

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

**APLICAÇÃO DE TRANSDUTORES ÓTICOS PARA A MONITORAÇÃO  
DA QUALIDADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**CURITIBA**

**2015**

**MARIANNE SUMIE KAWANO**

**APLICAÇÃO DE TRANSDUTORES ÓTICOS PARA A MONITORAÇÃO DA  
QUALIDADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Tese de doutorado do Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná para obtenção do grau de “Doutor em Ciências” – Área de Concentração: Fotônica em Engenharia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marcia Muller  
Coorientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Curitiba  
2015



## AGRADECIMENTOS

A minha família, e amigos queridos.

Aos professores Dra. Marcia Muller e Dr. José Luís Fabris, pela orientação e dedicação no desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas de laboratório que sempre estiveram presentes durante as minhas dificuldades e conquistas.

Ao Dr. Gustavo Rafael Collere Possetti e ao professor Dr. Ricardo Canute Kamikawachi pelas contribuições e ensinamentos.

À professora Dra. Lúcia Valéria Ramos de Arruda, ao colega Cesar Ofuchi e à aluna de iniciação científica Raquel Rasia pela cooperação com as medidas utilizando ultrassom.

Ao professor Dr. Julio Cesar Azevedo pelo fornecimento de algumas amostras analisadas neste trabalho.

À UTFPR pelas instalações.

Ao LACAUT pela colaboração.

A CAPES, CNPq, Fundação Araucária e ANP, PRH – ANP/MCT, PRH10-UTFPR pelo apoio financeiro.

## RESUMO

KAWANO, Marianne. Aplicação de Transdutores óticos para monitoração da qualidade de biocombustíveis. 2015. 132p. Tese (Doutorado em Fotônica em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

No presente trabalho foram estudadas as respostas de sensores óticos baseados em rede de período longo em cascata (CLPG) na avaliação de biocombustíveis (biodiesel de soja e etanol) em diferentes situações de não conformidade, simulando casos de possíveis adulterações ou ainda falhas no processo de fabricação. Para tanto, os dispositivos serviram como transdutores de índice de refração das substâncias analisadas. Em uma das aplicações dos sensores foram avaliadas misturas entre biodiesel de soja e óleo de soja comercial, sendo observado o desempenho do sensor ótico ao longo de toda a faixa de concentração de óleo em biodiesel (0 – 100%) e, as características metrológicas foram calculadas para três faixas de operação do sistema, abrangendo diferentes faixas de concentrações. Para as faixas 1 a 3, a sensibilidade variou de 0,06 – 0,30 nm / % v/v e a resolução de 0,17 a 0,03 % / v/v. Com o intuito de comparar resultados, as mesmas amostras de biodiesel-óleo foram avaliadas com técnicas de ultrassom, obtendo para esse, sensibilidade de 0,70 m/s / % v/v e resolução de 0,4 %. Outra situação estudada foi com relação às misturas entre biodiesel de soja e metanol e a resposta do sensor ótico apresentou resolução de 0,007 – 0,001 % / v/v. Por meio dessas respostas pôde-se desenvolver um método analítico no qual se utiliza o sensor ótico para a determinação de constituintes em misturas ternárias (biodiesel-óleo-metanol), desde que associando à operação do sensor a variação de temperatura das amostras. Em outra parte do trabalho, o sensor ótico também foi empregado na avaliação de etanol. A resposta do sensor para misturas etanol-metanol apresentou resolução de 0,19 % / v/v, enquanto que, a avaliação dessas mesmas substâncias utilizando o ultrassom, apresentou resolução de 0,26 % / v/v. Outra situação analisada com o sensor ótico, para a análise da conformidade do etanol combustível, foram amostras apresentando misturas ternárias (etanol-metanol-água) em que se fez necessária a avaliação dessas misturas por meio de um refratômetro de Abbe e medidas de densidade. Os resultados encontrados apresentaram-se promissores ao relacionar os dados refratométricos em relação às densidades obtidas para cada amostra, uma vez que, apenas um desses parâmetros não seria capaz de identificar a conformidade do produto. Foi possível então determinar, dentre todos os resultados, uma região de conformidade para o etanol combustível.

**Palavras-chave:** Redes de período longo, redes de período longo em cascata, biodiesel, etanol, metanol.

## ABSTRACT

KAWANO, Marianne. *Application of optical transducers for biofuels quality monitoring*. 2015. 132p. Tese (Doutorado em Fotônica em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

*In the present work were studied the responses of the optical sensors based on cascaded long period gratings (CLPG) to evaluate biofuels (soy biodiesel and ethanol) in different situations of non-compliance, simulating cases of possible tampering or failures in the process manufacturing. To this end, the devices served as refractive index transducers of the analyzed substances. One of the applications of the sensors were evaluated mixtures of soybean biodiesel and commercial soybean oil, observing the performance of the optical sensor over the whole range of biodiesel oil concentration (0 - 100%) and the metrological characteristics were calculated for three system operating ranges covering different concentration ranges. In lanes 1 through 3, the sensitivity ranged from 0.06 to 0.30 nm / % v / v and the resolution from 0.17 to 0.03% / v / v. In order to compare the results, the same samples of biodiesel oil, were assessed by ultrasound techniques for obtaining this, a sensitivity of 0.70 m / sec / v / v% and resolution of 0.4%. Another situation studied involved mixtures of soybean biodiesel and methanol and the response of the optical sensor showed resolution from 0.007 to 0.001% / v / v. Through these responses could be developed an analytical method which uses the optical sensor for the determination of constituents of ternary mixtures (biodiesel - soybean oil - methanol) associating to the sensor the right temperature of the samples. Another part of the work, the optical sensor was used in the evaluation of ethanol. The sensor response for ethanol-methanol mixtures showed resolution of 0.19% / v / v, while the evaluation of those substances using ultrasound, showed resolution of 0.26% / v / v. Another situation observed using the optical sensor was the analysis of ethanol fuel with samples having ternary mixtures (ethanol-methanol-water) in which the evaluation of these mixtures by means of a refractometer Abbe and density measurements made necessary. The results presented in these analysis are promising when related the refractometric to densities datas obtained for each sample, since only one of these parameters would not be able to identify the product conformity. It was then possible to determine, among all results, a compliance region for ethanol fuel.*

**Keywords:** Long Period Gratings, cascaded long period gratings, biodiesel, ethanol, methanol.

## LISTA DE FIGURAS

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 1 -  | Gráfico demonstrativo da taxa de não conformidade para cada tipo de combustível.....   | 22 |
| Figura 2 -  | Representação da reação de transesterificação no processo de fabricação do biodiesel.....  | 33 |
| Figura 3 -  | Desenho esquemático do funcionamento de uma LPG .....  | 41 |
| Figura 4 -  | Desenho esquemático de duas LPG gravadas em série formando um interferômetro de Mach-Zehnder.....  | 45 |
| Figura 5 -  | Espectros de uma LPG e uma CLPG.....   | 45 |
| Figura 6 -  | Espectros de CLPG com tamanhos diferentes de cavidade: (a) CLPG com 4 cm de cavidade e (b) CLPG com 6 cm de cavidade.....  | 46 |
| Figura 7 -  | Representação esquemática de uma CLPG com extremidade espelhada.....   | 47 |
| Figura 8 -  | Desenho representativo de onda longitudinal .....  | 50 |
| Figura 9 -  | Esquemático do sistema de aquisição do tempo de trânsito da onda ultrassônica .....  | 51 |
| Figura 10 - | Fotografia do aparato para fixação da CLPG .....   | 54 |
| Figura 11 - | Fotografia do suporte de acrílico para acondicionamento dos tubos de ensaio dentro do banho térmico .....  | 55 |
| Figura 12 - | Fotografia da rede imersa em amostra mantida sob temperatura de $(90,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$ em banho térmico.....   | 60 |
| Figura 13 - | Desenho esquemático do sistema de ultrassom.....   | 62 |
| Figura 14 - | Fotografia da montagem experimental do sistema de ultrassom .....  | 63 |
| Figura 15 - | Interface do <i>software</i> de aquisição do sistema de ultrassom .....  | 64 |
| Figura 16 - | Ambiente Matlab <sup>®</sup> utilizado para análise dos dados adquiridos nas medidas com ultrassom .....   | 64 |
| Figura 17 - | Espectro de reflexão da CLPG (A), em escala logarítmica, quando imersa no ar a $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .....  | 71 |
| Figura 18 - | Curvas de calibração e sensibilidade ao índice de refração externo à CLPG .....  | 73 |
| Figura 19 - | Espectro de reflexão da CLPG B, em escala logarítmica, quando imersa no ar a $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .....  | 74 |
| Figura 20 - | Curvas de calibração e sensibilidade da CLPG (B).....  | 75 |
| Figura 21 - | Gráfico relacionado às amostras em diferentes concentrações e seus respectivos valores de índice de refração.....  | 76 |
| Figura 22 - | Representação gráfica do comportamento da franja de referência da CLPG quando submersa em todas as amostras OX em um conjunto de 30 medições em condições de repetibilidade..... | 77 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figura 23 - | Representação gráfica do comportamento da franja de referência da CLPG quando submersa em todas as amostras OX em um conjunto de três medições em condições de reprodutibilidade .....   | 78  |
| Figura 24 - | Curvas de resposta e de sensibilidade da CLPG (A) quando em contato com as substâncias em análise .....  | 79  |
| Figura 25 - | Curvas de sensibilidade e de resolução da CLPG (A) .....   | 81  |
| Figura 26 - | Gráfico representativo da divisão de faixas de operação do sistema....   | 81  |
| Figura 27 - | Ajuste linear para cada faixa de operação do sistema.....  | 82  |
| Figura 28 - | Índices de refração das amostras biodiesel – óleo (0 – 20%) em temperatura de $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .....   | 84  |
| Figura 29 - | Evolução térmica das amostras de biodiesel – óleo.....   | 84  |
| Figura 30 - | Resposta da CLPG (B) em comprimento de onda para as amostras biodiesel – óleo sob temperatura de $(60,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$ .....  | 85  |
| Figura 31 - | Gráfico de resposta das análises das amostras OX utilizando método de ultrassom.....   | 87  |
| Figura 32 - | Espectros de resposta da CLPG (A) em contato com as amostras M0, M5 e M10 em $(40,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$ .....  | 88  |
| Figura 33 - | Representação gráfica do comportamento da franja $\lambda_3$ da CLPG (A), quando submersa nas amostras MX, para um conjunto de 30 medições em condições de repetibilidade em temperatura de $(40,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$ ..... | 89  |
| Figura 34 - | Índices de refração das amostras MX, medidas em refratometro de Abbe em temperatura de $20^{\circ}\text{C}$ e $40^{\circ}\text{C}$ .....   | 90  |
| Figura 35 - | Curva de resposta da CLPG (A) quando imersa nas amostras MX à $(40,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$ .....   | 90  |
| Figura 36 - | Curvas de sensibilidade (azul) e resolução (vermelha) da CLPG (A) para medidas das amostras MX à $(40,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$ .....  | 91  |
| Figura 37 - | Índices de refração das amostras MX (0 – 20%) à $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .....   | 92  |
| Figura 38 - | Evolução térmica dos índices de refração das misturas MX.....  | 93  |
| Figura 39 - | Gráfico de resposta da CLPG (B) para as amostras MX à $(44,00 \pm 0,01)^{\circ}\text{C}$ .....   | 94  |
| Figura 40 - | Rotina completa para detecção da presença de óleo ou metanol em biodiesel utilizando o sensor ótico.....   | 97  |
| Figura 41 - | Índices de refração das misturas de etanol – metanol com refratômetro de Abbe à $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .....   | 98  |
| Figura 42 - | Resposta da CLPG (A), em comprimento de onda para as amostras contendo diferentes concentrações de metanol em etanol.....  | 99  |
| Figura 43 - | Índices de refração das misturas de metanol em etanol (0 – 100%) à $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .....  | 101 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| Figura 44 - | Resposta da CLPG (B) quanto ao índice de refração das amostras etanol – metanol à $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .....   | 102 |
| Figura 45 - | Resposta do ultrassom, em velocidade do som, para as misturas etanol – metanol em diferentes concentrações.....  | 103 |
| Figura 46 - | Medidas de índices de refração das misturas binárias sob temperatura de $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , utilizando o refratômetro de Abbe, em que: (a) Metanol – Etanol; (b) Água – Etanol e (c) Água - Metanol ..... | 105 |
| Figura 47 - | Medidas de densidade das misturas binárias sob temperatura de $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , utilizando o refratômetro de Abbe, em que: (a) Metanol – Etanol; (b) Água – Etanol e (c) Água - Metanol.....            | 107 |
| Figura 48 - | Resposta da CLPG (B) quanto ao índice de refração das misturas binárias sob temperatura de $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ , em que: (a) Metanol – Etanol; (b) Água – Etanol e (c) Água - Metanol.....                | 108 |
| Figura 49 - | Gráfico de resposta da relação entre os valores de índices de refração e densidades das medidas realizadas com as misturas ternárias, sob temperatura de $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .....                          | 109 |
| Figura 50 - | Gráfico de resposta da CLPG (B) com relação ao índice de refração de misturas ternárias em 70% de etanol, sob temperatura de $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .....  | 111 |
| Figura 51 - | Gráfico de resposta da CLPG (B) com relação ao índice de refração de misturas ternárias em 80% de etanol, sob temperatura de $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .....  | 112 |
| Figura 52-  | Gráfico de resposta da CLPG (B) com relação ao índice de refração de misturas ternárias em 90% de etanol, sob temperatura de $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .....  | 113 |

## LISTA DE TABELAS

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Tabela 1 -  | Padrões de qualidade do biodiesel .....  | 35 |
| Tabela 2 -  | Especificações do EAC e EHC quanto suas características físico-químicas, limites de conformidade e métodos analíticos.....   | 38 |
| Tabela 3 -  | Concentração de óleo de soja comercial em biodiesel de soja (% v/v)  | 59 |
| Tabela 4 -  | Concentração de metanol em biodiesel de soja.....  | 66 |
| Tabela 5 -  | Proporções volumétricas, índices de refração e densidades das amostras ternárias etanol-metanol-água.....  | 69 |
| Tabela 6 -  | Índices de refração das substâncias e respectivos comprimentos de onda da franja de referência .....   | 72 |
| Tabela 7 -  | Médias dos valores em comprimento de onda da CLPG (A) e incerteza combinada ( $\sigma_c$ ) para cada substância analisada.....   | 72 |
| Tabela 8 -  | Valores de sensibilidade final da CLPG (A) em relação às diferentes substâncias .....  | 73 |
| Tabela 9 -  | Médias dos valores em comprimento de onda da CLPG (B) e incerteza combinada ( $\sigma_c$ ) para cada substância analisada.....   | 74 |
| Tabela 10 - | Valores de sensibilidade final da CLPG (B), em relação às diferentes substâncias.....  | 75 |
| Tabela 11 - | Valores dos comprimentos de onda da franja de referência em cada amostra analisada para as três medidas em reprodutibilidade, as médias estatísticas e a incerteza combinada ( $\sigma_c$ )..... | 78 |
| Tabela 12 - | Valores de sensibilidade final da CLPG (A) e da resolução, em relação às diferentes concentrações de OX .....  | 80 |
| Tabela 13 - | Valores de sensibilidade e resolução para cada faixa de operação da CLPG (A).....  | 82 |
| Tabela 14 - | Valores das características metrológicas da CLPG (A) para as três faixas de concentração de OX.....  | 83 |
| Tabela 15 - | Coeficientes termo óticos das amostras OX.....   | 85 |
| Tabela 16 - | Incertezas calculadas para cada amostra de biodiesel – óleo.....   | 86 |
| Tabela 17 - | Características metrológicas da CLPG (B), em termos de percentual volumétrico, para as amostras OX.....  | 86 |
| Tabela 18 - | Valores das características metrológicas referentes ao ultrassom.....  | 88 |
| Tabela 19 - | Características metrológicas para CLPG (A).....  | 91 |
| Tabela 20 - | Coeficientes termo óticos das amostras MX.....   | 93 |
| Tabela 21 - | Incertezas combinadas para cada amostra MX, correspondente às barras de erro dos pontos experimentais.....   | 95 |
| Tabela 22 - | Características metrológicas da CLPG (B), em medidas de MX.....  | 95 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 23 - Incertezas combinadas para cada amostra etanol – metanol correspondente às barras de erro dos pontos experimentais para a CLPG (A)..... | 99  |
| Tabela 24 - Características metrológicas da CLPG (A) considerando percentual volumétrico.....   | 100 |
| Tabela 25 - Incertezas combinadas para cada amostra etanol – metanol correspondente às barras de erro dos pontos experimentais para a CLPG (B)..... | 101 |
| Tabela 26 - Características metrológicas da CLPG (B).....   | 102 |
| Tabela 27 - Incertezas combinadas para cada amostra etanol – metanol.....   | 103 |
| Tabela 28 - Características metrológicas da técnica de ultrassom em percentual volumétrico.....   | 104 |

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

|                   |  |
|-------------------|--|
| AgNO <sub>3</sub> | - Nitrato de prata   |
| ANP               | - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis                          |
| CH <sub>4</sub>   | - Metano   |
| CLPG              | - <i>Cascaded Long Period Grating</i> (Rede de período longo em cascata)               |
| CO <sub>2</sub>   | - Dióxido de carbono   |
| EAC               | - Etanol Anidro Combustível  |
| EDFA              | - Erbium Doped Fiber Amplifier (Amplificador à fibra dopada com Érbio)                 |
| EHC               | - Etanol Hidratado Combustível   |
| KrF               | - Fluoreto de kriptônio  |
| LANOE             | - Laboratório de Nanoestruturas  |
| LASCA             | - Laboratório de Automação de Sistemas de Controle Avançado                            |
| LPG               | - <i>Long Period Grating</i> (Rede de período longo)                                   |
| LED               | - <i>Light Emission Diode</i> (diodo de emissão de luz)                                |
| OSA               | - <i>Optical Spectrum Analyzer</i> (analisador de espectros óticos)                    |
| PCF               | - <i>Photonic Crystal Fiber</i> (Fibra de cristal fotônico)                            |
| SONAR             | - <i>Sound Navigation and Ranging</i> (Navegação e determinação de distância pelo som) |
| US                | - Ultrassom  |
| UTFPR             | - Universidade tecnológica Federal do Paraná   |
| UV                | - Ultravioleta   |

## SUMÁRIO

|  |            |
|--|------------|
| <b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>14</b>  |
| 1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....  | 14         |
| 1.1.2 Biocombustíveis.....   | 16         |
| 1.1.2.1 Biodiesel.....   | 17         |
| 1.1.2.2 Etanol.....  | 20         |
| 1.1.3 Adulteração de biocombustíveis.....  | 21         |
| 1.2. ESTADO DA ARTE .....  | 24         |
| 1.2.1. Redes de período longo (LPG) .....  | 25         |
| 1.2.2. Redes de período longo em cascata (CLPG).....                                     | 27         |
| 1.2.3. Ultrassom.....  | 29         |
| 1.3 OBJETIVOS.....   | 30         |
| 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO.....   | 30         |
| <b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>   | <b>32</b>  |
| 2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS.....   | 32         |
| 2.1.1 Biodiesel: produção e características .....  | 32         |
| 2.1.2 Etanol: produção e características.....  | 36         |
| 2.2 PROPAGAÇÃO DA LUZ EM FIBRAS ÓTICAS.....  | 38         |
| 2.3 REDES DE PERÍODO LONGO (LPG) .....   | 40         |
| 2.4 REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA (CLPG).....  | 44         |
| 2.5 TÉCNICAS DE ULTRASSOM APLICADAS NA DETECÇÃO DE AMOSTRAS LÍQUIDAS.....                | 49         |
| <b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....</b>   | <b>53</b>  |
| 3.1 PRODUÇÃO DAS REDES EM FIBRA ÓTICA .....  | 53         |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CLPG QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO MEIO EXTERNO.....            | 54         |
| 3.3 AVALIAÇÃO DA MISTURA BODIESEL – ÓLEO.....  | 58         |
| 3.4 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BODIESEL – METANOL.....                                    | 66         |
| 3.5 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ETANOL – METANOL .....                                     | 68         |
| 3.6 AVALIAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS (ETANOL – METANOL – ÁGUA).....                      | 69         |
| <b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>   | <b>71</b>  |
| 4.1. RESPOSTAS DAS CLPG AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO MEIO EXTERNO À FIBRA .....              | 71         |
| 4.2 AVALIAÇÃO DE MISTURAS BODIESEL – ÓLEO.....   | 75         |
| 4.3 AVALIAÇÃO DAS MISTURAS BODIESEL-METANOL .....  | 88         |
| 4.4 DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES EM MISTURAS TERNÁRIAS (BODIESEL – ÓLEO – METANOL)..... | 96         |
| 4.5 AVALIAÇÃO DAS MISTURAS ETANOL - METANOL .....  | 98         |
| 4.5 AVALIAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS (ETANOL – METANOL – ÁGUA) .....                      | 104        |
| <b>CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>  | <b>114</b> |
| 5.1 CONCLUSÕES.....  | 114        |
| 5.2 TRABALHOS FUTUROS.....   | 116        |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>   | <b>118</b> |
| <b>ANEXO.....</b>  | <b>132</b> |

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A importância dos combustíveis minerais dentro da matriz energética brasileira é significativa quando se analisam dados relativos à produção nacional de petróleo, a qual teve um aumento de 2,5%, ultrapassando a marca de 768,5 milhões de barris, situando o Brasil na 13ª colocação no ranking mundial de produtores de petróleo. Nos últimos 10 anos, o crescimento médio anual da produção brasileira foi de 4,2% (BRASIL, 2012a). Entretanto, a utilização de combustíveis fósseis acarreta problemas ambientais e de sustentabilidade energética, uma vez que os produtos e seus derivados são obtidos por meio de fontes não renováveis.

É de comum acordo entre os cientistas que o aumento da concentração dos gases causadores do efeito estufa, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e o metano ( $\text{CH}_4$ ), acarretará sérias mudanças climáticas no planeta. Efeitos como o aumento da temperatura média global, variações no padrão das precipitações e elevação do nível dos oceanos poderão ser catastróficos frente à contínua tendência de aumento da população (SHAY, 1993; HERRERA, 1995). Nesse sentido, combustíveis renováveis são alternativas interessantes no intuito de frear as emissões causadas pelo uso de combustíveis minerais.

Com o uso de biodiesel, por exemplo, não haveria redução de  $\text{CO}_2$  em proporção exata de 1:1, pois para cada litro de biodiesel tem-se liberação de cerca de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada na atmosfera em relação a um litro de diesel convencional. Contudo, diferentemente desse combustível fóssil, o  $\text{CO}_2$  proveniente do biodiesel pode ser reciclado nas áreas agricultáveis, que geram uma nova partida de óleo vegetal para um novo ciclo de produção, gerando um balanço mais equilibrado entre a massa de carbono fixada e aquela presente na atmosfera, a qual participa do efeito estufa. Estima-se que, para cada quilograma de diesel não utilizado, um equivalente a 3,11 Kg de  $\text{CO}_2$  deixará de ser lançado na atmosfera. Em estudos realizados também estamos que a redução máxima da produção de  $\text{CO}_2$ ,

devido ao uso global de biodiesel, pode ser de aproximadamente 113 a 136 bilhões de quilogramas por ano (PETERSON e HUSTRULID, 1998)

Devido à probabilidade de escassez de combustíveis originados de fontes não renováveis em um futuro próximo e, com o intuito de suprir uma grande demanda energética originada pelo crescimento no número de veículos, vem sendo incentivada, em nível mundial, a produção de biocombustíveis de fontes alternativas, em destaque, o álcool e o biodiesel (SHAHID e JAMAL, 2008; HILL *et al.*, 2006).

Desde 1970, o Brasil utiliza o etanol proveniente da cana-de-açúcar como combustível de veículos leves e, desde 2005 foi estabelecida a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, conforme a lei federal Nº 11.097 de 13/01/2005 (BRASIL, 2005), bem como a instituição da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como órgão regulador da indústria do petróleo, gás natural, seus derivados e biocombustíveis, vinculada ao Ministério de Minas e Energia. A ANP é responsável por estabelecer as normas regulatórias, autorizar e fiscalizar as atividades relacionadas às seguintes atividades sobre os biocombustíveis: produção, transporte, transferência, armazenagem, estocagem, importação, exportação, distribuição, revenda e comercialização e avaliação de conformidade e certificação. Além de a produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciarem o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável, pode corroborar com a redução das importações de óleo diesel. Se comparado com o diesel, o biodiesel tem significativas vantagens ambientais. De acordo com estudos do *National Biodiesel Board* (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos), é demonstrado que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (o qual pode penetrar nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos se comparado ao óleo diesel. Além disso, o biodiesel é uma substância biodegradável, atóxica e de fácil manipulação (CASTRO *et al.*, 2005).

O etanol combustível, para ser comercializado no território nacional deve passar por processos de avaliação de sua qualidade, seguindo instruções determinadas pela ANP, conforme a Resolução nº 07/2011. Além disso, deve estar dentro das especificações contidas no regulamento técnico ANP nº 03/2011, o qual está baseado em métodos analíticos nacionais (NBR – Normas Brasileiras da ABNT – Agência Brasileira de Normas Técnicas) e internacionais (ASTM – *American Society for Testing and Materials*).

A ANP, por meio da Resolução nº 07/2008, estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel de uso rodoviário para comercialização em todo o território nacional, e define parâmetros sobre o controle da qualidade do produto. Esses parâmetros que definem a qualidade do biodiesel referem-se às propriedades gerais do biocombustível, a sua composição química e à pureza dos ácidos graxos presentes. O ponto essencial é que as misturas biodiesel/diesel atendam as especificações do diesel, principalmente quanto aos requisitos exigidos pelos sistemas de injeção, motor, filtragem e exaustão. A aceitação do biodiesel puro e da mistura biodiesel - diesel precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso.

A falsificação destes biocombustíveis está cada vez mais incidente e, para tentar solucionar as fraudes, é de suma importância o desenvolvimento de novas técnicas de análise e metodologias capazes determinar a presença de agentes adulterantes. Além da grande preocupação com relação à adulteração do combustível, sabe-se que as metodologias de análise convencionais apresentam desvantagens como o elevado tempo de análise, além da necessidade de laboratório e mão de obra especializadas. Portanto, o desenvolvimento de novas ferramentas capazes de auxiliar esse processo é de grande valia.

### 1.1.2 Biocombustíveis

O etanol utilizado como combustível no Brasil deve apresentar teor alcoólico de 99,3º de acordo com o INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas) e, para isso sofre o máximo de desidratação durante seu processo de fabricação. Uma das razões para que se tenha esse grau de pureza se deve ao fato de o etanol combustível ser adicionado à gasolina tipo A para obtenção da gasolina tipo C<sup>1</sup> (ANP, 2014).

Desde 1º de janeiro de 2010, todo o óleo diesel veicular comercializado ao consumidor final contém 5% de biodiesel, mistura denominada comercialmente por

---

<sup>1</sup> No Brasil faz-se adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC) em até 27,5% na gasolina pura (tipo A), conforme Lei Federal nº 13.033/2014.

Diesel B, nesse caso, B5, e essa mistura<sup>2</sup> tem suas especificações estabelecidas pela Resolução ANP nº 15/2006 constituída com base nas normas ASTM D6751 e EM 14214 (BRASIL, 2012b e LÔBO *et al.*, 2009).

#### 1.1.2.1 Biodiesel

Há muitos anos estudos vem sendo desenvolvidos quanto à fabricação de biodiesel de diferentes fontes. Os cientistas Feuge e Grose, em 1949 realizaram alterações físico-químicas do óleo de amendoim, gerando um produto com alto poder de combustão, denominado de biodiesel. Sequencialmente, mais estudos foram feitos quanto às reações de transformação de óleos vegetais em biocombustíveis, reação denominada de transesterificação (FORMO, 1954; ECKEY, 1956 e FREEDMAN *et al.*, 1984). A reação de transesterificação de óleos usada na produção de biodiesel se dá pela dissociação de moléculas de ácidos graxos por meio alcoólico (metanol ou etanol), gerando o éster (biodiesel) e a glicerina, como subproduto da reação (FRANGUI e HANNA, 1999; SCHUCHARDDT *et al.*, 1998).

A matéria prima utilizada para as reações de transesterificação pode ser de diferentes origens, ou seja, podem ser utilizados óleos de amendoim ou de fritura (COSTA NETO *et al.*, 2000) e (ZHANG *et al.*, 2003), óleo de girassol (ANTOLÍN *et al.*, 2002), babaçu, palma, entre outros (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000). Além dessas matérias primas para obtenção de biodiesel, estudos recentes indicam que este biocombustível pode ser obtido a partir de microalgas, devido à facilidade de seu cultivo, quantidade intracelular de lipídios, viabilidade de manipulação genética das vias metabólicas, duplicação da biomassa em um curto período de tempo e possibilidade de controlar estas condições (CHISTI, 2007; JOHNSON e WEN, 2009).

Antolín *et al.* (2002) também realizaram um trabalho mostrando a otimização no processo de produção do biodiesel a partir do óleo de girassol, fazendo o controle de parâmetros importantes como temperatura e umidade, os quais apresentavam influências durante o processo de transesterificação. As metodologias utilizadas na fabricação do biodiesel podem variar de acordo com a matéria prima ou o próprio processo produtivo. Apesar de a transesterificação ser uma reação relativamente simples, existem parâmetros que podem afetar seu rendimento, como por exemplo:

---

<sup>2</sup> Diesel B5 refere-se ao diesel comercializado em postos de combustíveis com adicional de 5% de biodiesel em sua composição conforme Resolução ANP nº 15/2006.

tipos de catalisadores, temperatura, razão molar entre triglicerídeos e álcool, modo de separação do éster, dentre outros. Com o intuito de otimizar o rendimento dessa reação, experimentos foram realizados a fim de obter condições ótimas de fabricação do biodiesel. Encinar *et al* (1999) realizaram seus experimentos variando a razão molar entre óleo de alcaçofra eo metanol, além de avaliarem a influencia de diferentes temperaturas durante a reação. Çetinkaya e Karaosmanoglu (2004) conseguiram melhorar o processo de transesterificação de óleo de cozinha usado, utilizando catalisador básico (NaOH) e metanol.

Pesquisadores demonstraram que a alcoólise<sup>3</sup> com metanol é tecnicamente mais viável, principalmente se comparado ao etanol hidratado, cujo teor de água retarda a reação além de causar reações secundárias, formando substâncias saponáceas (FREEDMAN *et al.*, 1986 e WRIGHT *et al.*, 1944). Apesar de o etanol ser obtido a partir da cana - de - açúcar, a qual é amplamente produzida no Brasil, o uso do metanol pode ser justificado uma vez que apresenta certas vantagens operacionais. O metanol comercial é obtido com menor teor de água, se comparado ao etanol; o processo de fabricação do biodiesel industrial por rota metílica é um processo que utiliza equipamentos menores e consome menos energia, sendo mais econômica e produtiva com relação às mesmas condições pela rota etílica; os ésteres são obtidos em menor tempo e com menor consumo de álcool e pela separação quase espontânea do éster e do glicerol (SILVA, 2005).

Para aumentar a eficiência da reação e promover maiores rendimentos, são utilizados meios ácidos ou alcalinos (ZHENG *et al.*, 2006 e FUKUDA *et al.*, 2001) como catalisadores, ou ainda meios enzimáticos (ISO *et al.*, 2001). Várias pesquisas vem sendo realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos, buscando vantagens como a reutilização do mesmo e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois esse tipo de catalisador é facilmente removido por processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes e gastos excedentes (PETER *et al.*, 2002 e SUAREZ *et al.*, 2007). Gama *et al* (2010) apresentaram estudo comparativo na utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos para produção de biodiesel de girassol e, observaram que em meio heterogêneo a reação se mostrou mais eficiente, por apresentar conversão de 100% de triacilgliceróis em

---

<sup>3</sup> Alcoólise se refere à qualquer reação química produzida na presença de álcool. No caso da produção de biodiesel, o álcool reage intrinsecamente nas moléculas de óleo gerando o éster (biodiesel) e a glicerina (RAMOS *et al*, 2003).

ésteres metílicos. A problemática em se obter um biodiesel fora de especificação, com alto teor de metanol, por exemplo, encontra-se na característica desse componente ser responsável por corrosão metálica, principalmente em alumínio, bem como acarretar a diminuição do ponto de fulgor do biodiesel. O metanol presente em excesso também é responsável pelo número de cetanos (indicador da qualidade de ignição do combustível). A baixa qualidade do combustível utilizado pode aumentar o consumo, resultar no aquecimento e aceleração do motor do automóvel e, inclusive, pode causar o aumento de emissão de material particulado e gases tóxicos (MITTELBACH *et al*, 1996). Estudos apontam que, para a remoção do excesso de metanol presente no éster, comumente se utiliza o método de extração líquido-líquido ou destilação (MA e HANNA, 1999). De acordo com a especificação, o limite máximo de metanol que pode estar presente no biodiesel é de 0,2% massa/massa (método EN – 14110) ou de 0,2% volume (método ASTM – D93) (KNOTHE, 1996). Paraschivescu *et al* (2008) desenvolveram um procedimento para análise quantitativa de metanol em biodiesel baseado em cromatografia gasosa por microextração em fase sólida.

A partir dessas pesquisas, continuam sendo desenvolvidos trabalhos significativos com relação às tecnologias de produção, caracterização e qualidade do biodiesel. Visto a viabilidade da utilização de biodiesel na matriz energética brasileira, sancionou-se a lei de nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que determina a adição de percentuais do biodiesel ao óleo diesel, bem como o monitoramento da inserção deste novo combustível no mercado, pela ANP. Esta lei, que entrou em vigor no ano de 2008 prevê a obrigatoriedade da adição de percentuais crescentes de biodiesel ao óleo diesel, ressaltando ainda, que independente da matéria prima utilizada para a produção do biodiesel, o produto final deve ser único e padronizado. Atualmente, a Lei 13.033/2014 se refere ao aumento no percentual de biodiesel ao óleo diesel, de 5% para 6%. E, a partir de 1º de novembro de 2014 o índice passou para 7%. Portanto, a fim de garantir a qualidade desse biocombustível, faz-se necessário estipular padrões para o produto, objetivando fixar teores limites de contaminantes que não venham a prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como desempenho e a integridade do motor, além do armazenamento, transporte e manuseio. Em 2009, Lôbo *et al*. apresentaram um trabalho sobre os parâmetros de qualidade e especificações do biodiesel, bem como os métodos utilizados para a realização de análises físico-químicas desse tipo de combustível.

Entre os parâmetros instituídos nas normas, estão aqueles provenientes da normatização do diesel mineral e de produtos originados de óleos vegetais, comumente utilizados na indústria oleo química. Esses parâmetros de regulamentação devem seguir padrões baseados em especificações americanas (ASTM D6751) e europeias (EN – 14214). Parâmetros como: viscosidade cinemática, teor de água, teor de éster, ponto de fulgor entre outros, fornecem resultados bastante esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel. As técnicas de controle de qualidade do biodiesel utilizadas atualmente são: a cromatografia líquida e gasosa (GLC), a cromatografia líquida de alta desempenho (HPLC), a espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  NMR) e a espectroscopia na faixa próxima ao infravermelho (NIR) (KNOTHE, 2001).

#### 1.1.2.2 Etanol

O etanol hidratado combustível (EHC) começou a ser utilizado em motores de combustão interna no final do século XIX. Na década de 1920 a utilização do álcool etílico de cana-de-açúcar como combustível de automóveis começava a ser difundida, porém neste período ainda e, até a primeira metade da década de 1970, o etanol era produzido pela fermentação do mel e utilizado na mistura com gasolina e na indústria fina (LOPES *et al.*, 2010).

Já em 1975 o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) foi lançado no Brasil e instituído como o maior programa de utilização de combustível renovável implantado no mundo. Neste período deu-se início à fabricação do etanol a partir do caldo de cana-de-açúcar com o objetivo de abastecer veículos movidos exclusivamente a EHC (PETROBRAS, 2008).

No Brasil, o Programa Proálcool foi criado pelo governo em 1975 como resposta à primeira crise do petróleo. Inicialmente o álcool era apenas utilizado como regulador do mercado do açúcar e, então passava a ser reconhecido como uma nova matriz energética. A partir desse momento, o programa teve um forte apoio econômico, caracterizado por uma série de medidas de incentivo ao uso e produção do álcool combustível. Para alavancar o programa, houve a obrigatoriedade de inserção do álcool à gasolina, subsídio para instalação de destilarias anexas às usinas de açúcar, produção de carros movidos a álcool, controle de preços e incentivos fiscais, medidas protecionistas em relação ao álcool

importado e apoio à pesquisa e desenvolvimento nos campos de produção e uso desse biocombustível (CARNEIRO, 2008).

O Brasil é referência mundial na produção de cana-de-açúcar, segundo a Confederação de Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA). Além disso, é o segundo produtor mundial de açúcar, perdendo apenas para a Índia e, ainda, está em segundo lugar na produção de etanol, perdendo apenas para os Estados Unidos (SEVERO, 2006). Devido aos avanços tecnológicos e aumento na produtividade e utilização do etanol, atualmente, 55% da colheita da cana-de-açúcar, em área de 4,4 milhões de hectares (5,7% da área cultivada no Brasil), é aproveitada para a produção desse biocombustível, tendo aumentado muito desde 2001 (KOHLHEPP, 2010).

Com a Lei Federal nº 13.033/2014, o percentual máximo de etanol na mistura com a gasolina elevou-se de 25% para 27,5% (BRASIL, 2014). Na prática, o texto mantém o piso da mistura do álcool em 18%, mas permite a alta do percentual dos atuais 25% para 27,5%. Para que isso ocorra, porém, será necessário um estudo técnico que já está sendo conduzido pelo governo federal. A expectativa dos produtores é que haverá viabilidade para a implementação da nova mistura.

