

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR ..... ERIC FUJIWARA .....

..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM ..... 13 / 07 / 2012 .....

.....  
ORIENTADOR



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Éric Fujiwara

**Sistema de sensoriamento a fibra óptica para  
determinação da concentração de sacarose e  
etanol aplicado a amostras de usinas  
sucroalcooleiras**

Campinas, 2012

Éric Fujiwara

# **Sistema de sensoriamento a fibra óptica para determinação da concentração de sacarose e etanol aplicado a amostras de usinas sucroalcooleiras**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

Campinas  
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F955s Fujiwara, Éric  
Sistema de sensoriamento a fibra óptica para  
determinação da concentração de sacarose e etanol  
aplicado a amostras de usinas sucroalcooleiras / Eric  
Fujiwara. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.  
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fibra óticas - Medição. 2. Etanol. 3. Sacarose. 4.  
Redes neurais artificiais. 5. Alcool - Indústria. I.  
Suzuki, Carlos Kenichi, 1945-. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Determination of sucrose and ethanol concentrations by optical  
fiber sensor applied to samples of sugarcane bioethanol  
industry

Palavras-chave em Inglês: Fiber optics - Measurement, Ethanol, Sucrose,  
Artificial neural networks, Alcohol - Industry

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Carlos Eduardo Vaz Rossell, Luiz Otávio Saraiva Ferreira,  
Delson Torikai, Paulo Roberto Gardel Kurka

Data da defesa: 13-07-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

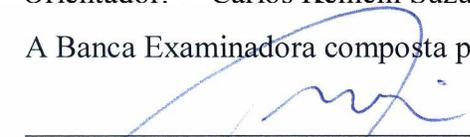
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

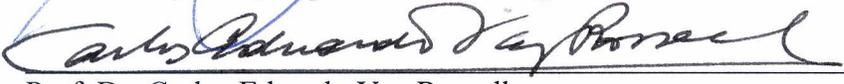
**TESE DE DOUTORADO**

**Sistema de sensoriamento a fibra óptica para  
determinação da concentração de sacarose e  
etanol aplicado a amostras de usinas  
sucroalcooleiras**

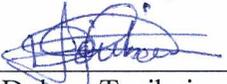
Autor: Éric Fujiwara  
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente  
UNICAMP, FEM, Departamento de Engenharia de Materiais

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell  
CTBE / Laboratório de Ciência e Tecnologia do Bioetanol

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz Otávio Saraiva Ferreira  
UNICAMP, FEM, Departamento de Mecânica Computacional

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Delson Torikai  
USP, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Paulo Roberto Gardel Kurka  
UNICAMP, FEM, Departamento de Projeto Mecânico

Campinas, 13 de julho de 2012

Dedico este trabalho à minha família.

## **Agradecimentos**

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Ao Prof. Carlos Kenichi Suzuki, pela orientação e oportunidades oferecidas.

Aos colegas e ex-colegas do LIQC: Claudio R. Silveira, Eduardo Ono, Murilo F. M. Santos, Juliana S. Santos, Rafael T. Takeishi, Tarcio P. Manfrim, Christiano P. Guerra, Francine D. Paula, Yu Tzu Wu, Rafael Kakitani, Pedro H. E. Tosi e Rita H. B. Jacon.

Ao Prof. Carlos E. V. Rossell, Celina K. Yamakawa e Jaciane L. Ienczak do CTBE, pela colaboração nos experimentos de fermentação alcoólica.

Ao Prof. Delson Torikai, Bruno B. Chaves, Bruno Barazani e Lucas D. Mendonça da POLI-USP, pela colaboração na análise cooperativa dos sensores óptico e capacitivo.

Ao Sr. Roberto Nonato, da Frings do Brasil, pelas discussões técnicas sobre a instrumentação e amostras de usinas sucroalcooleiras, e à Pedra Agroindustrial S/A, pelo fornecimento de amostras.

Ao Prof. Yutaka Katsuyama de Osaka Prefecture University, Prof. Ryo Nagase de Chiba Institute of Technology e Dr. Seiichi Onoda de Watanabe Co. Ltd., pelas discussões técnicas sobre sensores a fibra óptica.

A todos os professores e funcionários da FEM-UNICAMP que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

## **Agradecimentos**

O autor gostaria de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro na forma de Bolsa de Doutorado, Processo 2009/09767-7.

## Resumo

O monitoramento eficiente dos diversos estágios de uma usina sucroalcooleira é uma característica essencial para aprimoramento do processo, minimizando as perdas e garantindo a qualidade dos produtos. Nesta pesquisa, foi desenvolvido um sensor a fibra óptica baseado em refletometria para determinação da concentração de etanol e sacarose, aplicado ao monitoramento de produtos, co-produtos e efluentes da usina. Os sinais coletados pelo sistema de sensoriamento foram processados por redes neurais artificiais, viabilizando o cálculo do teor de sacarose e etanol em soluções binárias com erro médio de 0,2 wt% e 1,5 vol%, respectivamente. No caso da medição de amostras de usina, a concentração de sacarose foi obtida com erros menores do que 3 wt%, enquanto que o teor de etanol foi calculado com erros menores a 4 vol%. Adicionalmente, o sistema de sensoriamento foi aplicado no monitoramento em tempo real da etapa de fermentação alcoólica, demonstrando que a tecnologia permite identificar o término da conversão de açúcares em etanol, evitando o tempo ocioso do processo. A metodologia foi também utilizada em medida colaborativa com um sensor capacitivo por eletrodos interdigitados, proporcionando uma redução significativa no erro de medição a valores de até 0,03 vol% no teor de etanol. Finalmente, foi proposta uma técnica inovadora para análise de líquidos baseada na análise em frequência de sinais ópticos por correlação de hologramas gerados por ruído modal, viabilizando a detecção da massa da amostra com erro médio de 0,48 g, assim como a aferição da viscosidade dinâmica com erro de 0,08 mPa, sendo que estas informações podem ser utilizadas para estimar a concentração da amostra por meio do cálculo da densidade ou da própria viscosidade. Com o desenvolvimento deste projeto de pesquisa, espera-se contribuir com as áreas de tecnologia de instrumentação, automação, e dispositivos fotônicos, proporcionando melhorias significativas para o monitoramento de processos de fabricação de açúcar e álcool em usinas sucroalcooleiras, através de uma técnica minimamente invasiva com boa sensibilidade, resposta em tempo real, possibilidades para automação e relativo baixo custo de implementação.

*Palavras-chave:* sensor a fibra óptica, etanol, sacarose, usina sucroalcooleira, redes neurais artificiais, sensor baseado em “specklegram”.

## Abstract

The monitoring of the several stages of sugarcane-based ethanol industry is essential for the plant optimization, by reducing the losses and preserving the quality of the products. In this research, a reflectometry-based optical fiber sensor for the determination of ethanol and sucrose concentrations in products, process streams and effluents of bioethanol industry was developed. The signals obtained by the sensing system were processed by artificial neural network algorithms, yielding the prediction of sugar and alcohol contents in binary solutions with average errors of 0.2 wt% and 1.5 vol%, respectively. In case of the samples of bioethanol industry, the measurement errors were lower than 4 vol% and 3 wt% for the sucrose and ethanol contents, respectively. Furthermore, the fiber sensor was applied on the real-time monitoring of the fermentation process, allowing the identification of the end of the conversion of sugars to ethanol. The methodology was also utilized on the collaborative measurement with the interdigitated capacitive sensor, resulting in the detection of ethanol concentration with errors lower than 0.03 vol%. Finally, an innovative technique for the determination of properties of liquids based on the frequency analysis of speckle holograms generated due to modal noise was proposed, yielding the prediction of mass and viscosity of the hydroalcoholic samples with errors lower than 0.48 g and 0.08 mPa, respectively. The results of this research will contribute to the areas of instrumentation, automation, and photonic devices, generating enhancements for the monitoring of the ethanol and sugar production plants, by providing a minimally invasive and sensitive technique, with real-time response, and relative low cost.

*Key-words:* optical fiber sensor, ethanol, sucrose, sugarcane bioethanol industry, artificial neural networks, specklegram sensor.

## Lista de Ilustrações

Figura 2.1. Diagrama geral da produção de açúcar e etanol pelo processo de primeira geração. ....	5
Figura 2.2. Diagrama do processo de fermentação (EJISBERG, 2006). ....	7
Figura 2.3. Diagrama do processo de destilação do álcool hidratado. A coluna A corresponde ao esgotamento do vinho, enquanto que a B corresponde ao enriquecimento e segmentação da flegma (FINGUERUT <i>et al.</i> , 2008). ....	9
Figura 2.4. Estrutura básica de uma fibra óptica (AGRAWAL, 2002). ....	17
Figura 2.5. Perfil de índice de refração para os principais tipos de fibra: (a) monomodo step-index, (b) multimodo step-index e (c) multimodo graded-index (SALEH e TEICH, 1991). ....	17
Figura 2.6. Configurações de sensores a fibra óptica: (a) sensores extrínsecos e (b) intrínsecos (UDD, 2002). ....	19
Figura 2.7. Refletômetro a fibra óptica. A luz incidente é refletida na interface fibra-meio externo, e a intensidade refletida é função dos índices de refração do núcleo da fibra e da amostra. ....	23
Figura 2.8. Sensor químico baseado em FBG. O índice de refração do líquido $n_s$ modula o comprimento de onda de Bragg $\lambda_B$ da componente refletida. ....	24
Figura 2.9. Sensor químico baseado em LPFG. A luz que propaga no núcleo é acoplada na casca nos comprimentos de onda $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ dependendo do valor de $n_s$ (PATRICK <i>et al.</i> , 1998). ....	25
Figura 2.10. Sensor a fibra óptica do tipo “hetero-core”, com acoplamento entre fibras multimodo e monomodo. Os modos que propagam na casca da SMF interagem com o índice de refração do meio. ....	26
Figura 2.11. Sensor químico por SPR. Excitação de plasmas ocorre na interface entre o metal e um meio dielétrico (RONOT-TRIOLI <i>et al.</i> , 1996). ....	27
Figura 2.12. Exemplo de PCF para aplicação em sensoriamento de líquidos. ....	28
Figura 2.13. Montagem experimental de um espectrômetro a fibra óptica (KHIJWANIA <i>et al.</i> , 2007). ....	28
Figura 3.1. Configuração do refletômetro a fibra óptica. ....	30
Figura 3.2. Variação do índice de refração em função da concentração da amostra para (a) soluções de sacarose, frutose e glicose, e (b) mistura hidroalcoólica (LYDE e HAYNES, 2010). ....	32
Figura 3.3. Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo da concentração da amostra. ....	34
Figura 3.4. Variação da densidade em função da concentração da amostra para (a) soluções de sacarose, frutose e glicose, e (b) misturas hidroalcoólicas (LIDE e HAYNES, 2010). ....	44
Figura 3.5. Variação da viscosidade dinâmica absoluta em função da concentração da amostra para (a) soluções de sacarose, frutose e glicose, e (b) misturas hidroalcoólicas (LIDE e HAYNES, 2010). ....	44
Figura 3.6. “Specklegram” projetado em um plano a partir de uma fibra óptica multimodo. ....	46
Figura 3.7. Configuração do sensor a fibra óptica baseado na análise de “specklegrams” (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). ....	48

Figura 3.8. (a) Transdutor opto-mecânico e (b) sistema mecânico equivalente (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b).....	49
Figura 4.1. Intensidade luminosa refletida em função da concentração de etanol a diferentes temperaturas para os comprimentos de onda de (a) 1310 nm e (b) 1550 nm (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2010).....	51
Figura 4.2. Intensidade luminosa refletida em função da concentração de sacarose ou frutose a 22°C, 1550 nm. ....	52
Figura 4.3. Intensidade luminosa refletida em função da concentração de sacarose a diferentes temperaturas, para o comprimento de onda de 1550 nm. ....	53
Figura 4.4. Intensidade luminosa refletida em função da concentração de sacarose e frutose em uma mistura ternária a 22°C, 1550 nm. ....	54
Figura 4.5. Intensidade luminosa refletida em função da concentração de etanol e sacarose em uma mistura ternária a 22°C, 1550 nm (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012a).....	55
Figura 4.6. Amostras de usina sucroalcooleira analisadas quanto ao teor de açúcar a 22° C, 1550 nm: (▼) dorna de fermentação, (■) caldo clarificado, (●) pré-evaporado e (▲) xarope de sacarose.....	56
Figura 4.7. Amostras de usina sucroalcooleira analisadas quanto ao teor de etanol a 22° C: (●) água de lavagem de CO <sub>2</sub> , (▼) flegmaça, (◆) vinhaça, (■) dorna de fermentação, (▲) vinho centrifugado e (►) álcool hidratado. ....	56
Figura 4.8. Determinação da concentração de etanol em soluções binárias através do método e ajuste de curva: (a) 10°C, (b) 22°C, (c) 30°C e (d) 40°C. ....	57
Figura 4.9. Determinação da concentração de sacarose em soluções binárias a 22°C, através do método de ajuste de curva.....	58
Figura 4.10. Determinação da concentração de etanol em soluções binárias a 22°C, através de processamento por RNA (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012a).....	61
Figura 4.11. Determinação da concentração de sacarose em soluções binárias a 22°C, através de processamento por RNA (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012a).....	62
Figura 4.12. Monitoramento do processo de fermentação alcoólica realizado em reator simplificado, para 1310 nm. Inserção: derivada primeira da intensidade luminosa refletida. ....	65
Figura 4.13. Monitoramento do processo de fermentação alcoólica por batelada alimentada de solução de glicose realizado em biorreator, para 1310 nm. Inserção: derivada primeira da intensidade luminosa refletida (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012c). ....	66
Figura 4.14. Análise laboratorial de amostras coletadas durante a fermentação por batelada alimentada de solução de glicose: (▲) glicose, (■) células, (●) etanol, (►) glicerol, (▼) ácido acético (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012c).....	66
Figura 4.15. Monitoramento do processo de fermentação alcoólica por batelada alimentada de xarope de cana-de-açúcar realizado em biorreator, para 1310 nm. Inserção: derivada primeira da intensidade luminosa refletida (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012c).....	67
Figura 4.16. Análise laboratorial de amostras coletadas durante a fermentação por batelada alimentada de solução de glicose: (▲) glicose, (■) células, (●) etanol, (►) glicerol, (▼) ácido acético (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012c).....	67
Figura 4.17. Variação da intensidade luminosa refletida medida pelo sensor a fibra óptica em função da temperatura da amostra, para diferentes concentrações de etanol. ....	68

Figura 4.18. Variação de (a) capacitância e (b) período medida pelo micro-sensor interdigitado em função da temperatura da amostra, para diferentes concentrações de etanol.....	69
Figura 4.19. Curvas de intensidade media e NIPC na medição de uma amostra de 50 g de água (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	71
Figura 4.20. Efeito da massa da amostra na variação da intensidade media normalizada (valores de 0 a 1) (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	72
Figura 4.21. Efeito da massa da amostra na variação do NIPC (valores de 0 a 1) (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	72
Figura 4.22. Determinação da massa de amostra por processamento em RNA (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	73
Figura 4.23. Efeito da concentração de etanol da amostra na variação da intensidade media normalizada (valores de 0 a 1) (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	74
Figura 4.24. Efeito da concentração de etanol da amostra na variação do NIPC (valores de 0 a 1) (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	74
Figura 4.25. Determinação da concentração de etanol na amostra por processamento em RNA (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	75
Figura 4.26. Determinação da viscosidade dinâmica da amostra por processamento em RNA (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012b). .....	76
Figura A. 1. (a) Variação do índice de refração da amostras em função da intensidade luminosa normalizada e (b) derivada primeira do índice de refração em função da intensidade. Dados obtidos em soluções de sacarose, medidas a $\sim 22^{\circ}\text{C}$ e 1310 nm. ....	95

## Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Concentração de açúcares (wt%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas pelo método de ajuste de curva. Valores nominais obtidos por análise laboratorial. ....	60
Tabela 4.2. Concentração de etanol (vol%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas pelo método de ajuste de curva. Valores nominais obtidos por análise laboratorial. ....	60
Tabela 4.3. Concentração de açúcares (wt%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas através de processamento por RNA. Valores nominais obtidos por análise laboratorial (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012a).....	63
Tabela 4.4. Concentração de etanol (vol%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas através de processamento por RNA. Valores nominais obtidos por análise laboratorial (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012a).....	63
Tabela 4.5. Comparação entre os valores de concentração determinados pelos métodos de ajuste de curva e processamento por RNA. Teores de sacarose e etanol em wt% e vol%, respectivamente (FUJIWARA <i>et al.</i> , 2012a).....	63
Tabela 4.6. Erro médio absoluto (vol%) na detecção da concentração de etanol para os sensores óptico e capacitivo, após processamento por RNA.....	69
Tabela A.1. Relação sinal-ruído do sensor.....	96

## Lista de Abreviaturas e Siglas

### *Letras latinas*

$a$  – diâmetro do núcleo da fibra óptica [ m]

$a_{0m}$  – amplitude do  $m$ -ésimo modo

$a_i$  –  $i$ -ésimo coeficiente da função de ajuste de curva polinomial

$A$  – amplitude dos modos de um “specklegram” no estado perturbado, fator de amplificação da excitação acústica

$A_0$  – amplitude dos modos de um “specklegram” no estado não-perturbado

$A_i$  –  $i$ -ésimo coeficiente da fórmula de Sellmeier

$b$  – diâmetro da casca da fibra óptica [ m]

$C$  – concentração da amostra [wt%, vol%]

$d$  – coeficiente de amortecimento do sensor baseado em “specklegrams” [N.s/m]

$d_s$  – coeficiente de atrito viscoso do líquido [N.s/m]

$f$  – função matemática, frequência da excitação acústica [Hz]

$F$  – excitação acústica [N]

$g, g_0, G$  – funções matemáticas

$I$  – intensidade luminosa refletida normalizada, intensidade luminosa do “specklegram” no estado perturbado

$I_0$  – intensidade luminosa emitida [mW], intensidade luminosa do “specklegram” no estado não-perturbado

$I_R$  – intensidade luminosa refletida [mW]

$j$  – unidade imaginária

$k$  – constante de mola do sensor baseado em “specklegrams” [N/m]

$K$  – das perdas ópticas no sistema de sensoriamento

$m$  – massa do sistema mecânico do sensor baseado em “specklegrams” [kg]

$M$  – número de modos propagados

$m_s$  – massa do líquido [kg]

$N$  – grau da função de ajuste de curva polinomial  
 $n_1$  – índice de refração do núcleo da fibra óptica  
 $n_2$  – índice de refração da casca da fibra óptica  
 $n_{A, B}$  – índice de refração dos meios A e B  
 $n_{D1}, n_{D2}$  – índices de refração dos componentes de uma mistura binária  
 $n_P$  – índice de refração dos prismas no refratômetro de Abbe  
 $n_s$  – índice de refração da amostra analisada  
 $P_1, P_2, \dots$  – coeficientes da fórmula de Cauchy  
 $P_{ar}, P_s$  – potências ópticas no ar e no líquido [dBm]  
 $\mathfrak{R}$  – reflectância  
 $t$  – tempo [s]  
 $T$  – temperatura da amostra [°C]  
 $T_0$  – temperatura da fonte laser [°C]  
 $u$  – posição da placa inferior no sensor baseado em “specklegrams”  
 $x, y$  – coordenadas cartesianas no plano de projeção do “specklegram”

### ***Letras gregas***

$\delta$  – ângulo de transição da transmissão para a reflexão total interna no refratômetro Abbe [rad]  
 $\Delta a_m$  – variação em amplitude dos “specklegrams” nos estados perturbado e não-perturbado  
 $\Delta \phi_m$  – variação em amplitude dos “specklegrams” nos estados perturbado e não-perturbado  
 $\phi_{0m}$  – fase do  $m$ -ésimo modo [rad]  
 $\Phi_1, \Phi_2$  – frações volumétricas dos componentes de uma mistura binária [vol%]  
 $\lambda$  – comprimento de onda de operação do laser [nm]  
 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  – comprimentos de onda de acoplamento no LPFG [nm]  
 $\lambda_i$  –  $i$ -ésimo coeficiente da fórmula de Sellmeier [nm]  
 $\lambda_B$  – comprimento de onda de Bragg [nm]  
 $\rho$  – densidade [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\rho_1, \rho_2$  – densidades dos componentes de uma mistura binária [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\omega_1, \omega_2$  – frações mássicas componentes de uma mistura binária [wt%]

## *Abreviações*

AEAC – álcool etílico anidro combustível

AEHC, AH – álcool etílico hidratado combustível

AL – água de lavagem de CO<sub>2</sub>

CC – caldo clarificado

DR – amostra da dorna de fermentação

EIS – eletrodo íon seletivo

FBG – redes de Bragg em fibra (“fiber Bragg grating”)

FL – flegmaça

HPLC – cromatografia líquida de alta eficiência (“high performance liquid chromatography”)

LPFG – redes de período longo de fibra (“long-period fiber grating”)

MEG – monoetilenoglicol

mid-IR – infravermelho médio (“mid-infrared”)

MMF – fibra óptica multimodo (“multimode fiber”)

NIPC – coeficiente de produto interno normalizado (“normalized inner product coefficient”)

NIR – infravermelho próximo (“near-infrared”)

OFDR – refletometria óptica no domínio da frequência (“optical frequency-domain reflectometry”)

OTDR – refletometria óptica no domínio do tempo (“Optical time-domain reflectometry”)

PCF – fibra de cristais fotônicos (“photonic crystal fiber”)

PE – pré-evaporado

PVC – policloreto de vinila

RNA – redes neurais artificiais

SMF – fibra óptica monomodo (“single-mode fiber”)

SNR – relação sinal-ruído (“signal-to-noise ratio”)

SPR – ressonância de plasmons de superfície (“surface plasmon resonance”)

VC – vinho centrifugado

VN – vinhaça

XR – xarope de sacarose

## *Siglas*

CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol

LIQC – Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos

EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	4
<b>2.1 Produção de açúcar e álcool em usinas sucroalcooleiras</b> .....	4
2.1.1 <i>Fermentação alcoólica</i> .....	4
2.1.2 <i>Destilação e produção de álcool hidratado</i> .....	8
2.1.3 <i>Produção de álcool anidro</i> .....	10
<b>2.2 Determinação da concentração de sacarose ou etanol</b> .....	11
2.2.1 <i>Refratometria</i> .....	12
2.2.2 <i>Polarimetria</i> .....	12
2.2.3 <i>Densitometria</i> .....	13
2.2.4 <i>Técnicas eletroquímicas</i> .....	13
2.2.5 <i>Espectroscopia</i> .....	14
2.2.6 <i>Cromatografia</i> .....	15
<b>2.3 Sensores a fibra óptica</b> .....	16
2.3.1 <i>Fibras ópticas e comunicações ópticas</i> .....	16
2.3.2 <i>Sensores a fibra óptica</i> .....	18
<b>2.4 Sensores a fibra óptica para determinação da concentração de líquidos</b> ....	22
2.4.1 <i>Refletômetro a fibra óptica baseado em reflexão de Fresnel</i> .....	22
2.4.2 <i>Sensores químicos baseados em FBG</i> .....	23
2.4.3 <i>Sensores químicos baseados em LPFG</i> .....	24
2.4.4 <i>Sensores químicos por análise de ondas evanescentes</i> .....	25
2.4.5 <i>Sensores químicos baseados em ressonância de plasmon de superfície</i> .....	26
2.4.6 <i>Sensores químicos baseados em fibras de cristais fotônicos</i> .....	27
2.4.7 <i>Espectrômetros a fibra óptica</i> .....	27
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	29
<b>3.1 Refletômetro a fibra óptica</b> .....	29
3.1.1 <i>Configuração do sensor</i> .....	29
3.1.2 <i>Princípio de medição</i> .....	30
3.1.3 <i>Determinação da concentração pelo método de ajuste de curva</i> .....	32
3.1.4 <i>Determinação da concentração pelo método de redes neurais artificiais</i> .....	34
<b>3.2 Análise de soluções de açúcar, etanol e amostras de usina sucroalcooleira</b> .....	36
3.2.1 <i>Procedimento experimental</i> .....	36
3.2.2 <i>Análise da mistura etanol-água</i> .....	36
3.2.3 <i>Análise de soluções de açúcar</i> .....	37
3.2.4 <i>Análise do sistema ternário sacarose-etanol-água</i> .....	37
3.2.5 <i>Análise de amostras de usina sucroalcooleira</i> .....	38
<b>3.3 Monitoramento do processo de fermentação alcoólica</b> .....	38
3.3.1 <i>Monitoramento do processo de fermentação</i> .....	38
3.3.2 <i>Procedimento experimental</i> .....	40
3.3.3 <i>Análise dos dados</i> .....	41
<b>3.4 Análise colaborativa por sensores óptico e capacitivo</b> .....	42

3.4.1 Sensor capacitivo de eletrodos interdigitados .....	42
3.4.2 Procedimento experimental .....	43
<b>3.5 Sensor a fibra óptica baseado em “specklegrams” .....</b>	<b>44\</b>
3.5.1 Sensores baseados em “specklegrams” .....	44\
3.5.2 Análise de “specklegrams” .....	45\
3.5.3 Desenvolvimento do sensor .....	48
3.5.4 Procedimento experimental .....	49
3.5.5 Processamento de dados .....	50
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>51</b>
<b>4.1 Análise de soluções de açúcar e etanol .....</b>	<b>51</b>
4.1.1 Análise da mistura etanol-água .....	51
4.1.2 Análise de soluções de açúcar .....	52
4.1.3 Análise do sistema ternário sacarose-etanol-água .....	54
4.1.4 Análise de amostras de usina sucroalcooleira .....	55
<b>4.2 Determinação da concentração de sacarose e etanol .....</b>	<b>56</b>
4.2.1 Método de ajuste de curva .....	56
4.2.2 Processamento por redes neurais artificiais .....	60
<b>4.3 Monitoramento do processo de fermentação alcoólica .....</b>	<b>64</b>
<b>4.4 Análise colaborativa por sensores óptico e capacitivo .....</b>	<b>68</b>
<b>4.5 Sensor a fibra óptica baseado em “specklegrams” .....</b>	<b>70\</b>
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
5.1 Conclusões .....	77
5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	79
<b>Produção científica .....</b>	<b>80</b>
<b>Trabalhos publicados e aceitos para publicação em periódicos .....</b>	<b>80</b>
<b>Trabalhos publicados e submetidos a anais de congressos internacionais .....</b>	<b>80</b>
<b>Trabalhos publicados e submetidos a anais de congressos nacionais .....</b>	<b>82</b>
<b>Patentes .....</b>	<b>83</b>
<b>Referências .....</b>	<b>84</b>
<b>APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS DO SENSOR .....</b>	<b>95</b>
<b>A.1 Sensibilidade do sensor a fibra óptica .....</b>	<b>95</b>
<b>A.2 Análise do ruído .....</b>	<b>96</b>

# 1 INTRODUÇÃO

No presente cenário mundial, aspectos econômicos e ambientais, como questões relacionadas ao aquecimento global e desenvolvimento sustentável, têm despertado o interesse por fontes de energia renováveis em substituição aos combustíveis fósseis, cuja utilização responde por aproximadamente 80% do suprimento mundial (GOLDEMBERG, 2007). Neste contexto, o bioetanol proveniente da cana-de-açúcar figura como uma das principais alternativas capazes de suprir uma parte da demanda por combustíveis no mundo (LEITE *et al.*, 2009), de forma limpa, sustentável e economicamente viável (GOLDEMBERG *et al.*, 2004). Ademais, em comparação às matérias-primas utilizadas em outras localidades do mundo, tais como o milho (Estados Unidos), beterraba (Alemanha), sorgo sacarino (África) e trigo (Europa), o bioetanol de cana-de-açúcar viabiliza o melhor balanço energético (relação entre energia renovável produzida por energia fóssil utilizada), o que indica uma alta capacidade na redução da emissão de gases que causam efeito estufa (MACEDO, 2007).

Atualmente, a grande maioria das usinas sucroalcooleiras no Brasil baseia-se na tecnologia de primeira geração, na qual são realizados diversos processamentos, como, por exemplo, moagem da cana-de-açúcar, clarificação e esterilização do caldo, fermentação do mosto, centrifugação do vinho, destilação do álcool e desidratação do etanol (FINGUERUT *et al.*, 2008). Contudo, durante cada uma destas etapas, são observadas diversas perdas no controle do teor de sacarose ou etanol (PAIVA e MORABITO, 2009), tornando indispensável o desenvolvimento de técnicas para monitoramento eficiente e aprimoramento do controle do processo, de sorte a garantir a qualidade final dos produtos.

O monitoramento da concentração de açúcares ou etanol pode ser realizado por meio de diversas técnicas, tais como refratometria convencional, polarimetria, espectrometria, cromatografia e densitometria. Entretanto, algumas destas metodologias demandam a utilização de instrumentação sofisticada, além da operação por parte de profissionais altamente treinados, dificultando a sua implementação em ambiente industrial. Não obstante, a maioria destas técnicas consiste de procedimentos laboratoriais, o que não permite mensurar o teor alcoólico de forma

contínua e em tempo real, acarretando em atrasos na produção devido à necessidade de retificar a composição dos produtos.

Por outro lado, sensores a fibra óptica figuram como uma tecnologia de impacto para a detecção da concentração em misturas líquidas devido, principalmente, a características como tamanho compacto, acessibilidade a áreas remotas, imunidade à radiação eletromagnética, liberdade de distribuição geométrica, possibilidade de multiplexação de sinais, medição através de ensaios não destrutivos, baixa perturbação no fluxo da amostra, alta sensibilidade e rápido tempo de resposta (UDD, 2002; CULSHAW, 2004). Não obstante estes dispositivos exibem alta resistência em ambientes inóspitos e não oferecem risco de explosão, características desejáveis no monitoramento dos processos de fermentação e destilação.

Acerca destes problemas, o Laboratório de Materiais e Dispositivos Fotônicos (LIQC), FEM/UNICAMP, possui o know-how e a tecnologia para o desenvolvimento de sistemas de sensoriamento à fibra óptica baseado para determinação de concentrações alcoólicas (UNICAMP, 2010), bem como para a fabricação de fibras ópticas especiais (FUJIWARA, 2009; UNICAMP, 2007 e UNICAMP, 2007a). Estudos recentes apontaram perspectivas promissoras para a metodologia de sensoriamento, com capacidades para detecção de pequenas concentrações de álcool em água ou gasolina (TAKEISHI, 2009).

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia de sensoriamento a fibra óptica baseada no princípio de refletometria, aplicada à determinação da concentração de sacarose e etanol em amostras líquidas. O sistema de sensoriamento foi aplicado em primeira instância na análise de soluções binárias de açúcares e etanol, visando investigar o efeito de parâmetros como a concentração e a temperatura do líquido na resposta do sensor. Posteriormente, o refletômetro foi avaliado na medição de soluções ternárias, bem como em amostras de produtos, co-produtos e efluentes da usina sucroalcooleira, realizando a determinação da concentração através de processamento por redes neurais artificiais. Adicionalmente, o sensor foi utilizado no monitoramento em tempo real do processo de fermentação, permitindo visualizar a evolução da conversão de açúcares em álcool. Por fim, é proposta nesta pesquisa uma metodologia inovadora para predição de massa, concentração e viscosidade das amostras através da análise de

hologramas de interferência modal, gerados mediante excitação da fibra por perturbações acústicas.

O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução acerca da problemática a ser abordada, ou seja, a necessidade de aprimoramento dos processos de obtenção de bioetanol, dada a demanda por fontes renováveis de energia, bem como a descrição dos objetivos principais do projeto.

O Capítulo 2 aborda as etapas de produção de açúcar e álcool em usinas sucroalcooleiras, abrangendo os estágios de fermentação, destilação e desidratação, com ênfase na tecnologia de primeira geração. Em seqüência, são descritas técnicas, tanto laboratoriais quanto industriais, empregadas na determinação do teor de açúcar e etanol em amostras da usina. Posteriormente, é apresentado um panorama acerca de sensores a fibra óptica, finalizando o capítulo com um estudo direcionado ao sensoriamento de líquidos.

O Capítulo 3 descreve a configuração do refletômetro a fibra óptica, discorrendo sobre a correlação entre o sinal medido (intensidade luminosa refletida) e as variáveis das soluções analisadas ou do sistema óptico (concentração, temperatura e comprimento de onda). Em seguida, são apresentados os métodos matemáticos empregados no processamento dos sinais medidos. O capítulo prossegue com a descrição detalhada dos procedimentos experimentais, tanto realizados no LIQC, quanto conduzidos em cooperação com outras instituições, como o CTBE e a EPUSP. Por fim, é apresentada a metodologia de análise de hologramas gerados por ruído modal aplicada ao sensoriamento de líquidos.

