressaltar, ainda, que a gasolina do tipo C possui mudanças em sua composição química em função de

aspectos regionais e sazonais, as quais são atribuídas ao próprio processo de refino da gasolina do tipo A. As curvas de calibração da LPG e do refratômetro de Abbe foram levantadas a partir de amostras oriundas de uma única gasolina do tipo A, a qual não necessariamente foi empregada na fabricação de todas as gasolinas do tipo C avaliadas. Isso também contribuiu com a divergência entre as respostas fornecidas por cada um dos sistemas de medição.

4.5 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ADULTERANTES NA GASOLINA DO TIPO C

A adulteração da gasolina não é somente praticada pela adição de AEAC à gasolina do tipo C, mas também por meio de inserção de solventes, cuja detecção, normalmente, se torna mais dificultosa frente a simples execução do teste da proveta. Além disso, as adulterações podem ser feitas de modo que a gasolina não deixe de ser conforme (Takeshita et al., 2008), ou seja, algumas substâncias podem ser ilegalmente incorporadas à gasolina de forma que suas propriedades físico-químicas convencionalmente mensuradas se assemelhem àquelas da gasolina conforme. A resposta relativa da LPG na presença de amostras de gasolina do tipo C conforme está exposta na Figura 22 (a). A essas amostras foram adicionadas diferentes concentrações de AEAC, tiner, aguarrás e querosene, as quais induziram desvios na resposta do dispositivo quando na presença da gasolina comercial. Os pontos referentes às concentrações de 0 % e 100 % equivalem, respectivamente, a resposta do dispositivo quando em contato com gasolinas do tipo C não-adulteradas e com amostras de adulterantes puros. A inserção de AEAC provocou desvios no sentido de maiores comprimentos de onda, ratificando o comportamento anteriormente demonstrado. Entretanto, deslocamentos no sentido oposto ocorreram para as demais adulterações. Deslocamentos em relação à substância de referência de $-6,0$ nm, $-7,6$ nm e $-8,9$ nm, foram registrados para o tiner, o aguarrás e o querosene, respectivamente.

A magnitude do desvio e a não-linearidade da curva de resposta da LPG dependem do índice de refração e da concentração do adulterante, cuja relação é expressa na Figura 22 (b). O índice de refração da gasolina do tipo C diminui à medida que aumenta o percentual de AEAC na mistura. Todavia, esse mesmo índice de refração se eleva quando a concentração dos demais solventes adicionados à gasolina cresce. Dessa forma, é possível afirmar que os

deslocamentos induzidos na resposta da LPG pela adulteração da gasolina comercial são maiores à medida que a diferença entre o índice de refração da gasolina e do adulterante é acentuada. Porém, quando o índice de refração da mistura aumenta e se aproxima do índice de refração da casca da fibra ótica, tais deslocamentos são maximizados, assim como, as não-linearidades constatadas na resposta do transdutor. Esse comportamento, mais uma vez, é justificado por meio da Figura 13 que ilustra a curva de resposta da LPG ao índice de refração externo.

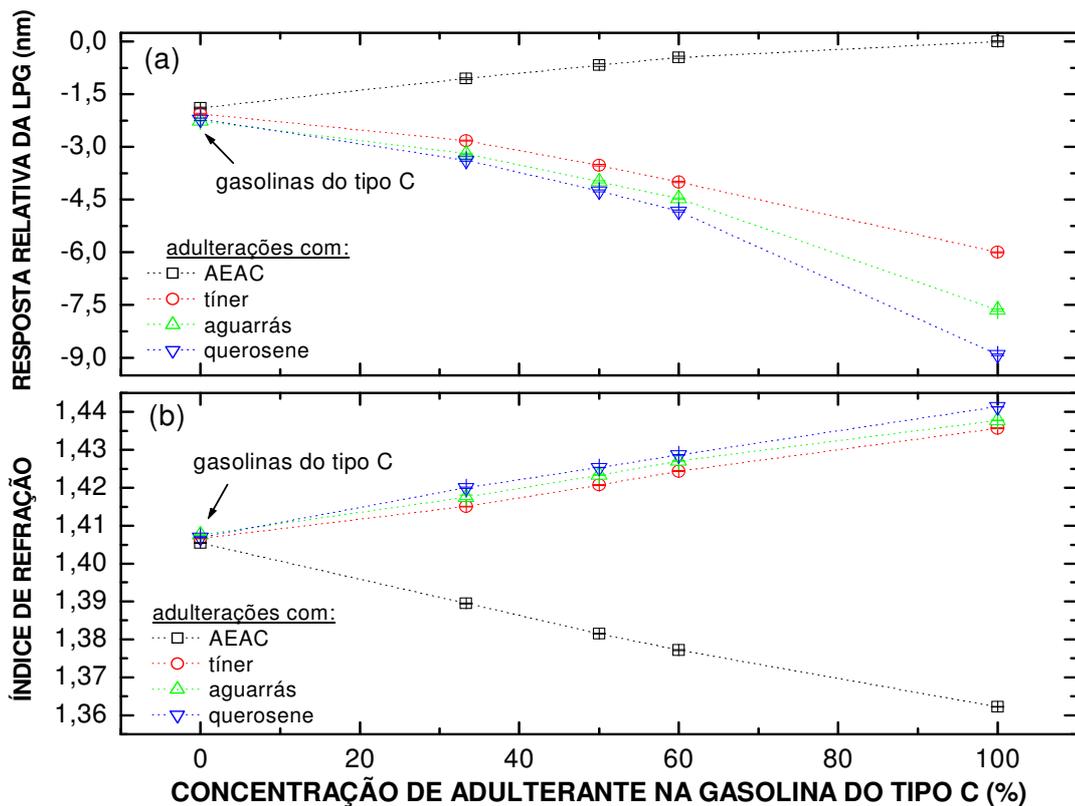


Figura 22 - Curvas de resposta obtidas pelo contato com amostras de gasolina do tipo C conformes, as quais foram adulteradas com diferentes concentrações de AEAC, tiner, aguarrás e querosene e mensuradas (a) com a LPG e (b) com o refratômetro de Abbe. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.

É importante observar que cada adulterante introduzido na gasolina comercial determinou uma curva de resposta particular. Assim, sob a hipótese de que a adulteração é realizada apenas pela adição de uma única substância conhecida, é possível identificar por meio de medidas refratométricas a concentração das espécies presentes na mistura. Contudo, é notório que um mesmo índice de refração e, conseqüentemente, uma mesma resposta da LPG pode ser obtida para amostras de gasolina com diferentes percentuais de adulterantes com

distintos índices de refração. Isso, também, pode ocorrer se dois ou mais adulterantes forem incorporados à mistura. Uma solução alternativa para essa problemática será apresentada e discutida nas próximas seções.

4.6 RESPOSTA DA LPG QUANDO EM CONTATO COM AMOSTRAS DE GASOLINA DO TIPO C

Assim como a gasolina do tipo C pode ser adulterada sem que sua conformidade seja afetada (Takeshita et al., 2008), a gasolina pode ser não-conforme e, no entanto, não ser adulterada. Essa hipótese é válida para os raros casos em que há problemas no processo de refino da gasolina. Logo, torna-se necessária a verificação da resposta da LPG, quando em contato com um universo de amostras de gasolina que contemplem todos esses possíveis cenários. A Figura 23 apresenta uma relação entre a resposta relativa da LPG e o índice de refração de um conjunto de gasolinas do tipo C, conformes (■) e não-conformes (○). A curva pontilhada se refere ao ajuste da Equação 5 aos pontos experimentais, sendo seus parâmetros idênticos àqueles demonstrados na seção 4.1. Constata-se que algumas gasolinas conformes e não-conformes ocupam uma mesma faixa de índices de refração, como indicado na região em destaque, e, conseqüentemente, originam coincidentes respostas da LPG. No entanto, para a maioria das amostras é possível fazer uma distinção entre os estados de conformidade. De modo geral, as amostras conformes se concentram no intervalo de índice de refração entre 1,4015 e 1,4077, cuja faixa equivalente em termos da resposta relativa da LPG varia de -1,8 nm até -2,3 nm. Valores de índice de refração e/ou resposta da LPG fora desses intervalos se referem às amostras de gasolina não-conformes, com ou sem adulterantes. Como já discutido, adulterações com AEAC diminuem o índice de refração e provocam menores deslocamentos na resposta relativa da LPG. Por outro lado, adulterações com outros solventes induzem maiores deslocamentos na resposta do dispositivo em consequência do aumento do índice de refração.

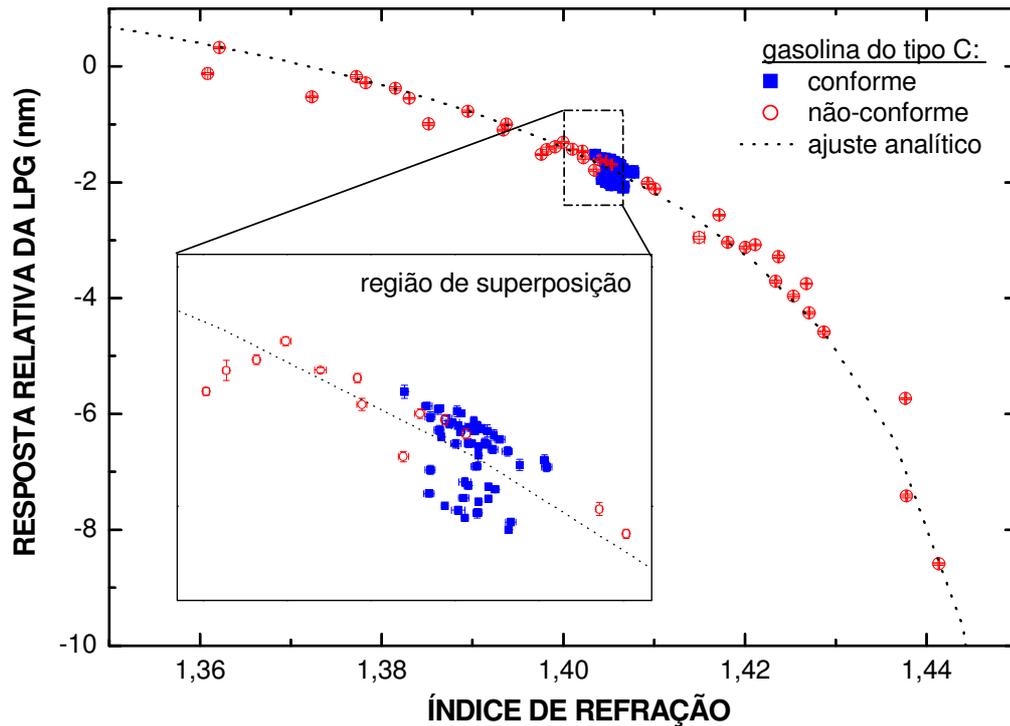


Figura 23 - Resposta relativa da LPG quanto ao índice de refração de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.

As respostas relativas da LPG quando em contato somente com gasolinas do tipo C conformes podem ser evidenciadas na Figura 24 (a). Por sua vez, a Figura 25 (a) ilustra os índices de refração dessas gasolinas. As curvas pontilhadas verdes presentes nessas figuras representam o valor médio das indicações, cujos valores são, aproximadamente, -2,08 nm e 1,4049. Os histogramas de frequências da resposta relativa da LPG e do índice de refração das amostras às quais ela foi submetida podem ser vistos nas Figuras 24 (b) e 25 (b), respectivamente. Para tanto, os dados presentes nas Figuras 24 (a) e 25 (a) foram agrupados em 10 classes com variações de 0,05 nm e de 0,0007. Cada uma dessas classes é representada por um retângulo hachurado, cuja base é igual a amplitude da classe correspondente e a área é proporcional à frequência dessa classe, ou seja, ao número inteiro de ocorrências das variáveis quantitativas sob estudo que pertencem ao intervalo intrínseco a essa classe. Em ambos os histogramas, verifica-se que as maiores frequências se concentram nas proximidades dos valores médios, sendo que à medida em que ocorre o afastamento desses valores, há uma diminuição no número de ocorrências de forma quase simétrica. Esse comportamento se assemelha àquele de uma distribuição normal, também chamada de distribuição Gaussiana. Essa distribuição pode ser visualizada nas curvas vermelhas, que representam as curvas de

freqüências ajustadas a cada um dos histogramas. É interessante observar que os valores médios se posicionam exatamente nos pontos de máximo de cada uma dessas curvas e que suas distribuições são simétricas em relação a esses pontos. Assim, considerando que as amostras de gasolina utilizadas representam a população de gasolinas conformes, isto é, as amostras possuem características básicas e suficientemente representativas de todas as gasolinas do tipo C conformes, é possível afirmar que 68,3 % dessas gasolinas devem possuir um índice de refração igual $1,40489 \pm 0,00012$ que provocará um deslocamento na resposta relativa da LPG igual a $(-2,0751 \pm 0,0094)$ nm. Esses valores correspondem aos limites estabelecidos entre cada valor médio mais seu respectivo desvio padrão das médias (desvio padrão dividido pela raiz quadrada do número de indicações) e o valor médio menos seu correspondente desvio padrão das médias (Gonçalves, 2002). Caso o nível de confiança a ser considerado seja de 95,0 %, estima-se que as gasolinas para serem consideradas conformes devem se enquadrar nas seguintes faixas: $1,40489 \pm 0,00024$, referente ao índice de refração; e, $(-2,0751 \pm 0,0185)$ nm, referente a resposta relativa da LPG. Esses valores se referem às faixas compreendidas pelas médias, adotadas como estimadores, mais ou menos os erros associados a essas estimações. Cada um desses erros foi calculado mediante a multiplicação do desvio padrão das médias pelo coeficiente de t-Student (t), também denominado fator de abrangência, com infinitos graus de liberdade ($t = 1,96$) (Gonçalves, 2002). A Tabela 5 sumariza os dados estatísticos obtidos mediante análise das amostras de gasolinas do tipo C conformes mensuradas com a LPG e com o refratômetro de Abbe.

