



**Universidade de
Aveiro
2008**

Departamento de Física

**Narciso Alexandre
Gouveia Soares**

**Fibras ópticas corroídas para controlo de qualidade
de biodiesel**



**Narciso Alexandre
Gouveia Soares**

**Fibras ópticas corroídas para controlo de qualidade
de biodiesel**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física (2º ciclo), realizada sob a orientação científica da Doutora Ilda Abe e do Prof. Doutor Paulo André, Professor Auxiliar Convidado, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Dr. Fernão Rodrigues Vístulo de Abreu
professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Hypolito José Kalinowski
professor associado da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Curitiba, Brasil

Eng. Cristina Sofia Rebelo Borges Correia
directora de investigação e desenvolvimento da Martifer Inovação

Doutora Ilda Abe
investigadora auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Paulo Sérgio de Brito André
Professor auxiliar convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e investigador auxiliar do Instituto de Telecomunicações, pólo de Aveiro

agradecimentos

Para a elaboração deste trabalho gostaria de agradecer a um variado número de pessoas, cuja ajuda se revelou importante.

À minha orientadora Doutora Ilda Abe por se ter mostrado incansável no apoio às medidas e sempre dando importantes sugestões.

Ao meu co-orientador Prof. Doutor Paulo André pelas correcções e sugestões dadas ao longo da escrita da tese.

Ao Prof. Doutor João Lemos por ter permitido que este trabalho se tornasse possível

Ao Engenheiro José Alves e à Engenheira Cristina Correia da Prio Advanced Fuels, pelo fornecimento das amostras de biodiesel e pelo interesse demonstrado pelo projecto.

Ao Marcelo, pela preciosa ajuda nas medidas com sensor de temperatura e pelo entusiasmo sempre presente.

À Eliana, pela caracterização da rede de período longo e pela companhia no laboratório.

À Nélia, pela ajuda na gravação de redes de Bragg.

A todos os meus colegas pelo apoio, companhia e incentivo dados.

E principalmente a toda a minha família, principalmente aos meus pais, por tudo.

palavras-chave

Biodiesel, glicerol, água, metanol, fibras ópticas, redes de Bragg.

resumo

O presente trabalho pretende testar um novo método para controlo de qualidade de biodiesel, mais concretamente, no controlo das concentrações de adulterantes, como o glicerol, água e metanol. Foram utilizadas redes de Bragg em fibras ópticas corroídas que mostraram sensibilidade adequada para detectar variações no índice de refração à medida que a concentração de adulterantes aumentava até 1%. As medidas foram realizadas usando dois sistemas de interrogação com resoluções distintas. Para misturar os compostos no biodiesel foram utilizados uma tina de ultrasons e um agitador magnético. Medidas adicionais e novas implementações experimentais são necessárias para determinar a reprodutibilidade do sensor.

keywords

Biodiesel, glycerol, water, methanol, fiber optics, Bragg gratings.

abstract

The present work aims to test a new method for quality control of biodiesel, more precisely, the control of dopants concentrations, such as glycerol, water and methanol. Etched optical fiber Bragg gratings shown suitable sensitivity to detect variations in the refractive index as the concentration of dopants increases (increase up to 1%). These measurements were obtained using two interrogation systems with different resolutions. To mix the compounds in the biodiesel, we use a ultrasound cleaning system and a magnetic stirrer. Additional measurements and new experimental deployments are necessary to determine the reproducibility of the sensor.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objectivo	2
1.3 Utilização de Sensores de Fibra Óptica	3
1.4 Organização do Trabalho	4
1.5 Referências Bibliográficas	5
2. Biodiesel	7
2.1 Definição de Biodiesel	7
2.2 Perspectiva Histórica	7
2.3 Processo de Transesterificação	7
2.4 Principais Propriedades	9
2.5 Matérias Primas	10
2.6 Controlo de Qualidade	11
2.7 Instalações Industriais para a Produção de Biodiesel	13
2.8 Referências Bibliográficas	15
3. Redes de Bragg em Fibra Óptica	17
3.1 Perspectiva Histórica	17
3.2 Fotossensibilidade	18
3.3 Princípios de Funcionamento de uma Rede de Bragg	19
3.4 Efeito da Temperatura	21
3.5 Técnicas de Fabrico	22
3.5.1 Técnica Interferométrica	22
3.5.2 Técnica com Máscara de Fase	23
3.5.3 Técnica Interferométrica com Máscara de Fase	25
3.6 Refractómetros Baseados em Fibras Ópticas	25
3.6.1 Redes Corroídas	25
3.6.2 Redes de Períodos Longo – LPG	27
3.6.3 Redes de Bragg Inclinadas	28
3.7 Referências Bibliográficas	28
4. Gravação e Caracterização das Redes de Bragg	31
4.1 Gravação	31
4.2 Caracterização	32
4.3 Referências Bibliográficas	36
5. Resultados e Discussão	37
5.1 Método	37
5.2 Medidas com FBGs Corroídas	38
5.3 Medidas com LPG	45
5.4 Referências Bibliográficas	47
6. Conclusão e Trabalhos Futuros	49

1.1 Motivação

A crescente preocupação com as condições ambientais do planeta obriga-nos a uma mudança de mentalidade face aos novos problemas que se apresentam. Numa perspectiva de alterar a tendência de degradação do ambiente, cabe à tecnologia um importante papel nesse processo. A substituição de combustíveis de origem fóssil por biocombustíveis constitui-se como um passo significativo na diminuição dos problemas de poluição. Neste sentido, o biodiesel surge como uma alternativa válida para alimentar motores a diesel, uma vez que reduz significativamente a emissão de poluentes tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e é praticamente livre de enxofre e substâncias aromáticas cancerígenas comuns nos derivados de petróleo como os hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) [1].

A utilização do biodiesel pode ser feita numa determinada proporção com o óleo diesel mineral. Para ser possível identificar essa proporção utiliza-se uma nomenclatura específica definida como BX, onde X se refere à percentagem de biodiesel presente no combustível. Se compararmos as emissões relativas da mistura B20 – 20% de biodiesel – e do diesel podemos verificar que existe uma diminuição destas quando utilizámos a mistura B20, como é ilustrado na figura 1.

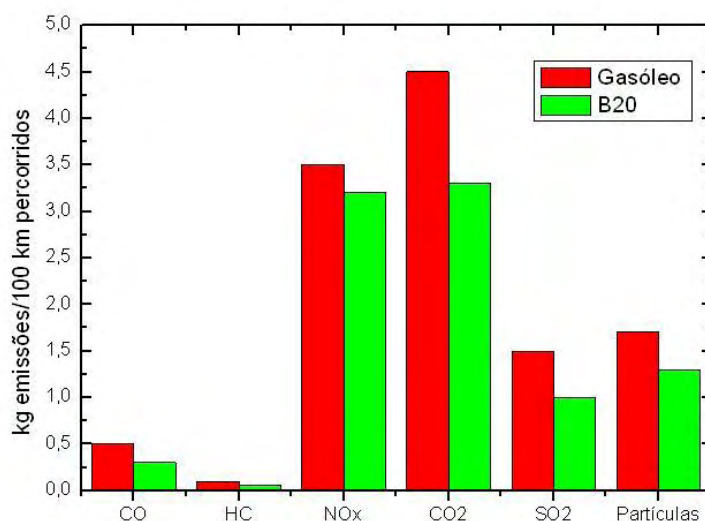


Figura 1 - Comparação das emissões entre B20 e Gasóleo (Figura adaptada da ref. [1]).

Para além das vantagens ambientais, existe também a vantagem da diminuição da dependência energética nacional dado que 85% da energia consumida em Portugal é importada [2]. A figura 2 mostra a quantidade da energia importada por Portugal em 2004.

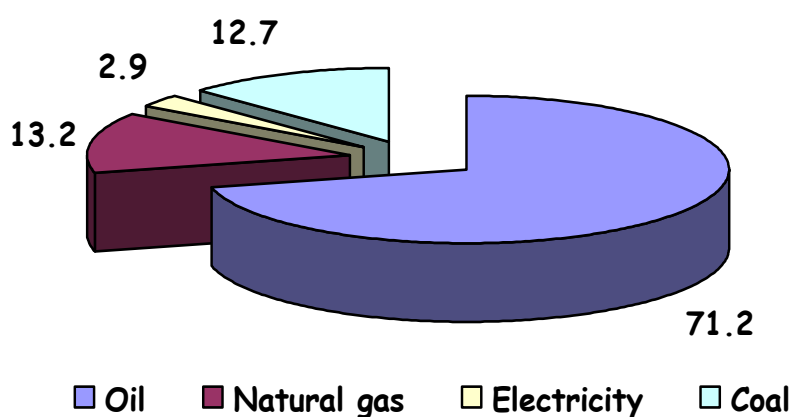


Figura 2 – Energia importada por Portugal em 2004. Só o petróleo representa ~ 71% da energia importada [2].

Aproximadamente 38% do petróleo importado é utilizado no sector dos transportes [2]. A produção de biodiesel reduz a dependência energética dos combustíveis fósseis, com especial relevo nos países não produtores.

O desenvolvimento de métodos de controlo de qualidade de biodiesel surge como um importante factor no processo de melhoramento do ambiente, contribuindo para um combustível mais apropriado. Para além das vantagens ambientais, um biodiesel de qualidade previne danos no motor dos veículos.

A tecnologia dos sensores de fibra óptica poderá no futuro fazer um controlo em tempo real da qualidade do biodiesel tornando-se um elemento importante no processo de melhoria contínua e desenvolvimento sustentável.

1.2 Objectivo

Para o biodiesel ser utilizado nos motores dos veículos deve obedecer a um determinado padrão de qualidade ditado por normas que definem os parâmetros que caracterizam o combustível. Entre as mais usadas estão as normas americanas ASTM

(American Society for Testing and Materials), as normas alemãs DIN e as normas europeias EN [3].

A norma EN 14214 é o mais recente padrão europeu que descreve os parâmetros físicos e químicos aos quais o biodiesel deve obedecer para que possa ser comercializado. É a concretização desses parâmetros que assegura que o biodiesel utilizado não danificará o motor dos veículos.

Com este trabalho pretende-se realizar um estudo preliminar sobre a possibilidade de usar sensores de fibra óptica no controlo da qualidade do biodiesel, nomeadamente no que diz respeito às concentrações de água, glicerol e metanol.

1.3 Utilização de Sensores de Fibra Óptica

A utilização de sensores de fibra óptica apresenta algumas vantagens face a outros tipos de sensores. Características como a imunidade à interferência electromagnética, alta temperatura de fusão, peso reduzido, possibilidade de multiplexagem espectral e segurança de utilização em ambientes explosivos, torna-os largamente vantajosos, por exemplo, na indústria dos combustíveis. Nesses ambientes, é conveniente que os sensores não sejam eléctricos, pois poderiam provocar acidentes com substâncias inflamáveis.

A utilização de sensores de fibra óptica para controlo de qualidade de combustíveis não é propriamente um tópico inovador.

Existe um aumento do interesse por parte dos governos e indústrias em desenvolver métodos e equipamentos a serem usados em controlo de qualidade de combustíveis. No Brasil, por exemplo, a mistura de gasolina com solventes é permitida para uma percentagem de álcool anidro entre 20 a 25%. Porém, como alguns solventes apresentam preços mais reduzidos (cerca de 60%) do que a gasolina, existe prática comum em aumentar a concentração de solvente na gasolina comercial, que irá ser vendida [4]. É neste sentido que nos surgem os sensores baseados em redes de Bragg.

No que diz respeito ao biodiesel, vários parâmetros podem ser utilizados para identificar a completa conversão de óleo em biodiesel. Após essa conversão e o produto final ter sido purificado, verifica-se uma diminuição na viscosidade dinâmica, na densidade, nas glicerinas totais e no índice de refração [5, 6, 7]. Na figura 3 é possível observar a existência de uma relação entre esses parâmetros.

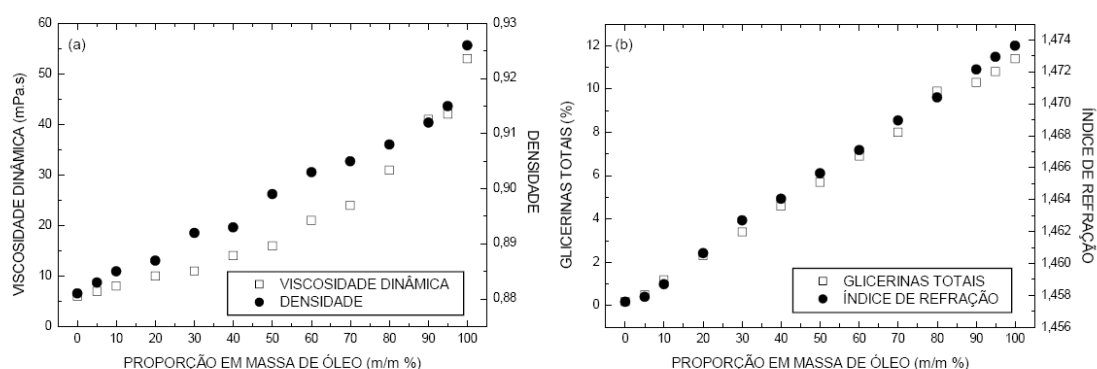


Figura 3 – Relação entre (a) a viscosidade dinâmica e densidade e (b) glicerinas totais e índice de refração com a proporção em massa de óleo nas amostras de biodiesel [5].