Os resultados obtidos nesta pesquisa são ilustrados e discutidos no Capítulo 4. O desempenho do sistema de sensoriamento é demonstrado principalmente comparando-se os valores de concentração nominal com os obtidos após processamento por redes neurais artificiais. Todos os fenômenos observados são devidamente justificados com base na literatura.

Finalmente, o Capítulo 5 sumariza as conclusões do projeto de pesquisa, indicando também sugestões para desenvolvimentos futuros.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

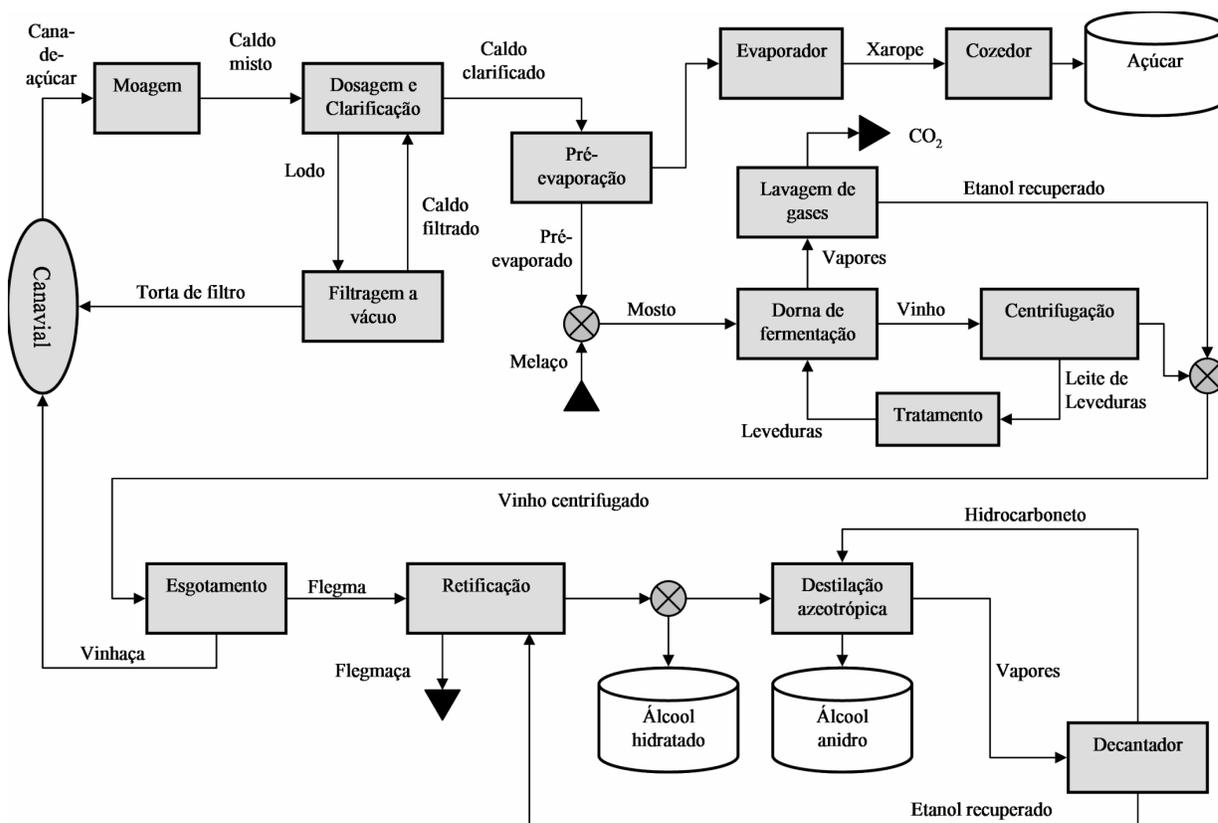
### 2.1 Produção de açúcar e álcool em usinas sucroalcooleiras

Originalmente, a agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil era destinada praticamente à produção de açúcar e eventualmente alguns produtos derivados. Contudo, com a implementação do programa para substituição de combustíveis fósseis proposto pelo governo nos anos 1970, as refinarias passaram a produzir tanto o álcool hidratado quanto o álcool anidro, para uso direto como combustível ou para ser acrescido à gasolina, respectivamente (ROSSELL *et al.*, 2006). Assim, nos últimos 30 anos diversos aprimoramentos ocorreram no setor sucroalcooleiro, como, por exemplo, o mapeamento genético e desenvolvimento de novas espécies de cana-de-açúcar, controle de pragas e melhorias na fertilização e irrigação da plantação, otimização das etapas de corte e transporte da cana, auto-suficiência na geração de energia elétrica, automação dos processos industriais, entre outros (MACEDO, 2007). Como resultado, atualmente o Brasil figura como um dos maiores produtores de açúcar e bioetanol, sendo que em 2009 a produção nacional foi de ~27,5 bilhões de litros de etanol e ~31 milhões de toneladas de açúcar (UNICA, 2012). Embora diversos estudos tenham sido conduzidos com sucesso acerca da produção de etanol lignocelulósico a partir da hidrólise da biomassa (GOLDEMBERG, 2007), denominado álcool de segunda geração, no presente cenário, a totalidade das usinas ainda é baseada na tecnologia de primeira geração, que consiste nas etapas de fermentação e destilação alcoólica (Figura 2.1), conforme apresentado a seguir, com base nos trabalhos de Finguerut *et al.* (2008) e Ejisberg (2006).

#### 2.1.1 Fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica é um processo biológico que consiste na conversão de açúcares em etanol e gás carbônico. As reações químicas responsáveis pela fermentação ocorrem no interior das células de organismos, como as leveduras, e são catalisadas por enzimas específicas, sensíveis às condições do meio de cultura. Deste modo, para maximizar o montante de produção de etanol, é necessário controlar diversos fatores, como temperatura, pH, concentração de

açúcares e adição de nutrientes. Ademais, um processo otimizado visa à obtenção de álcool com a maior concentração final possível utilizando a menor quantidade de açúcares e outros insumos no menor tempo possível, garantido por um sistema flexível e robusto.



**Figura 2.1.** Diagrama geral da produção de açúcar e etanol pelo processo de primeira geração.

Em geral qualquer matéria-prima contendo açúcares pode ser sujeita à fermentação alcoólica. No caso do Brasil, utiliza-se principalmente da cana-de-açúcar e seus derivados (caldo de cana, melço e mistura destes componentes). Entretanto, apesar da grande disponibilidade, ocorrem variações na composição e no teor de açúcares deste substrato, devido a parâmetros sazonais, uma vez que a colheita ocorre durante 180 dias por ano, além de deterioração de açúcares devido a cortes ou pragas, resultando em uma matéria-prima não-uniforme.

A extração do caldo a partir da cana-de-açúcar é realizada através de moagem do substrato. Inicialmente, a cana é limpa com o intuito de remover areia e outras impurezas minerais e orgânicas. Em seguida, o substrato é cortado em partes pequenas, visando à otimização da

extração, e submetido à moagem através de uma série de rolos, enquanto um fluxo contrário de água atravessa o sistema. Este processo proporciona a extração de açúcares com eficiência de 95%, e gera como produto o caldo de cana.

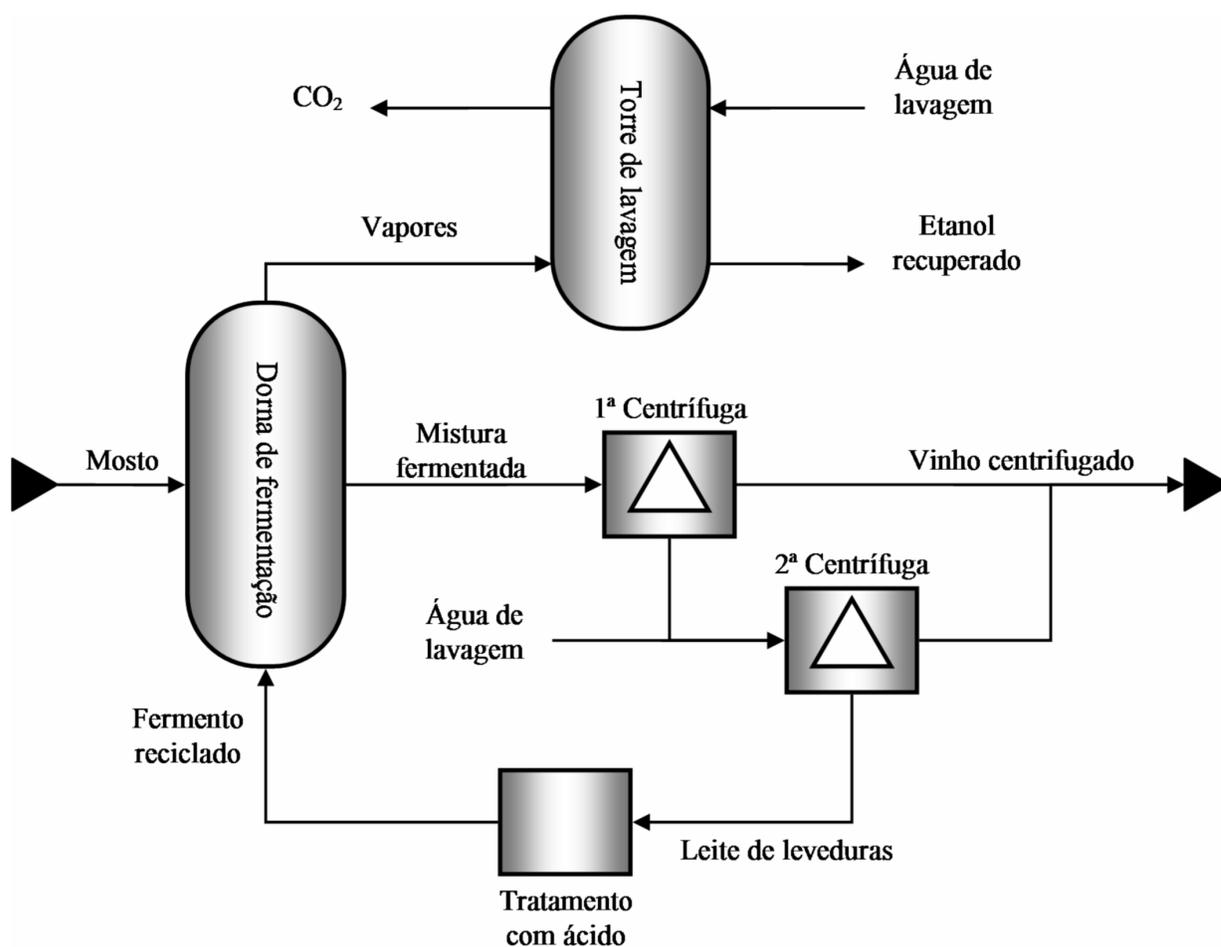
Antes da fermentação, é necessário ainda tratar o caldo que sai da moenda, eliminando-se as impurezas grosseiras, como bagaço e areia, bem como contaminantes bacterianos. O caldo é peneirado e, em seguida, para remover os sólidos de suspensão, adiciona-se leite de cal, formando um precipitado de composição complexa. O caldo é então aquecido até a temperatura de ebulição e submetido a um sistema de separação de gases. Finalmente, o caldo é enviado a um tanque de clarificação, onde permanece por algumas horas. Este equipamento realiza a separação por cima entre o caldo clarificado contendo poucas impurezas e lodo, e por baixo contendo a matéria orgânica e inorgânica coagulada. O lodo é lavado com água condensada, de sorte que a água de lavagem é reciclada para o processo de fermentação. Já o caldo clarificado é novamente peneirado e esterilizado, para então ser enviado à produção de açúcar ou à fermentação.

Em relação à obtenção de açúcar, depois de decantado, o caldo passa por uma série de evaporadores pressurizados, promovendo a eliminação de água e o aumento da concentração de sacarose, resultando ao término do processo em um xarope com concentração de ~65 °Bx (BRIX). O xarope é então enviado às caixas de cozimento a vácuo, onde é formada uma massa agregada a cristais de açúcar. Esta massa é descarregada em cristalizadores, onde ocorre o resfriamento, e posteriormente o peneiramento dos cristais em centrífugas. A massa restante é misturada com mais xarope e cozida novamente, formando o melaço e mais cristais. Finalmente, os cristais de açúcar são lavados, secados e enviados ao armazenamento.

No que tange à produção de etanol, o processo de fermentação, ilustrado na Figura 2.2, é caracterizado por um ciclo de uso e reuso de leveduras, mantidas a condições ótimas de temperatura e pH, de forma a inibir a síntese de outros produtos que não o álcool.

O fermento proveniente de um ciclo anterior é tratado e depositado no tanque de fermentação. Em seguida, o mosto, uma mistura de caldo, melaço e água, é adicionado à dorna de fermentação e mantido durante um período de 3 a 7 horas. A manutenção da temperatura na

dorna é realizada rigorosamente durante o processo, através da variação do fluxo de admissão de mosto e de água para resfriamento. Quando o tanque estiver cheio e a densidade de seu conteúdo for suficientemente baixa e constante, este é descarregado para as centrífugas, que promovem a separação do fermento. A suspensão concentrada de leveduras (leite de leveduras) é tratada com ácido, podendo ser reutilizada em novas fermentações, enquanto que porção pobre em fermento (vinho centrifugado) é enviada para um tanque pulmão e, então, encaminhada à destilação.



**Figura 2.2.** Diagrama do processo de fermentação (EJISBERG, 2006).

Ainda durante a fermentação, uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> é produzida, de forma que este fluxo de gases carrega também uma quantia de etanol, representando perdas na produção total de álcool. Este problema é reduzido através da instalação de torres de lavagem de gases, que permitem a recuperação de 99,5% do etanol contido no gás.

Do ponto de vista operacional, o projeto de um sistema de fermentação deve garantir o máximo rendimento na conversão de açúcar em etanol (cerca de 91% nos processos atuais), com o maior teor alcoólico final possível, além da minimização do tempo de fermentação, do uso de água e produtos químicos, dos gastos com energia e das operações manuais, através da implementação de sistemas de instrumentação automatizados.

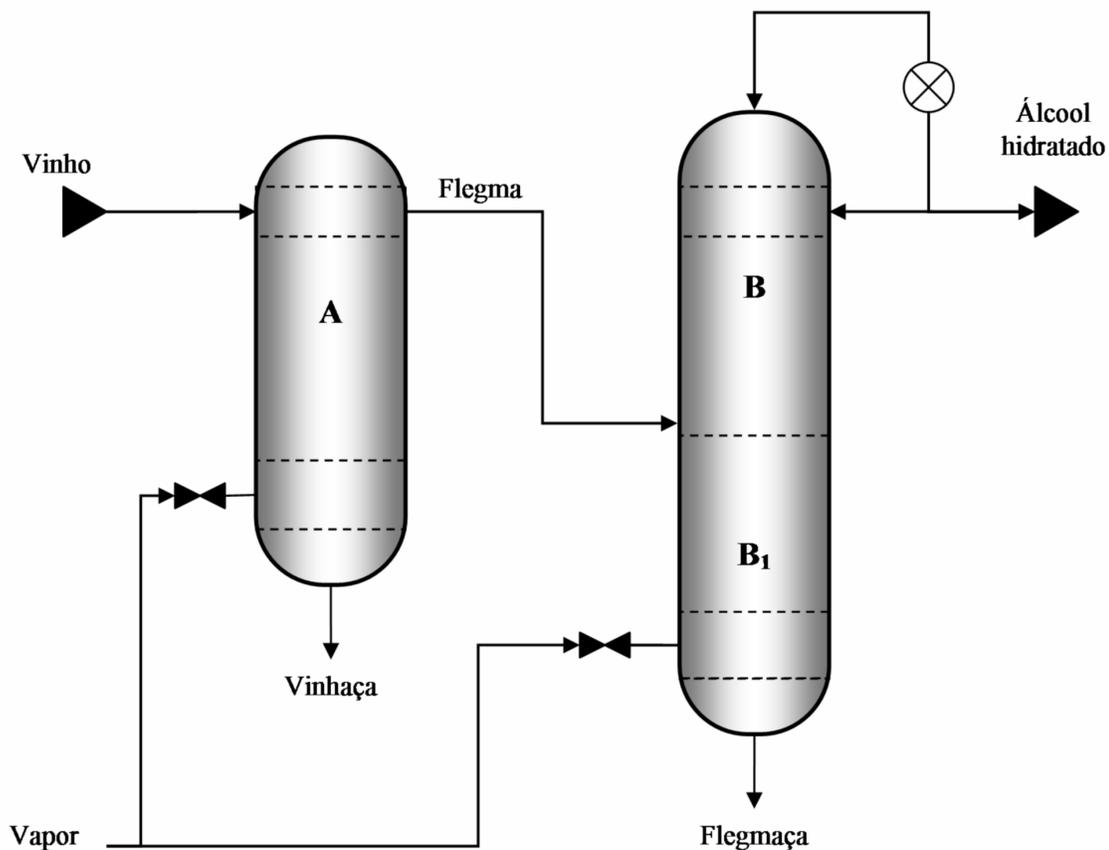
### *2.1.2 Destilação e produção de álcool hidratado*

O vinho centrifugado resultante da fermentação consiste de uma solução hidroalcoólica com teores alcoólicos entre 7% e 11% em volume, composta também por componentes secundários oriundos do processo de fermentação, tais como alcoóis, aldeídos, ésteres, gás carbônico, açúcares não-fermentados, entre outros. Assim, na etapa de destilação, o etanol é separado do vinho centrifugado.

A concentração final da solução de etanol depende do tipo de produto desejado. De acordo com a legislação brasileira, o álcool para uso como combustível (Álcool etílico hidratado combustível – AEHC) deve possuir teor alcoólico de 92,6 a 93,8 vol% (porcentagem em volume), o que corresponde a 99,6 Gay-Lussac (GL). Já no caso do álcool utilizado como aditivo em gasolina (Álcool etílico anidro combustível – AEAC), este teor é estipulado em um valor mínimo de 99,3 vol%, ou 95,5 GL (GOLDEMBERG *et al.*, 2004).

A destilação para produção de AEHC ocorre em duas colunas, uma para esgotamento do vinho e outra para enriquecimento e segmentação da flegma, conforme apresentado na Figura 2.3.

Inicialmente, o vinho é alimentado a 90 °C através da parte superior da coluna de esgotamento. O vinho é esgotado por meio de uma série de bandejas, resultando em uma corrente de fundo com cerca de 0,02 wt% (porcentagem em massa) de etanol, o que representa uma perda de 0,25% da produção. Esta corrente é denominada vinhaça, e pode ser reaproveitada como fertilizante na lavoura de cana.



**Figura 2.3.** Diagrama do processo de destilação do álcool hidratado. A coluna A corresponde ao esgotamento do vinho, enquanto que a B corresponde ao enriquecimento e segmentação da flegma (FINGUERUT *et al*, 2008).

A evaporação dos componentes voláteis na coluna de esgotamento é promovida com o borbulhamento de vapor de baixa pressão através da base da coluna. Dessa forma, a fase líquida é esgotada nas bandejas, enquanto que o etanol é recuperado em fase vapor e extraído na corrente de flegma, que possui teor alcoólico de ~44 wt%.

A flegma em fase vapor é alimentada através da base da coluna de enriquecimento, atravessando uma série de bandejas e, ao entrar em contato com o refluxo de líquido alimentado no topo, adquire concentrações alcoólicas cada vez mais elevadas. Parte do vapor condensado na parte superior da coluna é readmitida para garantir a presença de fase líquida nas bandejas, enquanto que a outra parte é extraída como álcool hidratado. Já o líquido formado no fundo da coluna de enriquecimento retorna para a o topo da coluna de esgotamento, onde é adicionado ao vinho e novamente destilado.

Alternativamente, alguns sistemas de destilação fazem uso de uma seção adicional de esgotamento na coluna de enriquecimento e segmentação da flegma. Desta forma, o produto líquido formado é tratado na seção adicional, e não enviado à coluna de esgotamento, resultando em uma corrente de fundo com 0,02 wt% de etanol, denominada flegmaça, minimizando as perdas de álcool no processo. Ao contrário da vinhaça, a flegmaça possui um alto grau de pureza e é composta praticamente por água, o que possibilita a sua aplicação na limpeza dos equipamentos e, posteriormente, na fertilização da lavoura de cana.

### *2.1.3 Produção de álcool anidro*

A concentração alcoólica do AEHC aproxima-se muito da mistura azeotrópica etanol-água, inviabilizando a separação das fases líquida e vapor por destilação convencional. Deste modo, para aumentar o teor alcoólico da mistura, é necessário aplicar métodos alternativos para desidratação do etanol. Dentre os processos utilizados no Brasil, encontram-se a destilação azeotrópica, o método de peneiras moleculares e a destilação extrativa.

O processo de destilação azeotrópica é o método mais utilizado no Brasil, respondendo por quase 70% da produção nacional. Este processo baseia-se na adição de um terceiro componente – originalmente o benzeno, atualmente substituído pelo ciclohexano – à mistura azeotrópica binária, promovendo modificações no equilíbrio de fases líquido e vapor. Deste modo, a água e o hidrocarboneto são concentrados em fase vapor, enquanto que apenas uma pequena parte do etanol é evaporada, remanescendo em sua grande maioria na fase líquida. Este processo é realizado através de duas colunas. Na primeira, o álcool hidratado é adicionado na região intermediária da coluna e misturado ao ciclohexano, sendo que a parte líquida é extraída no fundo da coluna como álcool anidro, enquanto os vapores são separados em um decantador e enviados à segunda coluna, que promove a recuperação de todo o ciclohexano para reutilização na coluna anterior. Ainda nesta coluna, forma-se no fundo uma solução contendo álcool e água, que é reenviada à destilação através da coluna de enriquecimento e segmentação da flegma.

O método da peneira molecular, por sua vez, consiste na implementação de sólidos porosos, denominados zeólitas, para aprisionamento de moléculas de água, promovendo a purificação do álcool hidratado. Esta técnica responde por menos de 10% das metodologias empregadas no Brasil.

Finalmente, a destilação extrativa, se baseia na utilização de um solvente, ou agente extrativo, para reduzir a volatilidade da água, de forma a concentrar o etanol na fase de vapor. Tipicamente, emprega-se o monoetilenoglicol (MEG) como solvente, devido às suas interações com as moléculas de água. O MEG é admitido próximo ao topo da coluna de desidratação, escoando em direção ao fundo, enquanto que o álcool hidratado é introduzido através da região intermediária da coluna, reduzindo a concentração de água no etanol evaporado, e eliminando o álcool presente na fase líquida formada no fundo. Esta fase líquida, constituída praticamente de MEG e água, é direcionada à coluna regeneradora com o intuito de purificar o solvente, tornando-o reutilizável em novas desidratações. O produto do topo desta coluna é composto basicamente por água, podendo conter pequenas concentrações de etanol. Logo, recomenda-se enviar este produto novamente à destilação, de forma a recuperar o álcool presente. Esta metodologia é utilizada em cerca de 25% das plantas no Brasil.

Do ponto de vista operacional, o método de destilação azeotrópica apresenta um custo de implementação mais baixo, com a contrapartida de um alto consumo de energia para formação de vapor, ao contrário do que ocorre na destilação extrativa, o que explica o rápido crescimento da participação do método extrativo no cenário nacional.

## **2.2 Determinação da concentração de sacarose ou etanol**

Durante os diversos estágios da cadeia de produção de etanol, o controle do teor de açúcares e álcool dos produtos e efluentes gerados figura como um aspecto primordial, tanto para preservar a qualidade do produto quanto para maximizar a capacidade produtiva. Particularmente, a determinação da concentração pode ser obtida por intermédio da aferição de diversas propriedades físico-químicas da amostra, como, por exemplo, a sua densidade, índice de refração

ou condutividade elétrica. Os principais métodos empregados para esta finalidade são relatados a seguir.

### 2.2.1 Refratometria

Em uma solução pura de açúcar e água, a determinação da concentração pode ser obtida diretamente através da medição da porcentagem de sólidos solúveis. Métodos baseados na determinação do peso específico da substância são laboriosos, exigindo a realização de diversas etapas de secagem. Neste contexto, uma alternativa para a identificação da amostra baseia-se na medição do índice de refração através de refratometria (TOLMAN e SMITH, 1906).

No caso do refratômetro de Abbe, a amostra é posicionada entre dois prismas de alta refletividade, com índice de refração  $n_p$ . Um feixe luminoso difuso é emitido, atravessa o prisma de iluminação e atinge a interface com a amostra em diferentes ângulos em relação à direção normal. Dado o índice de refração da amostra  $n_s$ , se o ângulo de incidência for maior do que  $\arcsin(n/n_p)$  e  $n_p > n_s$ , ocorre reflexão total interna na interface e a luz não é transmitida através da amostra. Caso contrário, a luz transmitida passa pela amostra, pelo prisma de medição e por um conjunto de lentes, formando uma região iluminada na ocular do refratômetro. A um dado ângulo  $\delta$ , onde ocorre transição da transmissão para a reflexão total interna, a imagem projetada na ocular apresenta uma diferença perceptível entre as regiões iluminada e não-iluminada. Deste modo, variando-se o ângulo de visualização, é possível correlacionar a posição relativa entre a região escura e a região iluminada com o índice de refração da substância, por meio de uma escala previamente calibrada (RHEIMS *et al.*, 1997).

### 2.2.2 Polarimetria

Açúcares são substâncias opticamente ativas, ou seja, de acordo com a sua concentração promovem a rotação do plano de polarização da luz com deslocamentos angulares particulares (DORN *et al.*, 1984). Desse modo, polarímetros ou eventualmente sacarímetros são equipamentos que permitem medir a rotação do plano de polarização, permitindo correlacionar esta propriedade à concentração de açúcar na amostra. O polarímetro é constituído por dois

primas paralelos: o primeiro responsável por polarizar a luz em uma certa direção, e o segundo utilizado como analisador. A amostra líquida é posicionada entre estes dois prismas, de sorte que a luz emitida pela fonte atravessa todo o conjunto. Devido às propriedades ópticas da amostra, o plano de polarização da luz incidente é rotacionado ao ser transmitido pela amostra, e dependendo da orientação do prisma analisador, a intensidade luminosa detectada pode assumir valores maiores ou menores. Assim, a rotação do plano de polarização é determinada de acordo com a rotação do prisma analisador, sendo que alguns açúcares podem polarizar a luz para a direita (“+”, dextrorrotatória) ou para a esquerda (“-”, levorrotatória) (PAYNE, 1968).

### *2.2.3 Densitometria*

A partir do valor da densidade, é possível determinar a concentração de uma mistura etanol-água ou sacarose-água, bem como estimar o teor de álcool ou açúcares em uma amostra complexa. Assim, a técnica de densitometria figura como uma das técnicas mais usuais para monitoramento da concentração em usinas sucroalcooleiras. Embora este procedimento seja realizado tipicamente “off-line”, ou seja, a amostra é primeiramente coletada na linha de produção para então ser analisada em laboratório, existem atualmente densímetros que podem ser instalados diretamente no ambiente monitorado. Um exemplo consiste na utilização de um sensor de pressão capacitivo diferencial, cujos terminais são dispostos no líquido espaçados de uma determinada altura. Logo, de posse do valor de pressão diferencial e conhecendo-se a distância entre os dispositivos, é possível estimar a densidade e, conseqüentemente, a concentração de etanol ou açúcar na amostra (SMAR, 2001).

### *2.2.4 Técnicas eletroquímicas*

A determinação da concentração de açúcares também pode ser realizada através de processos eletroquímicos baseados em mini-reatores, como os eletrodos íon-seletivos (EIS). Os EIS podem identificar e responder a variações de atividade iônica em curtos intervalos de tempo (SOLSKY, 1988). Deste modo, um eletrodo sensível a um dado tipo de açúcar, como uma enzima imobilizada em membrana, gera um potencial elétrico de magnitude proporcional à sua atividade iônica. Por sua vez, este potencial é medido através de voltímetros ou amperímetros e a

sua intensidade pode ser correlacionada à concentração da amostra. A identificação de diferentes tipos de açúcares é realizada por meio de EIS dispostos em paralelo, de sorte que cada eletrodo apresenta uma resposta particular a cada tipo de soluto, seja para sacarose, frutose ou glicose, com estes integrados a um sistema automatizado de análise por injeção de fluxo (MATSUMOTO *et al.*, 1988).

Em relação à determinação de etanol, a técnica de EIS também pode ser empregada mediante a utilização do reator enzimático correto (MATSUMOTO, 1990). Outro método eletroquímico consiste de sensores baseados em célula de combustível. Dois eletrodos de platina são separados por um suporte de policloreto de vinila (PVC), impregnado com eletrólitos ácidos. Neste sentido, o etanol é oxidado na presença do eletrodo, enquanto que o oxigênio é reduzido, de forma que a corrente elétrica gerada neste processo é correlacionada ao teor alcoólico (CHEN *et al.*, 1999). Não obstante, transdutores baseados em estruturas interdigitadas também apresentam sensibilidade na identificação de soluções alcoólicas. O princípio de medição refere-se às propriedades capacitiva e resistiva da amostra. Ao submergir o transdutor no líquido, a solução analisada preenche os espaços entre os eletrodos, atuando como o dielétrico dos capacitores. Deste modo, variações na composição da amostra resultam em mudanças na constante dielétrica e, conseqüentemente, no valor de capacitância ou alguma variável relacionada à impedância medida pelo sensor (HOFMANN *et al.*, 1996).

### 2.2.5 Espectroscopia

Compostos químicos que possuem ligações covalentes absorvem radiação na faixa do infravermelho, sendo que os comprimentos de onda relacionados à energia vibracional são compreendidos de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$ . Assim, os componentes do espectro eletromagnético que coincidem com as freqüências naturais de vibração da molécula são absorvidos, causando um aumento na amplitude de vibração de suas ligações químicas. Uma vez que cada tipo de ligação possui uma freqüência natural de vibração diferente, e considerando que tipos de ligação idênticos em compostos diferentes estão sujeitos a ambientes distintos, moléculas com diferentes estruturas apresentam espectros de absorção distintos no infravermelho, ou seja, cada substância química é associada a somente um espectro característico (PAIVA *et al.*, 2009).

A determinação do espectro de absorção da amostra é realizada por meio de um espectrômetro infravermelho, ou espectrofotômetro. Uma fonte de luz no infravermelho emite o sinal óptico que é derivado em duas direções, sendo que uma é emitida na amostra analisada, enquanto a outra irradia uma célula de referência. A luz é então recombinada e uma grade de difração realiza a separação do espectro em comprimentos de onda discretos. Assim, a energia absorvida é relacionada à frequência da luz, produzindo o espectro característico da amostra, e permitindo identificar e quantificar o líquido analisado. Alternativamente, o espectrofotômetro pode ser configurado para operar como um interferômetro, com um sistema anexo que calcula a transformada de Fourier possibilita recuperar a informação espectral do interferograma (PAIVA *et al.*, 2009).

A técnica de espectroscopia permite determinar a concentração de misturas hidroalcoólicas (BENES *et al.*, 2004) ou de soluções de açúcar, operando nas faixas do infravermelho próximo e médio. Nota-se que a interpretação dos espectros pode exigir a utilização de métodos sofisticados como a análise multidimensional de variáveis (CADET, 1999). Outro problema é a presença de bandas de absorção decorrentes da água ou de íons hidroxila, que podem afetar os resultados durante o cálculo das concentrações (RAMBLA *et al.*, 1997).

### 2.2.6 Cromatografia

A cromatografia consiste na identificação de uma amostra por meio da separação das fases de seus constituintes em uma coluna. A fase móvel (solvente) pode ser um líquido ou gás, enquanto que a fase estacionária é formada por um líquido altamente viscoso ou pelas próprias partículas sólidas. Os solutos separados ao longo da coluna são observados por meio de diversos tipos de detectores, de forma que o gráfico da detecção em função do tempo de separação é denominado cromatograma. Assim, a determinação do tipo de soluto e de sua concentração é obtida pela razão entre os tempos de permanência do soluto na fase estacionária e na fase móvel (HARRIS, 2008).

A técnica de cromatografia gasosa pode ser utilizada para a determinação do teor de etanol (PRASAD *et al.*, 2008), enquanto que a cromatografia líquida é usualmente empregada na análise do teor de açúcares ou etanol (PALMER e BRANDES, 1974). Embora estas metodologias permitam a separação de misturas ainda mais complexas, um dos grandes problemas da cromatografia é a dificuldade na realização de uma análise não-destrutiva e em tempo real da amostra.