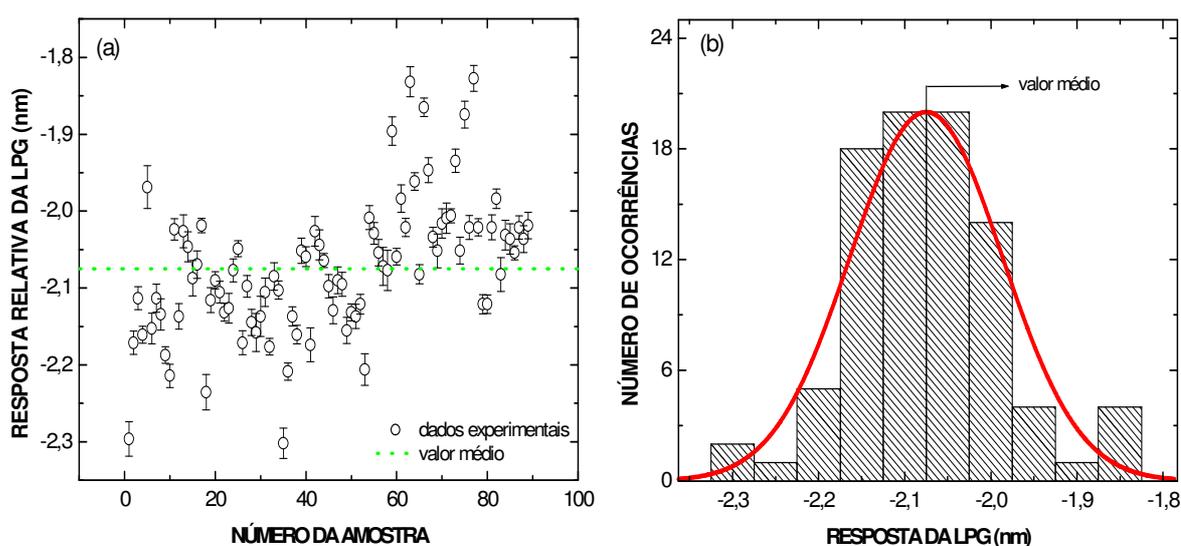


Figura 24 - Respostas relativas da LPG quando em contato com amostras de gasolina do tipo C conformes (a), e; histograma de freqüências dessa resposta (b).

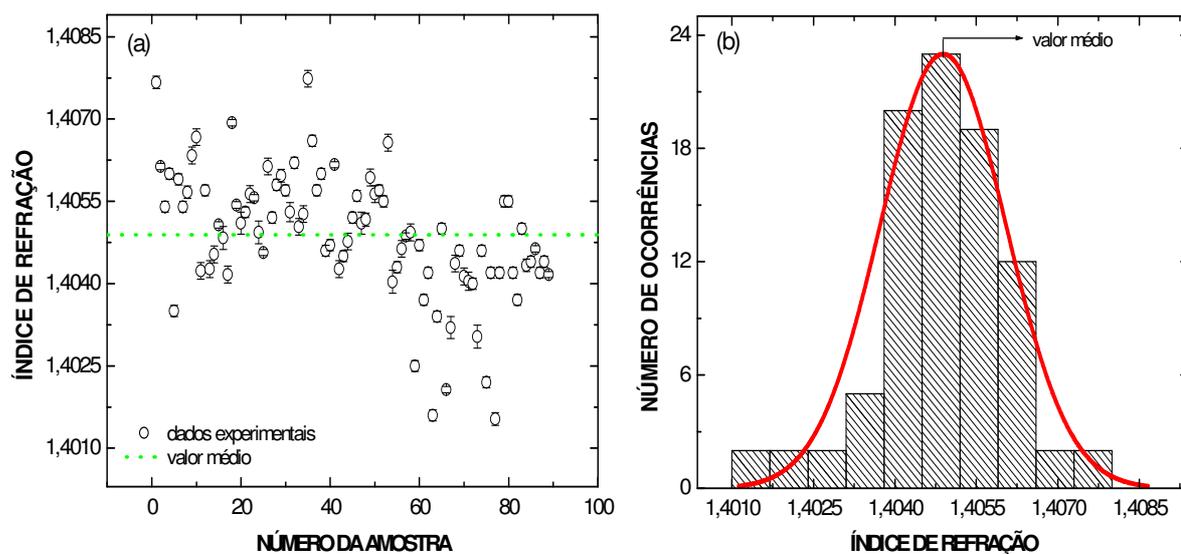


Figura 25 - Índices de refração das amostras de gasolina do tipo C conformes (a), e; histograma de frequências desses índices de refração (b).

Tabela 5 - Parâmetros estatísticos calculados para as medições de amostras de gasolina do tipo C conformes efetuadas com a LPG, por meio de sua resposta relativa, e com o refratômetro de Abbe.

Sistema de Medição	Parâmetros Estatísticos				
	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo	Leitura para 95 % dos casos
LPG (nm)	-2,0751	0,0886	-2,30	-1,83	-2,0751 ± 0,0185
Refratômetro de Abbe	1,40489	0,00116	1,4015	1,4077	1,40489 ± 0,00024

4.7 CORRELAÇÕES COM A MASSA ESPECÍFICA

As amostras de gasolina do tipo C conformes possuem propriedades físico-químicas peculiares que as fazem ocupar uma faixa de índices de refração limitada, com equivalência direta para deslocamentos em comprimento de onda avaliados a partir do espectro de transmissão de uma LPG. Isso acontece porque, para essa particular faixa, é unívoca a relação existente entre a resposta relativa da LPG e o índice de refração externo à fibra ótica que a contém. No entanto, podem pertencer a essa mesma faixa algumas amostras de gasolina do tipo C não-conformes ou soluções oriundas da mistura entre diferentes substâncias. A

identificação dessas possíveis situações e o estabelecimento de um método de avaliação da conformidade da gasolina do tipo C mais confiável podem ser obtidos por meio da correlação entre as medidas efetuadas com os sistemas refratométricos e outros parâmetros físicos, como a massa específica.

As Figuras 26 e 27 apresentam as correlações entre os parâmetros acima discutidos. Em cada uma das ilustrações se verifica uma particular distribuição espacial dos pontos experimentais, na qual as amostras conformes (■) se concentram em torno de uma zona específica, que será de agora em diante intitulada zona de conformidade, ao passo que as amostras não-conformes (○) se localizam no entorno dessa região. Esse cenário pode ser mais bem visualizado nos quadros em destaque. De fato, como para o índice de refração, independente da transdução efetuada com a LPG, há amostras de gasolina não-conformes que possuem massas específicas semelhantes às daquelas das gasolinas conformes. Além disso, é possível por meio da mistura entre diferentes substâncias obter amostras cujas massas específicas sejam semelhantes às previstas para a gasolina do tipo C conforme. Porém, é pouco provável a existência de uma amostra não-conforme, cuja massa específica e índice de refração (ou sua transdução com a LPG) sejam compatíveis com os intervalos característicos das gasolinas conformes. Os cruzamentos entre essas grandezas físicas estabelecem zonas de conformidade cujos raios de abrangência são variáveis e não-lineares.

Também é interessante observar que a adição à gasolina de tiner, aguarrás e querosene em diferentes concentrações induz aumentos nos índices de refração, que correspondem a maiores deslocamentos na resposta relativa da LPG, bem como nas massas específicas das amostras. Porém, reduções em seus índices de refração, que equivalem a menores deslocamentos na resposta relativa da LPG, e acréscimos em suas massas específicas ocorrem quando a adulteração é praticada com o AEAC. Isso comprova que o estudo da afinidade existente entre a massa específica e a resposta da LPG ou o índice de refração de misturas pode se tornar bastante complexo, indicando que nem sempre tal relação é linear e previsível.

Nota-se ainda que a introdução de solventes ou AEAC na gasolina do tipo C conforme retira a amostra anteriormente pertencente à zona de conformidade, provocando desvios nos pontos experimentais. À medida que as concentrações de adulterantes aumentam na mistura, as respostas do dispositivo se aproximam daquelas referentes aos adulterantes puros (*), as quais são específicas e bem determinadas. Dessa forma, é possível estimar, além da

não-conformidade da amostra, qual foi a provável substância que a conduziu para essa classificação. Entretanto, esse método somente é válido para os casos de adulteração com uma única substância, cuja resposta deve ser previamente conhecida.

Adicionalmente, é conveniente verificar as características inerentes à correlação entre a resposta absoluta da LPG e a massa específica das amostras de gasolina, a qual pode ser visualizada na Figura 28. Há, realmente, a tendência de formação de uma zona de conformidade. Entretanto, uma comparação dessa correlação com àquela presente na Figura 26 permite afirmar que tal zona de conformidade é mais bem estabelecida quando a resposta relativa da LPG é considerada. Dessa forma, comprova-se que a adoção do AEAC como substância de referência, além de reduzir os erros associados à resposta da LPG, conforme discutido na seção 4.3, é determinante na correta avaliação da conformidade de uma amostra.

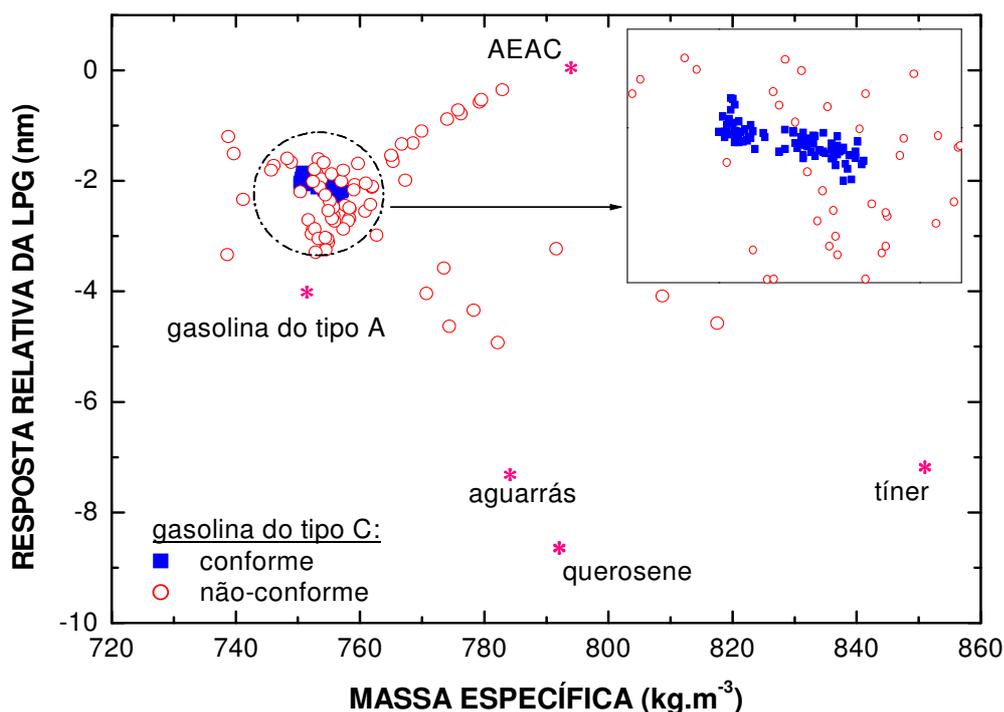


Figura 26 - Correlação entre a resposta relativa da LPG e a massa específica de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.

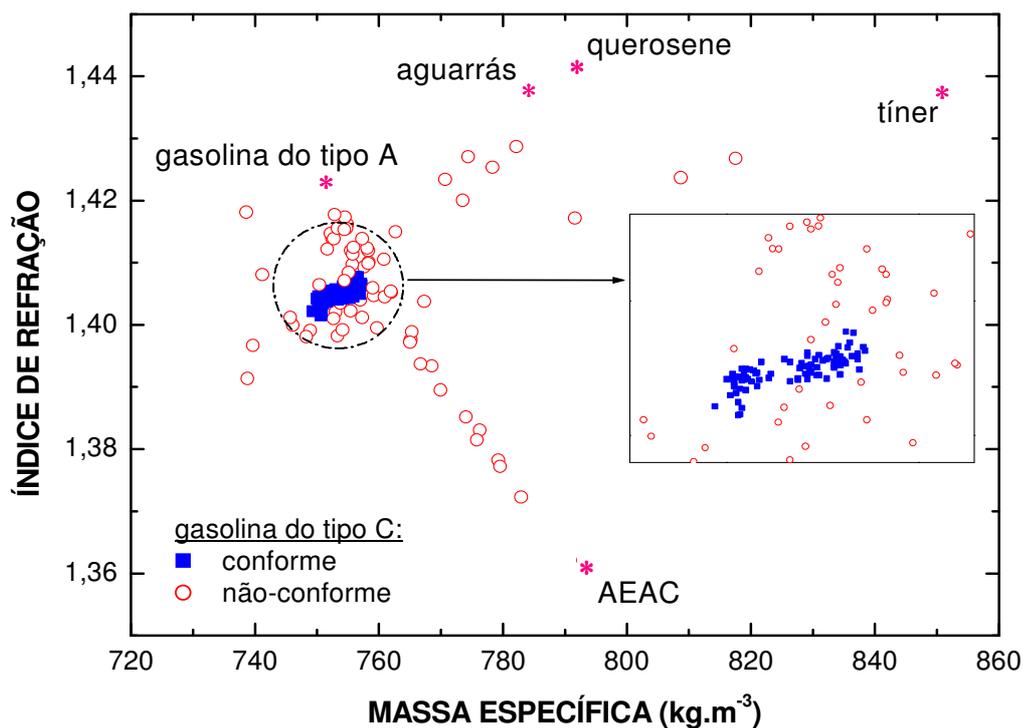


Figura 27 - Correlação entre o índice de refração, mensurado com o refratômetro de Abbe, e a massa específica de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.