### 1.1.3 Adulteração de Biocombustíveis

A adulteração de combustíveis refere-se à adição de substâncias estranhas ou substâncias permitidas acima das quantidades pré-estabelecidas. Trata-se de uma prática recorrente no Brasil e, o combate a esse crime contra o consumidor é dificultado pela grande extensão do território nacional e por casos de corrupção na fiscalização.

A adulteração e/ou falsificação de produtos ocorre principalmente com aqueles produtos de alto valor comercial e também com aqueles de alto volume de comercialização como, por exemplo, os combustíveis. As adulterações dos biocombustíveis que são frequentemente autuadas, segundo a Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e de Lubrificantes, são as adições de água ao álcool anidro e a adição de óleo diesel ou óleo bruto misturado ao óleo vegetal (FECOMBUSTÍVIES, s/d).

A adulteração pode acarretar inúmeras conseqüências prejudiciais ao país como: danos ambientais, devido à queima de solventes tóxicos e a perda de

arrecadação tributária (ANP, 2014). Dentro dessa perspectiva, a ANP justifica a utilização de dois programas de monitoramento à conformidade dos combustíveis líquidos (gasolina, etanol e óleo diesel) e de óleos lubrificantes comercializados. São eles: o Programa de Monitoramento da Qualidade de Combustíveis Líquidos (PMQC) e o Programa de Monitoramento da Qualidade de Lubrificantes (PMQL). A Figura 1, de maio de 2013, apresenta que, nos últimos anos, os maiores índices de adulteração são verificados para o etanol e óleo diesel (ANP, 2013). Esses resultados obtidos por esses programas podem auxiliar em uma política de controle mais rigorosa quanto à qualidade desses produtos, bem como orientar a fiscalização e ações diferenciadas (SILVA, 2013).

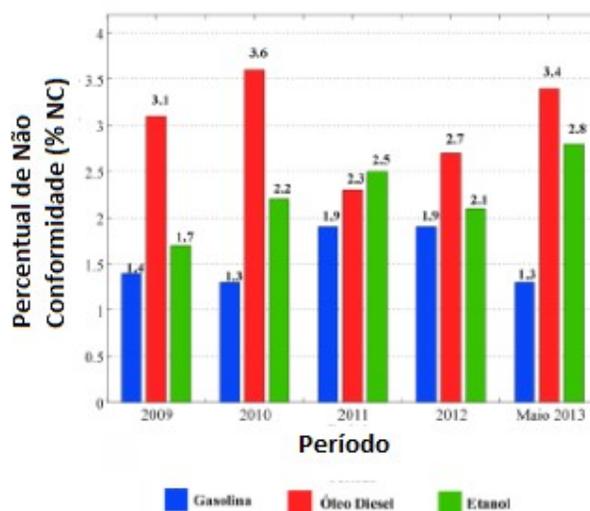


Figura 1 – Gráfico demonstrativo da taxa de não conformidade para cada tipo de combustível. (Fonte: ANP. Boletim Mensal Do Monitoramento Dos Combustíveis Líquidos Automotivos, 2013.)

Com o advento da tecnologia *flex-fuel* nos automóveis atuais, os quais podem ser abastecidos com álcool, gasolina ou qualquer mistura desses combustíveis, o consumo de álcool aumentou, e com isso o crime de adulteração tem se tornado mais expressivo, o qual pode ser identificado baseando-se nos parâmetros definidos na Resolução ANP n.º 36/2007 (BRASIL, 2008). Um levantamento feito pela ANP mostrou que a adulteração de álcool Etílico anidro e do álcool Etílico hidratado (álcool combustível) cresceu 85% nos três primeiros meses de 2002. As principais formas de falsificação do EHC aparecem com a adição ilegal de água ou, em casos mais graves, a substituição do etanol pelo metanol. A adulteração de EHC por

adição de água consiste em misturar este solvente, que é mais barato e de fácil acesso, acima do valor máximo permitido, que equivale a 4,9% (v/v), segundo regulamento técnico nº 3/2011, presente na resolução nº 7 da ANP (BRASIL, 2011).

A adulteração com metanol consiste na substituição de parte do volume de etanol por metanol. A resolução nº 7/2011 da ANP impõe como 1% (v/v) a quantidade máxima permitida de metanol em etanol; no entanto, existem relatos de adição de até 30% de metanol (ANP, 2014). Este tipo de fraude é de difícil detecção já que o etanol e o metanol são álcoois que apresentam características físico-químicas bastante similares. Ambos são solúveis em água, incolores e suas densidades são muito próximas: 0,7937 g/mL (etanol) e 0,7965 g/mL (metanol) à temperatura de 20 °C (WEAST, 1992). Essas semelhanças, juntamente aos baixos preços do metanol em relação ao etanol, são as principais causas da adulteração do AEHC com metanol no Brasil. Tais parâmetros contribuem para a miscigenação desses dois produtos sem que ocorra modificação expressiva no teor alcoólico do meio, dificultando a detecção pelos métodos convencionais de análise (CHEREMISINOFF, 2003). Além disso, permite a diminuição do volume de etanol comercializado.

Além dos problemas econômicos resultantes do uso ilegal do metanol, existem os riscos para a saúde da população. O metanol é altamente tóxico, podendo causar lesão temporária ou permanente na córnea e nos rins e, em casos mais graves, levar à morte. A alta solubilidade do metanol em água representa um agravante adicional, uma vez que este pode vir a contaminar esgotos e corpos hídricos e, em águas subterrâneas, sua biodegradabilidade poderá ocorrer entre um e dez dias (CARNEIRO *et al*, 2008; SANTOS *et al*, 2000.)

No que diz respeito à determinação do teor de metanol em amostras de AEHC, as seguintes normatizações foram propostas recentemente para esse fim: ABNT NBR 16041 (ABNT, 2012) e ASTM D5501 (ASTM, 2013), as quais propõem o uso de cromatografia gasosa para determinação dos teores de metanol. Outras técnicas para a determinação de metanol em etanol, como espectroscopia por infravermelho próximo, de ressonância magnética nuclear e de absorção molecular já foram publicadas. Contudo, essas técnicas utilizam análises dispendiosas e complexas, exigindo mão de obra especializada e cálculos complexos que limitam sua aplicação prática (FERNANDES *et al*, 2008; RENZONI *et al*, 1985; KOLLAR *et al*, 2011). Em sua dissertação, Silva (2013) apresenta novas metodologias de

análise do etanol baseadas no uso da espectroscopia no infravermelho (próximo – NIR e médio – MIR) e voltametria cíclica (com eletrodo de cobre), em conjunto com técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões, com o intuito de identificar possíveis adulterações desse combustível com água ou metanol. Nichetti (2010) apresenta estudo para avaliação de combustíveis por meio de ensaio de massas específicas a 20°C (norma ASTM D4052), condutividade elétrica (NBR 10547) e ensaio de ponto de fulgor (método Pensky – Martens, ASTM D93).

Os problemas que os órgãos governamentais vêm enfrentando atualmente no que diz respeito a não-conformidade do biodiesel, se referem principalmente a presença de óleo de origem, e de água, além da presença de compostos remanescentes do processo produtivo, como álcool, catalisadores e a glicerina. Sendo assim, a implantação desses programas de uso de biocombustíveis exige uma atuação efetiva dos órgãos reguladores, de forma que a qualidade dos produtos comercializados seja garantida. Um biodiesel de má qualidade pode sofrer degradação acelerada ao longo do tempo e causar prejuízos àqueles que o utilizam como fonte de energia. Um dos agravantes na utilização de combustíveis que estão fora de especificação seria a oxidação de peças metálicas dos motores, bem como a deterioração de tanques de armazenamento e estocagem. A presença de água no biodiesel é a principal causa de sua instabilidade oxidativa. Com isso, a oxidação de metais em contato com o biodiesel úmido ocorre mais facilmente. O método analítico para determinação da oxidação do biodiesel é o EM 14112 (Rancimat), o qual tem por objetivo avaliar os seguintes aspectos: composição inicial do triglicerídeo (óleo de origem), análise dos produtos da oxidação primária e secundária, e ainda, análise das mudanças de propriedades físicas do biodiesel (SILVA *et al.*, 2007).

Um importante parâmetro de verificação da qualidade do biodiesel é a determinação do teor de ácidos graxos, ou ainda, o teor de éster presente em sua composição, determinando assim o grau de pureza do biodiesel e a eficiência de seu processo produtivo (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009).

## 1.2 ESTADO DA ARTE

Ao se observar as dificuldades apresentadas nos métodos analíticos atuais para avaliação dos biocombustíveis, percebe-se a grande importância para a validação de novas tecnologias capazes de avaliar a conformidade desses produtos,

seja durante o processo de fabricação ou como medida de controle de qualidade do produto final. Nesse sentido, pesquisas envolvendo a aplicação tanto de sensores baseados em redes em fibras óticas quanto de sensores de ultrassom (TERADA, 2010) foram desenvolvidas nos últimos anos. Alguns destes trabalhos foram desenvolvidos utilizando redes de período longo (CARDOSO, 2010; CARDOSO *et al.*, 2010; POSSETTI *et al.*, 2009a; KAWANO *et al.*, 2012) e redes de Bragg corroídas (CORADIN *et al.*, 2010) em fibras óticas como sensores refratométricos.

### 1.2.1 Redes de período longo (LPG)

As redes de período longo foram introduzidas inicialmente em 1995, em trabalhos apresentados por Ashish Vengsarkar e colaboradores. A princípio, esses dispositivos óticos foram utilizados como filtros de rejeição de banda para domínio ótico (VENGSARKAR *et al.*, 1995a e VENGSARKAR *et al.*, 1996a) e mais tarde como equalizadores de ganho para amplificadores óticos de fibras dopadas com Érbio (EDFA) (VENGSARKAR *et al.*, 1995b e VENGSARKAR *et al.*, 1996b). Além de serem amplamente estudados na área das telecomunicações, esses dispositivos também vem sendo empregados em pesquisas na área de sensoriamento ótico, principalmente na monitoração de parâmetros como temperatura, deformações mecânicas e variações de índices de refração do meio externo (BHATHIA e VENGSARKAR, 1996, KERSEY *et al.*, 1997 e BATHIA, 1999), podendo servir também como sensores químicos e biosensores (LOPEZ – HIGUERA, 1998). Vários trabalhos foram desenvolvidos a fim de aprofundar os conhecimentos quanto à sensibilidade das redes de período longo, assim como suas possíveis aplicações (JAMES e TATAM, 2003; VASILIEV *et al.*, 2005 e BATHIA, 1999).

Várias pesquisas foram desenvolvidas quanto ao método de fabricação e escrita das redes, sobretudo, segundo James e Tatam (2003), o método mais comumente utilizado para a escrita de redes de período longo em fibras óticas é pela exposição à radiação UV em diferentes comprimentos de onda, variando de 193 a 266 nm. Nesse processo de escrita de uma LPG é feita uma alteração periódica no índice de refração do núcleo da fibra ótica. Esta alteração pode ser obtida por métodos diferentes além da irradiação de luz UV (BATHIA e VENGSARKAR, 1996; CHEN *et al.*, 2000 e COSTA, 2009). Kondo *et al.* (1999) demonstraram a fabricação de LPG por irradiação de pulsos com duração de femtosegundos no infravermelho,

enquanto outros pesquisadores relataram métodos por irradiação de laser de CO<sub>2</sub> (DAVIS *et al.*, 1998 e DROZIN *et al.*, 2000) e também por relaxação de tensões mecânicas (KIM *et al.*, 2000) e ainda, Kosinski e Vengsarkar em 1998 por descargas elétricas.

A capacidade de sensoriamento da LPG baseia-se nas mudanças de comprimento de onda e/ou intensidade das bandas de atenuação, as quais são formadas por meio do acoplamento de sinal para modos de casca da fibra ótica. Essas atenuações, por sua vez, podem sofrer deslocamentos de acordo com as características da substância ou ambiente em que o sensor está sendo submetido (PATRICK *et al.*, 1997; PATRICK *et al.*, 1998).

Em 1996, Bathia e Vengsarkar mediram as mudanças em comprimento de onda do sinal de resposta de uma LPG quando esta foi submetida a meios externos com índice de refração variando entre 1,0 a 1,43. Mostraram ainda que certos parâmetros pertencentes ao próprio dispositivo como periodicidade da rede e índices de refração efetivos do guia (núcleo e casca), os quais são selecionados ou ajustados para a fabricação dos sensores, podem influenciar nas características de resposta quando submetido a diferentes condições. Pela primeira vez, Patrick *et al.* (1997) mostraram a variação espectral que ocorre quando a rede está em contato com substâncias com índices de refração maiores que o da casca da fibra ótica ( $n = 1,46$  a  $n = 1,72$ ). Um estudo importante foi realizado no ano 2000, quando Chiang *et al.*, apresentaram expressões matemáticas para descrever a curva de resposta de uma rede de período longo quando esta é imersa em substâncias que possuem valores de índice de refração em ordem crescente.

Ng e Chiang (2002) publicaram um trabalho experimental mostrando, particularmente, o comportamento do comprimento de onda ressonante de uma LPG sob efeitos de variação de temperatura.

Em 2003, Falate *et al.* utilizaram uma rede de período longo produzida por arco elétrico na monitoração da qualidade de combustíveis e, um ano depois, utilizaram metodologia semelhante para detecção de hidrocarbonetos em gasolina comercial (FALATE *et al.*, 2004). Ao longo dos anos trabalhos foram apresentados sobre a aplicação desses sensores na área de combustíveis e/ou biocombustíveis, como por exemplo, a aplicação de uma LPG como transdutor refratométrico para medir concentrações de etanol em misturas de etanol – gasolina (POSSETTI *et al.*, 2009; TERADA, 2010; POSSETTI *et al.*, 2012). Ou ainda, utilizando práticas

semelhantes, Heidemann (2011) utilizou uma LPG para determinação de concentração de biodiesel em misturas BX (biodiesel – petrodiesel).

### 1.2.2 Redes de período longo em cascata (CLPG)

Outro tipo de dispositivo baseado em redes de período longo foi proposto por Dianov *et al.* em 1996, em que duas LPG com eficiência de 3dB foram gravadas em sequência em uma fibra ótica, formando um interferômetro de Mach-Zehnder, podendo ser utilizado para medir variações de índice de refração do meio externo. O espectro desse dispositivo apresenta franjas de interferência, as quais estão distribuídas dentro da faixa espectral de uma LPG convencional. A capacidade de sensoriamento está relacionada com variações em comprimento de onda dessas franjas interferométricas, as quais dependem das mudanças de alguns parâmetros do meio externo que envolve o dispositivo. Essa configuração pode também ser chamada de rede de período longo em cascata (CLPG).

Em 1998, Lee e Nishii demonstraram outra maneira de obter uma CLPG. Após ser gravada uma LPG comum em uma fibra ótica, uma das extremidades da mesma foi submetida a uma solução de Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ ) a fim de produzir uma superfície espelhada. Com isso, o guiamento da luz dentro da fibra poderia ser refletido pela extremidade espelhada e reacoplado ao passar novamente pela LPG. Esta configuração caracteriza um interferômetro de Michelson, gerando várias franjas de interferência na região espectral da banda de atenuação da LPG. Foi estudada então a influência do índice de refração de um meio externo sobre esta CLPG. Já em 1999, os mesmos autores investigaram a influência do espaçamento entre as duas redes gravadas no mesmo segmento de fibra, medindo a variação do espaçamento entre as franjas quando as redes são gravadas com distâncias entre 22 a 500 mm. Foi observado que, à medida que o intervalo entre as duas redes aumentava, o espaçamento entre as franjas de interferência do dispositivo diminuía, uma vez que o tamanho da cavidade ótica influencia nos modos de propagação. No mesmo ano, Liu *et al.* publicaram um trabalho no qual foram apresentadas expressões matemáticas para o comportamento espectral de uma CLPG.

Han *et al.* (2001) divulgaram uma pesquisa sobre as possíveis aplicações da CLPG, uma vez que esse dispositivo apresenta, se comparada a uma LPG comum, melhor resolução e sensibilidade à parâmetros externos como curvatura,

temperatura e índice de refração. Allsop *et al.* (2002) apresentaram em seus experimentos melhores resultados quanto a sensibilidade de uma CLPG ao índice de refração, em que obtiveram como resultado resolução de aproximadamente  $1.8 \times 10^{-6}$  em variação de índice de refração, resultado melhor se comparado a trabalhos publicados anteriormente utilizando LPG convencional (ALLSOP *et al.*, 2001). Kim *et al.*, também mostraram um interferômetro baseado em LPG para medir índices de refração de meios externos à fibra, mais especificamente em soluções de glicose.

Devido à maior sensibilidade apresentada por esses dispositivos, principalmente quanto a variações de índice de refração do meio externo, várias pesquisas vem sendo desenvolvidas no que concerne às aplicações das CLPG como, por exemplo, em medidas refratométricas de íons de Cloro em águas contaminadas (BEY *et al.*, 2008) e medidas também quanto à identificação do teor de salinidade em água (POSSETTI *et al.*, 2008; POSSETTI *et al.*, 2009b). Em 2007, foi realizado um estudo experimental sobre a influência do coeficiente termo ótico do meio externo nas respostas do dispositivo. Foi observado um aumento significativo da sensibilidade das redes de período longo em cascata que foi atribuído aos efeitos combinados da LPG e da cavidade da CLPG (KAMIKAWACHI *et al.*, 2007).

Uma problemática apresentada pela LPG convencional, ao utilizá-la como transdutor refratométrico se refere às medições de substâncias com índice de refração igual ou maior que o da casca da fibra, o que ocasiona uma diminuição da potência ótica transmitida. Esse fenômeno se deve ao fato de que o sinal acoplado para modos de casca pela LPG é perdido para o meio quando este não satisfaz as condições de reflexão interna total (DUHEN *et al.*, 2000; HOU *et al.*, 2001). Em 2000, Duhén *et al.* propuseram um trabalho no qual, utilizando redes de período longo em série, numa configuração similar a um interferômetro de Mach–Zehnder, observou-se um aumento da sensibilidade do dispositivo para substâncias com índices de refração entre 1,5 – 1,55. Nesse trabalho, os pesquisadores utilizaram duas LPG com atenuação de 3,0 dB, escritas em série em um segmento de fibra ótica e, a cavidade foi recoberta por um capilar a fim de proteger e manter as amostras líquidas em torno dessa região. Ao utilizar um modelo matemático proposto no mesmo trabalho e o experimento realizado, foi possível simular os resultados obtidos a fim de satisfazer as condições de reflexão interna total de propagação do sinal ao longo do guia, obtendo assim a resposta do dispositivo ótico

para substâncias com índices de refração iguais ou maiores que o índice da casca da fibra ótica. Esse estudo despertou o interesse em pesquisar o aumento da faixa de sensibilidade de sensores a fibra para medidas de substâncias com índices de refração que ultrapassem o índice de refração da casca da fibra ótica que contem o dispositivo. O grupo de pesquisa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) vem desenvolvendo trabalhos importantes no que diz respeito à análise de substâncias com alto índice de refração, utilizando sensores óticos baseados em LPG e CLPG. Trabalhos foram apresentados sobre a aplicabilidade de uma LPG modificada atuando como um interferômetro de Michelson em medidas refratométricas de líquidos com índices de refração iguais ou maiores que o da casca da fibra. Nessas pesquisas foram abordados métodos experimentais aplicando CLPG. Em um desses métodos, partes da cavidade do dispositivo foram imersas em substâncias com índice de refração superior ao da casca da fibra ótica e, em outro, a temperatura dessas substâncias foi aumentada. Os resultados se apresentaram satisfatórios, sendo possível medir variações de intensidade, para o primeiro método, e de comprimento de onda das franjas interferométricas do dispositivo (CARDOSO *et al.*, 2010; KAWANO *et al.*, 2010).

### 1.2.3 Ultrassom

A técnica de ultrassom foi inicialmente utilizada, entre os anos de 1914 a 1949, no desenvolvimento de ferramentas de guerra, como o SONAR (*Sound Navigation and Ranging*), instrumento para auxiliar a navegação marítima. Este sistema era principalmente empregado na localização de submarinos, contudo, hoje em dia é também usado no estudo e pesquisa dos oceanos (determinação de profundidades ou de depressões) e na pesca, para a localização de cardumes, por exemplo. Durante o mesmo período, o ultrassom também foi estudado para ser usado na detecção de descontinuidades em materiais. Mais tarde, descobriu-se ainda que a técnica podia ser empregada também na medicina. Primeiramente, foram estudados sinais diretamente em um osciloscópio e depois foi possível gerar imagens bidimensionais a partir de varreduras com vários transdutores (MAIA, 2004). A técnica de ultrassom é de grande utilidade na medicina, principalmente em diagnósticos por imagem. O uso do ultrassom de baixa intensidade, para diagnóstico, se baseia na reflexão das ondas ultrassônicas e é considerado mais

seguro do que a radiação ionizante, como os raios-x, e por isso é preferível em exames pré-natais (LUZ *et al.*, 2003). Em 2009, Barbieri *et al.* desenvolveram uma pesquisa com objetivo de comparar a velocidade e atenuação ultra-sônica, na avaliação *in vitro* da consolidação óssea de tecidos de carneiros, obtendo resultados promissores. Na década de 90, o ultrassom foi empregado na indústria, na área de detecção de falhas em materiais de modo não intrusivo e também para realizar medição de vazão (KRAUTKRAMER, 1990).

Pesquisas também estão sendo desenvolvidas para aplicação dos transdutores de ultrassom na monitoração de misturas líquidas, uma vez que este tipo de sensoriamento gera resposta rápida e em tempo real (RESA *et al.*, 2005 e VATANDAS *et al.*, 2007). Em 2008, Daciuk apresentou um estudo sobre os parâmetros de ondas ultrassônicas na caracterização de líquidos *online* e *inline* em processos. Possetti *et al.* (2011a) relataram em um trabalho a utilização de um sistema de medição heterogêneo baseado em uma rede de período longo e transdutor ultrassônico a fim de determinar concentrações de etanol em misturas etanol-água.

### 1.3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho se refere ao estudo de métodos auxiliares que possam ser empregados na avaliação da conformidade de biocombustíveis (biodiesel e etanol) no que diz respeito à presença de reagentes remanescentes do processo de fabricação (metanol e/ou óleo), bem como adulterações ocorridas a partir da adição de produtos nos biocombustíveis (metanol e/ou água). Estes métodos envolvem a aplicação de um sensor ótico, baseado em rede de período longo em cascata (CLPG), técnica de ultrassom e medidas de índice de refração e de densidade das amostras. Para tanto, são estabelecidos os objetivos específicos listados a seguir:

- Produzir e caracterizar o transdutor ótico baseado em rede de período longo em cascata, avaliando seu desempenho no que diz respeito a resposta a variações do índice de refração do meio externo a fibra.
- Investigar o comportamento dos transdutores ótico e de ultrassom na presença dos biocombustíveis (biodiesel e etanol).

- Avaliar a capacidade do transdutor ótico de determinar a presença de metanol e óleo de origem em misturas ternárias biodiesel-óleo-metanol, associando técnica de variação térmica das amostras analisadas.
- Avaliar a capacidade do transdutor ótico de determinar a presença de metanol em misturas ternárias etanol-água-metanol.
- Desenvolver métodos de análise baseados nos transdutores estudados e em medições de parâmetros físicos dos biocombustíveis que permitam a avaliação dos biocombustíveis.

#### 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho possui estrutura estabelecida em cinco capítulos sendo, o primeiro capítulo referente às considerações iniciais, ao estado da arte e aos objetivos. Primeiramente são apresentadas as principais motivações do trabalho, estas relacionadas à necessidade de desenvolver uma metodologia de monitoração do processo produtivo de biocombustíveis (biodiesel e etanol), bem como o controle da qualidade desses produtos após a fabricação ou como forma de fiscalização devido às práticas de adulteração. Ainda no primeiro capítulo são citados trabalhos registrados na literatura, relacionados ao processo evolutivo do biodiesel, ao uso de dispositivos sensores à fibra ótica como transdutores de índice de refração e também a utilização de técnicas de ultrassom na monitoração de misturas líquidas. No segundo capítulo tem-se a fundamentação teórica sobre o processo de produção do biodiesel, bem como normativas de utilização do mesmo e padrões de qualidade. Tem-se fundamentos sobre o etanol, no que concerne sua fabricação, normativas e padrões de conformidade. Faz-se um embasamento teórico sobre o funcionamento dos transdutores refratométricos à fibra ótica (LPG e CLPG) e técnicas de ultrassom. O terceiro capítulo abrange toda a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, em que se descreve a montagem experimental e todo o processo analítico. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos, fazendo-se a discussão dos mesmos e, por fim, no capítulo cinco são abordadas as conclusões e possível continuidade dessa pesquisa.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 BIOCOMBUSTÍVEIS

##### 2.1.1 Biodiesel: produção e características

Os óleos vegetais são considerados excelentes fontes de matéria prima para a fabricação de combustíveis renováveis. Entre as inúmeras oleaginosas que se têm conhecimento na literatura, as mais comumente usadas para a produção de biodiesel são as de: soja, canola, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma e babaçu (CANDEIA, 2008).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicerídeos), cujos ácidos graxos possuem cadeias entre 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação, ou duplas ligações. A análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para avaliação da qualidade do óleo bruto e de seus produtos de transformação. O processo analítico pode ser realizado por métodos como a cromatografia líquida de alta performance, cromatografia gasosa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (PLANK e LORBEER, 1994; MITTELBACH *et al.*, 1996 e GELBARD *et al.*, 1995).

Diversas propriedades físico-químicas devem ser avaliadas na caracterização do óleo a ser transformado em biodiesel, uma vez que suas características influenciam na qualidade do produto final. A avaliação da qualidade dos óleos vegetais requer determinação analítica de propriedades como poder calorífico, viscosidade, índice de cetano e ponto de névoa. O primeiro é responsável pela potência máxima a ser atingida pelo motor, enquanto o índice de cetano define o poder de autoinflamação e combustão do óleo. A viscosidade é referente à medida de escoamento do líquido e está intimamente ligada ao sistema de injeção. Esta propriedade também é importante no processo de combustão, uma vez que a eficiência dependerá da potência máxima desenvolvida pelo motor. O ponto de névoa corresponde à temperatura inicial de cristalização do óleo, o que influencia

negativamente no sistema de alimentação do motor, nos filtros de combustíveis, sobretudo quando o motor é acionado sob condições de baixas temperaturas (COSTA NETO *et al.*, 2000).

O biodiesel é definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) como um monoalquil éster derivado de ácidos graxos de cadeias longas, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou animais. O processo de obtenção do biodiesel baseia-se na reação de transesterificação desses ácidos graxos (FUKUDA *et al.*, 2001), de acordo com a Figura 2.

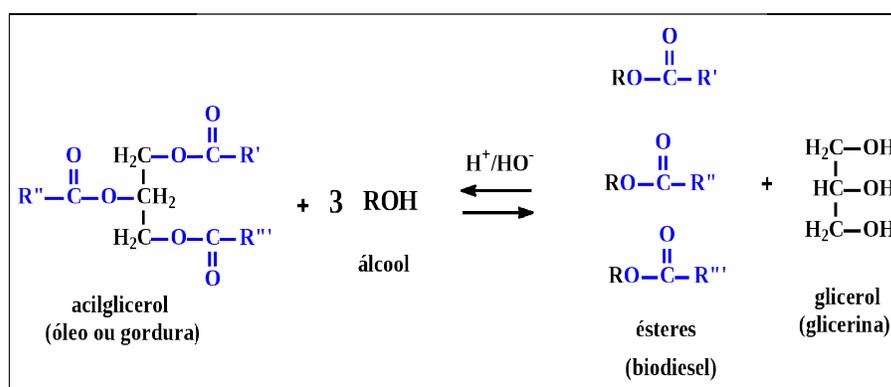


Figura 2 – Representação da reação de transesterificação no processo de fabricação do biodiesel.

O processo de transesterificação também pode ser chamado de alcoólise, uma vez que é por meio de um álcool, podendo ser o metanol ou etanol, que ocorre a quebra da molécula de triglicerídeo, transformando-a em biodiesel (éster) e glicerina (glicerol), subproduto da reação. Dentre os álcoois empregados na reação, os mais utilizados são o metanol e o etanol. O primeiro é mais aplicado na produção comercial de biodiesel e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. Já o etanol é considerado menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. O primeiro parâmetro é utilizado para definir o poder de auto inflamação e combustão do biodiesel. De acordo com a Resolução da ANP nº 7, de 19.3.2008, quanto maior for o número de cetano<sup>4</sup>, menor será o retardo de ignição e, conseqüentemente melhor será a capacidade do biodiesel de incendiar-se.

<sup>4</sup> O número de cetano corresponde ao percentual volumétrico de cetano e alfa metilnaftaleno contidos no combustível. O índice de cetano é a medida da qualidade de combustão dos combustíveis diesel (LÔBO *et al.*, 2009).

Na reação de transesterificação geralmente são utilizados catalisadores com o intuito de acelerar o processo da reação e aumentar o rendimento. Isso pode ocorrer na presença de meio catalítico básico, ácido ou ainda enzimático. Os ácidos mais comumente utilizados são o sulfúrico e o fosfórico. Apesar de a reação de transesterificação utilizando esses catalisadores ser mais morosa se comparada ao meio catalítico alcalino, os ácidos são apropriados para reações que utilizam como matéria prima glicerídeos de longas cadeias de ácidos graxos e água. Os meios catalíticos básicos normalmente utilizados são hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, proporcionando rapidez no processo reativo. Contudo, o álcool utilizado na reação não pode ser hidratado, uma vez que a presença de água pode gerar reações secundárias com a presença do álcali, formando saponáceos que, por sua vez, dificultam o processo de separação do biodiesel e da glicerina além de causar uma redução da eficiência catalítica e um aumento da viscosidade do biodiesel (WRIGHT *et al.*, 1944; FORMO *et al.*, 1954 e FUKUDA *et al.*, 2001). Além disso, a saponificação implica ainda em problemas adicionais para a reação, como o consumo da base utilizada na catálise da transesterificação do óleo com o álcool de cadeia curta, não sendo possível a recuperação desses reagentes; e a presença de sabão na mistura reacional, a qual estabiliza a emulsão biodiesel/glicerol, dificultando a separação dessas fases para remoção do glicerol. Um problema decorrente da utilização desses catalisadores químicos se encontra na remoção do remanescente após a reação de transesterificação (RINALDI *et al.*, 2007). A fim de solucionar essa questão, pesquisadores desenvolveram catalisadores enzimáticos, principalmente utilizando a lipase. Porém é uma metodologia de alto custo e não foi adotada industrialmente (MITTELBACH, 1990 e ISO *et al.*, 2001).

O biodiesel pode possuir impurezas resultantes do seu processo de produção. Durante a reação há produção de compostos intermediários como mono- e diglicerídeos, denominados de gliceróis ligados, que podem permanecer até o final da reação. A quantidade de glicerol livre, produto secundário da transesterificação, também pode permanecer se não houver uma boa separação das fases. Outros componentes como os triglicerídeos não reagidos, ácidos graxos livres, álcool, água e catalisador residuais também podem contaminar o produto final, podendo levar a problemas operacionais quando este combustível é utilizado em motores, incluindo a formação de depósitos e entupimento de filtro (KNOTHE *et al.*, 2006).

A reação de alcoólise mais utilizada é aquela que utiliza o metanol. Contudo, este reagente pode permanecer no produto final e deve ser removido. Os métodos mais utilizados para remoção do metanol do biodiesel são a destilação e extração e o teor de álcool presente no produto final influencia diretamente suas características físico químicas, deixando-o fora dos padrões de especificação (PARASCHIVESCU *et al*, 2008)

Como vantagens, o biodiesel apresenta características como: (a) pertencer a uma fonte renovável; (b) redução na liberação de gases tóxicos e materiais particulados provenientes do processo de combustão (óxidos de carbono e óxidos de enxofre); (c) facilidade de produção, diminuindo impostos sobre a importação do petróleo e (d) biodegradabilidade. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, tendo-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor.

Contudo, para ser comercializado no Brasil, o biodiesel deve estar dentro de padrões de qualidade determinados e exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), como mostra a Tabela 1, além de possuir algumas características técnicas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, ou seja, não deve conter traços de glicerina, catalisador residual ou álcool excedente da reação.

Tabela 1 – Padrões de qualidade do biodiesel.

| <b>Característica</b>             | <b>Unidade</b>     | <b>ANP 07/2008</b>            |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| Aspecto                           | -                  | Límpido e isento de impurezas |
| Massa específica a 20°C           | kg/m <sup>3</sup>  | 850 - 900                     |
| Viscosidade a 40°C                | mm <sup>2</sup> /s | 3,0 – 6,0                     |
| Água e sedimentos (máx.)          | % volume           | -                             |
| Ponto de fulgor (mín.)            | °C                 | 100                           |
| Destilação: 90% volume recuperado | °C                 | -                             |
| Resíduo de carbono (máx.)         | % massa            | 0,05                          |
| Cinzas sulfatadas (máx.)          | % massa            | 0,02                          |

|  |                        |       |
|--|------------------------|-------|
| Enxofre total (máx.)                     | mg/kg                  | 50    |
| Corrosividade ao cobre a 50°C (máx.)     | -                      | 1,0   |
| Número de cetanos                        | -                      | -     |
| Ponto de entupimento de filtro a frio    | °C                     | 19    |
| Ponto de fluidez                         | °C                     | -     |
| Ponto de nuvem                           | °C                     | -     |
| Sódio + Potássio (máx.)                  | mg/kg                  | 5,0   |
| Cálcio + Magnésio (máx.)                 | mg/kg                  | 5,0   |
| Fósforo (máx.)                           | mg/kg                  | 10    |
| Contaminação total (máx.)                | mg/kg                  | 24    |
| Teor de éster (mín.)                     | % massa                | 96,5  |
| Índice de acidez (máx.)                  | mg KOH/g               | 0,5   |
| Glicerina livre (máx.)                   | % massa                | 0,02  |
| Glicerina total (máx.)                   | % massa                | 0,025 |
| Monoglicerídeos                          | % massa                | -     |
| Diglicerídeos                            | % massa                | -     |
| Triglicerídeos                           | % massa                | -     |
| Metanol ou Etanol (máx.)                 | % massa                | 0,2   |
| Índice de iodo                           | g I <sub>2</sub> /100g | -     |
| Estabilidade à oxidação a 110°C (mín.)   | h                      | 6,0   |
| Água (máx.)                              | ppm                    | 500   |
| Ácido linolêico                          | % massa                | -     |
| Metil ésteres com mais de 4 insaturações | % massa                | -     |

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008.

### 2.1.2 Etanol: produção e características

O etanol é obtido por meio de fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução de acetaldeído e pode ser empregado na indústrias farmacêutica, de perfumaria e de bebidas, podendo também ser utilizado como germicida, solvente, anti congelante e combustível (PEREIRA, 1998).

Existem dois tipos de etanol combustível comercializados no Brasil, sendo estes: o hidratado (Álcool Etílico Hidratado Combustível - AEHC), consumido em motores desenvolvidos para este fim, e o anidro (Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC), o qual é misturado à gasolina, em proporções admissíveis dentro dos

padrões de qualidade estabelecidos e sem prejudicar ou afetar o funcionamento dos motores.

Para a comercialização do etanol combustível em suas diferentes aplicações é necessário que, em todo o território nacional, os diversos agentes econômicos que comercializam o produto sigam as instruções contidas na resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP nº 7/2011 (BRASIL, 2011). Além disso, é necessário que o etanol combustível, tanto o anidro como o hidratado, esteja de acordo com as especificações contidas no regulamento técnico nº 3/2011 da ANP. Essas especificações caracterizam a conformidade desse biocombustível e podem ser observadas na Tabela 2.

Conforme o Regulamento Técnico da ANP nº 03/2011, o distribuidor do EHC só poderá repassar o etanol ao revendedor varejista, quando comprovar a qualidade do etanol por meio da emissão do Boletim de Conformidade. Tal boletim deve conter, além dos dados referentes ao armazenamento e data de amostragem, a assinatura do químico responsável, discriminação dos métodos analíticos e os respectivos limites de conformidade das características: aspecto, cor, massa específica, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico e condutividade elétrica.

Segundo a Resolução da ANP nº 07/2011, produtor, firma inspetora, transportador dutoviário e transportador aquaviário, são responsáveis pela adição obrigatória de 15 mg de corante por litro do EAC. Lembrando que só é permitida a adição de corante no EAC de consumo nacional e este corante deve ser comercializado por firma autorizada e registrada junto a ANP tendo sido publicado em Diário Oficial da União.

O valor máximo permitido de metanol equivale a 1% (v/v), segundo a resolução nº 7 da ANP (BRASIL, 2011). Para o EHC, como pode ser observado ainda na Tabela 3, a densidade varia entre 807,6 a 811,0 Kg/m<sup>3</sup>, caso o etanol atinja uma marca de 799,8 a 802,7 kg/m<sup>3</sup>, ele poderá ser vendido como etanol hidratado premium, desde que atenda aos outros pré requisitos e possua uma excelência também em relação ao teor alcoólico (NOVACANA, 2015).

