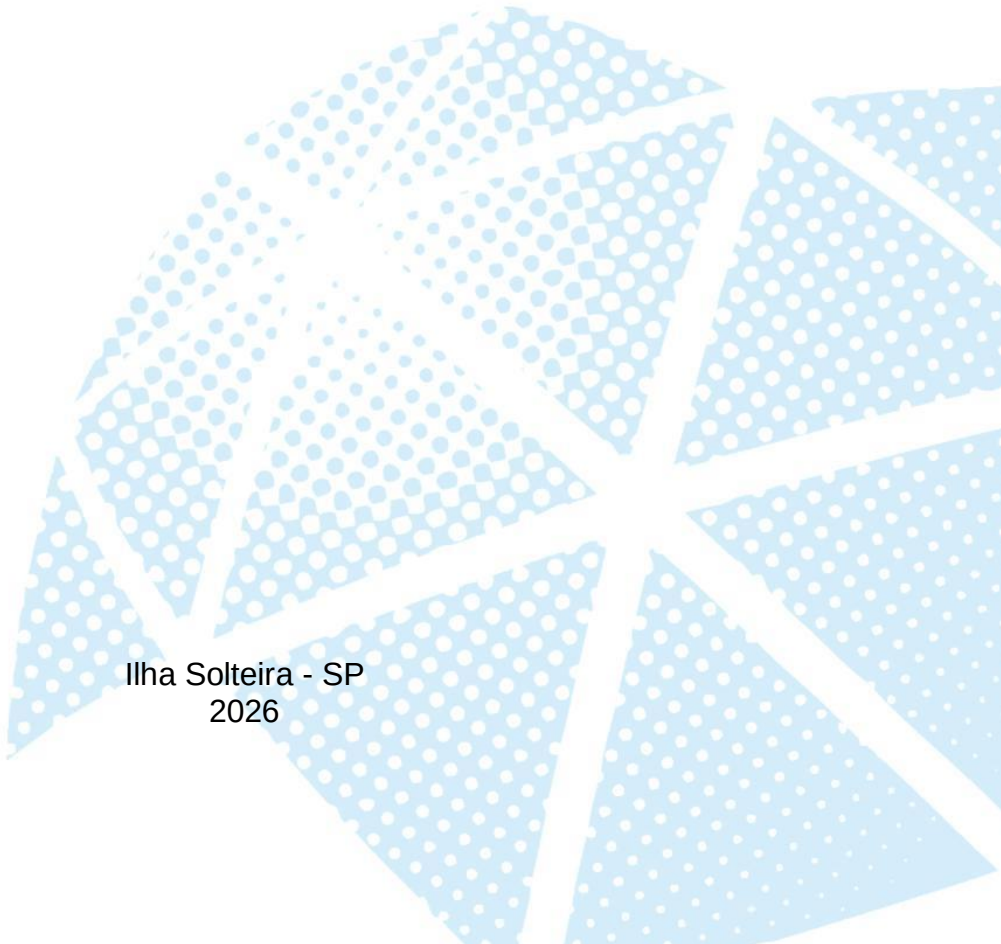


**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

GABRIELLE CEOLA CAMARGO

**ESPECTROSCOPIA ULTRASSÔNICA PARA CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS
DE GLICEROL E ÁGUA PARA VALIDAÇÃO COMO LÍQUIDO DE REFERÊNCIA**

Ilha Solteira - SP
2026



GABRIELLE CEOLA CAMARGO

**ESPECTROSCOPIA ULTRASSÔNICA PARA CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS
DE GLICEROL E ÁGUA PARA VALIDAÇÃO COMO LÍQUIDO DE REFERÊNCIA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos para obtenção do título de Grau acadêmico de Mestre em Engenharia Elétrica.

Prof. Dr. Ricardo Tokio Higuti
Orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- C173e Camargo, Gabrielle Ceola.
Espectroscopia ultrassônica para caracterização de misturas de glicerol e água para validação como líquido de referência / Gabrielle Ceola Camargo. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2026
113 f. : il.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia Elétrica, 2026
- Orientador: Ricardo Tokio Higuti
- Inclui bibliografia
1. Ultrassom. 2. Glicerol. 3. Espectroscopia ultrassônica. 4. Velocidade do som. 5. Coeficiente de atenuação.