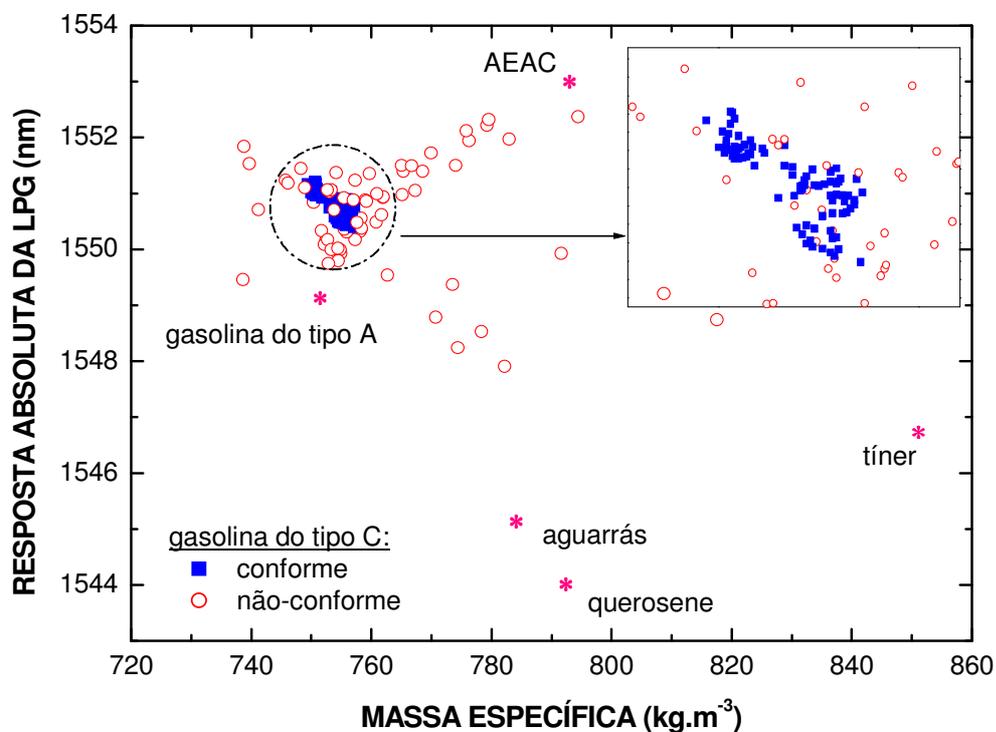


Figura 28 - Correlação entre a resposta absoluta da LPG e a massa específica de amostras de gasolina do tipo C conformes e não-conformes.

Uma particularidade a respeito do estabelecimento das supracitadas zonas de conformidade está relacionada com o percentual de AEAC presente na gasolina do tipo C conforme. Sabe-se que esse percentual varia sazonalmente, determinando diferentes especificações de conformidade. Como a massa específica e o índice de refração e/ou a resposta da LPG são dependentes da concentração dessa substância, as zonas de conformidade são transladadas de acordo a variação desse percentual, conforme ilustram as Figuras 29 (a) e 29 (b). O aumento do teor de AEAC na gasolina determina deslocamentos no sentido de maiores massas específicas e menores índices de refração ou menores deslocamentos em comprimento de onda. Nota-se que para o intervalo entre 20 % e 25 %, faixa de variação prevista pela legislação brasileira, predominam os translados verticais das zonas de conformidade, que correspondem a modificações significativas na resposta da LPG ou no índice de refração das gasolinas.

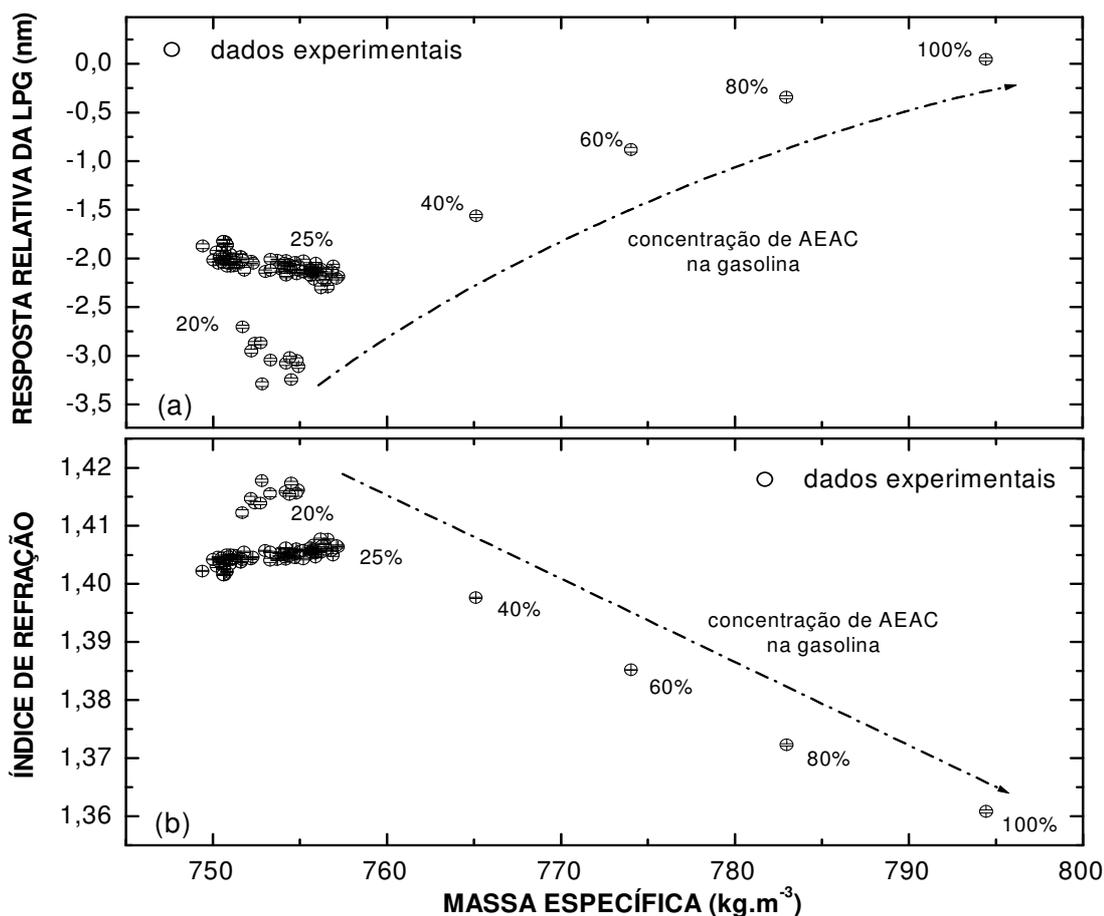


Figura 29 - Evolução das zonas de conformidade em função da concentração do AEAC presente nas gasolinas do tipo C quando consideradas as correlações entre a massa específica e a resposta relativa da LPG (a); e, entre a massa específica e o índice de refração (b).

4.8 DETERMINAÇÃO DAS ZONAS DE CONFORMIDADE POR MEIO DE RNA

Apesar da existência das zonas de conformidade, suas fronteiras não são bem estabelecidas e as características não-lineares são marcantes. Além disso, não há nenhum modelo analítico que as descrevam. Entretanto, experimentalmente se constatou, para um universo significativo de amostras, que há uma relação particular entre tais regiões e o estado de conformidade das amostras de gasolina nelas presentes. Dessa forma, as RNA, em especial as RBF, podem ser úteis no estabelecimento do raio de abrangência dessas zonas e, conseqüentemente, na determinação da conformidade de gasolinas.

As inúmeras simulações executadas demonstraram que a escolha adequada dos parâmetros da RBF, constante de espalhamento (β) e número de neurônios artificiais na camada oculta (N), é decisiva em seu desempenho. Os parâmetros de construção da topologia com resposta mais satisfatória, considerando as etapas de treinamento e de teste, foram $\beta=0,2$ e $N=60$. A curva de aprendizagem dessa RBF, construída a partir dos dados apresentados na Figura 26 (resposta relativa da LPG versus massa específica), pode ser visualizada na Figura 30. Essa curva permite avaliar, ao longo do treinamento da topologia, a diferença entre a resposta fornecida pela RNA e o valor esperado para essa resposta, também chamado de alvo. Essa diferença é expressa na forma do erro médio quadrático. Observa-se que à medida que se realiza uma nova iteração (época), o erro médio quadrático decresce, atingindo um valor igual a 0,01601 após 60 épocas.

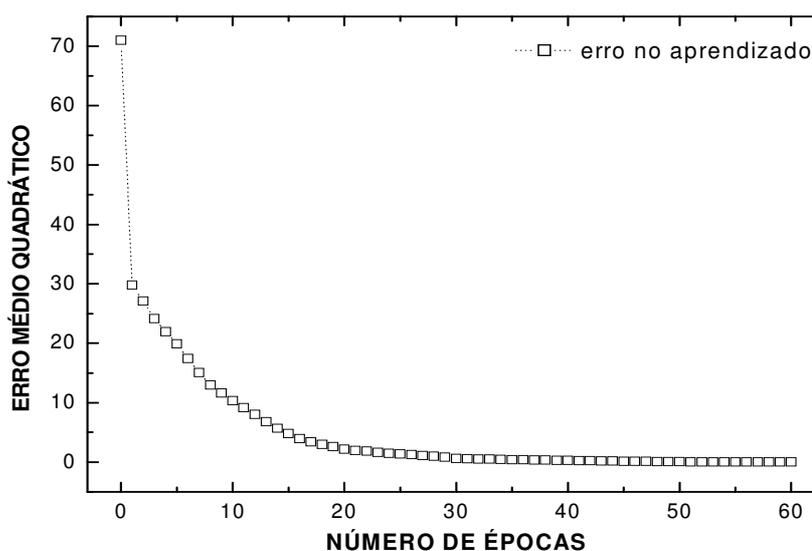


Figura 30 - Curva de aprendizagem da RBF ao longo de seu treinamento. As linhas pontilhadas são apenas guias visuais.

Por sua vez, a Figura 31 ilustra o conjunto de dados empregados na etapa de teste da RBF, ou seja, aqueles dados que não foram utilizados na etapa de treinamento da topologia. O estado de conformidade da cada amostra (O) é comparado com a resposta fornecida pela RNA (★) quando alimentada com os dados de massa específica e resposta relativa da LPG pertencentes ao subconjunto dos dados de teste. A fim de quantificar a capacidade que a RBF possui em classificar corretamente os dados a ela apresentados, definiu-se um coeficiente percentual denominado taxa de acerto ($TA\%$). Esse coeficiente é calculado como a razão entre número de amostras avaliadas e classificadas corretamente pela RBF e o número total de amostras avaliadas por essa RNA. Considera-se que uma amostra está classificada corretamente quando a resposta fornecida pela RBF pertence ao intervalo correspondente ao valor do alvo mais ou menos um limite de tolerância. Esse limite restringe a taxa de acerto da RNA e, portanto, seu valor deve ser definido em função das características do problema. Como o problema de classificação aqui abordado sugere a separação entre duas classes, amostras de gasolina não-conformes e conformes, sendo seus atributos numéricos, respectivamente, 0 e 1, é pertinente arbitrar que um décimo da variação máxima entre tais atributos, seja para maximizá-los ou para minimizá-los, consiste numa fração aceitável a ser considerada como uma flutuação na resposta final da RBF. Dessa forma, caso o valor fornecido pela RBF pertença ao intervalo entre 0,9 e 1,1, a amostra é considerada conforme. Adicionalmente, se a resposta da RBF compreender a faixa entre -0,1 e 0,1, a gasolina é classificada como não-conforme. Qualquer saída da RNA que não pertença a esses intervalos provoca uma indeterminação na classificação da amostra avaliada, sem que necessariamente a mesma seja classificada de forma errônea. Nesse caso, a fim de salvaguardar o resultado proporcionado pelo método numérico, a amostra é considerada como não-conforme. Na Figura 31, apenas 2 pontos representativos da resposta da RBF, os quais estão contornados por circunferências tracejadas em cinza, não pertencem as faixas delimitadas pelos limites de tolerância aqui estabelecidos. Entretanto, os valores relacionados a essas amostras também não as fazem pertencer às faixas de classificação opostas aos seus particulares estados de conformidade. Trata-se de casos de indeterminação e, por conseguinte, tais amostras são assumidas como não-conformes. Dessa forma, a taxa de acerto ($TA\%$) da topologia é de 93,94 %, ou seja, das 33 amostras testadas, 31 foram classificadas corretamente. O erro médio entre o valor calculado pela RBF e o valor alvo (E_m) e o desvio padrão desses erros (σ_{E_m}) são, respectivamente, 0,02609 e 0,03666.