Os sensores de fibras ópticas utilizam redes de Bragg – FBG (*Fiber Bragg Grating*) e redes de período longo – LPG (*Long Period Grating*) como elementos sensores. Ambas as redes são produzidas por uma alteração do índice de refração do núcleo da fibra. Apesar de tanto as FBGs como as LPGs serem sensíveis a mudanças no índice de refração do meio envolvente, a sensibilidade das FBGs é apenas alcançada quando o diâmetro da bainha é reduzido permitindo desse modo o acesso ao campo eléctrico evanescente do núcleo [8]. Este aspecto torna as FBGs muito frágeis como dispositivos fazendo com que o seu manuseamento possa facilmente danificar a rede gravada ou quebrar a fibra. Por esta razão, na grande maioria dos artigos referentes ao controlo de qualidade de combustíveis através de sensores de fibra óptica, são utilizadas LPGs [8, 9] que, ao contrário das FBGs, apresentam sensibilidade ao índice de refração do meio externo sem necessidade de diminuir o diâmetro da bainha. A utilização de uma LPG como dispositivo para detectar a presença de hidrocarbonetos num meio aquático foi demonstrado por Kamikawachi e seus colaboradores em 2004.

1.4 Organização do Trabalho

O presente trabalho encontra-se dividido em seis capítulos.

No segundo capítulo é dada uma descrição do biodiesel, a sua definição, processo de fabricos, principais propriedades e os parâmetros cujo controlo seja relevante.

A introdução aos sensores de fibra óptica será feita no terceiro capítulo onde se descrevem princípio de funcionamento e processos de fabrico.

No quarto capítulo será descrita a produção e caracterização dos sensores.

Os resultados obtidos e discussão dos mesmos serão apresentados no quinto capítulo.

O sexto e último capítulo é reservado para a conclusão e apresentação de projectos ou trabalhos futuros.

1.5 Referências Bibliográficas

1. S. A. E. S. Carvalho, *Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel*, Universidade de Aveiro, 2007.
2. R. F. Rosa, *Biodiesel – Um combustível alternativo*, Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, Oeiras, 19 de Abril de 2006.
3. R. Gomes, *Manual do Biodiesel*, Litexa Editora, 2006.
4. R. Falate, R. C. Kamikawachi, M. Müller, H. J. Kalinowski, J. L. Fabris, *Fiber optic sensors for hydrocarbon detection*, Sensors and Actuators B, 105 (2005) 430-436.
5. R. Falate, K. Nike, Jr. Cação, J. Fabris, H. J. Kalinowski, J. L. Fabris, P. R. C. Costa Neto, M. Müller, *Analysis of biodiesel quality using na optical fibre long-period grating sensor*, (comunicação interna).
6. D. P. Filippis, C. Giavarini, M. Scarsella, M. Sorrentino, *Transesterification Processes for Vegetable oils: A simple Control Method of Methyl Ester Content*, J. Am. Oil Chem Soc., vol 72, no. 11, p. 1399-1404, 1995.
7. M. E. Tat, J. H. V. Gerpen, *The Kinematic Viscosity of Biodiesel and its Blends with Diesel Fuel*, J. Am. Oil Chem. Soc., vol 76, no. 12, 1511-1513, 1998.
8. R. Falate, R. C. Kamikawachi, M. Müller, H. J. Kalinowski, J. L. Fabris, *Fiber optic sensors for hydrocarbon detection*, Sensors and Actuators B, 105 (2005) 430-436.
9. R. Falate, H. J. Kalinowski, J. L. Fabris, M. Müller, *Long Period Grating Application for Fuel Quality Control*.

2.1 Definição de Biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo e ecológico obtido através de uma reacção química entre óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com um álcool na presença de um catalisador. Este processo denomina-se de transesterificação e tem como produtos resultantes da reacção a glicerina e o biodiesel.

2.2 Perspectiva Histórica

A criação do primeiro motor a diesel que funcionou de forma eficiente, data de 10 de Agosto de 1883 na Alemanha por Rudolph Diesel [1]. O mesmo motor foi oficialmente apresentado na Feira Mundial de Paris, França, em 1898, sendo que o combustível usado era de óleo de amendoim.

A transesterificação de óleos vegetais é conhecida desde o final do século XVIII e foi largamente utilizada para a produção de glicerina. Os subprodutos dessa reacção (ésteres metílicos e etílicos) são os constituintes do biodiesel. Com as alterações no panorama mundial energético, o biodiesel passou a ser a principal razão por detrás deste processo químico.

Actualmente a directiva europeia 2003/30/CE recomenda que o gasóleo incorpore pelo menos 2% de biocombustíveis, valor que irá crescer até 2010 para 10% [1].

2.3 Processo de Transesterificação

A transesterificação consiste numa reacção química entre um óleo, um álcool e um catalisador para acelerar a reacção. Durante o processo, a estrutura molecular do óleo vegetal é alterada, tornando-se praticamente idêntica à do óleo diesel, fazendo com que as suas propriedades físico-químicas sejam próximas.

O processo de produção do biodiesel é apresentado na figura 4.

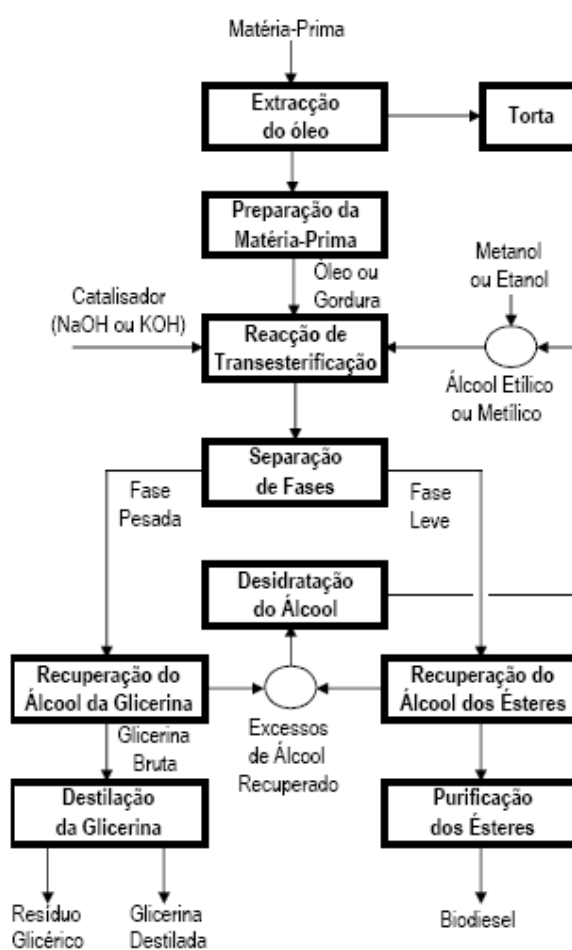


Figura 4 – Processo de produção do biodiesel [2].

A reacção química do óleo vegetal ou gordura animal pode ser com o etanol (rota etílica) ou com o metanol (rota metílica) na presença de um catalisador que tanto pode ser ácido como básico (NaOH – hidróxido de sódio; KOH – hidróxido de potássio) à temperatura ambiente. Como produto secundário da reacção é obtida a glicerina que pode ser utilizada como matéria prima na produção de tintas, produtos farmacêuticos ou outro, aumentando desta forma a competitividade do produto. A mistura de biodiesel e glicerina (10 a 12 %) é decantada e centrifugada para a separação de fases. O biodiesel é então lavado e seco como processo de purificação. A transesterificação tem a grande vantagem de possibilitar que o óleo diesel seja substituído pelo biodiesel sem qualquer alteração na estrutura do motor [1]. De grosso modo, a transesterificação pode ser encarada como a separação da glicerina do óleo vegetal, tornando o óleo mais denso e viscoso.

2.4 Principais Propriedades

De seguida irão ser apresentadas algumas das principais características do biodiesel.

A viscosidade e a densidade são propriedades que exercem grande influência na circulação e injeção do combustível sendo, independentemente da origem do biodiesel, semelhantes às do diesel mineral, significando que não existe a necessidade de adaptação do sistema de injeção dos motores.

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias propriedades físicas, destacando-se a viscosidade e a tensão superficial. Os motores a óleo diesel exigem que o próprio combustível possua propriedades de lubrificação.

O ponto de névoa é a temperatura inicial de cristalização do óleo e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoia livremente. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, do álcool utilizado na reacção de transesterificação. Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado.

O ponto de Fulgor: é a temperatura em que um líquido se torna inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseio e armazenamento. O ponto de fulgor do biodiesel, quando completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde é transportado, manuseado e armazenado.

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral.

O índice de cetano quantifica o poder de combustão desse combustível num motor diesel.

Como os óleos vegetais e as gorduras animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento.

O poder de solvência do biodiesel, sendo constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas,

incluindo-se as resinas que compõem as tintas. Dessa forma, cuidados especiais com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos na pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento.

2.5 Matérias Primas

Diferentes tipos de óleos originam diferentes tipos de biodiesel com características próprias. O óleo virgem é, sem dúvida, o óleo mais desejável para a produção de biodiesel pelo facto de apresentar uma composição mais constante e um teor inferior de impurezas quando comparado, por exemplo, com o óleo alimentar usado.

Caso o óleo alimentar seja utilizado como matéria prima, este deverá passar por um tratamento antes de ser submetido à fase que envolve a sua transformação em biodiesel. Isto significa evitar a formação de sub-produtos que dificultam a reacção, como os sabões que resultam da reacção dos ácidos gordos livres presentes no óleo com o catalisador. Os óleos usados deverão apresentar o mínimo de humidade e acidez.

O óleo extraído por esmagamento de sementes poderá ser submetido a outros tratamentos prévios como é o caso da degomagem (remoção de gomas) quando o teor em fosfatídeos do óleo é alto.

Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes às dos óleos vegetais, sendo moléculas triglicéricas de ácidos gordos [4], podendo igualmente serem utilizados para a produção de biodiesel. Constituem exemplos de gorduras de animais possíveis de serem utilizadas, o sebo bovino, os óleos de peixes, a banha de porco, entre outras.

Uma vez que o óleo representa mais de 80% das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel, os parâmetros do óleo são igualmente importantes de controlar como os do biodiesel final. Na tabela 1 encontram as especificações de algumas das matérias primas do biodiesel.

Tabela 1 – Especificações de alguns óleos vegetais in natura e do óleo diesel. Tabela adaptada da referência [5] (nd – não determinado).

Características	Tipo de Óleo					Óleo Diesel
	Mamona	Babaçu	Dendê	Soja	Piqui	
Poder Calorífico (kcal/kg)	8913	9049	8946	9421	9330	10950
Ponto de Névoa (°C)	10	26	31	13	26	0
Índice de Cetano	nd	38	38 – 40	36 – 39	38	40
Densidade a 25°C	0.9578	0.9153	0.9118	nd	0.9102	0.8497
Viscosidade a 37.8°C (cSt)	285	30.3	36.8	36.8	47.0	2.0 – 4.3

A conversão dos compostos envolvidos na transesterificação é sempre incompleta, resultando num combustível que tem na sua composição parcelas de compostos do óleo original não convertido [6]. Isto vai reflectir-se num aumento na produção de resíduos perigosos e problemas no motor [7]. De modo a evitar este tipo de problemas, é importante utilizar métodos analíticos sensíveis para monitorar a composição resultante da reacção de transesterificação.

2.6 Controlo de Qualidade

O controlo da qualidade é uma ferramenta fundamental para garantir a confiança entre clientes e fornecedores. Para o caso do biodiesel em Portugal, a concretização dessa qualidade envolve o cumprimento da norma EN 14214:2003 – Combustíveis Automóveis – Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores a diesel. Na tabela 2 encontram-se todos os parâmetros e limites dessa norma.

Tabela 2 – Parâmetros e limites da norma EN14214 de 2003 [8].

Propriedade	Unidades	Limites	
		Mínimo	Máximo
Ésteres	% (m/m)	96.5	
Densidade a 15° C	g/ml	0.860	0.900
Viscosidade a 40° C	mm ² /s	3.50	5.00
Ponto de inflamação	° C	120	-
Enxofre	mg/kg	-	10.0
Resíduo carbonoso	% (m/m)	-	0.30
Número de cetano		51.0	
Cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0.02
Água	% (m/m)	-	0.05
Contaminação total	mg/kg		24
Corrosão do cobre (3h a 50° C)	Classificação	Classe 1*	
Estabilidade à oxidação, 110° C	horas	6.0	-
Número de acidez	mg KOH/kg		0.50
Índice de iodo			120
Metiléster do ácido linoleico	% (m/m)		12.0
Metiléster polinsaturados (≥ 4 ligações duplas)	% (m/m)		1
Metanol	% (m/m)		0.20
Monoglicéridos	% (m/m)		0.80
Diglicéridos	% (m/m)		0.20
Triglicéridos	% (m/m)		0.20
Glicerina livre	% (m/m)		0.02
Glicerina total	% (m/m)		0.25
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg		5.0
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5.0
Fósforo	mg/kg		10.0

O cumprimento dos parâmetros da norma é fundamental para que tenhamos um biodiesel final apto a ser utilizado. O não cumprimento pode trazer problemas não só ao motor, como também a qualquer outro componente do sistema do combustível. Na figura 5 temos alguns exemplos daquilo que o uso de um biodiesel de má qualidade pode provocar.