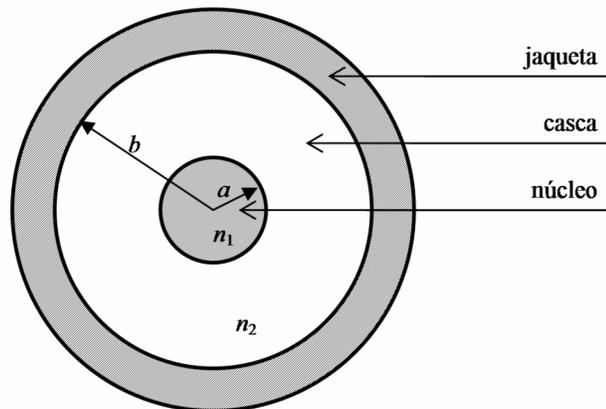
## 2.3 Sensores a fibra óptica

### 2.3.1 Fibras ópticas e comunicações ópticas

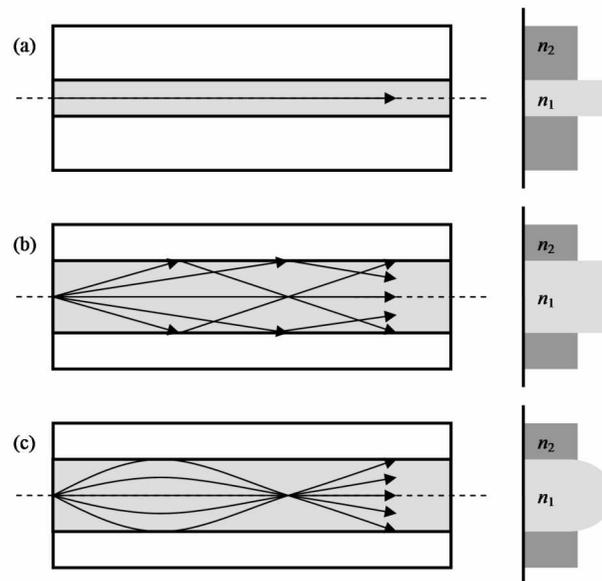
A fibra óptica é caracterizada como um guia de onda dielétrico de geometria tipicamente cilíndrica, onde a energia eletromagnética na forma de luz é confinada em seu interior e transmitida na direção paralela ao seu eixo, devido ao fenômeno de reflexão total interna. A estrutura básica de uma fibra é apresentada na Figura 2.4: um núcleo (“core”) cilíndrico de raio  $a$  e índice de refração  $n_1$  é circundado por uma casca (“cladding”) de raio  $b$  e índice  $n_2$ . Geralmente, a casca é confeccionada em sílica pura, enquanto que o núcleo é obtido a partir de sílica dopada, de forma que  $n_1 > n_2$ . Finalmente, um revestimento externo (“buffer coating” ou “jacket”) de material polimérico é aplicado ao redor da casca, conferindo resistência mecânica à fibra. A quantidade de modos de propagação de luz admitida no interior da fibra pode ser definida a partir da proporção entre os diâmetros de núcleo e casca, sendo que nas fibras monomodo (“single mode fiber” – SMF) apenas o modo fundamental é transmitido, enquanto que as fibras multimodo (“multimode fiber” – MMF) podem conter algumas centenas de modos. Ademais, a distribuição do índice de refração ao longo do raio estipula se a fibra possui perfil de índice degrau (“step-index”) ou gradual (“graded-index”), conforme ilustrado na Figura 2.5 (KEISER, 1991; AGRAWAL, 2002).

Historicamente, sistemas de comunicação que utilizam a luz como portadora de informações já haviam sido propostos desde antes de 1950. Contudo, a tecnologia de comunicações ópticas foi viabilizada somente em 1970, com a invenção pela Corning Glass Works da fibra de sílica com atenuação de  $\sim 20$  dB/km na faixa de comprimentos de onda de 1

$\mu\text{m}$  (KECK, 2000), e do laser semiconductor de AsGa com operação à temperatura ambiente pela Bell Labs (HETCH, 2010). Atualmente, os sistemas de comunicações ópticas figuram como a única tecnologia disponível com capacidade para transmissão de dados da ordem de terabits ao longo de distâncias transoceânicas (AGRAWAL, 2002).



**Figura 2.4.** Estrutura básica de uma fibra óptica (AGRAWAL, 2002).



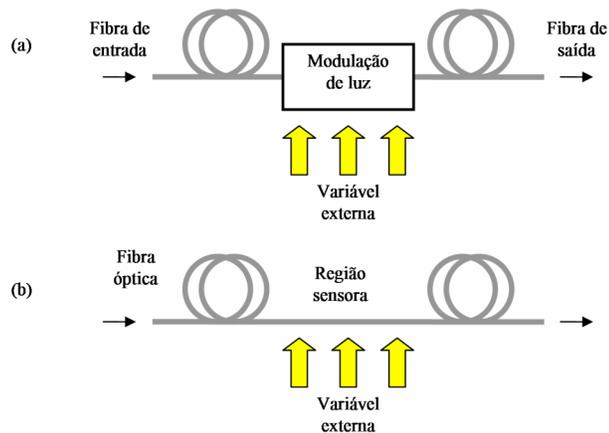
**Figura 2.5.** Perfil de índice de refração para os principais tipos de fibra: (a) monomodo step-index, (b) multimodo step-index e (c) multimodo graded-index (SALEH e TEICH, 1991).

### 2.3.2 Sensores a fibra óptica

Paralelamente aos avanços em telecomunicações, os adventos da indústria optoeletrônica, assim como os estudos em fibras ópticas especiais, também proporcionaram o desenvolvimento de sensores a fibra óptica. Diversas configurações de sensores têm sido propostas desde o final dos anos 1970, visando a detecção de variáveis mecânicas, elétricas, químicas e biológicas, sendo que atualmente, estes dispositivos podem ser encontrados tanto em escala laboratorial quanto comercial (GIALLORENZI *et al.*, 1982).

Em comparação às outras tecnologias disponíveis, os sensores a fibra óptica apresentam diversas vantagens, tais como: tamanho compacto, leveza, liberdade de configuração geométrica, imunidade à interferência eletromagnética, alta sensibilidade, ampla largura de banda e possibilidade de multiplexação de sinais. Não obstante, além de permitir sensoriamento pontual ou distribuído, a fibra óptica é inerte a uma gama considerável de agentes químicos e biológicos, podendo ser aplicada no monitoramento de ambientes inóspitos. Em contrapartida, algumas aplicações ainda demandam um alto custo de implementação, bem como necessidade de treinamento por parte dos usuários (UDD, 2002; CULSHAW, 2004).

Sensores a fibra óptica podem ser basicamente classificados em dois tipos: extrínsecos (ou híbridos) e intrínsecos (“all-fiber”). No caso de sensores extrínsecos FIG2.6(a), a variação da propriedade monitorada acarreta na modulação da luz externamente à fibra, ou seja, o sinal óptico é primeiramente transmitido até o meio de medição, e então coletado pela mesma ou por uma outra fibra e, conseqüentemente, mensurado pelo fotodetector. Por outro lado, no caso de sensores intrínsecos FIG2.6(b), a própria fibra é utilizada como meio de transdução e propagação de luz. Em ambas as situações, a informação da variável medida é impressa no sinal óptico por meio da intensidade, fase, frequência, polarização, conteúdo espectral, entre outros (UDD, 2002). Neste contexto, Udd (2002) propõe a classificação destes sensores em quatro categorias principais: (i) baseados em modulação de intensidade, (ii) baseados em informação espectral, (iii) interferômetros e (iv) sensores distribuídos.



**Figura 2.6.** Configurações de sensores a fibra óptica: (a) sensores extrínsecos e (b) intrínsecos (UDD, 2002).

Sensores a fibra óptica baseado em intensidade são amplamente empregados para a detecção de grandezas mecânicas, como deslocamento, força, vibração e pressão. Não obstante, com a utilização dos transdutores adequados, estes dispositivos tornam-se sensíveis para detecção de outros tipos de variáveis como temperatura e corrente elétrica (LAGAKOS *et al.*, 1987). Embora a modulação da intensidade possa ser efetuada através do controle sobre o acoplamento da luz na fibra óptica, este efeito pode também ser impresso por meio de variações no raio de curvatura da fibra que ocasionam atenuação óptica. Se o raio de curvatura aplicado for relativamente grande em comparação às dimensões do guia de onda, ocorrem perdas por macrocurvatura (“macrobending” ou simplesmente “bending losses”), cuja atenuação luminosa aumenta exponencialmente com a diminuição do raio de curvatura (KEISER, 1991). Por outro lado, perdas por microcurvatura (“microbending”) são geradas quando flutuações repetitivas de escala micrométrica ocorrem no raio de curvatura da fibra ao longo de seu eixo, resultando na redistribuição de potência entre os modos de propagação de luz, ou seja, a luz é atenuada devido ao não-guiamento dos modos de maior ordem ou ao acoplamento de energia dos modos guiados com os modos fracamente guiados ou não-guiados (BERTHOLD III, 1995). Adicionalmente, sensores baseados em intensidade também são concebidos de acordo com o princípio de reflexão total interna. Neste caso, a ponta da fibra é exposta a um meio cujo índice de refração é diferente do índice do núcleo  $n_1$ , o que acarreta na reflexão de parte do sinal luminoso. Esta configuração é largamente aplicada para aferir o índice de refração do meio externo.

Em relação aos sensores baseados em informação espectral, a variável monitorada é responsável por modular o comprimento de onda da luz. Um exemplo destes sensores consiste na utilização de materiais fluorescentes acoplados à fibra óptica, de forma que o material escolhido seja sensível a alguma variável ou analito (MCDONAGH *et al.*, 2008). Estes dispositivos são empregados na medição de temperatura, umidade, viscosidade ou na identificação de componentes químicos. A informação espectral também pode ser analisada através de redes de Bragg (“fiber Bragg grating” – FBG) ou redes de período longo (“long period fiber grating” – LPFG). Estas redes consistem de perturbações periódicas no índice de refração do núcleo. Uma vez que a resposta espectral depende da periodicidade da rede, estes sensores apresentam alta sensibilidade à compressão ou tração da fibra, sendo aplicados no monitoramento de flexão e temperatura, bem como índice de refração (JAMES e TATAM, 2003). Do ponto de vista de fabricação, FBG apresentam períodos de dimensões sub-micrométricas, enquanto que LPFG são produzidas com grades de periodicidades de 100  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Em relação ao princípio de funcionamento, FBG promove o acoplamento de um modo propagante do núcleo com o modo retropropagado também do núcleo. Por outro lado, LPFG realizam o acoplamento do modo do núcleo com os modos retropropagados da casca (LEE, 2003). Finalmente, outra técnica consiste em utilizar ressonadores (etalons) acoplados à fibra. Usualmente, a cavidade de ressonância é fabricada no próprio guia de luz, aplicando revestimentos de dióxido de titânio sobre a superfície clivada e polida da fibra. Os etalons podem ser empregados na detecção de pressão, temperatura e índice de refração (UDD, 2002).

Outro tipo de sensor consiste de interferômetros a fibra óptica. Interferômetros são definidos como instrumentos que dividem a luz em duas ondas por meio de um derivador (“splitter”), e promovem um atraso entre os dois sinais devido à diferença no comprimento dos caminhos ópticos. As ondas são então refletidas por espelhos, recombinações utilizando um “splitter”, e a intensidade da superposição de ondas é mensurada por um detector. Nota-se que a intensidade resultante não é necessariamente igual à soma das intensidades das duas ondas, uma vez que também depende da relação entre as fases das ondas superpostas (SALEH e TEICH, 1991). Atualmente, existem diversas configurações de interferômetros a fibra óptica, como por exemplo, interferômetros de Sagnac, Mach-Zehnder e Michelson, ou baseados em grades ou em etalons. O interferômetro de Sagnac é utilizado principalmente na confecção de giroscópios

ópticos. Através de um “splitter”, a luz é transmitida nas duas direções de um loop de fibra, de forma que quando o loop é rotacionado, ocorrem variações no tempo em que a luz demora a percorrer o caminho óptico. Conseqüentemente, a diferença de fases entre as ondas contra-propagantes é proporcional ao ângulo de rotação (CULSHAW, 2004). Adicionalmente, o interferômetro de Sagnac também pode ser empregado na detecção de corrente elétrica através do efeito Faraday (BOHNERT *et al.*, 2002). Em relação ao interferômetro de Mach-Zehnder, a luz emitida por uma fonte coerente é derivada em duas fibras, sendo que uma delas é submetida à variável a ser medida, enquanto a outra é isolada. Assim, o efeito da variável externa acarreta em mudanças no comprimento do caminho óptico entre as duas ondas (UDD, 2002). Estes sensores podem ser combinados com outros transdutores, como FBGs, para a detecção de temperatura ou variações mecânicas (LEE, 2003). No caso do interferômetro de Michelson, o princípio de funcionamento é similar ao dispositivo de Mach-Zehnder. A diferença reside na terminação das fibras: enquanto que no interferômetro de Mach-Zehnder detectores são acoplados aos guias luminosos, na configuração de Michelson as ondas são refletidas por espelhos e então recombinadas através de um “splitter” (UDD, 2002).

Finalmente, sensores distribuídos permitem associar a variável mensurada à sua posição ao longo do comprimento da fibra. Esta característica pode ser obtida através de espalhamento Rayleigh, Raman ou Brillouin. O espalhamento Rayleigh ocorre devido não-homogeneidades localizadas no índice de refração da fibra, acarretando em atenuações ópticas (SALEH e TEICH, 1991). Através da técnica de refletometria óptica no domínio do tempo (“Optical time-domain reflectometry” – OTDR), pulsos de luz transmitidos ao longo da fibra são refletidos nas perdas localizadas. Assim, analisando o sinal refletido, é possível determinar a posição da atenuação de luz com base no tempo em que o pulso despende para retornar ao detector, e a magnitude da variável externa através da intensidade luminosa. Neste contexto, sensores por espalhamento Rayleigh permitem mensurar variáveis mecânicas ou químicas (CULSHAW, 2004). No caso de espalhamento Raman, este efeito é decorrente da variação de temperatura na fibra. A vibração das moléculas de sílica, induzida por um pulso luminoso de alta potência, faz com que a luz propagada seja espalhada, produzindo componentes de comprimento de onda diferentes, caracterizados como emissões Stokes (fótons de energia menor) e anti-Stokes (fótons de energia maior), de modo que a relação de intensidade entre estas emissões é função da temperatura. Logo,

utilizando a técnica de OTDR, é possível correlacionar a temperatura com a localização no comprimento de fibra (YIN, 2002). Por fim, o espalhamento Brillouin ocorre mediante excitação da fibra por vibrações acústicas, gerando uma onda contra-propagante que agrega a energia do pulso luminoso incidente. A frequência da onda Brillouin espalhada é deslocada em relação ao pulso de luz original, sendo que este deslocamento é sensível a variações de temperatura ou tensão na fibra. Contudo, uma vez que o pulso Brillouin espalhado apresenta potência muito baixa, a luz proveniente de uma fonte contínua é utilizada para amplificar este sinal (YIN, 2002). Entretanto, nota-se que para aumentar a resolução espacial do OTDR, é necessário utilizar pulsos luminosos cada vez mais estreitos, acarretando em reduções na intensidade do sinal retroespalhado, e demandando detectores com maior largura de banda. Neste contexto, uma alternativa para o OTDR, consiste na técnica de refletometria óptica no domínio da frequência (“optical frequency-domain reflectometry” – OFDR), que permitem aumentar a resolução espacial sem prejudicar o sinal espalhado (YIN, 2002).

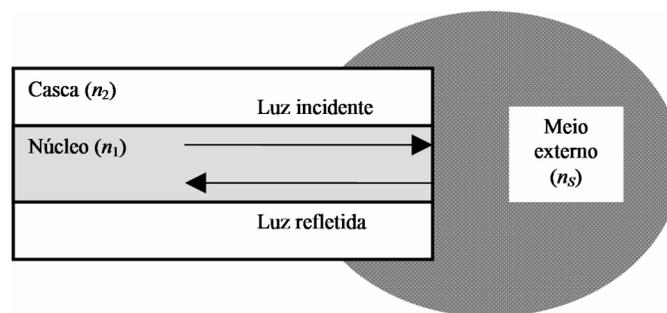
## **2.4 Sensores a fibra óptica para determinação da concentração de líquidos**

A aplicação de sensores a fibra óptica tem sido demonstrada com sucesso para medição de diversas variáveis. Dentre as possibilidades, destacam-se os sensores designados para determinar a concentração de uma mistura líquida, baseados, por exemplo, em fluorescência, absorção (colorimetria e espectrometria) e refratometria. Existem diversas configurações para estes dispositivos, seja utilizando fibras “standard” ou especiais, bem como em arranjos extrínsecos ou intrínsecos (MCDONAGH *et al.*, 2008). Nas próximas seções, alguns dos principais exemplos de sensores são apresentados.

### *2.4.1 Refletômetro a fibra óptica baseado em reflexão de Fresnel*

Refletômetros a fibra óptica consistem de um dos métodos mais utilizados para determinar a concentração de líquidos. Nestes dispositivos, a ponta da fibra óptica é imersa na substância analisada. Dado os índices de refração do núcleo da fibra e do meio, de acordo com as equações de Fresnel, parte da luz transmitida pelo guia de onda é refletida na interface fibra-líquido em decorrência da diferença de índices de refração (SALEH e TEICH, 1991), conforme apresentado

na Figura 2.7. Geralmente, as luzes incidente e refletida são transmitidas em uma mesma fibra. Assim, através do valor da intensidade refletida, é possível estimar o índice de refração do líquido, que pode ser posteriormente relacionado à concentração da amostra. Adicionalmente, algumas configurações utilizam fibras de referência para cancelar o ruído da fonte luminosa, ou a variação de temperatura do líquido, o que acarreta na mudança de seu índice de refração (SU e HUANG, 2007). Existem ainda sensores que utilizam lasers pulsados ao invés de contínuos, o que viabiliza diferentes técnicas de interrogação do sinal (KIM e SU, 2004). As principais vantagens do refletômetro óptico são o seu relativo baixo custo e simplicidade de implementação, boa sensibilidade (resolução de até  $1 \times 10^{-5}$  no índice de refração) e viabilidade para medições on-line.

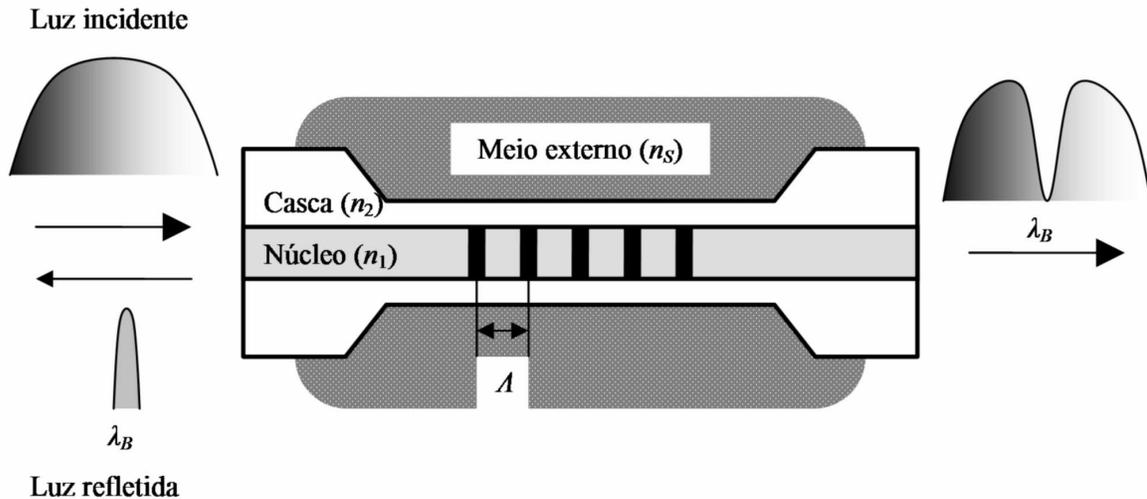


**Figura 2.7.** Refletômetro a fibra óptica. A luz incidente é refletida na interface fibra-meio externo, e a intensidade refletida é função dos índices de refração do núcleo da fibra e da amostra.

#### 2.4.2 Sensores químicos baseados em FBG

Sensores baseados em FBG são comumente aplicados na detecção de temperatura ou esforços mecânicos. Entretanto, é possível utilizar as grades para avaliar o índice de refração de líquidos. Nesse caso, a casca que circunda a seção de fibra na qual a rede está impressa é parcialmente removida por ataque químico ou corte a laser para aumentar a interação das ondas evanescentes com o meio externo. Assim, ao submergir o núcleo exposto em uma amostra, o índice de refração do meio promove a modulação do comprimento de onda de Bragg  $\lambda_B$  (ADICICCO *et al.*, 2005), de acordo com a Figura 2.8. Alternativamente, esta técnica pode ser combinada com o método baseado no princípio de Fresnel, através da impressão das grades próximo à ponta da fibra. Deste modo, o FBG funciona como um interferômetro de Fabry-Pérot, gerando sinais característicos que podem ser posteriormente interrogados por meio de análise espectral (SILVA *et al.*, 2008). Em geral, apesar de sensores químicos baseados em FBG

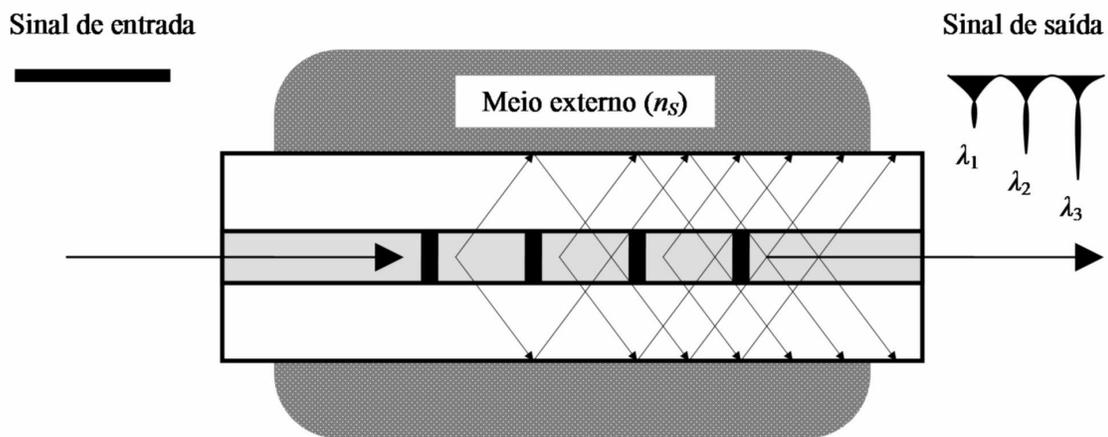
apresentarem alta sensibilidade, deve-se atentar à influência da temperatura na resposta da rede, bem como na fragilidade da fibra após a remoção da casca.



**Figura 2.8.** Sensor químico baseado em FBG. O índice de refração do líquido  $n_s$  modula o comprimento de onda de Bragg  $\lambda_B$  da componente refletida.

#### 2.4.3 Sensores químicos baseados em LPFG

Assim como no caso de FBG, sensores baseados em LPFG também apresentam sensibilidade para medir temperatura, esforços mecânicos e variações no índice de refração externo. De acordo com as condições de casamento de fases (“phase-matching conditions”), o índice de refração efetivo dos modos da casca depende da diferença dos índices da casca e do meio, acarretando no deslocamento do comprimento de onda central das bandas de atenuação (JAMES e TATAM, 2003), Figura 2.9. Uma vez que a interação com o líquido é realizada por meio dos modos que propagam na casca, a técnica de LPFG não requer a remoção da casca da fibra, ao contrário dos sensores por FBG, o que implica na fragilização do guia de onda (BHATIA, 1999). Outra abordagem interessante consiste em combinar FBG e LPFG para detectar simultaneamente a temperatura e o índice de refração do líquido, imprimindo os dois tipos de estruturas em uma mesma fibra. Nesse sentido, as frequências de ressonância das duas redes utilizadas como parâmetro para determinar as duas variáveis de interesse (CHEN *et al.*, 2005).

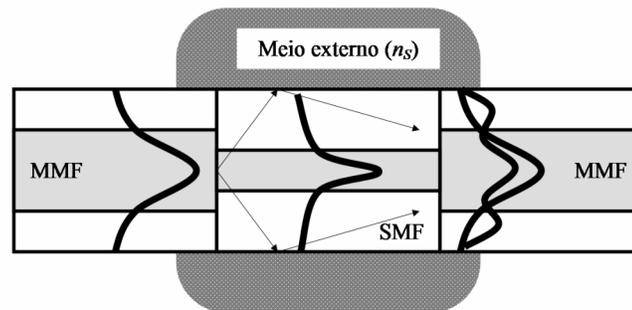


**Figura 2.9.** Sensor químico baseado em LPFG. A luz que propaga no núcleo é acoplada na casca nos comprimentos de onda  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  dependendo do valor de  $n_s$  (PATRICK *et al.*, 1998).

#### 2.4.4 Sensores químicos por análise de ondas evanescentes

Além das técnicas baseadas em grades, outras metodologias podem ser aplicadas no estudo da interação de ondas evanescentes com o índice de refração do líquido. Neste contexto, diversas alternativas para expor o núcleo da fibra ao meio externo foram propostas. Fibras do tipo “hetero-core”, por exemplo, consistem de um arranjo MMF-SMF-MMF emendado por fusão. Devido à diferença de diâmetros entre os núcleos, a luz transmitida no núcleo da fibra multimodo acaba sendo propagada pela casca da fibra monomodo. Assim, a seção de SMF atua como elemento sensor, uma vez que os modos guiados na casca interagem com o índice de refração do meio, conforme ilustra a Figura 2.10 (VILLATORO e MONZÓN-HERNÁNDEZ, 2006). Outro tipo de “hetero-core” é baseado no acoplamento entre fibras monomodo e uma micro-fibra, cujo núcleo possui dimensões de 3 a 5  $\mu\text{m}$  (WATANABE *et al.*, 2000). Existe ainda a técnica de “tapering”, onde o diâmetro da fibra é gradualmente reduzido por efeito térmico, ataque químico ou desbaste a laser. O “tapering” promove a conversão de modos de ordem menor em modos de maiores ordens, que por sua vez são acoplados com excitações luminosas na região evanescente (NATH e SNEH, 1998). Alternativamente, a interação das ondas evanescentes pode ser realizada através de curvatura de uma porção exposta do núcleo em forma de “U”, fazendo com que o ângulo dos

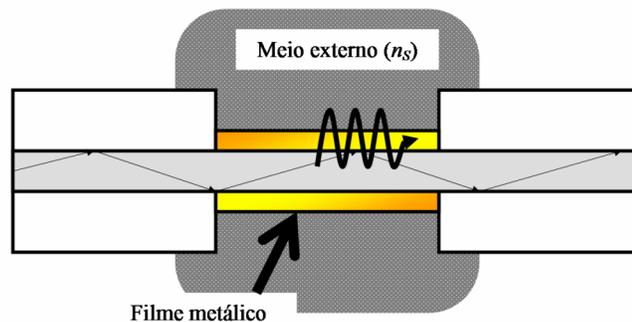
raios de luz guiados na fibra seja aproximado ao ângulo crítico da condição de reflexão total interna, propiciando a interação com a região evanescente (KING *et al.*, 2006).



**Figura 2.10.** Sensor a fibra óptica do tipo “hetero-core”, com acoplamento entre fibras multimodo e monomodo. Os modos que propagam na casca da SMF interagem com o índice de refração do meio.

#### 2.4.5 Sensores químicos baseados em ressonância de plasmon de superfície

A ressonância de plasmon de superfície (“Surface plasmon resonance” – SPR) é uma oscilação de densidade de cargas que pode ocorrer na interface entre dois meios de constantes dielétricas opostas, por exemplo, um metal e um dielétrico. Quando os vetores de onda de fótons e plasmons incidentes estão em igualdade de amplitude e direção a uma mesma frequência, o metal absorve os fótons incidentes e os plasmons são excitados. Logo, uma vez que esta condição é sensível a variações no índice de refração do material dielétrico, o fenômeno de SPR pode ser utilizado para aferir o índice de refração do líquido (RONOT-TRIOLI *et al.*, 1996; SUZUKI *et al.*, 2006). Uma técnica de medição consiste em depositar um filme metálico de prata ou ouro sobre o núcleo exposto da fibra, Figura 2.11. Dado o ângulo de propagação da luz e o índice de refração do meio, a intensidade luminosa em certos comprimentos de onda é atenuada devido à excitação de ondas de plasmons de superfície, sendo possível relacionar esta atenuação espectral à concentração do líquido (JORGENSEN e YEE, 1993). Outro arranjo consiste em utilizar uma fibra com diâmetro de núcleo grande (400  $\mu\text{m}$ ), depositando uma camada de ouro sobre o núcleo exposto próximo à terminação da fibra, e aplicando um filme de prata na face clivada de modo a formar um espelho. Assim, a variação do sinal óptico refletido é analisada em função do comprimento de onda, de sorte que o comprimento de onda de mínima reflexão é deslocado em função do índice de refração do meio em que a ponta da fibra é submersa (SUZUKI *et al.*, 2006).



**Figura 2.11.** Sensor químico por SPR. Excitação de plasmas ocorre na interface entre o metal e um meio dielétrico (RONOT-TRIOLI *et al.*, 1996).

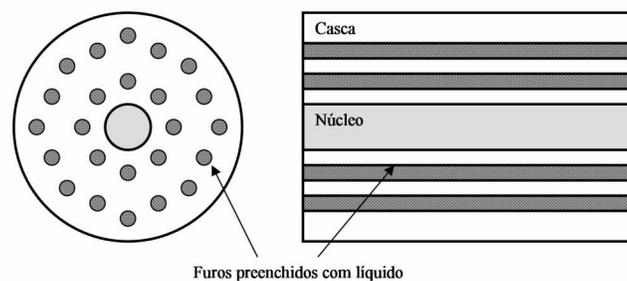
#### 2.4.6 Sensores químicos baseados em fibras de cristais fotônicos

Fibras de cristais fotônicos (“photonic crystal fibers” – PCF) são guias de onda que utilizam microestruturas para guiamento de luz. Existem basicamente três tipos de PCF: (i) núcleo sólido de sílica e casca com furos preenchidos por ar, onde o sinal óptico é guiado por reflexão total interna; (ii) fibra de sílica, com núcleo perfurado preenchido de ar e casca com furos, cuja transmissão de luz é dada por “gap” fotônico (“photonic band gap”); e (iii) fibras preenchidas por cristal líquido, com guiamento por “photonic band gap” (MONTGOMERY, 2007). Neste contexto, PCF podem ser utilizadas como canais para transporte de micro-fluidos, por exemplo, um líquido de concentração desconhecida, conforme Figura 2.12. Assim, o modo que propaga no núcleo interage com o índice de refração do fluido, acarretando em diferenças na resposta espectral da fibra (WU *et al.*, 2009). Sensores também podem ser fabricados utilizando fibras de núcleo oco e casca com perfurações, com preenchimento de ambas as cavidades com a amostra líquida. Estas estruturas são combinadas com outras técnicas, como FBG, LPFG e interferômetros de Fabry-Perót, ofertando uma gama considerável de metodologias para interrogação do sinal (LEE *et al.*, 2009).

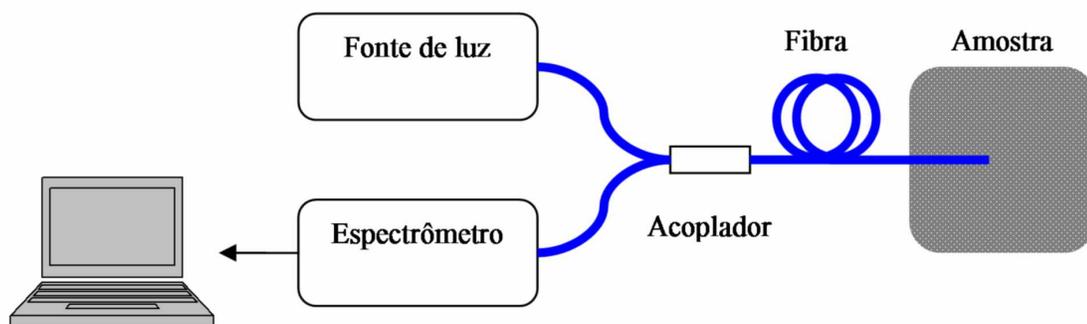
#### 2.4.7 Espectrômetros a fibra óptica

A análise de espectroscopia assistida por fibras ópticas permite determinar os parâmetros químicos e biológicos de amostras estáticas ou em reações químicas. Neste caso, a fibra óptica é

utilizada como guia de luz, transmitindo a luz proveniente de uma fonte até a amostra, coletando a radiação refletida e direcionando este sinal ao analisador de espectro, de acordo com a Figura 2.13. Assim, através do estudo das bandas de absorção, é possível determinar a concentração da amostra estudada (WANG e PALIWAL, 2007). Atualmente, a maioria das técnicas de espectroscopia por fibra óptica é baseada nas faixas do infravermelho próximo (“near-infrared” – NIR) e médio (“mid-infrared” – mid-IR), permitindo discriminar a composição química de misturas complexas (COCCIARDI *et al.*, 2005). Outra possibilidade consiste na metodologia de espectroscopia Raman, onde a radiação Raman espalhada devido à excitação das moléculas da amostra é analisada, permitindo identificar quantitativa e qualitativamente o líquido (KHIJWANIA *et al.*, 2007).