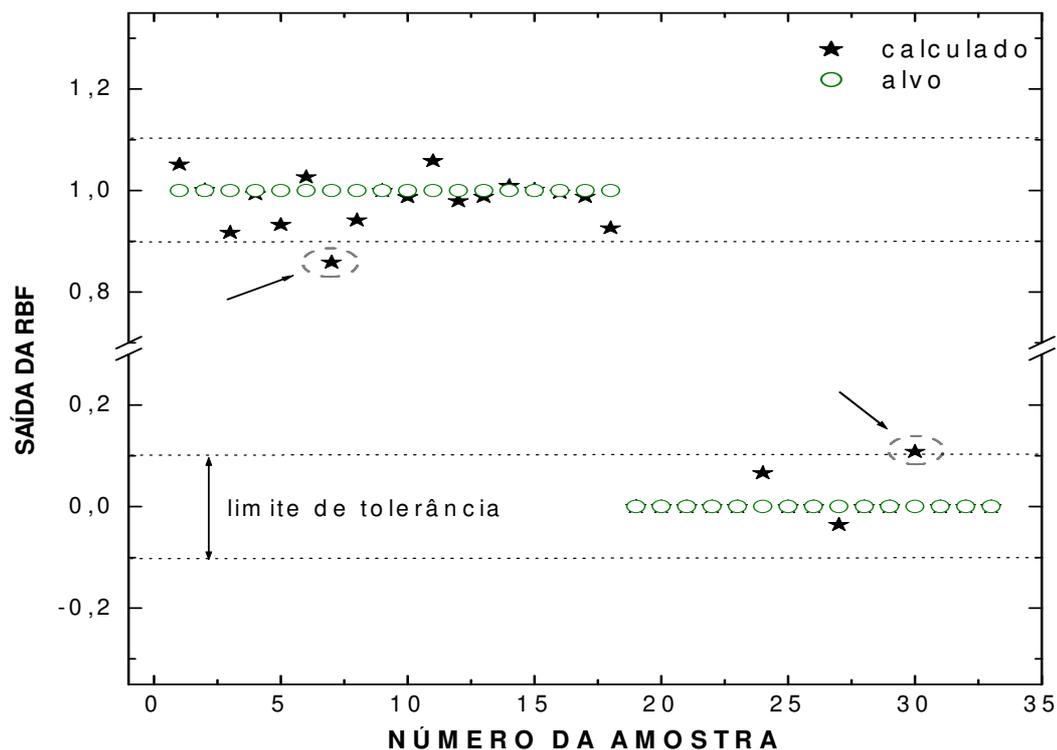


Figura 31 - Comparação entre as respostas desejadas e fornecidas pela RBF, quando fomentada pelos dados de teste.

Assim como para os dados de teste, os dados utilizados na construção da RBF foram ressubmetidos à topologia, porém após o final de seu treinamento, sendo os resultados apresentados na Figura 32. Observa-se que todas as respostas da RBF pertencem às faixas de classificação corretas determinadas pelo limite de tolerância. Desse modo, quando considerado os dados de treinamento, a taxa de acerto ($TA\%$) é de 100 %. Para tais dados, o erro médio entre o valor calculado pela RBF e o valor alvo (E_m) é de 0,0052, sendo que o desvio padrão desses erros (σ_{E_m}) é igual a 0,00859. Esses valores quando comparados àqueles relacionados aos dados de teste revelam que o desempenho da RBF é melhor quando são apresentados à RBF valores semelhantes ou muito próximos daqueles utilizados em sua construção. Entretanto, pode-se julgar que a capacidade de generalização dessa RNA é bastante satisfatória, visto que a maioria das amostras de teste foram classificadas corretamente, apesar dos aumentos registrados em E_m e σ_{E_m} .

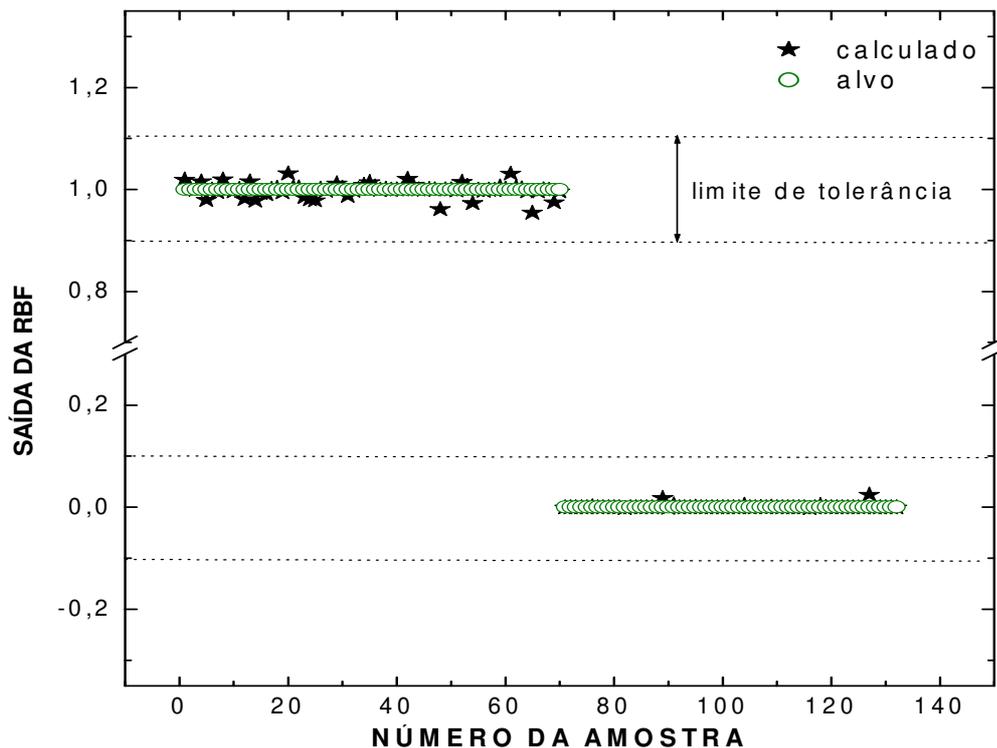


Figura 32 - Comparação entre as respostas desejadas e fornecidas pela RBF, quando fomentada pelos dados de treinamento.

A capacidade de predição da RBF pode ser visualizada na Figura 33 (b). As regiões violeta (●) e verde (●) representam, respectivamente, as zonas de conformidade e de não-conformidade estabelecidas pela RNA. Essa ilustração mostra que a RBF é capaz de efetuar um mapeamento do estado de conformidade das amostras de gasolina, visto que sua distribuição qualitativa, aparentemente, se assemelha àquela dos pontos experimentais utilizados para seu treinamento e teste. Esses pontos estão inclusos na Figura 33 (a), a qual foi concebida mediante uma adaptação da Figura 26. Uma melhor constatação do desempenho da RBF pode ser verificada na Figura 34 que contempla um plano de observação variando de 745 kg.m^{-3} até 770 kg.m^{-3} ; e, de $-3,5 \text{ nm}$ até $-1,4 \text{ nm}$, o qual é compartilhado pelo mapeamento efetuado pela RBF e pelos pontos experimentais em pauta. Nota-se que, de fato, a maioria dos pontos experimentais está de acordo com a classificação proporcionada pela RNA. Os pontos sinalizados pelas circunferências tracejadas em cinza são os mesmos cuja classificação na etapa de teste foi considerada incorreta, conforme resultado apresentado na Figura 31. Observa-se que esses pontos experimentais se situam numa região de fronteira de difícil determinação.

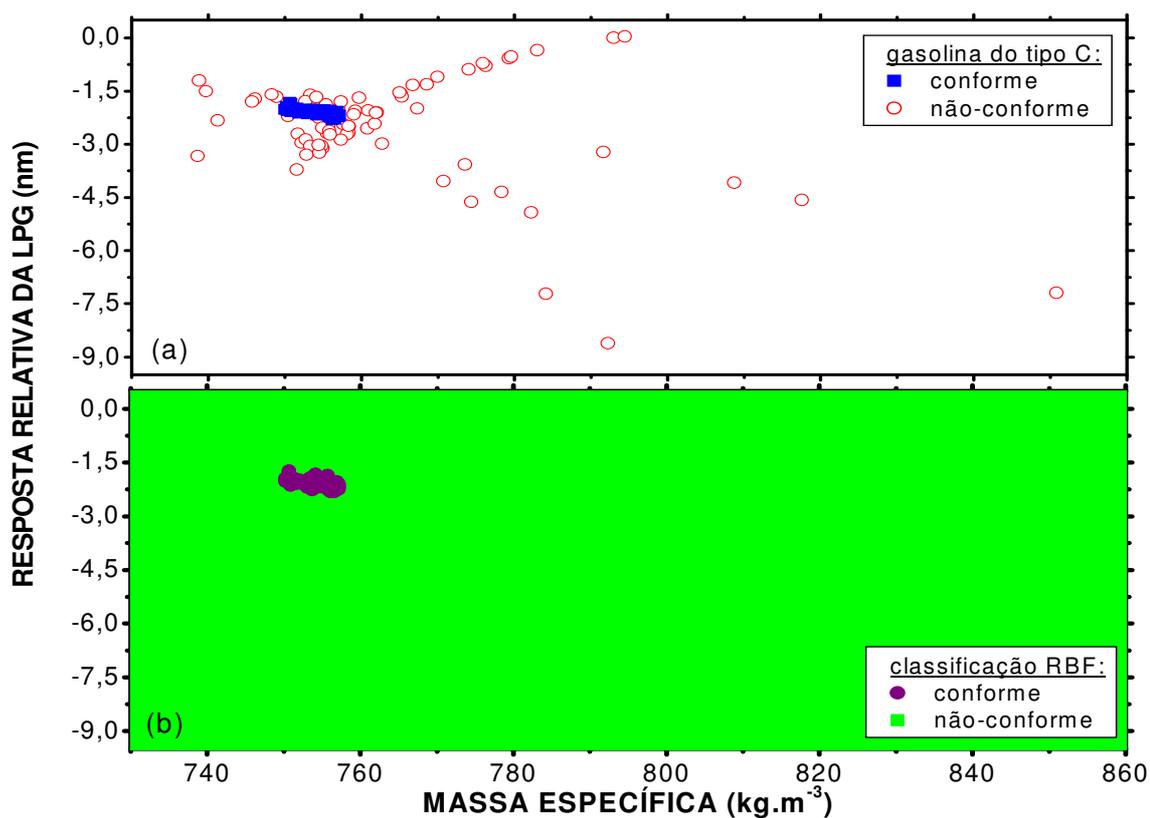


Figura 33 - Determinação da zonas de conformidade e de não-conformidade ocupadas pelas gasolinas do tipo C: (a) dados experimentais e (b) resposta da RBF.

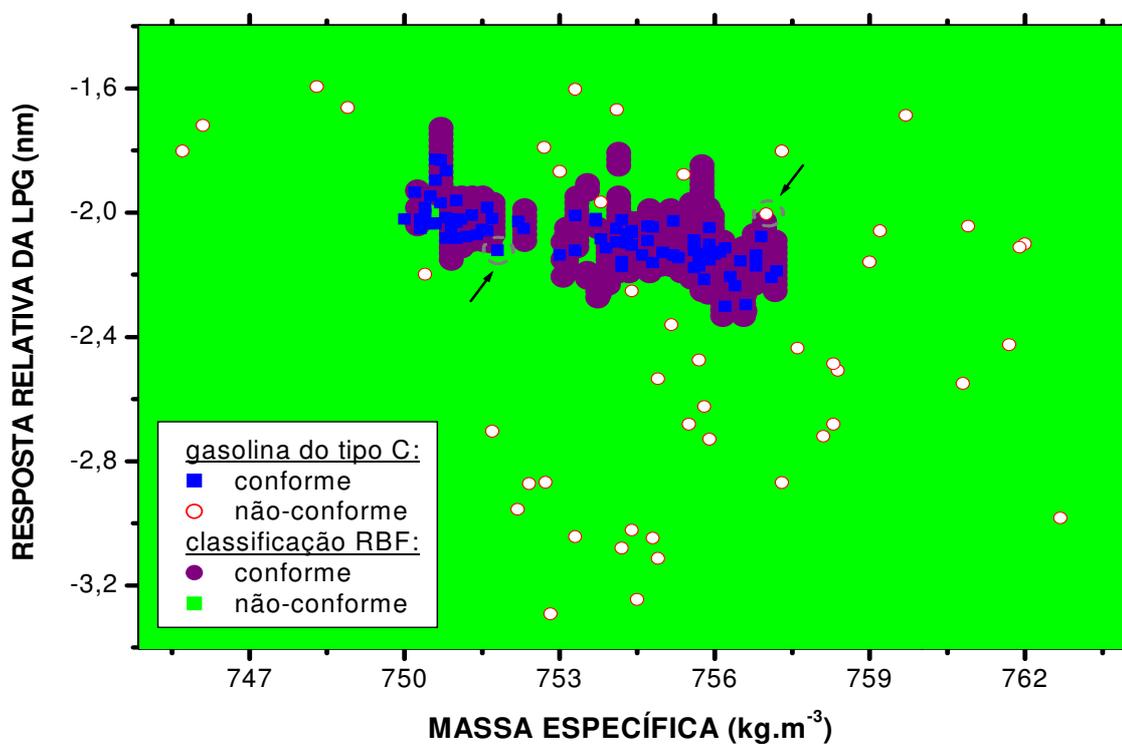


Figura 34 - Visualização do desempenho da RBF na determinação das zonas de conformidade e de não-conformidade ocupadas pelas gasolinas do tipo C.