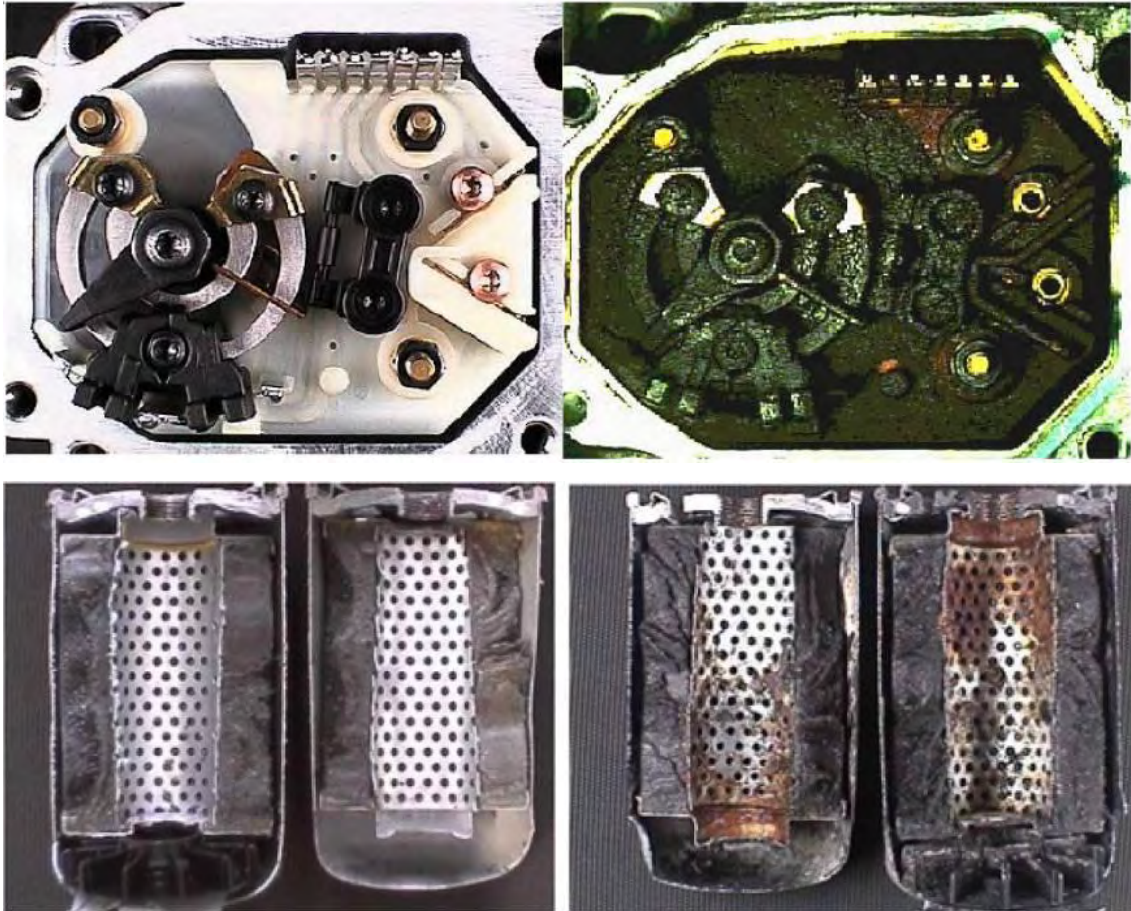


Figura 5 – Em cima – Fotografia do mecanismo de comando da bomba rotativa de alta pressão (à esquerda) e depois da utilização de um biodiesel de baixa qualidade (à direita). Em Baixo – Fotografia do filtro de combustível após a utilização de biodiesel de boa qualidade (à esquerda) e má qualidade (à direita) [9].

2.7 Instalações Industriais para a Produção de Biodiesel

Existem inúmeras vantagens em utilizar um processo industrial contínuo: processo com separação de glicerina contínuo, automático, fácil operação e manutenção, recuperação de álcool previamente utilizado no processo, versatilidade das matérias-primas e equipamentos normalmente utilizados nas refinarias.

Na figura 6 é apresentada uma instalação industrial padrão para a produção de biodiesel:

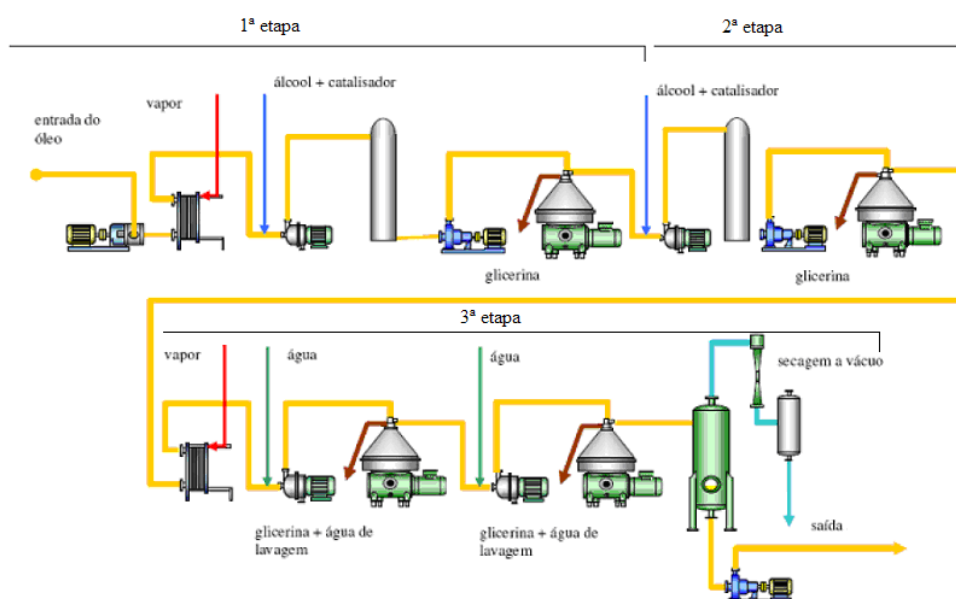


Figura 6 - Ilustração de uma planta industrial para produção de Biodiesel [10].

Numa primeira fase, o óleo neutralizado e degomado é bombeado para o tanque de armazenamento de matéria-prima, onde aguarda o início da transesterificação.

O álcool recebido também é armazenado num tanque passando pelo controle de humidade seguindo para a secagem onde irá ser desidratado.

O volume de álcool a utilizar deverá ser de 20% a 25% em peso total de óleo a processar. Apesar de apenas 10% a 12% seja utilizado na reacção é necessário um excesso por razões de equilíbrio químico para que a reacção se possa considerar completa [11].

O álcool é transferido para um misturador onde também é adicionado o catalisador. Esta mistura é avaliada relativamente ao conteúdo de água e poderá voltar à secagem sempre que o teor de água produzido na reacção for alto. Esta solução, homogeneizada e seca é doseada e transferida para o reactor juntamente com a matéria-prima onde é processada a reacção de produção de biodiesel. Deverá existir um controle aquando da reacção para verificar o seu avanço e a qualidade do produto final.

Após um tempo de reacção a mistura é bombeada para um centrífuga separadora de pratos onde a glicerina produzida é continuamente separada.

Na segunda etapa uma nova porção de álcool e catalisador é adicionada ao biodiesel resultante da primeira etapa onde são novamente misturados no misturador garantindo

uma conversão quase total. Num segundo separador automático de pratos, a fase pesada (mais glicerina) é separada do biodiesel que segue para a terceira e última etapa.

Na terceira etapa – etapa de lavagem – o biodiesel é lavado com água quente, levemente acidificada, tendo o pH da água valores próximos de sete mas não inferiores. Esta lavagem tem como função remover contaminantes misturados no biodiesel produzido tais como restos de sabão, álcool, catalisador, glicerina e ácidos gordos livres. O biodiesel passa finalmente por um secador para remover o álcool e restante água acumulada no processo [10].

2.8 Referências Bibliográficas

1. P. A. G. V. Rei, *Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel*, Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Setembro de 2007.
2. B. J. Corte, S. M. M. Oliveira, *Produção de biodiesel*, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.
3. S. A. E. S. Carvalho, *Equilíbrio líquido-líquido na produção de biodiesel*, Universidade de Aveiro, 2007.
4. E. J. S. Parente, *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*, 2003.
5. P. R. C. Neto, L. F. S. Rossi, G. F. Zagonel, L. P. Ramos, *Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*, Química Nova, 23(4) (2000).
6. R. Falate, *Redes de período longo fabricadas com arco elétrico como sensores de parâmetros físico-químicos*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2006.
7. M. Holcapek, P. Jandera, J. Fischer, B. Prokes, *Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with varios detection methods*, J. Chromatogr. A, vol. 858, p. 13-31, 1999.
8. EN 14214 – Combustíveis Automóveis – Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), 2003.
9. R. Debague, *Programa de testes para o uso da mistura Diesel/Biodiesel*, 2003.
10. L. C. Neves, *Biodiesel*, Simpósio Internacional SBOG, Setembro de 2003.
11. R. Gomes, *Manual do Biodiesel*, Litexa Editora, 2006.

Redes de Bragg em Fibra Óptica

As redes de Bragg em fibras ópticas são formadas ao modular periodicamente o índice de refração do núcleo de uma fibra óptica monomodo, ao longo do seu eixo longitudinal, formando assim um conjunto de planos paralelos com índices de refração diferenciados. A reflectividade máxima da rede ocorre quando a constante de propagação do modo guiado no núcleo se encontra em ressonância com a modulação espacial do índice [1], estabelecendo a conhecida condição de Bragg:

$$\lambda = 2n_{\text{eff}} \Lambda \quad (1)$$

onde n_{eff} é o índice efectivo do núcleo e Λ o período de modulação.

3.1. Perspectiva Histórica

Redes de Bragg em fibras ópticas foram primeiramente demonstradas por Hill *et al* em 1978 [2], ao estudarem os efeitos não-lineares em fibras ópticas de Sílica, dopadas com Germânio. Ao expor o núcleo da fibra a radiação visível proveniente de um laser de Árgon, verificaram que a atenuação provocada pela fibra aumentava para períodos de exposição longos. Investigações posteriormente realizadas demonstraram que a intensidade da luz na direcção de contra-propagação aumentava em função do período de exposição. [3]. A luz do laser injectada na fibra estava a interferir com o feixe reflectido na outra extremidade da fibra originando um onda estacionária. Essa interferência resultou numa rede permanente formada no interior da fibra, devido à modulação fotoinduzida no índice de refração do material e com a mesma periodicidade do padrão de interferência. Esta nova estrutura periódica formada provocava um aumento da reflectividade, acoplando o feixe propagante com o contra-propagante. Este novo mecanismo não-linear, responsável pela fotoindução de alterações permanentes do índice de refração passou a ser designado por fotossensibilidade. A maior limitação das redes obtidas prendia-se com o facto de elas operarem no comprimento de onda de gravação.

Apenas em 1989 é que tais dispositivos atraíram a atenção de investigadores quando Meltz e colaboradores desenvolveram uma nova técnica de fabrico de redes de Bragg em fibra óptica, um método holográfico transversal que permitiu a sua utilização para outro comprimento de onda, diferente do de gravação [4]. Após esta experiência, iniciou-se um estudo com o intuito de determinar a existência de dopantes que pudessem favorecer a fotossensibilidade da fibra de Silício e desenvolver métodos de escrita óptica directa com o intuito de obter redes com características adequadas a cada aplicação. De facto, os primeiros indícios revelaram que os centros de Germânio eram o elemento comum nas fibras fotossensíveis [5].

Lemaire *et al* [6] desenvolveram uma técnica que permite aumentar a fotossensibilidade em fibras, possibilitando a gravação de redes de Bragg com elevado contraste de modulação. A técnica consiste em difundir moléculas de Hidrogénio no núcleo da fibra de modo a aumentar a troca fotoinduzida no índice de refração do núcleo da fibra aquando da sua exposição a luz ultravioleta.

Uma nova classe de redes de Bragg denominadas de redes de período longo foi demonstrada por Vengsarkar *et al.* em 1996 [7]. O nome advém do seu período de rede se encontrar entre 100 e 700 μm , cerca de 100 vezes superior aos valores usados para a formação das tradicionais FBGs.

3.2. Fotossensibilidade

A fotossensibilidade em fibras ópticas diz respeito à mudança permanente do índice de refração do núcleo quando exposta à luz com comprimento de onda e intensidade relevantes, cujos valores dependem da constituição do núcleo[8].