Impacto potencial desta pesquisa

O impacto potencial desta pesquisa está associado à caracterização detalhada de misturas de glicerol e água utilizando-se espectroscopia ultrassônica em uma faixa de frequência de 10 a 100 MHz, obtendo-se parâmetros acústicos, como coeficiente de atenuação e velocidade de propagação do som, em função da frequência e temperatura. Além disso, propõe-se como nova abordagem metodológica o aprimoramento dos métodos de medição ultrassônica para líquidos atenuantes, como óleos, explorando o efeito da aplicação das misturas binárias (glicerol em água) como líquido de referência para casos onde deseja-se caracterizar amostras usando o método de medição relativo, objetivando-se expandir a banda de frequência de resultados válidos para o coeficiente de atenuação.

Potential impact of this research

The potential impact of this research is associated with the detailed characterization of glycerol-water mixtures using ultrasonic spectroscopy in the 10-100 MHz frequency range, acquiring acoustic parameters such as attenuation coefficient and sound propagation speed, as a function of frequency and temperature. Furthermore, it proposes, as a new methodological approach, the improvement of ultrasonic measurement methods for attenuating liquids, such as oils, by exploring the effect of using binary mixtures (glycerol in water) as a reference liquid for cases where it is desired to characterize samples using the relative measurement method, aiming to expand the frequency band of valid attenuation coefficient results.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Espectroscopia ultrassônica para caracterização de misturas de glicerol e água, e uso como líquido de referência

AUTORA: GABRIELLE CEOLA CAMARGO

ORIENTADOR: RICARDO TOKIO HIGUTI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Engenharia Elétrica, área: Automação pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **RICARDO TOKIO HIGUTI**
Data: 30/01/2026 12:05:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RICARDO TOKIO HIGUTI (Participação Presencial)
Departamento de Engenharia Elétrica / UNESP / Câmpus de Ilha Solteira - FEIS

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO MOREIRA TIAGO**
Data: 30/01/2026 11:50:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. MARCELO MOREIRA TIAGO (Participação Virtual)
Instituto de Ciências Exatas e Aplicadas / UFOP / Universidade Federal de Ouro Preto

Documento assinado digitalmente
 **FLAVIO BUIOCHI**
Data: 30/01/2026 11:59:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FLÁVIO BUIOCHI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Mecatrônica e Sistemas Mecânicos / USP / Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Ilha Solteira, 30 de janeiro de 2026.

AGRADECIMENTOS

Agradeço e dedico este trabalho a Deus, por me conceder a oportunidade e coragem de superar os desafios.

Aos meus pais, Maria Cristina Ceola e Laércio Camargo, e meu irmão, Diego Camargo, que me apoiaram em todos os momentos.

Ao professor e orientador, Prof. Dr. Ricardo Tokio Higuti, pela paciência, confiança, direcionamentos e ensinamentos.

Ao meu parceiro e melhor amigo, Márcio Afonso Soleira Grassi, por investir seu tempo em meus projetos de aperfeiçoamento profissional.

Aos meus colegas de pesquisa e laboratório, Marcelo Ferreira De Souza Alves, Julio Cesar Eduardo de Souza, Hugo Fernando Yamanaka, Andressa Helena Melo Costa, Mariana de Souza, Bárbara Lemos, Sara Macedo, Bruno Oikawa, Stephany de Souza Lyra, Leonardo Xavier do Nascimento, Rafael Yuki De Souza Yamamoto e Ligia Toledo, por me auxiliarem e principalmente por me encorajarem a continuar no processo.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação.” Simone de Beauvoir.