As RNA também foram aplicadas na determinação das zonas de conformidade delimitadas pelas correlações da massa específica com a resposta absoluta da LPG e com o índice de refração das amostras de gasolina do tipo C, cujos dados foram explicitados, respectivamente, nas Figuras 27 e 28. Os desempenhos das melhores RBF, expressos em termos de $TA\%$, E_m e σ_{E_m} , para cada uma das correlações discutidas estão sintetizados na Tabela 6. Para validar a comparação do desempenho das diferentes RBF, adotaram-se topologias semelhantes ($N = 60$ e $\beta = 0,2$), independente do conjunto de dados utilizados para suas construções.

No que diz respeito as etapas de treinamento e de teste, verifica-se que, para todas as correlações, os melhores resultados ocorrem quando os subconjuntos de dados utilizados na construção das RBF são a elas novamente submetidos. Além disso, constata-se, de modo geral, que o desempenho da RBF construída com os dados de resposta da LPG, seja ela absoluta ou relativa, é superior àquele obtido quando a RNA é alimentada com os dados da correlação da massa específica com o índice de refração das amostras. É notório também que o desempenho da RBF relacionada à resposta relativa da LPG é diferente daquele atribuído à resposta absoluta da LPG. Quando a resposta absoluta da LPG é considerada, a taxa de acerto da RNA na etapa de teste decresce aproximadamente 20 %, em relação ao valor de $TA\%$ obtida para a correlação com a resposta relativa da LPG, assumindo um valor pouco maior que 75 %. Assim, comprova-se, novamente, que a correta determinação do estado de conformidade das amostras de gasolina pode ser comprometida caso não seja efetuada a compensação da resposta da LPG com o auxílio da substância de referência. A taxa de acerto na etapa de teste é ainda menor quando se analisa a correlação da massa específica com o índice de refração mensurado com o refratômetro de Abbe. Há uma redução nos valores de $TA\%$ calculados, tanto para a etapa de teste quanto para etapa de treinamento. Considerando-se a correlação que envolve a resposta relativa da LPG, essas reduções são da ordem de 23 % e 7,6 %, respectivamente. Adicionalmente, averigua-se que as discrepâncias entre os alvos e os valores calculados pela RBF também se acentuam quando o índice de refração é utilizado para elaborar as RNA. De fato, a transdução não-linear do índice de refração efetuada pela LPG faz com que as zonas de conformidade originadas de seus dados sejam mais abrangentes e mais dispersas do que a região definida pela simples medição do índice de refração, facilitando a generalização imposta pela RNA.

Tabela 6 - Desempenho das RBF, com $N = 60$ e $\beta = 0,2$, ao longo das etapas de treinamento e de teste, quando submetidas ao conjunto de dados oriundos da correlação da massa específica com a resposta da LPG, absoluta e relativa; e, com o índice de refração das amostras de gasolina do tipo C.

Correlação da massa específica com o (a)	Etapas da RBF					
	Treinamento			Teste		
	$TA_{\%}$	E_m	σ_{E_m}	$TA_{\%}$	E_m	σ_{E_m}
resposta relativa da LPG	100	0,0052	0,0086	93,94	0,0260	0,0367
resposta absoluta da LPG	98,48	0,0202	0,0595	75,76	0,1828	0,3096
índice de refração	92,42	0,0823	0,1021	72,73	0,2321	0,3749

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

As caracterizações preliminares da LPG indicaram que ela pode ser empregada como um eficiente transdutor de índice de refração para substâncias cujos valores de índice de refração não ultrapassem àquele da casca da fibra ótica que a contém. Estimou-se, experimentalmente, que o índice de refração da casca da fibra ótica monomodo padrão (SMF-28[®], da Corning), a 589,3 nm e a 20 °C, é $1,4575 \pm 0,0004$. Dessa forma, como esse valor é superior àqueles inerentes às gasolinas do tipo C e aos seus principais adulterantes, tais como o AEAC, tíner, aguarrás e querosene, potencializa-se a utilização da LPG na análise da qualidade desse combustível.

Adicionalmente, determinou-se que pequenas flutuações de temperatura, mesmo que da ordem de ± 2 °C, podem introduzir erros significativos na resposta da LPG dependendo do índice de refração da substância na qual ela está imersa. Esses erros tornam-se maiores à medida que o índice de refração do material sob análise se aproxima daquele da casca da fibra ótica. Variações de 1 °C provocaram desvios de até 0,07 nm na resposta absoluta da LPG em contato com amostras de gasolina do tipo C conformes. No entanto, a adoção de deslocamentos relativos a uma substância de referência reduziu tais desvios pelo menos a sua metade. Comprovou-se, que o AEAC atende às características desejadas para essa particular substância, atuando inclusive como removedor de resquícios depositados na LPG, no segmento de fibra que a contém e/ou no recipiente que a confina.

Os resultados apresentados neste trabalho, ainda, indicam que a LPG pode ser utilizada na medição da concentração de AEAC na gasolina do tipo A, com uma incerteza combinada inferior aos limites de tolerância estabelecidos pelo ensaio convencional da proveta, na faixa entre 20 % e 40 %, na qual se inserem as gasolinas do tipo C conformes. Além disso, apesar da não-linearidade de sua curva de resposta, as incertezas associadas às medidas efetuadas com a LPG são menores que aquelas executadas com o refratômetro de

Abbe. Quando esses sistemas de medição refratométricos foram submetidos a um conjunto de amostras de gasolinas do tipo C conformes com teores de AEAC conhecidos, os erros médios calculados entre as concentrações teoricamente presentes nas amostras e as leituras executadas com a LPG foram pelo menos 2 vezes menores do que aqueles erros associados com as simples determinações dos índices de refração das gasolinas. No entanto, dificuldades na implementação prática da LPG, especificamente para esses fins, são previstas, uma vez que a composição da gasolina é bastante diversificada, criticamente dependente de seu processo de fabricação e da inserção de substâncias não-adulterantes, como corantes e detergentes. O levantamento de curvas de calibração distintas e representativas das amostras a serem avaliadas, levando em consideração aspectos regionais e sazonais, pode solucionar esse problema, que também é inerente ao método convencional de determinação.

A LPG se mostrou sensível, também, à inserção de diferentes substâncias na gasolina do tipo C conforme, a qual provocou desvios em sua resposta relativa, nos sentidos de maiores e menores comprimentos de onda. Se por um lado tais desvios são indicativos de adulteração, por outro lado fica evidente que é possível existir uma amostra composta por uma mistura de substâncias cujo índice de refração seja semelhante àqueles de uma gasolina do tipo C conforme. De fato, as gasolinas do tipo C conformes, especificadas com 25 % de AEAC, ocupam uma faixa restrita de índices de refração: $1,40489 \pm 0,00024$, sendo que o intervalo equivalente, em termos da resposta relativa da LPG, é $(-2,0751 \pm 0,0185)$ nm. Entretanto, algumas amostras de gasolina não-conformes ocupam essas mesmas faixas, sinalizando que a adoção de um parâmetro físico adicional se faz necessária para avaliar com maior confiabilidade a conformidade do combustível.

A correlação da resposta relativa da LPG com a massa específica das gasolinas, um parâmetro facilmente mensurável, determinou uma zona de conformidade, cujo raio de abrangência foi estabelecido por uma RBF, com boa capacidade de generalização e taxa de acerto, na etapa de teste, de aproximadamente 94 %. Essas zonas de conformidade também foram observadas nas correlações da massa específica com a resposta absoluta da LPG e com índice de refração determinado com o refratômetro de Abbe. No entanto, verificou-se que esses mapeamentos são menos eficientes que àquele relacionado com a resposta relativa da LPG. As taxas de acerto na etapa de teste para esses casos são, respectivamente, 76 % e 73 %.

Uma particularidade associada a tais correlações é que deslocamentos das zonas de conformidade são esperados à medida que o teor de AEAC na gasolina do tipo C conforme é modificado. Isso indica que caso os órgãos competentes promovam a alteração da atual proporção de AEAC presentes nas gasolinas comercializadas no Brasil (25 %), novas zonas de conformidade deverão ser estabelecidas em função das concentrações legalmente especificadas.

Logo, os resultados contemplados neste trabalho indicam que o sistema de medição inteligente composto por uma LPG, atuando como transdutor de índice de refração, supervisionada por RNA possui elevado potencial de aplicação para o monitoramento da qualidade das gasolinas. Constitui-se, portanto, uma ferramenta auxiliar promissora que minimiza custos e tempo em âmbitos laboratoriais.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como trabalhos futuros desenvolver um método de identificação da conformidade das gasolinas do tipo C com características puramente óticas, ou seja, sem a necessidade da correlação com a massa específica. Para tanto, além da posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG, outros parâmetros espectrais, tais como a largura de banda e a intensidade mínima da banda ressonante, podem ser utilizados. Uma outra possibilidade consiste em associar todos os pontos do espectro de transmissão da LPG, pertencentes a uma determinada faixa de comprimento de onda, com o estado de conformidade da amostra do combustível sob análise. As respostas fornecidas por dispositivos óticos alternativos, como, por exemplo, os sensores de campo evanescente, também podem ser empregadas na correlação com a resposta da LPG para avaliar a qualidade das gasolinas. Tal correlação, ainda, pode ser feita com as respostas oriundas de uma ou mais LPG adicionalmente incorporadas ao sistema de medição, desde que as mesmas possuam diferentes sensibilidades ao índice de refração. Nesse caso, o monitoramento de mais de uma banda de atenuação do espectro de transmissão de uma única LPG pode ter sua eficiência investigada.

Sugere-se, também, averiguar as correspondências entre a resposta da LPG e outros parâmetros físico-químicos rotineiramente utilizados para investigar a qualidade da gasolina.

Dentre esses parâmetros pode-se destacar àqueles relacionados à curva de destilação, o índice antidetonante e a pressão de vapor. Aliás, as propriedades termo-ópticas da gasolina, monitoradas com o auxílio da LPG, também podem ser utilizadas para identificar sua conformidade. Espera-se que, assim como há uma curva de destilação padrão tipicamente encontrada para as gasolinas do tipo C conformes, exista uma curva de sensibilidade térmica, com respeito ao índice de refração, característica desse material.

Ainda como continuidade desse trabalho, sugere-se aplicar os dados resultantes do mapeamento de conformidade, estabelecido pela correlação da massa específica com o índice de refração ou com a resposta da LPG, numa RNA apta a identificar não-conformidades das gasolinas por meio de adulterações, apontando inclusive a substância e a concentração desse fluido ilegalmente incorporado às amostras.

Adicionalmente, o aprimoramento do desempenho das RNA, aliado a utilização de diferentes topologias ou mesmo de outras técnicas de inteligência artificial, como ferramentas de supervisão dos sistemas ópticos refratométricos constitui uma promissora linha de pesquisa a ser explorada. Podem ser implementadas, por exemplo, técnicas de normalização e/ou de análise hierárquica de classes ao conjunto de dados disponível para treinamento e teste das RBF.

No que diz respeito ao emprego de sensores ópticos para determinação do teor de AEAC presente na gasolina do tipo A, acredita-se que a utilização de LPG otimizadas e/ou com maior sensibilidade ao índice de refração externo podem melhorar o desempenho aqui registrado. Sugere-se, dessa forma, estudar a aplicabilidade dos seguintes transdutores em tal determinação: LPG em cascata, na configuração de interferômetro de Michelson ou de Mach-Zhender; LPG com casca corroída e/ou com diferentes diâmetros de casca; e, LPG com materiais metálicos e/ou poliméricos aderidos à superfície da casca da fibra óptica que a contém.

Um importante desafio a ser superado consiste na construção de uma cabeça óptica sensora, composta por um ou mais transdutores em fibra óptica, preparada para compor um instrumento de medição com características de produto, mesmo que na forma de um protótipo. Vislumbra-se como etapas fundamentais para sobrepujar esse desafio a produção e a caracterização otimizada desses dispositivos ópticos, bem como o estudo e a implementação de técnicas eficientes de encapsulamento.