O sucesso da tecnologia das redes de Bragg contrasta com a relativa incompreensão dos processos físicos relativos pelos mecanismos da fotossensibilidade. Na realidade, quando uma fibra óptica é exposta a radiação, não se observam apenas alterações no índice de refração, mas também em outras propriedades como a absorção, o estado de tensão, a birrefringência ou o coeficiente de expansão térmica. Várias teorias tentam explicar o fenómeno, existindo consenso em associá-lo à existência de defeitos relacionados com a incorporação de átomos de Germânio na matriz vítrea das fibras. A radiação usada na gravação origina transições na estrutura da sílica dopada que provocam alterações substanciais na zona ultravioleta do espectro de absorção. A

interacção entre essa radiação com os defeitos nas ligações moleculares que envolvem átomos de germânio é tida como a origem da fotossensibilidade que ocorre através do processo de absorção de um fotão (ultravioleta) ou dois fotões (visível). Estes defeitos são denominados de centros de cor devido à sua forte absorção e são originados no processo de fabrico das fibras ou quando esta se encontra sujeita a radiação ionizante [9,10].

Revela-se de grande interesse tecnológico o aumento da fotossensibilidade em fibras ópticas, de modo a ser possível gravar redes de Bragg de uma forma mais eficiente, sem necessidade de utilizar altas potências ópticas nem longos tempos de exposição [8].

Outros dopantes, como por exemplo o Boro, são utilizados juntamente com o Germânio para aumentar a fotossensibilidade das fibras. Enquanto que na maioria das fibras ópticas, a alteração do índice de refração devido à exposição por radiação a 244 nm apresenta valores típicos de $\approx 3 \times 10^{-5}$ (que é um valor considerado baixo para a maioria das aplicações baseadas em redes de Bragg) essa variação pode atingir os 10^{-3} em com radiação a 248 nm, em fibras dopadas com Germânio e Boro [5].

A utilização de radiação violeta mais energética, com um comprimento de onda de 193 nm, permite aumentar a eficiência da indução de alterações do índice em fibras.

A incorporação de Hidrogénio na estrutura vítrea, processo conhecido por hidrogenação, é igualmente um método de incrementar a fotossensibilidade. Os efeitos da difusão do Hidrogénio molecular na matriz de sílica são responsáveis por uma degradação acentuada das propriedades ópticas, com origem em dois tipos de processos [3]: (i) efeitos da presença do Hidrogénio na matriz – processos reversíveis; (ii) efeitos de reacção do hidrogénio na matriz – processos irreversíveis. Cada ião de Germânio é um potencial candidato à conversão do Ge-O em Ge-H, induzindo alterações no índice, superior em duas ordens de grandeza ao obtido com fibras comuns.

3.3. Princípios de funcionamento de uma Rede de Bragg

Tal como descrito anteriormente, uma rede de Bragg é um tipo de rede de difracção onde o índice de refração do núcleo da fibra é modulado espacialmente e periodicamente. Quando luz proveniente de uma fonte óptica, com uma largura espectral elevada incide na rede, ocorre espalhamento de luz nos planos consecutivos da rede. Para cada transição do índice de refração existe uma pequena reflexão denominada por reflexão de Fresnel. Como numa rede de Bragg existe um elevado

número de transições, é possível ocorrer reflexão total quando cada contribuição das reflexões de Fresnel se adicionam em fase. De uma forma geral, existe um determinado valor para o comprimento de onda para o qual é satisfeita uma condição de ressonância em que ocorre a reflexão total. Esse comprimento de onda é designado como comprimento de onda de Bragg, λ_B , sendo que a dependência no período da rede é dada pela condição de Bragg. Na figura 7 temos representado o princípio de funcionamento das redes de Bragg.

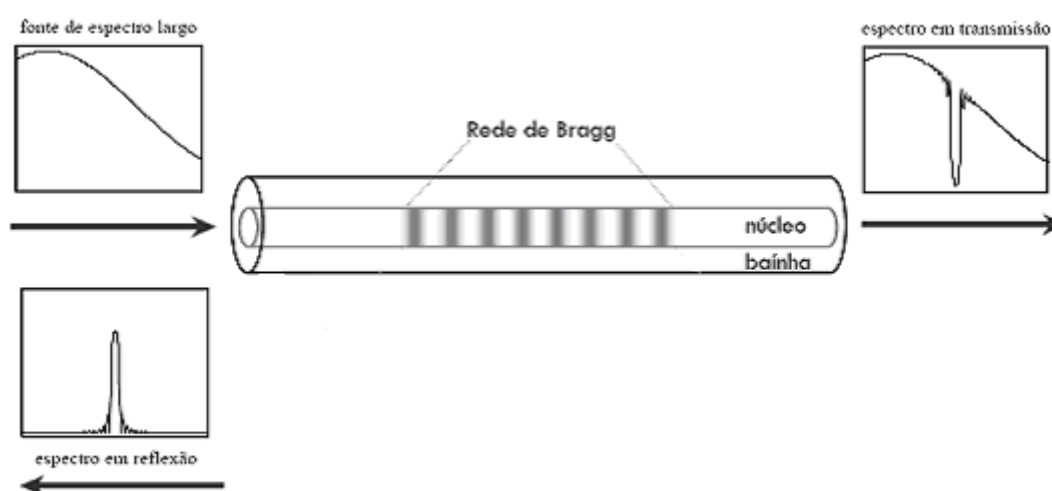


Figura 7 – Princípio de operação das redes de Bragg, ilustrando a resposta espectral em reflexão e transmissão e as sucessivas reflexões de Fresnel entre cada transição de índice.

Usualmente, a definição de rede de Bragg aplica-se apenas às estruturas nas quais a conversão modal ocorre para os modos guiados na direção de contrapropagação, caso das FBGs. Porém, as redes de difração gravadas em fibras ópticas podem ser divididas em quatro grupos de acordo com a sua periodicidade e características típicas, sendo esses grupos os seguintes: redes de Bragg, redes de período longo, conversores modais e conversores de polarização [3]. Uma vez que apenas as FBGs e LPGs têm sido utilizadas como sensores químicos, nomeadamente na área da avaliação da qualidade de combustíveis, apenas esses dois tipos de redes irão ser abordados.

3.4. Efeito da Temperatura

Como já foi referido, o comprimento de onda de Bragg de uma FBG depende do índice de refração efectivo do núcleo e da periodicidade da rede. Porém, estes dois parâmetros são afectados por perturbações mecânicas e térmicas provocando variações no comprimento de onda reflectido. Esse deslocamento, $\Delta\lambda_B$, é expresso por:

$$\Delta\lambda_B = 2\left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial l} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial l}\right)\Delta l_m + 2\left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T}\right)\Delta T \quad (2)$$

Para o nosso caso apenas nos interessa o segundo termo, relacionado com a dependência térmica. Rescrevendo a expressão 1:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \left[\left(\frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial l} + \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial l} \right) \Delta l + \left(\frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T \right] \quad (3)$$

$$\alpha_\Lambda = \frac{1}{\Lambda} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \quad (4)$$

$$\alpha_n = \frac{1}{n_{eff}} \left(\frac{\partial n_{eff}}{\partial T} \right) \quad (5)$$

onde α_Λ é o coeficiente de expansão térmica da fibra, cujo valor típico atinge $0.55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e α_n é o coeficiente termo-óptico com valor típico de $8.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. O deslocamento do comprimento de onda com a temperatura anda em volta dos 13.7 pm/K.

Aquando da utilização de uma FBG como sensor para monitorização de um parâmetro que não a temperatura, terá que ser utilizado uma outra FBG para controlo da temperatura do sistema. Desta forma, variações na temperatura durante as medidas serão compensadas.

3.5. Técnicas de Fabrico

3.5.1. Técnica Interferométrica

A técnica interferométrica foi a primeira técnica de gravação externa de redes de Bragg em fibras fotossensíveis. A modulação espacial do índice de refração é obtida pela interferência de dois feixes coerentes. Para tal, o feixe proveniente de uma fonte laser ultravioleta, com coerência espacial adequada é dividido em dois feixes idênticos que posteriormente são recombinados para criar um padrão de interferência, tal como ilustrado na Figura 2. A parte descascada da fibra é posicionada na região do padrão de interferência. Para aumentar a densidade de energia recorre-se normalmente à utilização de lentes cilíndricas, que permitem focar os feixes ao longo da direcção transversal ao eixo da fibra. Nesta montagem, o comprimento de onda de Bragg, λ_B , é determinado pelo ângulo de cruzamento entre os feixes e pelo comprimento de onda de gravação. O período das franjas de interferência, Λ , é dado por:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{UV}}{2n_{eff} \sin(\alpha)} \quad (6)$$

onde λ_{UV} é o comprimento de onda do feixe laser.

Com esta técnica tornou-se possível gravar redes de Bragg que reflectissem qualquer comprimento de onda na região do visível e infravermelho próximo, para além de permitir reduzir a potência óptica necessária para fotossensibilizar a fibra.

Uma das desvantagens desta montagem prende-se com a sua sensibilidade a vibrações mecânicas podendo provocar uma aperiodicidade da rede e um consequente alargamento da banda espectral reflectida. Desta forma, o interferómetro deve ser montado sobre uma base com elevada estabilidade mecânica. O esquema da montagem é representado na figura 8.

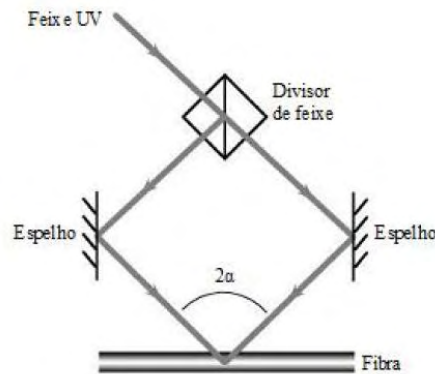


Figura 8 – Montagem experimental para a fabricação de redes de Bragg por exposição transversal [11].

3.5.2. Técnica com Máscara de Fase

Na técnica de gravação por máscara de fase, como o próprio nome indica, é utilizado um elemento óptico que tem como função difratar o feixe de luz UV proveniente do laser. Esse elemento designado como máscara de fase consiste numa série de depressões longitudinais na superfície de um substrato de sílica. Ao incidir normalmente na máscara, o feixe de luz é separado nas ordens $m = 0$ e $m = \pm 1$. A sobreposição espacial dos feixes de ordens $m = \pm 1$ resulta num padrão de interferência. O posicionamento da fibra na região focal deste padrão, origina uma modulação do índice de refração, induzida pela fotossensibilidade, com metade do período da máscara. Tal processo é ilustrado na figura 9.

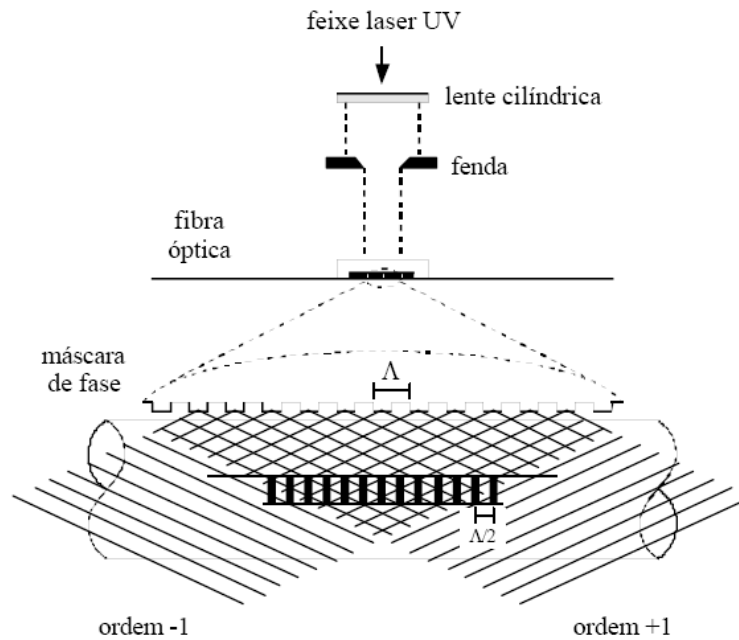


Figura 9 – Montagem experimental para a fabricação de redes de Bragg através da máscara de fase [3].

A máscara de fase é colocada próxima da fibra óptica, para se assegurar que a rede gravada possua o comprimento desejado e também para se obter a máxima variação do índice de refração.

A técnica de gravação com máscara de fase apresenta várias vantagens, por se tratar de um elemento compacto e com fácil alinhamento, conduzindo a redes produzidas com grande reprodutibilidade. Apesar disto, a técnica possui a desvantagem de só permitir gravar redes com um dado período limitado pelo período da máscara. Para que redes com diferentes períodos sejam gravadas é necessário substituir a máscara de fase por outra com período adequado.

O comprimento de onda de Bragg, λ_B é relacionado com o período da máscara de fase, Λ_{MF} , por:

$$\Lambda_{MF} = \frac{N\lambda_B}{n_{eff}} \quad (7)$$

onde $N \geq 1$ é um número inteiro que indica a ordem da difração.