**Figura 2.12.** Exemplo de PCF para aplicação em sensoriamento de líquidos.



**Figura 2.13.** Montagem experimental de um espectrômetro a fibra óptica (KHIJWANIA *et al.*, 2007).

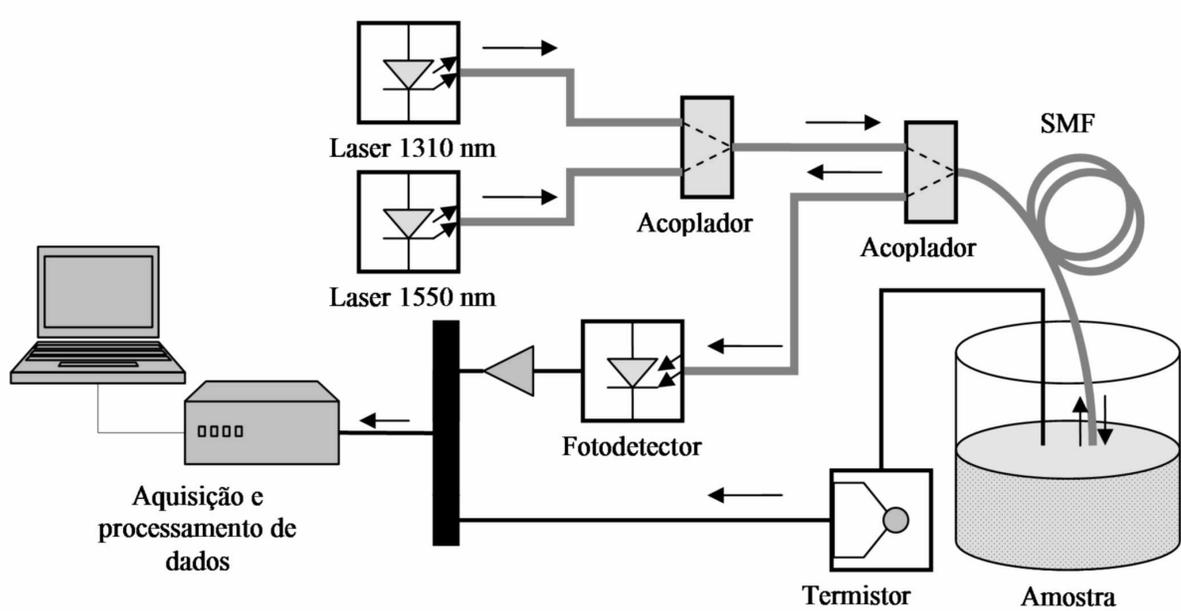
## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Refletômetro a fibra óptica

#### 3.1.1 Configuração do sensor

Neste projeto, foi empregado um sensor a fibra óptica para identificação de amostras líquidas, conforme apresentado na Figura 3.1 (UNICAMP, 2010). Uma radiação luminosa contínua é emitida através de diodos laser nos comprimentos de onda de 1310 e 1550 nm, de sorte que o comprimento de onda de operação pode ser selecionado de acordo com o experimento. Particularmente, a escolha destes comprimentos de onda é justificada pela disponibilidade de componentes optoeletrônicos comerciais para telecomunicações com operação nestas regiões do espectro eletromagnético. Com o intuito de monitorar o sinal emitido pela fonte, uma parte da luz é derivada por meio de um acoplador óptico 1×2 e então direcionada a um fotodetector de referência, realizando a conversão da intensidade luminosa para uma grandeza elétrica. A parcela remanescente é então transmitida por meio de uma fibra monomodo “standard” com comprimento de ~2 m. Uma das terminações da fibra encontra-se encapsulada em um ferrolho de zircônia com polimento superficial plano, sendo esta imersa na amostra a ser analisada, de modo que a superfície exposta do núcleo da fibra seja completamente envolta pelo líquido. Esta terminação funciona como a ponta sensora do sistema. Uma vez que há diferença nos valores do índice de refração do núcleo da fibra e do líquido, parte da luz é refletida na interface fibra-amostra, sendo transmitida novamente através da fibra óptica. Esta radiação luminosa refletida é então derivada por outro acoplador óptico 1×2, e a sua intensidade é mensurada através de um fotodetector. Adicionalmente, o sistema é equipado com dois termistores, um aplicado no monitoramento da temperatura da fonte laser, e outro empregado na aferição da temperatura da amostra, este imerso na solução analisada juntamente com a fibra. Finalmente, os sinais eletrônicos de intensidade refletida e de referência, e de temperatura são amplificados, e posteriormente amostrados e digitalizados por um módulo de aquisição microprocessado embutido no sistema de sensoriamento, com frequência máxima de amostragem de 1 kHz e

conversor analógico-digital de 10 bits. Os dados são transferidos ao computador, e finalmente condicionados e pós-processados por meio de recursos computacionais.



**Figura 3.1.** Configuração do refletômetro a fibra óptica.

### 3.1.2 Princípio de medição

De acordo com as equações de Fresnel, a reflectância  $\mathfrak{R}$ , ou seja, a relação entre as intensidades de um sinal luminoso incidente e refletido, na interface de um meio A com um meio B, ambos dielétricos, com incidência normal à superfície, é dada por

$$\mathfrak{R} = \left( \frac{n_A - n_B}{n_A + n_B} \right)^2, \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde  $n_A$  e  $n_B$  são os índices de refração dos meios (SALEH e TEICH, 1991). Considerando a interface entre o núcleo da fibra e o líquido, a relação entre a intensidade luminosa refletida  $I_R$  e emitida  $I_0$  pode ser expressa como

$$I_R = I_0 K \left( \frac{n_1 - n_S}{n_1 + n_S} \right)^2, \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde  $n_1$  é o índice de refração do núcleo (tipicamente, sílica dopada com germânia),  $n_s$  é o índice da solução analisada, e  $K$  é a contribuição das perdas ópticas no sistema de sensoriamento devido a conexões, emendas, derivação de luz e atenuação da fibra.

Por sua vez, o índice de refração de uma solução binária é determinado em função da concentração  $C$  e temperatura  $T$  da amostra, e do comprimento de onda da luz  $\lambda$  (FAN e LONGTIN, 2000). A relação entre  $n_s$  e  $T$  pode ser definida pelo coeficiente termo-óptico  $dn/dT$  dos componentes da mistura (MAO *et al.*, 2009), enquanto que a dependência de  $\lambda$  é obtida através das fórmulas de Cauchy ou Sellmeier. A fórmula de Cauchy (DJURIŠIĆ e STANIĆ, 1999) é dada por

$$n_s(\lambda) = P_1 + P_2 \lambda^{-2} + P_3 \lambda^{-4} + \dots, \quad (\text{Equação 3.3})$$

onde  $P_1, P_2, \dots$  são coeficientes obtidos experimentalmente. Por outro lado, a equação de Sellmeier (TAMULEVIČIUS *et al.*, 2011) é definida como

$$n_s(\lambda) = \sqrt{1 + \sum_i \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}}, \quad (\text{Equação 3.4})$$

Sendo  $A_i$  e  $\lambda_i$  coeficientes determinados por ajuste de curva.

No que tange ao efeito da concentração, o índice de refração de uma mistura binária pode ser determinado de acordo com o modelo teórico estipulado pela relação de Lorentz-Lorenz (HERRÁEZ e BELDA, 2006):

$$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 1} = \Phi_1 \frac{n_{D1}^2 - 1}{n_{D1}^2 + 2} + \Phi_2 \frac{n_{D2}^2 - 1}{n_{D2}^2 + 2}, \quad (\text{Equação 3.5})$$

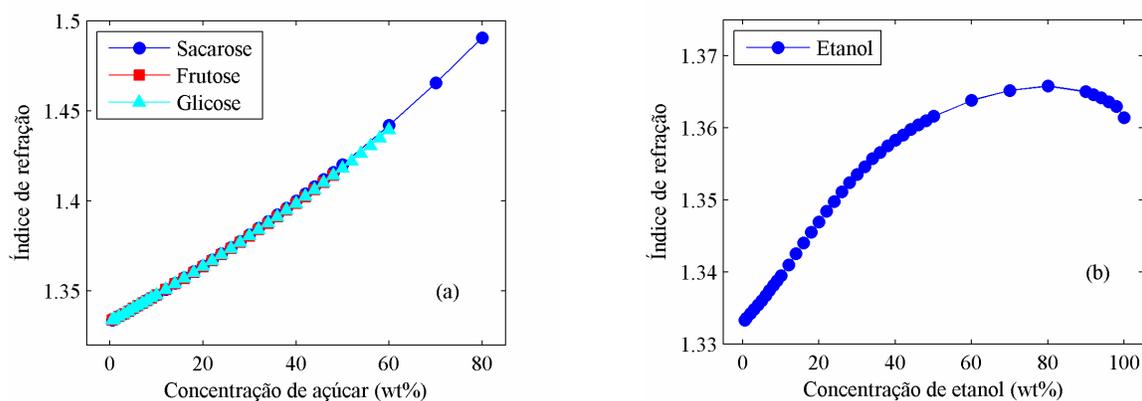
onde  $n_{D1}$  e  $n_{D2}$  são os índices de refração de cada componente da solução, e  $\Phi_1$  e  $\Phi_2$  são as frações volumétricas dos constituintes, calculadas a partir de suas massas e densidades. Alternativamente,  $n_s$  pode ser ainda determinado com base em valores empíricos, de acordo com as relações de Gladstone-Dale (HERRÁEZ e BELDA, 2006):

$$\frac{n_s - 1}{\rho} = \omega_1 \frac{n_{D1} - 1}{\rho_1} + \omega_2 \frac{n_{D2} - 1}{\rho_2}, \quad (\text{Equação 3.6})$$

onde  $\rho$  é a densidade da mistura,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  as densidades de cada componente, e  $\omega_1$  e  $\omega_2$  são as frações em massa dos constituintes.

A Figura 3.2(a) ilustra a variação do índice de refração de soluções de sacarose, frutose e glicose em função da concentração em massa (wt%) da amostra, obtidos a 20°C e 589 nm (LIDE e HAYNES, 2010). Estes três componentes caracterizam os açúcares presentes durante o processo de fermentação, sendo que inicialmente o fermento converte a sacarose disponível em glicose e, subseqüentemente, a glicose em etanol (EJISBERG, 2006).

No caso do índice de refração da mistura etanol-água, também aferido a 20°C e 589 nm, Figura 3.2(b) (LIDE e HAYNES, 2010), constata-se que este o parâmetro óptico varia de maneira não-linear com o incremento do teor alcoólico, apresentando um valor máximo para uma concentração de ~80 wt%. Esta observação decorre do fenômeno de contração volumétrica em misturas etanol-água, devido às ligações entre as moléculas que compõe a solução (PETRUŠEVSKI e NAJDOSKI, 2001).



**Figura 3.2.** Variação do índice de refração em função da concentração da amostra para (a) soluções de sacarose, frutose e glicose, e (b) mistura hidroalcoólica (LYDE e HAYNES, 2010).

### 3.1.3 Determinação da concentração pelo método de ajuste de curva

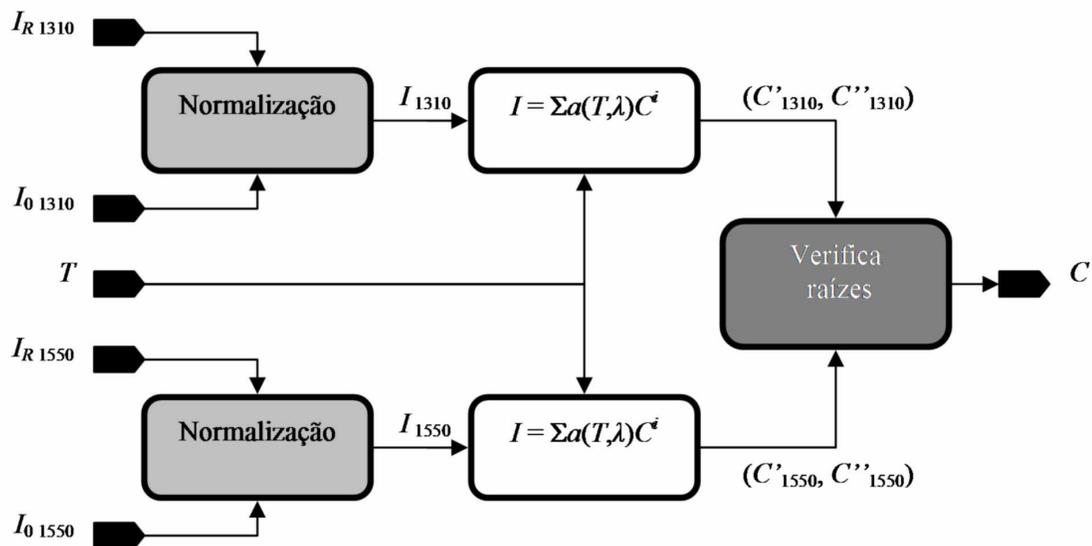
Dadas as condições de temperatura da amostra  $T$  e comprimento de onda da luz  $\lambda$  adotadas no ensaio experimental, é possível determinar a correlação entre intensidade luminosa refletida e a concentração de uma mistura binária  $C$ . Conseqüentemente, uma vez obtida a curva de calibração, a composição de uma amostra com concentração desconhecida, sendo esta do mesmo sistema binário, pode ser estimada a partir da intensidade refletida.

Seja  $I$  o valor de intensidade luminosa refletida  $I_R$  normalizado pela intensidade emitida  $I_0$ , define-se a correlação entre  $I$  e  $C$  por uma função polinomial de forma

$$I = \sum_{i=0}^N a_i(T, \lambda) C^i, \quad (\text{Equação 3.7})$$

onde  $a_i(T, \lambda)$  é o  $i$ -ésimo coeficiente da função, dado em função da temperatura da amostra e do comprimento de onda do laser, e  $N$  é o grau do polinômio, sendo  $N = 5$  no caso do sistema etanol-água, e  $N = 3$ , para soluções de açúcar. Portanto, a concentração de uma amostra desconhecida é determinada resolvendo a Equação 3.7 para  $C$ , dado o valor de  $I$  obtido no experimento e excluindo as soluções fora do intervalo de 0 a 100 wt%, bem como os valores imaginários. Contudo, no caso da mistura etanol-água, dois valores válidos diferentes de teor alcoólico podem estar atribuídos a um mesmo valor de  $I$  em virtude do fenômeno de concentração volumétrica, acarretando em uma resposta ambígua do sistema de sensoriamento. Este empecilho é sobrepujado por meio da utilização de duas fontes laser com  $\lambda$  distintos, visto que a curva de índice de refração por concentração é alterada para diferentes comprimentos de onda. Logo, serão obtidas duas curvas de calibração, uma para cada  $\lambda$ , resultando em dois pares de soluções, e a concentração correta pode ser identificada como o valor de  $C$  que coincidir, ou mais se aproximar, entre os dois conjuntos.

A rotina para cálculo da concentração foi implementada utilizando o software MATLAB, da Mathworks, conforme ilustra o diagrama da Figura 3.3. A partir de um conjunto de dados obtidos pelo refletômetro óptico, constituído por valores de  $I_R$ ,  $I_0$ ,  $T$  e  $\lambda$ , o programa efetua a normalização de intensidades e calcula a média de valores de cada sinal de entrada, com o intuito de reduzir flutuações experimentais. Em seguida, os coeficientes da curva de calibração são obtidos por meio de  $T$  e  $\lambda$ , e a intensidade normalizada é empregada na resolução da Equação 3.7. Finalmente,  $C$  é obtido através de operações condicionais, primeiramente excluindo as soluções complexas ou não-pertencentes ao intervalo de 0 a 100 wt%, então calculando o resíduo entre os pares de soluções possíveis, retornando o valor correto como a média aritmética do par que apresentar o menor resíduo.



**Figura 3.3.** Diagrama de blocos do algoritmo para cálculo da concentração da amostra.

### 3.1.4 Determinação da concentração pelo método de redes neurais artificiais

Embora a metodologia baseada em ajuste de curva seja caracterizada como um procedimento intuitivo e computacionalmente simples, esta técnica apresenta deficiências quanto à interpretação de conjunto de dados ruidosos, imprecisos ou inconsistentes. Neste caso, critérios cuidadosos para seleção de valores de entrada devem ser aplicados com o intuito de minimizar os erros nas etapas de calibração e cálculo dos valores de concentração. Assim, para contornar estes problemas, a utilização de técnicas baseadas em inteligência artificial, como redes neurais artificiais, sistemas de inferência fuzzy e algoritmos genéticos, figura como uma alternativa viável, uma vez que estes métodos apresentam habilidade inerente para interpretação de dados duvidosos (JAGIELSKA *et al.*, 1998).

Redes neurais artificiais (RNA) consistem de um conjunto de entradas e saídas, interligados através de processamento inteligente. Sua estrutura é composta por um determinado número de neurônios distribuídos em camadas de entrada, intermediárias e de saída, conectados com pré-alimentação via pesos multiplicativos, arranjados de acordo com uma matriz de pesos. Dessa forma, a RNA é treinada com base nos dados fornecidos, modificando os elementos da matriz de

pesos, de acordo com o número de neurônios da camada intermediária (HAYKIN, 1999). Metodologias baseadas em RNA têm sido amplamente utilizadas, com sucesso, em conjunto com sensores à fibra óptica durante o pós-processamento de sinais (KING *et al.*, 2007; LIN *et al.*, 2006), figurando como técnicas eficientes para tipo de aplicação, devido à sua capacidade adaptativa, habilidade de generalização e também de paralelismo no processamento (BASHEER e HAJMEER 2000; HAYKIN, 1999).

Os algoritmos de RNA foram implementados utilizando o software MATLAB, com base nas funções disponíveis no “Neural Network Toolbox”. Optou-se por desenvolver duas redes independentes, sendo uma delas dedicada à identificação da concentração de sacarose, e a outra designada para mensurar o teor alcoólico. No primeiro caso, a rede conta com 4 nós na camada de entrada, sendo cada um deles responsável por admitir os valores de  $I_R$ ,  $I_0$  e  $T$ , e a temperatura da fonte laser  $T_0$ , para o comprimento de onda de 1550 nm. Já para a análise de soluções hidroalcoólicas, foi considerada a entrada de 2 conjuntos de  $I_R$ ,  $I_0$ ,  $T$  e  $T_0$ , um para 1310 e outro para 1550 nm, totalizando 8 nós de entrada, cuja necessidade é justificada pelo efeito de contração volumétrica.

As redes foram projetadas de acordo com a arquitetura “feedforward” (DEMUTH e BEALE, 2000), com duas camadas intermediárias e uma camada de saída. As camadas intermediárias foram configuradas com 10 neurônios cada, utilizando a função de transferência tangente-sigmoidal, enquanto que a camada de saída foi projetada com 1 neurônio, correspondente ao valor da concentração da amostra, com função de transferência linear. A decisão acerca do número de neurônios em cada camada foi tomada após uma série de testes, onde se constatou que a configuração 10×10×1 apresentou um melhor desempenho, em termos de tempo de processamento e erro de medição, na interpretação dos dados.

Para o treinamento da rede, foram utilizados dados experimentais relativos a amostras de sacarose-água e etanol-água, com diferentes concentrações. O algoritmo de treinamento empregado foi o “Scaled Conjugate Gradient”, uma vez que apresenta uma boa relação de desempenho e tempo de convergência (DEMUTH e BEALE, 2000). Posteriormente, as redes foram testadas para detectar o teor de açúcar ou álcool em soluções binárias.

## 3.2 Análise de soluções de açúcar, etanol e amostras de usina sucroalcooleira

### 3.2.1 Procedimento experimental

O sensor foi ajustado para realizar a aquisição de 50.000 medições, com uma taxa de amostragem de 1 kHz, de forma que cada medição corresponde a um conjunto de valores de  $I_R$ ,  $I_0$ ,  $T$ ,  $T_0$  e  $\lambda$ . O número de pontos amostrados foi decidido com o intuito de proporcionar uma boa estatística à etapa de processamento, enquanto que a taxa de aquisição foi ajustada para o valor máximo do sistema de aquisição. Os ensaios foram realizados em uma sala climatizada, com temperatura ambiente próxima a 22°C. Em relação aos experimentos que envolviam variação da temperatura da amostras, foi utilizada uma base térmica da Merse, modelo IKA RH-KT/C, para aquecimento dos líquidos analisados. No caso de temperaturas inferiores ao valor ambiente, foi empregado um recipiente térmico refrigerado com gelo, cuja temperatura era verificada com um termopar e estabilizada manualmente. Após cada ensaio, a ponta da fibra era submetida a um procedimento de limpeza, caracterizado por imersão em álcool isopropílico PA, agitação por ultrassom, secagem e higienização com um papel específico para conectores ópticos. Esta rotina foi estabelecida com o intuito de evitar contaminações durante a troca de amostras.

### 3.2.2 Análise da mistura etanol-água

Amostras da mistura etanol-água foram preparadas a 22°C, a partir de etanol anidro proveniente da usina sucroalcooleira e água destilada e deionizada, abrangendo um intervalo de concentrações de 0 a 100 vol%. Os volumes de cada componente da mistura foram mensurados utilizando uma pipeta Eppendorf com incremento de 10  $\mu$ L e erro de 1%. Uma vez depositados em balões volumétricos, os componentes foram cuidadosamente misturados visando a homogeneização das soluções.

Inicialmente, os ensaios foram realizados submetendo as amostras de etanol-água a diferentes temperaturas, com o intuito de determinar o efeito de  $C$  e  $T$  no valor de intensidade refletida normalizada, considerando a fonte laser ajustada nos comprimentos de onda de 1310 e

1550 nm. Estes dados foram empregados no levantamento da curva de calibração ou treinamento da RNA. Subseqüentemente, um novo conjunto de soluções binárias foi preparado e medido às mesmas condições do ensaio anterior, sendo que, neste caso, os resultados obtidos foram aplicados na avaliação das metodologias de determinação do teor alcoólico de uma amostra.

### *3.2.3 Análise de soluções de açúcar*

Soluções de açúcar foram preparadas a 22°C, com concentrações no intervalo de 0 a 50 wt%. A massa de soluto e de solvente foi medida por meio de uma balança digital Marte, com erro de 0,01 g. Depois de misturadas, as amostras foram homogeneizadas através de um agitador por ultra-som. Neste projeto, foram estudadas amostras de sacarose e frutose diluídas em água destilada e deionizada, visando a avaliação do sensor da detecção de diferentes tipos de açúcares. Adicionalmente, misturas ternárias de sacarose, frutose e água foram preparadas no intervalo de 0 a 40 wt%, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente.

As amostras de sacarose-água foram analisadas sob diferentes temperaturas, almejando a visualização da influência de  $T$  e  $C$  no valor de  $I$  para este sistema binário. Analogamente ao experimento conduzido no caso das misturas hidroalcoólicas, foram obtidos dois conjuntos de dados, um para calibração e outro para teste do sistema de sensoriamento. Contudo, foi considerado somente o comprimento de onda de 1550 nm. Em relação às soluções de frutose e às amostras do sistema ternário sacarose-frutose-água, as análises foram realizadas a 22°C, sem variação de temperatura.

### *3.2.4 Análise do sistema ternário sacarose-etanol-água*

Para avaliar o desempenho do sensor na identificação do sistema ternário sacarose-etanol-água, amostras hidroalcoólicas foram inicialmente preparadas com concentrações variando de 0 a 50 vol%. Em seguida, quantidades conhecidas de sacarose foram adicionadas a estas soluções, abrangendo um intervalo de 0 a 20 wt% de açúcar em relação à massa da mistura etanol-água. Particularmente, as concentrações estudadas foram escolhidas em virtude do limite de solubilidade da sacarose, que diminui significativamente para teores alcoólicos maiores

(BOUCHARD *et al.*, 2007). Todas as soluções foram preparadas e analisadas a 22°C, utilizando o laser em  $\lambda = 1550$  nm.

### *3.2.5 Análise de amostras de usina sucroalcooleira*

No caso de co-produtos e efluentes de usina sucroalcooleira, considerou-se a análise das seguintes amostras: caldo clarificado (CC), pré-evaporado (PE), xarope (XR), amostra da dorna de fermentação (DR), água de lavagem de CO<sub>2</sub> (AL), vinho centrifugado (VC), vinhaça (VN), flegmaça (FL) e álcool hidratado (AH). Essas amostras foram diluídas em massas de 2 a 20 g de água destilada e deionizada a 22°C, resultando em misturas com concentrações de açúcar ou álcool.

As soluções preparadas foram analisadas a temperatura ambiente, visando determinar a concentração de açúcar, no caso de CC, PE, XR e DR, ou o teor de etanol, para as amostras DR, AL, VC, VN, FL e AH. A concentração nominal de açúcares ou etanol presente em cada solução foi aferida previamente através de análise laboratorial conduzida pela própria usina, sendo que para o cálculo do teor de açúcares totais, foi utilizada a técnica de polarimetria, enquanto que o teor alcoólico foi obtido por densitometria, permitindo a comparação dos valores nominais com os resultados obtidos pelo sensor a fibra óptica.

## **3.3 Monitoramento do processo de fermentação alcoólica**

### *3.3.1 Monitoramento do processo de fermentação*

O monitoramento da fermentação alcoólica é uma característica altamente desejável para processos de alto desempenho. Uma vez ciente das condições da amostra dentro do reator, é possível, através de uma malha de controle, retificar o processo caso alguma das variáveis exceda o valor de referência (“set point”), viabilizando a obtenção de uma máxima eficiência na fermentação (HAYWARD, 2008).

Atualmente, diversos sensores encontram-se disponíveis para monitoramento em tempo real (“on-line”) da etapa de conversão de açúcares em álcool, permitindo a detecção de parâmetros como pressão, nível de líquido, fluxo de reagentes, temperatura, pH, e oxigênio e gás carbônico dissolvidos (HAYWARD, 2008). Entretanto, a medição da concentração de substrato, produtos e biomassa é realizada tipicamente “off-line”, por meio de coleta de amostras e análise em laboratório. Considerando que estas aferições demandam tempos de até 24 horas para emissão de resultados, combinado ao fato de que a constante intervenção no reator para coleta de amostras pode acarretar na contaminação de seu conteúdo, pode-se afirmar que este procedimento não viabiliza um monitoramento eficiente da etapa de fermentação alcoólica (VEALE *et al.*, 2007). Neste contexto, estudos têm sido conduzidos almejando a determinação “on-line” da concentração de células, açúcares e etanol, por meio de técnicas como espectroscopia na região do infravermelho próximo (CAVINATO *et al.*, 1982; TAMBURINI *et al.*, 2003) e espectroscopia Raman (SHAW *et al.*, 1999).

Por outro lado, uma necessidade freqüente nos processos conduzidos em usinas sucroalcooleiras é a determinação do final da etapa de fermentação alcoólica, ou seja, o instante no qual todo o açúcar disponível foi efetivamente convertido em etanol. Uma prática atualmente adotada é o monitoramento da densidade do conteúdo da dorna em intervalos amostrados. Tipicamente, o tanque de fermentação é alimentado com o mosto de 3 a 7 horas até o seu enchimento. Uma vez completo, as aferições de densidade são repetidas até que o valor medido seja suficientemente constante, condição atingida em uma média de 1 ou 2 horas. Após este período, o tanque é finalmente descarregado para os próximos estágios da fermentação (FINGUERUT *et al.*, 2008). Porém, a informação exata do término da conversão possibilitaria a otimização do processo, reduzindo o tempo ocioso das dornas. Outro aspecto importante seria evitar o consumo de etanol por parte do fermento (MALESZKA e SCHNEIDER, 1982), uma vez que o final da fermentação é caracterizado como um ambiente com ausência de açúcares. Não obstante, a alta concentração de etanol pode acarretar em danos irreversíveis aos microorganismos, como a inibição das leveduras (VIEGAS *et al.*, 1989). Observa-se, neste caso, que não é necessário determinar precisamente o teor de açúcar ou álcool no reator, mas sim estipular o instante de tempo a partir do qual a concentração se torna constante, o que indica o fim da conversão. Neste contexto, este sensoriamento pode ser realizado por técnicas menos

complexas do que a espectrometria, como, por exemplo, a refletometria por fibra óptica. A partir do momento em que a composição da amostra é constante, o índice de refração da mistura também tende a se estabilizar, uma vez que a temperatura do reator é cuidadosamente controlada. Portanto, é possível monitorar a evolução do processo de fermentação alcoólica através da medição da intensidade refletida.

Outra necessidade de monitoramento é relacionada à validação e retificação de modelos matemáticos que descrevem a cinética da fermentação alcoólica. O comportamento de processos bioquímicos é norteado pela relação ente as células e o meio de cultura, cujas propriedades influenciam a atividade bioquímica e fisiológica da população microbiana e, conseqüentemente, o desempenho do processo global. Assim, a escolha correta dos parâmetros de células e do meio viabiliza a otimização do processo bioquímico em termos de produtividade e economia, além de fornecer um modelo adequado para a implementação das malhas de controle (VOLESKY e VOTRUBA, 1992). Atualmente, diversos modelos matemáticos foram propostos para descrever este processo bioquímico, permitindo analisar o efeito dos parâmetros da fermentação na concentração de células, consumo de substrato e taxa de produção de etanol. Particularmente, constatou-se que a conversão de açúcares e álcool é afetada principalmente por fatores cinéticos, como a limitação e inibição do substrato, inibição do produto e morte celular (LIN e TANAKA, 2006). Neste contexto, o monitoramento em tempo real permite que os coeficientes do modelo matemático sejam re-calibrados dinamicamente, viabilizando a retificação dos parâmetros da fermentação com o decorrer do processo, de forma a maximizar a produção de etanol.

### *3.3.2 Procedimento experimental*

Inicialmente, um ensaio preliminar foi realizado visando observar o desempenho do sensor para esta aplicação. 1 litro de caldo de cana-de-açúcar foi fervido por cerca de 5 minutos para esterilização. Paralelamente, 100 g de fermento biológico liofilizado foram hidratados com água por 30 minutos em um béquer, aquecido a  $\sim 35^{\circ}\text{C}$  por meio de uma base térmica, aplicando agitação constante. Após resfriado, o caldo foi adicionado ao fermento. A fibra óptica e o termistor foram inseridos no reator, ajustando o laser para emissão em 1310 nm e o módulo de

aquisição para uma taxa de amostragem de 1 Hz. O experimento foi conduzido durante 8 horas, monitorando em tempo real a intensidade luminosa refletida e a temperatura da amostra.

Posteriormente, experimentos de fermentação alcoólica foram realizados no Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol – CTBE, sob supervisão do professor Carlos E. V. Rossell. Os ensaios de fermentação em batelada alimentada foram conduzidos em um biorreator Bioflo 115, New Brunswick Scientific, com volume total de 2 litros, sendo, que no primeiro experimento, soluções de glicose foram empregadas como fonte de carbono para o fermento *Saccharomyces cerevisiae*, enquanto que no segundo ensaio, caldo de cana-de-açúcar foi utilizado como substrato para a fermentação. Inicialmente, o fermento seco foi hidratado com água ultra-pura Milli-Q durante 30 minutos, mantendo o reator a 33°C, com agitação de 200 rpm. Em seguida, a solução de açúcar foi descarregada na dorna, e o processo foi conduzido durante 4 horas a 33°C, com rotação de 150 rpm e pH 4,5. A conversão foi monitorada em tempo real através do refletômetro, utilizando o laser em 1310 nm, com taxa de amostragem de 1 Hz. A fibra óptica foi posicionada no interior do biorreator, encapsulada por um tubo de vidro de sílica, previamente esterilizado com etanol para evitar contaminação da amostra.