RESUMO

Neste trabalho, caracterizam-se misturas binárias de glicerol e água em diferentes concentrações de fração molar, obtendo-se a velocidade de propagação e coeficiente de atenuação acústicos em função da frequência e temperatura, e a densidade, medida com um densímetro. Um espectrômetro acústico composto por um sistema prático de manipulação de amostras utilizando cubetas e controle térmico com estabilidade de 0,01 °C foi utilizado para caracterizar as propriedades acústicas por meio da técnica relativa, na qual as propriedades acústicas do líquido de interesse são medidas a partir de sinais adquiridos com um líquido de referência com propriedades conhecidas, normalmente a água destilada. Para melhorar o alinhamento da cubeta na célula, que inicialmente era feito manualmente, implementou-se um sistema de controle de posicionamento em malha fechada com controlador proporcional (P). Em comparação ao ajuste manual, a automatização evitou a abertura constante do compartimento térmico, garantindo a fixação da cubeta e a estabilidade mecânica necessária durante as medições. Como principal contribuição, estruturou-se uma base de dados parametrizada das propriedades destas misturas. A validação dos resultados, obtidos pelo método relativo, utilizando a água destilada como líquido de referência, evidenciou elevada concordância com a literatura, apresentando erros relativos inferiores a 1% para ensaios com cubetas de caminho acústico de 2 mm e 4 mm. Além disso, a realização de medidas relativas de líquidos atenuantes utilizando a água destilada apresenta limitação de banda útil, uma vez que a alta atenuação da amostra resulta em pouca sobreposição dos espectros e deteriora a relação sinal-ruído. Como proposta de melhoria, e com o conhecimento das propriedades das misturas, estas foram usadas como substituto da água destilada como líquido de referência, com vantagens para a caracterização de fluidos mais atenuantes, como os óleos de rícino e de oliva. Por meio da metodologia proposta, obteve-se maior similaridade espectral e estendeu-se a faixa de frequência com dados válidos de coeficiente de atenuação, evitando a perda de informação em altas frequências e viabilizando a caracterização de fluidos atenuantes.

Palavras-chave: ultrassom; glicerol; espectroscopia ultrassônica; velocidade do som; coeficiente de atenuação.

ABSTRACT

In this work, binary mixtures of glycerol and water at different mole fractions are characterized, obtaining the acoustic propagation velocity and attenuation coefficient as a function of frequency and temperature, as well as density, measured with a densimeter. An acoustic spectrometer composed of a practical sample handling system using cuvettes and thermal control with a stability of 0.01 °C was used to characterize the acoustic properties through the relative technique, in which the acoustic properties of the liquid of interest are measured from signals acquired with a reference liquid with known properties, usually distilled water. To improve the cuvette alignment within the cell, which was initially performed manually, a closed-loop positioning control system with a proportional (P) controller was implemented. Compared to the manual adjustment, the automation avoided the constant opening of the thermal compartment, ensuring cuvette fixation and the necessary mechanical stability during measurements. As a main contribution, a parameterized database of these mixtures' properties was structured. Validation of the results, obtained by the relative method using distilled water as the reference liquid, showed high agreement with the literature, presenting relative errors below 1% for tests with 2 mm and 4 mm acoustic path cuvettes. Furthermore, performing relative measurements of attenuating liquids using distilled water presents a useful bandwidth limitation, since the high attenuation of the sample results in little overlap of the spectra and deteriorates the signal-to-noise ratio. As a proposed improvement, and with the knowledge of the mixture properties, these were used as a substitute for distilled water as the reference liquid, offering advantages for the characterization of more attenuating fluids, such as castor and olive oils. Through the proposed methodology, greater spectral similarity was achieved and the frequency range with valid attenuation coefficient data was extended, avoiding the loss of information at high frequencies and enabling the characterization of attenuating fluids.