Tabela 2 – Especificações do EAC e EHC quanto suas características físico-químicas, limites de conformidade e métodos analíticos.

| CARACTERÍSTICA                                      | UNIDADE                  | LIMITE                           |               | MÉTODO         |                |
|---|--------------------------|----------------------------------|---------------|----------------|----------------|
|   |                          | EAC                              | EHC           | NBR            | ASTM           |
| Aspecto   | -                        | Límpido e Isento de Impurezas    |               | Visual         |                |
| Cor   | -                        | (2)*                             | (3)*          | Visual         |                |
| Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético) | mg/L                     | 30                               |               | 9866           | -              |
| Condutividade elétrica, máx.                        | $\mu\text{S}/\text{m}^3$ | 350                              |               | 10547          | -              |
| Massa específica a 20° C                            | $\text{kg}/\text{m}^3$   | 791,5 máx.                       | 807,6 a 811,0 | 5992 e 15639   | D4052          |
| Teor alcoólico                                      | % volume                 | 99,6 mín.                        | 95,1 a 96,0   | 5992 e 15639   | -              |
|   | % massa                  | 99,3 mín.                        | 92,5 a 93,8   |                |                |
| Potencial hidrogeniônica (pH)                       | -                        | -                                | 6,0 a 8,0     | 10891          | -              |
| Teor de etanol, mín.                                | % volume                 | 98,0                             | 94,5          | -              | D5501          |
| Teor de água, máx.                                  | % volume                 | 0,4                              | 4,9           | 15531<br>15888 | E203           |
| Teor de metanol, máx.                               | % volume                 | 1<br>(só para etanol importando) |               | Cromatografia  |                |
| Resíduo por evaporação, máx.                        | mg/100mL                 | 5                                |               | 8644           | -              |
| Goma lavada   | mg/100mL                 | 5                                |               | -              | D381           |
| Teor de hidrocarbonetos, máx.                       | % volume                 | 3                                |               | 13993          | -              |
| Teor de cloreto, máx.                               | mg/kg                    | 1                                |               | 10894          | D7328<br>D7319 |
| Teor de sulfato, máx.                               | mg/kg                    | 4                                |               | 10894          | D7328<br>D7319 |
| Teor de ferro, máx.                                 | mg/kg                    | 5                                |               | 11331          | -              |
| Teor de sódio, máx.                                 | mg/kg                    | 2                                |               | 10422          | -              |
| Teor de cobre, máx.                                 | mg/kg                    | 0,07                             | -             | 11331          | -              |

D.O.U, Seção 1 de 10.02.2011, nº 29, pg 96.

(2)\* Após adição do corante especificado (cor laranja).

(3)\* Isento de corante.

## 2.2 PROPAGAÇÃO DA LUZ EM FIBRAS ÓTICAS

As fibras óticas são capilares constituídos normalmente por sílica ou material polimérico e são capazes de guiar a luz em comprimentos de onda na faixa do visível ou infravermelho. A estrutura básica de uma fibra ótica de sílica é composta por uma capa protetora de acrilato e duas camadas cilíndricas concêntricas de sílica, com espessuras e índices de refração distintos (GOWAR, 1984 e AGRAWAL, 1997) as quais permitem o fenômeno da reflexão interna total. Para que essa condição de reflexão interna total seja satisfeita, é necessário que o índice de refração do núcleo seja maior do que o da casca, de acordo com a Lei de Snell-Descartes (HECHT,

1990). O índice de refração do núcleo da fibra pode ser alterado por meio de técnicas de dopagem, em que, geralmente são utilizados no processo de fabricação da fibra elementos como Boro ou Germânio. Essa dopagem altera algumas propriedades da sílica, como viscosidade e ponto de fusão, e o índice de refração.

As fibras óticas podem ser classificadas quanto à quantidade de modos que se propagam no guia e quanto ao perfil do índice de refração. O perfil mais comumente empregado é o de índice degrau, cujo nome deriva da diferença significativa do índice de refração da interface núcleo / casca. Quanto à quantidade de modos que se propagam no guia, as fibras podem ser monomodo, quando apenas um modo de propagação é guiado, ou multimodo, quando existem vários modos de propagação. Os modos são condições pelas quais o campo eletromagnético se propaga em um guia de onda, estabelecendo a distribuição espacial da energia por ele confinada (AGRAWAL, 1997).

A propagação de ondas eletromagnéticas por um guia é determinada pelas equações de Maxwell que, ao serem rearranjadas, dão origem à equação de onda (GOWAR, 1984; AGRAWAL, 1997):

$$\vec{\nabla}^2 \psi = -[(n^2/c^2)(\partial^2 \psi / \partial t^2)] \vec{\nabla}^2 \Psi = -[(n^2/c^2)(\partial^2 \Psi / \partial t^2)] \quad (1)$$

em que,  $\Psi$  representa o vetor campo elétrico ou magnético,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $n$  é o índice de refração do material que constitui o guia. Contudo, como as fibras óticas possuem simetria radial as equações são expressas em coordenadas cilíndricas ( $r, \varphi, z$ ), para uma onda propagando-se ao longo do eixo  $z$  (SENIOR, 1992):

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \Psi = 0 \quad (2)$$

em que,  $k^2 = K^2 - \beta^2$ , o  $K$  representa o número de onda,  $\beta$  é a constante de propagação,  $r$  é a coordenada radial e  $\varphi$  refere-se à coordenada angular. Devido à simetria da fibra, é possível selecionar uma função circular para a componente angular do campo e substituir na Equação (2) (SENIOR, 1992):

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Psi}{dr} + \left(k^2 - \frac{1^2}{r^2}\right) \Psi = 0 \quad (3)$$

Essa equação possui a forma da equação de Bessel, onde  $\Psi$  representa o campo elétrico ou magnético,  $1$  refere-se à ordem do modo radial da função que, por sua vez, possui soluções para condições de contorno em que: a) o campo deve ser finito no núcleo da fibra; b) o campo na casca da fibra deve decair exponencialmente para grandes distâncias do centro da fibra. A primeira condição tem como solução a função de Bessel  $J_\nu(kr)$ , para o núcleo da fibra, portanto:

$$\Psi_z = A J_\nu(kr) e^{j\nu\varphi} \quad (4)$$

Na casca, o comportamento do campo quando  $k = j\gamma$ , é descrito pelas funções de Hankel, em que:

$$\Psi_z = B H_\nu^1(j\gamma r) e^{j\nu\varphi} \quad (5)$$

As constantes  $A$  e  $B$  são determinadas por meio das condições de contorno nas interfaces núcleo/casca e casca/ar, assumindo-se o ar como uma casca infinita. Então, as Equações (4) e (5) descrevem os campos que se propagam no núcleo e na casca de uma fibra ótica (OKAMOTO, 2000).

### 2.3 REDES DE PERÍODO LONGO (LPG)

Quando alterações periódicas são produzidas no índice de refração do núcleo da fibra ótica ao longo do seu eixo, é gerado um dispositivo conhecido como rede em fibra ótica, capaz de acoplar modos de propagação. Tal dispositivo pode ser utilizado para fins de sensoriamento (HILL *et al.*, 1978; OTHONOS, 1997 e KASHYAP, 1999). Para tanto, o sinal ótico que se propaga na fibra é analisado em função do parâmetro a ser mensurado.

As redes de período longo são caracterizadas pelo acoplamento do modo fundamental propagante de núcleo para os modos copropagantes de casca. Esse fenômeno ocorre devido à modulação periódica induzida no índice de refração do núcleo da fibra ótica, com periodicidade em torno de centenas de micrometros

(VENGSARKAR *et al.*, 1996a), como é apresentado no desenho esquemático da Figura 3. Na LPG, parte da potência ótica antes confinada no núcleo é transferida para a casca, e é espalhada na interface casca/meio externo. Portanto, ao se observar o espectro de transmissão desse tipo de rede, pode-se notar bandas de atenuação devido à perda de modos de casca e atenuação de potência (BHATIA, 1999; JAMES e TATAM, 2003).

Essas modulações periódicas podem ser obtidas por meio de diversas técnicas químicas, físicas, térmicas ou mecânicas e ainda, no caso da técnica de exposição da fibra à radiação de laser UV, a modulação periódica do índice de refração é produzida por meio do fenômeno da fotossensibilidade (HILL *et al.*, 1978; OTHONOS, 1997 e KASHYAP, 1999). A mudança estrutural da região da fibra exposta a luz UV pode estar associada com a formação de centros de defeito, compactação ou densificação e fusão localizada. Sabe-se que a incorporação do germânio gera defeitos na sílica conhecidos como centros de germânio com deficiência de oxigênio, os quais possuem banda de absorção centrada em torno de 240 nm. A interação da luz UV com esses defeitos gera outros defeitos que estão associados com a mudança de índice de refração responsável pela formação das redes (HILL *et al.*, 1993).

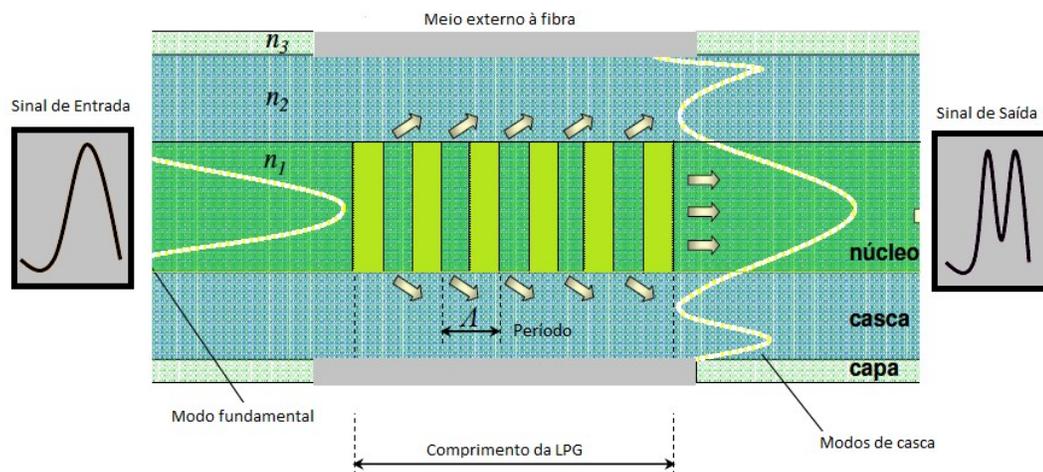


Figura 3 – Desenho esquemático do funcionamento de uma LPG. (Adaptação: POSSETTI, 2013).

As bandas de atenuação presentes no espectro de transmissão da LPG são centradas em comprimentos de onda que satisfazem a condição de casamento de

fase, representada pela Equação (6). Pode-se observar que, os comprimentos de onda  $\lambda_m$  dependem da periodicidade da rede  $\Lambda$ , do índice de refração efetivo do modo de núcleo  $n_{eff}^{co}$  e dos  $m$ -ésimos índices de refração efetivos de casca  $n_{eff}^{cl,m}$  (BHATIA, 1999; JAMES e TATAM, 2003).

$$\lambda^m = [n_{eff}^{co} - n_{eff}^{cl,m}] \Lambda \quad (6)$$

As LPG podem ser aplicadas como sensores a alguns parâmetros como deformação, temperatura, índice de refração do meio externo e vibrações (PATRICK *et al.*, 1996; PATRICK *et al.*, 1997 e LEMAIRE *et al.*, 1993). Esses parâmetros podem mudar os índices de refração efetivos dos modos de casca e/ou o período da modulação causando deslocamentos nos comprimentos de onda de ressonância e variações na intensidade luminosa transmitida, na largura de banda e ainda no afastamento entre os vales. Estas características podem ser utilizadas para codificar a LPG de forma que esta seja aplicada como elemento sensor. Sobretudo, caso o objetivo do sensoriamento seja medir apenas um parâmetro, é necessário controlar os demais, para que não ocorra a sensibilidade cruzada, na qual o sensor mede diferentes variáveis como, variação de índice de refração, deformação mecânica e temperatura ao mesmo tempo (BHATIA e VENGSARKAR, 1996).

A fim de se obter as equações matemáticas que descrevem a sensibilidade da rede a variações dos parâmetros citados anteriormente, deve-se derivar a Equação (6) em relação ao parâmetro de análise. Portanto, para obter a equação de sensibilidade à temperatura, faz-se a derivada da Equação (6) em relação a este parâmetro (ABRAMOV *et al.*, 1999):

$$d\lambda_m/dT = \Lambda [d(n_{eff}^{co} - n_{ca}^m)/dT] + (n_{eff}^{co} - n_{eff}^{cl,m}) (d\Lambda/dT) \quad (7)$$

onde,  $\lambda_m$  é o comprimento de onda central da banda de atenuação,  $T$  é a temperatura,  $n_{eff}$  é o índice de refração efetivo do modo do núcleo,  $n_{ca}^m$  é o índice de refração efetivo do  $m$ -ésimo modo de casca e  $\Lambda$  é o período da LPG. O primeiro termo está relacionado à mudança nos índices de refração dos modos de núcleo e casca, em decorrência do efeito termo-ótico, cujo valor do coeficiente é da ordem de  $(10^{-5})^\circ\text{C}^{-1}$ . O segundo termo é relacionado ao coeficiente de expansão térmica, que

caracteriza o efeito da alteração do período da rede, cujo valor é da ordem de  $(10^{-7})^{\circ}\text{C}^{-1}$  (QIN *et al*, 2000). Segundo Bathia *et al*. (1997), para uma LPG de período de 40  $\mu\text{m}$ , por exemplo, obteve-se sensibilidade de 1,8  $\text{pm}/^{\circ}\text{C}$ .

Da mesma maneira, procede-se para obter a equação da sensibilidade às deformações mecânicas:

$$d\lambda_m/dL = \Lambda[d(n_{eff} - n_{ca}^m)/dL] + (n_{eff} - n_{ca}^m)(d\Lambda/dL) \quad (8)$$

na qual  $L$  é o comprimento da rede. O primeiro termo da Equação (8) é relacionado à mudança nos índices de refração dos modos de núcleo e casca, em decorrência do efeito fotoelástico. O segundo termo é relacionado à deformação elástica da fibra que contém a rede, que também caracteriza o efeito da alteração do período da rede (QIN *et al*, 2000). Em uma LPG com período de 40  $\mu\text{m}$ , por exemplo, a sensibilidade à deformação mecânica é de -2,2  $\text{pm}/\mu\epsilon$  (BATHIA *et al*, 1997).

Como dito anteriormente, várias aplicações utilizam a LPG como transdutor de índice de refração, uma vez que, os índices de refração efetivos dos modos de casca de uma LPG dependem dos índices de refração efetivos do núcleo da fibra que contém a rede e do meio externo onde esta se encontra (BHATIA e VENGSARKAR, 1996). Quando o índice de refração do meio externo é menor do que o índice de refração da casca, a condição de guiamento é satisfeita, e a LPG se torna sensível a esse parâmetro (BHATIA, 1999; JAMES e TATAM, 2003), ocorrendo deslocamentos do comprimento de onda central ressonante. A Equação (9) relaciona o comprimento de onda ressonante de um modo específico, com a variação do índice de refração ao meio externo à fibra (CHIANG *et al*, 2000):

$$\delta\lambda_0 = u_{\infty}^2 \lambda_0^3 \Lambda / 8\pi^3 n_{ca} \rho^3 \left[ 1/(n_{ca}^2 - n_{ex}^2)^{\frac{1}{2}} - 1/(n_{ca}^2 - n_{ex}^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (9)$$

na qual  $\delta\lambda_0$  é a variação do comprimento de onda da LPG, conforme a variação do índice de refração externo, de  $n_{ex}$  a  $n_{ex}$ ,  $u_{\infty}$  é a  $n$ -ésima raiz da equação Bessel de ordem zero,  $\lambda_0$  é o comprimento de onda ressonante,  $\Lambda$  é o período da rede,  $n_{ca}$  é o índice de refração da casca,  $\rho$  é o raio da casca e  $n_{ex}$  é o índice de refração externo. Ao derivar essa equação, tem-se a expressão da sensibilidade (KAMIKAWACHI *et al*, 2007):

$$S^n = d\lambda_0^n / dn_{ext} = -u_\infty^2 \lambda_0^3 \Lambda / 8\pi^3 n_{ca} \rho^3 \left[ n_{ex} / (n_{ca}^2 - n_{ex}^2)^{3/2} \right] \quad (10)$$

na qual  $u_\infty$  é a  $n$ -ésima raiz da equação Bessel de ordem zero,  $\lambda_0$  é o comprimento de onda ressonante,  $\Lambda$  é o período da rede,  $n_{ca}$  é o índice de refração da casca,  $\rho$  é o raio da casca e  $n_{ex}$  é o índice de refração externo. Em estudos preliminares, observou-se que maiores sensibilidades ao índice de refração externo são observadas para os modos de maior ordem, bem como para índices de refração do meio externo que se aproximam daquele da casca (PATRICK *et al.*, 1998). Caso o índice de refração do meio externo seja igual ao índice da casca da fibra, os modos guiados são extintos e as bandas de atenuação da rede não são mais observadas. Quando o índice de refração externo é maior, pode-se observar a banda de atenuação, porém com uma intensidade pequena, prejudicando a eficiência da medição (JAMES e TATAM, 2003; KAWANO, 2010).

#### 2.4 REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA (CLPG)

As redes de período longo em cascata (CLPG) constituem outro tipo de configuração para dispositivos refratométricos à fibra ótica, tendo como base a utilização das LPG convencionais. Esta nova configuração pode ser empregada a fim de melhorar a sensibilidade da LPG quanto ao índice de refração (KAMIKAWACHI *et al.*, 2007).

Alguns trabalhos (DIANOV *et al.*, 1996; DUHEN *et al.*, 2000; BEY *et al.*, 2008 e POSSETTI *et al.*, 2008), fizeram uso de um interferômetro de Mach-Zehnder produzido a partir de duas LPG escritas em série em um segmento de fibra ótica, como mostra a Figura 4. Nessa disposição, as duas LPG atuam como dois acopladores e os modos de núcleo e de casca guiados entre as duas LPG, agem como os braços do interferômetro. O funcionamento desse dispositivo é caracterizado pelo acoplamento, dado pela primeira LPG, da energia do modo fundamental propagada no núcleo para modos de casca e, sequencialmente, a segunda LPG tem a função de reacoplar a potência ótica de modos de casca novamente para o núcleo da fibra. Esse reacoplamento ocasiona uma interferência

entre os sinais propagantes e, portanto, um padrão interferométrico que pode ser observado no espectro de transmissão.

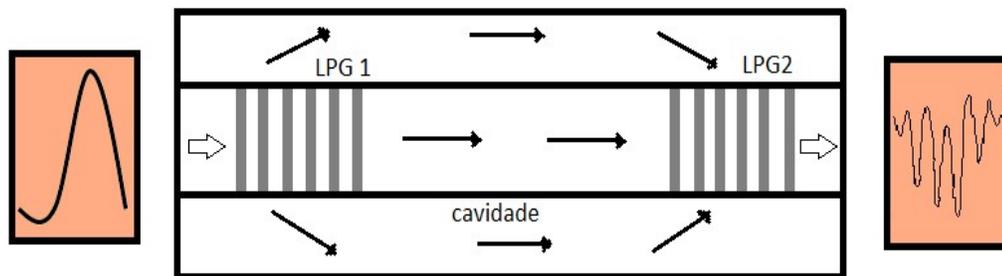


Figura 4 – Desenho esquemático de duas LPG gravadas em série, formando um interferômetro de Mach-Zehnder.

Observando um espectro de resposta em transmissão, notam-se franjas interferométricas que, se comparadas a um espectro de uma LPG comum, apresentam bandas mais estreitas, como mostrado na Figura 5.

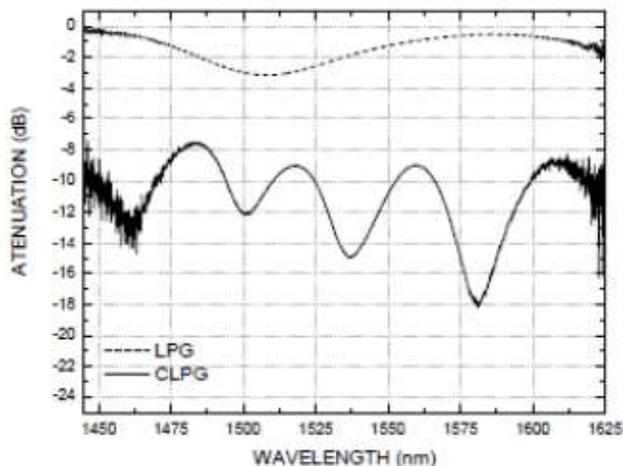


Figura 5 – Espectros de uma LPG e de uma CLPG (KAMIKAWACHI *et al.*, 2006).

Esses vales são influenciados pelo índice do meio externo a fibra, apresentando deslocamentos espectrais e variações de intensidade resultantes de mudanças no atraso de fase relativo entre a luz que se propaga nos braços do interferômetro. O padrão de interferência formado no espectro de uma CLPG permite maior resolução se comparado ao espectro de uma LPG simples, uma vez

que essas franjas de interferência apresentam menor largura de banda ou vales mais estreitos. Dessa maneira, o desempenho do dispositivo na detecção de parâmetros como o índice de refração, temperatura e deformações analisando variações em comprimento de onda e/ou intensidade dos vales de atenuação pode ser melhorado. O espaçamento em comprimento de onda entre dois vales de transmissão pode ser obtido pela Equação (11):

$$\Delta\lambda \approx \lambda^2 / [(n^{nu} - n^{ca})d] \quad (11)$$

Em que,  $\lambda$  representa o comprimento de onda,  $n^{nu}$  representa o índice de refração no núcleo da fibra,  $n^{ca}$  se refere ao índice de refração da casca da fibra ótica e  $d$  é a distância entre as redes. Swart (2004) reportou que o tamanho da cavidade de uma CLPG, ou seja, a distância entre uma LPG e outra interfere diretamente na quantidade e no espaçamento entre os vales do padrão interferométrico. Assim, quanto maior a cavidade, maior será o número de franjas e menor a distância entre cada uma delas, como demonstrado na Figura 6.

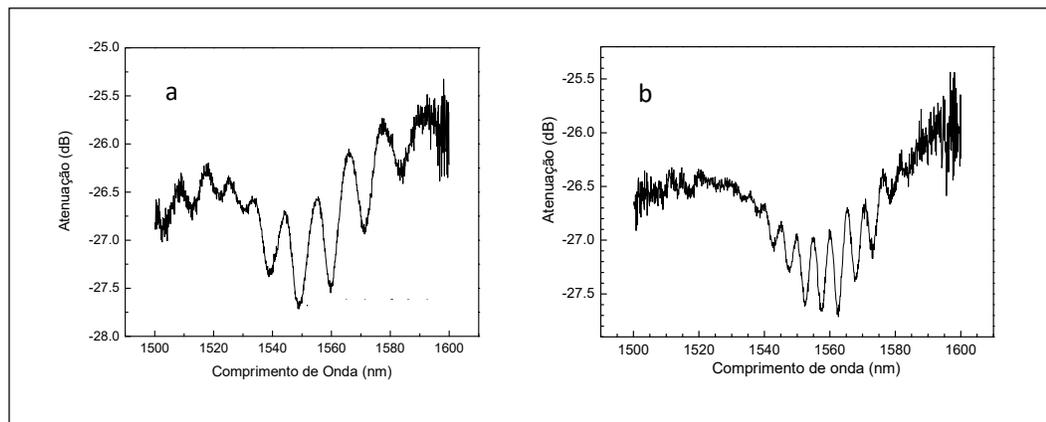


Figura 6 – Espectros de CLPG com tamanhos diferentes de cavidade. (a) CLPG com 4 cm de cavidade e (b) CLPG com 6 cm de cavidade (KAWANO, 2010).

Outro método de se obter comportamento semelhante ocorre quando a extremidade da fibra ótica que contém uma LPG é espelhada (LEE e NISHII, 1998; SWART, 2004; KAMIKAWACHI *et al.*, 2006), como mostra a Figura 7. Neste caso,

tem-se um interferômetro de Michelson, onde  $L$  representa o comprimento da cavidade.

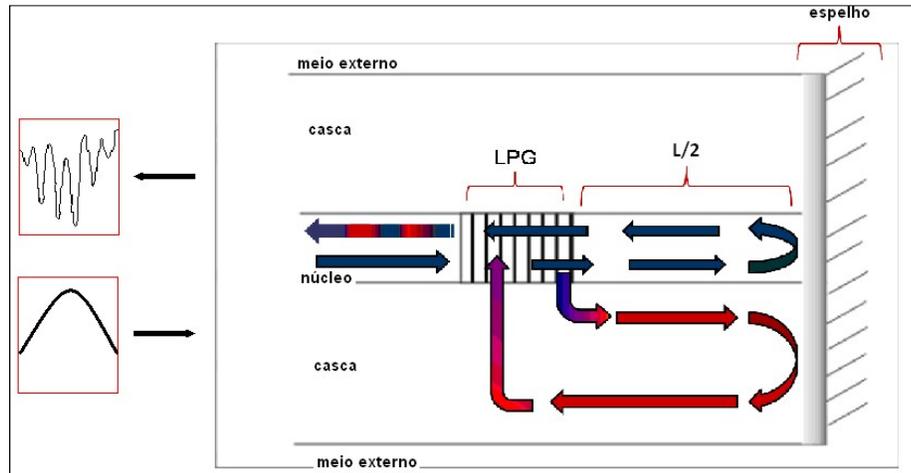


Figura 7 – Representação esquemática de uma CLPG com extremidade espelhada (KAWANO, 2010).

Essa configuração é formada utilizando uma LPG com 3dB de eficiência, a fim de maximizar a visibilidade do padrão interferométrico (SWART, 2004) e, em seguida, faz-se um espelhamento da extremidade da fibra deixando alguns centímetros após a LPG. O funcionamento desse tipo de interferômetro de Michelson é dado pela propagação da luz no modo fundamental no núcleo da fibra, a qual é acoplada pela LPG para modos de casca copropagantes. A potência ótica que se propaga nos modos de casca apresenta um atraso de fase com relação àquela que se propaga no núcleo, devido às diferentes constantes de propagação nos meios. Nessa constituição, o núcleo e a casca da fibra constituem os braços do interferômetro. Após a reflexão na extremidade espelhada, a luz percorre a cavidade do interferômetro. Essa cavidade, por sua vez, possui o dobro da distância entre a LPG e o espelho, uma vez que o sinal ótico percorre seu comprimento duas vezes. A luz refletida atinge novamente a LPG e a potência ótica propagada na casca é acoplada novamente para o modo fundamental de núcleo, onde se recombina com a porção remanescente da luz confinada no núcleo que também foi refletida na extremidade espelhada. A recombinação dessas duas componentes resulta em uma série de franjas de interferência no espectro de saída do dispositivo.

Em 2004, Swart apresentou um modelo matemático para esse tipo de interferômetro de acordo com teorias já conhecidas sobre as LPG e levando em consideração a transmitância da LPG, a diferença de fase entre os caminhos óticos e a potência ótica propagada. Ao considerar esses parâmetros e negligenciando possíveis perdas de sinal ótico, tem-se a refletância em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ):

$$R(\lambda) = 1 - 4T_{co}(\lambda)T_{cl}(\lambda)\sin^2\left(\frac{2\pi\Delta nL_{cav}}{\lambda} + \theta\right) \quad (12)$$

em que,  $T_{co}(\lambda)$  é a transmitância da LPG,  $T_{cl}(\lambda)$  refere-se à transmitância do núcleo para a casca da fibra,  $L_{cav}$  é o comprimento da cavidade do interferômetro,  $\Delta n$  é a diferença entre os índices de refração efetivos do núcleo e da casca e, por fim,  $\theta$  que representa a mudança de fase para o acoplamento da potência ótica que ocorre na LPG.

As transmitâncias de núcleo e casca já são bem conhecidas a partir da teoria do acoplamento de modos (ERDOGAN, 1997), e são dadas por:

$$T_{co}(\lambda) = \cos^2(\gamma L) + \frac{\delta^2}{\gamma^2} \sin^2(\gamma L) \quad (13)$$

$$T_{cl}(\lambda) = \frac{k^2 \sin^2(\gamma L)}{\gamma^2} \quad (14)$$

onde,  $L$  representa o comprimento da rede,  $k$  é o coeficiente de acoplamento,  $\delta = \frac{\pi}{\lambda} \left( \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda} \right)$  é referente ao parâmetro de dissonância para um comprimento de onda  $\lambda$ , o qual indica o desvio de casamento de fase ou sincronismo entre  $\lambda$  e  $\lambda_0$  e  $\gamma = (k^2 + \delta^2)^{1/2}$ .

A distância entre as franjas do espectro de interferência depende da diferença de caminho ótico entre a LPG e a extremidade espelhada. Alterações desse caminho ótico acarretam mudanças de fase no padrão interferométrico e, o atraso de fase depende do índice de refração efetivo dos modos de casca da fibra e conseqüentemente a posição das franjas estará relacionada com variações em parâmetros do meio externo a fibra.

## 2.5 TÉCNICAS DE ULTRASSOM APLICADAS NA AVALIAÇÃO DE AMOSTRAS LÍQUIDAS

A onda ultrassônica é uma onda mecânica, a qual se propaga devido a vibrações mecânicas das partículas do meio. São ondas sonoras com frequências situadas acima do limite audível para o ser humano (acima de 20 kHz), por essa razão podem ser empregados em altas intensidades. Essa onda pode ser gerada a partir do efeito piezoelétrico, o qual caracteriza a propriedade que alguns materiais apresentam de produzir diferença de potencial quando deformados mecanicamente. Isto é, é aplicado um sinal de tensão a um transdutor, geralmente formado por cerâmicas piezoelétricas, que sofre deformação mecânica e gera ondas que se propagam no meio adjacente ao transdutor. As ondas geradas são então refletidas ao atingirem objetos presentes no meio e retornam ao transdutor, que se deforma novamente e gera um sinal de tensão. Estas ondas podem ainda transitar através do material e atingir outro transdutor que, pelo mesmo princípio capta o sinal. A acústica está focada em partículas que contêm diversos átomos que se movem em uníssono para produzir uma onda mecânica. Quando um material não sofre perturbações em tensão ou compressão além do seu limite elástico, suas partículas individuais executam oscilações elásticas. Quando as partículas de um meio são deslocadas de suas posições de equilíbrio, surgem forças internas de restauração (eletrostática) e, são essas forças restauradoras elásticas entre as partículas, combinadas com a inércia, que geram os movimentos de oscilação do meio (AULD, 1990).

As ondas ultrassônicas podem ser classificadas de acordo com a maneira de propagação, podendo ser longitudinais, transversais, superficiais, entre outras, e podem variar de acordo com o meio físico em que se propagam. Para amostras líquidas, por exemplo, tem-se o comportamento das ondas longitudinais, ou também denominadas de ondas de compressão, fazendo com que as partículas do meio oscilem na mesma direção de propagação da onda, de acordo com a Figura 8 (ANDREUCCI, 2007).

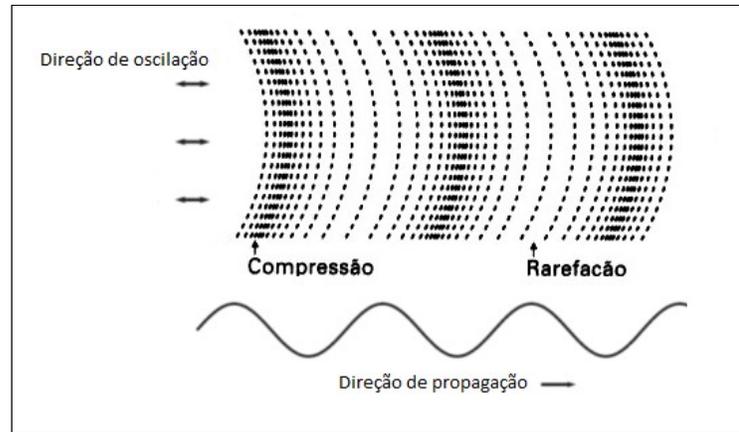


Figura 8 – Desenho representativo de onda longitudinal. (Fonte: ANDREUCCI, 2007).

Apesar da velocidade do som ser considerada uma constante característica de cada material, alguns fatores como a temperatura podem acarretar variações consideráveis para cada meio. Como um exemplo, a velocidade do som no ar pode variar em 1,007 vezes na faixa de 0 a 30 °C, com pressão de 101,325 kPa (WONG, 1985). Outra característica importante de um meio se constitui na impedância acústica, dada por “z” (kg/m<sup>2</sup>.s). Essa propriedade é definida como a capacidade de um meio se opor à vibração de suas partículas, frente à passagem de ondas ultrassônicas, indicando a facilidade com que uma onda se desloca no meio. Existem diferentes formas de expressar a impedância acústica, no entanto, usa-se comumente a impedância acústica característica do meio ou resistência acústica, a qual é obtida pela equação a seguir: (FREDERICK, 1965; WEBSTER, 1998):

$$Z = \rho \cdot c \quad (15)$$

onde, “ $\rho$ ” é a densidade do meio e “c” a velocidade de propagação da onda no meio.

Ao colidir com um meio ou ao encontrar uma interface entre dois meios as ondas ultrassônicas podem sofrer fenômenos como reflexão, refração ou difração. Baseados nesse comportamento dois métodos são geralmente utilizados para caracterização de meios por ultrassom: o método pulso-eco, no qual um transdutor é utilizado para transmitir e receber os sinais e o método transmissão-recepção, em que são utilizados dois transdutores, um para transmitir e outro para receber o sinal. A combinação desses dois métodos permite obter informações sobre distância entre objetos, velocidade de propagação e atenuação de ondas ultrassônicas nos meios (MAIA, 2001).

Segundo Hauptmann e colaboradores (2002), a associação de sensores ultrassônicos e técnicas de tratamento de dados específicas possibilita a obtenção de alguns parâmetros físico-químicos da amostra em análise, como por exemplo, a densidade, temperatura, viscosidade e o tempo de trânsito da onda no meio de propagação. Esse tempo de trânsito se refere ao tempo que uma onda ultrassônica leva para atravessar certa distância, e pode ser utilizado para determinar a velocidade de propagação do som em um meio. O cálculo para obtenção dessa velocidade pode ser feito por meio da Equação (16):

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (16)$$

onde  $v$  é a velocidade de propagação da onda,  $\Delta x$  é a distância da onda percorrida e  $\Delta t$  se é referente ao tempo de trânsito.

Ao considerar um recipiente de acrílico em formato cúbico, o tempo de trânsito da onda ultrassônica se refere ao tempo que essa onda, emitida pelo transdutor, leva para percorrer a distância interna desse recipiente e atingir novamente o transdutor, o qual capta a primeira reflexão, como mostrado na Figura 9.

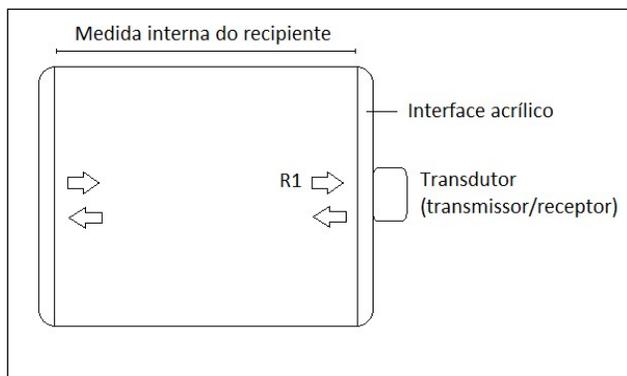


Figura 9 – Esquemático do sistema de aquisição do tempo de trânsito da onda ultrassônica.

Baseado em  $\Delta t$  (tempo de trânsito da onda dentro do recipiente) e na distância interna das paredes do recipiente, como sendo a distância percorrida pela onda, calcula-se a velocidade do som na amostra, por meio da Equação (16). Ao analisar a velocidade do som e utilizando concomitantemente outras técnicas, há a

possibilidade de inferir características da amostra como, por exemplo, a sua densidade (ver equação 15) e a concentração de substâncias em misturas líquidas (POSSETTI *et al.*, 2011a).

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

#### 3.1 PRODUÇÃO DAS REDES EM FIBRA ÓTICA

Inicialmente, foram produzidas redes de período longo (LPG) pelo método ponto a ponto, por meio de exposição da fibra ótica à irradiação UV, utilizando laser excímero KrF (*Coherent – Xantos XS, KrF248*), emitindo em 248 nm, situado no Laboratório de Nanoestruturas (LANOE), na UTFPR (COSTA, 2009 e KAWANO, 2010). As redes foram gravadas com 60 pontos e periodicidade de 400  $\mu\text{m}$  em fibras óticas fotossensíveis (*Nuffern*<sup>®</sup> e *Draktel*<sup>®</sup>) e hidrogenadas. A hidrogenação trata-se de uma técnica simples para melhorar a fotossensibilidade das fibras à radiação UV em que as mesmas são submetidas à difusão de moléculas de hidrogênio sob alta pressão (OTHONOS, 1997). A hidrogenação foi realizada por método à frio a 130 atmosferas em câmara em temperatura ambiente, por tempo de aproximadamente 20 dias. Em seguida, essas redes passaram por processo de espelhamento (LEE e NISHII, 1998; KAWANO, 2010 e CARDOSO, 2010), uma vez que o dispositivo ótico a ser utilizado como transdutor consiste de uma CLPG. Este processo consiste no recobrimento de uma pequena parte da extremidade de um segmento de fibra ótica (cerca de 2mm) com uma solução de nitrato de prata. Foi mantido um espaçamento entre a LPG e a extremidade espelhada de 4,0 cm, ou seja, a cavidade é de 8 cm uma vez que a luz percorre duas vezes este caminho. (KAWANO, 2010). Para esse trabalho, foram utilizadas duas CLPG (A e B), produzidas utilizando os mesmos parâmetros de gravação porém gravadas em fibras de diferentes fabricantes. A CLPG A foi gravada numa fibra (SMF – GF1) da *Nuffern*<sup>®</sup> e a CLPG B numa fibra da *Draktel*<sup>®</sup> (SMF). As duas CLPG passaram por um processo de leitura e avaliação de seu espectro, a fim de observar sua evolução ao longo do tempo, e então foram caracterizadas quanto ao índice de refração do meio externo.