### 3.3.3 Análise dos dados

Com o intuito de verificar a conversão de açúcares em etanol, os sinais de intensidade refletida foram primeiramente normalizados pelo sinal de referência para compensação do ruído óptico. Então, os dados experimentais ao longo do tempo foram ajustados pelo modelo “smoothing spline”, e então a derivada primeira da função obtida foi calculada, permitindo identificar o instante no qual a intensidade luminosa refletida se tornou suficientemente constante.

Para validação de resultados, a composição das substâncias estudadas foi determinada por análise laboratorial. As amostras foram coletadas diretamente do biorreator em intervalos de ~1 hora. A concentração de células secas foi determinada por método gravimétrico, após centrifugação, lavagem, e posterior secagem a 80°C por 48 horas. A concentração de açúcares totais (sacarose, glicose e frutose), etanol, ácido acético e glicerol foi mensurada por cromatografia líquida de alta eficiência (“high performance liquid chromatography” – HPLC) em

um HPLC Dionex, Ultimate 3000, equipado com detector IR Shodex mod. RI-101, utilizando uma coluna Aminex HPX-87H 300 mm × 7.8 mm, a 50°C.

### **3.4 Análise colaborativa por sensores óptico e capacitivo**

#### *3.4.1 Sensor capacitivo de eletrodos interdigitados*

Conforme explanado anteriormente, o refletômetro de fibra óptica realiza a detecção da concentração das amostras por meio da aferição indireta de seu índice de refração. Sabe-se, contudo, que a variação na composição química da solução analisada acarreta na alteração de outras propriedades da amostra, como, por exemplo, a condutividade elétrica e a permissividade da mesma (HOFFMAN *et al.*, 1996). Neste contexto, foi realizado um experimento em colaboração com o grupo do Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos, pertencente à Escola Politécnica da USP (EPUSP) e supervisionado pelo Prof. Delson Torikai, para medição simultânea de amostras de etanol-água utilizando o sensor de fibra óptica e um sensor capacitivo de eletrodos interdigitados. A principal vantagem deste tipo de experimento é a possibilidade de monitorar mais de um parâmetro da solução analisada, fornecendo um conjunto de dados a ser interpretado em uma etapa de processamento comum, e, desta forma, conferindo robustez e aprimorando o cálculo da concentração.

Neste micro-sensor capacitivo, eletrodos interdigitados de níquel são depositados sobre um substrato de alumina, resultando na formação de capacitores em paralelo (MENDONÇA *et al.*, 2008). Diferentemente de sensores processados em substratos de silício (HOFFMAN *et al.*, 1996), a metodologia de deposição permite fabricar eletrodos espessos, amplificando substancialmente a capacitância do dispositivo. Assim, ao submergir os eletrodos na amostra, a solução analisada preenche os espaços na trilha depositada, atuando como o dielétrico dos capacitores. Logo, variações na composição das amostras resultam em mudanças na constante dielétrica e, conseqüentemente, no valor de capacitância, ou alguma variável relacionada à impedância, medida pelo sensor.

### 3.4.2 Procedimento experimental

Soluções de etanol-água foram preparadas à temperatura ambiente, nas concentrações de 93,5, 94,5 e 95,5 vol%. A decisão acerca deste intervalo de medição foi tomada visando a aplicação dos sensores na análise do álcool hidratado, vendido como combustível automobilístico. A fibra óptica e o sensor capacitivo foram posicionados em um recipiente contendo a solução a ser analisada. Adicionalmente, um termistor foi empregado no monitoramento da temperatura do líquido.

Os experimentos foram conduzidos variando-se a temperatura para cada uma das amostras. Inicialmente, o recipiente foi resfriado a  $\sim 10^{\circ}\text{C}$  utilizando um banho térmico preenchido com água e gelo. Em seguida, a temperatura da água foi elevada por meio de uma resistência elétrica, e as medições foram conduzidas até a estabilização da temperatura do meio em  $\sim 40^{\circ}\text{C}$ . Para assegurar a homogeneização da carga térmica, a água que preenchia o banho térmico era agitada constantemente.

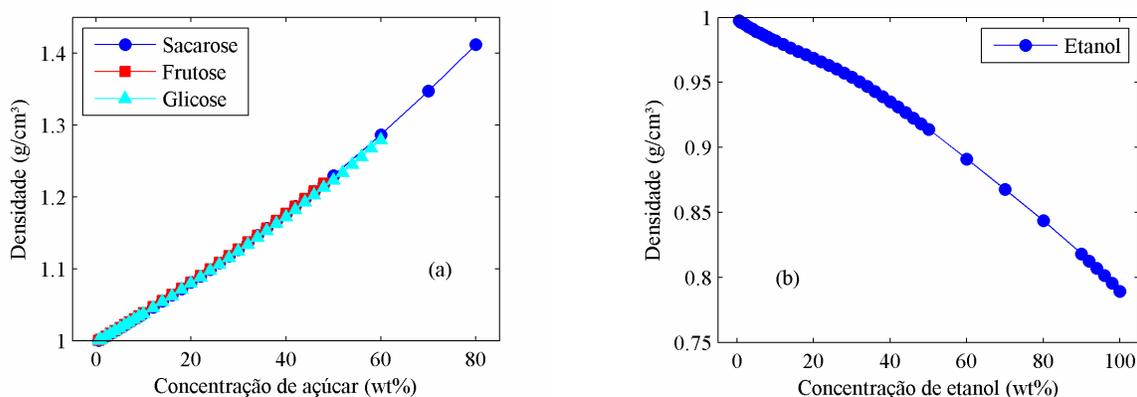
O refletômetro óptico foi ajustado para operar em  $\lambda = 1310$  nm, com uma taxa de aquisição de 2 Hz. No caso do sensor capacitivo, o período e a capacitância das soluções foram mensurados por meio de um medidor RCL Fluke, modelo PM6306. Os sinais foram então amostrados a 2 Hz e digitalizados por meio de um micro-controlador.

Para análise dos dados, foram implementadas redes neurais artificiais com  $10 \times 10 \times 1$  neurônios, de acordo com a arquitetura “feed-forward”. Para fins de comparação, optou-se por desenvolver duas redes, sendo que a primeira utiliza apenas os dados do sensor óptico, e a segunda faz uso dos sinais provenientes de ambos os sensores. No caso do refletômetro óptico, as informações utilizadas foram os valores de  $I_R$ ,  $I_0$ ,  $T$  e  $T_0$ . Em relação ao sensor capacitivo, os dados de capacitância, período e temperatura da amostra foram considerados. Dado o conjunto total de medições, metade dos dados experimentais foi destinada ao treinamento das redes, enquanto que a parcela remanescente foi empregada na etapa de teste das RNAs.

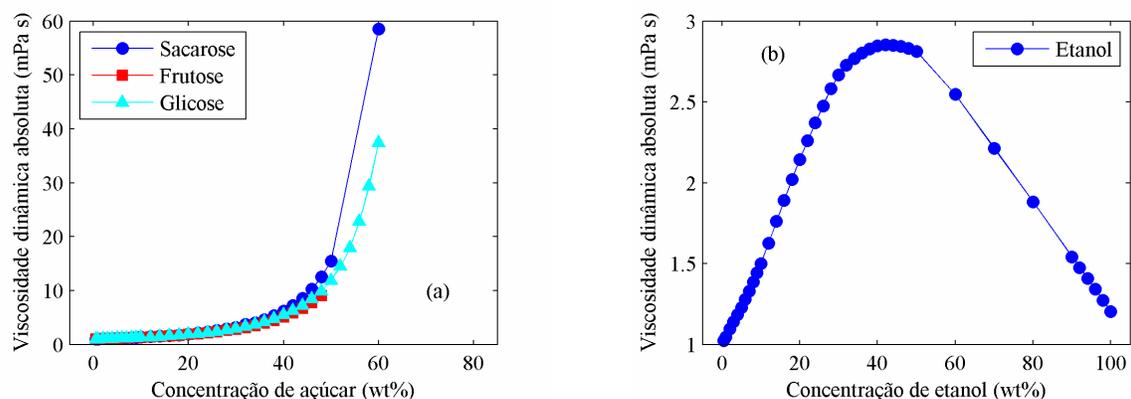
### 3.5 Sensor a fibra óptica baseado em “specklegrams”

#### 3.5.1 Sensores baseados em “specklegrams”

Neste projeto, foi proposto o refletômetro óptico para determinação da concentração de uma mistura líquida, com base no valor de seu índice de refração. Entretanto, sabe-se que a identificação da amostra pode ser realizada através do monitoramento de outras propriedades, como a densidade e a viscosidade do fluido, ilustradas na Figura 3.4 e Figura 3.5, respectivamente (LIDE e HAYNES, 2010). Neste contexto, foi desenvolvido um sistema de sensoriamento óptico baseado na metodologia de “fiber specklegram sensor”.



**Figura 3.4.** Variação da densidade em função da concentração da amostra para (a) soluções de sacarose, frutose e glicose, e (b) misturas hidroalcoólicas (LIDE e HAYNES, 2010).



**Figura 3.5.** Variação da viscosidade dinâmica absoluta em função da concentração da amostra para (a) soluções de sacarose, frutose e glicose, e (b) misturas hidroalcoólicas (LIDE e HAYNES, 2010).

Quando uma fibra óptica multimodo é utilizada como guia de onda para uma radiação coerente, devido à coerência de fase entre os modos de propagação, o feixe luminoso emitido na terminação da fibra assume um aspecto granular (“speckle”), em consequência às interferências construtivas e destrutivas entre os modos de propagação, resultando em ruído modal (KEISER, 1991). Embora o ruído modal seja considerado um fator limitante para sistemas de comunicações ópticas, os “speckle fields” contém informação espacial acerca do estado da fibra, ou seja, as suas características são alteradas quando a fibra sofre alguma perturbação, como, por exemplo, um esforço mecânico. Neste contexto, a informação pode ser recuperada através da análise dos hologramas (“specklegrams”) gerados na terminação da fibra e projetados sobre um plano.

A análise de “specklegrams” para sensoriamento foi proposta como uma alternativa inovadora às metodologias convencionais baseadas em interferometria ou atenuação óptica, proporcionando características interessantes como alta sensibilidade (na prática, este sensor opera como interferômetro de caminho óptico comum), baixo custo, alta robustez, versatilidade e possibilidade de multiplexação de sinais (YU, 2002). A variação de um sinal é traduzida para o domínio óptico através de transdutores específicos, acarretando em modificações nos hologramas. Assim, utilizando uma fonte laser na região do visível, é possível mensurar o holograma através de um detector CCD convencional. Atualmente, sensores a fibra baseados em “specklegrams” foram demonstrados para a identificação de vibrações mecânicas (YU *et al.*, 1995), deslocamentos sub-micrométricos (YU, 2002) e na identificação de líquidos (WANG *et al.*, 2003). Neste último caso, o sistema utiliza uma fibra com estrutura “hetero-core” imersa na amostra analisada, mas apresenta pouca sensibilidade quanto à variação do índice de refração do meio, considerando-se uma solução de etanol-água.

### 3.5.2 Análise de “specklegrams”

De acordo com Yu (2002), dado um estado inicial, onde uma fibra multimodo se encontra livre de perturbações, o “specklegram”  $A_0$  projetado em um plano  $(x,y)$ , conforme Figura 3.6, que representa esta condição pode ser expresso por

$$A_0(x, y) = \sum_m^M a_{0m}(x, y) \exp[j\phi_{0m}(x, y)], \quad (\text{Equação 3.8})$$

onde  $M$  é o número de modos propagados,  $a_{0m}$  e  $\phi_{0m}$  são a amplitude e a fase do  $m$ -ésimo modo, respectivamente, e  $j$  é a unidade imaginária. No entanto, quando a fibra óptica é perturbada, ocorre uma variação na amplitude e fase da luz. Logo, para o estado pós-perturbado, o “specklegram”  $A$  pode ser descrito por

$$A(x, y) = \sum_m^M [a_{0m}(x, y) + \Delta a_m] \exp\{j[\phi_{0m}(x, y) + \Delta\phi_m]\}, \quad (\text{Equação 3.9})$$

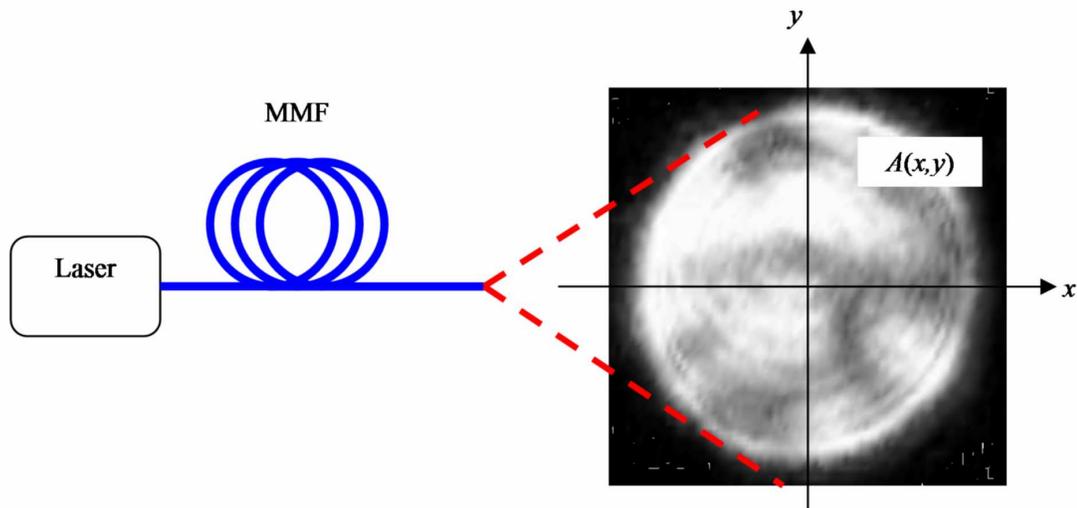
onde  $\Delta a_m$  e  $\Delta\phi_m$  são as variações em amplitude e fase, respectivamente. Entretanto, ao medir a intensidade luminosa com um CCD, a informação que é de fato adquirida é uma discretização de  $A_0$  e  $A$ , ou seja,

$$I_0(x, y) = |A_0(x, y)|^2 = \sum_{m=0}^M \sum_{n=0}^M a_{0m} a_{0n} \exp[j(\phi_{0m} - \phi_{0n})], \quad (\text{Equação 3.10})$$

e, analogamente,

$$I(x, y) = |A(x, y)|^2, \quad (\text{Equação 3.11})$$

onde  $I_0$  e  $I$  são as intensidades luminosas antes e depois da perturbação, respectivamente.



**Figura 3.6.** “Specklegram” projetado em um plano a partir de uma fibra óptica multimodo.

Obviamente, o estado da fibra pode ser caracterizado tomando-se a média simples de  $I(x,y)$ . Entretanto, com o intuito de mensurar variações ínfimas na fase modal, é proposto o cálculo do coeficiente de produto interno normalizado (“normalized inner product coefficient” – NIPC) entre os “specklegrams” dos estados inicial e perturbado, expresso por

$$NIPC = \iint I_0(x,y)I(x,y)dxdy / [\iint I_0^2(x,y)dxdy \iint I^2(x,y)dxdy]^{1/2}. \quad (\text{Equação 3.12})$$

Nota-se que, em comparação ao cálculo da média simples, o NIPC confere muito mais precisão na quantificação das variações de estado na fibra (YU, 2002).

Uma forma de reduzir o tempo de processamento matemático consiste em calcular o NIPC como

$$NIPC = \iint g_0(x,y)g(x,y)dxdy / [\iint g_0^2(x,y)dxdy \iint g^2(x,y)dxdy]^{1/2}, \quad (\text{Equação 3.13})$$

onde

$$\begin{cases} g_0 = G[I_0(x,y)] \\ g = G[I(x,y)] \end{cases}, \quad (\text{Equação 3.14})$$

de sorte que

$$G[f(x,y)] = \left[ \left( \frac{df(x,y)}{dx} \right)^2 + \left( \frac{df(x,y)}{dy} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (\text{Equação 3.15})$$

A equação 3.15 pode ser discretizada, considerando que

$$\frac{df(x,y)}{dx} = [f(x+\Delta x,y) - f(x,y)] / \Delta x, \quad (\text{Equação 3.16})$$

onde  $\Delta x$  é o espaçamento em pixel no eixo  $x$ . Utilizando um raciocínio análogo para o eixo  $y$ , o NIPC discreto é finalmente dado por

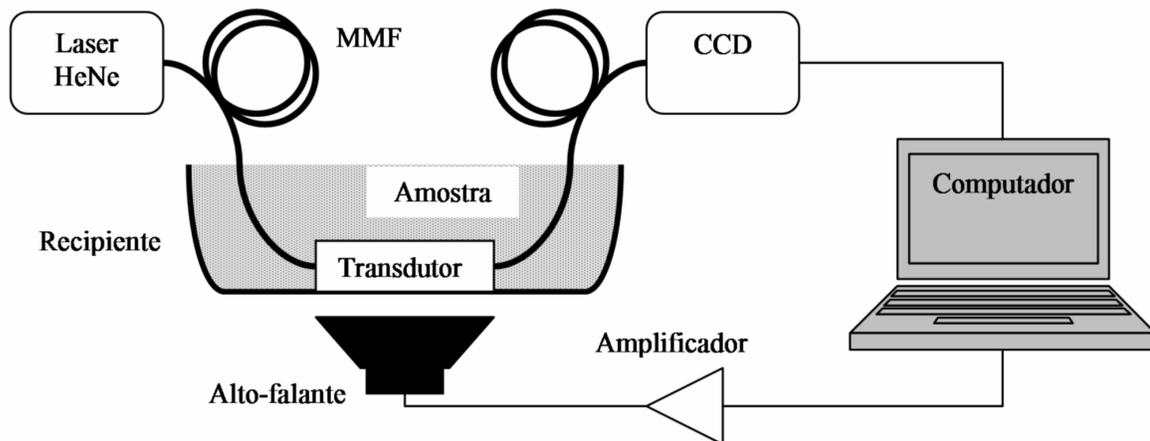
$$NIPC = \sum_x \sum_y g_0(x,y)g(x,y) / \left[ \sum_x \sum_y g_0^2(x,y) \sum_x \sum_y g^2(x,y) \right]^{1/2}, \quad (\text{Equação 3.17})$$

onde

$$G[f(x,y)] = \left[ \left( \frac{f(x+\Delta x,y) - f(x,y)}{\Delta x} \right)^2 + \left( \frac{f(x,y) - f(x,y+\Delta y)}{\Delta y} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (\text{Equação 3.18})$$

### 3.5.3 Desenvolvimento do sensor

O sensor a fibra óptica desenvolvido é apresentado na Figura 3.7. A luz emitida por uma fonte laser contínua de HeNe (633 nm) é transmitida através de ~3 m de fibra óptica multimodo, utilizando um estágio micrométrico para acoplamento de luz no núcleo do guia de onda. Um transdutor por microcurvaturas é conectado às fibras e então posicionado no interior de um recipiente cilíndrico de acrílico ( $\text{Ø}87 \times 16$  mm), que é posteriormente preenchido com o líquido a ser analisado. O transdutor, ilustrado na Figura 3.8(a), consiste de um par de placas deformadoras, na qual o mecanismo de curvatura é proporcionado por bastões de grafite de 0,5 mm, espaçados de maneira periódica. A placa superior é mantida estacionária, enquanto que a placa inferior é acoplada ao fundo do recipiente. Adicionalmente, a distância inicial entre as placas deformadoras pode ser ajustada por outro estágio micrométrico. Com o intuito de excitar o transdutor com ondas acústicas, um alto-falante foi instalado junto ao fundo do recipiente. Sinais senoidais com frequência incrementada constantemente são gerados através de uma rotina em MATLAB, e então amplificados eletronicamente. Finalmente, os “specklegrams” projetados na terminação das fibras ópticas são adquiridos por uma câmera CCD, com taxa de amostragem de 15 Hz, e posteriormente processadas em uma rotina de MATLAB. Não obstante, a estabilidade da fonte laser é monitorada constantemente por uma fibra de referência.



**Figura 3.7.** Configuração do sensor a fibra óptica baseado na análise de “specklegrams” (FUJIWARA *et al.*, 2012b).

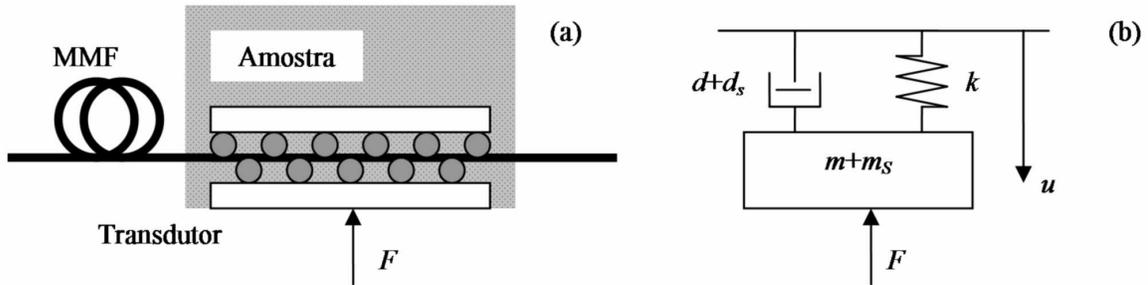
Quando o recipiente é perturbado pela onda acústica, a placa inferior é deslocada, acarretando na deformação a fibra pelo mecanismo de microcurvatura, resultando na modulação dos “specklegrams”. Em contrapartida, se o recipiente é preenchido com a amostra, a resposta do sistema à vibração é também afetada pelas propriedades do líquido. Um modelo mecânico simplificado do sistema, Figura 3.8(b), pode ser descrito em função do tempo  $t$  por

$$F = (m + m_s)\ddot{u}(t) + (d + d_s)\dot{u}(t) + ku(t), \quad (\text{Equação 3.19})$$

onde  $F$  é a excitação acústica,  $u$  é a posição da placa inferior,  $m$ ,  $d$  e  $k$  são a massa, coeficiente de amortecimento e constante de mola relacionadas aos parâmetros do sistema mecânico, tais como fibra, materiais dos transdutores, pré-carga e geometria do recipiente, enquanto que  $m_s$  e  $d_s$  são a massa e o coeficiente de atrito viscoso do líquido. Por sua vez, a excitação acústica é da forma

$$F = A \sin(2\pi f(t)), \quad (\text{Equação 3.20})$$

onde  $A$  é o fator de amplificação e  $f$  é a frequência de vibração. Portanto, uma vez que a intensidade do “specklegram” varia de acordo com  $u$  e, conseqüentemente, em função da frequência e vibração  $f$ , a resposta em frequência de  $I(x,y)$  e do NIPC podem ser correlacionadas aos coeficientes do líquido,  $m_s$  e  $d_s$ .



**Figura 3.8.** (a) Transdutor opto-mecânico e (b) sistema mecânico equivalente (FUJIWARA *et al.*, 2012b).

#### 3.5.4 Procedimento experimental

Com o intuito de verificar a resposta em frequência do sensor, um experimento preliminar foi conduzido preenchendo o recipiente com 50 g de água destilada e deionizada, e ajustando o sistema para gerar um sinal senoidal com duração de 20 s, com frequência incrementando de 0 a 600 Hz. Subseqüentemente, o efeito da massa de líquido foi analisado utilizando quantidades de

20 a 50 g de água destilada e deionizada. Neste caso, o gerador de sinais foi ajustado para produzir uma onda acústica com frequência de 50 a 250 Hz, com duração de 15 s. Finalmente, a influência da composição da amostra foi investigada, utilizando o sensor para a medição de misturas etanol-água com a mesma massa (30 g), mas diferentes teores alcoólicos (de 0 a 100 wt%). Os parâmetros do gerador de sinais foram os mesmos empregados no ensaio anterior.

Para todos os experimentos, as amostras foram preparadas e medidas à temperatura ambiente ( $\sim 22^{\circ}\text{C}$ ). A estabilidade da fonte laser foi garantida pelo monitoramento da intensidade luminosa da fibra de referência, enquanto que o sistema foi mantido isolado de possíveis efeitos externos, tais como perturbações mecânicas e flutuações de temperatura, de modo a evitar variações aleatórias e não-controladas nos “specklegrams”.

### *3.5.5 Processamento de dados*

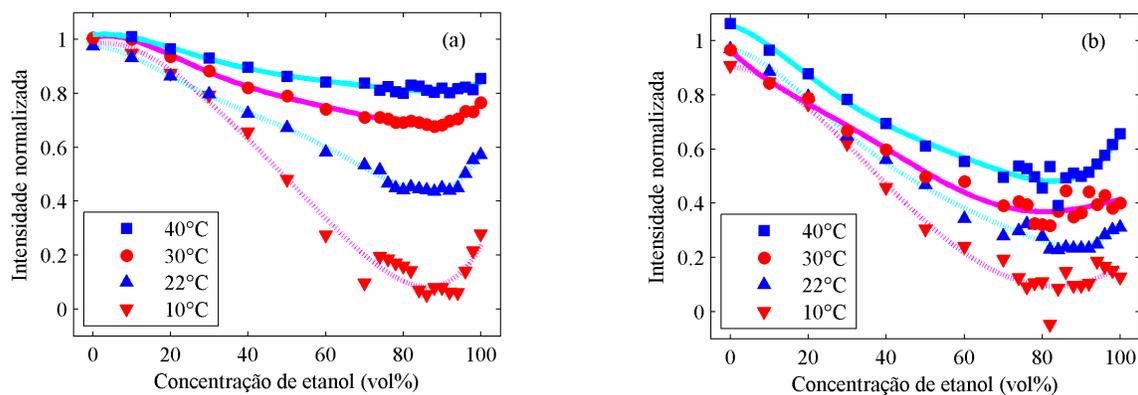
A correlação entre as variações nos “specklegrams” e as propriedades dos líquidos foi realizada por meio de modelos de redes neurais artificiais. A rede foi implementada em MATLAB, de acordo com a arquitetura “feed-forward backpropagation”, na qual a camada de entrada (142 neurônios) recebe os valores de NIPC correspondentes a cada frequência, enquanto que a camada de saída (1 neurônio) retorna a propriedade da amostra. Adicionalmente, 12 camadas intermediárias (20 neurônios) foram utilizadas para aprimorar o desempenho da RNA. As funções de transferência das camadas de entrada e intermediárias foram definidas como tangente sigmoideal, assim como a camada de saída foi ajustada para uma função linear. Parte dos dados experimentais foi empregada na etapa de treinamento da rede, baseado no método “scaled conjugated gradient backpropagation”. O conjunto de dados remanescente foi aplicado no teste da RNA, para avaliação de seu desempenho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise de soluções de açúcar e etanol

#### 4.1.1 Análise da mistura etanol-água

A variação da intensidade luminosa refletida normalizada para diferentes concentrações de etanol e temperaturas é apresentada na Figura 4.1, para os comprimentos de onda de 1310 e 1550 nm. O efeito de contração volumétrica pode ser observado para ambos os valores de  $\lambda$ , com ocorrência de um ponto de mínima reflexão de luz, e, portanto, máximo índice de refração, para teores alcoólicos próximos a 100 vol%.



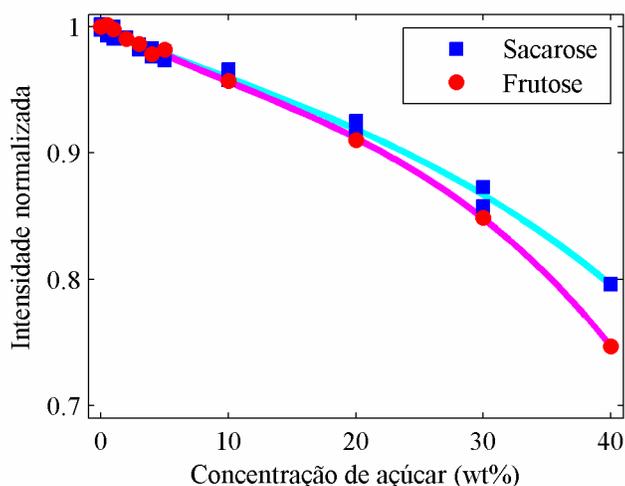
**Figura 4.1.** Intensidade luminosa refletida em função da concentração de etanol a diferentes temperaturas para os comprimentos de onda de (a) 1310 nm e (b) 1550 nm (FUJIWARA *et al.*, 2010).

Em relação ao efeito da temperatura, pode-se constatar que o índice de refração do etanol apresenta um coeficiente termo-óptico com magnitude maior do que a água, o que pode ser confirmado pelos dados da literatura (MAO *et al.*, 2009), com  $dn/dT = -4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  e  $-1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  para amostras puras de etanol e água, respectivamente, sendo que, de modo geral, o valor de intensidade refletida diminui com a redução da temperatura da amostra. Adversamente, a taxa de variação de  $I$  em função de  $C$  é abreviada com o incremento da temperatura, prejudicando o intervalo de detecção do sensor. Neste contexto, soluções com concentrações maiores de etanol

apresentam maior sensibilidade à variação da temperatura em comparação às amostras com predominância maior de água em sua composição.

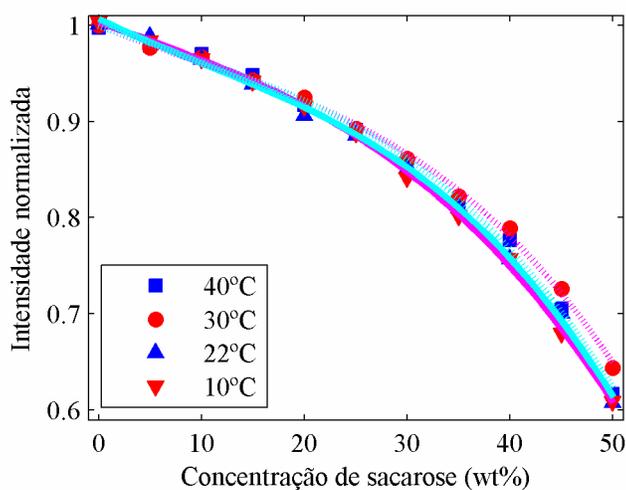
#### 4.1.2 Análise de soluções de açúcar

A Figura 4.2 ilustra a resposta do sensor para soluções de açúcar em água destilada medidas a 22°C, para o comprimento de onda de 1550 nm. Conforme previsto pelos valores de índice de refração (LYDE e HAYNES, 2010), as amostras de sacarose e frutose apresentam valores praticamente idênticos de intensidade refletida para baixas concentrações, com sutil diferenciação para soluções a partir de 20 wt%. Particularmente, foi observado que os valores de  $I$  para a mistura sacarose-água são maiores do que os obtidos no sistema frutose-água em teores de açúcar superiores.



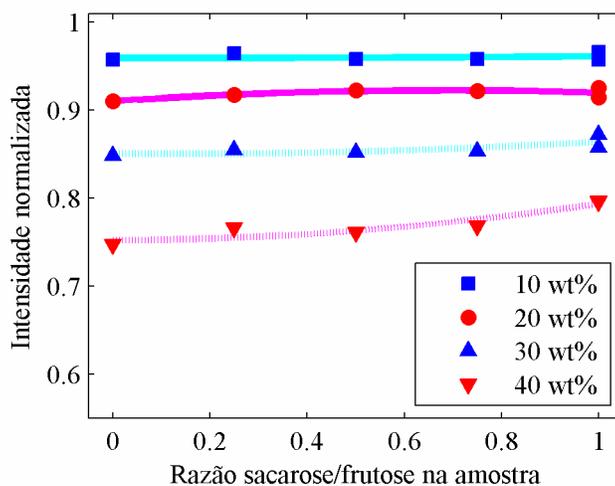
**Figura 4.2.** Intensidade luminosa refletida em função da concentração de sacarose ou frutose a 22°C, 1550 nm.

O efeito da temperatura em soluções de sacarose também foi avaliado, conforme ilustra a Figura 4.3. Observa-se que, ao contrário do sistema etanol-água, o coeficiente termo-óptico da mistura sacarose-água possui pouca variação em função da temperatura, considerando o intervalo de 10 a 40°C. Entretanto, constata-se um sutil aumento em  $dn/dT$  proporcional ao incremento do teor de açúcares na amostra, corroborando com os dados da literatura (SHAO *et al.*, 2010).



**Figura 4.3.** Intensidade luminosa refletida em função da concentração de sacarose a diferentes temperaturas, para o comprimento de onda de 1550 nm.