Por fim, sugere-se que os experimentos e métodos aqui descritos sejam executados para a verificação da qualidade de outros combustíveis: diesel, biodiesel, álcool hidratado e querosene de aviação. Obviamente, as peculiaridades relacionadas a cada um desses materiais devem ser consideradas, como, por exemplo, o tipo da adulteração comumente efetuada e a substância legalmente introduzida em sua composição. A determinação das faixas, de resposta da LPG e/ou do índice de refração, admissíveis para amostras conformes desses combustíveis fósseis e/ou biocombustíveis também podem ser citadas como atividades a serem realizadas futuramente. Tais limites de aceitação poderiam inclusive compor as listas de especificações de conformidade presentes nas Portarias e/ou Resoluções da ANP, desde que se considere a diversidade química constatada para cada produto em âmbito nacional.

ANEXO A

A.1 CÓDIGO-FONTE UTILIZADO PARA TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS COM RNA

% Este programa, escrito na linguagem Matlab®, permite o tratamento dos dados experimentais oriundos da
% correlação da massa específica com a resposta da LPG (absoluta ou relativa) ou o índice de refração de
% amostras de gasolina do tipo C. O estado de conformidade dessas amostras é avaliado por meio de uma Rede
% Neural Artificial (RNA) com função de base radial (RBF).

% LEITURA DOS ARQUIVOS QUE CONTÊM OS DADOS DE ENTRADA PARA A RNA E
% PREPARAÇÃO DOS DADOS DE SAÍDA DESEJADOS.

% inicializações

```
clear all;  
close all;  
clc;
```

% OBS: Os dados experimentais devem ser gravados em arquivos com extensão *.txt, sendo que cada linha
% desse arquivo deve conter um conjunto de dados relacionados com uma determinada amostra de gasolina.
% Esses dados devem estar separados por vírgulas e devem representar na, sequência, o nome e/ou o número da
% amostra; o índice de refração, a resposta absoluta da LPG ou a resposta relativa da LPG; e, a massa específica
% da amostras. As primeiras linhas desses arquivos devem conter apenas cabeçalhos e não serão consideradas
% nas análises.

```
tipos={'*.txt'};  
titulo1='Escolha os dados das amostras de gasolina CONFORMES';  
default1='C:\OK.txt';  
[nome1,caminho1]=uigetfile(tipos,titulo1,default1);  
[label_ok, X_ok, d_ok]=textread(nome1,'%s%n% n%*[\n]','delimiter',' ','headerlines', 1);  
saida_ok=ones(1,numel(n_ok)); % cria a saída desejada relacionado as amostras conformes  
titulo2='Escolha os dados das amostras de gasolina NÃO-CONFORMES';  
default2='C:\NOK.txt';  
[nome2,caminho2]=uigetfile(tipos,titulo2,default2);  
[label_nok, X_nok, d_nok]=textread(nome2,'%s%n %n%*[\n]','delimiter',' ','headerlines', 1);  
saida_nok=zeros(1,numel(n_nok)); % cria a saída desejada relacionado as amostras não-conformes
```

% SELEÇÃO DO NÚMERO DE AMOSTRAS PARA TREINAMENTO E TESTE

```
qtde_treina_ok=70; % número de amostras conformes selecionadas para treinamento  
qtde_teste_ok=numel(X_ok) - qtde_treina_ok; % número de amostras conformes selecionadas para teste  
qtde_treina_nok=62; % número de amostras não-conformes selecionadas para treinamento  
qtde_teste_nok=numel(X_nok) - qtde_treina_nok; % número de amostras não-conformes selecionadas para teste
```

% SORTEIO ALEATÓRIO DOS DADOS PARA TREINAMENTO E TESTE

```
ordena_X_ok=(randperm(numel(X_ok)));  
ordena_X_nok=(randperm(numel(X_nok)));
```

% CRIAÇÃO DAS MATRIZES DE TREINAMENTO E TESTE

```
in_X_ok=[X_ok';d_ok']; % matriz de entrada amostras conformes
in_X_nok=[X_nok';d_nok']; % matriz de entrada amostras não-conformes
in_X_ok_aux=in_X_ok; % variável auxiliar para criação das matrizes de entrada (conformes)
in_X_nok_aux=in_X_nok; % variável auxiliar para criação das matrizes de entrada (não-conformes)
```

```
% laço para atualização das variáveis auxiliares com dados aleatórios (conformes)
```

```
for i=1:numel(ordena_X_ok),
    in_X_ok_aux(:,i) = in_X_ok(:,ordena_X_ok(i));
end
```

```
% laço para atualização das variáveis auxiliares com dados aleatórios (não-conformes)
```

```
for i=1:numel(ordena_X_nok),
    in_X_nok_aux(:,i) = in_X_nok(:,ordena_X_nok(i));
end
```

```
% seleção dos dados para treinamento por meio da criação de vetores
```

```
in_X_ok_treina=in_X_ok_aux(:,1:qtde_treina_ok);
out_X_ok_treina=ones(1,qtde_treina_ok);
in_X_nok_treina=in_X_nok_aux(:,1:qtde_treina_nok);
out_X_nok_treina=zeros(1,qtde_treina_nok);
```

```
% seleção dos dados para teste por meio da criação de vetores
```

```
in_X_ok_teste=in_X_ok_aux(:,(qtde_treina_ok+1):(qtde_treina_ok+qtde_teste_ok));
out_X_ok_teste=ones(1,qtde_teste_ok);
in_X_nok_teste=in_X_nok_aux(:,(qtde_treina_nok+1):(qtde_treina_nok+qtde_teste_nok));
out_X_nok_teste=zeros(1,qtde_teste_nok);
```

```
% concatenação dos vetores anteriormente criados para criação das matrizes de treinamento e de teste
```

```
matriz_treina_in_X=[in_X_ok_treina in_X_nok_treina];
vetor_treina_out_X=[out_X_ok_treina out_X_nok_treina];
matriz_teste_in_X=[in_X_ok_teste in_X_nok_teste];
vetor_teste_out_X=[out_X_ok_teste out_X_nok_teste];
```

% INICIALIZAÇÕES E CONSTRUÇÃO DA RBF

```
eg_X = 0.0005; % erro médio quadrático desejado
sc_X = 0.2; % constante de espalhamento
nm_X = 60; % máximo número de neurônios artificiais na camada oculta
df_X = 5; % passo referente ao número de épocas na qual deve ser apresentada na tela a curva de aprendizagem
[net_X,tr_X] = newrb(matriz_treina_in_X,vetor_treina_out_X,eg_X,sc_X,nm_X,df_X); % criação da RNA
```

% VERIFICAÇÃO DA RESPOSTA DA RBF ALIMENTADA COM OS DADOS DE TESTE

```
% simula saída da RBF alimentada com dados de teste
```

```
vetor_teste_out_X_simula = sim(net_X,matriz_teste_in_X);
```

```
% plota comparação entre valor esperado e valor simulado com a RNA alimentada com os dados de teste
```

```
figure(1)
plot(vetor_teste_out_X_simula, '*')
hold
plot(vetor_teste_out_X, 'or')
grid;
xlabel('AMOSTRA')
ylabel('CLASSE PERTENCENTE')
title('CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TESTE')
legend('Simulado', 'Desejado')
```

% VERIFICAÇÃO DA RESPOSTA DA RBF ALIMENTADA COM OS DADOS DE TREINAMENTO

```
% simula saída da RBF alimentada com dados de treinamento
vetor_treina_out_X_simula = sim(net_X,matriz_treina_in_X);
```

```
% plota comparação entre valor esperado e valor simulado com a RNA alimentada com os dados de treinamento
figure(2)
plot(vetor_treina_out_X_simula,'*')
hold
plot(vetor_treina_out_X,'or')
grid;
xlabel('AMOSTRA')
ylabel('CLASSE PERTENCENTE')
title('CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TREINAMENTO')
legend('Simulado', 'Desejado')
```

% CÁLCULO DO DESEMPENHO QUANTITATIVO DA RBF: TAXA DE ACERTO, ERRO MÉDIO E % DESVIO PADRÃO DOS ERROS

```
% cálculo dos desvios absolutos entre o valor esperado e o valor simulado com a RNA
erro_teste_X = abs(vetor_teste_out_X - vetor_teste_out_X_simula); % para os dados de teste
erro_treina_X = abs(vetor_treina_out_X - vetor_treina_out_X_simula); % para os dados de treinamento
```

```
% laço para contar o número de erros, dado um limite máximo heurístico, para os dados de teste
limite_teste_X=0.1;
count_teste_X=0;
for i=1:numel(erro_teste_X),
    if (erro_teste_X(i)>limite_teste_X)
        count_teste_X=count_teste_X+1;
    end
end
```

```
% estatística relacionada aos dados de teste
max_teste_X=max(erro_teste_X); % máximo
min_teste_X=min(erro_teste_X); % mínimo
media_teste_X=mean(erro_teste_X); % média
std_teste_X=std(erro_teste_X); % desvio padrão
estatistica_teste_X=[min_teste_X max_teste_X media_teste_X std_teste_X]
```

```
% laço para contar o número de erros, dado um limite máximo heurístico, para os dados de treinamento
limite_treina_X=0.1;
count_treina_X=0;
for i=1:numel(erro_treina_X),
    if (erro_treina_X(i)>limite_treina_X)
        count_treina_X=count_treina_X+1;
    end
end
```

```
% estatística relacionada aos dados de treinamento
max_treina_X=max(erro_treina_X); % máximo
min_treina_X=min(erro_treina_X); % mínimo
media_treina_X=mean(erro_treina_X); % média
std_treina_X=std(erro_treina_X); % desvio padrão
estatistica_treina_X=[min_treina_X max_treina_X media_treina_X std_treina_X]
```

```
% cálculo das taxas de acerto da RNA alimentada com os dados de teste e de treinamento
P_teste_X=((numel(erro_teste_X)-count_teste_X)/numel(erro_teste_X))*100
```

```
P_treina_X=((numel(erro_treina_X)-count_treina_X)/numel(erro_treina_X))*100
```

```
% CRIAÇÃO DE GRADE DE DADOS PARA VISUALIZAÇÃO DO DESEMPENHO QUALITATIVO DA
% RNA
```

```
p_d = linspace(740,760,200); % limita valores da grade no eixo x do plano de observação
p_X = linspace(-10,1,200); % limita valores da grade no eixo y do plano de observação
[P_d,P_X] = meshgrid(p_d,p_X); % cria grade de dados
pp_dX = [P_X(:) P_d(:)]; % ajusta pontos da grade de dados a serem simulados
aa_dX = sim(net_X,pp_dX); % simula a resposta da RNA para todos os pontos da grade de dados
```

```
% laço para adequar a resposta da RNA alimentada com a grade de dados aos limites de tolerância, a fim de
% conceber um mapeamento da conformidade das amostras de gasolina
```

```
u=1;
v=1;
for i=1:numel(aa_dX),
    if (aa_dX(i)>(1-limite_treina_X) & aa_dX(i)<(1+limite_treina_X)) % define a zona de conformidade
        C_X(u) = pp_dX(1,i);
        C_dX(u) = pp_dX(2,i);
        u=u+1;
    else % define a zona de não-conformidade
        N_X(v) = pp_dX(1,i);
        N_dX(v) = pp_dX(2,i);
        v=v+1;
    end
end
```

```
% VISUALIZAÇÃO DO DESEMPENHO QUALITATIVO DA RNA
```

```
figure(3)
plot(C_dX,C_X,'b',N_dX,N_X,'r')
hold
plot(d_ok,X_ok,'y.',d_nok,X_nok,'k.','markersize',15);
xlabel('MASSA ESPECÍFICA [kg/m3]')
ylabel('MEDICÃO X [adimensional ou nm]')
title('MAPA DE CONFORMIDADE')
legend('Conforme RBF', 'Não-conforme RBF','Conforme Experimental', 'Não-conforme Experimental', -1)
axis([min(p_d) max(p_d) min(p_X) max(p_X)])
pause;
```

```
% ARMAZENAMENTO E GRAVAÇÃO DOS DADOS INERENTES ÀS RNA
```

```
cond2=questdlg('Deseja salvar essa RNA?','RBF treinada e testada','Sim','Não','Não');
if (cond2=='Sim') % EM CASO DE DESEMPENHO DA RNA SATISFATÓRIO
    save redebas_X net_X % gravação das variáveis da RNA no diretório local
    gensim(net_X); % função para gerar diagrama de blocos da RNA no Simulink
    msgbox('RNA salva e diagrama de blocos criado com sucesso','Confirmação de gravação da RNA')
```

```
% resultados relacionados às RNA para plotar gráficos em outros programas
```

```
resultado_teste_X = [vetor_teste_out_X_simula' vetor_teste_out_X']; % dados de teste
resultado_treina_X = [vetor_treina_out_X_simula' vetor_treina_out_X']; % dados de treinamento
curva_treinamento_X = [tr_X.epoch' tr_X.perf']; % dados da curva de treinamento
N_visual_X = [N_dX' N_X']; % dados do mapeamento qualitativo para amostras não-conformes
C_visual_X = [C_dX' C_X']; % dados do mapeamento qualitativo para amostras conformes
num_X = [estatistica_teste_X P_teste_X; estatistica_treina_X P_treina_X; 0 0 0 0 ...
    ... tr_X.perf (numel(tr_X.perf))];
parametros = [qtde_treina_ok qtde_teste_ok qtde_treina_nok qtde_teste_nok;eg_n sc_n nm_n df_n; eg_X ...
    ... sc_X nm_X df_X];
```

```
% comandos para salvar os resultados das RNA em arquivos *.txt
dlmwrite('treina_X.txt',resultado_treina_X,'delimiter',',','precision', '%.6f')
dlmwrite('teste_X.txt',resultado_teste_X,'delimiter',',','precision', '%.6f')
dlmwrite('curva_treina_X.txt',curva_treinamento_X,'delimiter',',','precision', '%.6f')
dlmwrite('visualiza_conforme_X.txt',C_visual_X,'delimiter',',','precision', '%.6f')
dlmwrite('visualiza_ao_conforme_X.txt',N_visual_X,'delimiter',',','precision', '%.6f')
dlmwrite('num_X.txt',num_X,'delimiter',',','precision', '%.6f')
dlmwrite('parametro_simula.txt',parametros,'delimiter',',','precision', '%.6f')

else % EM CASO DE DESEMPENHO DA RNA NÃO-SATISFATÓRIO, REINICIAR O PROGRAMA.
    msgbox('Obrigado por utilizar o programa !','Mensagem de finalização')
end

% finalizações
clear all;
close all;
clc;
```


ANEXO B

B.1 SUBMISSÕES E/OU PUBLICAÇÕES

Aqui se listam, em ordem cronológica decrescente, as submissões e/ou publicações veiculadas ao longo do curso de Mestrado, envolvendo artigos publicados em periódicos e em anais de eventos, além de resumos publicados em eventos e trabalhos enviados para concursos, as quais foram subdivididas em trabalhos relacionados com a Dissertação e outros trabalhos realizados.