Para a leitura das CLPG, foi utilizada como fonte luminosa um LED (*Superlum, Pilot – 2*), operando em uma faixa de comprimento de onda de 1445 a 1645 nm; um circulador ótico e um analisador de espectros óticos (*OSA – Optical Spectrum Analyser, Anritsu, MS9710B*, estabilidade em comprimento de onda de  $\pm 5,0$  pm), operando com resolução de 0,1 nm e faixa de comprimento de onda de

1530 a 1580 nm. A aquisição do espectro é feita por um computador com uma interface aplicada ao OSA, por meio de um *software* desenvolvido em *LabView*®.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS CLPG QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO MEIO EXTERNO

A fibra contendo a CLPG a ser caracterizada foi fixada a um aparato metálico composto por uma haste e um suporte móvel, possibilitando a movimentação vertical do segmento de fibra livre contendo o dispositivo sensor, como apresentado na Figura 10.

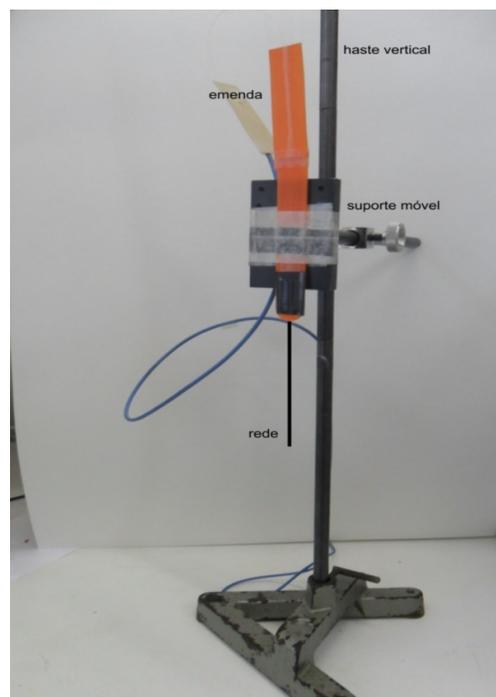


Figura 10 – Fotografia do aparato para fixação da CLPG.

Esse aparato foi posicionado ao lado do sistema de banho térmico (*LAUDA, RE212*, com resolução de 0,01°C), onde as amostras, contidas em tubos de ensaio, foram submersas a fim de manter a temperatura das mesmas constante ao longo do experimento, evitando assim problemas relacionados com a sensibilidade cruzada das redes.

Para evitar qualquer movimentação dos tubos de ensaio dentro do banho térmico foi construído um suporte de acrílico dentro das dimensões da cuba do sistema de banho (Figura 11), com capacidade para seis tubos.

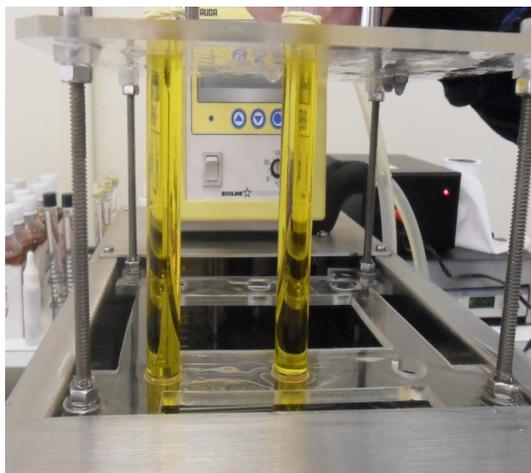


Figura 11 – Fotografia do suporte de acrílico para acondicionamento dos tubos de ensaio dentro do sistema do banho térmico.

Com o sistema de medição montado, as CLPG (A) e (B) foram caracterizadas quanto às variações de índice de refração do meio externo. Para tanto, foram acondicionadas em tubos de ensaio as substâncias: água, álcool etílico, gasolina comercial, aguarrás e querosene. Os tubos foram então posicionados no suporte de acrílico e submersos no sistema de banho térmico, mantendo a temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ . Utilizou-se um termopar (*Minipa, tipo K*,  $0,1^\circ\text{C}$  de incerteza) apenas para verificar se a temperatura das amostras estava em equilíbrio com a temperatura do banho.

Primeiramente, obteve-se o espectro de referência (sinal de entrada), ou seja, o espectro do LED, conectando-se este diretamente ao OSA, por meio de um cabo ótico. Alguns parâmetros foram ajustados nesse primeiro momento, como: aquisição de 1001 pontos ao longo da faixa espectral; esta, por sua vez, compreendeu uma faixa entre 1530 a 1580 nm e resolução de 0,1 nm. Em seguida, a rede, o LED e o OSA foram conectados em um circulador ótico e o espectro da rede no pôde ser obtido. Depois de verificada a estabilidade do sistema, submeteu-se a CLPG às diferentes substâncias, com a finalidade de verificar a resposta espectral da CLPG aos diferentes índices de refração do meio externo. Todas as leituras dos espectros foram realizados em *LabView®*. Nesse, ajustou-se o espectro do LED como o sinal

de entrada, para que os espectros da rede obtidos fossem fornecidos como a razão do sinal da rede pelo sinal do LED. Todos os dados dos espectros foram analisados no *software Origin®*.

Com a CLPG em contato com o ar, obteve-se o primeiro espectro da rede. Em seguida, a rede foi submersa em cada uma das substâncias citadas anteriormente e, para cada amostra foram realizadas 30 medições em condições de repetibilidade, obtendo-se assim 30 valores de comprimento de onda para cada uma das franjas de interferência da CLPG. Após a retirada do dispositivo de cada substância foi realizado o processo de limpeza do mesmo. Essa limpeza consistiu em mergulhar a rede em um tubo de ensaio contendo álcool isopropílico, em seguida em outro contendo cetona e, novamente em álcool, com intuito de remover gotículas da amostra medida anteriormente e possíveis resíduos. A substância de limpeza foi deixada por tempo suficiente, até que se estabilizasse o espectro da CLPG. Para tanto, o espectro da CLPG no ar obtido depois de realizada a limpeza era comparado com aquele obtido inicialmente no ar. A fim de se avaliar a precisão intermediária do sistema, foram realizadas outras três medições em datas diferentes.

Os índices de refração das amostras foram medidos com um refratômetro Abbe (*Atago, DR-A1*, operando em 589,3 nm e com resolução de  $\pm 0,0001$ ). O refratômetro foi conectado, por meio de mangueiras, ao sistema de banho térmico. Dessa maneira, a circulação da água do banho térmico ao refratômetro manteve a temperatura da cabeça de medição, e portanto das amostras em  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ . Esse processo foi repetido três vezes para cada substância e para o ar o valor do índice de refração foi estabelecido como sendo  $n = 1,0000$ .

Para cada uma das substâncias e uma dada franja do espectro da CLPG foram calculados: o valor médio da posição em comprimento de onda da franja, o desvio padrão experimental e o desvio padrão do valor médio das 30 medidas realizadas em condições de repetibilidade, das três medidas realizadas em condições de precisão intermediária e das três medidas de índice de refração. A curva de resposta da CLPG é obtida por meio de um gráfico, no qual foram relacionados os valores médios da posição em comprimento de onda da franja da CLPG em função dos valores médios de índice de refração das amostras. A sensibilidade inicial da CLPG é obtida pela derivada da curva de calibração ajustada aos pontos experimentais sem considerar as barras de erro. O ajuste dos pontos

experimentais foi feito utilizando uma equação racional empírica (KAMIKAWACHI *et al.*, 2007; KAWANO, 2010).

$$y = a - \left( \frac{b}{c-x} \right) \quad (17)$$

em que, “a” representa o valor máximo de comprimento de onda, “b” refere-se à constante de ajuste e “c” o valor máximo de índice de refração. Esta equação foi selecionada pois apresentou melhor ajuste aos pontos experimentais indicados no gráfico.

A obtenção desta sensibilidade inicial é fundamental para que possam ser calculadas as incertezas combinadas do sistema que serão usadas para compor as barras de erro do gráfico.

Para calcular a barra de erro em “y” (incerteza na posição em comprimento de onda da franja) para cada ponto experimental, deve-se calcular a incerteza combinada, ou seja, o conjunto de incertezas do tipo A e do tipo B (VUOLO, 1996 e JCGM/WG1, 2008). Para isso, foram utilizados os valores de desvios padrão do valor médio obtidos em condições de repetibilidade e de precisão intermediária, a incerteza associada à estabilidade em comprimento de onda do OSA e a incerteza associada às medidas de índice de refração. Esta última é uma incerteza associada ao eixo “x”, e deve ser transformada em incerteza no eixo “y”. Para tal, os desvios padrão encontrados quando se obtiveram as médias dos 3 valores de índice de refração foram multiplicados pela sensibilidade inicial. A incerteza combinada, para compor as barras de erro do gráfico da resposta do sensor, foi calculada levando-se em consideração as diferentes fontes de incertezas presentes no processo de medição, dada pela equação (HEIDEMANN, 2011):

$$\sigma^2 = ((\sigma_x) \times S_0)^2 + (\sigma_{eq}/\sqrt{3})^2 + (\sigma_M/\sqrt{N_1})^2 + (\sigma_m/\sqrt{N_2})^2 \quad (18)$$

em que  $\sigma$  é a incerteza combinada,  $\sigma_x$  é o desvio padrão do valor médio das medidas de índice de refração,  $S_0$  é a sensibilidade inicial,  $\sigma_{eq}$  é a incerteza associada ao equipamento interrogador, com uma distribuição retangular de probabilidades,  $\sigma_M$  é o maior desvio padrão do valor médio em comprimento de onda

em condições de repetibilidade,  $N_1$  é a quantidade de medidas realizadas em condições de repetibilidade (30),  $\sigma_m$  é o maior desvio padrão do valor médio em comprimento de onda em condições de precisão intermediária e  $N_2$  se refere à quantidade de medidas realizadas em condições de precisão intermediária (3). Ao se levar em conta as barras de erro, ajustou-se outra curva de calibração aos pontos experimentais e, a partir desta, obteve-se a curva de sensibilidade final.

### 3.3 AVALIAÇÃO DA MISTURA BIODIESEL - ÓLEO

As amostras listadas na Tabela 3, obtidas pela mistura de biodiesel de soja e seu óleo de origem em diferentes proporções foram avaliadas seguindo a mesma metodologia utilizada na caracterização das CLPG quanto ao índice de refração externo. Para a preparação das amostras O0, O10, O20, O30, O40, O50, O60, O70, O80, O90 e O100, denominadas de OX (sendo o “X” referente à porcentagem de óleo na mistura) foram utilizados óleo de soja comercial e biodiesel metílico com teor de éster de 97% (observar Tabela 1 sobre padrões de qualidade). Essas amostras foram preparadas fazendo-se uso de uma proveta de vidro graduada de 100 mL com tampa esmerilhada (resolução de 0,5 mL). Em seguida, os índices de refração das amostras a temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)$  °C foram medidos com o refratômetro de Abbe. As amostras foram acondicionadas em frascos transparentes de plástico, colocados em local fresco e arejado sem incidência de luz. As amostras com concentrações de óleo em biodiesel em proporções de 0 – 10% (O0, O1, O2, O3, O4, O5 e O10) foram preparadas usando duas buretas de 25 mL cada (resolução de 0,1 mL) contendo os produtos: óleo de soja comercial e biodiesel de soja (98% de teor de éster). Após o preparo, os índices de refração dessas amostras foram medidos em temperaturas de 20 – 35°C, utilizando o refratômetro de Abbe e o banho térmico. Essas medições foram realizadas a fim de calcular o coeficiente termo ótico das amostras. A parcela dessas amostras, avaliadas com a CLPG, foi colocada em tubos de ensaio convencionais com capacidade de aproximadamente 30 mL posicionados no suporte de acrílico dentro do sistema de banho térmico.

Tabela 3 – Concentração de óleo de soja comercial em biodiesel de soja (% v/v).

| <b>Amostra (OX)</b> | <b>Quantidade (100 mL)</b>       |
|---------------------|----------------------------------|
| O0                  | 100% biodiesel                   |
| O1                  | 1% óleo de soja + 99% biodiesel  |
| O2                  | 2% óleo de soja + 98% biodiesel  |
| O3                  | 3% óleo de soja + 97% biodiesel  |
| O4                  | 4% óleo de soja + 96% biodiesel  |
| O5                  | 5% óleo de soja + 95% biodiesel  |
| O10                 | 10% óleo de soja + 90% biodiesel |
| O20                 | 20% óleo de soja + 80% biodiesel |
| O30                 | 30% óleo de soja + 70% biodiesel |
| O40                 | 40% óleo de soja + 60% biodiesel |
| O50                 | 50% óleo de soja + 50% biodiesel |
| O60                 | 60% óleo de soja + 40% biodiesel |
| O70                 | 70% óleo de soja + 30% biodiesel |
| O80                 | 80% óleo de soja + 20% biodiesel |
| O90                 | 90% óleo de soja + 10% biodiesel |
| O100                | 100% óleo de soja                |

As amostras O0, O10, O20, O30, O40, O50, O60, O70, O80, O90 e O100 foram avaliadas com a CLPG (A) a temperatura de  $(90,00 \pm 0,01)$  °C. Antes de realizar o experimento, os tubos contendo as amostras foram mantidos nesta temperatura durante duas horas para garantir tanto a estabilização da temperatura das amostras. A escolha dessa temperatura se deve ao fato de as amostras apresentarem índices de refração maiores que o da casca da fibra que contém a rede. O aumento da temperatura diminui o índice de refração das amostras, uma vez que o biodiesel e o óleo de soja possuem coeficientes termo – óticos negativos, possibilitando a visualização das franjas de interferência da CLPG quando esta se encontra submersa em qualquer uma das amostras (KAWANO, 2010).

As amostras O0, O1, O2, O3, O4, O5 e O10 foram avaliadas com a CLPG (B) a  $(60,00 \pm 0,01)$  °C, uma vez que o índice de refração destas amostras é menor do que o da casca nesta temperatura.

Nos experimentos, as redes foram submersas em cada uma das amostras (Figura 12) e, para cada amostra foram realizadas 30 medições em condições de repetibilidade, e outras três medições em condições de precisão intermediária.



Figura 12 – Fotografia da rede imersa em amostra mantida sob temperatura de  $(90,00 \pm 0,01)$  °C em banho térmico.

Além de todas as fontes de incertezas citadas no item 3.2, o tratamento estatístico dos dados obtidos nessas medições levou em consideração os erros associados no preparo das amostras. A resolução do sensor, foi obtida dividindo o valor da estabilidade ao comprimento de onda do OSA (10 pm) pela sensibilidade final.

Em seguida, foram calculadas as características metrológicas do sensor, expressas em termos do percentual volumétrico de óleo em biodiesel (% v/v). Dentre essas características estão: a precisão intermediária ( $u_{pi}(\%)$ ), a repetibilidade ( $u_{repe}(\%)$ ), a resolução ( $u_{resol}(\%)$ ), a conformidade (ou resíduo) ( $u_{conf}(\%)$ ) e a incerteza relacionada à concentração de óleo de soja em biodiesel de soja ( $u_x(\%)$ ), as quais são calculadas por meio das seguintes equações:

$$u_{pi}(\%) = \frac{\sigma_m}{\sqrt{N_2}} \times \frac{1}{S_f} \quad (19)$$

$$u_{repe}(\%) = \frac{\sigma_M}{\sqrt{N_1}} \times \frac{1}{S_f} \quad (20)$$

$$u_{resol}(\%) = \frac{\sigma_{eq}}{2\sqrt{3}} \times \frac{1}{S_f} \quad (21)$$

$$u_x(\%) = \frac{\sigma_x}{\sqrt{3}} \times S_f \quad (22)$$

$$u_{conf}(\%) = residual \times \frac{1}{S_f} \quad (23)$$

A Equação (19) refere-se à incerteza relacionada à precisão intermediária do sistema, em que,  $\sigma_m$  (nm) é o maior desvio padrão do valor médio e  $N_2$  é o número de medições em condições de precisão intermediária (3 medições). Na Equação (20), referente à incerteza relacionada à repetibilidade,  $\sigma_M$  (nm) é o maior desvio padrão médio obtido em condições de repetibilidade, dentre as 3 medições realizadas em condições de precisão intermediária,  $N_1$  é o número de medições em condições de repetibilidade. Essas duas incertezas são calculadas com base na distribuição gaussiana ou função normal de erros (VUOLO, 1996). A Equação (21) remete-se à resolução do sistema, em que  $\sigma_{eq}$  (nm) é a resolução do equipamento utilizado nas medições. A Equação (22) refere-se à incerteza final relacionada ao eixo das abcissas (eixo “x”), que, no caso, está relacionada à incerteza no preparo das amostras,  $\sigma_x$  (%). Essas incertezas estão associadas a uma distribuição de probabilidades retangular (POSSETTI *et al.*, 2011b). A conformidade é dada pela Equação (23), na qual o *residual* (nm) se refere ao valor residual de cada ponto experimental relacionado ao ajuste, ou seja, a distância de cada ponto à curva e, a sensibilidade final é dada por  $S_f$  (nm/%).

Por fim, calcula-se a incerteza combinada final por (JCGM/WG1, 2008):

$$u_c^2 = (u_{pi})^2 + (u_{repe})^2 + (u_{resol})^2 + (u_x)^2 + (u_{conf})^2 \quad (24)$$

Essa incerteza combinada ( $u_c^2$ ) trata-se de uma dúvida associada à resposta do dispositivo, que levará para um nível de confiança de 68,27%. A fim de aumentar essa faixa de confiança para 95,45% é preciso multiplicar a incerteza por um fator de correção, dado por  $k = 2$ , para se obter o valor da incerteza expandida ( $\delta_{exp}$ ), expressa por  $(\delta\lambda \pm u_{exp})$ , onde,  $\delta\lambda$  é o melhor valor atribuído à medição e  $(\delta\lambda +$

$u_{exp}$ ) e  $(\delta\lambda - u_{exp})$  são os intervalos esperados de abranger uma fração de distribuição dos valores que podem ser atribuídos à medição (JCGM/WG1, 2008).

Para realizar os experimentos com ultrassom foi utilizado um sistema desenvolvido no Laboratório de Automação e Sistemas de Controle Avançados (LASCA) da UTFPR. Esse sistema é composto por *hardware* e *software* direcionados à geração de sinais de ultrassom, por meio de circuitos eletrônicos para a excitação do transdutor piezo - elétrico, aquisição do sinal refletido e o processamento dos dados para posterior envio a um computador, no qual o *software* recebe os dados e os grava em arquivos (DACIUK, 2008). O sistema de ultrassom utilizado para medir a velocidade de ondas ultrassônicas em misturas de biodiesel de soja e óleo de soja comercial, mesmas amostras apresentadas na Tabela 3 (com exceção das amostras de baixas concentrações, O1- O5), pode ser visto na Figura 13.

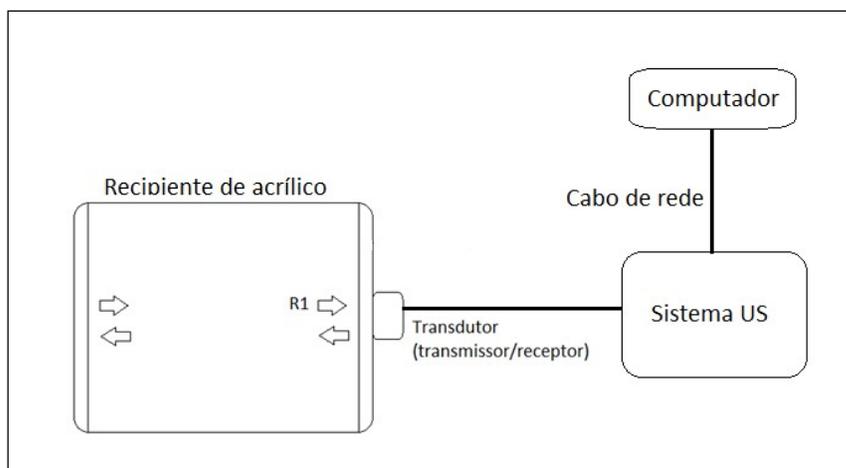


Figura 13 – Desenho esquemático do sistema de ultrassom.

A metodologia consiste em colocar a amostra a ser avaliada dentro de um recipiente cúbico de acrílico, com comprimento da aresta interna de  $(6,20 \pm 0,01)$  cm, medida com um paquímetro. Em uma das paredes do recipiente é alinhado um transdutor piezoelétrico de 0,25 polegadas (*Panametrics – NDT – Olympus*, com frequência de 5 MHz), o qual tem a função de converter o sinal elétrico, recebido pelo sistema de ultrassom, em uma onda mecânica e vice-versa (Figura 14). É utilizada uma substância lubrificante (vaselina) a fim de melhorar o acoplamento do sinal do transdutor. O mesmo servirá como emissor do sinal e receptor da primeira

reflexão do sinal trafegado através da substância analisada. A temperatura do ambiente e das amostras foi mantida constante em aproximadamente  $(23,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  com auxílio de um ar condicionado e a monitoração da mesma foi feita por meio de um termopar (*Minipa, tipo K*). Apesar de a velocidade do som ser considerada uma constante característica de cada material, alguns fatores podem resultar em variações. Para líquidos, o valor da velocidade do som apresenta variação significativa dependendo da temperatura. Tem-se como exemplo, a velocidade do som na água, que aumenta 3,05 m/s para cada grau Celsius dentro da faixa de 10 a 30  $^\circ\text{C}$  (KRAUTKRAMER E KRAUTKRAMER, 1990). Entre cada troca de amostras a cuba de acrílico era lavada com detergente e água e depois secada com papel absorvente, a fim de eliminar qualquer resíduo da amostra anterior.

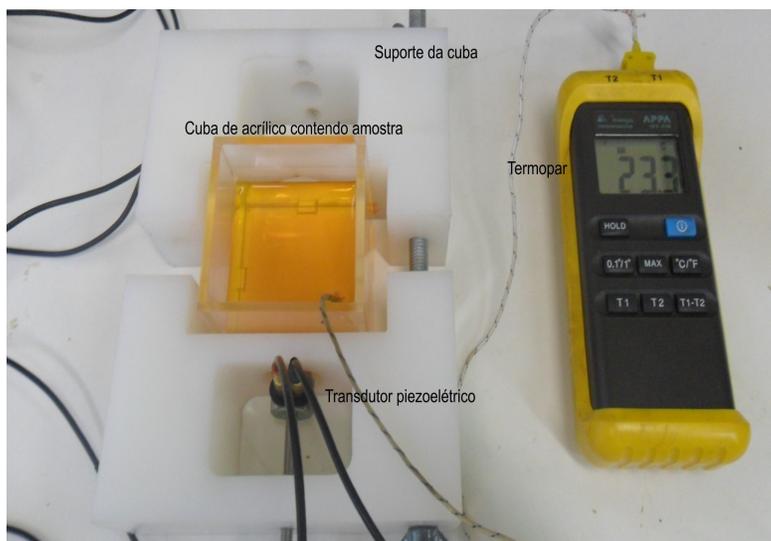


Figura 14 – Fotografia da montagem experimental do sistema de ultrassom.

A aquisição dos dados é feita por um *software*, como mostra a Figura 15, no qual podem ser ajustados os parâmetros de amostragem como, por exemplo, a velocidade de aquisição de amostragem, a frequência de aquisição, número de amostragem e o sistema de gravação dos dados no computador, sendo que, para isso, o sistema de ultrassom é conectado por um cabo de rede ao computador. Cada amostra foi avaliada cinco vezes em condições de repetibilidade e três vezes em condições de precisão intermediária. Os arquivos com os dados obtidos são posteriormente carregados em ambiente Matlab® para que sejam analisados,

compreendendo uma análise relacionada à velocidade do som do meio estudado, de acordo com a Figura 16.

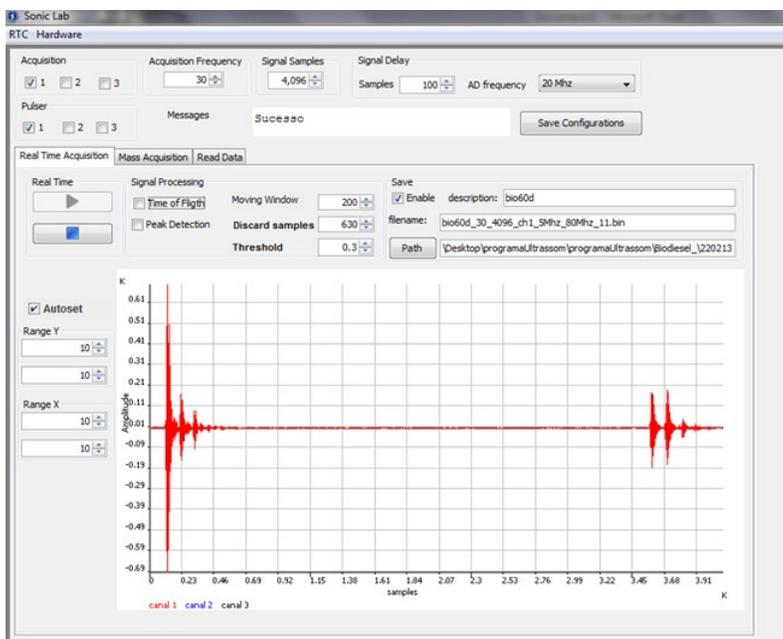


Figura 15 – Interface do *software* de aquisição de dados do sistema de ultrassom.

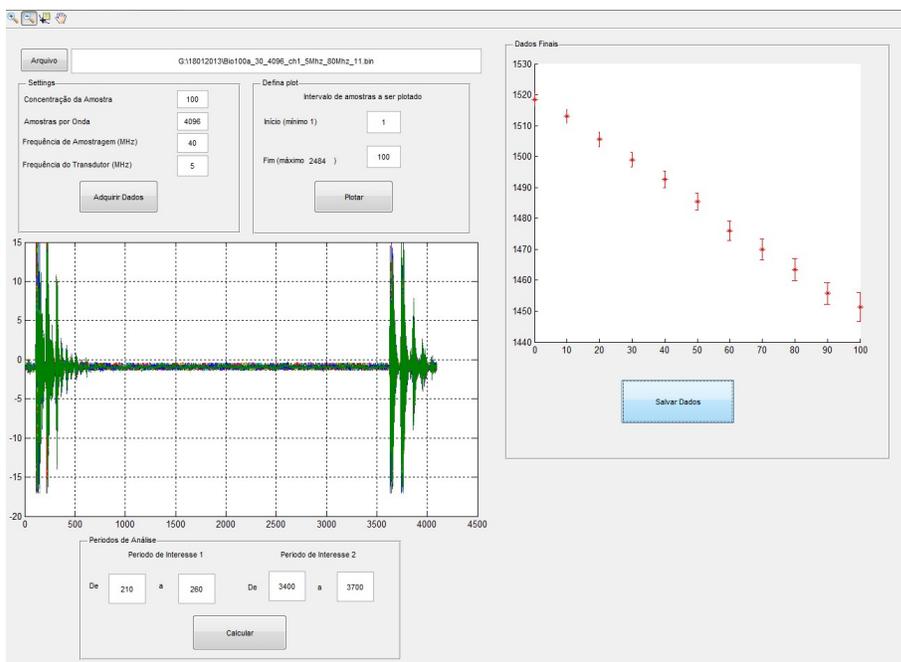


Figura 16 – Ambiente Matlab® utilizado para análise dos dados adquiridos nas medidas com ultrassom.

Por fim é realizado o levantamento do tempo de trânsito do pulso ultrassônico na amostra. Para isso, é utilizado o sinal adquirido no elemento receptor a partir do qual são identificados os pulsos de interesse. A partir da aquisição dos sinais ultrassônicos no modo transmissão – recepção é possível medir o tempo de trânsito da onda na amostra em análise, calculando a diferença entre os valores de pico e dividindo esse valor pela frequência de amostragem. A partir desse tempo, o qual se refere ao tempo que a onda leva para percorrer a amostra dentro de um recipiente com diâmetro interno conhecido, pode-se calcular a velocidade do som na amostra.

Inicialmente plota-se um gráfico relacionando a concentração das amostras no eixo “x” e a velocidade de propagação do som na amostra no eixo “y”, sem considerar os erros associados e fazendo um ajuste linear do resultado, tem-se a sensibilidade inicial do sistema. Para o cálculo da incerteza combinada, a ser utilizada como barra de erro em “y”, foram consideradas incertezas do tipo A e do tipo B<sup>5</sup>. Foram utilizadas as equações (25) e (26), baseadas na Equação (18), para calcular a incerteza inicial relacionada à velocidade de propagação da onda no meio líquido, vinculando a resolução do sistema de medição, estimado em aproximadamente 0,5 µs. Por fim, calculou-se a incerteza combinada, associada à incerteza inicial e à incerteza amostral. Assim, os dados foram tratados estatisticamente e comparados aos resultados obtidos com a CLPG.

$$\sigma_{v_i} = \sqrt{\frac{\sigma_L^2}{t^2} + \frac{L^2 \sigma_t^2}{t^4}} \quad (25)$$

$$\sigma_v = \sqrt{(\sigma_{v_i})^2 + (S_0 \times \frac{\sigma_a}{\sqrt{3}})^2} \quad (26)$$

A equação (25) se refere à incerteza inicial, sendo  $L$  o diâmetro interno do recipiente,  $(6,20 \pm 0,01)$  cm,  $t$  o tempo de trânsito e  $\sigma_t$  referente à resolução estimada do sistema (0,5 µs) (POSSETTI *et al.*, 2011a). A equação (26) é a incerteza final, em que se faz a soma da incerteza inicial e da incerteza amostral, em que,  $S_0$  se refere à sensibilidade inicial e  $\sigma_a$  é a resolução da proveta utilizada no preparo das amostras.

<sup>5</sup> A incerteza do tipo A está relacionada à medida de confiabilidade da medição através da análise das flutuações estatísticas. A incerteza do tipo B está relacionada ao conceito de desvio padrão, que mede o quanto os dados obtidos variam em relação à média dos próprios dados (VUOLO, 1995).

### 3.4 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL – METANOL

Primeiramente, foram realizados testes com a CLPG (A) utilizando algumas amostras preparadas com a mistura entre biodiesel de soja (teor de éster 97%) com álcool metílico (metanol) com grau de pureza de 99,9%. A realização dessas medições se deve à possibilidade deste reagente ser encontrado como resíduo no éster metílico após processo de fabricação, caracterizando a não conformidade do produto final. Esses testes iniciais foram realizados a fim de verificar a resposta do sensor ótico às amostras. Foram preparadas amostras de 100% biodiesel (M0), 95% biodiesel com 5% de metanol (M5) e 90% de biodiesel com 10% de metanol (M10), em relação volume/volume. O sistema utilizado foi o mesmo da seção 3.3 deste trabalho. Contudo, a temperatura do banho foi mantida em  $(40,00 \pm 0,01)$  °C uma vez que a temperatura de ebulição do metanol é de 64,7 °C (PEREIRA e ANDRADE, 1998).

Nesta temperatura é possível visualizar o padrão interferométrico da CLPG quando esta é imersa em biodiesel de soja (KAWANO, 2010), bem como nas misturas com metanol, uma vez que a presença de metanol no biodiesel diminui o índice de refração das amostras. Os índices de refração das amostras foram medidos com refratômetro de Abbe nas temperaturas de  $(20,00 \pm 0,01)$  °C e  $(40,00 \pm 0,01)$  °C controladas pelo sistema de banho térmico.

Numa etapa posterior, foram preparadas amostras binárias, apresentadas na Tabela 4, nomeadas por MX, em que X representa a porcentagem de metanol contida na mistura. Nestas amostras a proporção de metanol variou de 0% a 100% em passos de 10%. Foram utilizadas duas buretas graduadas de 25 mL, com resolução de 0,1 mL, para preparar 20 mL de cada amostra. Outras cinco amostras foram preparadas com baixa concentração de metanol (M1, M2, M3, M4 e M5) utilizando o mesmo método de preparação. A medição dos índices de refração das amostras foi realizada em uma faixa de temperatura de 20 – 35 °C a fim de calcular o coeficiente termo-ótico das mesmas.

Tabela 4 - Concentração de metanol em biodiesel de soja (% v/v).

| <b>Amostra (MX)</b> | <b>Quantidade (100 mL)</b> |
|---------------------|----------------------------|
| M0                  | 100% biodiesel             |
| M1                  | 1% metanol + 99% biodiesel |

|      |                             |
|------|-----------------------------|
| M2   | 2% metanol + 98% biodiesel  |
| M3   | 3% metanol + 97% biodiesel  |
| M4   | 4% metanol + 96% biodiesel  |
| M5   | 5% metanol + 95% biodiesel  |
| M10  | 10% metanol + 90% biodiesel |
| M20  | 20% metanol + 80% biodiesel |
| M30  | 30% metanol + 70% biodiesel |
| M40  | 40% metanol + 80% biodiesel |
| M50  | 50% metanol + 50% biodiesel |
| M60  | 60% metanol + 40% biodiesel |
| M70  | 70% metanol + 30% biodiesel |
| M80  | 80% metanol + 40% biodiesel |
| M90  | 90% metanol + 10% biodiesel |
| M100 | 100% metanol                |

As medidas foram realizadas imergindo a CLPG (B) nessas amostras acondicionadas dentro de tubos de ensaio e, estes, por sua vez, inseridos no sistema de banho térmico. Como as franjas de interferência do dispositivo ótico não podem ser observadas à temperatura de 20 °C, as amostras foram então mantidas à  $(40,00 \pm 0,01)$  °C durante todo o experimento.

A CLPG (B) foi usada na avaliação das misturas biodiesel – metanol, em proporções de 0 – 10% de metanol em biodiesel (M0, M1, M2, M3, M4, M5 e M10). As medições realizadas com a CLPG (B), em que a mesma foi imersa nas diferentes amostras, estas foram aquecidas no banho térmico, a fim de manter a temperatura de análise em  $(44,00 \pm 0,01)$  °C, uma vez que nesta temperatura foi possível visualizar as franjas de interferência.

As metodologias de medição e o cálculo das características metrológicas seguiram o mesmo padrão adotado no item 3.3 sendo as últimas expressas em termos de percentual volumétrico de metanol em biodiesel (% v/v).

### 3.5 AVALIAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ETANOL – METANOL

Para o preparo das amostras foram utilizados álcool metílico (metanol) UV/HPLC com grau de pureza de 99,9% e álcool etílico (etanol) absoluto P.A. com pureza de 99,8%. Essas amostras foram preparadas com concentrações de 0% a 100% de metanol em etanol, com uma variação de concentração de 10% entre amostras utilizando-se duas buretas de 25 mL (resolução de 0,1 mL), cada uma contendo uma das substâncias em questão. Logo após a preparação dessas amostras, seus índices de refração foram medidos a  $(20,0 \pm 0,5)$  °C com o refratômetro de Abbe.

As CLPG (A) e (B) foram imersas, em ocasiões diferentes, em cada uma das amostras e seus espectros foram medidos. Para tanto, as amostras foram colocadas em tubos de ensaio convencionais acomodados em um suporte de acrílico, sendo todo o conjunto mantido em banho térmico, o qual teve por função manter a temperatura das amostras a  $(20,00 \pm 0,01)$  °C. A limpeza da CLPG foi realizada pela imersão da mesma em álcool isopropílico após a avaliação de cada amostra.

As metodologias de medição e o cálculo das características metrológicas seguiram o mesmo padrão adotado na seção 3.3 sendo as últimas expressas em termos de percentual volumétrico de metanol em etanol (% v/v).

A metodologia de medição empregada com o sensor de ultrassom consistiu em colocar as mesmas amostras de etanol – metanol citadas na seção 3.4 dentro de um recipiente cúbico de aço inoxidável com distância interna de 35,0 mm. Apesar de o método de medição ser o mesmo, o recipiente utilizado não foi o mesmo empregado na seção 3.6, pois o álcool (especificamente o metanol) agride o acrílico, deixando-o opaco e prejudicando as características da amostra. A temperatura do ambiente e das amostras foi mantida em  $(20,0 \pm 0,5)$  °C com auxílio de um ar condicionado, e monitorada por meio de um termopar (*Minipa, tipo K*). A partir da aquisição dos sinais ultrassônicos no modo transmissão – recepção foi possível medir o tempo de trânsito da onda na amostra, calculando a diferença entre os valores de pico e dividindo esse valor pela frequência de amostragem. Para cada amostra foram realizadas 3 medições em condições de repetibilidade. A partir desse tempo, o qual se refere ao tempo que a onda leva para percorrer a amostra dentro de um recipiente com distância interna conhecida, pôde-se calcular a velocidade do som na amostra.

Por fim, foram obtidas a sensibilidade e a resolução da técnica empregada, bem como as suas principais características metrológicas, expressas em termos do percentual volumétrico de metanol (% v/v). Como na seção 3.3, dentre as características estão: a repetibilidade, a linearidade e a incerteza na concentração de metanol em etanol associada com o processo de preparação da amostra.

### 3.6 AVALIAÇÃO DAS MISTURAS TERNÁRIAS (ETANOL – METANOL – ÁGUA)

Primeiramente, foram preparadas misturas entre etanol (99,8%), metanol (99,9%) e água destilada em diferentes proporções. Para tanto, foram utilizadas pipetas de 10 mL (resolução de 0,1 mL). Em seguida, foram medidos os índices de refração das amostras utilizando o refratômetro de Abbe em temperatura mantida, por meio de sistema de banho térmico, em  $(20,00 \pm 0,01)$  °C. O procedimento de medição das densidades das mesmas amostras foi realizado medindo-se o valor da massa de cada amostra (em gramas), em uma balança analítica (Shimadzu: Modelo MO 54 – E 129 – J), para um volume total de amostra de 2 mL a temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)$  °C. Para obtenção da densidade (em  $\text{g/cm}^3$ ) fez-se então, a razão entre o valor da massa medida e o volume.

As proporções volumétricas das amostras e seus respectivos valores de índices de refração e densidades podem ser observados na Tabela 5, onde X%E+Y%M+Z%A refere-se a uma amostra contendo X% de etanol, Y% de metanol e Z% de água.