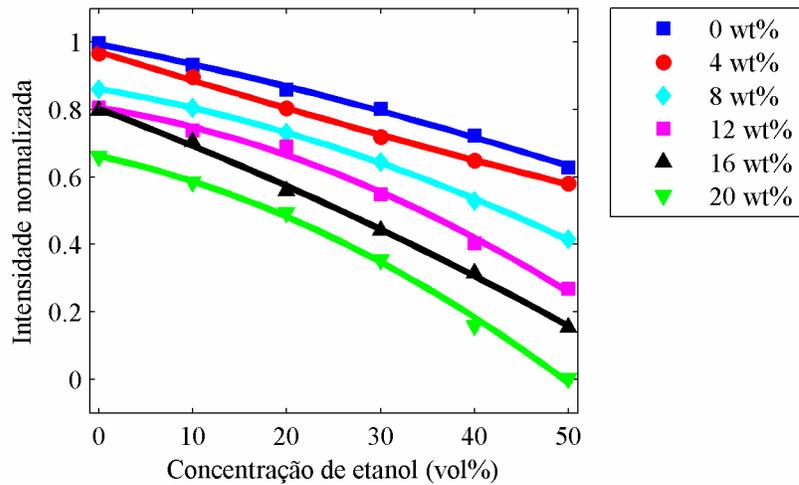
No que tange ao comportamento do sensor quando submetido à análise da solução ternária sacarose-frutose-água, apresentado na Figura 4.4, dada uma concentração de açúcares na amostra, o valor de intensidade refletida varia pouco com a composição da mistura, exibindo uma sutil tendência de incremento para razões maiores de sacarose/frutose, compatível com o observado na Figura 4.2. Isso implica que, assim como outras técnicas baseadas em refletometria, esta metodologia de sensoriamento não permite, a priori, identificar os componentes em uma amostra ternária de açúcares, possibilitando somente a estimativa da concentração de açúcares totais.



**Figura 4.4.** Intensidade luminosa refletida em função da concentração de sacarose e frutose em uma mistura ternária a 22°C, 1550 nm.

#### 4.1.3 Análise do sistema ternário sacarose-etanol-água

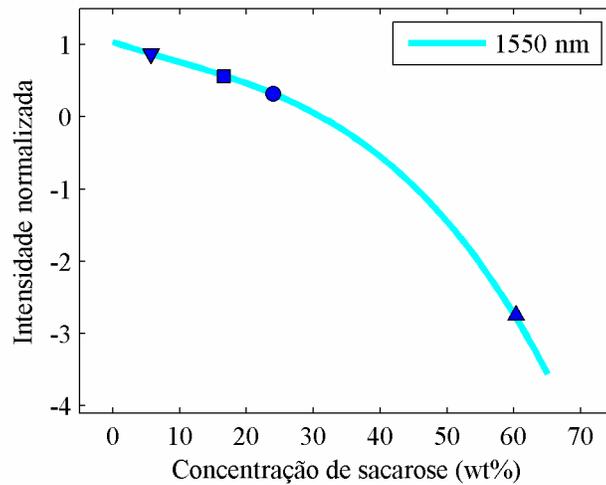
A Figura 4.5 apresenta a variação da intensidade refletida em função da concentração das misturas ternárias. Observa-se que a adição de sacarose à solução etanol-água implica em uma redução no valor da reflectância. Ademais, constata-se que concentrações maiores de açúcar proporcionam um decréscimo mais acentuado na intensidade refletida. Assumindo que o índice de refração da solução de sacarose apresenta um comportamento similar aos das soluções de frutose e glicose, fato perfeitamente justificável à temperatura ambiente (LIDE e HAYNES, 2010), é possível comparar estes resultados aos índices de refração disponíveis na literatura (FLOOD e PUAGSA, 2000), onde é demonstrado que o índice da solução aumenta com o acréscimo de açúcar. Assim, uma vez que a intensidade refletida é função da refletividade calculada pela fórmula de Fresnel (Equação 3.2), e  $n_1 > n_s$  para as concentrações analisadas, é possível constatar que  $I_R$  diminui com o aumento do índice de refração da amostra, o que valida os resultados obtidos.



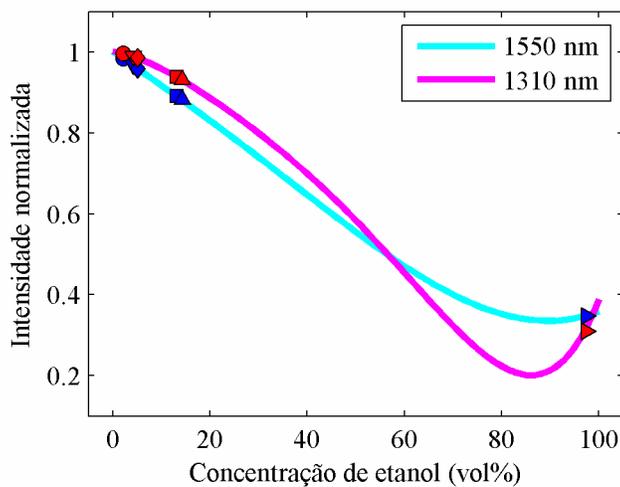
**Figura 4.5.** Intensidade luminosa refletida em função da concentração de etanol e sacarose em uma mistura ternária a 22°C, 1550 nm (FUJIWARA *et al.*, 2012a).

#### 4.1.4 Análise de amostras de usina sucroalcooleira

As curvas de calibração obtidas para as misturas de etanol-água e sacarose-água foram empregadas na identificação da concentração em amostras de produtos, co-produtos e efluentes provenientes de usina sucroalcooleira. As amostras de caldo clarificado, pré-evaporado e xarope de sacarose foram analisadas quanto ao percentual em massa de sacarose em sua composição, conforme ilustra a Figura 4.6, enquanto que as amostras de água de lavagem de CO<sub>2</sub>, vinho centrifugado, vinhaça, flegmaça e álcool hidratado foram testadas para verificação do teor alcoólico, Figura 4.7. No caso do conteúdo da dorna de fermentação, a solução foi analisada com base nas curvas de calibração de etanol e sacarose, visto que a amostra possui uma concentração considerável das duas substâncias.



**Figura 4.6.** Amostras de usina sucroalcooleira analisadas quanto ao teor de açúcar a 22°C, 1550 nm: (▼) dorna de fermentação, (■) caldo clarificado, (●) pré-evaporado e (▲) xarope de sacarose.



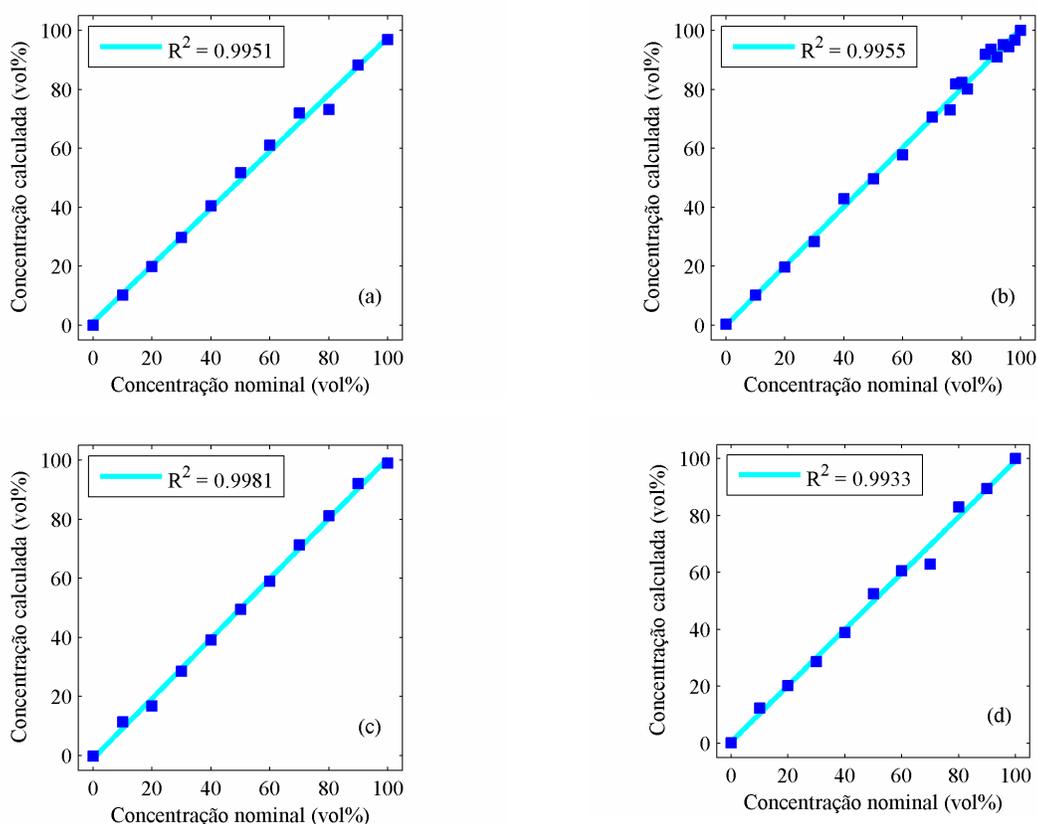
**Figura 4.7.** Amostras de usina sucroalcooleira analisadas quanto ao teor de etanol a 22°C: (●) água de lavagem de CO<sub>2</sub>, (▼) flegmaça, (◆) vinhaça, (■) dorna de fermentação, (▲) vinho centrifugado e (►) álcool hidratado.

## 4.2 Determinação da concentração de sacarose e etanol

### 4.2.1 Método de ajuste de curva

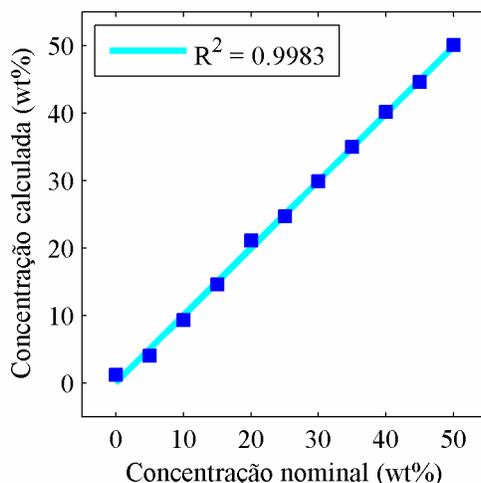
A partir das curvas de calibração, foi estabelecido o algoritmo para identificação de uma amostra etanol-água com concentração desconhecida. Em primeira instância, a metodologia foi

avaliada para a medição de soluções hidroalcoólicas binárias, preparadas com teores alcoólicos previamente estabelecidos. Nota-se que a utilização de dois comprimentos de onda permitiu eliminar ambigüidades na medição de amostras compreendidas no intervalo próximo à contração volumétrica, conforme observado na Figura 4.8. O algoritmo proporcionou a predição correta do teor alcoólico, sendo que para algumas concentrações, é possível obter um erro absoluto (diferença em valor absoluto entre as concentrações nominal e calculada) menor do que 1 vol%. O erro médio constatado para cada temperatura foi de 1,6 vol% a 10°C, 1,7 vol% a 22°C, 1,3 vol% a 30°C e 1,7 vol% a 40°C. De modo geral, amostras com porcentagens de etanol maiores do que 70 vol% apresentaram erros mais acentuados de identificação, uma vez que, ao se considerar os valores adquiridos para ambos os  $\lambda$  somam-se os erros experimentais de cada medição, acarretando em desvios maiores na concentração calculada.



**Figura 4.8.** Determinação da concentração de etanol em soluções binárias através do método e ajuste de curva: (a) 10°C, (b) 22°C, (c) 30°C e (d) 40°C.

Em relação ao cálculo do teor de sacarose em amostras binárias de sacarose-água, pôde-se constatar que a metodologia viabilizou a determinação correta da solução, apresentando um erro absoluto médio de 0,5 wt% a 22°C, vide Figura 4.9. Neste caso, observa-se que a utilização de um único comprimento de onda é suficiente para aferir a concentração com erros menores do que 0,5 wt%. O fato de o sensor apresentar desempenho melhor na medição de soluções de açúcar em comparação a misturas hidroalcoólicas pode ser justificado pelo índice de refração de cada sistema binário. Para a mistura sacarose-água a 20°C e 589 nm, os valores de  $n_s$  são compreendidos entre 1,3330 (água) e 1,4201 (50 wt% sacarose). Utilizando as equações de Fresnel, Equação 3.1, com  $n_1 = 1,46$ , os valores de  $n_s$  resultam em um intervalo de reflectâncias compreendido de  $20,68 \times 10^{-4}$  a  $1,92 \times 10^{-4}$ . Por outro lado, no caso do sistema etanol-água, o índice de refração da mistura varia de 1,3330 a 1,3658 (~80 vol% etanol, devido ao efeito de contração volumétrica) sob as mesmas condições de  $T$  e  $\lambda$ , o que implica em reflectâncias de  $20,68 \times 10^{-4}$  a  $11,11 \times 10^{-4}$ . Constata-se, portanto, que o intervalo de detecção para as amostras de sacarose é muito maior em comparação às soluções de etanol, o que possibilita uma melhor discriminação entre os diferentes intervalos de concentração.



**Figura 4.9.** Determinação da concentração de sacarose em soluções binárias a 22°C, através do método de ajuste de curva.

Uma vez estudados os sistemas binários puros, o sensor foi empregado na análise de amostras de usina sucroalcooleira. No caso da determinação do teor de sacarose, o sistema apresentou erros de medição menores do que 4 wt%, conforme sumarizado na Tabela 4.1. Para as

amostras de caldo clarificado, pré-evaporado e xarope de sacarose, foram encontradas concentrações de 16,7, 24,0 e 60,3 wt%, respectivamente, enquanto que os valores nominais, obtidos por polarimetria, eram 17,5, 27,2 e 61,0 wt%. A diferença nos valores de concentração obtidos pode ser resultado da própria composição química das amostras analisadas, uma vez que, além de sacarose e água, outras substâncias em pequenas quantidades, como etanol, frutose, glicose, minerais e outros contaminantes, podem afetar o índice de refração das amostras (CHEN e CHOU, 1993). Não obstante, variações ambientais durante o transporte e manuseio das amostras, o que implicaria na fermentação das amostras e, conseqüentemente, na variação da concentração de sacarose, podem eventualmente contribuir para as discrepâncias nos resultados. No caso destes experimentos, houve um intervalo de alguns dias entre a coleta e a medição das amostras, o que possivelmente ocasionou as variações no valor de concentração.

Em relação à análise da concentração de etanol, o sensor proporcionou resultados com erros de medição menores do que 5 vol%, de acordo com o apresentado na Tabela 4.2. No caso das amostras de água de lavagem de CO<sub>2</sub> e vinho centrifugado, o teor alcoólico calculado foi de 0,2 e 14,3 vol%, respectivamente, enquanto que o teste por densitometria revelou 2,5 e 10,2 vol%. Entretanto, para as amostras de vinhaça e flegmaça, devido ao fato de a concentração de etanol ser muito pequena (0,014 e 0,002 vol%, de acordo com as análises laboratoriais), a medição destas substâncias através do sensor a fibra óptica apresentou erros consideráveis na estimativa do teor alcoólico, devido às restrições da montagem experimental adotada. De fato, uma variação de 0,002 vol% no intervalo de concentrações de 0 a 1 vol% implica em um incremento da ordem de 10<sup>-6</sup> no índice de refração, o que torna muito difícil o cálculo do percentual de álcool pela metodologia proposta.

Finalmente, em relação ao conteúdo da dorna de fermentação, foram obtidos erros de medição consideráveis, de forma que os teores de sacarose e etanol obtidos pelo sensor foram 5,7 wt% e 13,2 vol%, respectivamente, ao passo que as análises laboratoriais indicaram 2,8 wt% sacarose e 9,9 vol% etanol. Esta constatação é justificada devido ao fato de que as curvas de calibração foram previstas para a identificação apenas de misturas binárias. Em contrapartida, esta amostra apresenta um terceiro componente em sua composição, o fermento, que também pode ter ocasionado variações no índice de refração, assim como outras substâncias formadas

durante o processo bioquímico, tais como glicerol e ácido acético. Embora a medição da intensidade luminosa refletida forneça apenas um indicativo da composição da amostra, vide Tabela 4.1 e Tabela 4.2, o refletômetro de Fresnel pode ser ainda aplicado no monitoramento de outras características do processo de fermentação, conforme será abordado em tópicos posteriores.

**Tabela 4.1.** Concentração de açúcares (wt%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas pelo método de ajuste de curva. Valores nominais obtidos por análise laboratorial.

Caldo clarificado <sup>a</sup>		Pré-evaporado <sup>a</sup>		Xarope <sup>a</sup>		Dorna de fermentação <sup>b</sup>	
Nominal	Calculado	Nominal	Calculado	Nominal	Calculado	Nominal	Calculado
17,50	16,7	27,20	24,0	61,00	63,3	2,80	5,7
17,16	17,1	26,67	24,8	59,80	61,6	2,75	6,4
16,82	16,5	26,15	24,1	58,65	60,3	2,69	5,0
16,51	15,8	25,66	23,8	57,55	59,7	2,64	5,7
15,91	14,9	24,73	21,9	55,46	55,6	2,55	7,5
14,58	12,9	22,67	21,1	50,83	51,0	2,33	4,5

<sup>a</sup>Concentração de sacarose.

<sup>b</sup>Concentração de açúcares redutores totais.

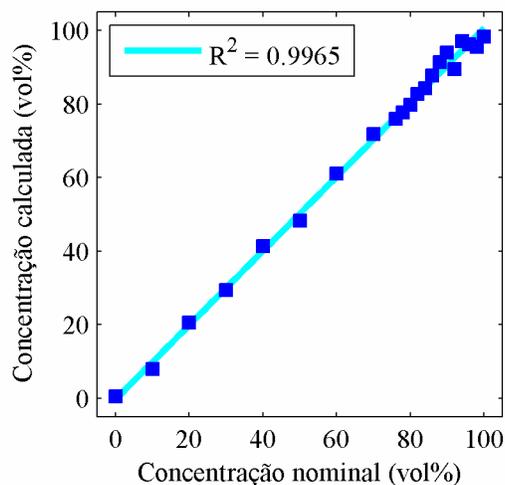
**Tabela 4.2.** Concentração de etanol (vol%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas pelo método de ajuste de curva. Valores nominais obtidos por análise laboratorial.

Água de lavagem de CO <sub>2</sub>		Vinho centrifugado		Dorna de fermentação	
Nominal	Calculado	Nominal	Calculado	Nominal	Calculado
2,50	0,2	10,15	14,3	9,88	13,2
2,45	4,0	9,95	13,4	9,69	12,4
2,40	2,1	9,76	13,7	9,50	7,2
2,36	2,4	9,57	14,6	9,32	12,9
2,27	1,7	9,23	13,6	8,98	12,9
2,07	2,0	8,46	13,2	8,23	11,3

#### 4.2.2 Processamento por redes neurais artificiais

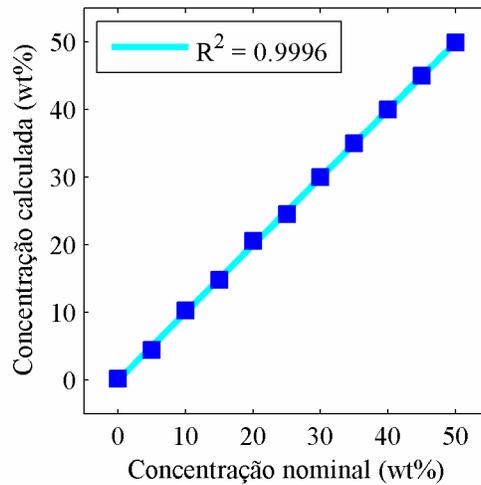
As redes neurais definidas após a etapa de treinamento foram implementadas na avaliação da concentração de etanol ou sacarose em misturas binárias. Deste modo, o processamento por RNA foi aplicado sobre conjuntos de dados compostos por 50.000 pontos experimentais, e a composição da amostra foi estipulada como a média dos valores de *C* retornados pela rede.

Em relação ao sistema etanol-água, Figura 4.10, constata-se um erro médio absoluto de 1,5 vol% a 22°C, o que corresponde a um desempenho melhor em comparação à técnica de ajuste de curva. Contudo, é possível observar que o cálculo da concentração por RNA é deteriorado para teores alcoólicos compreendidos no intervalo de contração volumétrica, provavelmente devido ao endereçamento de valores ambíguos à camada de entrada da rede. Em contrapartida, ainda que desvios sejam notificados nesta condição, estes erros são abreviados em comparação aos retornados pelo método de ajuste de curva, o que comprova que o processamento por RNA proporciona uma detecção muito mais robusta.



**Figura 4.10.** Determinação da concentração de etanol em soluções binárias a 22°C, através de processamento por RNA (FUJIWARA *et al.*, 2012a).

No caso da análise de soluções de sacarose, apresentada na Figura 4.11, a determinação da concentração por redes neurais propiciou bons resultados para praticamente toda a faixa de valores de  $C$  estudado. O erro médio nesta detecção foi de 0,2 wt%, ainda melhor do que o obtido por ajuste polinomial. Conforme previamente mencionado, o sistema sacarose-água é caracterizado por um intervalo de índices de refração maior em comparação à solução de etanol, acarretando em um melhor desempenho do sistema de sensoriamento para este tipo de amostra.



**Figura 4.11.** Determinação da concentração de sacarose em soluções binárias a 22°C, através de processamento por RNA (FUJIWARA *et al.*, 2012a).

Posteriormente, o algoritmo de RNA foi utilizado para determinação da concentração em amostras de usina sucroalcooleira. Os resultados para a determinação do teor de açúcar e etanol são apresentados na Tabela 4.3 e Tabela 4.4, respectivamente. Para as amostras de caldo clarificado, pré-evaporado e xarope de sacarose, as soluções foram identificadas com erros absolutos menores do que 3 wt%, enquanto que para a água de lavagem de CO<sub>2</sub> e o vinho centrifugado, estes valores foram menores ou iguais a 4 vol%. Os erros de detecção são provavelmente decorrentes da composição destas amostras, com a presença de substâncias adicionais que interferem no valor do índice de refração da mistura. Contudo, nota-se que o sensor proporcionou uma predição coerente da concentração de sacarose ou etanol na amostra da dorna de fermentação, mesmo com a complexidade de composição e reações químicas envolvidas. Um comparativo geral entre as técnicas de ajuste de curva e RNA é sumarizado na Tabela 4.5. O processamento por redes neurais apresentou uma notável redução no erro de medição para a grande maioria das amostras analisadas, principalmente porque a RNA proporciona maior robustez na interrogação dos sinais, mesmo com o ruído óptico presente na medição da intensidade luminosa refletida. Deve-se ressaltar, contudo, que a concentração de etanol na vinhaça e flegmaça é muito pequena para ser detectada pela presente metodologia, devido às poucas variações no valor de  $n_s$ . Neste caso, o fato de a concentração de etanol obtida não ser exatamente nula deve-se à contribuição dos índices de refração do glicerol, ácidos e sais presentes nestas amostras.

**Tabela 4.3.** Concentração de açúcares (wt%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas através de processamento por RNA. Valores nominais obtidos por análise laboratorial (FUJIWARA *et al.*, 2012a).

Caldo clarificado <sup>a</sup>		Pré-evaporado <sup>a</sup>		Xarope <sup>a</sup>		Dorna de fermentação <sup>b</sup>	
Nominal	Calculado	Nominal	Calculado	Nominal	Calculado	Nominal	Calculado
17,50	18,0	27,20	25,4	61,00	63,0	2,80	3,7
17,16	18,4	26,67	26,7	59,80	61,3	2,75	5,2
16,82	18,2	26,15	26,2	58,65	60,0	2,69	3,3
16,51	16,9	25,66	25,5	57,55	59,4	2,64	3,6
15,91	16,0	24,73	23,4	55,46	55,5	2,55	5,5
14,58	14,3	22,67	22,6	50,83	50,9	2,33	1,5

<sup>a</sup>Concentração de sacarose.

<sup>b</sup>Concentração de açúcares redutores totais.

**Tabela 4.4.** Concentração de etanol (vol%) em amostras de usina sucroalcooleira, calculadas através de processamento por RNA. Valores nominais obtidos por análise laboratorial (FUJIWARA *et al.*, 2012a).

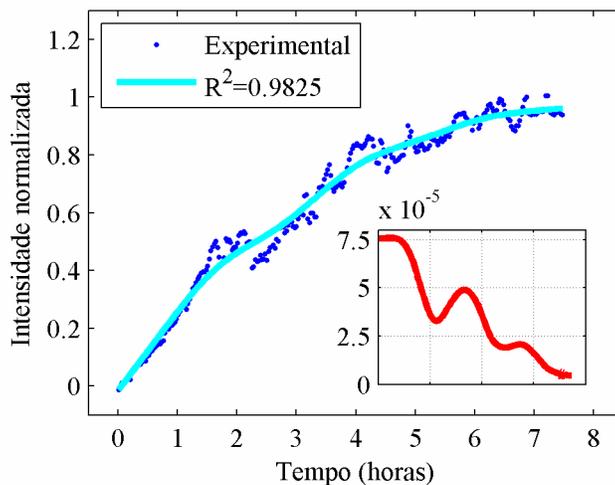
Água de lavagem de CO <sub>2</sub>		Vinho centrifugado		Dorna de fermentação	
Nominal	Calculado	Nominal	Calculado	Nominal	Calculado
2,50	1,2	10,15	6,5	9,88	7,1
2,45	1,2	9,95	6,0	9,69	7,7
2,40	1,1	9,76	7,2	9,50	4,4
2,36	0,8	9,57	10,5	9,32	6,9
2,27	0,6	9,23	9,6	8,98	11,3
2,07	0,4	8,46	4,4	8,23	5,7

**Tabela 4.5.** Comparação entre os valores de concentração determinados pelos métodos de ajuste de curva e processamento por RNA. Teores de sacarose e etanol em wt% e vol%, respectivamente (FUJIWARA *et al.*, 2012a).

Amostra	Nominal	Calculado por ajuste de curva	Calculado por RNA
Caldo clarificado	17,50	16,7	18,0
Pré-evaporado	27,20	24,0	25,4
Xarope	61,00	63,3	63,0
Dorna de fermentação (açúcares)	2,80	5,7	3,7
Dorna de fermentação (etanol)	9,88	13,2	7,1
Água de lavagem de CO <sub>2</sub>	2,50	0,2	1,2
Vinho centrifugado	10,15	14,3	6,5
Vinhaça	0,014	4,2	0,4
Flegmaça	0,002	5,1	1,5

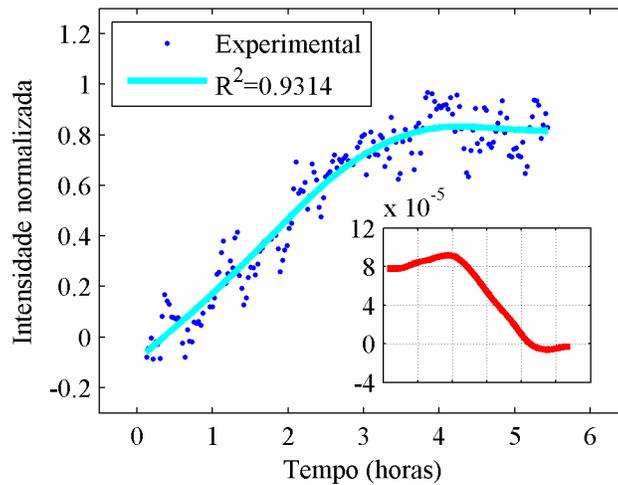
### 4.3 Monitoramento do processo de fermentação alcoólica

A Figura 4.12 apresenta os resultados relativos ao ensaio de fermentação conduzido em um reator simplificado. Após aplicação de rotinas para atenuação de ruído, os valores de intensidade refletida foram ajustados pelo método “smoothing spline”. Constatou-se que durante as 4 primeiras horas de experimento, o sinal de intensidade apresentou um crescimento acentuado, o que implica na diminuição do valor do índice de refração da amostra. Considerando que a temperatura foi mantida constante durante o ensaio, a redução no valor de  $n_s$  é decorrente da conversão dos açúcares em etanol. Ainda que o mosto utilizado como base para a fermentação apresente diversas outras substâncias em sua composição, estima-se que esta solução seja formada majoritariamente por açúcar e água. Assim, mesmo que a concentração de etanol aumente durante a reação, o que também ocasionaria um incremento em  $n_s$ , de acordo com os resultados experimentais, o efeito do consumo dos açúcares é mais significativo em  $I$ , devido ao intervalo maior de valores de índice de refração associado a esta mistura. Com o decorrer do tempo, observa-se também que taxa de variação da intensidade luminosa é reduzida gradualmente, fato constatado no cálculo da derivada primeira de  $I$  em função do tempo  $t$ , ilustrado na inserção da Figura 4.12. Isto ocorre em decorrência da diminuição da quantidade de açúcares disponíveis para conversão, uma vez que a reação bioquímica é conduzida continuamente. Teoricamente, esperava-se que a  $dI/dt$  apresentasse um valor praticamente nulo após um certo tempo, indicando o fim da fermentação. No caso deste experimento, este fato não foi testemunhado em virtude da simplicidade do reator adotado, o que não viabilizou a conversão completa da sacarose durante o intervalo monitorado de 8 horas.

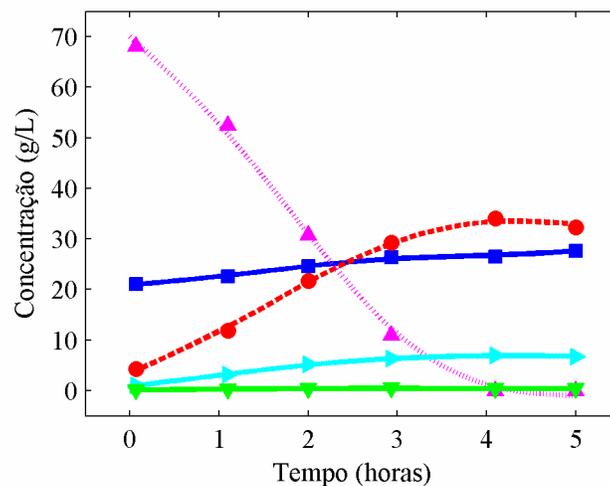


**Figura 4.12.** Monitoramento do processo de fermentação alcoólica realizado em reator simplificado, para 1310 nm. Inserção: derivada primeira da intensidade luminosa refletida.

Em seguida, o sensor a fibra óptica foi instalado em um biorreator equipado com toda a instrumentação necessária, utilizando os parâmetros de processo otimizados para cada reação. O monitoramento em tempo real para a fermentação de uma solução de glicose é apresentado na Figura 4.13. No início do processo, o conteúdo do reator é composto basicamente por esta amostra acrescida do fermento, o que indica que o valor de  $I$  medido é devido ao índice de refração do açúcar. À medida que a fermentação é conduzida, a glicose é consumida e convertida em etanol e outros componentes, como glicerol e ácido acético. Conforme argumentado anteriormente, o efeito do índice de refração do açúcar apresenta maior influência sobre o valor de intensidade refletida em comparação às outras substâncias, justificando o aumento de  $I$  com a diminuição da concentração de glicose. Este comportamento é confirmado pela análise laboratorial da amostra, Figura 4.14, demonstrando que o teor de açúcares é reduzido em concordância com o aumento da intensidade luminosa. Adicionalmente, a partir do gráfico de  $dI/dt$ , expresso na inserção da Figura 4.13, é possível constatar que a fermentação é finalizada após 4 horas de processo, quando a derivada assume valor zero, sendo que esta predição é confirmada pelos resultados de HPLC, observando que o teor de glicose é reduzido a concentrações muito baixas.



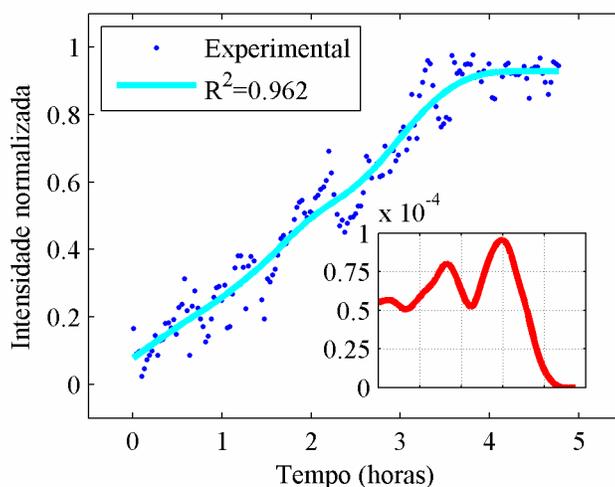
**Figura 4.13.** Monitoramento do processo de fermentação alcoólica por batelada alimentada de solução de glicose realizado em biorreator, para 1310 nm. Inserção: derivada primeira da intensidade luminosa refletida (FUJIWARA *et al.*, 2012c).