3.5.3. Técnica Interferométrica com Máscara de Fase

A conjugação das duas técnicas descritas anteriormente dá origem a uma nova técnica denominada de técnica interferométrica com máscara de fase. O feixe de radiação é difractado pela máscara de fase, as ordens $m = \pm 1$ vão interferir após reflexão em dois espelhos, formando desta maneira um padrão de interferência no núcleo da fibra tal como é ilustrado na figura 10.

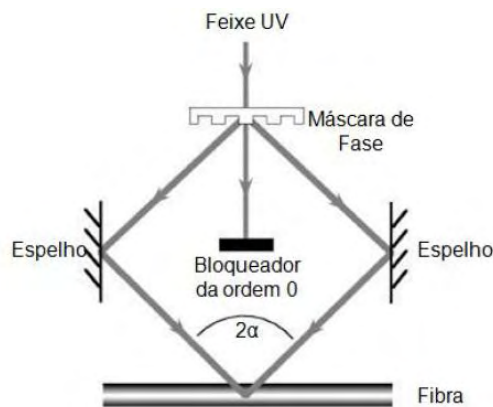


Figura 10 – Montagem experimental para a fabricação de redes de Bragg pelo método interferométrico com máscara de fase [11].

A alteração do ângulo entre os espelhos permite a alteração do período de gravação das redes. A variação desse ângulo, α , origina uma variação no período da rede, Λ ; dado por [12]:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{UV}}{2\text{sen}\left[\arcsen\left(\frac{\lambda_{UV}}{\Lambda_{MF}}\right) + 2\alpha\right]} \quad (8)$$

3.6. Refractómetros baseados em Fibras Ópticas

3.6.1. Redes Corroídas

Para medir alterações do índice de refração recorrendo a FBGs, o diâmetro das fibras deve ser diminuído, na região da rede, por forma a que o campo eléctrico evanescente do modo guiado interaja com o meio envolvente [13]. Este procedimento pode ser realizado mergulhando a fibra numa solução de ácido fluorídrico (HF),

corroendo deste modo a bainha, ou, aquecendo a região da fibra onde se encontra o sensor e puxando as extremidades da região de interesse reduzindo assim o diâmetro da fibra. A melhor maneira de se obter um aquecimento apropriado ao longo dessa região é através do varrimento de um feixe de laser de CO₂ ao longo do segmento a reduzir, executado enquanto a fibra é tracionada [14,15].

Quando a fibra óptica é corroída até que o índice de refração efectivo do modo guiado é directamente afectado pelo meio envolvente, a constante de propagação desse modo pode ser escrita como [16]:

$$\beta = \beta_0 + k\eta_p(n_{me} - n_b) \quad (9)$$

onde $\beta_0 = (2\pi/\lambda)n_{efc}$ é a constante de propagação do modo fundamental, sob condições normais, n_{me} , é o índice de refração do meio envolvente, n_b , é o índice de refração da bainha e k , é o vector de onda.

A redução do diâmetro da fibra implica uma redução da reflectividade da FBG, devido a perdas de sinal, para fora da fibra, que ocorrem na região corroída. Por outro lado, esta diminuição vai também provocar uma alteração do valor do comprimento de onda de Bragg da rede. Para quantificar este efeito tomemos η_{p1} e η_{p2} como valores para o factor η_p , relativos a dois diâmetros diferentes da fibra corroída. Da equação (6) a variação associada à constante de propagação do modo fundamental será:

$$\beta_2 - \beta_1 = k(\eta_{p1} - \eta_{p2})(n_{me} - n_b) \quad (10)$$

Da definição de constante de propagação, esta expressão indica que existe uma variação do índice de refração efectivo do modo guiado dado por:

$$\partial n_{efc} = \partial \eta \partial n \quad (11)$$

onde $\partial n = n_{me} - n_b$ e $\partial \eta = \eta_{p1} - \eta_{p2}$. Tendo em conta a expressão (1) pode-se mostrar que associado com o processo de corrosão existe uma variação do comprimento de onda de Bragg da rede, dada por:

$$\partial\lambda_B = 2\Lambda\partial n_{\text{efc}} \quad (12)$$

Quando cessa o processo de corrosão, η_p toma um valor fixo η_{p0} e a variação do modo guiado é relacionada com a variação do índice de refração do meio envolvente:

$$\partial n_{\text{efc}} = \eta_{p0}(n_{\text{me}} - n_b) \quad (13)$$

Da equação (8) resulta:

$$\partial\lambda_B = 2\Lambda\eta_{p0}(n_{\text{me}} - n_b) \quad (14)$$

Deste modo, a variação do comprimento de onda de Bragg é apenas associado com a variação do índice de refração do meio envolvente.

3.6.2. Redes de Período Longo – LPG

Um outro tipo de sensor de índice de refração em fibra óptica denominado como LPG tem a vantagem de permitir manter a rigidez e integridade da fibra, já que neste caso não existe a necessidade de corroer a bainha como no caso das FBGs. Uma vez que o índice de refração é o único parâmetro alterado, a resposta do sensor é apenas ditada pela mudança do índice efectivo do modo da bainha, que depende dos índices de refração do núcleo, da bainha e do meio envolvente [17].

A condição de fase para modos acoplados é dependente do comprimento de onda e é dada por [18]:

$$\beta_a - \beta_b = \Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (15)$$

onde β_a e β_b são as constantes de propagação dos modos que estão a ser acoplados, sendo $\Delta\beta$ a diferença entre as constantes de propagação. No caso das FBGs, como o acoplamento é feito entre os modos propagante ($\beta_a = \beta_p$) e contra-propagante ($\beta_b = -\beta_p$), $\Delta\beta$ terá um valor elevado, resultando num valor para o período de rede reduzido. Para as LPGs, esse acoplamento é realizado entre o modo fundamental do núcleo e os modos co-propagantes da bainha de ordem m ($\beta_b = \beta_b^{(m)} > 0$), conduzindo a

períodos na faixa das dezenas a centenas de micrómetros. O comprimento de onda de ressonância aumenta com o aumento da ordem, m .

Estudos de monitorização da concentração de etanol em gasolina revelam que sensores baseados em LPGs apresentam uma sensibilidade de 7.8 vezes superior ao dos sensores a FBGs [19].

3.6.3. Redes de Bragg Inclinadas

Uma rede de Bragg inclinada apresenta as linhas de modulação do índice de refração inclinadas, em relação ao eixo longitudinal da fibra, isto é, planos consecutivos de índice constante apresentam um determinado ângulo face a esse eixo. Deste modo, a luz será reflectida para a bainha ou para fora da fibra não existindo necessidade de diminuir o diâmetro da fibra. A eficiência do acoplamento entre os modos propagados no núcleo e na bainha será determinado pelo ângulo de inclinação e intensidade da variação do índice de refração da rede [12].

Numa rede de Bragg inclinada, diferentes comprimentos de onda serão reflectidos em diferentes ângulos e igualmente diferentes modos de propagação de um mesmo comprimento de onda podem ser reflectidos em diferentes ângulos em função das diferentes constantes de propagação [20].

3.7. Referências Bibliográficas

1. O. Frazão, F. M. Araújo, I. Dias, L. A. Ferreira, J. L. Santos, *Sensores de Bragg em Fibra Óptica*, INESC Porto.
2. K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, B. S. Kawasaki, *Photosensitivity in Optical Fiber Waveguides: Application to Reflection Filter Fabrication*, Appl. Phys. Lett., vol. 32, no. 10, p. 647-649, Maio 1978.
3. F. M. M. Araújo, *Redes de Bragg em Fibra Óptica*, Tese de Doutoramento, Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Setembro 1999.
4. G. Meltz, W. W. Morey, W. H. Glenn, *Formation of Bragg Gratings in Optical Fibers by a Transverse Holographic Method*, Opt. Lett. vol. 14, no. 15 (1989) 823-825.
5. R. N. Nogueira, *Redes de Bragg em Fibra Óptica*, Tese de Doutoramento, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2005.

6. P. J. Lemaire, R. M. Atkins, R. M. Mizrahi, W. A. Reed, *High Pressure H₂ Loading as a Technique for Achieving Ultrahigh Sensitivity in GeO₂ Doped Optical Fibers*, *Electronic Letters*, vol. 29, no. 13, p. 1191-1193, 1993.
7. A. M. Vengsarkar, P. J. Lemaire, J. B. Judkins, V. Bathia, T. Erdogan, J. E. Sipe, *Long-Period Fiber Gratings as Band-Rejection Filters*, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 14, no. 1, p. 58-65, Jan. 1996.
8. J. C. C. da Silva, *Monitoração de Vibrações de Estruturas com o Emprego de Sensores em Fibra Óptica*, Tese de Doutorado, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Jan. 2005.
9. T. E. Tsai, D. L. Griscom, *Proc. SPIE 1516*, 14 (1991).
10. P. St. J. Russel, D. P. M. Hand, Y. T. Chow, L. J. Poyntz-Wright, *Proc. SPIE 1516*, 47 (1991).
11. I. Petermann, *Fibre Bragg Gratings – Realization, Characterization and Simulation*, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2007.
12. R. Kashyap, *Fiber Bragg Gratings*, Academic Press, 1999.
13. G. Meltz, W. W. Morey, S. J. Hewlett, J. D. Love, *Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Waveguides: Fundamentals and Applications*, OSA Technical Digest Series, PMB4, vol. 22, p. 14-17, 1995.
14. G. Kakarantzas, T. E. Dimmick, T. A. Dirks, P. S. J. Russell, *Fabrication of High Performance Fibre Tapers and Couplers Using a CO₂ Laser Rig*, CLEO/Pacific Rim – Paper WB1 pp. 127-128 (1999).
15. A. J. C. Grellier, N. K. Zayer, C. N. Pannell, *Heat Transfer Modelling in CO₂ Laser Processing of Optical Fibres*, *Optics Communications* 152, 324-328 (1998).
16. D. A. Pereira, O. Frazão, J. L. Santos, *Fiber Bragg Grating Sensing System for Simultaneous Measurement of Salinity and Temperature*, *Opt. Eng.* 43(2) 229-304 (2004).
17. R. Falate, *Redes de Período Longo Fabricadas com Arco Elétrico como Sensores de Parâmetros Físico-Químicos*, Tese de Doutorado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Junho 2006.
18. V. Bhatia, A. M. Vengsarkar, *Optical Fiber Long-Period Grating Sensors*, *Optics Letters*, vol. 21, no. 9, 692-694, Maio 1996.
19. A. S. Paterno, *Sistemas de Sensoriamento em Fibra Óptica: Análise e Implementação com Aplicações na Instrumentação de Processos Petroquímicos*, Tese de Doutorado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dezembro 2006.

20. A. Othonos, Fiber Bragg Gratings, Rev. Sci. Instrum., v.68, n.12, p.4309-4341, Dez. 1997.

Gravação e Caracterização das Redes de Bragg

4.1. Gravação

A gravação das redes de Bragg em fibra óptica utilizada neste trabalho foi realizada utilizando o método interferométrico com máscara de fase.

O sistema existente no Departamento de Física da Universidade de Aveiro utiliza um laser contínuo de iões de Árgon (Ar^+) que emite um sinal com um comprimento de onda de 488 nm. O sinal do laser é duplicado, recorrendo a um cristal duplicador de frequências, obtendo-se um sinal de 244 nm. A utilização deste comprimento de onda resulta do facto de a fibra ser sensível nessa região espectral. O esquema da montagem experimental utilizada encontra-se na figura 11.

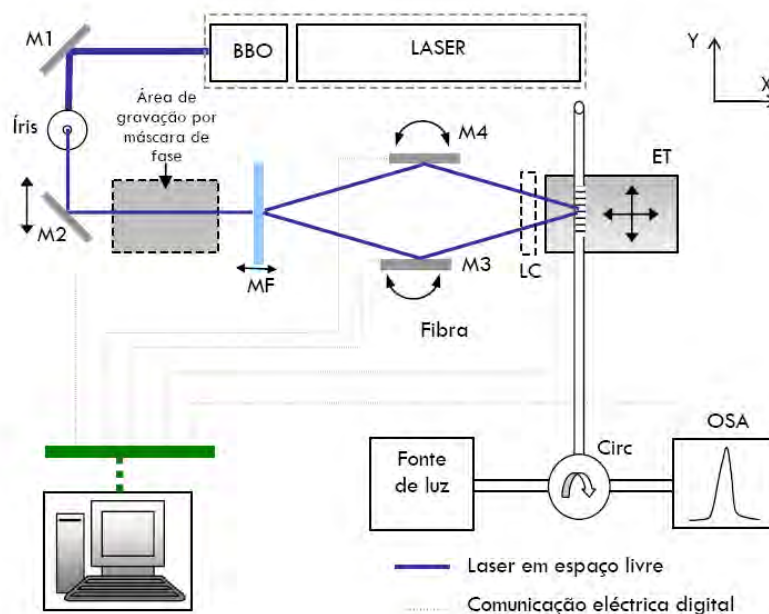


Figura 11 – Montagem experimental [1].