Tabela 5 – Proporções volumétricas, índices de refração e densidades das amostras ternárias etanol – metanol – água.

| Amostra | Concentrações         | Índice de refração  | Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) |
|---------|-----------------------|---------------------|-------------------------------|
| 1       | 70% E + 30% M + 0% A  | $1,3531 \pm 0,0002$ | $0,79881 \pm 0,0003$          |
| 2       | 70% E + 25% M + 5% A  | $1,3554 \pm 0,0003$ | $0,8115 \pm 0,0002$           |
| 3       | 70% E + 20% M + 10% A | $1,3582 \pm 0,0002$ | $0,8272 \pm 0,0001$           |
| 4       | 70% E + 15% M + 15% A | $1,3604 \pm 0,0002$ | $0,83991 \pm 0,0001$          |
| 5       | 70% E + 10% M + 20% A | $1,3621 \pm 0,0001$ | $0,85293 \pm 0,0001$          |
| 6       | 70% E + 5% M + 25% A  | $1,3634 \pm 0,0002$ | $0,86762 \pm 0,0001$          |

|    |                       |                 |                  |
|----|-----------------------|-----------------|------------------|
| 7  | 70% E + 0% M + 30% A  | 1,3638 ± 0,0003 | 0,88753 ± 0,0001 |
| 8  | 80% E + 30% M + 0% A  | 1,3559 ± 0,0001 | 0,80116 ± 0,0002 |
| 9  | 80% E + 15% M + 5% A  | 1,3590 ± 0,0001 | 0,81482 ± 0,0001 |
| 10 | 80% E + 10% M + 10% A | 1,3616 ± 0,0002 | 0,82921 ± 0,0003 |
| 11 | 80% E + 5% M + 15% A  | 1,3636 ± 0,0001 | 0,84596 ± 0,0008 |
| 12 | 80% E + 0% M + 20% A  | 1,3650 ± 0,0002 | 0,86179 ± 0,0003 |
| 13 | 90% E + 10% M + 0% A  | 1,3597 ± 0,0001 | 0,80306 ± 0,0002 |
| 14 | 90% E + 7% M + 3% A   | 1,3612 ± 0,0002 | 0,80864 ± 0,0003 |
| 15 | 90% E + 5% M + 5% A   | 1,3621 ± 0,0001 | 0,81532 ± 0,0002 |
| 16 | 90% E + 2% M + 8% A   | 1,3638 ± 0,0002 | 0,82331 ± 0,0003 |
| 17 | 90% E + 0% M + 10% A  | 1,3649 ± 0,0001 | 0,8288 ± 0,0001  |

Foram preparadas amostras contendo até 70% de etanol, uma vez que foi reportada a adulteração deste combustível com até 30% de contaminação (FECOMBUSTÍVEIS, 2010).

Todas essas amostras foram também avaliadas utilizando a CLPG (B). Para isso seguiu-se a mesma metodologia descrita nos itens anteriores desta seção. A temperatura das amostras foi mantida em  $(20,00 \pm 0,01)$  °C por meio de sistema de banho térmico e após imersão do sensor em cada amostra, o procedimento de limpeza do mesmo se deu por meio de imersão em álcool isopropílico.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 RESPOSTA DAS CLPG AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO MEIO EXTERNO A FIBRA

O espectro da CLPG (A) imersa no ar composto por franjas com separação de aproximadamente 4,0 nm é apresentado na Figura 17. Como as franjas se deslocam para menores comprimentos de onda a medida que o índice de refração do meio externo a fibra aumenta, foi escolhida a franja mais acentuada centrada em  $\lambda_c = 1573,36$  nm no ar e a temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)$  °C como franja de referência. A posição dessa franja foi medida na presença de diferentes amostras fornecendo a curva de resposta da CLPG.

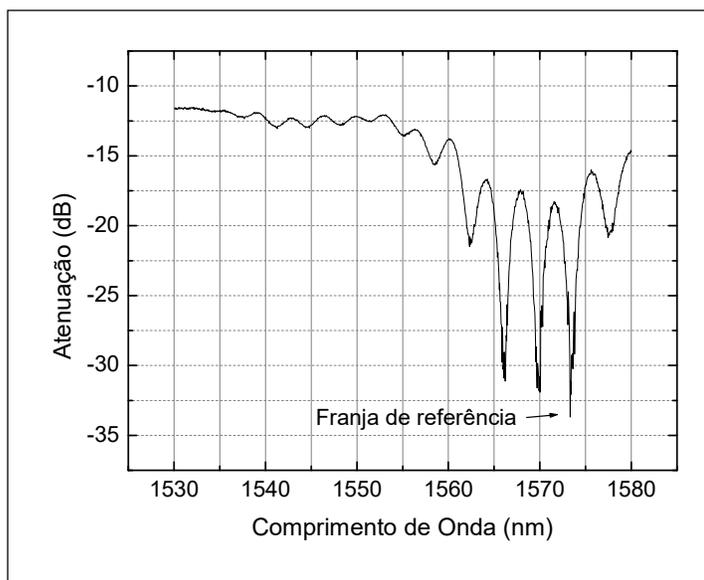


Figura 17 - Espectro de reflexão da CLPG (A), em escala logarítmica, quando imersa no ar a  $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

Para a caracterização da CLPG foram utilizadas substâncias com diferentes índices de refração: (a) ar, (b) água, (c) etanol, (d) gasolina, (e) aguarrás e (f) querosene. A Tabela 6 indica os comprimentos de onda centrais da franja de referência, as quais foram obtidas por meio do ajuste das gaussianas e, os erros atribuídos foram calculados com base nas incertezas associadas a esses ajustes. A

tabela 6 também apresenta, de acordo com as substâncias analisadas, os valores dos respectivos índices de refração, medidas com o refratômetro Abbe na temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)$  °C. Atribuiu-se ao ar, o valor de índice de refração de 1,0000. Estes valores correspondem às médias das medições realizadas em condições de repetibilidade e precisão intermediária.

Tabela 6 – Índices de refração das substâncias e respectivos comprimentos de onda da franja de referência da CLPG (A) à temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)$  °C.

| Substância | Índice de refração  | $\lambda_c$        |
|------------|---------------------|--------------------|
| ar         | 1,0000              | 1573,28 $\pm$ 0,01 |
| água       | 1,3328 $\pm$ 0,0002 | 1570,31 $\pm$ 0,01 |
| etanol     | 1,3637 $\pm$ 0,0001 | 1569,12 $\pm$ 0,02 |
| gasolina   | 1,4345 $\pm$ 0,0004 | 1565,89 $\pm$ 0,03 |
| aguarrás   | 1,4371 $\pm$ 0,0001 | 1559,57 $\pm$ 0,02 |
| querosene  | 1,4383 $\pm$ 0,0002 | 1558,90 $\pm$ 0,02 |

As curvas de resposta e calibração da CLPG (A) assim como a sua sensibilidade ao índice de refração do meio externo a fibra estão apresentadas no gráfico da Figura 18. A tabela 7 apresenta os valores das incertezas estatísticas e sistemática residual calculadas assim como os valores da incerteza combinada.

Tabela 7 – Médias dos valores em comprimento de onda da CLPG (A) e incerteza combinada ( $\sigma$ ) para cada substância analisada.

| Substância | n<br>(U.I.R.) | Média<br>$\lambda_c$ (nm) | $(\sigma_x) \times S_0$<br>(nm) | $\sigma_{eq}/2\sqrt{3}$<br>(nm) | $\sigma_M/\sqrt{N_1}$<br>(nm) | $\sigma_m/\sqrt{N_2}$<br>(nm) | $\sigma$<br>(nm)      |
|------------|---------------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| Ar         | 1,0000        | 1573,28                   | 0                               | 0,0029                          | $2,63 \times 10^{-5}$         | $9,96 \times 10^{-4}$         | $4,52 \times 10^{-3}$ |
| Água       | 1,3328        | 1570,31                   | 0,0364                          | 0,0029                          | $4,97 \times 10^{-5}$         | $1,32 \times 10^{-3}$         | 0,04                  |
| Álcool     | 1,3637        | 1569,11                   | 0,01508                         | 0,0029                          | $3,83 \times 10^{-5}$         | $1,17 \times 10^{-3}$         | 0,02                  |
| Gasolina   | 1,4345        | 1565,89                   | 0,16807                         | 0,0029                          | $3,88 \times 10^{-4}$         | $1,74 \times 10^{-2}$         | 0,18                  |
| Aguarrás   | 1,4371        | 1559,57                   | 0,05054                         | 0,0029                          | $1,47 \times 10^{-5}$         | $6,55 \times 10^{-4}$         | 0,05                  |
| Querosene  | 1,4383        | 1558,90                   | 0,14013                         | 0,0029                          | $3,74 \times 10^{-4}$         | $7,59 \times 10^{-3}$         | 0,14                  |

A incerteza combinada ( $\sigma$ ), para cada ponto experimental, resultou na barra de erros, utilizada na construção do gráfico, apresentado na Figura 18. A curva de

calibração (linha vermelha) foi obtida com o ajuste da equação (17) tendo como valores de a, b e c:  $a = 1574,99 \pm 1,05$  nm;  $b = 0,62 \pm 0,20$  e  $c = 1,48 \pm 0,01$  U.I.R. O coeficiente de correlação desse ajuste foi de  $R^2 = 0,99053$ . A linha azul representa a curva de sensibilidade final, proveniente da derivada da curva de calibração. A Tabela 8 mostra os valores de sensibilidade obtidos para cada amostra.

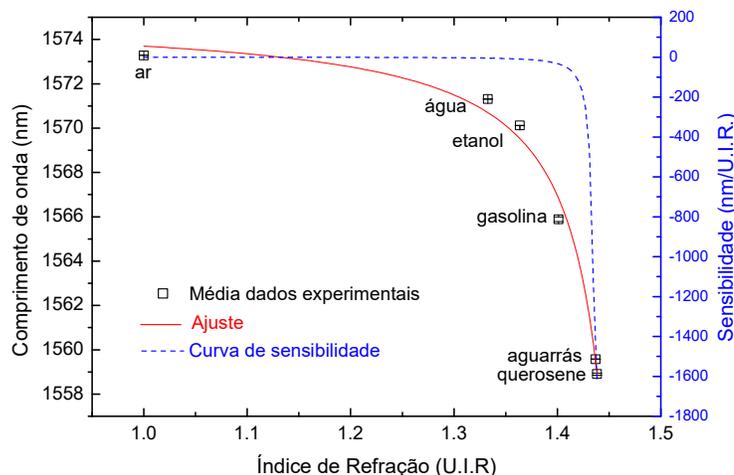


Figura 18 – Curvas de calibração e sensibilidade ao índice de refração externo à CLPG (A).

Tabela 8 – Valores de sensibilidade final da CLPG (A), em relação às diferentes substâncias.

| Substância | Sensibilidade (nm/UIR) |
|------------|------------------------|
| ar         | 0                      |
| água       | -200                   |
| etanol     | -380                   |
| gasolina   | -800                   |
| aguarrás   | -1500                  |
| querosene  | -1600                  |

A CLPG (B) também foi caracterizada quanto ao índice de refração externo. A Figura 19 apresenta o espectro da CLPG (B) em contato com o ar em temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , o espectro é composto por franjas com espaçamento de, aproximadamente, 5,0 nm, identificando-se a franja de referência centrada em  $\lambda \approx 1565,94$  nm. Para identificação da posição desse comprimento de onda, fez-se o ajuste da gaussiana.

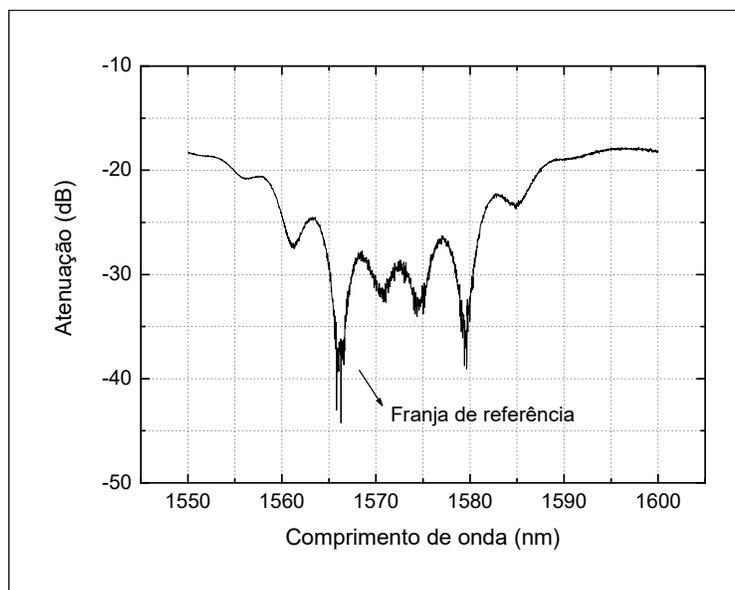


Figura 19 - Espectro de reflexão da CLPG (B), em escala logarítmica, quando imersa no ar à  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

O gráfico mostrado na Figura 20 apresenta para a CLPG (B) as curvas de resposta, calibração, e de sensibilidade ao índice de refração do meio externo a fibra. A curva de calibração, representada pela linha vermelha, foi obtida pelo ajuste da equação (17) aos pontos experimentais, considerando as barras de erro correspondentes aos valores de incerteza combinada ( $\sigma$ ) da Tabela 9.

Tabela 9 – Médias dos valores em comprimento de onda da CLPG (B) e incerteza combinada ( $\sigma$ ) para cada substância analisada.

| Substância | n (U.I.R.) | Média $\lambda_c$ (nm) | $(\sigma_x) \times S_0$ (nm) | $\sigma_{eq}/2\sqrt{3}$ (nm) | $\sigma_M/\sqrt{N_1}$ (nm) | $\sigma_m/\sqrt{N_2}$ (nm) | $\sigma$ (nm) |
|------------|------------|------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------|
| Água       | 1,3329     | 1574,76                | 0,0502                       | 0,0029                       | $3,54 \times 10^{-5}$      | $1,25 \times 10^{-3}$      | 0,05          |
| Álcool     | 1,3647     | 1573,58                | 0,0211                       | 0,0029                       | $4,67 \times 10^{-5}$      | $1,48 \times 10^{-3}$      | 0,03          |
| Gasolina   | 1,4056     | 1569,61                | 0,1802                       | 0,0029                       | $4,05 \times 10^{-4}$      | $1,36 \times 10^{-2}$      | 0,20          |
| Aguarrás   | 1,4378     | 1558,86                | 0,04678                      | 0,0029                       | $2,01 \times 10^{-5}$      | $5,67 \times 10^{-4}$      | 0,05          |
| Querosene  | 1,4392     | 1557,69                | 0,1298                       | 0,0029                       | $3,98 \times 10^{-4}$      | $6,98 \times 10^{-3}$      | 0,14          |

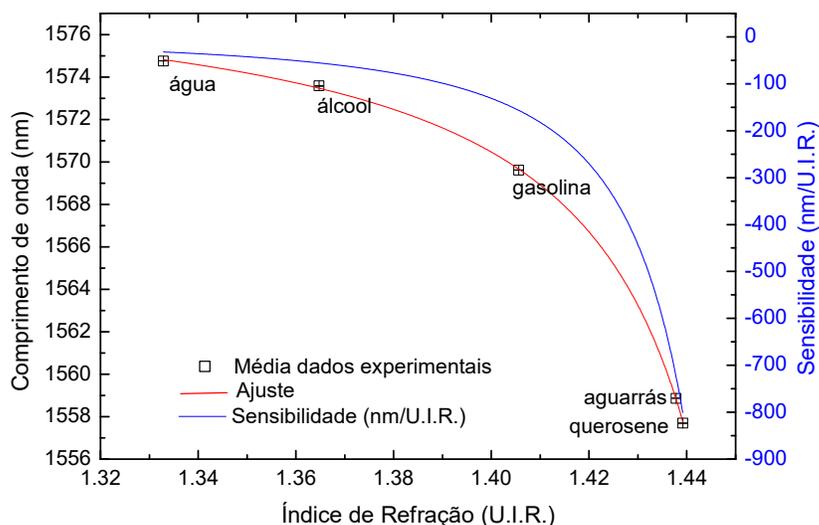


Figura 20 - Curvas de calibração e sensibilidade ao índice de refração externo à CLPG (B).

Os termos a, b e c resultantes do ajuste foram:  $a = 1579,08 \pm 0,31$  nm;  $b = 0,56 \pm 0,04$  e  $c = 1,46 \pm 0,01$  U.I.R. e, o coeficiente de correlação desse ajuste foi de  $R^2 = 0,99991$ . A linha azul representa a curva de sensibilidade final, proveniente da derivada da curva de calibração e, a Tabela 10 mostra os valores de sensibilidade obtidos para cada amostra.

Tabela 10 – Valores de sensibilidade final da CLPG B, em relação às diferentes substâncias.

| Substância | Sensibilidade (nm/UIR) |
|------------|------------------------|
| água       | -50                    |
| etanol     | -110                   |
| gasolina   | -280                   |
| aguarrás   | -770                   |
| querosene  | -840                   |

#### 4.2 AVALIAÇÃO DE MISTURAS BIODIESEL – ÓLEO

A Figura 21 apresenta o gráfico que relaciona as concentrações de óleo em biodiesel (% v/v) com os valores de índice de refração das amostras, que correspondem aos valores médios das medições. A linha vermelha representa o

ajuste linear dos pontos experimentais e, as barras de erro de cada ponto foram calculadas a partir da Equação (18), levando em consideração as incertezas no preparo das amostras, erros aleatórios e sistemático residual. O coeficiente de correlação do ajuste foi de  $R^2 = 0,9998$  e a sensibilidade  $1,7 \times 10^{-4}$  U.I.R./ % v/v.

Ao imergir a CLPG (A) em cada uma das amostras, mantidas a  $(90,00 \pm 0,01)$  °C foi obtida a curva de resposta do dispositivo.

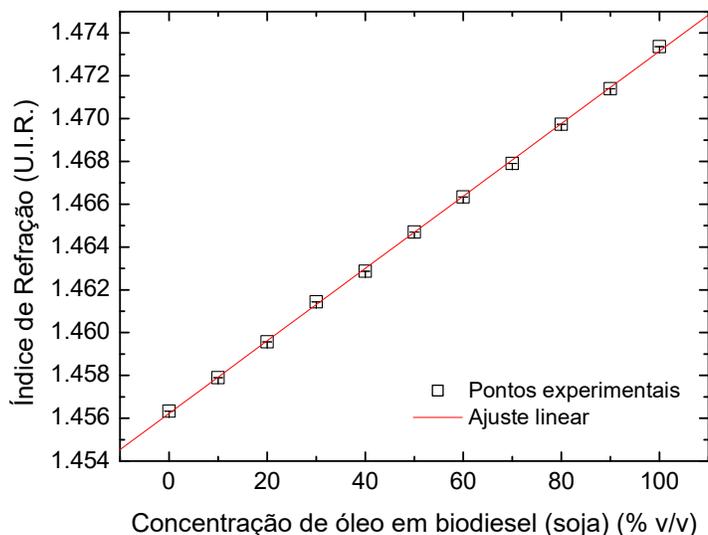


Figura 21 – Gráfico relacionado às amostras em diferentes concentrações e seus respectivos valores de índice de refração.

A repetibilidade do sistema pode ser visualizada no gráfico da Figura 22 que mostra a posição da franja de referência em cada uma das amostras nas 30 medições realizadas em condições de repetibilidade.

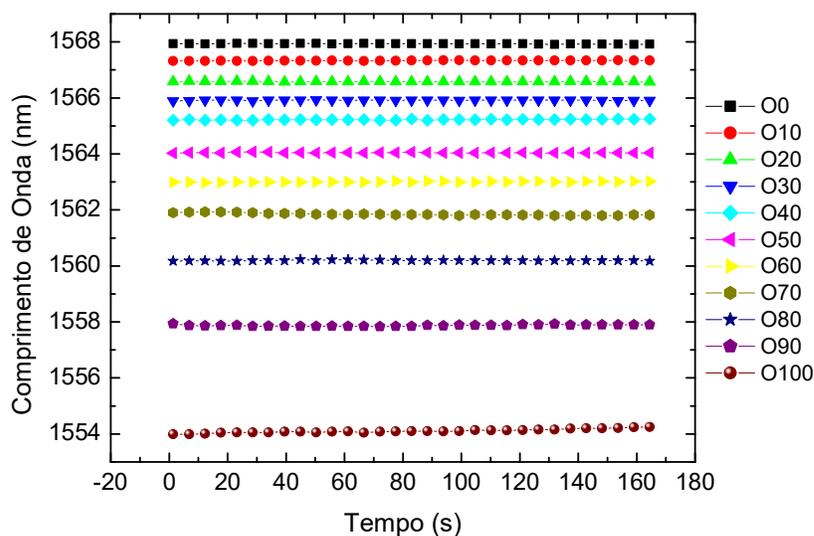


Figura 22 – Representação gráfica do comportamento da franja de referência da CLPG quando submersa em todas as amostras OX para um conjunto de 30 medições em condições de repetibilidade em temperatura de  $(90,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

Observa-se o deslocamento da franja para menores comprimentos de onda à medida que a concentração de óleo nas amostras aumenta. O maior deslocamento, ou seja, da amostra O0 (contendo 100% biodiesel de soja) para a amostra O100 (contendo 100% de óleo de soja) foi de aproximadamente  $\Delta\lambda = 13,82 \text{ nm}$  para esse conjunto de medições. Esse comportamento foi observado também para os outros dois conjuntos de medições. No gráfico da Figura 23 são apresentadas as curvas de resposta obtidas com os 3 conjuntos de medições realizadas em condições de precisão intermediária. Os dados experimentais correspondem aos valores médios das medições de posição da franja em condições de repetibilidade e as barras de erros são fornecidas pelas incertezas combinadas ( $\sigma$ ).

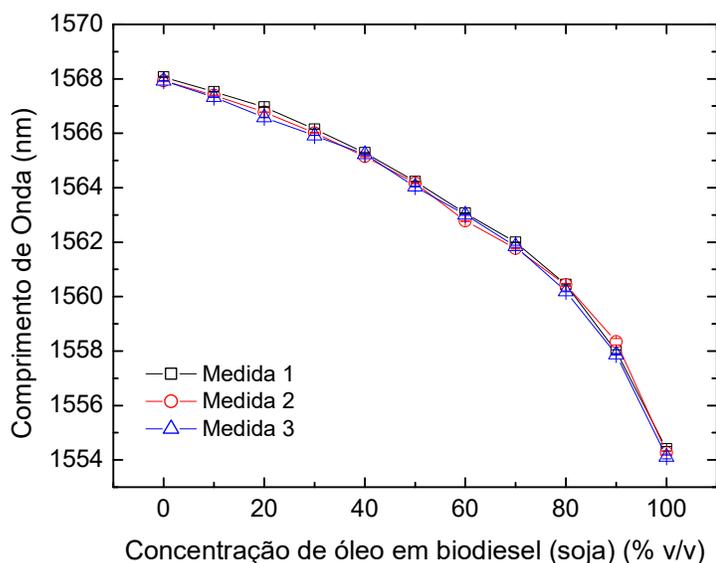


Figura 23 – Representação gráfica do comportamento da franja de referência da CLPG quando submersa nas amostras OX para três conjuntos 30 medidas, cada uma em condições de repetibilidade.

A Tabela 11 apresenta os valores em comprimento de onda da franja de referência da CLPG (A) (pontos experimentais da Figura 23 para cada uma das três medições em condições de precisão intermediária, a média desses valores e a incerteza combinada ( $\sigma$ ), gerada a partir da Equação (18).

Tabela 11 – Valores dos comprimentos de onda da franja de referência em cada amostra OX analisada, para as três medidas em reprodutibilidade, as médias estatísticas e a incerteza combinada ( $\sigma$ ) em temperatura de  $(90,00 \pm 0,01)$  °C.

| <b>Amostras [OX]</b> | <b>Medida 1 (nm)</b> | <b>Medida2 (nm)</b> | <b>Medida3 (nm)</b> | <b>Média (nm)</b> | <b><math>\sigma</math> (nm)</b> |
|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------------------|
| O00                  | 1568,07              | 1567,93             | 1567,93             | 1567,98           | 0,03                            |
| O10                  | 1567,53              | 1567,39             | 1567,33             | 1567,42           | 0,03                            |
| O20                  | 1566,96              | 1566,78             | 1566,58             | 1566,77           | 0,06                            |
| O30                  | 1566,15              | 1566,02             | 1565,92             | 1566,03           | 0,04                            |
| O40                  | 1565,28              | 1565,15             | 1565,22             | 1565,22           | 0,02                            |
| O50                  | 1564,22              | 1564,16             | 1564,04             | 1564,14           | 0,03                            |

|      |         |         |         |         |      |
|------|---------|---------|---------|---------|------|
| O60  | 1563,06 | 1562,78 | 1563,00 | 1562,95 | 0,05 |
| O70  | 1562,00 | 1561,77 | 1561,85 | 1561,87 | 0,04 |
| O80  | 1560,44 | 1560,43 | 1560,19 | 1560,36 | 0,05 |
| O90  | 1557,98 | 1558,34 | 1557,87 | 1558,06 | 0,24 |
| O100 | 1554,41 | 1554,27 | 1554,11 | 1554,26 | 0,10 |

A partir da tabela observa-se que as maiores flutuações em comprimento de onda entre as medidas, ocorrem para as amostras O90 e O100 que possuem os maiores índices de refração. Este comportamento é justificado uma vez que na presença destas amostras, a CLPG opera na região de maior sensibilidade e portanto, qualquer variação de parâmetro externo pode influenciar a resposta do dispositivo. Além disso, para estas amostras, a identificação da posição do comprimento de onda central da franja de referência é mais difícil.

A Figura 24 apresenta as curvas de resposta, calibração e de sensibilidade final da CLPG (A) quando em contato com as diferentes concentrações de OX. Os pontos experimentais correspondem aos valores médios da Tabela 11 e as barras de erros são dadas pelas incertezas combinadas.

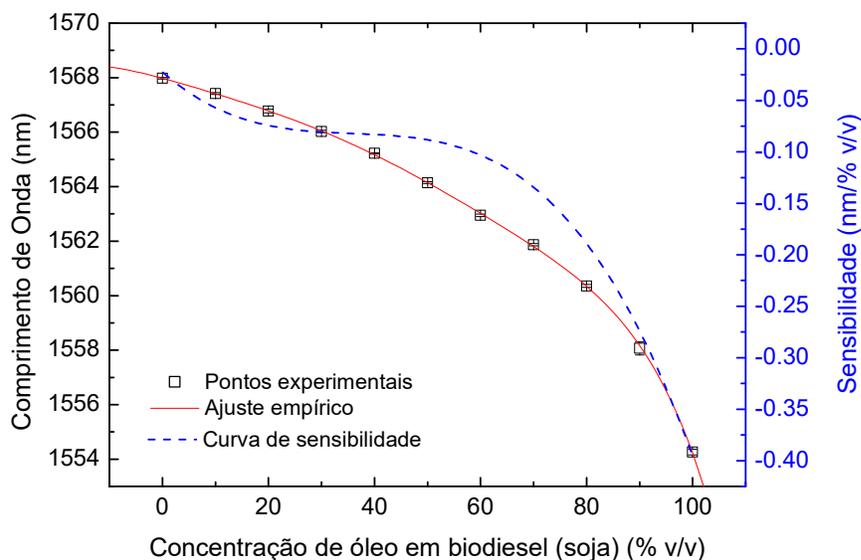


Figura 24 – Curvas de resposta e de sensibilidade da CLPG (A) quando em contato com as substâncias em análise.

A linha vermelha representa a curva de resposta da rede, ajustada a partir dos pontos experimentais por meio de uma equação empírica (Equação 17), em que  $y$  representa o comprimento de onda inicial, ou seja, na amostra O0; as constantes de ajuste são representadas por:  $a = (1567,53 \pm 0,23)$  nm referente ao valor máximo em comprimento de onda;  $b = (0,3492 \pm 0,0217)$  nm, constante de ajuste e  $c = 100$  % v/v, referente ao valor máximo de concentração de óleo em biodiesel. O fator de correlação do ajuste foi de  $R^2 = 0,99896$ . A linha azul tracejada representa a curva de sensibilidade. A Tabela 12 mostra os valores de sensibilidade final, calculados a partir da derivada do polinômio utilizado para o ajuste dos pontos experimentais, e a resolução da rede para cada amostra analisada, calculada a partir da razão entre a estabilidade em comprimento de onda do equipamento utilizado nas medições, no caso o OSA, de 10,0 pm e a sensibilidade final.

Tabela 12 – Valores de sensibilidade final da CLPG (A) e da resolução, em relação às diferentes concentrações de OX.

| <b>Concentração OX (%v/v)</b> | <b>Sensibilidade Final<br/>(nm / %v/v)</b> | <b>Resolução<br/>(% v/v)</b> |
|-------------------------------|--|------------------------------|
| O0                            | -0,02                                      | 0,44                         |
| O10                           | -0,05                                      | 0,20                         |
| O20                           | -0,07                                      | 0,14                         |
| O30                           | -0,08                                      | 0,12                         |
| O40                           | -0,08                                      | 0,12                         |
| O50                           | -0,09                                      | 0,11                         |
| O60                           | -0,10                                      | 0,10                         |
| O70                           | -0,13                                      | 0,08                         |
| O80                           | -0,19                                      | 0,05                         |
| O90                           | -0,27                                      | 0,04                         |
| O100                          | -0,39                                      | 0,03                         |

Ao observar a Figura 24 e a Tabela 12, nota-se que a região de maior sensibilidade da CLPG (A) encontra-se entre as amostras O60 a O100, havendo uma variação de aproximadamente 0,29 nm / % v/v. A Figura 25 apresenta a curva de sensibilidade e a curva de resolução da CLPG para as amostras analisadas. Para a faixa de concentração de misturas óleo de soja em biodiesel de soja entre 0 e 100%, a resolução varia significativamente de 0,03 a 0,45 % v/v. Portanto, apenas

um valor de resolução não permite avaliar o desempenho do sensor ao longo de toda a faixa de concentração.

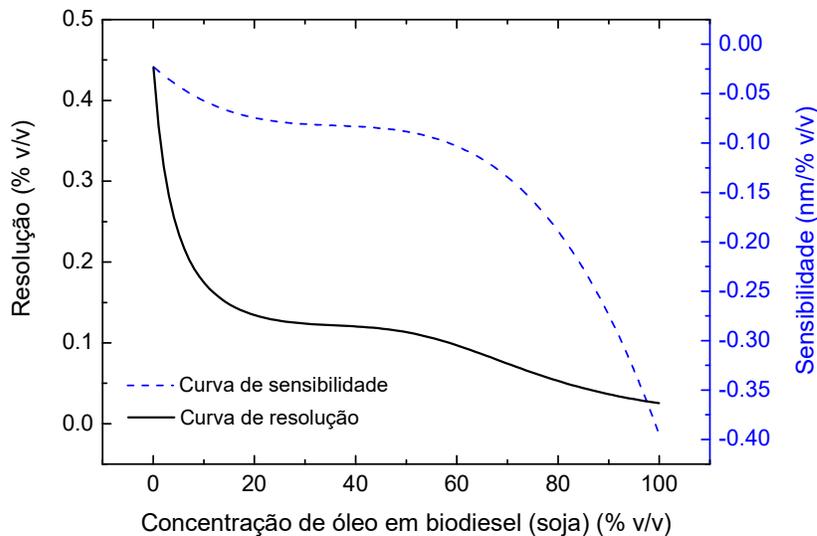


Figura 25 – Curvas de sensibilidade e de resolução da CLPG (A).

Para minimizar este problema, as características metroológicas foram calculadas para três faixas de operação do sistema, abrangendo diferentes faixas de concentrações OX, como mostrado na Figura 26: 0 – 20,0 % v/v (faixa 1); 20,0 – 70,0 % v/v (faixa 2) e 70,0 – 100,0 % v/v (faixa3).

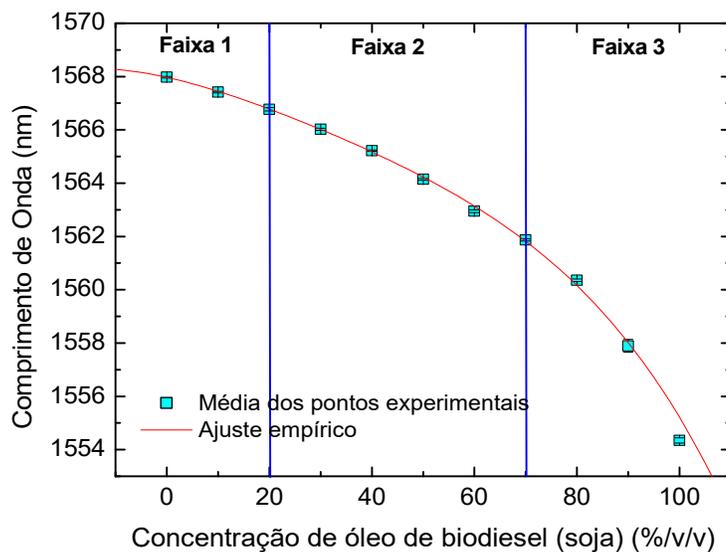


Figura 26 – Gráfico representativo da divisão de faixas de operação do sistema.

Para cada faixa de concentração foi feito um ajuste linear dos pontos experimentais (Figura 27), gerando uma sensibilidade, referente ao coeficiente angular do ajuste, e uma resolução, calculada a partir da razão entre a estabilidade em comprimento de onda do OSA e a sensibilidade, para cada faixa de operação do sensor. Esses valores são colocados na Tabela 13.

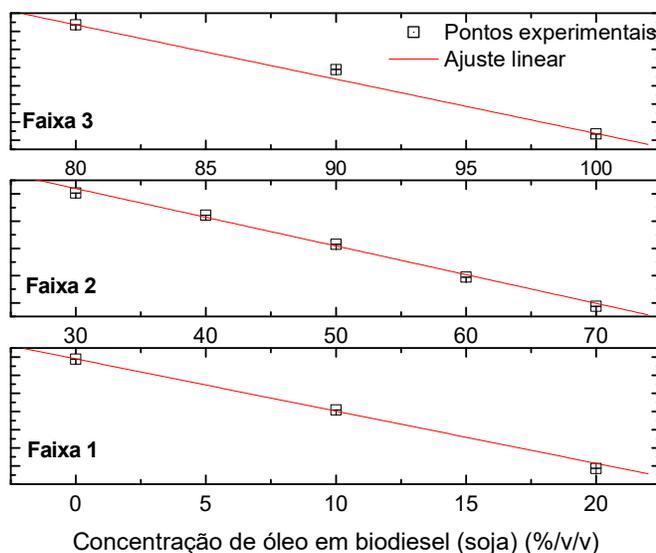


Figura 27 – Ajuste linear para cada faixa de operação do sistema.

Tabela 13 – Valores de sensibilidade e resolução para cada faixa de operação da CLPG (A).

| Faixa de Operação [OX] (% v/v) | Sensibilidade (nm / % v/v) | Resolução (% v/v) |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------|
| 0 – 20,0                       | 0,06                       | 0,17              |
| 20,0 – 70,0                    | 0,11                       | 0,09              |
| 70,0 – 100,0                   | 0,30                       | 0,03              |

Após o cálculo da sensibilidade para cada faixa, foi possível obter as características metrológicas do sistema de acordo com as Equações (19), (20), (21), (22) e (23). A partir desses resultados, obteve-se a incerteza combinada final, dada pela Equação (24) e a incerteza expandida. Todos os resultados referentes às características metrológicas para cada faixa de operação da rede são apresentados na Tabela 14, em que:  $u_{pi}$  (%) representa a precisão intermediária do sensor;  $u_{repe}$  (%) é a repetibilidade;  $u_{resol}$  (%) se refere à resolução;  $u_x$  (%) está associada à incerteza final relacionada ao preparo das amostras;  $u_{conf}$  (%) é a conformidade;  $u_c$

(%) trata-se da incerteza combinada do sistema e  $u_{exp}$  (%) é a incerteza expandida para um nível de confiança de 95,45 %.

Tabela 14 – Valores das características metrológicas da CLPG (A) para as três faixas de concentração de OX.

| Faixa de Operação | Características Metrológicas |                       |                       |                       |                |           |               |
|-------------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------|---------------|
|                   | $u_{pi}$ (%)                 | $u_{repe}$ (%)        | $u_{resol}$ (%)       | $u_x$ (%)             | $u_{conf}$ (%) | $u_c$ (%) | $u_{exp}$ (%) |
| 1                 | 0,32                         | $3,68 \times 10^{-3}$ | $5,04 \times 10^{-2}$ | $3,33 \times 10^{-4}$ | 0,97           | 0,52      | 1,04          |
| 2                 | 0,14                         | $6,36 \times 10^{-3}$ | 0,28                  | $1,14 \times 10^{-3}$ | 1,60           | 1,33      | 2,66          |
| 3                 | 0,23                         | $7,08 \times 10^{-3}$ | $9,69 \times 10^{-3}$ | $9,49 \times 10^{-3}$ | 1,77           | 1,59      | 3,19          |

Observa-se que as incertezas combinadas ( $u_c$ ) para as faixas 1 e 2 são menores que para a faixa 3. Isso prova que a subdivisão de faixas de concentração OX como faixas de operação da rede é pertinente, a fim de não se obter uma estimativa errônea sobre o desempenho do sensor.

O gráfico da Figura 28 apresenta os índices de refração das amostras com pequenas concentrações de óleo em biodiesel, variando entre 0 – 20% medidos a  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

Em temperatura ambiente, os índices de refração das misturas contendo biodiesel possuem valores acima do índice de refração da casca da fibra ótica. No entanto, como a mistura entre biodiesel e óleo possui coeficiente termo-ótico negativo, à medida que as amostras são aquecidas, o padrão interferométrico da CLPG pode ser visualizado. Consequentemente, a temperatura de operação do sistema de medição torna-se a chave para o funcionamento adequado do sensor quando aplicado a esse tipo de amostra. A fim de obter os coeficientes termo óticos dessas misturas (biodiesel – óleo), foram realizadas medições de índice de refração numa faixa de temperatura entre 20 – 35°C.