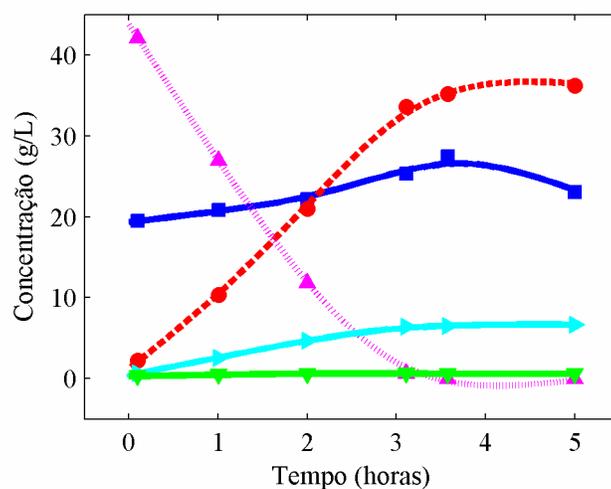
**Figura 4.14.** Análise laboratorial de amostras coletadas durante a fermentação por batelada alimentada de solução de glicose: (▲) glicose, (■) células, (●) etanol, (►) glicerol, (▼) ácido acético (FUJIWARA *et al.*, 2012c).

Finalmente, no caso da reação em batelada alimentada do xarope de cana-de-açúcar, nota-se que o sistema de sensoriamento permite identificar o final da fermentação mesmo em reação de amostras complexas. De acordo com os gráficos de intensidade refletida e de sua derivada primeira, Figura 4.15, a conversão é concluída em ~4 horas, fato adicionalmente constatado pelas análises de HPLC, Figura 4.16, onde se observa a redução da concentração de açúcares totais. Ademais, pode-se afirmar que através do sinal de intensidade refletida, é possível de se obter uma

estimativa do comportamento dinâmico do consumo de substrato e produção de etanol, o que viabiliza a utilização desta metodologia para a calibração de modelos matemáticos que descrevem o processo de fermentação. Neste caso, os dados experimentais podem ser ajustados de acordo com a função matemática do modelo empregado, após conversão dos valores de intensidade em concentração de açúcares.



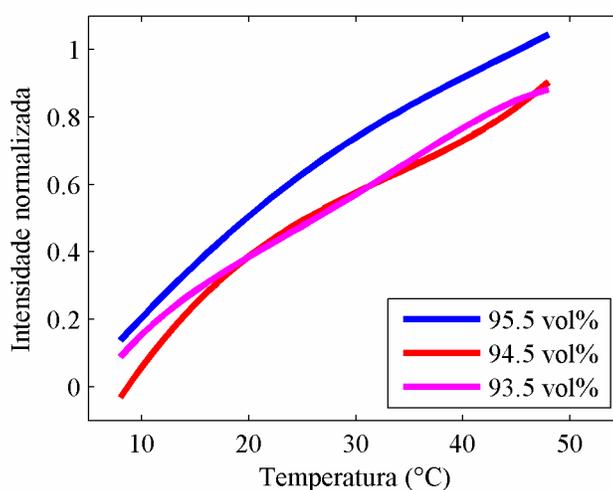
**Figura 4.15.** Monitoramento do processo de fermentação alcoólica por batelada alimentada de xarope de cana-de-açúcar realizado em biorreator, para 1310 nm. Inserção: derivada primeira da intensidade luminosa refletida (FUJIWARA *et al.*, 2012c).



**Figura 4.16.** Análise laboratorial de amostras coletadas durante a fermentação por batelada alimentada de solução de glicose: (▲) glicose, (■) células, (●) etanol, (►) glicerol, (▼) ácido acético (FUJIWARA *et al.*, 2012c).

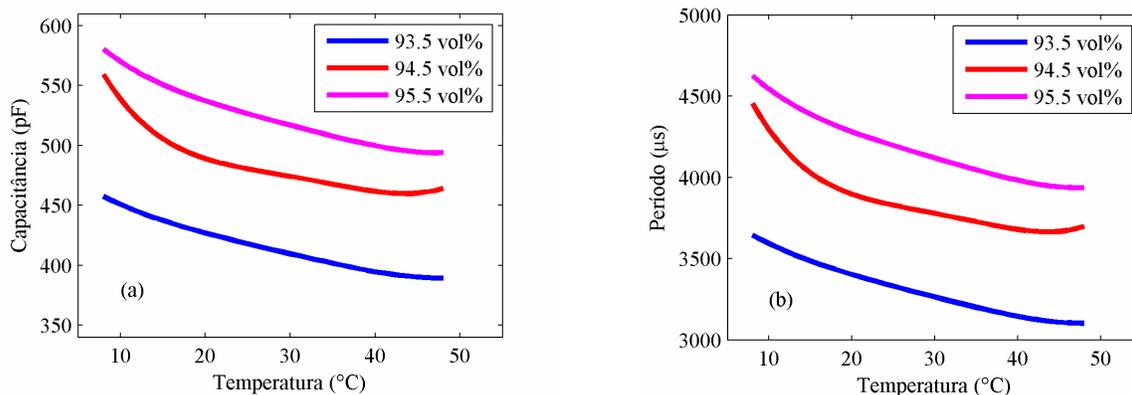
#### 4.4 Análise colaborativa por sensores óptico e capacitivo

A Figura 4.17 apresenta os valores de intensidade refletida detectados pelo sensor a fibra óptica a diferentes temperaturas, para cada uma das concentrações estudadas. Conforme esperado, o aumento de  $T$  resulta em um incremento no valor de  $I$  para todas as amostras, em consequência da redução no índice de refração da mistura água-etanol, justificado pelo valor negativo da constante termo-óptica dos componentes da amostra (MAO *et al.*, 2009).



**Figura 4.17.** Variação da intensidade luminosa refletida medida pelo sensor a fibra óptica em função da temperatura da amostra, para diferentes concentrações de etanol.

Em relação ao micro-sensor interdigitado, as curvas de capacitância são reportadas na Figura 4.18(a), assim como o efeito no período é apresentado na Figura 4.18(b). Observa-se que a capacitância diminui com o aumento da concentração de etanol uma vez que a constante dielétrica  $\epsilon_r$  é proporcional a esta propriedade. Pode-se ainda constatar que tanto capacitância quanto período exibem o mesmo tipo de comportamento frente à variação térmica, ou seja, um decréscimo em seu valor para temperaturas maiores, considerando o intervalo estudado, o que não implica em uma relação diretamente proporcional, visto que a correção de  $\epsilon_r$  pelo efeito térmico é efetuada mediante a uma função polinomial (LIDE e HAYNES, 2010).



**Figura 4.18.** Variação de (a) capacitância e (b) período medida pelo micro-sensor interdigitado em função da temperatura da amostra, para diferentes concentrações de etanol.

Os resultados obtidos após processamento de sinais por redes neurais artificiais são apresentados na Tabela 4.6. Observa-se que a configuração de aquisição simultânea pelos dois sensores proporciona uma redução significativa no erro de medição em comparação ao caso em que a intensidade refletida é aferida independentemente. Isso demonstra que a análise cooperativa de amostras de etanol-água por técnicas diferentes possibilita um bom aprimoramento na sensibilidade de detecção, podendo ser uma alternativa interessante para casos onde há a necessidade de detectar variações muito sutis no teor alcoólico. Contudo, é importante ressaltar que mesmo com o desenvolvimento de sensores baseados em medidas elétricas, ainda existe a possibilidade de riscos de explosão durante o monitoramento de etanol (ELOSÚA *et al.*, 2008; TIMM *et al.*, 2010), o que sugere que sensores a fibra óptica podem ser mais convenientes dependendo da aplicação.

**Tabela 4.6.** Erro médio absoluto (vol%) na detecção da concentração de etanol para os sensores óptico e capacitivo, após processamento por RNA.

Concentração (vol%)	Sensor a fibra óptica	Sensor a fibra óptica e capacitivo
95,5%	0,06	0,03
94,5%	0,21	0,01
93,5%	0,27	0,01

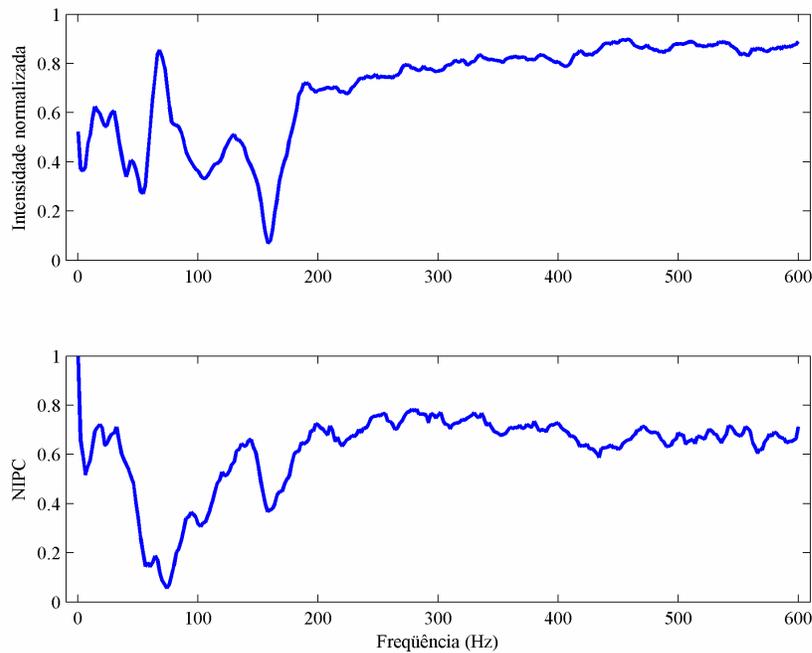
Por outro lado, Apesar do notável desempenho quanto à medição de misturas binárias de etanol, deve-se atentar ao fato de que a aplicação do sensoriamento cooperativo no

monitoramento da etapa de fermentação pode resultar em curvas que não refletem exatamente o consumo de açúcares ou incremento da concentração de álcool. Isso é esperado porque as células de levedura apresentam membranas cobertas por material condutor que se tornam carregadas em campos de baixas frequências, atuando como capacitores. Assim, as propriedades dielétricas do meio de cultura são diretamente proporcionais ao volume encoberto pelas membranas, que por sua vez é dependente da concentração de células presentes no biorreator (AUSTIN *et al.*, 1994). Não obstante, estima-se que o valor da capacitância seja reduzido com o incremento do teor de glicose devido à variação causada na pressão osmótica do meio, induzindo mudanças nas propriedades das células de fermento (MISHIMA *et al.*, 1991). Em contrapartida, observa-se que o sensor a fibra óptica viabiliza uma estimativa da concentração de açúcares, logo esta informação pode ser implementada para correção da capacitância, proporcionando um sistema aplicado tanto ao acompanhamento do consumo de açúcares, quanto ao monitoramento das células, o que permite a utilização do sistema colaborativo também na re-calibração dinâmica do modelo matemático da fermentação.

#### **4.5 Sensor a fibra óptica baseado em “specklegrams”**

A resposta em frequência do sensor a fibra para o recipiente preenchido com 50 g de água é apresentada na Figura 4.19. Os sinais foram normalizados no intervalo de 0 a 1 com o intuito de proporcionar uma melhor visualização de seu comportamento. Ao passo que a frequência de excitação aumenta, a vibração do sistema faz com que a fibra óptica seja periodicamente solicitada pelo transdutor, resultando em variações na intensidade do “speckle field”. No caso do NIPC, uma vez que o estado inicial da fibra corresponde à condição livre de perturbação mecânica (0 Hz), o sinal é decrementado com o aumento da amplitude de vibração, devido às variações nos “specklegrams”. Para ambas as análises, observa-se que as frequências de ressonância são situadas em valores menores do que 200 Hz, seguidas por oscilações amortecidas em frequências maiores. A incidência de valores de  $f$  sensíveis neste intervalo é resultado majoritariamente dos parâmetros mecânicos do sistema, ou seja, estima-se que a utilização de outras configurações de transdutores, fibra ou pré-carga resulte no deslocamento destas frequências. Adicionalmente, é também evidenciado que os picos de ressonância ocorrem em valores de  $f$  equivalentes tanto para as curvas de intensidade normalizada quanto de NIPC. Não

obstante, é previsto que picos adicionais possam ser visualizados mediante a utilização de um sistema de aquisição de sinais com taxas de amostragem superiores, o que eliminaria o efeito de “aliasing” (perda de informação espectral).



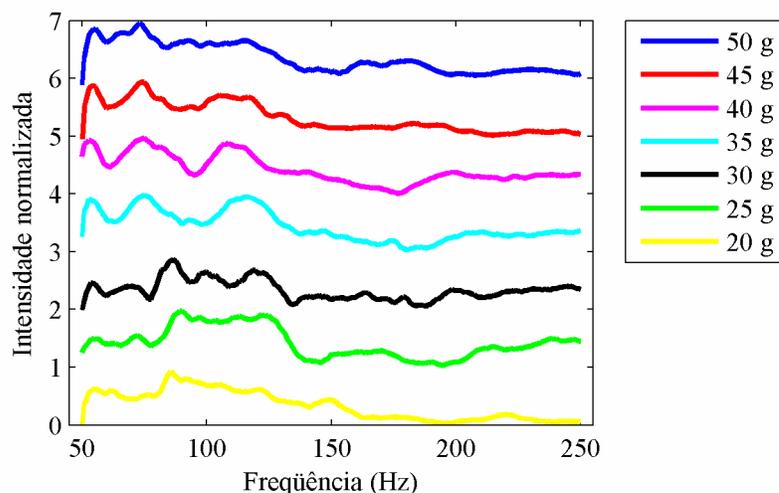
**Figura 4.19.** Curvas de intensidade media e NIPC na medição de uma amostra de 50 g de água (FUJIWARA *et al.*, 2012b).

A influência da massa de líquido depositada no recipiente é apresentada na Figura 4.20 e Figura 4.21, para as curvas de intensidade e NIPC, respectivamente. Os sinais foram normalizados e uniformemente espaçados para melhor visualização. Ambas as curvas apresentam padrões particulares para as diferentes amostras, contudo, os picos de ressonância são deslocados para frequências menores mediante incremento da massa. Este resultado corrobora com o modelo mecânico do sistema de sensoriamento, uma vez que a frequência natural  $f_n$ , dada por

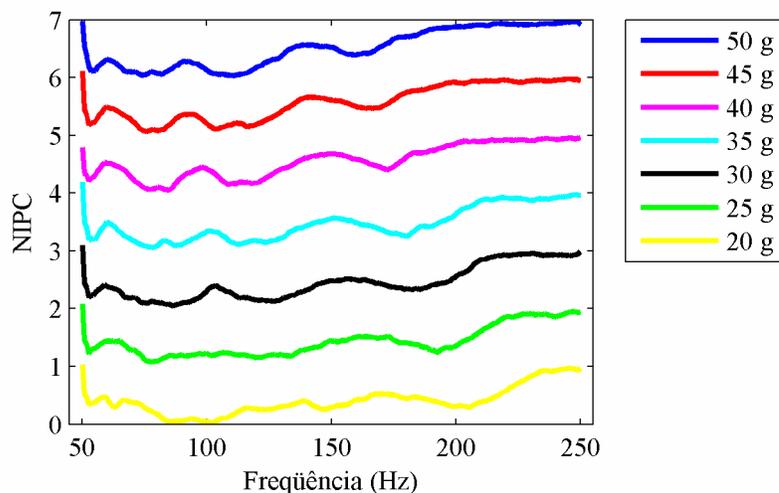
$$f_n = 1 / 2\pi [k / (m + m_s)]^{1/2}, \quad (\text{Equação 4.1})$$

é reduzida com o aumento da massa da amostra  $m_s$ . Ademais, observa-se que estes picos são mais evidenciados no caso das curvas de NIPC do que nos sinais de intensidade normalizada, demonstrando que a correlação de “speckle fields” proporciona uma análise com maior

sensibilidade, uma vez que a interrogação por NIPC leva em consideração as informações de amplitude e fase, e reprodutibilidade, devido ao referenciamento ao estado inicial da fibra.

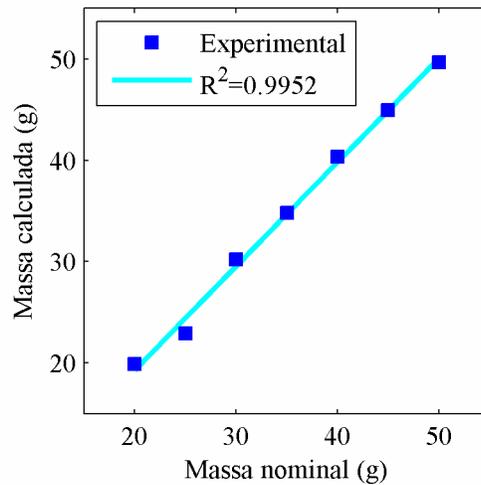


**Figura 4.20.** Efeito da massa da amostra na variação da intensidade média normalizada (valores de 0 a 1) (FUJIWARA *et al.*, 2012b).



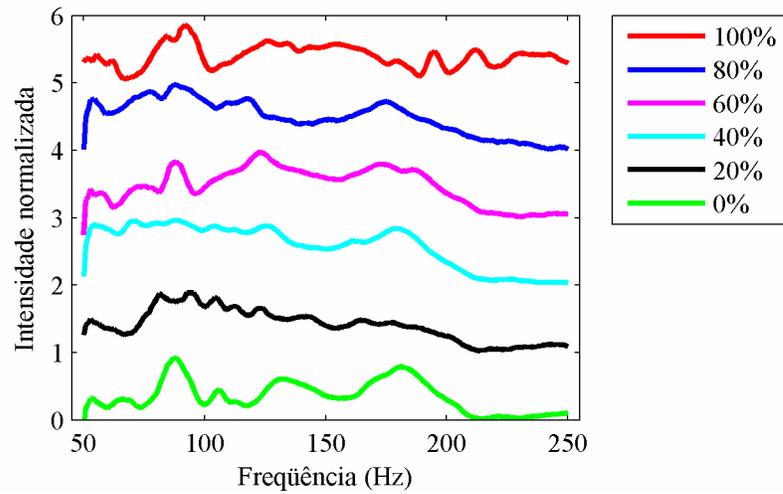
**Figura 4.21.** Efeito da massa da amostra na variação do NIPC (valores de 0 a 1) (FUJIWARA *et al.*, 2012b).

O modelo de redes neurais artificiais foi treinado e testado com dois conjuntos de dados diferentes compostos por 35 medições. Através do processamento por RNA, foi constatada uma boa resposta na predição da massa da amostra, conforme mostra a Figura 4.22, proporcionando leituras de  $m_s$  próximas aos valores nominais. O erro médio obtido foi de 0,48 g.

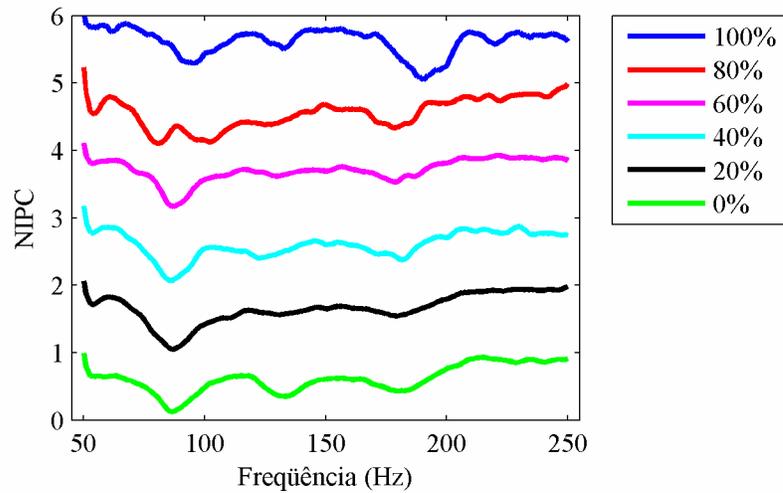


**Figura 4.22.** Determinação da massa de amostra por processamento em RNA (FUJIWARA *et al.*, 2012b).

No que tange a análise de misturas etanol-água, os dados de intensidade luminosa normalizada, Figura 4.23, apresentaram um comportamento irregular com o incremento da concentração, o que torna difícil o processamento de sinais e reconhecimento de padrões. Por outro lado, no caso das curvas de NIPC, vide Figura 4.24, as frequências de ressonância são prontamente detectáveis. De modo geral, os picos são observados nas mesmas frequências para todas as amostras, sendo que essa afirmação pode ser confirmada pela presença de um vale em  $\sim 190$  Hz, visível também na Figura 4.21 para  $m_s=30$ g. Através da predição da massa das amostras por RNA, foi obtido um valor médio de  $28,2 \pm 0,4$  g, próximo, portanto, do valor de massa nominal. Em contrapartida, a variação na concentração da amostra acarreta em padrões singulares ao longo da frequência, com a presença ou abstenção de oscilações menores, provavelmente devido às disparidades nos coeficientes de atrito viscoso  $d_s$  para cada concentração.



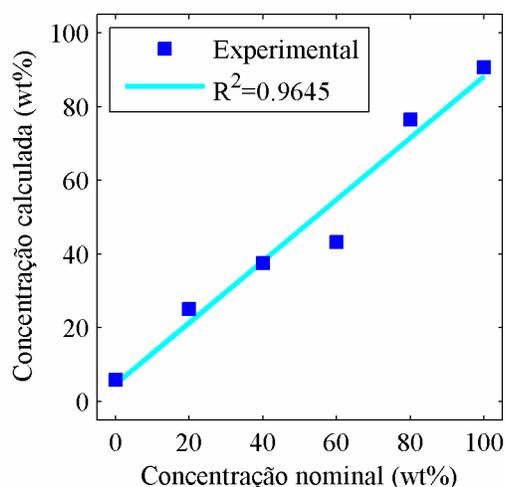
**Figura 4.23.** Efeito da concentração de etanol da amostra na variação da intensidade media normalizada (valores de 0 a 1) (FUJIWARA *et al.*, 2012b).



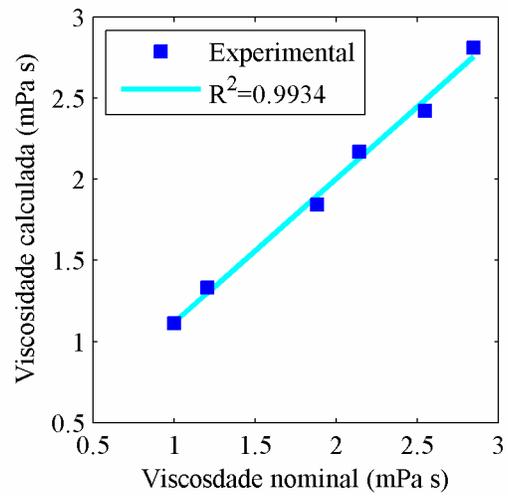
**Figura 4.24.** Efeito da concentração de etanol da amostra na variação do NIPC (valores de 0 a 1) (FUJIWARA *et al.*, 2012b).

Com o intuito de estimar a concentração das amostras, uma rede neural foi desenvolvida utilizando dois conjuntos de dados diferentes com 36 medições para as etapas de treinamento e teste. A RNA proporcionou resultados razoáveis, conforme ilustra a Figura 4.25, proporcionando um erro médio de 7 wt%. Entretanto, nota-se que o desempenho da rede é pior para teores alcoólicos maiores do que 60 wt%. Uma vez que  $m_s$  é constante, e assumindo que as variações em  $d_s$  são decorrentes da viscosidade do líquido, os erros de medição podem ser atribuídos ao

fato de a viscosidade dinâmica do sistema etanol-água apresentar um comportamento não-linear com o aumento da concentração, apresentando um valor máximo em ~40 wt%, o que resulta em valores de viscosidade similares atribuídos a diferentes teores alcoólicos (LIDE e HAYNES, 2010), assim como ocorre nas curvas de índice de refração. Para elucidar este problema, uma segunda rede neural artificial foi implementada utilizando os mesmos conjuntos de dados do experimento anterior, mas endereçando os valores de viscosidade obtidos na literatura (LIDE e HAYNES, 2010) à saída da rede. Conforme constatado na Figura 4.26, a metodologia resultou em uma boa estimativa da viscosidade para praticamente todas as amostras analisadas, proporcionando um erro médio de 0,08 mPa s, o que representa um desempenho melhor em comparação à rede anterior, uma vez que as ambigüidades nas propriedades da mistura foram contornadas.



**Figura 4.25.** Determinação da concentração de etanol na amostra por processamento em RNA (FUJIWARA *et al.*, 2012b).



**Figura 4.26.** Determinação da viscosidade dinâmica da amostra por processamento em RNA (FUJIWARA *et al.*, 2012b).

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 Conclusões

Neste projeto, foi desenvolvido um sistema de sensoriamento a fibra óptica para determinação da concentração de etanol e sacarose, destinado principalmente ao monitoramento de produtos, co-produtos e efluentes da usina sucroalcooleira.

A análise de soluções binárias de etanol-água proporcionou a análise da concentração com um erro absoluto médio de 1,5 vol%. Embora a relação entre intensidade luminosa e teor alcoólico apresente um comportamento ambíguo em virtude do efeito de contração volumétrica, este problema pôde ser contornado com a utilização de dois comprimentos de onda diferentes. No caso de soluções de sacarose, foi obtido um erro médio de 0,2 wt%, entretanto, para amostras contendo diferentes tipos de açúcares, assim como em outras técnicas baseadas na leitura do índice de refração, a metodologia proporciona apenas uma estimativa do teor de açúcares totais. Em relação ao sistema ternário sacarose-etanol-água, foi constatado que a adição de açúcar proporciona um decréscimo mais acentuado no valor de intensidade luminosa refletida em comparação ao aumento da concentração de álcool na mistura.

No caso da medição de amostras de usina sucroalcooleira, o sensor a fibra óptica viabilizou a aferição da concentração de sacarose em amostras de caldo clarificado, pré-evaporado e xarope de sacarose com erros menores do que 3 wt%, enquanto que o teor de etanol em água de lavagem de CO<sub>2</sub> e vinho centrifugado foi obtido com erros menores a 4 vol%. Tanto para estas soluções, quanto para a amostra da dorna de fermentação, os desvios de medição são atribuídos à complexidade da composição, uma vez que a calibração do sensor foi realizada considerando misturas binárias de sacarose-água e etanol-água, e à fermentação ou contaminações que ocorreram inevitavelmente no período de coleta e transporte das substâncias. Para as amostras de vinhaça e flegmaça, o refletômetro a fibra óptica não proporcionou uma leitura precisa do teor alcoólico, uma vez que as concentrações são muito baixas, o que acarreta em variações sutis no valor do índice de refração. Contudo, a aplicação do sistema de sensoriamento para o

monitoramento em tempo real da etapa de fermentação alcoólica foi efetuada com sucesso, demonstrando que a tecnologia permite identificar o término da conversão de açúcares em etanol, eliminando o tempo ocioso do processo. Ademais, uma vez que a curva de intensidade refletida acompanha a taxa de consumo de açúcares, estima-se que o sistema de sensoriamento pode ser empregado para a re-calibração dinâmica do modelo matemático da fermentação alcoólica, permitindo otimizar a produção através da retificação dos parâmetros do reator.

Sobre o processamento dos sinais adquiridos pelo sistema de sensoriamento, foi demonstrado que a metodologia de redes neurais artificiais proporciona resultados melhores do que os obtidos mediante métodos baseados em ajuste de curva, uma vez que as RNA possibilitam maior precisão na interpretação do sinal óptico. Ademais, a utilização de técnicas colaborativas em adição ao sensoriamento óptico, como, por exemplo, o sensor capacitivo por eletrodos interdigitados, viabiliza uma redução significativa do erro de medição, com valores de até 0,03 vol%, fornecendo um conjunto maior de dados a serem processados pelos algoritmos de RNA.

Finalmente, foi proposta uma metodologia inovadora para análise de líquidos baseada em análise de “specklegrams”. Através da análise em frequência dos sinais obtidos por correlação de hologramas, a técnica viabiliza a detecção da massa da amostra com erro médio de 0,48 g, assim como a aferição da viscosidade dinâmica com erro de 0,08 mPa s. Estas informações podem ser utilizadas, por exemplo, para estimar a concentração da amostra por meio do cálculo da densidade ou da própria viscosidade.

Além de aplicação no monitoramento de usinas sucroalcooleiras, o sensoriamento a fibra óptica proposto neste trabalho pode ser aplicado também em outros setores, tais como indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas. Não obstante, a metodologia pode ser empregada na análise de outros tipos de misturas líquidas, tais como soluções de ácido acético, cloreto de sódio, mistura gasolina-álcool, bem como em outros sistemas que envolvam a variação de propriedades como índice de refração, densidade e viscosidade em função de sua concentração.

Deste modo, com o desenvolvimento do sistema de sensoriamento óptico, espera-se contribuir com as áreas de tecnologia de instrumentação, automação, e dispositivos fotônicos,

proporcionando melhorias significativas para o monitoramento de processos de fabricação de açúcar e álcool em usinas sucroalcooleiras, através de uma técnica minimamente invasiva com boa sensibilidade, resposta em tempo real, possibilidades para automação e relativo baixo custo de implementação.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Integração do sensor com a instrumentação do biorreator de fermentação, possibilitando finalizar o processo automaticamente ao término da conversão de todo o açúcar em etanol.
- Utilização dos dados de intensidade refletida para re-calibração dinâmica de modelos matemáticos que descrevem a fermentação alcoólica.
- Aplicação do sensor para medidas “in-situ” em diversos estágios de processamento da usina sucroalcooleira, com posterior integração com o sistema supervisor da usina.
- Desenvolvimento de sensores a fibra óptica voltados à tecnologia de produção de álcool de segunda geração.
- Aprimoramento da rotina de calibração do sensor e desenvolvimento de técnicas avançadas para condicionamento dos sinais ópticos.
- Aprimoramento do sistema de sensoriamento, com a utilização de fibras ópticas especiais, visando melhorias na sensibilidade do sistema.
- Desenvolvimento de uma plataforma para medição de massa, densidade e viscosidade de líquidos baseado na técnica de “specklegrams”.
- Estudo do efeito da temperatura da amostra e dos parâmetros do transdutor (espaçamento entre os aplicadores de tensão, pré-carga, etc.) para aprimoramento do sensor baseado em “specklegrams”.
- Aplicação do sensor a fibra óptica para a determinação da concentração em outros tipos de amostras além de soluções de açúcar e misturas hidroalcoólicas.

## Produção científica

### Trabalhos publicados e aceitos para publicação em periódicos

**FUJIWARA, E.**; TAKEISHI, R.T.; HASE, A.; ONO, E.; SANTOS, J.S.; SUZUKI, C.K. Real-time optical fiber sensor for hydro-alcoholic solutions. **Measurement Science and Technology**, v. 21, n.9, p.094035 1-5, 2010.

**FUJIWARA, E.**; ONO, E.; SUZUKI, C.K. Application of an optical fiber sensor on the determination of sucrose and ethanol concentrations in process streams and effluents of sugarcane bioethanol industry. **IEEE Sensors Journal**, 2012. *In the press*.

**FUJIWARA, E.**; WU, Y.T.; SUZUKI, C.K. Vibration-based specklegram fiber sensor for measurement of liquids properties. **Optics and Lasers in Engineering**, 2012. *In the press*.

MANFRIM, T.P.; ONO, E.; **FUJIWARA, E.**; SANTOS, M.F.S.; BOERY, M.N.O.; SANTOS, J.S.; PIZANI, P.S.; SUZUKI, C.K. A method to synthesize SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glasses based on the synergy between VAD and ALD techniques: study of TiO<sub>2</sub> doping profile along radial direction. **Optical Materials**, v. 33, n.12, p.1938-1942, 2011.

SANTOS, J.S.; ONO, E.; **FUJIWARA, E.**; MANFRIM, T.P.; SUZUKI, C.K. Control of optical properties of silica glass synthesized by VAD method for photonic components. **Optical Materials**, v. 33, n.12, p.1879-1883, 2011.

### Trabalhos publicados e submetidos a anais de congressos internacionais

**FUJIWARA, E.**; TAKEISHI, R.T.; ONO, E.; SANTOS, J.S.; HASE, A.; SUZUKI, C.K. Real-time optical fiber sensor for hydro-alcoholic solutions. In: 20<sup>th</sup> International Conference on Optical Fibre Sensors, 2009, Edinburgh. *Proceedings of the SPIE vol. 7503*, Washington: SPIE, 2009. p.75037E 1-4.