Keywords: ultrasound; glycerol; ultrasonic spectroscopy; speed of sound; attenuation coefficient.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Diagrama esquemático da configuração de medição em modo pulso-eco.....	18
Figura 2	- Diagrama esquemático da configuração de medição em modo transmissão-recepção.....	19
Figura 3	- Reação de transesterificação.....	28
Figura 4	- Elemento de volume de fluido com a resultante do fluxo na direção x.....	38
Figura 5	- Reflexão e Transmissão de uma onda plana incidente no plano entre dois meios diferentes.....	40
Figura 6	- Vista superior da estrutura principal e representação tridimensional da célula de medição.....	43
Figura 7	- Vista em corte lateral da célula de medição.....	45
Figura 8	- Instrumentação utilizada para ultrassom e controle de temperatura.....	57
Figura 9	- Foto da célula de medição.....	58
Figura 10	- Fluxograma do sistema de alinhamento e controle de posição desenvolvido.....	61
Figura 11	- Fotografia do arranjo experimental desenvolvido.....	62
Figura 12	- Cubetas de quartzo com 2 e 4 mm de comprimento interno.....	66
Figura 13	- Comparação do posicionamento da cubeta em relação à referência para diferentes temperaturas: (a) 20 °C; (b) 25 °C; (c) 30 °C.....	69
Figura 14	- Comparação da velocidade de propagação em $x_1 = 0,4$, utilizando ajuste manual e o mecanismo de alinhamento automatizado, para diferentes temperaturas: (a) 20 °C; (b) 25 °C; (c) 30 °C.....	71
Figura 15	- Comparação do coeficiente de atenuação em $x_1 = 0,4$, utilizando ajuste manual e o mecanismo de alinhamento automatizado, para diferentes temperaturas: (a) 20 °C; (b) 25 °C; (c) 30 °C.....	73
Figura 16	- Coeficiente de atenuação em função da frequência, a 25°C, para $x_1 = 0,2$, utilizando-se a cubeta de 2 mm.....	74

Figura 17	- Coeficiente de atenuação em função da frequência, a 25 °C, para $x_1 = 0,2$, utilizando-se a cubeta de 4 mm.....	75
Figura 18	- Velocidade de propagação do som em função da frequência para misturas de glicerol e água a 20°C, comparando-se os resultados para cubetas de 2 mm, 4 mm e método de correlação cruzada.....	78
Figura 19	- Velocidade de propagação do som em função da frequência para misturas de glicerol e água a 25°C, comparando-se os resultados para cubetas de 2 mm, 4 mm e método de correlação cruzada.....	79
Figura 20	- Velocidade de propagação do som em função da frequência para misturas de glicerol e água a 30°C, comparando-se os resultados para cubetas de 2 mm, 4 mm e método de correlação cruzada.....	80
Figura 21	- Coeficiente de atenuação em função da frequência para misturas de glicerol e água a 20°C: (a) utilizando cubeta de 2 mm; (b) utilizando cubeta de 4.....	82
Figura 22	- Coeficiente de atenuação em função da frequência para misturas de glicerol e água a 25°C: (a) utilizando cubeta de 2 mm; (b) utilizando cubeta de 4 mm.....	83
Figura 23	- Coeficiente de atenuação em função da frequência para misturas de glicerol e água a 30°C: (a) utilizando cubeta de 2 mm; (b) utilizando cubeta de 4 mm.....	83
Figura 24	- Desvio médio absoluto das velocidades de propagação em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), para diferentes temperaturas: (a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C....	85
Figura 25	- Desvio médio absoluto dos coeficientes de atenuação em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), para diferentes temperaturas: (a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C....	87
Figura 26	- Espectros de magnitude normalizados do sinal para misturas de glicerol e água em diferentes concentrações nas temperaturas de: (a) 20°C; (b) 25°C; e (c) 30°C.....	89
Figura 27	- Velocidade de fase em função da concentração de glicerol (x_1)	90

	em água destilada ($1 - x_1$), a 15 MHz para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, obtida por: (a) cubeta de 2 mm; (b) cubeta de 4 mm; e (c) método de correlação cruzada.....	
Figura 28	- Figura 26 – Coeficiente de atenuação da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), a 15 MHz para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, obtida por: (a) cubeta de 2 mm; e (b) cubeta de 4 mm.....	92
Figura 29	- Comparação entre as velocidade de propagação em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), obtidas experimentalmente a 15 MHz e de Hoga et al. (2018) e Negadi et al. (2017), para as temperaturas de: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.....	95
Figura 30	- Espectro normalizado do sinal direto do óleo de rícino, mistura de glicerol $x_1 = 0,9$, e água destilada pura para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.....	97
Figura 31	- Coeficiente de atenuação em função da frequência para $x_1 = 0,9$, utilizando-se o método relativo, absoluto e a aproximação polinomial do método relativo para: a) 20°C, b) 25°C e c) 30°C...	99
Figura 32	- Coeficiente de atenuação em função da frequência do óleo de rícino utilizando-se a mistura de concentração $x_1 = 0,9$ e água destilada como líquido de referência, para: a) 20°C, b) 25°C e c) 30°C.....	100
Figura 33	- Espectro normalizado do sinal direto do óleo de oliva, mistura de glicerol $x_1 = 0,5$, e água destilada pura para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.....	101
Figura 34	- Coeficiente de atenuação em função da frequência para $x_1 = 0,5$, utilizando-se o método relativo, absoluto e a aproximação polinomial do método relativo para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.....	102
Figura 35	- Coeficiente de atenuação em função da frequência do óleo de oliva utilizando-se a mistura de concentração $x_1 = 0,5$ e água destilada como líquido de referência, para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Dados de fração molar e massa das misturas de glicerol e água.	64
Tabela 2	- Densidade das amostras de glicerol (x_1) em água ($1 - x_1$).....	76
Tabela 3	- Densidade da água destilada, óleo de oliva e óleo de rícino em kg/m^3 , para as temperaturas 20°C, 25°C e 30°C.....	76
Tabela 4	- Comparação dos valores experimentais de velocidade do som com a literatura em diferentes temperaturas.....	93