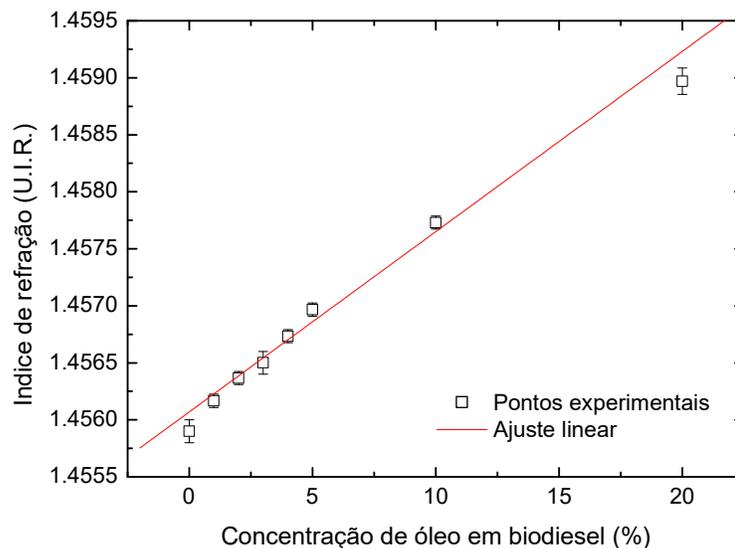


Figura 28 – Índices de refração das amostras biodiesel – óleo (0 – 20%) em temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 29 apresenta a evolução térmica dos índices de refração de cada amostra e, as linhas vermelhas correspondem aos respectivos ajustes lineares. Nas Figuras 28 e 29 os pontos experimentais são a média das medições em condições de repetibilidade e as barras de erros correspondem às incertezas combinadas. Os valores calculados dos coeficientes termo óticos para cada amostra podem ser verificados na Tabela 15.

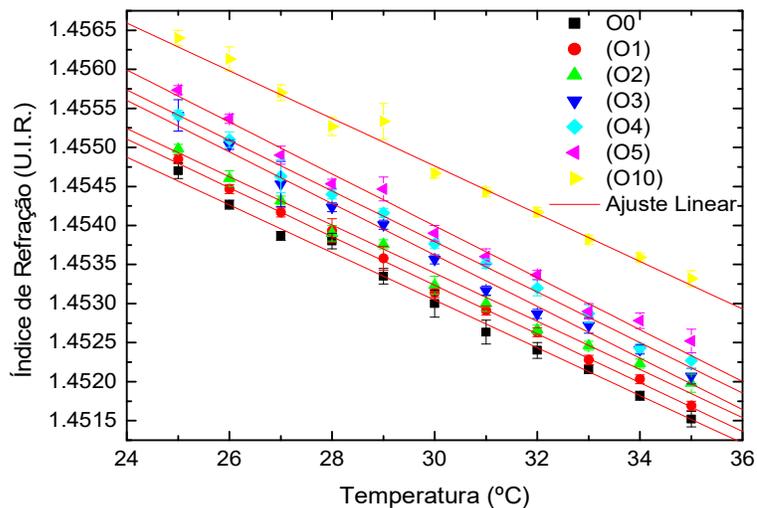


Figura 29 – Evolução térmica das amostras de biodiesel – óleo.

Tabela 15 – Coeficientes termo óticos das amostras OX.

| Amostra | Coeficiente termo ótico<br>(U.I.R./°C) x 10 <sup>-4</sup> | Índice de refração (à 20°C) |
|---------|---|-----------------------------|
| O10     | - 3,11909 ± 0,10768                                       | 1,4642 ± 0,0003             |
| O5      | - 3,23758 ± 0,10724                                       | 1,4637 ± 0,0003             |
| O4      | - 3,23518 ± 0,07181                                       | 1,4629 ± 0,0002             |
| O3      | - 3,29091 ± 0,09736                                       | 1,4735 ± 0,0003             |
| O2      | - 3,08511 ± 0,06570                                       | 1,4626 ± 0,0002             |
| O1      | - 3,11999 ± 0,05634                                       | 1,4626 ± 0,0002             |
| O0      | - 3,05126 ± 0,06910                                       | 1,4622 ± 0,0002             |

A Figura 30 mostra a posição em comprimento de onda da franja de referência da CLPG (B) quando em contato com as misturas biodiesel – óleo em temperatura de  $(60,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ . Observa-se uma resposta linear, e sensibilidade de 0,22 nm/% v/v. A Tabela 16 apresenta as incertezas calculadas para um conjunto de 30 medições em condições de repetibilidade, caracterizando a barra de erro que aparece para cada ponto do gráfico da Figura 30.

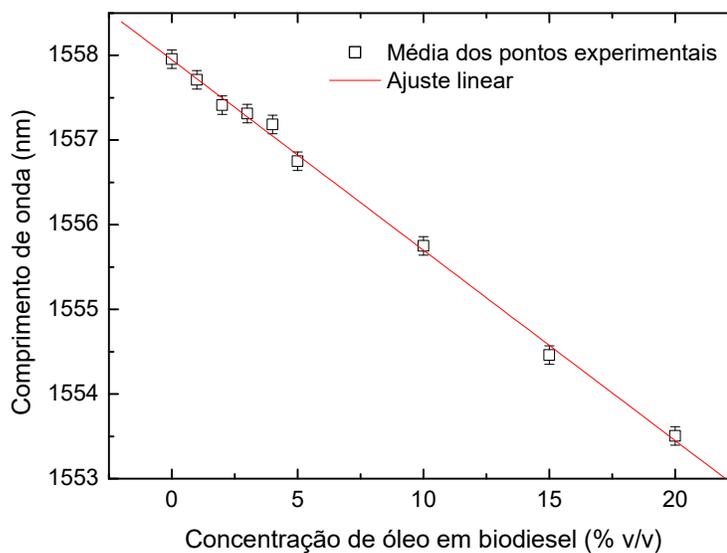


Figura 30 – Resposta da CLPG (B) em comprimento de onda das amostras biodiesel – óleo sob temperatura de  $(60,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

Tabela 16 – Incertezas calculadas para cada amostra biodiesel – óleo.

| Amostra | Média $\lambda_c$<br>(nm) | $\sigma_p$ médio<br>(nm) | $(\sigma_x) \times S_0$<br>(nm) | $\sigma_{eq}/2\sqrt{3}$<br>(nm) | $\sigma_M/\sqrt{N_1}$<br>(nm) | $\sigma$<br>(nm) |
|---------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|
| O0      | 1557,96                   | 0,07797                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |
| O1      | 1557,71                   | 0,07791                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |
| O2      | 1557,41                   | 0,04658                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |
| O3      | 1557,31                   | 0,05805                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |
| O4      | 1557,18                   | 0,11718                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |
| O5      | 1556,75                   | 0,08573                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |
| O10     | 1555,75                   | 0,06671                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |
| O20     | 1554,46                   | 0,08631                  | 0,026                           | 0,0029                          | 0,10653                       | 0,10969          |

As características metrológicas do sensor, para um nível de confiança de 68,8%, foram calculadas e expressas em termos de percentual volumétrico de óleo em biodiesel e estão resumidas na Tabela 17 a seguir:

Tabela 17 – Características metrológicas da CLPG (B), em termos de percentual volumétrico, para as amostras OX.

| Características Metrológicas | Misturas OX |
|------------------------------|-------------|
| Sensibilidade (nm/% v/v)     | 0,22        |
| Repetibilidade (%)           | 0,005       |
| Resolução (%)                | 0,013       |
| Erro x (%)                   | 0,12        |
| Linearidade (%)              | 0,61        |
| Incerteza Combinada (%)      | 0,62        |

A Figura 31 mostra o gráfico de resposta do ultrassom em relação às amostras OX. Observa-se que, à medida que a concentração de óleo de soja em biodiesel aumenta a velocidade de propagação da onda ultrassônica no recipiente contendo a amostra, diminui. Isso ocorre, pois a densidade do líquido analisado influencia na velocidade da onda ultrassônica sendo propagada nesse meio (ver equação 15). A densidade do biodiesel de soja é de 0,88 g/cm<sup>3</sup> e do óleo de soja é

de  $0,891 \text{ g/cm}^3$ , portanto, quanto maior a concentração de óleo na amostra, maior a sua densidade e, com isso, menor a velocidade da onda ultrassônica propagada.

A linha vermelha representa o ajuste linear aos pontos experimentais e, as barras de erro correspondem às incertezas combinadas calculadas para cada ponto experimental, conforme a Equações (18). O coeficiente de correlação do ajuste foi de  $R^2 = 0,9962$  e a sensibilidade de  $S = 0,70 \text{ m/s} / \% \text{ v/v}$ . A resolução foi calculada a partir da razão entre a incerteza do equipamento, de  $\sigma = 0,14063$  e, a sensibilidade gerando um valor de  $0,4 \%$ .

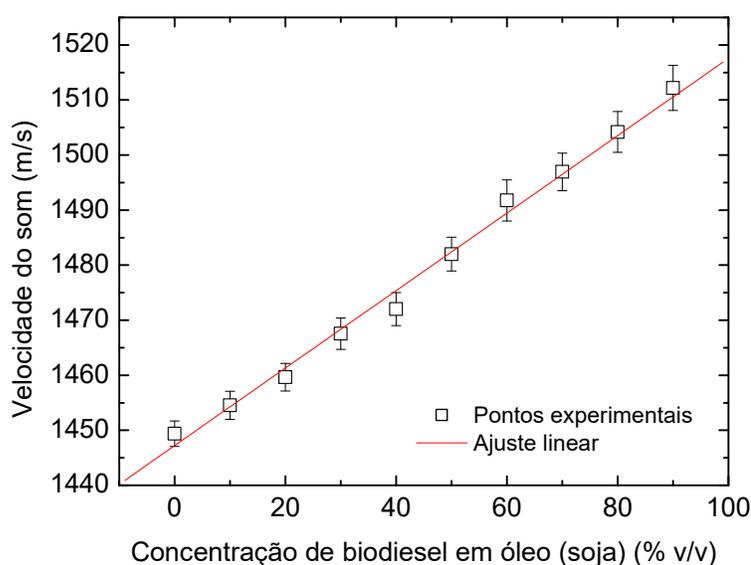


Figura 31 – Gráfico de resposta das análises das amostras OX utilizando método de ultrassom.

Em seguida, as características metrológicas do sistema foram obtidas, a partir das Equações (19), (20), (21), (22) e (23). E, a partir desses resultados, obteve-se a incerteza combinada final, dada pela Equação (24) e a incerteza expandida. Todos os valores são apresentados na Tabela 18, em que:  $u_{pi}$  (%) é a precisão intermediária do sensor;  $u_{repe}$  (%) é a repetibilidade;  $u_{resol}$  (%) se refere à resolução;  $u_x$  (%) está associada à incerteza final relacionada ao preparo das amostras;  $u_{conf}$  (%) é a conformidade;  $L$  (%) representa a linearidade do sensor;  $u_c$  (%) trata-se da incerteza combinada do sistema para um nível de confiança de 63,83%.

Tabela 18 – Valores das características metrológicas referentes ao ultrassom.

| Características Metrológicas | Resultados |
|------------------------------|------------|
| $u_{pi}$ (%)                 | 1,19       |
| $u_{repe}$ (%)               | 3,19       |
| $u_{resol}$ (%)              | 0,06       |
| $u_x$ (%)                    | 0,02       |
| $u_{conf}$ (%)               | 5,14       |
| $L$ (%)                      | 0,42       |
| $u_c$ (%)                    | 6,19       |

#### 4.3 AVALIAÇÃO DE MISTURAS BIODIESEL – METANOL

Inicialmente, foram realizados alguns testes, como apresentado na Figura 32, onde são apresentados os espectros de resposta da CLPG (A) em contato com concentrações diferentes de metanol em biodiesel (M0 – 100% biodiesel; M5 – 95% biodiesel e 5% metanol e M10 – 90% biodiesel e 10% metanol) em temperatura mantida constante a  $(40,00 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$ .

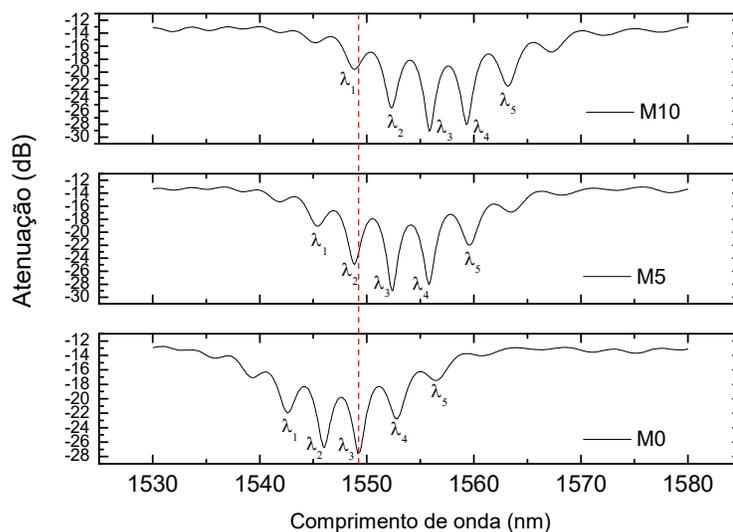


Figura 32 – Espectros de resposta da CLPG (A) em contato com as amostras M0, M5 e M10 em  $(40,00 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$ .

Pode-se observar que, à medida que a presença de metanol aumenta, ocorre um deslocamento das franjas de interferência para maiores comprimentos de onda. Esse resultado é esperado uma vez que o metanol, por possuir índice de refração menor que o do biodiesel, diminui o índice de refração da mistura.

A repetibilidade do sistema pode ser observada na Figura 33, que apresenta a resposta da CLPG (A) para as amostras M0, M5 e M10, analisando a franja de interferência ( $\lambda_3$ ) marcada pela linha pontilhada na Figura 32.

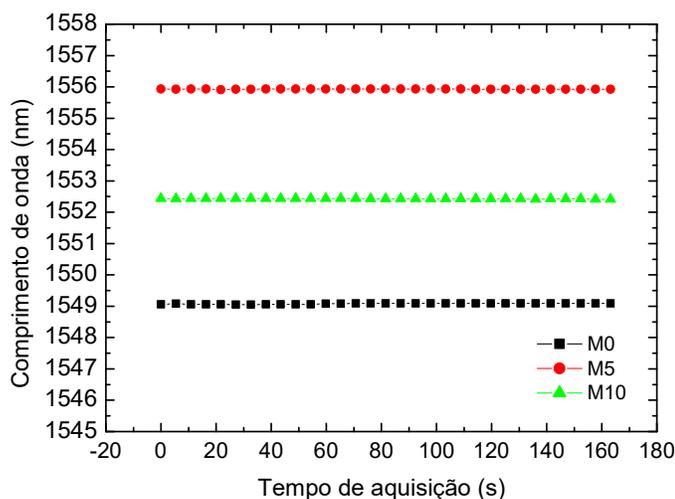


Figura 33 - Representação gráfica do comportamento da franja  $\lambda_3$  da CLPG A, quando submersa nas amostras MX, para um conjunto de 30 medições em condições de repetibilidade, em temperatura de  $(40,00 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$ .

Na Figura 34 são apresentados os valores de índice de refração das amostras quando submetidas a duas temperaturas diferentes, referentes à  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  e  $(40,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , fazendo uso de um refratômetro de Abbe convencional. Pode-se observar que quanto maior a concentração de metanol nas misturas entre biodiesel-metanol, tem-se a redução dos valores dos índices de refração. Apesar da visível redução dos índices de refração das amostra devido ao aumento da temperatura de  $20^\circ\text{C}$  para  $40^\circ\text{C}$ , em decorrência do coeficiente termo ótico negativo dessas substâncias, as barras de erro podem prevenir interpretações errôneas sobre os resultados obtidos para essas duas temperaturas. Este comportamento é mais significativo para as amostras (M0 – M5) em que há menor concentração de metanol em biodiesel.

As amostras M0 a M30 foram então avaliadas pela CLPG (A) em temperatura de  $(40,00 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$ , resultando no gráfico apresentado na Figura 35, em que pode-se verificar o deslocamento da franja de referência para maiores comprimentos de onda, à medida que a concentração de metanol em biodiesel aumenta. Os pontos experimentais correspondem ao valor médio das medições em condições de repetibilidade e as barras de erros são as incertezas combinadas.

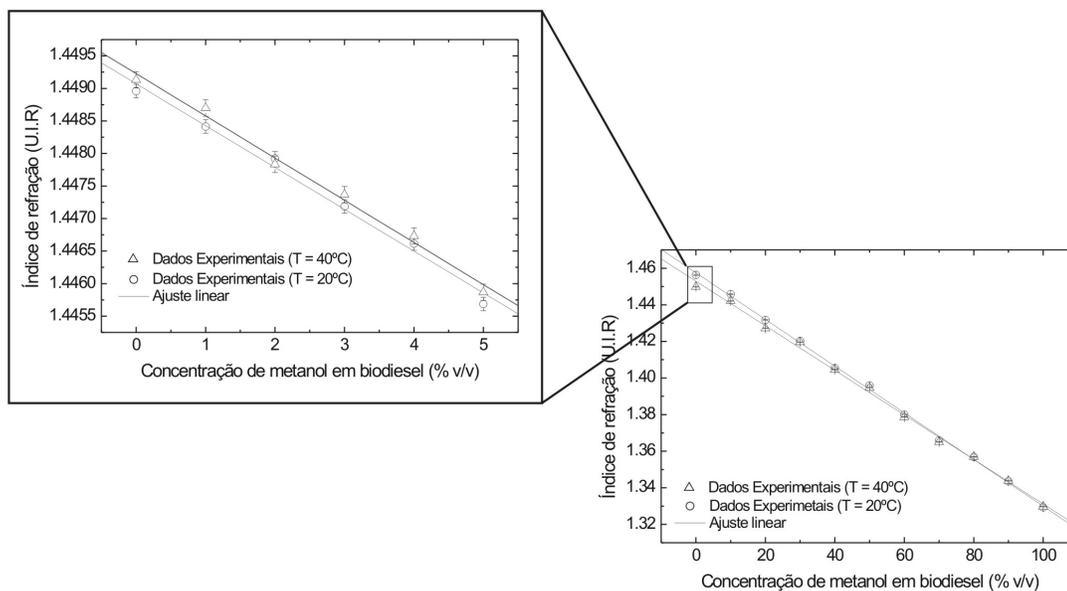


Figura 34 – Índices de refração das amostras MX medidas com o refratometro de Abbe em temperaturas de  $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  e  $(40,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ .

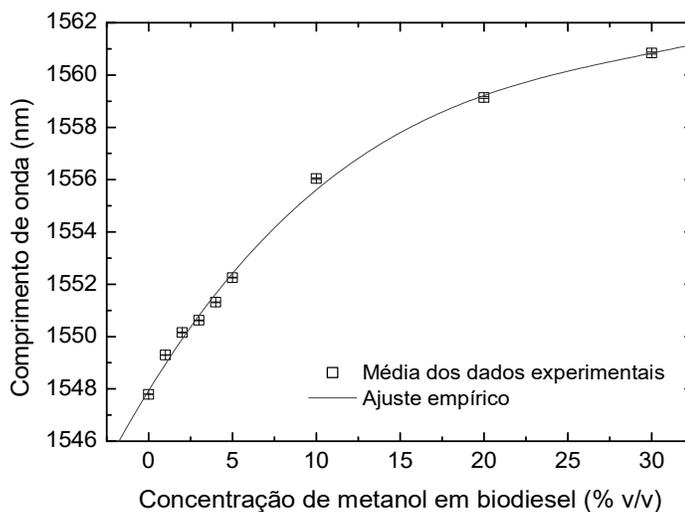


Figura 35 – Curva de resposta e de calibração da CLPG (A) quando imersa nas amostras MX à  $(40,00 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$ .

A curva de calibração foi obtida pelo ajuste de uma função empírica (Equação 17) em que,  $a = (1547,85 \pm 0,01)$  nm;  $b = (1,13 \pm 0,01)$  nm/ % v/v e  $c = 30$  % v/v, obtendo coeficiente de correlação de  $R^2 = 0,99974$ . A sensibilidade do sensor foi calculada a partir da derivada numérica da função de ajuste e a resolução foi obtida pela razão entre a estabilidade em comprimento de onda do OSA pela sensibilidade. Esses parâmetros são de grande importância, uma vez que nesse experimentos foram medidas amostras com baixas concentrações de metanol. As curvas de sensibilidade e resolução do sensor podem ser observadas na Figura 36.

As características metrológicas como, repetibilidade, resolução, conformidade e incerteza no preparo das amostras são apresentadas na Tabela 19 e somadas geram a incerteza combinada de 0,6% v/v para um nível de confiança de 68,27%.

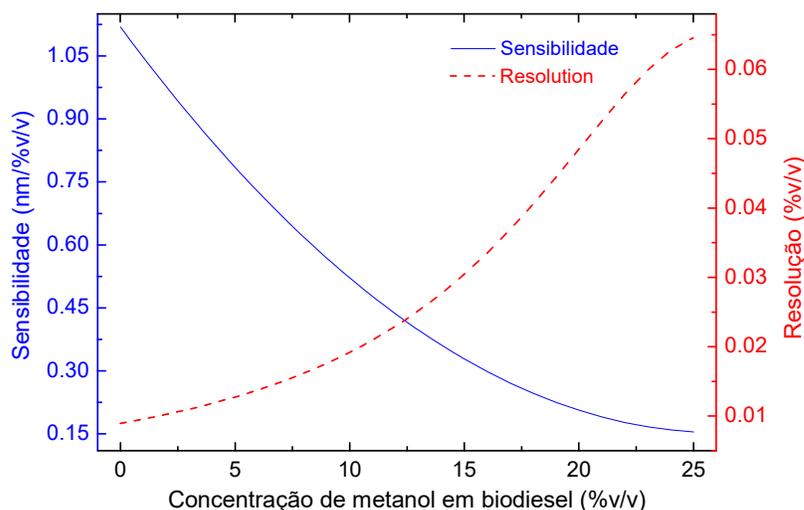


Figura 36 – Curvas de sensibilidade (azul) e resolução (vermelha) da CLPG (A) para medidas das amostras MX à  $(40,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

Tabela 19 – Características metrológicas da CLPG (A).

| Característica Metrológica | Resultados |
|----------------------------|------------|
| Repetibilidade (%)         | 0,02       |
| Resolução (%)              | 0,01       |
| $u_x$ (%)                  | 0,03       |
| Conformidade (%)           | 0,54       |
| Incerteza combinada (%)    | 0,6        |

Novas amostras MX, com concentrações de metanol em biodiesel de 0 – 20% foram preparadas e seu índice de refração foi medido em temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , como mostra a Figura 37.

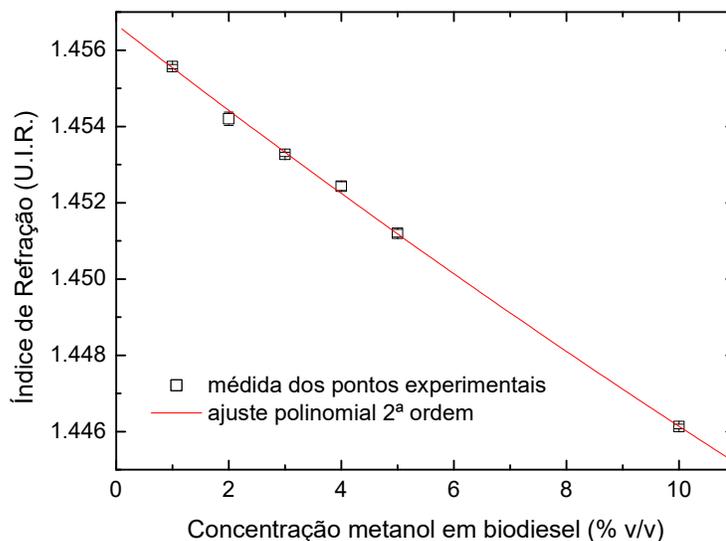


Figura 37 – Índices de refração das amostras MX (0 – 20%) à  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

O ajuste aos pontos experimentais é representado pela linha vermelha, em que foi aplicado um polinômio de 2º grau em que:  $a = 1,4567 \pm 0,0001$  U.I.R.;  $b_1 = -0,0011 \pm 0,0001$  (% v/v) e  $b_2 = 8,8987 \times 10^{-6} \pm 3,88 \times 10^{-6}$  (% v/v).

A fim de determinar o coeficiente termo ótico das misturas MX analisadas, foram realizadas medições com o refratometro de Abbe em uma faixa de temperatura de 20 – 35°C. Esses coeficientes permitiram avaliar a melhor temperatura de operação para o sensor ótico, uma vez que os índices de refração das amostras tornam-se menores à medida que a amostra é aquecida. Dessa forma, os índices das amostras podem ser detectados pelo sensor por meio do deslocamento em comprimento de onda do padrão interferométrico da CLPG (B). A evolução térmica dos índices de refração das amostras pode ser vista pela Figura 38 e, os coeficientes termo óticos foram calculados e apresentados na Tabela 20. Os pontos experimentais referem-se à média de 30 medidas realizadas em repetibilidade, as linhas vermelhas contínuas representam os ajustes lineares aos pontos experimentais. As barras de erro foram ajustadas de acordo com as incertezas combinadas, expressas pela Equação (18) e, por fim, os coeficientes

termo óticos foram calculados a partir da relação entre o valor de índice de refração e da temperatura para cada amostra.

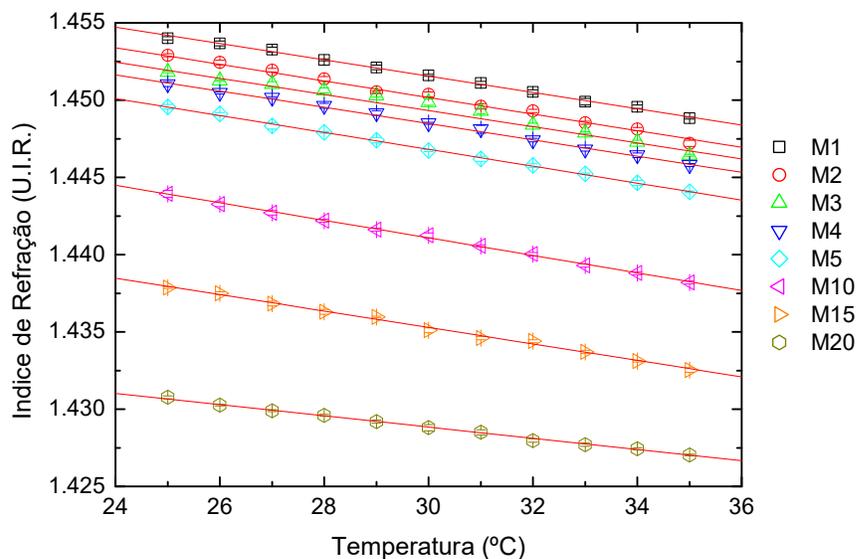


Figura 38 – Evolução térmica dos índices de refração das misturas MX.

Tabela 20 – Coeficientes termo óticos das amostras MX.

| Amostra | Coeficiente termo ótico<br>(U.I.R/°C) X 10 <sup>-4</sup> | Índice de refração (à 20°C) |
|---------|--|-----------------------------|
| M0      | - 3,05126 ± 0,06910                                      | 1,4622 ± 0,0002             |
| M1      | - 5,27345 ± 0,08537                                      | 1,4674 ± 0,0003             |
| M2      | - 5,36934 ± 0,11295                                      | 1,4663 ± 0,0003             |
| M3      | - 5,21528 ± 0,06301                                      | 1,4650 ± 0,0002             |
| M4      | - 5,25920 ± 0,09153                                      | 1,4643 ± 0,0003             |
| M5      | - 5,46661 ± 0,08452                                      | 1,4632 ± 0,0003             |
| M10     | - 5,67078 ± 0,12176                                      | 1,4581 ± 0,0004             |

A Figura 39 mostra a resposta referente à franja de referência da CLPG (B) quando em contato com as amostras MX (0 – 10%) sob temperatura de (44,00 ± 0,01) °C. Apesar de a mistura M10 (10% de metanol em 90% de biodiesel) apresentar uma redução considerável em seu índice de refração, podendo assim ser avaliada pela CLPG (B) em temperatura ambiente, aquela temperatura permitiu que o padrão interferométrico do sensor fosse detectado quando imerso em todas as

amostras. A análise foi feita até a amostra M10 levando-se em consideração a baixa concentração de metanol em biodiesel.

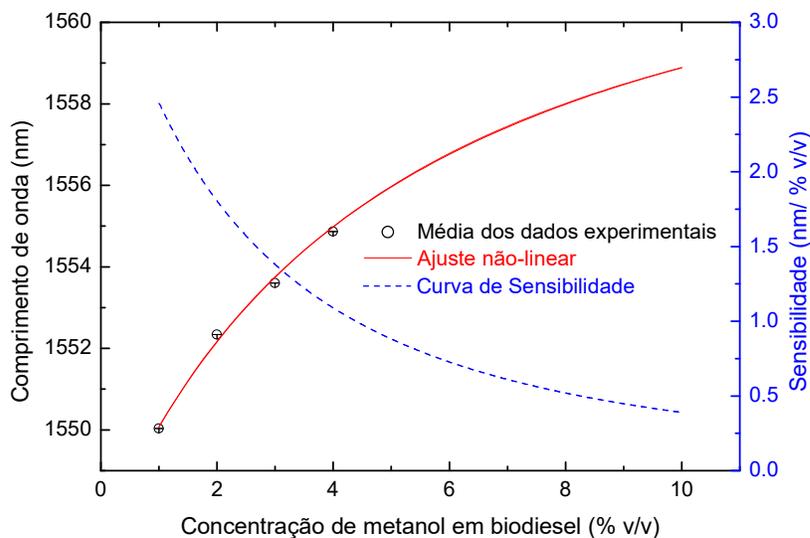


Figura 39 – Gráfico de resposta da CLPG (B) para amostras MX à (44,00 ± 0,01)°C.

Observa-se que a curva de resposta apresentou comportamento não-linear. A linha vermelha sólida consiste em um ajuste empírico, utilizando-se a função descrita pela Equação (27) abaixo, onde, “x” corresponde à concentração de metanol na amostra.

$$y = a - \frac{b}{(c+dx+^2)} \quad (27)$$

Para esse ajuste, as constantes obtidas foram:  $a = (1564,72 \pm 0,87)$  nm;  $b = 1,14$  (% v/v)<sup>2</sup>;  $c = (-6,46 \pm 0,23) \times 10^4$  (% v/v)<sup>2</sup> e  $d = (-1,31 \pm 0,23)$  (% v/v). A sensibilidade do sensor foi obtida pela derivada numérica do ajuste da curva de resposta, representada na Figura 39 pela linha azul pontilhada.

As características metrológicas, foram devidamente calculadas em percentual volumétrico, considerando 30 medições em condições de repetibilidade. As incertezas combinadas, as quais foram utilizadas como barras de erro para cada ponto experimental, estão apresentadas na Tabela 21 e, as características metrológicas do sensor para essas medições podem ser observadas na Tabela 22.

Tabela 21 – Incertezas combinadas para cada amostra MX, correspondente às barras de erro dos pontos experimentais.

| Amostra | Média $\lambda_c$<br>(nm) | $\sigma_p$ medio<br>(nm) | $\sigma_p$<br>amostral<br>(nm) | $(\sigma_x) \times S_0$<br>(nm) | $\sigma_{eq}/2\sqrt{3}$<br>(nm) | $\sigma_M/\sqrt{N_1}$<br>(nm) | $\sigma$<br>(nm) |
|---------|---------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|
| M1      | 1550,03                   | $5,54 \times 10^{-4}$    | $1,01 \times 10^{-4}$          | 0,2709                          | 0,0029                          | $1,64 \times 10^{-4}$         | 0,2709           |
| M2      | 1552,34                   | $6,37 \times 10^{-4}$    | $1,16 \times 10^{-4}$          | 0,2130                          | 0,0029                          | $1,64 \times 10^{-4}$         | 0,2130           |
| M3      | 1553,60                   | $8,45 \times 10^{-4}$    | $1,54 \times 10^{-4}$          | 0,1616                          | 0,0029                          | $1,64 \times 10^{-4}$         | 0,1615           |
| M4      | 1554,87                   | $8,96 \times 10^{-4}$    | $1,64 \times 10^{-4}$          | 0,1303                          | 0,0029                          | $1,64 \times 10^{-4}$         | 0,1302           |
| M5      | 1556,12                   | $8,96 \times 10^{-4}$    | 0                              | 0,1035                          | 0,0029                          | $1,64 \times 10^{-4}$         | 0,1035           |
| M10     | 1558,87                   | $6,93 \times 10^{-4}$    | $1,27 \times 10^{-4}$          | 0,0438                          | 0,0029                          | $1,64 \times 10^{-4}$         | 0,0439           |

Tabela 22 – Características metroológicas da CLPG (B) em medidas de MX.

| Características Metroológicas | Resultado     |
|-------------------------------|---------------|
| Sensibilidade (nm/% v/v)      | 0,39 – 2,46   |
| Repetibilidade (%)            | 0,004         |
| Resolução (%)                 | 0,007 – 0,001 |
| Erro “x” (%)                  | 0,12          |
| Conformidade (%)              | 0,19          |
| Incerteza combinada (%)       | 0,22          |

Essas características foram calculadas para um nível de confiança de 68,8%. Para as amostras MX analisadas, a incerteza combinada padrão corresponde ao pior caso. É importante notar que para essas amostras, a maior sensibilidade e, conseqüentemente, a melhor resolução correspondem à menor concentração numa faixa de ~1% a 2% de metanol em biodiesel.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE CONSTITUINTES EM MISTURAS TERNÁRIAS BIODIESEL – ÓLEO – METANOL

Após avaliação das misturas binárias entre biodiesel – óleo e biodiesel metanol, foram selecionadas as amostras apresentadas nas Tabelas 15 e 20 a fim de determinar a presença desses constituintes no biodiesel.

A falha do processo de transesterificação pode levar a duas situações: o excesso de metanol ou de óleo no biocombustível. No primeiro caso o metanol diminui o índice de refração da mistura o que permite que o sensor, após uma calibração prévia, quantifique a concentração de metanol diretamente sem a necessidade de técnicas auxiliares, desde que a concentração seja superior a 10% v/v. Para concentrações de metanol menores do que 10% v/v a diminuição do índice de refração da mistura não é suficiente para que o sensor seja capaz de quantificá-la pois não há formação de franjas no espectro do dispositivo. Nesse caso uma técnica auxiliar torna-se necessária, a técnica estudada nesse trabalho utiliza a variação da temperatura para diminuir o índice de refração. Os resultados já apresentados mostram que para concentrações de metanol inferiores a 10% v/v pode-se quantificar a presença de metanol na mistura com uma resolução de 0,007% v/v se a temperatura da amostra for elevada e mantida a 44°C. Caso a amostra seja mantida a 44°C a não seja possível observar a formação das franjas há duas situações possíveis: a primeira é que o combustível possui 100% de biodiesel e a segunda é que haja traços de óleo no produto. Para identificar se há ou não traços de óleo na amostra a temperatura é elevada a 60°C e nesta temperatura há a formação de franjas sendo possível quantificar a concentração de óleo na mistura com uma resolução de 0,013% v/v.

Portanto, a temperatura da amostra analisada torna-se fundamental para o funcionamento do sensor ótico na determinação de constituintes com índices de refração iguais ou maiores que o da casca da fibra.

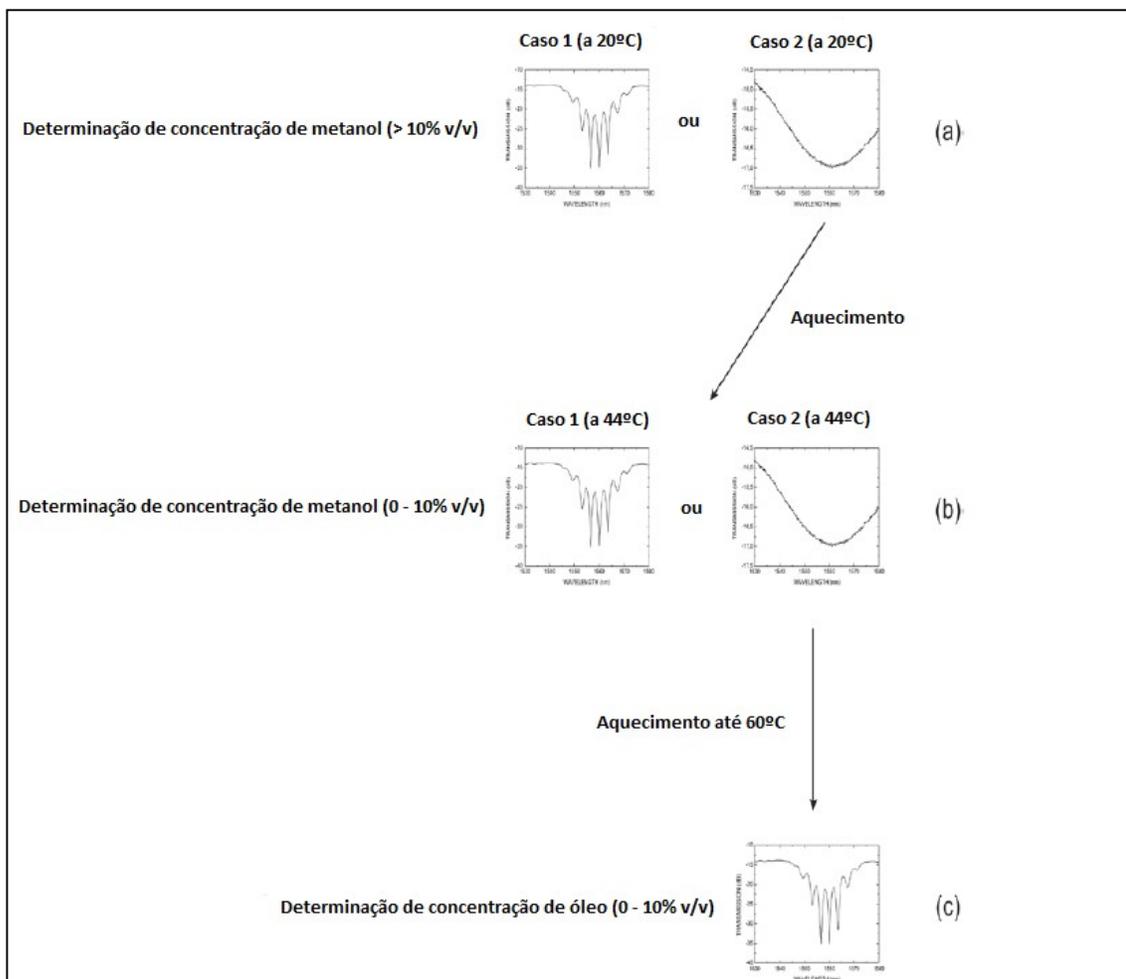


Figura 40 – Rotina completa para detecção da presença de óleo ou metanol em biodiesel utilizando o sensor ótico.