**FUJIWARA, E.**; DOLLINGER, F.; LOW, M.; ONO, E.; ROSSELL, C.E.V.; SUZUKI, C.K. Improvement of bioethanol production by a real-time optical fiber sensing of the ethanol concentration in multiple processing stages. In: VII Brazil-Japan International Workshop on

Renewable Energy, Sustainable Development and Student Mobility, 2009, Campinas. *Proceedings of the VII Brazil-Japan International Workshop*, Campinas: Unicamp, 2009. p.54-63.

LOW, M.; ONO, E.; DOLLINGER, F.; **FUJIWARA, E.**; ROSSELL, C.E.V.; SUZUKI, C.K. Analysis of economic sustainability of Brazilian bioethanol production in present and future scenarios. In: VII Brazil-Japan International Workshop on Renewable Energy, Sustainable Development and Student Mobility, 2009, Campinas. *Proceedings of the VII Brazil-Japan International Workshop*, Campinas: Unicamp, 2009. p.24-45.

**FUJIWARA, E.**; SUZUKI, C.K. Optical fiber sensor system for real-time monitoring of sugarcane bioethanol industries. In: 8<sup>th</sup> Japan-Brazil International Workshop on Energy, Environment and Sustainable Development, 2010, Gifu. Gifu: Gifu University, 2010. Apresentação oral.

**FUJIWARA, E.**; ONO, E.; MANFRIM, T.P.; SANTOS, J.S.; SUZUKI, C.K. Measurement of sucrose and ethanol concentrations in process streams and effluents of sugarcane bioethanol industry by optical fiber sensor. In: 21<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, 2011, Ottawa. *Proceedings of the SPIE vol. 7753*, Washington: SPIE, 2011. p.7735I 1-4.

PAULA, F.D.; KAKITANI, R.; SANTOS, M.F.M.; **FUJIWARA, E.**; ONO, E.; SUZUKI, C.K. Improvement of the quartz lascas selection methodology applied to the manufacturing of solar photo-voltaic cells. In: IX Brazil-Japan International Workshop: Society, Energy and Environment, 2011, Campinas. *Technical Articles*, Campinas: Unicamp, 2011. p.1-9.

WU, Y.T.; **FUJIWARA, E.**; SUZUKI, C.K. Development of an optical fiber sensor for the measurement of angular displacements in anthropomorphic systems. In: IX Brazil-Japan International Workshop: Society, Energy and Environment, 2011, Campinas. *Technical Articles*, Campinas: Unicamp, 2011. p.1-9.

SUZUKI, C.K.; **FUJIWARA, E.**; ONO, E. Global and regional views of biofuels: challenges and perspectives. Minamata International Symposium on Environment and Energy Technology, 2011, Kumamoto. *Proceedings*, Kumamoto: Kumamoto University, 2011. p. 1-6.

**FUJIWARA, E.**; ONO, E.; YAMAKAWA, C.K.; IENCZAK, J.L.; ROSSELL, C.E.V.; SUZUKI, C.K. Real-time monitoring of fermentation process applied to sugarcane bioethanol production. In: 22<sup>nd</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, 2012, Beijing. Aceito para apresentação.

**FUJIWARA, E.;** WU, Y.T.; SANTOS, M.F.M.; SUZUKI, C.K. Development of an optical fiber transducer applied to the measurement of finger movements. In: 22<sup>nd</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, 2012, Beijing. Aceito para apresentação.

### **Trabalhos publicados e submetidos a anais de congressos nacionais**

TOSI, P.H.E.; **FUJIWARA, E.;** ONO, E.; SUZUKI, C.K. Determination of the sucrose concentration in process streams of sugarcane bioethanol industry by an optical fiber sensor using artificial neural network processing. In: 1<sup>st</sup> Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2011, Campos do Jordão. *Proceedings*, São Paulo: FAPESP, 2011. 195-2.

SUZUKI, C.K.; **FUJIWARA, E.;** ONO, E.; ROSSELL, C.E.V. Enhancing productivity of bioethanol processing by optical fiber sensor system. In: 1<sup>st</sup> Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2011, Campos do Jordão. *Proceedings*, São Paulo: FAPESP, 2011. 190-2.

PAULA, F.D.; **FUJIWARA, E.;** SANTOS, M.F.M.; ONO, E.; SUZUKI, C.K. Método para classificação de lascas de quartzo baseado em visão computacional e algoritmos de redes neurais artificiais. In: 56<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. *Anais do 56CBC*, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2012.

KAKITANI, R.; SANTOS, M.F.M.; **FUJIWARA, E.;** SUZUKI, C.K. Estudo da técnica de lixiviação para a purificação de pó de quartzo brasileiro. In: 56<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2012, Curitiba. *Anais do 56CBC*, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2012.

SANTOS, M.F.M.; GUERRA, C.P.; ONO, E.; KAKITANI, R.; **FUJIWARA, E.;** SUZUKI, C.K. Variation in raw material impurities content after silica glass manufacture by flame fusion. In: IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2012, Curitiba. *Anais do 56CBC*, São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2012.

WU, Y.T.; **FUJIWARA, E.;** SUZUKI, C.K. Glove-based optical fiber sensor system for application in robotics. In: 5<sup>th</sup> Workshop in Applied Robotics and Automation, 2012, Bauru. *Papers*, Bauru: UNESP, 2012. p.1-6.

## Patentes

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. C.K. Suzuki; E. Gusken; A.C. Mercado; **E. Fujiwara**; E. Ono **Optical sensing system for liquid fuels**. WO2009018638-A1; BR200703260-A; EP2176643-A1; US 2010/0208243 A1.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. C.K. Suzuki; **E. Fujiwara**; E. Ono; R.L.S. Braga **Processo, sistema de controle para fabricação de preforma de geometria elíptica, e fibra óptica produzida a partir desta técnica**. BR PI0703837-2 A7, 21 Aug. 2007.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. C.K. Suzuki; **E. Fujiwara**; E. Ono; **Sistema de controle para uso em processo de fabricação de preforma não-circular, processo utilizando referido sistema e preforma de sílica obtida por meio do referido processo**. BR PI0706109-9 A2, 18 Jul. 2007.

## Referências

AGRAWAL, G.P. **Fiber Optic Communication Systems**. New York: John Willey & Sons, 2002. 546p.

AUSTIN, G.D.; WATSON, R.W.J.; D'AMORE, T. Studies of on-line viable yeast biomass with a capacitance biomass monitor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 43, n.4, p.337-341, 1994.

BASHEER, I.A.; HAJMEER, M. Artificial neural networks: fundamentals, computing, design, and application. **Journal of Microbiological Methods**, v. 43, n.1, p.3-31, 2000.

R. Benes; J. Pleschiutschnig; F. Reininger; A. Del Bianco **Method for the spectroscopic determination of the concentration of alcohols with 1 to 5 carbon atoms**. US 6,690,015 B1, 10 Feb. 2004.

BERTHOLD III, J.W. Historical review of microbend fiber-optic sensors. **Journal of Lightwave Technology**, v.13, n.7, p.1193-1199, 1995.

BHATIA, V. Applications of long-period gratings to single and multi-parameter sensing. **Optics Express**, v.4, n.11, p.457-466, 1999.

BOHNERT, K.; GABUS, P.; NEHRING, J.; BRÄNDLE, H. Temperature and vibration insensitive fiber-optic current sensor. **Journal of Lightwave Technology**, v.20, n.2, p.267-276, 2002.

BOUCHARD, A.; HOFLAND, G.W.; WITKAMP, G-J. Properties of sugar, polyol, and polysaccharide water-ethanol solutions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.52, n.5, p.1838-1842, 2007.

CADET, F. Measurement of sugar content by multidimensional analysis and mid-infrared spectroscopy. **Talanta**, v.48, n.4, p.867-875, 1999.

CAVINATO, A.G.; MAYES, D.M., GE, Z.H.; CALLIS, J.B. Noninvasive method for monitoring ethanol in fermentation processes using fiber-optic near-infrared spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v.62, n.18, p.1977-1982, 1990.

CHEN, J.C.P.; CHOU, C.C. **Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufactures and Their Chemists.** New York: John Wiley & Sons, 1993. 1090p.

CHEN, Y.; CHEN, K.Y.; TSEUNG, A.C.C. An electrochemical alcohol sensor based on a co-electrodeposited Pt|WO<sub>3</sub> electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.471, n.2, p.151-155, 1999.

CHEN, X.; ZHOU, K.; ZHANG, L.; BENNION, I. Simultaneous measurement of temperature and external refractive index by use of a hybrid grating in D fiber with enhanced sensitivity by HF etching. **Applied Optics**, v.44, n.2, p.178-182, 2005.

COCCIARDI, R.A.; ISMAIL, A.A.; SEDMAN, J. Investigation of the potential utility of single-bounce attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy in the analysis of distilled liquors and wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, n.8, p.2803-2809, 2005.

CULSHAW, B. Optical fiber sensor technologies: opportunities and –perhaps – pitfalls. **Journal of Lightwave Technology**, v.22, n.1, p.39-50, 2004.

DEMUTH, H.; BEALE, M. **Neural Network Toolbox for Use with MATLAB: User's Guide.** Natick: Mathworks Inc., 2000. 846p.

DJURIŠIĆ, A.B.; STANIĆ, B.V. Modeling the temperature dependence of the index of refraction of liquid water in the visible and the near-ultraviolet ranges by genetic algorithm. **Applied Optics**, v.38, n. 1, pp.11-17, 1999.

DORN, H.C.; BELL, H.; BIRKETT, T. A simple polarimeter and experiments utilizing an overhead projector. **Journal of Chemical Education**, v.31, n.12, pp.1106-1107, 1984.

EJISBERG, R. **The design and economic analysis of a modern bio-ethanol factory located in Brazil.** 2006. 98p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Applied Sciences, Delft University of Technology, Delft, Holanda.

ELOSÚA, C. E.; BARIÁIN, C.; MATÍAS, I. R.; ARREGUI, F. J.; LUQUIN, A.; VERGARA, E.; LAGUNA, M. Indicator immobilization on Fabry-Perot nanocavities towards development of fiber optic sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.130, n.1, pp.158-163, 2008.

FAN, C-H.; LONGTIN, J.P. Laser-based measurement of liquid temperature or concentration at a solid-liquid interface. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.23, n.1-2, p.1-9, 2000.

FINGUERUT, J.; MEIRELLES, A.J.A.; GUIRARDELLO, R.; COSTA, A.C. Fermentação, hidrólise e destilação. In: CORTEZ, L.A.B., LORA, E.E.S., GÓMEZ, E.O. (Ed). **Biomassa para Energia**. Campinas: Editora da Unicamp, 2008. chap.13, p.435-474.

FLOOD, A.E.; PUAGSA, S. Refractive index, viscosity, and solubility at 30°C, and density at 25°C for the system fructose+glucose+ethanol+water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.45, n.5, p.902-907, 2000.

FUJIWARA, E. **Processo automatizado para fabricação de preformas aplicado a fibras ópticas mantenedoras de polarização para sensores fotônicos**. 2009. 99p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

FUJIWARA, E.; TAKEISHI, R.T.; HASE, A.; ONO, E.; SANTOS, J.S.; SUZUKI, C.K. Real-time optical fiber sensor for hydro-alcoholic solutions. **Measurement Science and Technology**, v. 21, n.9, p.094035 1-5, 2010.

FUJIWARA, E.; ONO, E.; SUZUKI, C.K. Application of an optical fiber sensor on the determination of sucrose and ethanol concentrations in process streams and effluents of sugarcane bioethanol industry. **IEEE Sensors Journal**, 2012a. *In the press*.

FUJIWARA, E.; WU, Y.T.; SUZUKI, C.K. Vibration-based specklegram fiber sensor for measurement of liquids properties. **Optics and Lasers in Engineering**, 2012b. *In the press*.

FUJIWARA, E.; ONO, E.; YAMAKAWA, C.K.; IENCZAK, J.L.; ROSSELL, C.E.V.; SUZUKI, C.K. Real-time monitoring of fermentation process applied to sugarcane bioethanol production. In: 22<sup>nd</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, 2012c, Beijing. Aceito para apresentação.

GIALLORENZI, T.G.; BUCARO, J.A.; DANDRIDGE, A.; SIGEL JR., G.H.; COLE, J.H.; RASHLEIGH, S.C.; PRIEST, R.G. Optical fiber sensor technology. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v.MTT-30, n.4, p.472-511, 1982.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T.; NASTARI, P.M.; LUCON, O. Ethanol learning curve – the Brazilian experience. **Biomass and Bioenergy**, v.26, n.3, p.301-304, 2004.

GOLDEMBERG, J. Ethanol for a sustainable energy future. **Science**, v.315, n.5813, p.808-810, 2007.

HARRIS D.C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 868p.

HAYKIN S. **Neural Networks – A Comprehensive Foundation**. New York: Pearson Prentice Hall, 1999. 823p.

HAYWARD, A. On-line, *in-situ*, measurements within fermenters. In: MCNEIL, B., HARVEY, L. M. (Ed). **Practical Fermentation Technology**. West Sussex: John Willey & Sons, 2008. chap.9, p.271-288.

HERRÁEZ, J.V.; BELDA, R. Refractive indices, densities and excess molar volumes of monoalcohols + water. **Journal of Solution Chemistry**, v.35, n.9, p.1315-1328, 2006.

HETCH, J. Short history of laser development. **Optical Engineering**, v.49, n.9, p.091002 1-23, 2010.

HOFMANN, T.; SCHRÖDER, K.; ZACHEJA, J.; BINDER, J. Fluid characterization using sensor elements based on interdigitated electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.37, n.1-2, p.37-42, 1996.

IADICICCO, A.; CAMPOPIANO, S.; CUTOLO, A.; GIORDANO, M.; CUSANO, A. Refractive index sensor based on microstructured fiber Bragg grating. **IEEE Photonics Technology Letters**, v.17, n.6, p.1250-1252, 2005.

JAGIELSKA, I.; MATTHEWS, C.; WHITFORT, T. An investigation into the application of neural networks, fuzzy logic, genetic algorithms, and rough sets to automated knowledge acquisition for classification problems. **Neurocomputing**, v.24, n.1-3, p.37-54, 1999.

JAMES, S.W.; TATAM, R.P. Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application. **Measurement Science and Technology**, v.14, n.5, p.R49-61, 2003.

JORGENSEN, R.C.; YEE, S.S. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. **Sensors and Actuators B**, v.12, n.3, p.213-220, 1993.

KECK, D.B. Optical fiber spans 30 years. **Lightwave**, v.17, n.8, p.78-80, 2000.

KEISER, G. **Optical Fiber Communications**. Singapore: McGraw-Hill, 1991. 461p.

KHIJWANIA, S.K.; TIWARI, V.S.; YUEH, F-Y.; SINGH, J.P. A fiber optic Raman sensor for hydrocarbon detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.125, n.2, p.563-568, 2007.

KIM, C-B.; SU, C.B. Measurement of the refractive index of liquids at 1.3 and 1.5 micron using a fibre optic Fresnel ratio meter. **Measurement Science and Technology**, v.15, n.9, p.1683-1686, 2004.

KING, D.; LYONS, W.B.; FLANAGAN, C.; LEWIS, E. Utilisation of pattern recognition techniques to interpret complex data from a multipoint optical fibre ethanol concentration sensor system. **Sensors and Actuators A**, v.136, n.1, p.144-153, 2007.

LAGAKOS, N.; COLE, J.H.; BUCARO, J.A. Microbend fiber-optic sensor. **Applied Optics**, v.26, n.11, p.2171-2180, 1987.

LEE, B. Review of the present status of optical fiber sensors. **Optical Fiber Technology**, v.9, n.2, p.57-79, 2003.

LEE, B.; ROH, S.; PARK, J. Current status of micro- and nano- structured optical fiber sensors. **Optical Fiber Technology**, v.15, n.3, p.209-221, 2009.

LEITE, R.C.C.; LEAL, M.R.L.V.; CORTEZ, L.A.B.; GRIFFIN, W.M.; SCANDIFFIO, M.I.G. Can Brazil replace 5% of the 2025 gasoline world demand with ethanol? **Energy**, v.34, n.5, p.655-661, 2009.

LIDE, G.R.; HAYNES, W.M.M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC Press, 2010. 2804p.

LIN, Y.; TANAKA S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.69, n.6, p.627-642, 2006.

LIN, T-K.; CHANG, K-C.; CHUNG, L.-L.; LIN Y-B. Active control with optical fiber sensors and neural networks. I: Theoretical analysis. **Journal of Structural Engineering**, v.132, n.8, p.1293-1303, 2006.

MACEDO, I. Situação atual e perspectivas do etanol. **Estudos Avançados**, v.21, n.59, p.157-165, 2007.

MALESZKA, R.; SCHNEIDER, H. Concurrent production and consumption of ethanol by cultures of *Pachysolen tannophilus* growing on D-xylose. **Applied and environmental microbiology**, v.44, n.7, p.909-912, 1982.

MAO, Z.; QIAO, L.; HE, F.; LIAO, Y.; WANG, C.; CHENG, Y. Thermal-induced nonlinear optical characteristics of ethanol solution doped with silver nanoparticles. **Chinese Optics Letters**, v.7, n.10, p.949-952, 2009.

MATSUMOTO, K.; KAMIKADO, H.; MATSUBARA, H.; OSAJIMA, Y. Simultaneous determination of glucose, fructose and sucrose in mixtures by amperometric flow injection analysis with immobilized enzyme reactors. **Analytical Chemistry**, v.60, n.2, pp.147-151, 1988.

MATSUMOTO, K.; MATSUBARA, H.; HAMADA, M.; UKEDA, H.; OSAJIMA, Y. Simultaneous determination of glucose, ethanol and lactate in alcoholic beverages and serum mixtures by amperometric flow injection analysis with immobilized enzyme reactors. **Journal of Biotechnology**, v.14, n.1, pp.115-126, 1990.

MCDONAGH, N.; BURKE, C.S.; MACCRAITH, B.D. Optical chemical sensors. **Chemical Reviews**, v.108, n.2, p.400-422, 2008.

MENDONÇA, L.G.D.; TORIKAI, D.; MORIMOTO, N.I.; IBRAHIM, R.C. Avaliação de gasolina utilizando um micro-sensor interdigitado. In: 6<sup>TH</sup> IBERO-AMERICAN CONGRESS ON SENSORS (IBERSENSOR 2008), 2008, São Paulo. *Proceedings of the IBERSENSOR 2008*, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2008. p.636-641.

MISHIMA, K.; MIMURA, A.; TAKAHARA, Y.; ASAMI, K.; HANAI, T. On-line monitoring of cell concentrations by dielectric measurements. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v.72, n.4, p.291-295, 1991.

MONTGOMERY, S. Specialty optical fiber market overview. In: MÉNDEZ, A.; MORSE, T.F. (Ed). **Specialty Optical Fibers Handbook**. New York: Elsevier, 2007. chap.1, p.1-17.

NATH, N.; SNEH, A. Evanescent wave fiber optic fluorosensor: effect of tapering configuration on the signal acquisition. **Optical Engineering**, v.37, n.1, p.220-228, 1998.

PAIVA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.K.; VYVYAN, J.R. **Introduction to Spectroscopy**. Belmont: Brooks/Cole, 2009, 745p.

PAIVA, R.P.O.; MORABITO, R. An optimization model for the aggregate production planning of a Brazilian sugar and ethanol milling company. **Annals of Operations Research**, v.169, n.1, p.117-130, 2009.

PALMER, J.K.; BRANDES, W.B. Determination of sucrose, glucose, and fructose by liquid chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.22, n.4, p.709-712, 1974.

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.

PAYNE, J.H. **Sugar Cane Factory Analytical Control**. Amsterdam: Elsevier, 1968. 190p.

PETRUŠEVSKI, V.M.; NAJDOSKI, M.Z. Volume nonadditivity of liquid mixtures: modifications to classical demonstrations. **The Chemical Educator**, v.6, n.3, p.161-163, 2001.

PRASAD, P.R.; RAO, K.S.R.; BHUVANESWARI, K.; PRAVEENA, N.; SRIKANTH, Y.V.V. Determination of ethanol in blend petrol by chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v.30, n.16, p.1534-1539, 2008.

RAMBLA, F.J.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. PLS-NIR determination of total sugar, glucose, fructose and sucrose in aqueous solutions of fruit juices. **Analytica Chimica Acta**, v.344, n.1-2, p.41-53, 1997.

RHEIMS, J.; KÖSER, J.; WRIEDT, T. Refractive-index measurement in the near-IR using an Abbe refractometer. **Measurement Science and Technology**, v.8, n.6, p.601-605, 1997.

RONOT-TRIOLI, C.; TROUILLET, A.; VERILLAS, C.; GAGNAIRE, H. Monochromatic excitation of surface plasmon resonance in an optical fibre refractive-index sensor. **Sensors and Actuators A**, v.54, n.1-3, p.589-593, 1996.

ROSSELL, C.E.V.; MANTELATTO, P.E.; AGNELLI, J.A.M.; NASCIMENTO, J. Sugar-based biorefinery – technology for integrated production of poly(3-hydroxybutyrate), sugar, and ethanol. In: KAMM, B., GRUBER, P.R., KAMM, M. (Ed). **Biorefineries – Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions**. Weinheim: WILEY-VCH, 2006. vol. 1, chap.10, p.209-226.

SALEH, B.E.A.; TEICH M.C. **Fundamentals of Photonics**. New York: John Willey & Sons, 1991, 966p.

SHAO, D.; TIAN, L.; CHEN, J.; CHEN, X. Improved retroreflection method for measuring the refractive index of liquids. **Applied Optics**, v.49, n.16, p.3049-3052, 2010.

SHAW, A.D.; KADERBHAL, N.; JONES, A.; WOODWARD, A.M.; GOODACRE, R.; ROWLAND, J.J.; KELL, D.B. Noninvasive, on-line monitoring of the biotransformation by yeast of glucose to ethanol using dispersive Raman spectroscopy and chemometrics. **Applied Spectroscopy**, v.53, n.11, p.1419-1428, 1999.

SILVA, F.O.S.; FRAZÃO, O.; CALDAS, P.; SANTOS, J.L.; ARAÚJO, F.M.; FERREIRA, L.A. Optical fiber refractometer based on a Fabry-Pérot interferometer. **Optical Engineering**, v.47, n.5, p.054403 1-5, 2008.

SMAR RESEARCH CORPORATION G.M. Caldeira **System and method for determining a density of a fluid**. US 6,234,019 B1, 22 May 2001.

SOLSKY, R.L. Ion-selective electrodes. **Analytical Chemistry**, v.60, n.12, pp.106R-103R, 1988.

SU, H.; HUANG, X.G. Fresnel-reflection-based fiber sensor for on-line measurement of solute concentration in solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.126, n.2, p.579-582, 2007.

SUZUKI, H.; SUGIMOTO, M.; MATSUI, Y.; KONDOH, J. Fundamental characteristics of a dual-colour fibre optic SPR sensor. **Measurement Science and Technology**, v.17, n.6, p.1547-1552, 2006.

TAKEISHI, R.T. **Determinação da concentração de misturas de água-álcool e álcool-gasolina por sensoriamento óptico.** 2009. 55p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.

TAMBURINI, E.; VACCARI, G.; TOSI, S.; TRILLI, A. Near-infrared spectroscopy: a tool for monitoring submerged fermentation processes using an immersion optical-fiber probe. **Applied Spectroscopy**, v.57, n.2, p.132-138, 2003.

TAMULEVIČIUS, T.; ŠEPERYS, R.; ANDRULEVIČIUS, M.; TAMULEVIČIUS, S. Total internal reflection based sub-wavelength grating sensor for the determination of refractive index of liquids. **Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications**, v.9, n.2, p.140-148, 2011.

TIMM, R.A.; FALLA, M.P.H.; HUILA, M.F.G.; PERES, H.E.M.; RAMIREZ-FERNANDEZ, F. J.; ARAKI, K.; TOMA, H.E. Vanadium oxide-porphyrin nanocomposites as gas sensor interfaces for probing low water content in ethanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.146, n.1, p.61-68, 2010.

TOLMAN, L.M.; SMITH, W.B. Estimation of sugars by means of the refractometer. **Journal of American Chemical Society**, v.28, n.10, p.1476-1482, 1906.

UDD, E. Overview of fiber optic sensors. In: YU, F.T.S.; YIN, S (Ed). **Fiber Optic Sensors.** New York: Marcel Dekker, 2002. chap.1, p.1-39.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Produção de etanol e açúcar do Brasil. Disponível em: <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>. Data de acesso: Abril 2012.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. C.K. Suzuki; E. Fujiwara; E. Ono; R.L.S. Braga **Processo, sistema de controle para fabricação de preforma de geometria elíptica, e fibra óptica produzida a partir desta técnica.** BR PI0703837-2 A7, 21 Aug. 2007a.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. C.K. Suzuki; E. Fujiwara; E. Ono; **Sistema de controle para uso em processo de fabricação de preforma não-circular, processo utilizando referido sistema e preforma de sílica obtida por meio do referido processo.** BR PI0706109-9 A2, 18 Jul. 2007b.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP. C.K. Suzuki; E. Gusken; A.C. Mercado; E. Fujiwara; E. Ono **Optical sensing system for liquid fuels**. US 2010/0208243 A1, 19 Aug. 2010.

VEALE, E.J.; IRUDAYRAJ, J.; DEMIRCI, A. An on-line approach to monitor ethanol fermentation using FTIR spectroscopy. **Biotechnology Progress**, v.23, n.2, p.494-500, 2007.

VIEGAS, C.A.; ROSA, M.F.; SÁ-CORREIA, I.; NOVAIS, J.M. Inhibition of yeast growth by octanoic and decanoic acids produced during ethanolic fermentation. **Applied and Environmental Microbiology**, v.55, n.1, p.21-28, 1989.

VILLATORO, J.; MONZÓN-HERNÁNDEZ, D. Low-cost optical fiber refractive-index sensor based on core diameter mismatch. **Journal of Lightwave Technology**, v.24, n.3, p.1409-1413, 2006.

VOLESKY, B.; VOTRUBA, J. **Modeling and Optimization of Fermentation Process**. Amsterdam: Elsevier, 1992. 266p.

WANG, B.; HUANG, C.; GUO, R.; YU, F.T.S. A novel fiber chemical sensor using inner-product multimode fiber speckle fields. In: Photorefractive Fiber and Crystal Devices: Materials, Optical Properties, and Applications IX, 2003, San Diego. *Proceedings of the SPIE vol. 5206*, Bellingham: SPIE, 2003. p.299-304.

WANG, W.; PALIWAL, J. Near-infrared spectroscopy and imaging in food quality and safety. **Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety**, v.1, n.4, p.193-207, 2007.

WATANABE, K.; TAJIMA, K.; KUBOTA, Y. Macrobending characteristics of a hetero-core splice fiber optic sensor for displacement and liquid detection. **IEICE Transactions on Electronics**, v.E83-C, n.3, p.309-314, 2000.

WU, D.K.C.; KUHLMEY, B.T.; EGGLETON, B.J. Ultrasensitive photonic crystal fiber refractive index sensor. **Optics Letters**, v.34, n.3, p.322-324, 2009.

YIN, S. Distributed fiber optic sensors. In: YU, F.T.S.; YIN, S. (Ed). **Fiber Optic Sensors**. New York: Marcel Dekker, 2002. chap.5, p.183-233.

YU, F.T.S.; ZHANG, J.; PAN, K.; ZHAO, D.; RUFFIN, P.B. Fiber vibration sensor that uses speckle contrast ratio. **Optical Engineering**, v.34, n.1, p.236-239, 1995.

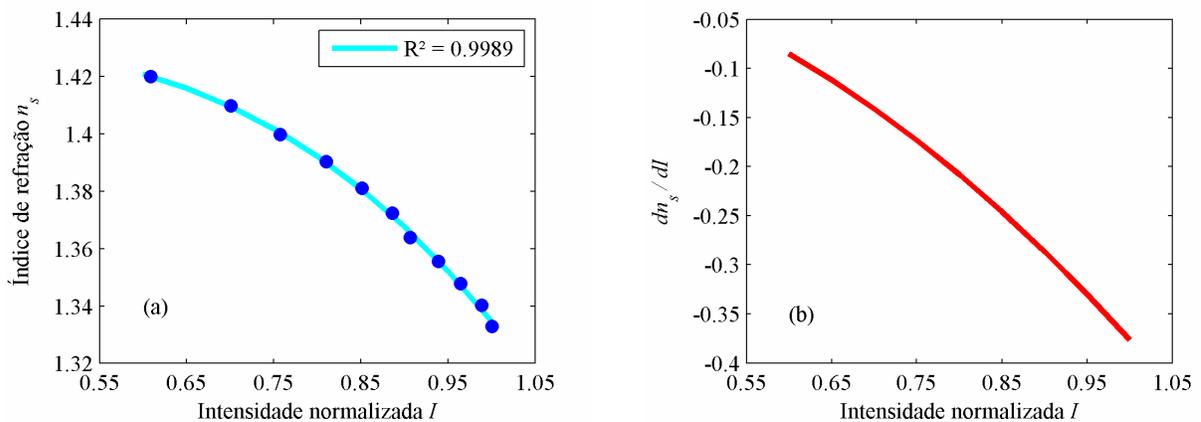
YU, F.T.S. Fiber specklegrams sensors. In: YU, F.T.S.; YIN S. (Ed). **Fiber optic sensors**. New York: Marcel Dekker, 2002. chap.6, p.235-293.

# APÊNDICE A – CARACTERÍSTICAS DO SENSOR

## A.1 Sensibilidade do sensor a fibra óptica

Com o intuito de verificar a sensibilidade do refletômetro a fibra óptica, os valores de índice de refração da amostra  $n_s$  foram correlacionados às intensidades luminosas normalizadas  $I$  adquiridas pelo sensor. Neste contexto, os valores de  $n_s$  foram obtidos com base em soluções de sacarose-água analisadas a  $\sim 22^\circ\text{C}$  para o comprimento de onda de 1550 nm, sendo que o índice de refração do sistema binário foi aproximado para os valores correspondentes em 589 nm e  $20^\circ\text{C}$  (LIDE e HAYNES, 2010). Assim, os dados experimentais foram ajustados de acordo com uma função polinomial de terceiro grau (Figura A. 1 (a)) e a derivada primeira de  $n_s$  em função de  $I$  foi calculada para os respectivos valores de intensidade refletida.

Conforme observado na Figura A. 1 (b), a sensibilidade do sistema de sensoriamento varia de acordo com o intervalo de índices de refração estipulados, uma vez que segundo a Equação 3.1, a correlação entre reflectância e  $n_s$  não é diretamente proporcional. Considerando que os valores de  $I$  podem ser detectados com precisão de 0,01, o sistema apresenta sensibilidade para monitorar variações de até 0,001 no índice de refração da amostra.



**Figura A. 1.** (a) Variação do índice de refração da amostras em função da intensidade luminosa normalizada e (b) derivada primeira do índice de refração em função da intensidade. Dados obtidos em soluções de sacarose, medidas a  $\sim 22^\circ\text{C}$  e 1310 nm.

## A.2 Análise do ruído

Para determinar o efeito do ruído, os sinais de intensidade luminosa refletida foram derivados por um circulador a fibra óptica, monitorando o valor de potência através de um medidor Appointech C2000. Neste contexto, o experimento foi conduzido posicionando a ponta sensora na água, etanol e no ar, realizando as medições a  $\sim 21^\circ\text{C}$  para os comprimentos de onda de 1310 e 1550 nm. A relação sinal-ruído (“signal-to-noise ratio” –  $SNR$ ) em dB foi calculada por

$$SNR = P_s - P_{ar}, \quad (\text{Equação A.1})$$

onde  $P_s$  e  $P_{ar}$  são as potências ópticas em dBm mensuradas com a fibra imersa no líquida ou no ar, respectivamente. Os resultados são sumarizados na Tabela A.1. Particularmente, os valores de  $SNR$  são negativos porque o sinal de intensidade luminosa no ar ( $n_s \approx 1$ ) apresenta valor maior do que para as amostras líquidas, em virtude da diferenciação mais acentuada entre os índices de refração da fibra e do meio externo.

**Tabela A.1.** Relação sinal-ruído do sensor.

Amostra	SNR em 1310 nm (dB)	SNR em 1550 nm (dB)
Água	-11,78±0,28	-11,32±0,23
Etanol	-14,66±0,21	-13,91±0,64