LISTA DE SÍMBOLOS

α_l	Coeficiente de atenuação do som no líquido de interesse
α_r	Coeficiente de atenuação na água
α_{0r}	Constante de atenuação da água destilada
α_{long}	Coeficiente de atenuação total,
β	Módulo volumétrico ou módulo de Bulk
Δt	Atraso de propagação através da distância L
Δt_0	Tempo de propagação entre o emissor e receptor, desconsiderando o atraso da propagação do som na amostra
Δt_l	Atraso de propagação através do líquido de interesse
η	Viscosidade dinâmica
η^b	Viscosidade de volume
η_{long}	Viscosidade longitudinal
κ	Compressibilidade adiabática
ρ	Densidade
ρ_0	Densidade de equilíbrio
ϕ	Fase espectral do sinal de excitação
ϕ_{1r}	Fase espectral de a_{1r}
ϕ_{2r}	Fase espectral de a_{2r}
ϕ_{1l}	Fase espectral de $\alpha_{1l}(t)$
ω	Frequência angular
A	Coeficiente linear da expansão em série de Taylor da equação de estado
a_{1r}	Primeiro sinal
a_{2r}	Segundo sinal
A_{1r}	Transformada de Fourier de a_{1r}
A_{2r}	Transformada de Fourier de a_{2r}
A_t	Espectro do sinal transmitido
B	Coeficiente quadrático da expansão em série de Taylor da equação de estado
c	Velocidade de propagação do som
c_{fr}	Velocidade de fase do som na água destilada

c_{fl}	Velocidade de fase do som no líquido de interesse
c_{xy}	Correlação cruzada
C_{xy}	Transformada da correlação cruzado
$E_r\%$	Erro relativo percentual
f	Frequência
f_s	Frequência de amostragem
K_{1r}	Produto dos coeficientes de transmissão de todas as interfaces percorridas pelo sinal direto no trajeto entre os transdutores através do líquido de referência
K_{2r}	Produto entre K_{1r} e o quadrado do coeficiente de reflexão (R_{rc}) entre a amostra de água destilada (líquido de referência) e a parede da cubeta
K_{1l}	Produto dos coeficientes de transmissão de todas as interfaces percorridas pelo sinal direto na etapa de medição
M	Número de amostras
m_r	Número inteiro de saltos de fase relacionados à medição de referência;
m_l	Número inteiro de saltos de fase relacionados à medição de interesse.
n	Número total de concentrações
P	Pressão
P_0	Pressão de equilíbrio
p	Pressão acústica
R_{12}	Coeficiente de reflexão entre os meios 1 e 2
R_{rc}	Coeficiente de reflexão entre a amostra do líquido de interesse e a parede da cubeta
s	Condensação
T	Temperatura
T_{12}	Coeficiente de transmissão entre os meios 1 e 2
$\vec{u}$	Velocidade de propagação da partícula
V_p	Velocidade de fase,
y	grau de dependência do coeficiente de atenuação em relação à frequência
Z	Impedância acústica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	ESPECTROSCOPIA ULTRASSÔNICA	17
1.2	TRABALHOS RELACIONADOS À CARACTERIZAÇÃO ACÚSTICA DE MISTURAS GLICEROL-ÁGUA	22
1.3	OBJETIVOS	24
1.3.1	Objetivos Específicos	24
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO	25
2	REVISÃO TEÓRICA	27
2.1	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SISTEMA GLICEROL-ÁGUA	27
2.1.1	Propriedades do glicerol	27
2.1.2	Interações moleculares e estrutura da mistura binária glicerol-água	29
2.1.3	Propriedades volumétricas e reológicas	30
2.1	CONCEITOS DE ACÚSTICA	34
2.1.1	Teoria da propagação ultrassônica	35
2.1.2	Reflexão e Transmissão	40
2.2	CÉLULA DE MEDIÇÃO	43
2.2.1	Princípio de Operação	44
2.2.2	Calibração	45
2.2.3	Medição	48
2.2.4	Correção dos saltos de fase	50
2.2.5	Determinação da velocidade de fase via análise da fase espectral	52
3	METODOLOGIA	56
3.1	INSTRUMENTAÇÃO E PROGRAMA DE CONTROLE	56
3.2	SISTEMA DE ALINHAMENTO E CONTROLE DE POSIÇÃO VIA CORRELAÇÃO CRUZADA	58
3.1	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	62
3.2	PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ACÚSTICAS E TERMOFÍSICAS	65
4	RESULTADOS	68
4.1	SISTEMA DE ALINHAMENTO NAS MEDIÇÕES	68
4.2	DENSIDADE DAS MISTURAS BINÁRIAS E SUBSTÂNCIAS PURAS	74