A rotina de análise estabelecida pela Figura 40 apresenta os casos discutidos anteriormente. Caso o sensor esteja operando sob temperatura ambiente (próximo a 20°C), a ocorrência do padrão interferométrico na resposta do sensor indica grande concentração (acima de 10%) de metanol na amostra. Contudo, se o padrão não for detectado, a amostra pode se tratar tanto de biodiesel puro como pode ainda conter traços de metanol ou óleo em sua composição (Figura 40a). A fim de determinar qual desses componentes estão presentes na amostra, esta deve ser aquecida até 44°C (Figura 40b). Caso o padrão interferométrico apareça na resposta espectral do sensor, pode-se concluir que a amostra possui traços de metanol (0 – 10%). Por outro lado, se o padrão não for observado, deve-se novamente aquecer a amostra até 60°C e, o aparecimento do padrão indica a presença de traços de óleo na amostra analisada (Figura 40c).

Após a determinação qualitativa das amostras, pode-se ainda realizar a quantificação dos constituintes, óleo ou metanol em biodiesel, de acordo com as curvas de calibração previamente apresentadas, respectivamente, pelas Figuras 30 e 39 das seções anteriores.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DAS MISTURAS ETANOL – METANOL

O gráfico da Figura 41 apresenta os valores de índice de refração das amostras em temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)$  °C e medidos com o refratômetro de Abbe. Pode-se perceber que o índice de refração diminui à medida que a concentração de metanol na mistura aumenta. Os pontos experimentais representam a média de 30 medidas realizadas em condições de repetibilidade, as barras de erro foram calculadas levando-se em consideração as incertezas combinadas de acordo com a Equação (18) e, a linha vermelha refere-se ao ajuste linear aos dados experimentais.

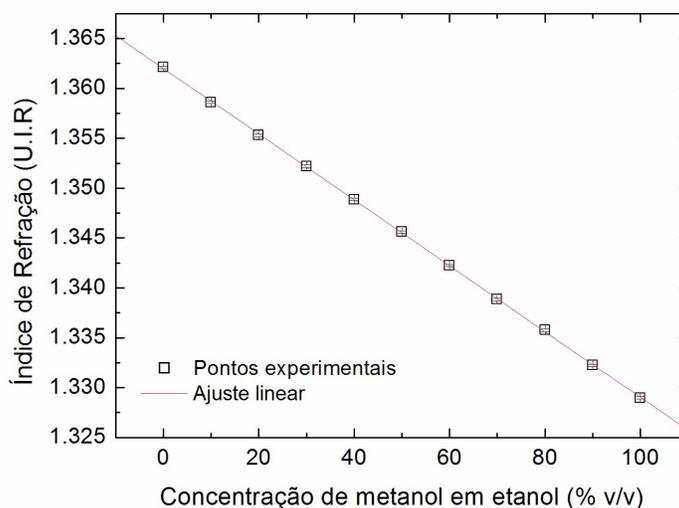


Figura 41 – Índices de refração das misturas etanol – metanol medidas com refratômetro de Abbe à  $(20,0 \pm 0,5)$ °C.

A Figura 42 apresenta o gráfico resultante das medições realizadas com o sensor ótico baseado em CLPG (A). Nesse gráfico, os pontos experimentais correspondem ao valor médio das medições realizadas em condições de repetibilidade e as barras de erros correspondem à incerteza combinada

apresentada na Tabela 23, levando em conta a incerteza na concentração das substâncias na mistura, o desvio padrão do valor médio em condições de repetibilidade, e a incerteza associada com o sistema de medição.

Tabela 23 - Incertezas combinadas para cada amostra etanol - metanol, correspondente às barras de erro dos pontos experimentais para CLPG (A).

| Amostra | Média $\lambda_c$<br>(nm) | $\sigma_p$ medio<br>(nm) | $(\sigma_x) \times S_0$<br>(nm) | $\sigma_{eq}/2\sqrt{3}$<br>(nm) | $\sigma_M/\sqrt{N_1}$<br>(nm) | $\sigma$<br>(nm) |
|---------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|
| M0      | 1565,65                   | 0,004                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M10     | 1565,76                   | 0,005                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M20     | 1565,87                   | 0,004                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M30     | 1566,01                   | 0,004                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M40     | 1566,13                   | 0,004                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M50     | 1566,21                   | 0,004                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M60     | 1566,31                   | 0,004                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M70     | 1566,42                   | 0,006                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M80     | 1566,55                   | 0,004                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M90     | 1566,61                   | 0,007                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |
| M100    | 1566,72                   | 0,005                    | $6,25 \times 10^{-4}$           | 0,003                           | 0,0014                        | 0,003            |

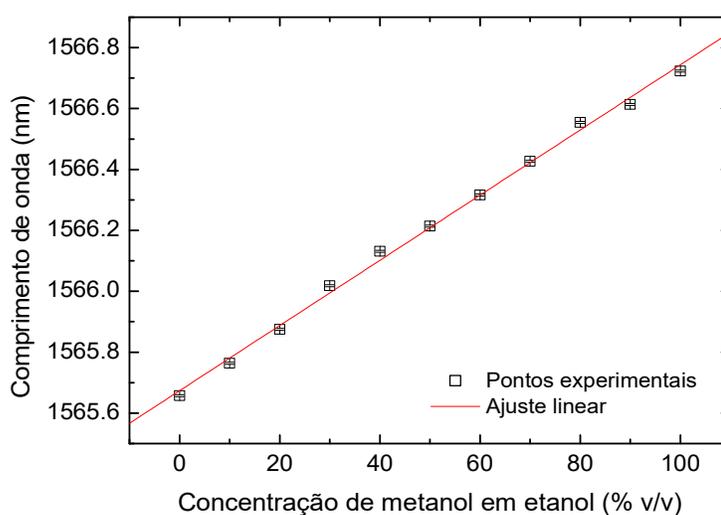


Figura 42 – Resposta da CLPG (A), em comprimento de onda para as amostras contendo diferentes concentrações de metanol em etanol.

A sensibilidade do sensor é dada pelo coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais levando em conta as barras de erros. O sensor ótico refratométrico apresentou uma sensibilidade de 10,7 pm/(% v/v) e uma resolução de 0,27 (% v/v) limitada pela estabilidade em comprimento de onda do OSA. As características metrológicas podem ser observadas na Tabela 24 a seguir:

Tabela 24 – Características metrológicas da CLPG (A) considerando percentual volumétrico.

| <b>Características Metrológicas</b>           | <b>Resultado</b> |
|---|------------------|
| $U_{\text{(repetibilidade)}} \text{ (% v/v)}$ | 0,13             |
| $U_{\text{(x)}} \text{ (% v/v)}$              | 0,12             |
| $U_{\text{(resolução)}} \text{ (% v/v)}$      | 0,27             |
| $U_{\text{(linearidade)}} \text{ (% v/v)}$    | 1,62             |
| $U_{\text{(combinada)}} \text{ (% v/v)}$      | 1,65             |

Ainda seria possível melhorar essas características, levando o sensor a operar numa região de maior sensibilidade, pela adição controlada de alguma substância com índice de refração maior, ou pela escolha adequada da temperatura de medição.

Novas amostras foram preparadas para serem avaliadas com a CLPG (B). A Figura 43 apresenta o gráfico do índice de refração das misturas de metanol em etanol (0 – 100%) em temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . Para obtenção do gráfico de resposta da CLPG (B) (Figura 44), foram primeiramente calculadas as incertezas combinadas, as quais formam as barras de erro para cada ponto experimental. Estas incertezas são apresentadas na Tabela 25.

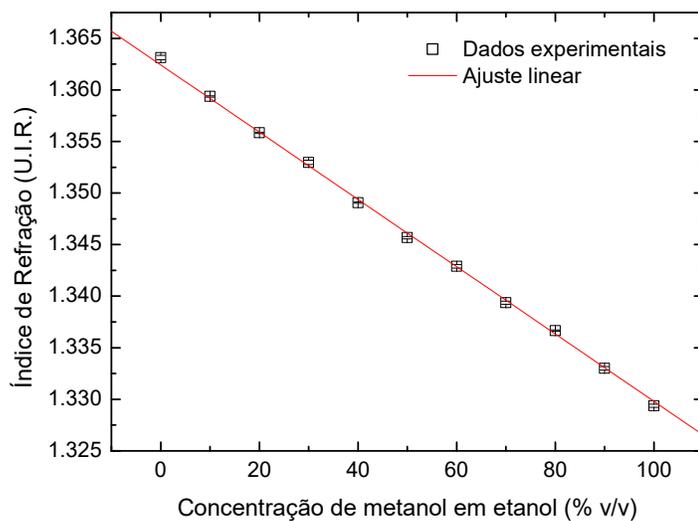


Figura 43 – Índices de refração das misturas de metanol em etanol (0 – 100%) a  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ .

Tabela 25 - Incertezas combinadas para cada amostra etanol - metanol, correspondente às barras de erro dos pontos experimentais, para CLPG (B).

| <b>Amostra</b> | <b>Média <math>\lambda_c</math><br/>(nm)</b> | <b><math>\sigma_p</math> medio<br/>(nm)</b> | <b><math>(\sigma_x) \times S_0</math><br/>(nm)</b> | <b><math>\sigma_{eq}/2\sqrt{3}</math><br/>(nm)</b> | <b><math>\sigma_M/\sqrt{N_1}</math><br/>(nm)</b> | <b><math>\sigma</math><br/>(nm)</b> |
|----------------|--|---|--|--|--|-------------------------------------|
| M0             | 1560,96                                      | 0,02  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M10            | 1561,10                                      | 0,02  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M20            | 1561,30                                      | 0,02  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M30            | 1561,41                                      | 0,01  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M40            | 1561,55                                      | 0,02  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M50            | 1561,77                                      | 0,01  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M60            | 1561,88                                      | 0,01  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M70            | 1562,09                                      | 0,01  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M80            | 1562,20                                      | 0,01  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M90            | 1562,34                                      | 0,01  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |
| M100           | 1562,46                                      | 0,01  | 0,004  | 0,003  | 0,004  | 0,006                               |

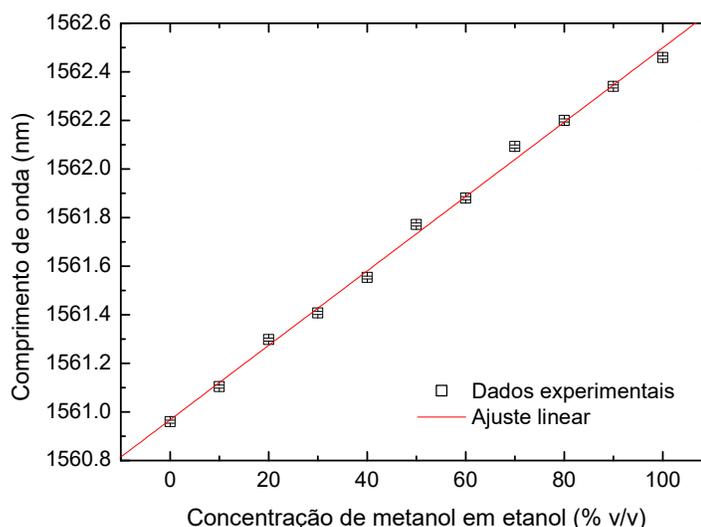


Figura 44 – Resposta da CLPG (B) quanto ao índice de refração das amostras etanol – metanol à  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

Por meio desse ajuste linear aos pontos experimentais da Figura 43 obteve-se a sensibilidade de  $10,7 \text{ pm}/(\% \text{ v/v})$  e uma resolução de  $0,27 (\% \text{ v/v})$  limitada pela estabilidade em comprimento de onda do OSA e referente à sensibilidade do dispositivo. A Tabela 26 apresenta as características metroológicas apresentadas pelo sensor ótico em percentual volumétrico.

Tabela 26 – Características metroológicas da CLPG (B).

| <b>Características Metroológicas</b>           | <b>Resultado</b> |
|--|------------------|
| $U_{\text{(repetibilidade)}} (\% \text{ v/v})$ | 0,24             |
| $U_{\text{(x)}} (\% \text{ v/v})$              | 0,29             |
| $U_{\text{(resolução)}} (\% \text{ v/v})$      | 0,19             |
| $U_{\text{(linearidade)}} (\% \text{ v/v})$    | 2,03             |
| $U_{\text{(combinada)}} (\% \text{ v/v})$      | 2,07             |

As mesmas amostras preparadas para análise com os sensores óticos, apresentadas anteriormente, foram avaliadas pela técnica de ultrassom. No gráfico da Figura 45, os pontos experimentais correspondem ao valor médio das medições realizadas em condições de repetibilidade e, as barras de erros correspondem à

incerteza combinada calculada levando em conta a incerteza na concentração das substâncias na mistura, o desvio padrão do valor médio em condições de repetibilidade, e a incerteza associada com o sistema de medição, apresentadas na Tabela 27.

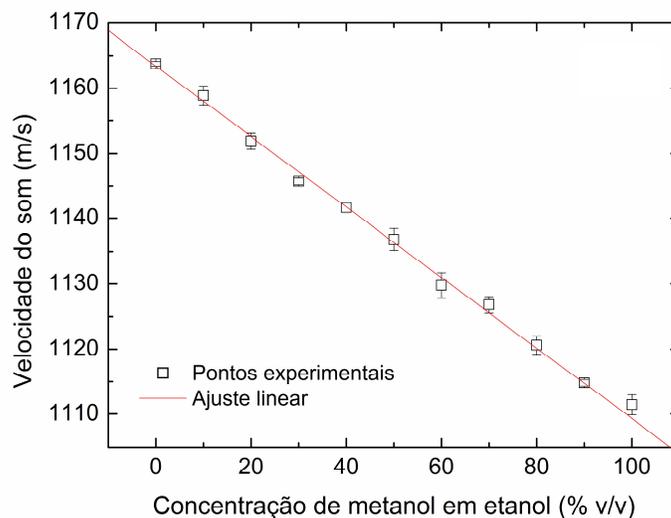


Figura 45 – Resposta do ultrassom, em velocidade do som, para as misturas de etanol - metanol em diferentes concentrações.

Tabela 27 – Incertezas combinadas para cada amostra etanol – metanol.

| Amostra | Média V (m/s) | $\sigma_p$ medio (m/s) | $(\sigma_x) \times S_0$ (m/s) | $\sigma_{eq}/2\sqrt{3}$ (m/s) | $\sigma_M/\sqrt{N_1}$ (m/s) | $\sigma$ (m/s) |
|---------|---------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------|
| M0      | 1163,77143    | 0,33217                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M10     | 1158,8492     | 1,46194                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M20     | 1151,86537    | 1,21779                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M30     | 1145,70513    | 0,53326                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M40     | 1141,6604     | 0,71986                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M50     | 1136,8098     | 1,67242                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M60     | 1129,7592     | 1,96881                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M70     | 1126,77367    | 1,24983                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M80     | 1120,6301     | 1,42408                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M90     | 1114,8036     | 0,51752                | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |
| M100    | 1111,4208     | 1,5512                 | 0,0156                        | 0,14434                       | 1,13669                     | 1,14593        |

A sensibilidade do sensor é dada pelo coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais levando em conta as barras de erros e, a resolução dá-se pela razão entre o valor da sensibilidade e a resolução do equipamento, de  $\sigma = 0,14063$ , obtida por meio da Equação (18). As características metrológicas da medição utilizando a técnica de ultrassom podem ser observadas na Tabela 28.

Tabela 28 – Características metrológicas da técnica de ultrassom, em percentual volumétrico.

| <b>Características Metrológicas</b>            | <b>Resultado</b> |
|--|------------------|
| $U_{\text{(repetibilidade)}} (\% \text{ v/v})$ | 2,05             |
| $U_{\text{(x)}} (\% \text{ v/v})$              | 0,12             |
| $U_{\text{(resolução)}} (\% \text{ v/v})$      | 0,26             |
| $U_{\text{(linearidade)}} (\% \text{ v/v})$    | 1,57             |
| $U_{\text{(combinada)}} (\% \text{ v/v})$      | 2,60             |

Verifica-se que a velocidade do som diminui à medida que a concentração de metanol aumenta. A sensibilidade apresentada pelo sensor foi de  $0,55 \text{ (m/s)/(\% v/v)}$  e a resolução foi calculada em  $0,26 \text{ (\% v/v)}$ . Sabe-se que a presença de metanol altera pouco a densidade das amostras e, portanto, a presença de metanol em etanol não é facilmente detectada pelos densímetros comumente usados nos postos de gasolina, como os densímetros manuais com resolução de  $0,003 \text{ g/mL}$ . A variação na densidade entre o metanol e o etanol ocorre a partir da terceira casa decimal; portanto, existe uma grande dificuldade na detecção de misturas entre esses dois compostos. No entanto, a curva de resposta do ultrassom apresentada na Figura 44 mostra que esse sensor é capaz de medir variações de velocidade do som associadas com essas pequenas alterações de densidade.

#### 4.6 AVALIAÇÃO DE MISTURAS TERNÁRIAS (ETANOL – METANOL – ÁGUA)

Para avaliar as misturas entre etanol – metanol – água fez-se, inicialmente, um estudo dessas substâncias em misturas binárias. Estas, por sua vez, foram avaliadas quanto ao seu índice de refração, utilizando-se um refratômetro de Abbe; quanto à sua densidade, fazendo uso de uma balança analítica e, por fim, fez-se

também a avaliação das respostas da CLPG (B) quando em contato com essas amostras.

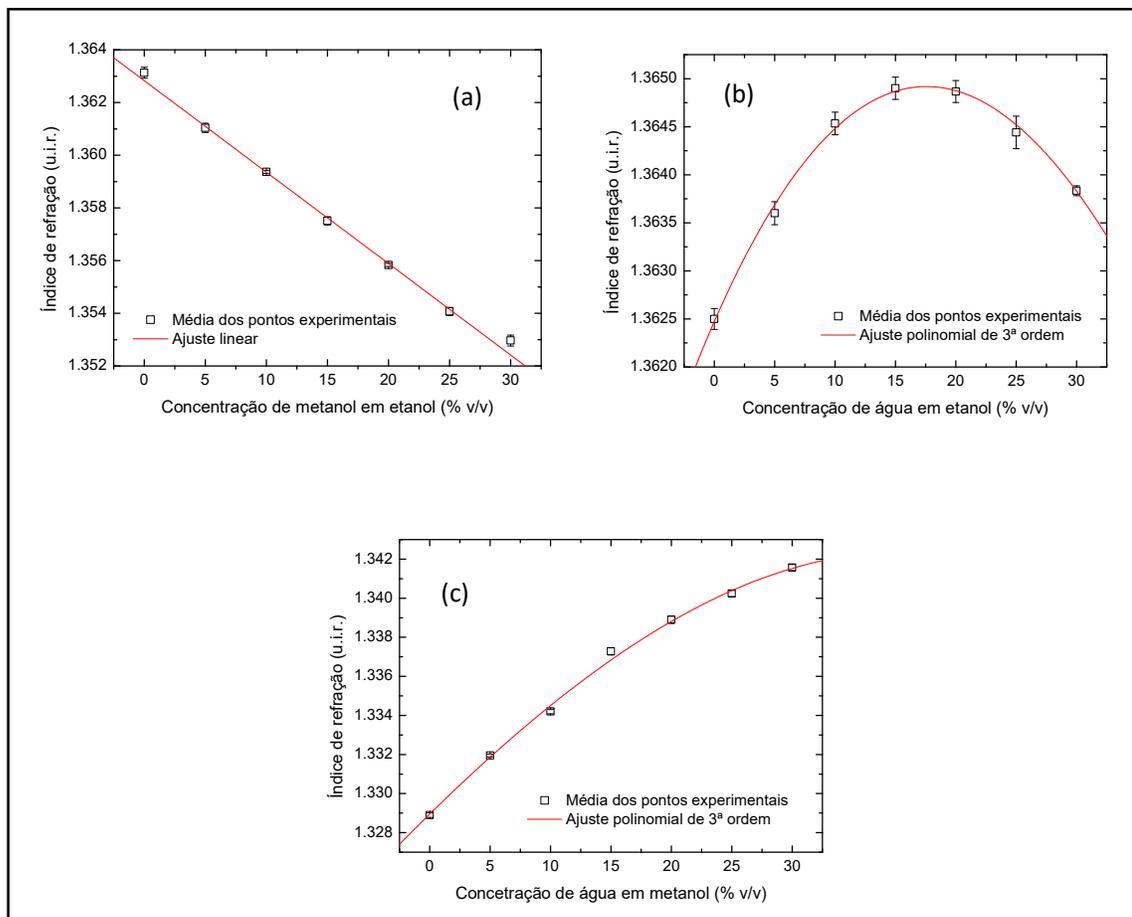


Figura 46 – Medidas de índices de refração de misturas binárias sob temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , utilizando refratômetro de Abbe, em que: (a) Metanol – Etanol; (b) Água – Etanol e (c) Água – Metanol.

A Figura 46 apresenta as medidas de índices de refração à  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  de misturas binárias entre as substâncias etanol, metanol e água. As barras de erro foram calculadas a partir da Equação (18). O Gráfico (a) representa a medida dos índices de refração com relação ao aumento da concentração de metanol em etanol de 0 – 30%. Pode-se observar o comportamento linear, representado pela linha contínua vermelha, em que, à medida que a concentração de metanol aumenta, os valores de índices de refração das amostras diminuem. Isso ocorre uma vez que o metanol puro possui índice de refração menor que o do etanol.

Já o Gráfico (b) representa as medidas de índice das misturas de água em etanol em concentrações de 0 – 30%, apresentando comportamento não linear, em que foi ajustada uma equação polinomial de 3º grau representada pela linha contínua vermelha. Observava-se que até a concentração de 15% de água em etanol, ocorre o aumento do índice de refração das misturas, contudo, à partir desse ponto, a medição pode ocasionar interpretação ambígua entre as amostras de 15% e 20%, apresentando, praticamente, o mesmo valor de índice de refração para essas mesmas amostras ( $1,3648 \pm 0,0003$ ). O mesmo ocorre para as amostras de 10% e 25% e, à medida que a concentração de água aumenta ocorre a diminuição dos valores de índice de refração das amostras. Esse comportamento ocorre por conta da segregação molecular e pela formação de aglomerados entre moléculas de água e de etanol. Nesse caso, a mistura é considerada não ideal, uma vez que nela, a interação intermolecular entre etanol (soluto) e água (solvente) promove a migração hidrofílica ou hidrofóbica do etanol, dependendo das concentrações de água e de etanol que compõem a mistura. A alta concentração de etanol na mistura induz a formação de cadeias lineares ou de anéis moleculares de etanol, os quais modificam os mecanismos de aprisionamento do etanol dentro da estrutura tridimensional da água (PARKE e BIRCH, 1999; JIMENEZ-RIOBÓO *et al*, 2009).

O Gráfico (c) mostra as medidas de índice de refração de misturas binárias entre metanol e água em concentrações de 0 – 30% e, pode-se perceber que a análise também apresenta resposta não linear, representada pela linha contínua vermelha, em que foi realizado ajuste a partir de uma equação polinomial de 3º grau. Observa-se que o aumento da concentração de água em metanol proporciona também o aumento nos valores de índices de refração das amostras. Contudo, pode-se notar uma tendência à diminuição dos índices. Isso também ocorre devido à formação de aglomerados entre moléculas de água e de metanol.

Dessa maneira, a determinação de concentrações de água em etanol ou água em metanol ficam comprometidas quando são considerados apenas os índices de refração, podendo assim ocasionar resultados com falsas interpretações. Foram realizadas então, medidas de outro parâmetro dessas amostras, no caso a densidade, a fim de fazer a correlação entre os resultados das medidas desses dois parâmetros e, assim, tentar melhorar a forma de determinação de constituintes.

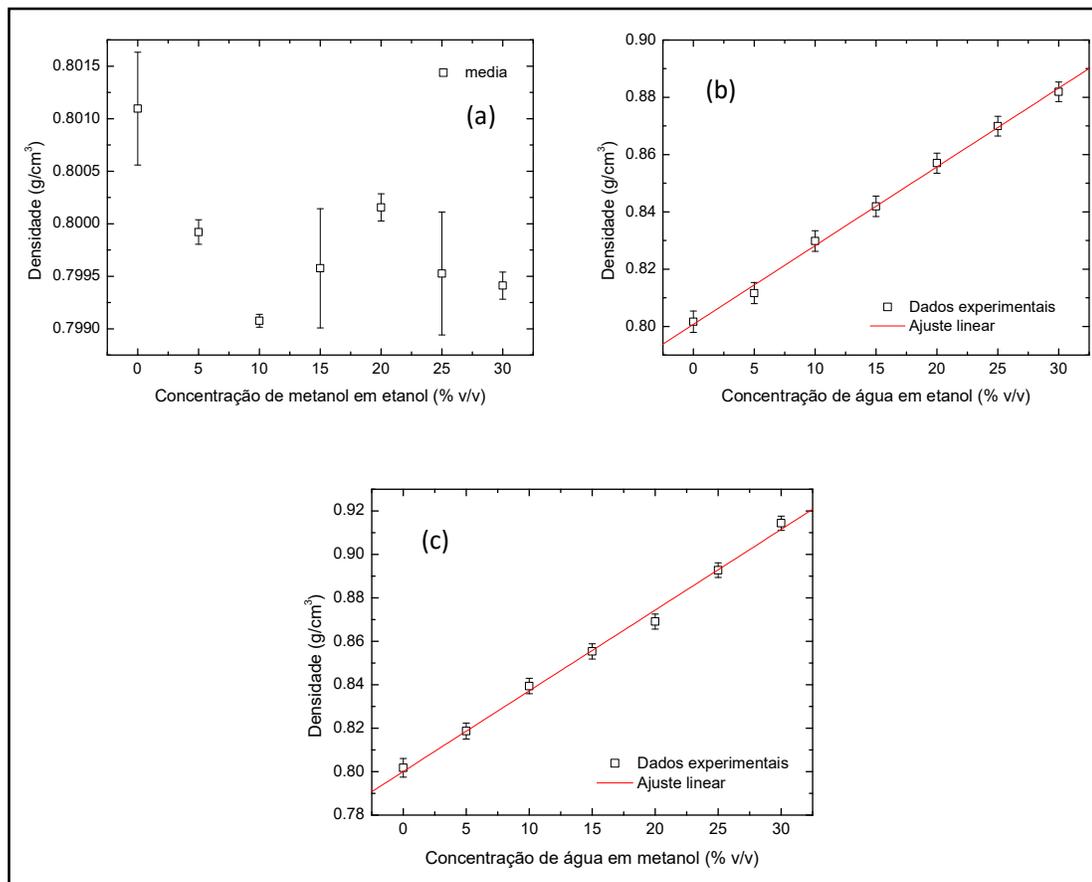


Figura 47 - Medidas de densidade de misturas binárias sob temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ , em que: (a) Metanol – Etanol; (b) Água – Etanol e (c) Água – Metanol.

A Figura 47 mostra os gráficos das medições de densidade realizadas sob temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . O Gráfico (a) é referente às medidas de densidade de misturas entre etanol e metanol em concentrações de 0 – 30%. As densidades dessas duas substâncias puras à  $20^\circ\text{C}$  são muito próximas, o que é constatado observando os resultados das densidades das misturas entre elas, apresentando uma variação de apenas  $0,0025 \text{ g/cm}^3$ . Os Gráficos (b) e (c) apresentam, respectivamente, as análises de densidade das misturas água-etanol e água-metanol. Observa-se que a resposta é linear, representada pela linha contínua vermelha, em que percebe-se que o aumento da concentração de água, em ambas situações, ocasiona o aumento dos valores de densidade das amostras.

Na análise desse parâmetro, foram obtidos resultados satisfatórios para misturas binárias entre água-etanol e água-metanol, não apresentando nenhuma região de ambiguidade na interpretação dos gráficos (b) e (c). Com isso, pode-se

fazer uma correlação entre os dados das medições de índice de refração e densidade e, assim, solucionar o problema de medição de um único parâmetro.

Em seguida foram avaliadas as respostas da CLPG (B) quando em contato com essas mesmas misturas binárias.

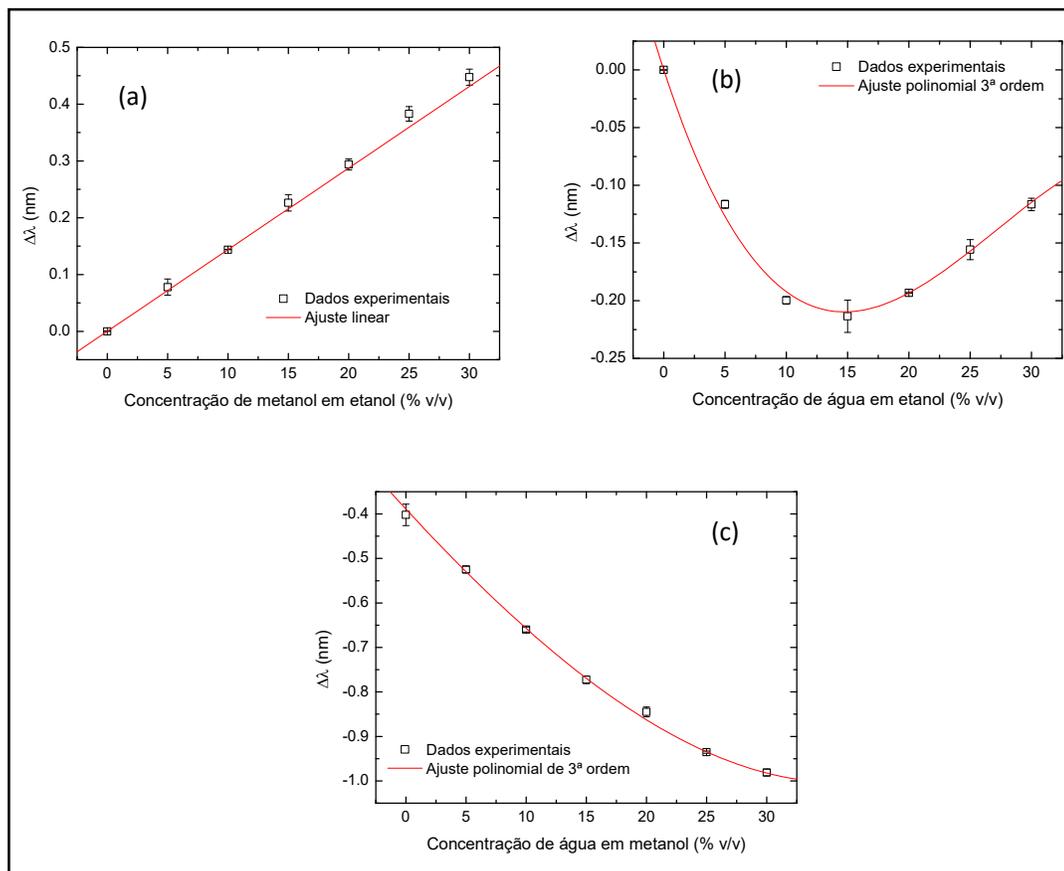


Figura 48 – Resposta da CLPG (B) quanto ao índice de refração das misturas binárias sob temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ , em que: (a) Metanol – Etanol; (b) Água – Etanol e (c) Água – Metanol.

A Figura 48 apresenta os gráficos de resposta da CLPG (B) quando em contato com as amostras binárias, mantidas sob temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$  com o auxílio de um sistema de banho térmico. As barras de erro foram calculadas a partir da Equação (18). As respostas do sensor ótico foram avaliadas em termos da variação em deslocamento de comprimento de onda da franja de referência da CLPG (B) (Figura 19). Pelo Gráfico (a) observa-se uma resposta linear do sensor ótico, representada pela linha contínua vermelha em que, o aumento da concentração de metanol ocasiona o deslocamento da franja de referência da CLPG

(B) para maiores comprimentos de onda. Como o sensor foi caracterizado quanto à variação do índice de refração externo, faz-se assim, a correlação entre esse parâmetro e o resultado da rede. Portanto, sabendo-se que à medida que o acréscimo de metanol em etanol diminui o índice de refração das amostras (Figura 46(a)) tem-se o deslocamento para maiores comprimentos de onda do sensor ótico. Dessa forma, os resultados exibidos pelos Gráficos (b) e (c) também apresentam o mesmo problema de ambiguidade como aquele observado para as medidas de índice de refração (Figura 46 (b) e (c)).

A Figura 49 apresenta em um gráfico os índices de refração e as densidades de todas as amostras binárias e ternárias avaliadas. Para construir este gráfico foram utilizados resultados de todas as medições realizadas para cada amostra em condições de reprodutibilidade e alguns valores obtidos a partir das curvas de calibração ajustadas aos gráficos de índice de refração contra concentração de amostras binárias contendo etanol e metanol.

Os círculos de cor laranja representam as amostras conformes, enquanto os círculos pretos representam as amostras não-conformes, de acordo com a especificação do etanol combustível (vide Tabela 2, Capítulo 2).

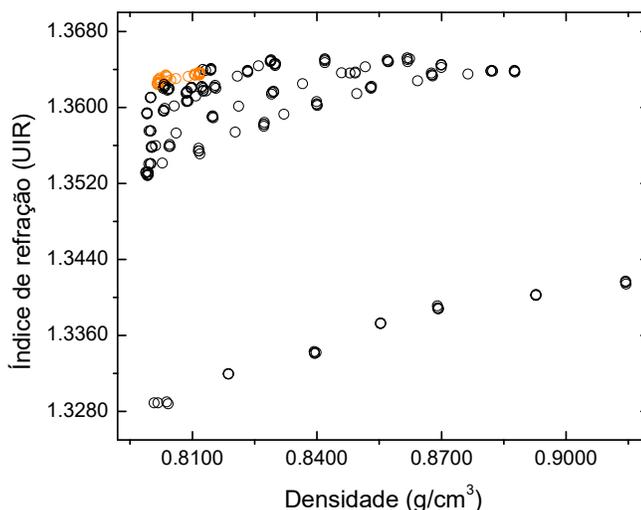


Figura 49 – Gráfico de resposta da relação entre os valores de índices de refração e densidades das medidas realizadas com as misturas binárias e ternárias, sob temperatura de  $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ .

Nota-se que, à medida em que se adiciona o metanol, a densidade se mantém e, portanto, a adulteração não poderia ser detectada pelo procedimento convencional de análise *in loco*. Contudo, caso seja aplicada a avaliação de outro parâmetro, no caso, o índice de refração, pode-se perceber a alteração do mesmo.

Caso seja adicionada água em excesso ao etanol combustível, verifica-se que a densidade aumenta e a adulteração é detectada. Quando a adição de água ocorre acima de 20%, a medição do índice de refração pode não detectar a adulteração contudo, a avaliação de densidade acusa a fraude. O mesmo ocorre para o caso de adição de metanol com o intuito de diminuir o índice de refração da amostra adulterada com água, a medição de densidade também é capaz de detectar a não conformidade da amostra.

Portanto, pode-se observar que, somente aplicando a medição de um parâmetro, a densidade ou apenas o índice de refração, não é possível detectar todas as possibilidades de adulteração. Contudo, as medições desses parâmetros em conjunto, permitem verificar a não conformidade e identificar os adulterantes.

Vale ressaltar que foram utilizados todos os dados medidos e simulados para a confecção deste gráfico, apresentado na Figura 48, a fim de determinar as regiões de conformidade e não conformidade. Os erros associados à reprodutibilidade das medidas são os principais causadores das dispersões observadas ao longo da faixa de conformidade. A incerteza combinada foi calculada para uma das amostras e extrapolada para as demais, levando-se em consideração a grande quantidade dessas amostras e aos dados obtidos como resultado dessas medidas. Essa incerteza foi calculada baseando-se na Equação (18), gerando valor de 0,78 %.

A CLPG (B) foi aplicada às mesmas amostras ternárias apresentadas na Tabela 5 (Capítulo 3) e, as respostas do dispositivo ótico podem ser observadas nas Figuras 50, 51 e 52. Estas apresentam os gráficos em função da concentração de água em misturas etanol – metanol e o deslocamento em comprimento de onda observado pela imersão do dispositivo ótico em cada amostra analisada.

Na Figura 50, foram avaliadas as amostras com 70% de etanol e variando as concentrações de metanol e água, sob temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ . Observa-se que, à medida que a concentração de água aumenta e, assim, a de metanol diminui, tem-se uma variação para menores comprimento de onda de aproximadamente  $\Delta\lambda = 0,1$  nm, caracterizando o comportamento esperado para o sensor refratométrico.