B.1.1 Trabalhos relacionados com a dissertação

B.1.1.1 Artigos publicados em periódicos

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

B.1.1.2 Artigos publicados em anais de eventos

POSSETTI, G. R. C., CAMILOTTI, E., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., FALATE, R., DE ARRUDA, L. V. R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Sensor Inteligente a Fibra Ótica para Análise da Conformidade da Gasolina Brasileira. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2008, 2008, Rio de Janeiro. **Technical Papers**, IBP1973_08, 2008.

POSSETTI, G. R. C., CORADIN, F. K., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., DE ARRUDA, L. V. R., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Smart sensors for the petroleum sector based on long period gratings supervised by artificial neural networks. In:

19th International Conference on Optical Fibre Sensors, 2008, Perth. **Proceedings of SPIE**, v. 7004, p. 70045W, 2008.

POSSETTI, G. R. C., CORADIN, F. K., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., DE ARRUDA, L. V. R., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of artificial neural networks for conformity analysis of fuel performed with an optical fiber sensor. In: RIAO/OPTILAS 2007: 6th Ibero-American Conference on Optics (RIAO); 9th Latin-American Meeting on Optics, Lasers and Applications (OPTILAS), 2008, Campinas. **AIP Conference Proceedings**, v. 992, p. 265-270, 2008.

POSSETTI, G. R. C., FALATE, R., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of an optical fiber sensor in the analysis of Brazilian gasoline conformity. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (ENFMC), 2007, São Lourenço. **Optics Technical Digest**, p. 234-237, 2007.

FALATE, R., POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., FABRIS, J. L., KALINOWSKI, H. J. Temperature influence of an air-conditioner in refractive index measurements using long-period fiber gratings. In: Third European Workshop on Optical Fibre Sensors, 2007, Napoles. **Proceedings of SPIE**, n. 6619, p. 66193W, 2007.

B.1.1.3 Resumos publicados em eventos

POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Sensor a Fibra Ótica Supervisionado por Redes Neurais Artificiais para Verificação da Conformidade da Gasolina Brasileira. 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.

POSSETTI, G. R. C., CAMILOTTI, E., CORADIN, F. K., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., ARRUDA, L. V. R., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Sensor a fibra ótica para determinação da conformidade da gasolina brasileira. In: IX Reunião Anual de Avaliação do Programa PRH-ANP/MCT - RAA 2007, Campinas, 2007. **Livro de Resumos**, 2007.

B.1.1.4 Trabalhos enviados para concursos

POSSETTI, G. R. C., FABRIS, J. L. Sensor Inteligente a Fibra Ótica para Análise da Qualidade da Gasolina Brasileira. In: **Prêmio Petrobras de Tecnologia 2007/2008 – 4ª Edição**, Tecnologia de Produto, Mestrado, submetido, 2008.

B.1.2 Outros trabalhos realizados

B.1.2.1 Artigos publicados em periódicos

POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., PREVEDELLO, C. L., MULLER, M., FABRIS, J. L. Salinity measurement in water environment with a long period grating based interferometer, **Measurement Science and Technology**, v. 20, 034003, 2009.

POSSETTI, G. R. C., CAMIOTTI, 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**, submitted, 2008.

PATYK, R. L., MARTINI, M. M. J., POSSETTI, G. R. C., LOURENÇO, I. Jr., MAZUR, W. KALINOWSKI, H. J. Determination of the Recording Profile of Fiber Optic Bragg Gratings. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, submitted, 2008.

KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Influence of the surrounding refractive index on the thermal and strain sensitivities of a cascaded long period grating, **Measurement Science and Technology**, v. 18, p. 3111-3116, 2007.

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

KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Non-Linear Behavior of Long Period Grating Thermal Sensitivity in Different Surroundings, **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, v. 6, p. 336-345, 2007.

B.1.2.2 Artigos publicados em anais de eventos

POSSETTI, G. R. C., CAMILOTTI, E., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Measurement of Ethanol Concentration in Water Solution with Long Period Fiber Grating Transducer. In: 13° SBMO - Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica; 8° CBMag - Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo; MOMAG 2008, 2008, Florianópolis. **Anais**, p. 290-293, 2008.

PATYK, R. L., POSSETTI, G. R. C., LOURENÇO, I. Jr., MARTINI, M. M. J., MAZUR, W. KALINOWSKI, H. J. Determinação do Perfil de Escrita para Redes de Bragg em Fibra Ótica. In: 13° SBMO - Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica; 8° CBMag - Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo; MOMAG 2008, 2008, Florianópolis. **Anais**, p. 283-286, 2008.

LOURENÇO, I. Jr., POSSETTI, G. R. C., KULLER, F., MULLER, M., FABRIS, J. L. Fiber Bragg Grating Sensor Applied on the Drying Time of Latex Paint Monitoring. In: 13° SBMO - Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica; 8° CBMag - Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo; MOMAG 2008, 2008, Florianópolis. **Anais**, p. 399-401, 2008.

POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., PREVEDELLO, C. L., MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of Mach-Zehnder interferometer based on long period grating structure for salinity measurement in water environment. In: 19th International Conference on Optical Fibre Sensors, 2008, Perth. **Proceedings of SPIE**, v. 7004, p. 70043C, 2008.

COSTA, R. Z. V., KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Nonlinear Thermal Sensitivity of a Long-Period Grating. In: SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference, 2007, Salvador. **IEEE Catalog Number: 07TH8919C**, Library of Congress: 2006933012, p. 693-697, 2007.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, G. P. *Fiber-Optic Communication Systems*, ed. 2, John Wiley & Sons, 1997.
- ALLSOP, T., ZHANG, L., BENNION, I. Detection of organic aromatic compound in paraffin by a long-period fiber grating optical sensor with optimized sensitivity. **Optics Communications**, v. 191, p. 181-190, 2001.
- BARRETO, J. M. *Introdução às Redes Neurais Artificiais*, Laboratório de Conexão e Ciências Cognitivas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- BEY, S. K. A. K., LAM, C. C. C., SUN, T., GRATTAN, K. T. V. Chloride ion optical sensing using a long period grating pair. **Sensors and Actuators A**, v.141, p. 390-395, 2008.
- BHATIA, V., VENGSARKAR, A. M. Optical Fiber Long-Period Grating Sensors. **Optical Letters**, v. 21, p. 692-694, 1996.
- BHATIA, V. *Properties and Sensing Applications of Long-Period Gratings*. **Doctorate Thesis**, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.
- BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gasolina automotiva - Determinação do teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC), ABNT NBR 13992, 1997.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto, Portaria n. 309, de 27 de dezembro de 2001.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Cartilha do posto revendedor de combustíveis, ed. 3, 2008.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Ações de Fiscalização – Histórico, disponível em <http://www.anp.gov.br/petro/fiscalizacao.asp>, acessado em 30 de janeiro de 2009.
- CARVALHO, L. A. V. Aplicação de Redes Neurais na Implementação de um Sistema de Auxílio ao Diagnóstico em um Instrumento Médico-Hospitalar. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 17, n. 1, p. 12-21, 2004.

- CASTRO, M. C. F. Predição Não-Linear de Séries Temporais Usando Redes Neurais RBF por Decomposição em Componentes Principais. **Tese de Doutorado**, UNICAMP, 2001.
- CHEN S., CONAN, C. F. N., GRANT, P. M. Orthogonal Least Squares Learning Algorithm for Radial Basis Function Networks. **IEEE Transactions on Neural Networks**, v. 2, n. 2, p. 302-309, 1991.
- CHERIN, A. H. An Introduction to Optical Fibers, Bell Telephone Laboratories, 1983.
- CHIANG, K. S., YUNQI, L., NG, M. N., DONG, X. Analysis of etched long-period fibre grating and its response to external refractive index. **Electronics Letters**, v. 36, n. 11, p. 966-967, 2000.
- CHRYSSIS, A. N., SAINI, S. S., LEE, DAGENAIS, M., Increase Sensitivity and Parametric Discrimination Using Higher Order Modes of Etched-Core Fiber Bragg Grating Sensors. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 18, n. 1, p. 178-180, 2006.
- CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., MEIEN, O. F. V. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 76, n. 1, p. 55-63, 2005.
- COWIE, B. M., MAIN, A. S., WEBB, D. J., BRETT, P. N. Distributive tactile sensing using fibre Bragg grating sensors. **Proceedings of SPIE**, n. 6619, p. 66193T, 2007.
- CUSANO, A., IADICICCO, A., CAMPOPIANO, S., GIORDANO, M., CUTOLO, A., Thinned and micro-structured fibre Bragg gratings: towards new all-fibre high-sensitivity chemical sensors. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 7, p. 734-741, 2005.
- DELISA, M. P., ZHANG, Z., SHILOACH, M., PILEVAR, S., DAVIS, C. C., SIRKIS, J. S., BENTLEY, W. E. Evanescent wave long period fiber Bragg grating as an immobilized antibody biosensor. **Anal. Chem.**, v. 72, p. 2895-2900, 2000.
- DIANOV, E. M., VASIL'EV, S. A., KURKOV, A. S., MEDVEDKOV, O. I., PROTOPOPOV, V. N., In-fiber Mach-Zehnder interferometer based on a pair of long period gratings, **Proceedings of ECOC 96**, v. 1, p. 65-68, 1996.
- DUHEM, O., HENNINOT, J.F., DOUAY, M. Study of in fiber Mach-Zehnder interferometer based on two spaced 3-dB long period gratings surrounded by a refractive index higher than that of silica. **Optics Communications**, v. 180, p. 255-262, 2000.

- ERDOGAN, T. Fiber grating spectra. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, p. 1277–1294, 1997.
- FALATE, R. Produção e Caracterização de Redes de Período Longo para Aplicações em Sensoriamento. **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2002.
- FALATE, R., KAMIKAWACHI, R. C., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L. Fiber Optic Hydrocarbon Sensors Based on Long Period Gratings. **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, v. 3, n. 5, p. 47–55, 2004.
- FALATE, R., KAMIKAWACHI, FABRIS, J. L., R. C., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J. Fiber Optic Sensors for Hydrocarbon Detection. **Sensors and Actuators B**, v. 105, n. 2, p. 430–436, 2005.
- FALATE, R. Redes de Período Longo Fabricadas com Arco Elétrico como Sensores para Parâmetros Físico-Químicos. **Tese de Doutorado**, UTFPR, 2006.
- FALATE, R., FRAZÃO, O., REGO, G., FABRIS, J. L., SANTOS J. L. Refractometric sensor based on a phase-shifted long period fiber grating. **Applied Optics**, v. 45, n. 21, p. 5066–5072, 2006.
- FALATE, R., NIKE, K., COSTA, P. R. N., CAÇÃO, E. J., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L. Alternative Technique for Biodiesel Quality Control Using an Optical Fiber Long-Period Grating Sensor. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1677-1680, 2007a.
- FALATE, R., POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., FABRIS, J. L., KALINOWSKI, H. J. Temperature influence of an air-conditioner in refractive index measurements using long-period fiber gratings. **Proceedings of SPIE**, n. 6619, p. 66193W, 2007b.
- FALCIAI, R., MIGNANI, A. G., VANNINI, A. Long period gratings as solution concentration sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 74, p. 74-77, 2001.
- FERNEDA, E. Redes Neurais e sua aplicação em sistemas de recuperação de informação. **Ci. Inf.**, v. 35, n. 1, p. 25-30, 2006.
- GLOBAL, I. A. Fiber Optic Sensors: A Global Strategic Business Report. **Business Report**, MCP-1781, 2008.