O sinal ultravioleta (UV) do laser é reflectido no espelho M1, o feixe é filtrado espacialmente através de uma íris, cuja função é a de seleccionar um perfil de intensidade aproximadamente gaussiano, melhorando a qualidade do feixe.

O espelho M2 encontra-se acoplado a um motor de translação linear com movimento contínuo, sendo possível transladar o feixe ao longo da fibra, por forma a percorrer toda a largura da máscara de fase.

A máscara de fase utilizada tem um período de 1053.9 nm. O feixe incidente na máscara de fase é dividido nas diferentes ordens de difracção, sendo as ordens +1 e -1 usadas para formar o padrão de interferência e a ordem zero é bloqueada. Os feixes difractados são reflectidos por cada um dos espelhos do interferómetro (M3 e M4) que se encontram acoplados a posicionadores motorizados.

Para que o padrão de interferência possa ser gravado na fibra, é necessário retirar o revestimento de acrílico da fibra no local em que esta vai ser exposta ao feixe, após a remoção, a fibra é limpa com etanol.

A fibra óptica é fixa num suporte com ajuste manual em 3 dimensões (ET) para que seja possível o alinhamento com o plano de sobreposição dos feixes.

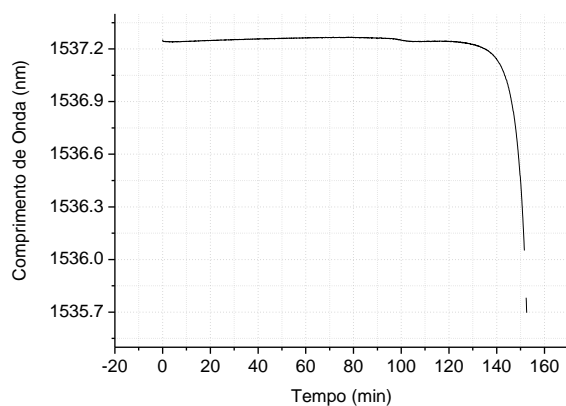
Durante o processo de gravação, o espectro do sinal reflectido foi monitorizado em tempo real através de um analisador de espectros ópticos (OSA – Optical Spectrum Analyzer) modelo RS9601A da Anritsu.

Após a gravação, a fibra óptica tem que ser ligada a um chicote de fibra com conector E2000, através de um processo de fusão. Para isso, a zona onde foi gravada a rede é marcada com tinta e a fibra cortada. Para ligar a fibra ao conector, tanto a extremidade da fibra como a ponta em fibra livre do chicote devem estar paralelas, de modo a que se possa realizar uma fusão de forma adequada. O mesmo processo de retirar o revestimento de acrílico da fibra e limpeza com etanol é realizado para o chicote. As extremidades da fibra e da ponta em fibra livre do chicote são clivadas e limpas novamente com etanol. As duas pontas de fibra são então colocadas numa máquina de fusão. No final, o dispositivo fornece-nos uma estimativa para as perdas por atenuação e realiza um teste mecânico de tracção.

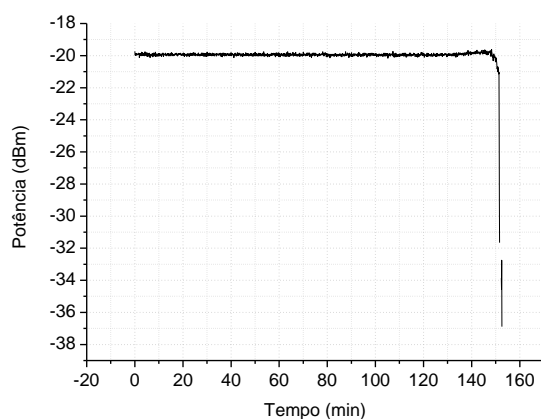
4.2. Caracterização

Para as redes de Bragg gravadas funcionarem como sensores de índice de refracção a zona do sensor tem que ser corroída parcialmente, por forma a que o campo eléctrico evanescente do sinal óptico possa interagir com o meio externo, como já foi referido no capítulo anterior. Para determinar o tempo necessário de corrosão da fibra, por forma a

obter uma determinada espessura, as fibras foram mergulhadas em ácido fluorídrico (HF) a 30%, procedendo-se a uma corrosão controlada. Durante a corrosão, o espectro de reflexão da FBG foi monitorado em tempo real, através de um sistema de interrogação da Micron Optics modelo SM125. Esta monitorização permite a determinação do instante em que o processo de corrosão deve ser interrompido. Tal ocorre quando o valor da reflectividade seja inferior a um determinado valor que está relacionado com a sensibilidade ao índice de refração esperada. Também é necessário ter em conta a resistência mecânica mínima permitida para a região corroída.



(a)



(b)

Figura 12 – Evolução do comprimento de onda (a) e potência (b) de uma FBG a corrosão ao longo do tempo.

Os dados da figura 12 mostram que após 150 min de corrosão, as variações do comprimento de onda de Bragg da FBG e da potência reflectida são abruptas. Estas

variações são indicativas de que o diâmetro da fibra aproxima-se do diâmetro do núcleo. Com a taxa de corrosão do diâmetro da fibra pode prever-se aproximadamente o tempo de corrosão da FBG, para que se torne sensível. Após esse tempo o processo de corrosão tem que ser interrompido, retirando a rede do ácido fluorídrico e mergulhando-o numa solução básica de hidróxido de sódio (NaOH).

Para as redes de Bragg gravadas o tempo de corrosão foi de 132.32 min. Após este período as fibras apresentavam sensibilidade suficiente a variações de índice de refração do meio externo. De acordo com os dados da figura 12, a taxa de corrosão da fibra foi de aproximadamente $0.8\mu\text{m}/\text{min}$, que dá um valor para o diâmetro final do sensor de $\approx 17\mu\text{m}$.

A caracterização dos sensores é feita mergulhando completamente a rede em soluções padrão com diferentes índices de refração. Dois sensores foram caracterizados com diferentes amostras. Para um dos sensores (sensor 1) foi utilizado: água ($n=1.333$), éter de petróleo ($n=1.360$) e algumas soluções com diferentes concentrações de éter e biodiesel aqui denominadas por EB 1 ($n=1.383$), EB 2 ($n=1.396$), EB 3 ($n=1.423$), EB 4 ($n=1.442$) e EB 4 ($n=1.454$).

Para o segundo sensor (sensor 2) foram utilizadas várias soluções com diferentes concentrações de éter e óleo alimentar, denominadas por EO 1 (1.380), EO 2 (1.405), EO 3 (1.424), EO 3 (1.446), EO 4 (1.461), EO 5 (1.465) e EO 6 (1.471).

Na caracterização dos sensores foi monitorada a variação do comprimento de onda de Bragg com o sensor mergulhado nas diferentes soluções.

O valor do comprimento de onda de Bragg quando a FBG se encontrava no ar foi anotado como referência. Após cada medida o sensor foi limpo durante 5 minutos em éter de petróleo e confirmava-se que o valor do comprimento de onda de Bragg voltasse ao valor de referência do ar. Todas as medições foram realizadas à temperatura ambiente.

A medição do índice de refração de cada amostra foi realizada com um refractómetro Abbe modelo AR4D da Krüss Optronic, com uma resolução de 10^{-3} unidades de índice de refração (UIR). As medidas foram obtidas para o comprimento de onda de 590 nm (iluminação por LED). Para assegurar que as variações de comprimento de onda não eram originadas por variações de temperatura foi utilizada uma segunda rede de Bragg com o espectro centrado em 1548 nm, para servir de

referência. No entanto, não foram detectadas variações de temperatura com a rede de referência durante as experiências. Nas figuras 13 e 14 encontram-se os gráficos com as caracterizações dos sensores corroídos para as duas redes utilizadas.

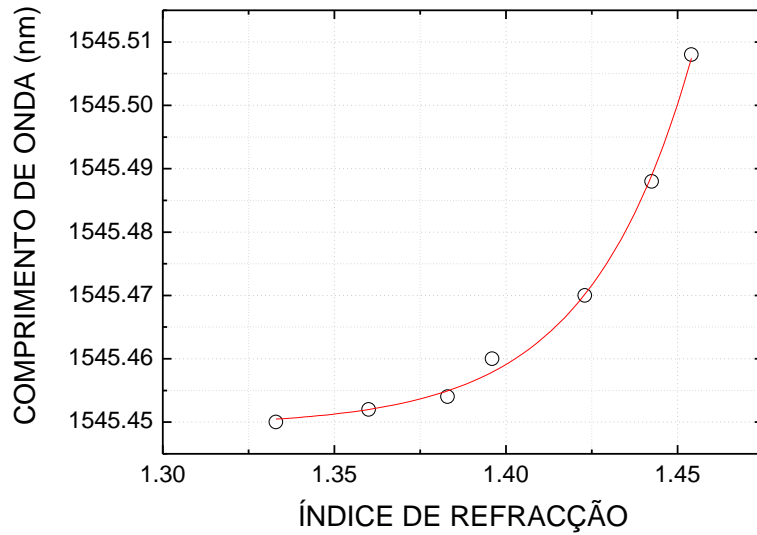


Figura 13– Comprimento de onda de Bragg em função do índice de refração do meio envolvente para o sensor 1 gravado na região de 1545 nm.

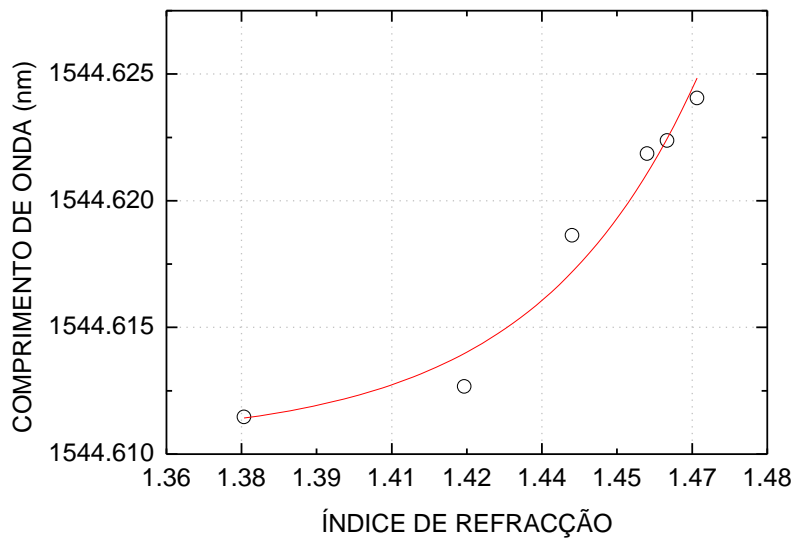


Figura 14 – Comprimento de onda de Bragg em função do índice de refração do meio envolvente para o sensor 2 gravado na região de 1544 nm.

Nos dados experimentais verificou-se que a curva de resposta dos sensores pode ser aproximada por uma exponencial de primeira ordem no intervalo de índices de refração medido. Os parâmetros de ajuste estão representados na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de ajuste das funções.

Sensor	1	2
Expressão	$y = A_1 \exp\left(\frac{x}{t}\right) + y_0$	$y = A_1 \exp\left(\frac{x}{t}\right) + y_0$
A_1	6.7644×10^{-23}	3.9820×10^{-22}
y_0	1545.44943	1544.61052
t	0.03017	0.03267
r^2	0.99756	0.96405

4.3. Referências Bibliográficas

1. R. N. Nogueira, *Redes de Bragg em Fibra Óptica*, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2005.
2. A. S. Paterno, *Sistemas de Sensoriamento em Fibra Óptica: Análise e Implementação com Aplicações na Instrumentação de Processos Petroquímicos*, Tese de Doutorado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Dezembro 2006.

Resultados e Discussão

5.1. Método

Foram analisados dois lotes de amostras de biodiesel, que se encontravam dentro dos parâmetros da norma EN14214. Os lotes foram gentilmente cedidos pela empresa Prio Biocombustíveis SA – grupo Martifer. As percentagens de adulterantes presentes nas duas amostras encontram-se resumidas na tabela 3.

Tabela 4 – Concentrações de adulterantes nas amostras de biodiesel.

	Amostra 1 – Bio1	Amostra 2 – Bio2
Concentração de Glicerol (%)	0.004	< 0.01
Concentração de Água (ppm)	86.3	278.6
Concentração de Metanol (%)	0.012	< 0.01

O primeiro passo foi a da obtenção dos índices de refração da amostra de biodiesel e dos adulterantes. Os índices de refração, que se encontram na tabela 4, foram obtidos com o auxílio de um refractómetro Abbe. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

Tabela 5 – Índices de refração dos compostos medidos com um refractómetro Abbe.

Composto	Índice de Refracção
Biodiesel	1.454
Glicerol	1.472
Água	1.333
Metanol	1.329

Alguns detalhes sobre a produção dos sensores foram omitidos deste documento, uma vez que o trabalho é em colaboração com uma empresa.