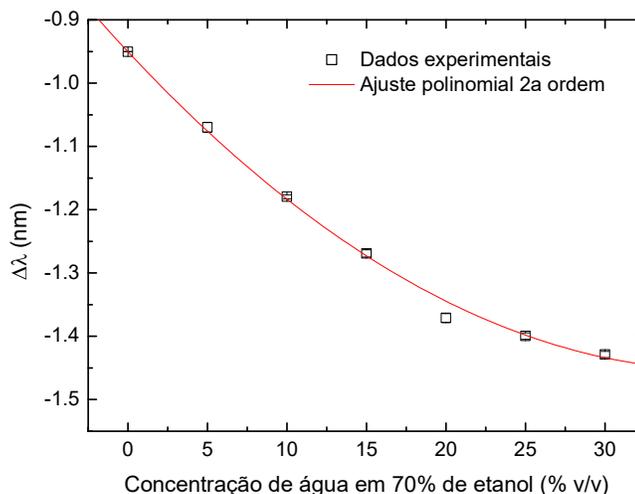


Figura 50 – Gráfico de resposta da CLPG (B) com relação ao índice de refração de misturas ternárias em 70% de etanol, sob temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

Ainda observando a Figura 50, cada ponto representa os dados experimentais referentes a cada amostra em diferentes concentrações de metanol e água em 70% de etanol e a linha vermelha representa o ajuste polinomial de 2ª ordem ( $y = a + B1 \cdot x + B2 \cdot x^2$ ) aplicado aos pontos, onde,  $a = -0,95 \pm 0,0003 \text{ nm}$ ,  $B1 = -0,03 \pm 0,0004 \text{ nm}/\%$  e  $B2 = 3,59 \pm 0,0002 \text{ nm}/\%$ .

Na Figura 51 tem-se as amostras com 80% de etanol, variando-se as concentrações de metanol e água, sendo avaliadas com a CLPG (B), também sob temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ . Como na análise anterior, observa-se uma variação para menores comprimento de onda de aproximadamente  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$ . No gráfico, a linha vermelha representa o ajuste polinomial de 2ª ordem ( $y = a + B1 \cdot x + B2 \cdot x^2$ ) aplicado aos pontos, onde,  $a = -1,01 \pm 0,0002 \text{ nm}$ ,  $B1 = -0,03 \pm 0,0007 \text{ nm}/\%$  e  $B2 = 4,35 \pm 0,0001 \text{ nm}/\%$ .

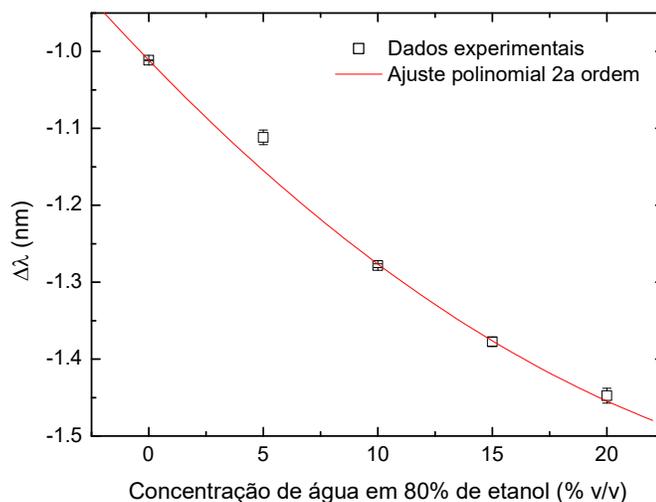


Figura 51 – Gráfico de resposta da CLPG (B) com relação ao índice de refração de misturas ternárias em 80% de etanol, sob temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

Na Figura 52, as amostras com 90% de etanol, variando-se as concentrações de metanol e água foram também analisadas com a CLPG (B), sob as mesmas condições. A característica do sensor aponta um deslocamento para menores comprimento de onda de aproximadamente  $\Delta\lambda = 0,1$  nm em todos os gráficos. Neste, a linha vermelha representa agora, um ajuste linear ( $y = ax + b$ ) aplicado aos pontos, onde,  $a = -0,02 \pm 0,0007$  nm/% e  $b = -1,23 \pm 0,0004$  nm. As barras de erro em todas as figuras anteriores (50, 51 e 52) foram ajustadas de acordo com o cálculo de incertezas dado pela Equação (18).

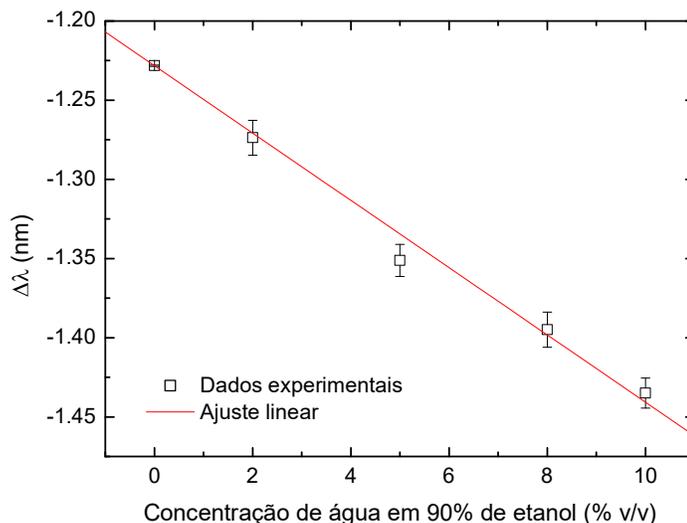


Figura 52 – Gráfico de resposta da CLPG (B) com relação ao índice de refração de misturas ternárias em 90% de etanol, sob temperatura de  $(20,00 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ .

A região de conformidade, apresentada na Figura 49 pelos pontos laranjados, pode ser melhor delimitada em relação ao índice de refração melhorando a precisão da medida pois, é justamente a medição do índice que irá detectar a presença do metanol. Para isso, seria interessante a aplicação de um sensor ótico, uma vez que este pode ser associado com a medida refratométrica de líquidos, como apresentado anteriormente neste estudo, propiciando análises in loco, menos dispendiosas e mais rápidas.

Entretanto, pôde-se observar que a CLPG (B) não apresentou boa sensibilidade para a análise das misturas ternárias, em que se tem por objetivo determinar a conformidade do etanol combustível. Isso se deve à faixa de sensibilidade desse dispositivo ótico, o qual apresenta baixa sensibilidade para a região das faixas de índice de refração analisadas (vide Figura 18 deste capítulo). Para solucionar este problema seria necessário um estudo mais aprofundado com o intuito de melhorar a sensibilidade do sensor ótico nesta região de interesse.

## CAPÍTULO 5

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

#### 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentadas metodologias de análise aplicando sensores à fibra ótica para a monitoração de biocombustíveis (biodiesel e etanol). Os padrões de qualidade e conformidade desses produtos são estabelecidas por órgãos regulamentadores nos processos de fabricação, armazenamento e distribuição do produto final. Os métodos estudados podem agregar agilidade às técnicas de análise convencionais na investigação da não conformidade desses biocombustíveis, uma vez que as análises laboratoriais realizadas normalmente como: ressonância magnética nuclear, espectroscopia de massa, cromatografia líquida e cromatografia líquida de alto desempenho requerem a segregação dos componentes da amostra, além de serem dispendiosas e demoradas.

Uma das pesquisas deste trabalho envolveu misturas binárias entre óleo de soja comercial e biodiesel de soja, as quais foram avaliadas com uma CLPG quanto ao seu índice de refração. Ao fixar a temperatura de 90°C para as amostras e, associando a isto, a resposta espectral do dispositivo foi possível levantar uma curva de calibração. Contudo, é importante ressaltar que a escolha da temperatura da amostra durante as medições depende, principalmente, do índice de refração da amostra, do seu coeficiente termo ótico e da faixa dinâmica do dispositivo. Para a faixa de concentração de misturas óleo de soja em biodiesel de soja entre 0,0 e 100%, a sensibilidade e a resolução do dispositivo variam significativamente, portanto, a fim de avaliar o desempenho do sensor ao longo de toda essa faixa de concentração, as características metrológicas foram calculadas para três faixas de operação do sistema, abrangendo diferentes faixas de concentrações OX. Para as faixas 1 a 3, a sensibilidade variou de 0,5 – 0,3 nm / % v/v e a resolução de 0,17 a 0,03 % v/v. Para fins comparativos, as mesmas amostras biodiesel-óleo foram avaliadas com técnicas de ultrassom, obtendo sensibilidade de 0,70 m/s / % v/v e resolução de 0,4 % v/v.

Ainda seguindo a mesma linha de pesquisa, outro experimento desenvolvido analisou o desempenho de uma CLPG aplicada na determinação de concentrações de metanol em biodiesel. Observou-se o melhoramento no desempenho do sensor, uma vez que este pôde ser aplicado para determinar pequenas concentrações de metanol em biodiesel (< 5% v/v). Isso mostra que, de fato, este sensor pode ser potencialmente aplicado para monitoramento da reação de transesterificação na produção do biocombustível, apresentando resultados de análise em tempo real, sobre componentes remanescentes do processo de transesterificação (óleo ou metanol). Ao analisar todos os resultados obtidos dessa parte da pesquisa, pôde-se chegar à conclusão de que, dependendo da resposta do sensor em relação ao índice de refração das misturas, associando a essa resposta a variação de temperatura do analito, é possível identificar misturas ternárias entre biodiesel – óleo – metanol. Foi mostrado que o sensor pode ser aplicado para quantificar traços remanescentes de óleo ou metanol em biodiesel, com resoluções de 0,013% v/v (a 60°C) e 0,007% v/v (a 44°C) respectivamente.

Neste trabalho também foram avaliadas técnicas de ultrassom para determinação da qualidade do etanol, outro biocombustível analisado nesta pesquisa. As características metrológicas mostraram que estes métodos de sensoriamento são capazes de detectar concentrações de metanol em etanol menores do que 0,27 (% v/v). Apesar de esses sensores apresentarem valores adequados de sensibilidade e de resolução em situações práticas, a aplicação de um único tipo de sensor não é suficiente para avaliar amostras reais, que podem conter duas ou mais substâncias. A avaliação refratométrica simples de etanol combustível buscando a identificação da presença de metanol e a determinação da sua concentração pode ser comprometida pela presença de água em concentração irregular. Tanto a presença de metanol quanto a de água, esta última em altas concentrações, diminuem o índice de refração de amostras de etanol; porém, a presença de água em concentrações pequenas (menores do que 20%) pode gerar um aumento do índice de refração da amostra (CORADIN *et al*, 2010). Um problema similar pode ocorrer quando empregado somente o sensor de ultrassom. Devido aos valores de densidade das substâncias envolvidas, grandes concentrações de metanol podem ser interpretadas erroneamente como uma pequena variação na concentração de água em torno do valor regulamentado. No entanto, a aplicação simultânea dos dois sensores, ótico e de ultrassom, juntamente com técnicas matemáticas de tratamento de dados pode vir

a solucionar essa dificuldade permitindo a identificação da adulteração e a determinação da concentração de seus constituintes. A avaliação do desempenho individual dos sensores na determinação da concentração de metanol em misturas metanol-etanol mostrou a capacidade dos sensores de detectar pequenas variações nas concentrações das amostras.

Com o intuito de verificar a conformidade do etanol combustível, o sensor ótico também foi aplicado para avaliar misturas ternárias entre etanol-metanol- água. Apesar de este dispositivo ter apresentado sensibilidade relativamente baixa aos índices de refração das substâncias avaliadas, cruzando os valores obtidos das análises realizadas com o refratômetro de Abbe convencional e a densidade, pôde-se desvendar uma estratégia interessante para determinação de irregularidades no etanol combustível. Como o índice de refração se refere ao parâmetro decisivo de análise nessa situação, poderia-se aplicar um sensor ótico refratométrico com sensibilidade aprimorada, para esta região de interesse, substituindo-se assim o refratômetro e agregando maior confiabilidade ao resultado obtido, uma vez que os refratômetros e densímetros portáteis não dispõem de boa resolução (SOLOSTOCK, 2015).

Deste modo, após todo o estudo realizado, os sensores óticos se apresentam como uma ferramenta interessante que facilita a verificação de conformidades dos biocombustíveis, levando tempo reduzido para obtenção de resposta e podendo ser aplicado no próprio local, evitando transporte de amostras a laboratório e diminuindo o custo de análise.

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugere-se a avaliação de misturas ternárias envolvendo então biodiesel-diesel-metanol, uma vez que o metanol também se faz presente na adulteração de misturas BX comercializadas atualmente.

Sugere-se também o desenvolvimento de um sensor ótico agregado à seletividade na identificação de substâncias ou ainda, que possa apresentar maior faixa de sensibilidade para determinação de substâncias com índices de refração próximas ao do etanol. Sobretudo, o desenvolvimento de um sensor com melhor sensibilidade poderia ainda estar associado a um modelo de tratamento matemático de seus resultados, utilizando inteligência artificial, como redes neurais, ou algum

mecanismo de correlação entre diferentes parâmetros analisados, a fim de aprimorar a detecção de diferentes amostras em casos de misturas que envolvam três ou mais substâncias.

Tais estudos poderiam corroborar em melhorias das técnicas de identificação de adulteração dos constituintes de diversos produtos, proporcionando agilidade no processo de medição, com análises realizadas nos próprios locais de supervisão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 16041, **Etanol combustível**: Determinação dos teores de metanol e etanol por cromatografia gasosa, 2012.

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

AGRAWAL, G. P. **Fiber-Optic Communications Systems**. Third ed. [S.l: s.n.]. v. 6p. 0-471.

ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE Jr, C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE Jr, E. J. S. Properties of Biodiesel Oils Formulated Using Different Biomass Sources and Their Blends. **Renewable Energy**, v. 34, p. 857 – 859, 2009.

ALLSOP, T.; ZHANG, L.; BENNION, I. Detection of organic aromatic compounds by a long period fibre grating optical sensor with optimized sensitivity. **Optics Communications**, v. 191, p. 181 – 190, 2001.

ALLSOP, T.; REEVES, R.; WEBB, D. J.; BENNION, I. A high sensitivity refractometer based upon a long period grating Mach-Zehnder interferometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 73, p. 1702 – 1705, 2002.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623 – 2630, 2008.

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, p.1910 - 1916, 2009.

ANDREUCCI, R. **Ensaio por ultrassom**. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br/andreucci>> Acesso em: Fevereiro de 2013.

ANONYMOUS, **Surface Texture** (Surface Roughness, Waviness and Lay), ANSI/ASME B46.1, ASME, New York, 1985.

ANP. Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. **Boletim Mensal Do Monitoramento Dos Combustíveis Líquidos Automotivos**. Ano 12, Maio 2013, Revisão 1, 23 junho 2013.

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustíveis – Biocombustíveis. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/?pg=13660&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1270746677585>>. Acesso em 13 de janeiro de 2014.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=13660&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1270746677585>>. Acesso em 15 de fevereiro de 2015.

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

ASTM D5501, **Standard test method for determination of ethanol and methanol content in fuels containing greater than 20% ethanol by gas chromatography**, 2013.

AULD, B. A. **Acoustic Fields and Waves in Solids**, Vol I & II, 2nd edition Krieger Publishing Company, February 1990; ISBN: 089874783X.

BARBIERI, G.; BARBIERI, C. H.; MATOS, P. S. de; PELÁ, C. A.; MAZZER, N. Estudo comparativo da velocidade e atenuação ultra-sônica na avaliação da consolidação óssea. **Acta Ortopédica Brasileira**, v. 17, n. 5, São Paulo, 2009.

BEY, S. K. A. K.; CHUNG, C.; LAM, 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.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Poder Legislativo, Brasília, DF, 14 Janeiro 2005. Seção 1, p.8-9.

BRASIL. Resolução ANP nº 7, de 09 de fevereiro de 2011. **Diário Oficial** [da República Federativa do Brasil], Poder Executivo, Brasília, DF, 10 fevereiro 2011. Seção 1, p.93-96.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis** : Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro : ANP, 2012a.

BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP): **Manuseio e armazenamento de diesel B - Orientações e procedimentos**, Rio de Janeiro, ANP 2012b.

BRASIL, Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial União** (DOU), Brasília, DF, seção 1, p. 3, 2014.

BHATIA, V. Applications of long-period gratings to single and multi-parameter sensing. **Optics express**, v. 4, n. 11, p. 457-66, 24 maio. 1999.

BHATIA, V.; VENGSARKAR, A M. Optical fiber long-period grating sensors. **Optics letters**, v. 21, n. 9, p. 692-4, 1 maio. 1996.

BRUMMETT, C.; KANEZAKI, N.; MARUYAMA, T.; SHIMIZU, T. PM bearing material for inferior fuels. **SAE Technical Paper**, no. 2004 - 01 - 0494, 2004.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 132f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB/CCEN), João Pessoa, Paraíba, 2008.

CARDOSO, T. K. M. **Transdutores a fibra ótica baseados em redes de período longo em cascata para avaliação da mistura petrodiesel-biodiesel**. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, Paraná, 2010.

CARDOSO, T. K. M. Resposta espectral de um interferômetro de Michelson a fibra parcialmente imersa para aplicações em refratometria de líquidos. 14<sup>o</sup> SBMO - Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica & 9<sup>o</sup> CBMag - Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo-MOMAG. **Anais**. 2010.

CARNEIRO, H. S. P. **Determinação de adulteração de etanol combustível com metanol através de análise multivariada no FT-MIR e FT-NIR**. 51f. Dissertação (Mestrado) - Programa de pós-graduação do Instituto de Química, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, 2008.

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

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

ÇETINKAYA, M., KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. **Energy & Fuels**, v. 18, p. 1888 – 1895, 2004.

CHEN, K. P.; HERMAN, P. R.; TAM, R.; ZHANG, J. Rapid long-period grating formation in hydrogen-loaded fibre with 157 nm F<sub>2</sub>-laser radiation. **Electronics Letters**, v. 36, n. 24, 2000.

CHIANG, K. S. *et al.* Analysis of etched long-period fibre grating and its response to external refractive index. **Electronics Letters**, v. 36, n. 11, p. 966-967, 2000.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos comuns**. 4. ed., revista e atualizada por Costa e Silva, André Luiz V. São Paulo: Editora Blucher, 2008.

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

COSTA, R. Z. **Produção, estabilização e caracterização de redes fotorrefrativas de período longo em fibras óticas para sensores**. 2009. 251 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, Paraná, 2009.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531 - 537, 2000.

DACIUK, R. J. **Estudo de parâmetros ultra-sônicos para caracterização de líquidos**. 2008. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, Paraná, 2008.

DAVIS, D. D.; GAYLORD, T. K.; GLYTSIS, E. N.; KOSINSKI, S. G.; METTLER S. C.; VENGSARKAR, A. M. Long-period fibre grating fabrication with focused CO<sub>2</sub> laser beams. **Electronics Letters**, v. 34, p. 302 – 303, 1998.

DIANOV, E. M.; VASILIEV, A. S.; KURKOV, A. S.; MEDVEDKOV, O. I.; PROTOPOPOV, V. N. In-Fiber Mach-Zehnder Interferometer based on a pair of long period gratings. **22<sup>nd</sup> European Conference on Optical Communications**, p. 65 – 68, Oslo, 1996.

DROZIN, L.; FONJALLAZ, P. Z.; STENSLAND, L. K. Long-period fibre gratings written by CO<sub>2</sub> exposure of H<sub>2</sub>-LOADED STANDARD FIBRES. **Electronics Letters**, v. 36, p. 742 – 742, 2000.

DUHEN, 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.

ECKEY, E. W. Esterification and interesterification. **Journal of America Oil Chemical Society**, v. 63, p. 575 – 579, 1956.

ENCINAR, J. M., GONZÁLEZ, J. F., SABIO, E., RAMIRO, M. J. Preparation and properties of biodiesel from Cynara cardunculus oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 2927 – 2931, 1999

ERDOGAN, T. Fiber Grating Spectra. **Lightwave**, v. 15, n. 8, p. 1277-1294, 1997.

ERDOGAN, T.; SIPE, J. E. Tilted fiber phase gratings. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 13, n. 2, p. 296-313, 1 fev. 1996.

FALATE, R.; FABRIS, J. L.; MULLER, M.; KALINOWSKI, H. J. Long Period Grating Sensor to monitor fuel quality. **Asian Journal of Physics**, v. 12, n. 2 e 3, p. 205 – 211, 2003.

FALATE, R. *et al.* Fiber optic hydrocarbon sensors based on long period gratings. **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, v. 3, n. 5, p. 47-55, 2004.

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

FECOMBUSTÍVEIS. Federação Nacional do Comércio de Combustíveis e de Lubrificantes. Disponível em: <http://www.fecombustiveis.org.br/> Acesso em: 25/02/2015

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

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. **Química Nova**, v. 32, p.106 - 111, 2009.

FEUGE, R. O.; GROSE, T. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. **Journal of America Oil Chemical Society**, v. 26, p. 97 – 102, 1949.

FORMO, M. W. Ester reactions of fatty materials. **Journal of America Oil Chemical Society**, v. 31, p. 548 – 459, 1954.

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

FREDERICK, J. R. **Ultrasound engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1965, 379p.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of America Oil Chemical Society**, v. 61, p. 1638 – 1643, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of America Oil Chemical Society**, v. 63, p. 1375 – 1380, 1986.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Review: Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405 - 416, 2001.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1859 - 1862, 2010.

GELBARD, G.; BRÉS, O.; VARGAS, R.M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, p. 1239 - 1241, 1995.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5. ed., Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2007.

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

HAN, Y. G.; LEE, B. H.; HAN, W. T.; PAEK, U. C.; CHUNG, Y. Fibre-optic sensing applications of a pair of long-period fibre gratings. **Measurement Science and Technology**, v. 12, p. 778 – 781, 2001.

HAUPTMANN, P.; HOPPE, N.; PÜTTMER, A. Application of ultrasonic sensors in the process industry. **Measurement Science and Technology**, v. 13, n. 8, p. R73-R83. 2002.

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

HEIDEMANN, B. **Transdutor a fibra ótica para análise de biodiesel e misturas BX**. 2011. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, Paraná, 2011.

HERRERA, C. G. Ésteres metílicos de ácidos grasos como carburentes. Implicaciones económicas, ecológicas y energéticas. **Grasas y Aceites**, n. 2, p. 121-129, 1995.

HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, nº. 30, p. 11206 – 11210, 2006.

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

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 16, p.53 - 58, 2001.

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

JAMES, S. W.; ISHAQ, I.; ASHWELL, G. J.; TATAM, R. P. Cascaded long-period gratings with nanostructured coatings. **Optics Letters**, v. 30, p. 2197 - 2199, 2005.

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

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

JOHNSON, M. B. e WEN, Z. Production o biodiesel fuel from the microalga *Schizochytrium limacinum* by direct transesterification of algal biomass. **Energy Fuel**, v.23, p. 5174 - 5183, 2009.

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. C. *et al.* 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. *et al.* 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

KAWANO, M. S. **Transdutor a fibra ótica para análise de biodiesel**. 2010. 124f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, Paraná, 2010.

KAWANO, M. S.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; FABRIS, J. L.; MULLER, M. Transdutor ótico com estruturas de redes de período longo para análise refratométrica de líquidos. 14º SBMO - Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica & 9º CBMag - Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo-MOMAG. **Anais**. 2010.

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

KAUL, S.; SAXENA, R.C.; KUMAR, A.; NEGI, M. S.; BHATNAGAR, A.K.; GOYAL, A. B.; GUPTA, A.K. Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 303 - 307, 2007.

KERSEY, A. D. *et al.* Fiber grating sensors. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, n. 8, p. 1442-1463, 1997.

KIM, C. *et al.* Induction of the refractive index change in B-doped optical fibers through relaxation of the mechanical stress. **Optics Communications**, v. 185, p. 337-342, 2000.

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

KNOTHE, G. Analysis of oxidized biodiesel by <sup>1</sup>H-NMR and effect of contact area with air. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, p. 493 - 500, 2006.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 669 - 677, 2007.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, p. 1021 - 1026, 2003.

KOIKE, G. H. A. K. **Sistema de controle digital para fornecer etanol como combustível complementar em motores 4 tempos de ignição por compressão funcionando com biodiesel**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p. 223 - 253, 2010.

KOLLAR, S. R. M., MARTINS, G. B. C., GUIMARÃES, M. G., SUAREZ, P. A. Z. Determinação quantitativa de metanol em etanol por meio de espectroscopia de absorção molecular na região do visível, **34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2011.

KONDO, Y. *et al.* Fabrication of long-period fiber gratings by focused irradiation of infrared femtosecond laser pulses. **Optics letters**, v. 24, n. 10, p. 646-8, 15 maio. 1999.

KOSINSKI, S. G.; VENGSARKAR, A. M. Splicer-based long-period fiber gratings. **Optical Fiber Communications**. **Anais**. 1998.

KRAUTKRAMER, J.; KRAUTKRAMER, H. **Ultrasonic testing of materials**, 4ª ed., Springer - Verlag, Berlin / Heidelberg, Germany, 1990.

LAM, C. C. C.; MANDAMPANAMBIL, R.; SUN, T.; GRATTAM, K. T. V.; NANUKUTTAN, S. V.; TAYLOR, S. E.; BASHEER, P. A. M. Optical Fiber Refractive Index Sensor for Chloride Ion Monitoring. **IEEE Sensors Journal**, v. 9, nº. 5, p. 525 – 532, 2009.

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

LEE, B. H.; NISHII, J. Dependence of fringe spacing on the grating separation in a long-period fiber grating pair. **Applied Optics**, v. 38, p. 3450 - 3458, 1999.

LEMAIRE, P. J.; ATKINS, R. M.; MIZRAHI, V.; REED, W. A. High Pressure H<sub>2</sub> Loading as a Technique for achieving ultra high UV photosensitivity and Thermal Sensitivity in GeO<sub>2</sub> Doped Optical Fibres. **Electronics Letter**, v.29, n.13, p.23-25, 1993.

LIM, J. H.; JANG, H. S.; LEE, K. S.; KIM, J. C.; LEE, B. H. Mach-Zehnder interferometer formed in a photonic crystal fiber based on a pair of long-period fiber gratings. **Optics Letters**, v. 29, p. 346 - 348, 2004.

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

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, p. 1596 - 1608, 2009.

LOPES, C. H.; BORGES, M.; RIBEIRO, T. M. **Controle na fabricação de álcool**, São Carlos-SP: Ed.UFSCAR, p.94, 2010.

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

LUTTERBACH, M. T. S.; OLIVEIRA, A. L. C.; CAVALCANTI, E. H. S. 24º Congresso Brasileiro de Corrosão, **Anais**. Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

LUZ, R. W.; HERMOSILLA, L. G.; NUNES, F. L. S.; DELAMARO, M. E.; SEMENTILLE, A. C.; BREGA, J. R. F; RODELLO, I. A. Aplicação de técnicas de realidade virtual para representação de fetos a partir de imagens bidimensionais de ultrassom. **Anais IV Simposium on Virtual Reality - SBC (Sociedade Brasileira de Computação)**, Ribeirão Preto, 2003.

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

MAIA, J. M. **Ultrassom** - Apostila, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, 2004.

McCORMICK, R. L.; RATCLIFF, M.; MOENS, L.; LAWRENCE, R. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated testes, **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 651 - 657, 2007.

MITTELBACH, M. Lipase catalyzed alcoholysis of sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 67, p. 168 - 170, 1990.

MITTELBACH, M.; ROTH, G.; BERGMANN, A. Simultaneous gas chromatographic determination of methanol and free glycerol in biodiesel. **Chromatographia**, v. 42, p. 431 - 434, 1996.

NG, M. N.; CHIANG, K. S. Thermal effects on the transmission spectra of long-period fiber gratings. **Optics Communications**, v. 208, p. 321 - 327, 2002.

NICHETTI, T. **Avaliação do conhecimento científico tecnológico sobre as técnicas de determinação do ponto de fulgor, massa específica de produtos do petróleo e condutividade elétrica do etanol**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2010.

NOVACANA, **Controle de qualidade**: especificações do etanol. 2015. Disponível em: < <http://www.novacana.com/etanol/control-qualidade/> > Acesado em: 28/06/2015.

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

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

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

PATRICK, H. J. *et al.* Chemical sensor based on long-period fiber grating response to index of refraction. **Lasers Eletro-Opt. Anais**.1997

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

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. **Química Nova**, v. 21, n 6, p. 744 - 754, 1998.

PETER, S .K. F.; GANSWINDT, R.; NEUNER, H. P.; WELDNER, E. Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis. **European Journal Lipid Science Technology**, v.104, p. 324 - 330, 2002.

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T. Cabon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 14, n. 2, p. 91-101, 1998.

PETROBRAS. **Biocombustíveis: O que você precisa saber sobre este novo mercado**. 2. ed. 2008. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/perfil/atividades/producao-biocombustiveis/downloads/pdf/Cartilha-Biocombustiveis-PORTUGUES.pdf>>. Acesso em: 10 de fevereiro 2015.

PLANCK, C.; LORBEER, E. On-line liquid chromatography-gas chromatography for the analysis of free and esterified sterols in vegetable oil methyl esters used as diesel fuel substitutes. **Journal of Chromatography A**, v. 638, p. 95 - 104, 1994.

POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., PREVEDELLO, C. L., MULEER, M., FABRIS, J. L. Application of Mach-Zehnder interferometer based on long period grating structure for salinity measurement in water environment. **Proceedngs of SPIE**, v. 7004, p. 70043C, 2008.

POSSETTI, G. R. C.; CÔCCO, L. C. *et al.* Application of a long-period fibre grating-based transducer in the fuel industry. **Measurement Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 1-9, 1 mar. 2009a.

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C. *et al.* Salinity measurement in water environment with a long period grating based interferometer. **Measurement Science and Technology**, v. 20, n. 3, p. 034003, 1 mar. 2009b.

POSSETTI, G. R. C.; TERADA, G. G. *et al.* Heterogeneous measurement system based on optical fiber and ultrasonic sensors to determine ethanol concentration. **IEEE Sensors**, p. 1169 - 1172, 2011a.

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Metrological evaluation of optical fiber grating-based sensors: an approach towards the standardization. **Journal of Lightwave Technology**, p. 1 - 11, 2011b.

POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Sensing ethanol - blended gasoline with long - period fiber grating: a metrological perspective. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Eletromagnetics Applications**, v. 12, p.9 - 17, 2012.

POSSETTI, G.R.C., KAMIKAWACHI, R.C., MULLER, M., FABRIS, J.L. Sensing ethanol-blended gasoline with long-period fiber grating: a metrological perspective. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Eletromagnetic Applications**, v. 12, 9 - 17, 2013.

QIN, L. *et al.* Compact temperature-compensating package for long-period fiber gratings. **Optical Materials**, v. 14, p. 239-242, 2000.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, n. 31, julho/dezembro 2003.

RENZONI, G. E., SHANKLAND, E. G., GAINES, J. A., CALLIS, J. B. Determination of alcohols in gasoline/alcohol blends by nuclear magnetic resonance spectroscopy, **Analytical Chemistry**, 57, p. 2864 – 2867, 1985.

RESA, P.; ELVIRA, L.; de ESPINOSA, F. M.; GOMEZ-ULLATE, Y. Ultrasonic velocity in water-ethanol-sucrose mixtures during alcoholic fermentation. **Ultrasonics**, v. 43, p. 247 - 225, 2009.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de Biodiesel: uma proposta contextualizada para laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v. 30, p. 1374 – 1380, 2007.

SANTOS, A. D. S.; VALLE, M. L. M.; GIANNINI, R. G. Adição de compostos oxigenados na gasolina e a experiencia proálcool. **Economia e Energia**, v. ano IV, n. 19, 2000.

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199 – 210, 1998.

SENIOR, J. M. **Optical fiber communications: principles and practice**. New York: Pretice Hall. 2. ed., 1992.

SEVERO, J. R. O álcool, o Brasil e o mundo. **CNA Informe**, 5p, 2006.

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

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status and opportunities. **Biomass and Bioenergy** v. 4, p. 227-242. 1993.

SILVA, A. C. **Metodologias analíticas para a identificação de não conformidades em amostras de álcool combustível**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós Graduação em Química, João Pessoa, Paraíba, 2013.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SILVA, K. M.; CASSELA A. R.; ROCHA, M. I. Avaliação da estabilidade à oxidação do biodiesel. **SIMEA - Simpósio Internacional de Engenharia Automotiva**, AEA - Associação Brasileira de Engenharia Automotiva. **Anais...2007**.

SMIETANA, M.; KORWIN-PAWLOWSKI, M. L.; BOCK, W. J.; PICKRELL, G. R.; SZMIDT, J. Refractive index sensing of fiber optic long-period grating structures coated with a plasma deposited diamond-like carbon thin film. **Measurement Science and Technology**, v. 19, p. 1 - 7, 2008.

SOLOSTOCK. Disponível em: < <http://www.solostocks.com.br/venda-produtos/outros-instrumentos-analise-medicao/refratometro-portatil-de-alta-resolucao-para-salinidade-rt-101atc-189297>> Acesso em: 10/07/2015.

SRIVASTAVA, A., PRASAD, R. Triglyceride - based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111 - 113, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667 - 676, 2007.

SWART, P. L. Long-period grating Michelson refractométrica sensor. **Measurement Science and Technology**, v. 15, p. 1576 – 1580, 2004.

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.

TERADA, G. G. **Caracterização e aplicação de sensores a fibra ótica no setor petroquímico**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial (CPGEI), Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, Paraná, 2010.

TSUDA, H.; URABE, K. Characterization of long-period grating refractive index sensors and their applications. **Sensors**, v. 9, p. 4559 - 4571, 2009.

VASILIEV, S. A.; MEDVEDKOV, O. I.; KOROLEV, I. G.; BOZHKOVA, A. S.; KURKOV, A. S.; DIANOV, E. M. Fibre gratings and their applications. **Quantum Electronics**, v. 35, p. 1085 - 1103, 2005.

VATANDAS, M.; KOC, A. B.; KOC, C. Ultrasonic velocity measurements in ethanol-water and methanol-water mixtures. **European Food Research and Technology**, v. 225, p. 525 - 532, 2007.

VECCHI, C. C. C.; TAROZO, R.; PINTO, J. P.; FACCIONE, M.; GUEDES, C. L. B. Processo térmico e fotoquímico na degradação de biodiesel de óleo de soja, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, **Anais**. Salvador, Brasil, 2005.

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

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

VENGSARKAR, A. M.; LEMAIRE, P. J.; JUDKINS, J. B.; BATHIA, V.; SIPE, J.E.; ERDOGAN, T. Long period fiber gratings as band-rejection filters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 14, nº. 1, p. 58 – 65, 1996a.

VENGSARKAR, A. M.; PEDRAZZANI, J. R.; JUDKINS, J. B., LEMAIRE, P. J., BERGANO, N. S., DAVIDSON, C. R. Long period fiber grating based gain equalizers. **Optics Letters**, v. 21, nº. 5, p. 336 – 338, 1996b.

VUOLO, J.H. **Fundamentos da Teoria de Erros**. 2 ed. Edgard Blucher: São Paulo, 1995.

WEBSTER, J. G. **Medical instrumentation: Application and design**. 3 ed., New York: John Wiley & Sons, 1998, 691p.

WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**: a ready-reference book of chemical and physical data, 73. ed. Boca Raton – Florida: CRC, 1992.

WESTBROOK, S. R. Significance of testes for petroleum products, 7 ed., **ASTM International: West Conshohocken**, cap. 6, 2003.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 1 ed., Ed. USP: São Paulo, 2003.

WONG, G. S. K.; EMBLETON, T. F. W. Variation of the speed of sound in air with humidity and temperature. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 77, p. 1710-1712, 1985.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARCK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, R. N. A report on ester interchange. **Oil Soap**, v. 21, p. 145 - 148, 1944.

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

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M. A.; McLEAN, D. D. Acid - catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 267 - 272, 2006.

## ANEXO

Publicações realizadas em anais de congressos e periódicos referentes ao desenvolvimento desta tese:

KAWANO, M. S.; HEIDEMANN, B. R.; CARDOSO, T. K. M.; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Tailoring fiber sensors for assessment of highly refractive fuels. **Applied Optics**, v. 51, p. 2015-2022, 2012.

KAWANO, M. S. ; KAMIKAWACHI, R. C.; Fabris, J. L.; Muller, M. Thermally assisted sensor for conformity assessment of biodiesel production. **Measurement Science & Technology**, v. 26, p. 025103, 2015.

KAWANO, M. S. ; CARDOSO, T. K. M. ; POSSETTI, G. R. C.; KAMIKAWACHI, R. C.; FABRIS, J. L. ; MULLER, M . Sensing biodiesel and biodiesel - petrodiesel blends. In: OFS 22 - International Conference on optical fiber sensors , Beijing. **Proc. of SPIE**, v. 8421. p. 1-4, 2012.

KAWANO, M. S. ; KAMIKAWACHI, R. C.; FABRIS, J. L. ; MULLER, M. Fiber optic sensor for methanol quantification in biodiesel. In: OFS23 - 23rd International Conference on Optical Fibre Sensors, Santander. **Proc. of SPIE**, 2014. v. 9157. p. 9157Z-1-9157Z-4, 2014.

KAWANO, M. S.; POSSETTI, G. R. C.; CORADIN, F. K.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Transdutor ótico para medição de salinidade em água doce. In: 15º SBMO - Simpósio brasileiro de microondas e optoeletronica e 10º CBMAG - Congresso brasileiro de eletromagnetismo. **Anais**. João Pessoa, v. 1, p. 1-4, 2012.

KAWANO, M. S.; HEIDEMANN, B. R.; RASIA, R. S.; OFUCHI, C. Y.; NEVES JUNIOR, F.; ARRUDA, L. V. C.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Estudo da aplicabilidade de sensores ótico e de ultrassom na avaliação de misturas metanol - etanol. In: 16º SBMO - Simpósio brasileiro de microondas e optoeletronica e 11º CBMAG - Congresso brasileiro de eletromagnetismo. **Anais**. Curitiba, v. 1, p. 1-4, 2014.