- GONÇALVES, A. A. J. Metrologia – Parte I, Laboratório de Metrologia e Automação, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- GOWAR, J. Optical Communication Systems, Prantice-Hall, 1984.
- GUSKEN, E., SALGADO, R. M., ROSSELL, C. E. V., OHISHI, T., SUSUKI, C. K. Hybrid optical fiber sensor and artificial neural networks system for bioethanol quality control and productivity enhancement. **Proceedings of SPIE**, vol. 7004, p. 70042Z, 2008.
- HAYKIN, S. Neural Networks: a Comprehensive Foundation, ed. 2, Prentice-Hall, 1999.
- HAUS, H. A., HUANG, W. Coupled-Mode Theory. **Proceedings of the IEEE**, v. 19, n. 10, p. 1505-1518, 1991.
- HILL, K. O., FUJII, Y., JOHNSON, D. C., KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. **Appl. Phys. Lett.**, v. 32, n. 10, p. 647-649, 1978.
- INMETRO, Sistema Internacional de Unidades: SI, ed. 8, 2003.
- JAMES, S. W., REES, N. D., TATAM, R. P. Optical fiber long period gratings with thin film overlays. **Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest - OFS2002**, p. 119-122, 2002.
- JAMES, S. W, TATAM, R. P. Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application. **Measurement Science and Technology**, v. 14, p. R49–R61, 2003.
- KALLIGEROS, S., ZANNIKOS, F., STOURNAS, S., LOIS, E. Fuel adulteration issues in Greece. **Energy**, v. 28, p. 15-26, 2003.
- KAMIKAWACHI, R. C. Estudo de Redes de Período Longo como Elemento Sensor de Hidrocarbonetos. **Dissertação de Mestrado**, UTFPR, 2003.
- KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L. Cr (III) and Cr (VI) detection in water environment using an optical fiber grating sensor. **Proceedings of SPIE**, v. 5622, p. 935-938, 2004.
- KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Influence of External Medium Refractive Index on the Waveguide Dispersion Factor and Thermo-Optic Coefficient of Cascaded Long-Period Gratings. **Proceedings of SPIE**, p. ThE84, 2006.

- KAMIKAWACHI, R. Dispositivos Sensores em Fibra para Uso em Refratometria. **Tese de Doutorado**, UTFPR, 2007.
- KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Influence of surrounding media refractive index on the thermal and strain sensitivities of long-period gratings. **Applied Optics**, v. 46, n. 15, p. 2831-2837, 2007.
- KASHYAP, R. Fiber Bragg Gratings, Academic Press, 1999.
- KHALIQ, S., JAMES, S. W., TATAM, R. P. Fibre-optics liquid level sensor using a long-period grating. **Optical Letters**, v. 26, p. 1224-1226, 2001.
- KLEMBA, F., KAMIKAWACHI, R. C., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L. Sensor a Fibra Ótica para Detecção de Hidrocarbonetos em Oleodutos. **Anais do Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004**, IBP37604, 2004.
- KUEH, S. R. M., PARNAS, R. S., ADVANI, S. G. A methodology for using long-period gratings and mold-filling simulations to minimize the intrusiveness of flow sensors in liquid composite molding. **Composites Science and Technology**, v. 62, p. 311-327, 2002.
- LEE, B. H., NISHII, J. Self-interference of long-period fiber grating and its application as temperature sensor. **Electronics Letters**, v. 34, p. 2059-2060, 1998.
- LIU Y.; WILLIAMS, J. A. R.; ZHANG, L.; BENNION, I. Phase shifted and cascaded long period fiber gratings. **Optics Communications**, n. 164, p. 27-31, 1999.
- LÓPEZ-HIGUERA, J. M. Optical Sensors, Universidad de Cantabria, 1998.
- MAIN, A. S., COWIE, B. M., WEBB, D. J. Low cost distributive sensing smart surface. **Proceedings of SPIE**, p. FA5, 2006.
- MATSUMOTO, E. Y. Matlab[®] 7: fundamentos, ed. 1, Érica, 2004.
- MATSUMOTO, E. Y. Simulink[®] 5: fundamentos, ed. 1, Érica, 2003.
- MCCULLOCH, W. S., PITTS, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. **Bulletin of Mathematical Biophysics**, v. 5, p. 115-133, 1943.
- MENDES, P. Desafios no Combate à Adulteração de Gasolina por Solventes: Programa de Marcação de Solventes. **ANP - Informe Conjuntura & Informação**, v. 40, p. 2-10, 2008.

- NAJAFI, G.; GHOBADIAN, B.; TAVAKOLI, T.; BUTTSWORTH, D. R.; YUSAF, T. F.; FAIZOLLAHNEJAD, M. Performance and exhaust emissions of a gasoline engine with ethanol blended gasoline fuels using artificial neural network. **Applied Energy**, v. 86, n. 5, p. 630-639, 2009.
- OKAMOTO, K. *Fundamentals of Optical Waveguides*, Academic Press, 2000.
- OTHONOS, A., KALLI, K., *Fiber Bragg Gratings: Fundamental and Applications in Telecommunications and sensing*, Artech House, 1999.
- PATERNO, A. S., ARRUDA, L. V. R., KALINOWSKI, H. J. Approximation methods of optical spectra: an analysis of the application of constructive RBF networks in fiber optic sensing. **Learning and Nonlinear Models**, v. 3, n. 2, p. 61-70, 2005.
- PATERNO, A. S., SILVA, J. C. C., MILCZEWSKI, M. S., ARRUDA, L. V. R., KALINOWSKI, H. J. Radial-basis function network for the approximation of FBG sensor spectra with distorted peaks. **Measurement Science and Technology**, v. 17, p. 1039-1045, 2006.
- PATRA, D., MISHRA, A. K. Study of diesel fuel contamination by excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence. **Analytica Chimica Acta**, v. 454, p. 209-215, 2002.
- PATRICK, H. J., KERSEY, A. D., BUCHOLTZ, F., Analysis of the Response of Long Period Fiber Grating to External Index of Refraction. **Journal of Lightwave Technology**, v. 16, n. 9, p. 1606-1612, 1998a.
- PATRICK, H. J., CHANG, C. C., VOHRA, S.T. Long period fibre gratings for structural bend sensing. **Electronics Letters**, v. 34, n. 18, p. 1773-1775, 1998b.
- POSSETTI, G. R. C., FALATE, R., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of an optical fiber sensor in the analysis of Brazilian gasoline conformity. **XXX ENFMC - Annals of Optics**, p. 234-237, 2007.
- POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., PREVEDELLO, C. L., MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of Mach-Zehnder interferometer based on long period grating structure for salinity measurement in water environment. **Proceedings of SPIE**, v. 7004, p. 70043C, 2008.

- POWELL, M. J. D. Radial basis function approximations to polynomials. **Numerical Analysis Proceedings**, p. 223-241, 1988.
- SCAFI, S. H. F. Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo. **Tese de Doutorado**, UNICAMP, 2005.
- SCHROEDER, K., ECKE, W., MUELLER, R., WILLSCH, R., ANDREEV, A., A fibre Bragg grating refractometer. **Measurement Science and Technology**, v. 12, p. 757-764, 2001.
- SEGAL, R., KOTHARI, M. L. Radial Basis Function (RBF) Network Adaptive Power System Stabilizer. **IEEE Transactions on Neural Networks**, v. 15, n. 11, p. 722-727, 2000.
- SHU, X.; ZHU, X.; JIANG, S.; SHI, W. and HUANG, D. High sensitivity of dual resonant peaks of long-period fibre grating to surrounding refractive index changes. **Electronics Letters**, v. 35, n. 18, p. 1580-1581, 1999.
- SHU, X. and HUANG, D. High sensitive chemical sensor based on the measurement of separation of dual resonant peaks in a 100- μm -period fiber grating. **Optics Communications**, v. 171, p. 65-69, 1999.
- SILVA FILHO, D., CARNEIRO, A. A. F. M., ARAÚJO, A. F. R. Redes RBF Aplicadas à Simulação da Operação de Usinas Hidroelétricas. **Proceedings of the IV Brazilian Conference on Neural Networks**, p. 275-280, 1999.
- SUN, J., CHAN, C.C., TAN, K.M., DONG, X.Y., 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**, v. 137, n. 2, p. 262-267, 2007a.
- SUN, J., CHAN, C.C., TAN, K.M., 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, 2007b.
- SWART, P.L. A single fibre Michelson interferometric sensor. **Technical Digest of OFS-16**, poster exhibition ThP-9, p. 602, 2003.

- TAKESHITA, E. V., REZENDE, R. V. P., SOUZA, S. M. A. G. U. , SOUZA, A. A. U. Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Fuel**, v. 87, p. 2168–2177, 2008.
- TANG, J. L., CHIANG, T.Y., CHANG, H.P., WANG, J.N. Studies on measurement of chloride ion concentration in concrete structures with long-period grating sensors. **Proceedings of SPIE**, v. 6174, p. 61743R-61751R, 2006a.
- TANG, J. L., CHENG, S. F., HSU, W. T., CHIANG, T. Y., CHAU, L. K., Fiber-optic biochemical with a colloidal gold-modified long period fiber grating. **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 105-119, 2006b.
- TANG, J.L., WANG, J.N. Measurement of chloride-ion concentration with long-period grating technology. **Smart Materials and Structures**, v. 16, p. 665-672, 2007.
- THARBY, R. Catching Gasoline and Diesel Adulteration. **The World Bank Note – Urban–Air Pollution**, v. 24743, p. 1-4, 2002.
- VASIL'EV, S. A., MEDVEDKOV, O. I., KOROLEV, I. G., BOZHKOVA, A. S., KURKOV, A. S., DIANOV, E. M. Fibre gratings and their applications. **Quantum Electron**, v. 35, n. 12, p. 1085-1103, 2005.
- VENGSAKAR, A. M., LEMAIRE, P. J., JUDKINS, J. B., BATHIA, V., SIPE, J. E., ERDOGAN, T. Long-period fiber gratings as band-rejection filters. **Proceedings of Conference on Optical Fiber Communications**, post-deadline paper PD4, 1995a.
- VENGSAKAR, A. M., LEMAIRE, P. J., JACOBOWITZ-VESELKA, G., BHATIA, V., JUDKINS, J. B. Long-period fiber gratings as gain flattening and laser stabilizing devices. **Proceedings of Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communications**, post-deadline paper PD1, 1995b.
- VENGSAKAR, A. M., LEMAIRE, P. J., JUDKINS, J. B., BATHIA, V., SIPE, J. E., ERDOGAN, T. Long-period fiber gratings as band-rejection filters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 14, n. 1, p. 58-65, 1996a.
- VENGSAKAR, A. M., PEDRAZZANI, J. R., JUDKINS, J. B., LEMAIRE, P. J., BERGANO, N. S., and DAVIDSON, C. R. Long-period fiber-grating-based gain equalizers. **Optics Letters**, v. 21, n. 5, p. 336-338, 1996b.

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

WIEDEMANN, L. S. M., D'AVILA, L. A., AZEVEDO, D. A. Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 2, p. 139-146, 2005.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG^a ELÉTRICA E INFORMÁTICA INDUSTRIAL

“Sensor inteligente à fibra ótica para análise da qualidade da gasolina brasileira”

por

Gustavo Rafael Collere Possetti

Esta Dissertação foi apresentada no dia 27 de fevereiro de 2009, como requisito parcial para a obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Informática Industrial. Aprovada pela Banca Examinadora composta pelos professores:

Prof.^a Dr. Marcia Muller
(Orientadora - UTFPR)

Prof.^a Dr. Lillian Cristina Côcco
(UFPR/LACAUT)

Prof.^a Dr. Lúcia Valéria Ramos Arruda
(UTFPR)

Visto e aprovado para impressão:

Prof. Dr. Humberto Remígio Gamba
(Coordenador do CPGEI)

RESUMO:

O monitoramento da qualidade de gasolinas, normalmente, é dispendioso, moroso e demanda mão-de-obra especializada para sua execução. Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a aplicabilidade de uma rede de período longo, um transdutor intrínseco à fibra ótica, como uma ferramenta auxiliar na identificação da conformidade de gasolinas produzidas e comercializadas no Brasil. Para tanto, o dispositivo foi caracterizado, preliminarmente, quanto ao índice de refração de diferentes substâncias, considerando, inclusive, as influências das pequenas flutuações de temperatura em sua resposta, bem como um método capaz de minimizá-las. O comportamento do transdutor quanto à concentração de álcool etílico anidro combustível na gasolina do tipo A e quanto à adição de etanol, tiner, aguarrás e querosene à gasolina do tipo C também foi investigado. O elemento ótico, ainda, foi colocado em contato com um conjunto de amostras de gasolina do tipo C, conformes e não-conformes à legislação brasileira. Os resultados dessas medidas, aliados às medidas de massas específicas e aos estados de conformidade das amostras, foram utilizados para treinar e testar redes neurais artificiais com função de base radial. Assim, estruturou-se um sistema de medição inteligente apto a avaliar a conformidade de gasolinas, minimizando custos e tempo inerentes aos testes laboratoriais convencionais.

PALAVRAS-CHAVE:

Sensor em fibra ótica, rede de período longo, rede neural artificial, gasolina, controle da qualidade de combustível.

ÁREAS/SUB-ÁREAS DE CONHECIMENTO:

3.04.00.00 – 7 Engenharia Elétrica

3.04.06.01 – 3 Teoria Eletromagnética, Microondas, Propagação de Ondas e Antenas

3.04.02.00 – 0 Medidas Elétricas, Magnéticas e Eletrônicas, Instrumentação

2009

Nº: 497