Foram produzidas redes padrão (redes curtas) e redes com um comprimento mais elevado denominadas aqui de redes longas¹. Para realizar as medidas no biodiesel,

¹ Não confundir com redes de período longo – LPG.

apenas foi utilizada a rede longa, dado que a rede padrão não se mostrava suficientemente sensível para detectar variações de índice de refração no biodiesel alterado. As redes longas apresentam ainda as vantagens de possuírem uma maior área de contacto com a amostra e uma largura espectral menor, pois a largura a meia altura é inversamente proporcional ao número de períodos da rede. A figura 15 mostra as curvas de reflectividade normalizadas para as redes gravadas.

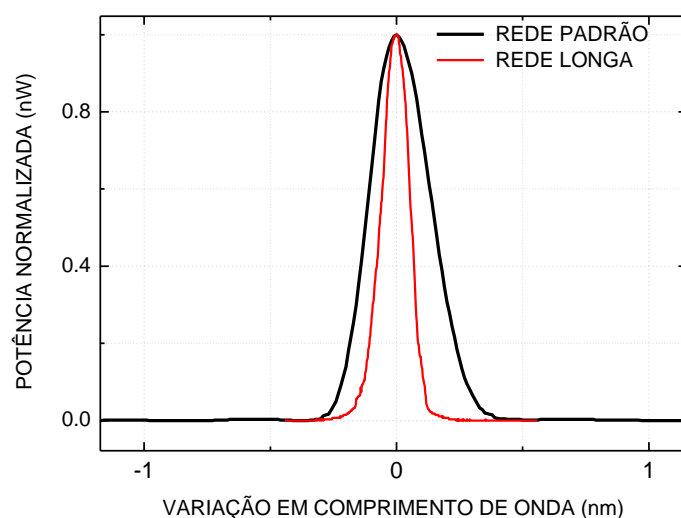


Figura 15 – Espectros normlizados das redes produzidas.

5.2. Medidas com FBGs Corroídas

Para testar os sensores existentes, foram produzidas três amostras. Cada amostra continha 25 ml de biodiesel com 1% de cada um dos adulterantes, água, metanol e glicerol. Na figura 16 pode ser vista a montagem usada para as medidas realizadas.



Figura 16 – Montagem usada para as medições com biodiesel adulterado com glicerol. (1) Sistema de interrogação (2) Recipiente com biodiesel; (3) Sistema de mistura.

Com o refractómetro Abbe não foi possível detectar variações do índice de refração entre o biodiesel puro e as amostras adulteradas. Porém, medidas realizadas com a rede longa mostram variação do comprimento de onda de Bragg e portanto de índice de refração, como pode ser visto na figura 17 para o caso do glicerol.

Para a realização das medidas, o sensor foi mergulhado nas amostras e após a obtenção do espectro, retirado e mergulhado numa proveta com etanol durante cinco minutos para limpeza. Os espectros foram obtidos com o auxílio do OSA com uma resolução de 0.1 nm.

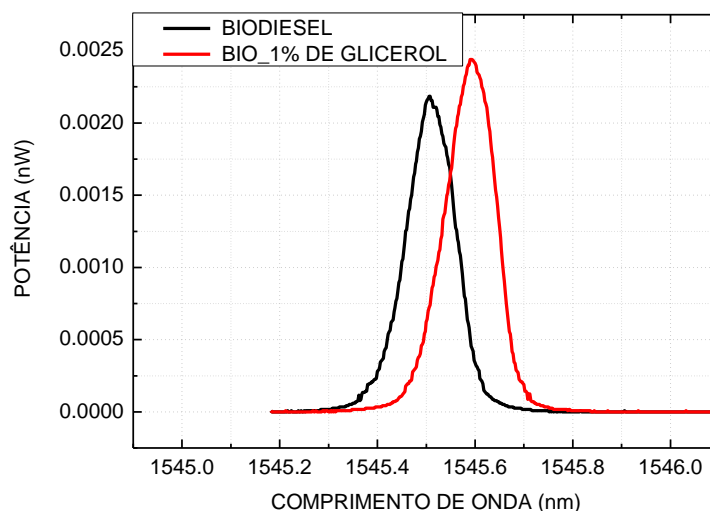


Figura 17 – Espectros comparativos para biodiesel puro e com 1% de glicerol – medidas realizadas com a rede longa – medidas realizadas com o sensor 1.

A primeira constatação que pode ser feita pelos dados da figura 17, é a possibilidade de as redes corroídas serem utilizadas para medir variações no índice de refração. Para o caso de biodiesel com 1% de glicerol foi possível detectar uma variação de 82.69 pm correspondendo a uma variação de 0.003 em índice de refração.

A adulteração das amostras de biodiesel com compostos cujo índice de refração é diferente do biodiesel, resulta na alteração do seu índice de refração. No caso do glicerol, cujo índice de refração é superior ao do biodiesel, o valor do comprimento de onda de Bragg vai aumentar.

O passo seguinte consistiu em repetir as medidas anteriores mas para concentrações inferiores de adulterantes. O sensor foi inicialmente mergulhado em biodiesel puro. A adição de glicerol foi feita com uma seringa graduada. Foram-se adicionando gotas dos adulterantes em passos de 0.1% até perfazer 1%. Entre cada adição de glicerol era retirado um espectro. A mistura foi realizada usando um agitador magnético. Na figura 18 estão representados os espectros de reflexão das várias misturas.

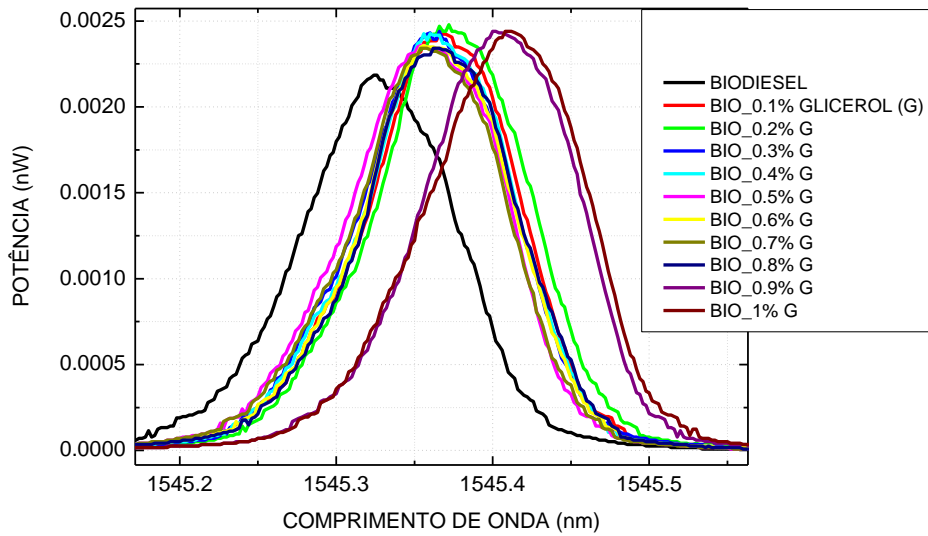


Figura 18 – Variação do comprimento de onda para biodiesel adulterado com diferentes concentrações de glicerol – medidas realizadas com o sensor 1.

O comprimento de onda variou para valores superiores com o aumento da concentração de glicerol.

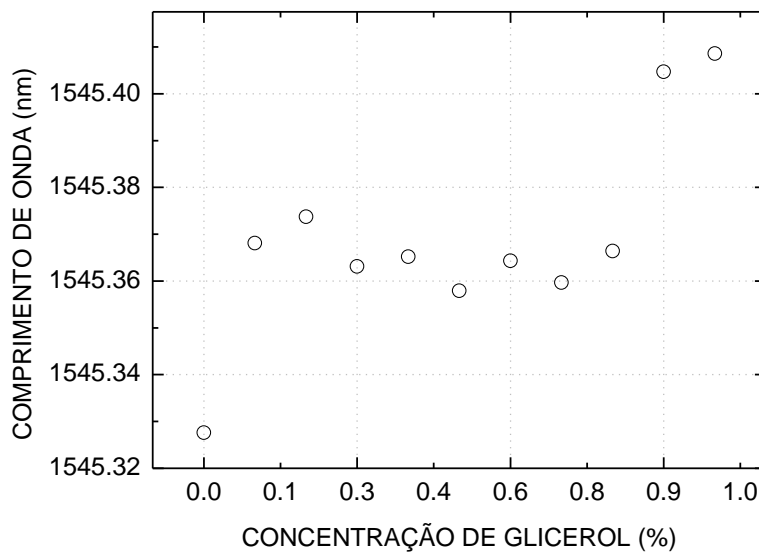


Figura 19 – Variação do comprimento de onda para diferentes concentrações de glicerol. Os valores dos picos foram obtidos com ajustes gaussianos sobre os espectros – medidas realizadas com o sensor 1.

Como pode ser observado na figura 19 a variação do comprimento de onda aumenta com a concentração de glicerol, entre 0 a 1%. Entretanto, apenas um patamar pode ser detectado entre estas medidas. Isto pode ser devido à baixa resolução do instrumento de interrogação utilizado (de 0.1 nm).

As mesmas medidas foram realizadas através de um sistema com laser sintonizável da Agilent Technologies. A razão para o uso deste sistema prendeu-se com o facto de ser possível realizar medidas com uma resolução de 0.001 nm.

O glicerol foi misturado no biodiesel com o auxílio de uma tina de ultrasons para promover a miscibilidade. O sensor foi mergulhado em 50 ml de biodiesel puro, misturando-se glicerol em passos de 0.08% até perfazer 1%. Entre as medidas o sensor nunca foi retirado do recipiente. O glicerol foi adicionado com o auxílio de uma seringa graduada e misturado durante 2 minutos e a medida era efectuada logo após a mistura. O gráfico da Figura 21 ilustra os resultados obtidos.

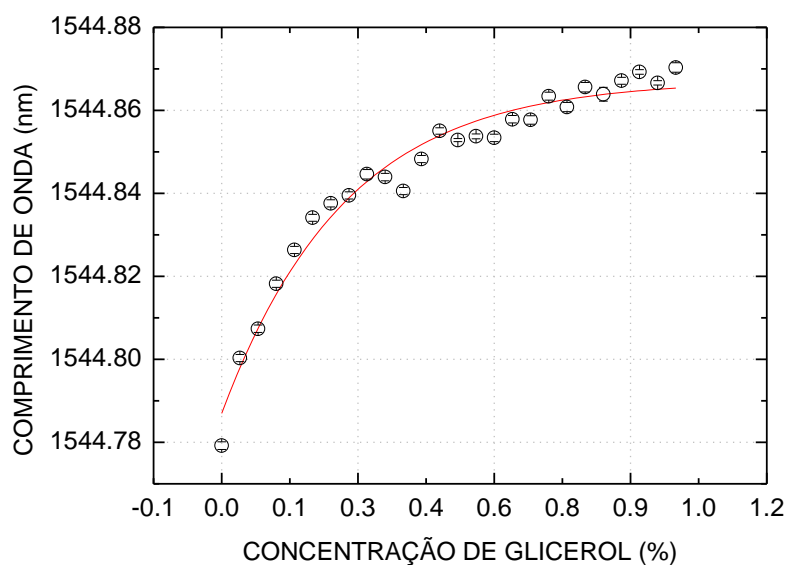


Figura 21 - Variação do comprimento de onda para diferentes concentrações de glicerol, laser sintonizável. Os valores dos comprimentos de onda central foram obtidos com ajustes gaussianos sobre os espectros- medidas realizadas com o sensor 1.

Entre o biodiesel puro e o biodiesel adulterado com 1% de glicerol, a variação do comprimento de onda de Bragg foi de 91.11 pm.

Os resultados apresentados na figura 22, foram obtidos usando um agitador magnético para misturar o metanol no biodiesel. No caso do agitador magnético não existe o problema do aumento da temperatura do sistema, ao contrário da tina de ultrasons.

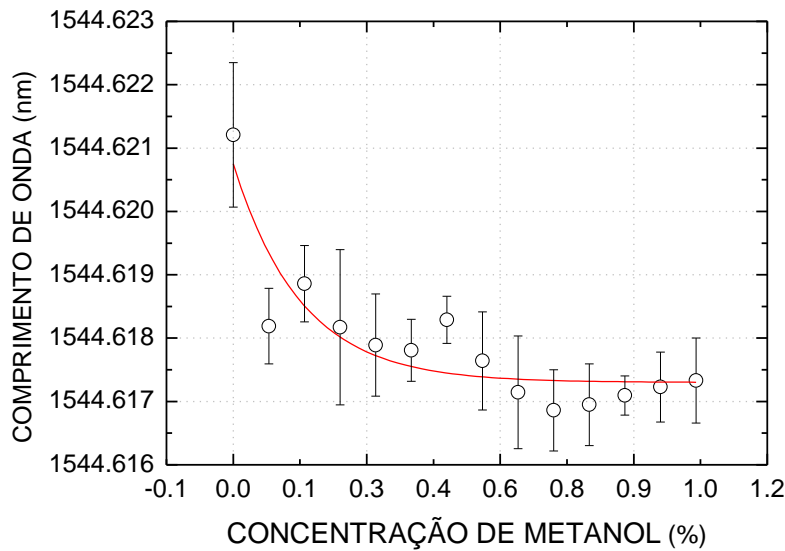


Figura 22 – Variação do comprimento de onda para diferentes concentrações de metanol, laser sintonizável. Os valores dos comprimentos de onda central foram obtidos com ajustes gaussianos sobre os espectros – medidas realizadas com o sensor 2.

Neste caso o deslocamento foi para comprimentos de onda mais baixos devido à redução do índice de refração do biodiesel, resultando numa variação de comprimento de onda de 3.91 pm entre biodiesel puro e biodiesel adulterado com 1% metanol.

Os parâmetros de ajuste para o caso glicerol e do metano encontram-se na tabela 6.

Tabela 4 - Parâmetros de ajuste das funções.

Amostra	Biodiesel com glicerol	Biodiesel com metanol
Expressão	$y = A_1 \exp\left(\frac{x}{t}\right) + y_0$	$y = A_1 \exp\left(-\frac{x}{t}\right) + y_0$
A_1	-0.08122	0.00345
y_0	1544.86754	1544.61730
t	-0.27063	0.15274
r^2	0.97193	0.81484

Medidas semelhantes foram realizadas para biodiesel adulterado com água. Porém, no caso da água existe o problema de ela não se dissolver no biodiesel. Como a medida foi logo efectuada após a adição de água, não existe o problema da separação de fases. Para a realização das medidas o sensor era mantido dentro do recipiente com biodiesel.

Para as medidas realizadas no sistema com laser sintonizável, os resultados obtidos não foram reprodutíveis. Como a água não se dissolve no biodiesel, há medida que era adicionada, acumulava-se no fundo do recipiente. O melhor resultado obtido, apresentado na figura 23, foi obtido misturando a água com a tina de ultrasons e limpando o sensor em éter entre medidas. As medidas foram realizadas em diferentes dias para poder comparar os resultados.

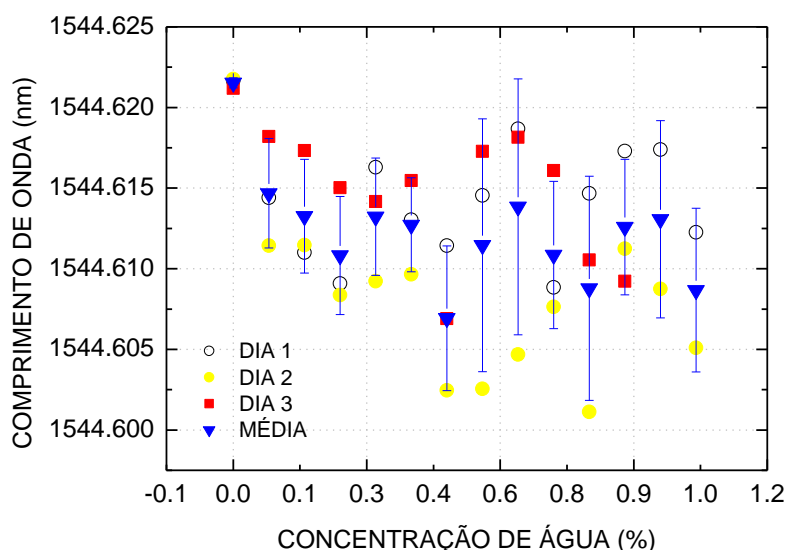


Figura 23 - Variação do comprimento de onda para diferentes concentrações de água. Os valores dos picos foram obtidos com ajustes gaussianos sobre os espectros – medidas realizadas com o sensor 2.

A dispersão dos pontos pode ser devida ao problema da imiscibilidade da água no biodiesel. A partir de concentrações mais elevadas a precipitação de água no biodiesel pode provocar variações para comprimento de onda superiores.

Nas medidas em que o comprimento de onda aumentava com a água, o principal problema foi o método de mistura. A tina de ultrasons não é o método indicado para

efectuar a mistura da água no biodiesel a menos que exista um controlo adequado da temperatura, pois a temperatura do sistema aumenta ao longo do tempo. O aumento da sensibilidade térmica deve-se à diminuição da sensibilidade ao índice de refração. Esta diminuição na sensibilidade resulta da diminuição do índice de refração da amostra de biodiesel à medida que esta vai sendo aquecida pelos ultrasons. Isto acontece devido ao efeito termo-óptico [1].

5.3. Medidas com LPG

Para efeitos de comparação, utilizou-se uma LPG para medir variações do índice de refração no biodiesel. A LPG utilizada foi gravada com laser UV na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Brasil, através da técnica ponto por ponto. Nesta técnica, cada plano da rede é produzido por um pulso laser. Numa primeira fase, o pulso laser passa através de uma fenda e em seguida a fibra é movida, de modo a gravar novo plano com uma dada distância do anterior.

A caracterização da LPG foi feita usando o mesmo sistema que a FBG, porém o espectro era registado em transmissão e não em reflexão. O gráfico de caracterização encontra-se na figura 24.

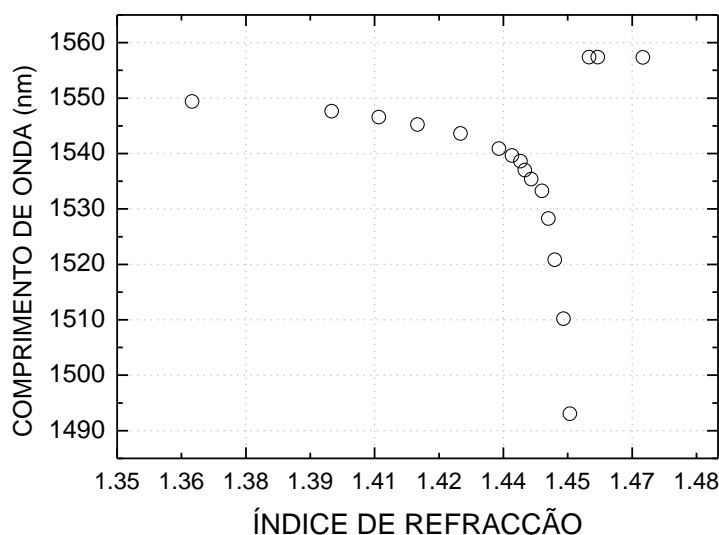


Figura 24 – Espectro de transmissão da LPG.

As evoluções espectrais mostradas nas figuras 25 e 26 mostram o deslocamento característico das ressonâncias da LPG para menores comprimentos de onda quando o

índice do meio externo à fibra, se aproxima do índice de refração da bainha da fibra óptica ($n_2 \approx 1.457$).

É igualmente visível o aumento da sensibilidade da rede à alteração do índice de refração quando o índice do meio externo se aproxima do da bainha.

Para a caracterização do biodiesel, o uso de LPGs apresenta uma desvantagem face às FBGs. O facto do índice de refração do biodiesel (1.454) se encontrar precisamente no ponto de inflexão do espectro, implica a adição de uma certa quantidade de um fluido padrão, de modo a deslocar o valor do índice de refração para regiões de maior derivada e, portanto, de maior sensibilidade. Um fluido padrão teria obrigatoriamente um índice diferente do biodiesel e não poderia ser um constituinte do biodiesel ou, então, cuja concentração fosse conhecida na amostra [2]. Este procedimento garantiria que o índice de refração do biodiesel não fosse alterado pelo fluido.

Dado que para o caso das FBGs, se está a trabalhar na região de maior sensibilidade do sensor, não se revela de especial interesse variar o índice de refração do biodiesel.

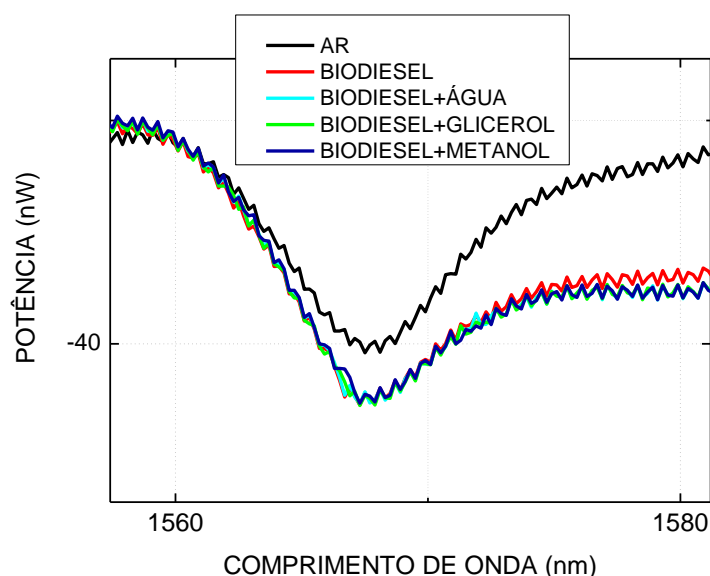


Figura 25 – Espectros de transmissão da LPG para biodiesel puro e adulterado.

Como é possível de observar na figura 25, torna-se impossível de distinguir a amostra de biodiesel puro das amostras adulteradas.

Na figura 26, é apresentado um resultado em que foi incluído no biodiesel óleo alimentar, cujo índice de refração é 1.473.

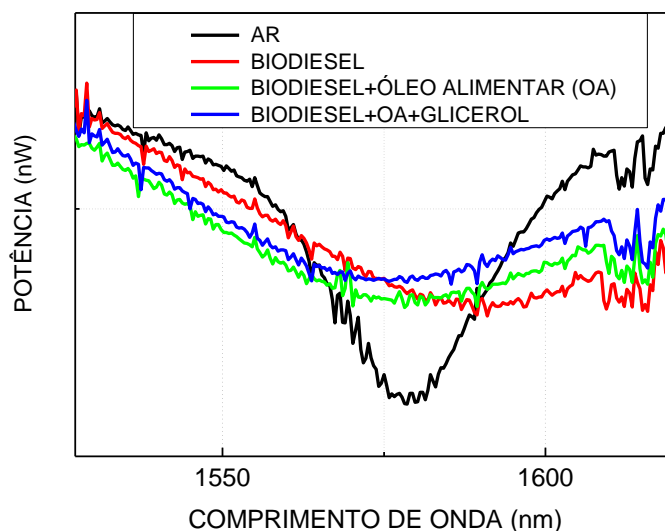


Figura 26 – Espectros de transmissão da LPG para biodiesel adulterado com óleo alimentar.

A adição de óleo alimentar ao biodiesel, vai aumentar o índice de refração deste último, fazendo com que nos desloquemos para uma zona de maior sensibilidade da LPG. Na figura 26, já se torna possível distinguir biodiesel “puro” (com adição de óleo) de biodiesel com glicerol.

5.4. Referências Bibliográficas

1. R. C. Kamikawachi, *Dispositivos em Fibras para uso em Refratometria*, Tese de Doutoramento, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Outubro 2007.
2. R. Falate, *Redes de Período Longo Fabricadas com Arco Elétrico como Sensores de Parâmetros Físico-Químicos*, Tese de Doutoramento, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Junho 2006.

Conclusão e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram testadas FBGs corroídas para controlo de qualidade de biodiesel.

Os sensores baseados em FBGs corroídas apresentam sensibilidade suficiente para detectar variações do índice de refacção com a adição de adulterantes em biodiesel em passos de 0.08%.

As maiores variações em comprimento de onda registaram-se nos pontos iniciais, fruto de uma eventual precipitação dos compostos para concentrações mais elevadas. O principal problema prende-se com o processo de mistura. No caso da tina de ultrasons, a temperatura da amostra aumenta ao longo do tempo, promovendo igualmente o aumento do comprimento de onda de Bragg.

Relativamente ao uso de LPGs, as FBGs corroídas não apresentam a desvantagem da necessidade de adulterar as amostras de biodiesel, de forma a deslocar o índice de refacção para a zona de maior sensibilidade.

Para trabalho futuro pretendem-se realizar medidas em intensidade da luz reflectida, para além de comprimento de onda, para determinar a sensibilidade deste parâmetro. São também necessárias medidas adicionais com um controlo adequado da temperatura, para determinar qual o seu grau de interferência nos resultados.

Uma vez que o principal problema foi a mistura dos componentes, será necessário implementar novos métodos para dissolver os componentes no biodiesel, principalmente no caso da água. Para que a água se dissolva no biodiesel, é necessário acrescentar à mistura, uma terceira substância tensoactiva. As moléculas tensoactivas, têm afinidade tanto com o óleo como com a água. Estas moléculas envolvem as moléculas de óleo, permitindo uma interacção com a água. Outra solução será a de aumentar a temperatura do biodiesel, até um valor em que não ocorra degradação do mesmo, já que o aumento da temperatura promove solubilidade dos componentes.

Pretende-se também recobrir a LPG com um filme fino de um material com índice de refacção superior ao da bainha. Este procedimento tem como objectivo, deslocar o espectro da LPG de modo a aumentar a sua sensibilidade e posteriormente comparar os resultados com os da FBG corroída.

Numa fase seguinte, o sensor terá que ser testado em várias amostras com diferentes concentrações de adulterantes, mas cujos parâmetros se encontrem dentro dos limites da norma de qualidade.