4.3	MEDIÇÃO DE MISTURAS DE GLICEROL E ÁGUA DESTILADA.....	77
4.4	ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS ACÚSTICOS DE MISTURAS DE GLICEROL E ÁGUA DESTILADA.....	88
4.5	ANÁLISE COMPARATIVA COM DADOS DE REFERÊNCIA.....	93
4.6	MEDIÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO UTILIZANDO AS MISTURAS DE GLICEROL E ÁGUA DESTILADA COMO LÍQUIDO DE REFERÊNCIA.....	96
4.6.1	Coeficiente de atenuação do óleo de rícino.....	96
4.6.2	Coeficiente de atenuação do óleo de oliva.....	101
4.7	CONSIDERAÇÕES PARCIAIS.....	105
5	CONCLUSÃO.....	106
5.1	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
	REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

A medição de propriedades de líquidos por ultrassom, como velocidade do som, coeficiente de atenuação e impedância acústica, constitui uma ferramenta investigativa que pode ser aplicada a fluidos newtonianos ou não newtonianos, sendo amplamente utilizada no controle de processos industriais. (Higuti et al., 2019; Dukhin; Goetz, 2010; Püttmer *et al.*, 2000). Sua aplicação é observada na área de controle e instrumentação industrial por meio de dispositivos ultrassônicos de medição de nível, vazão e concentração de líquidos e gases, além de sua funcionalidade na avaliação e garantia de qualidade em processos químicos susceptíveis a contaminações e adulterações em composições de misturas (Povey, 1997, Capítulo 1; McClements; Gunasekaran, 1997).

As principais vantagens das técnicas de medição ultrassônica em líquidos envolvem a rapidez na medição e a possibilidade de eliminar a diluição da amostra. Adicionalmente, dispensam preparações especiais, como o uso de reagentes químicos que inutilizam a amostra, permitindo que esta seja recuperada após a análise. Dessa forma, a caracterização acústica configura-se como um processo não-invasivo e não-destrutivo, uma vez que evita o perigo de contaminação do produto, tornando-se adequado para diversas aplicações, como na análise de qualidade de alimentos, medicamentos e meios biológicos. Além disso, técnicas baseadas em ultrassom são menos sensíveis às contaminações em comparação a alguns métodos tradicionais baseadas em luz, como o espalhamento óptico, que dependem da transparência do meio, enquanto que, no ultrassom, a alta concentração de partículas em uma nova amostra sobrepõe o efeito de qualquer pequeno resíduo da amostra anterior. (Dukhin; Goetz, 2010; Figueiredo; Alvarenga; Costa-félix, 2017; Elvira; Rodríguez; Lynnworth, 2009).

Nesse contexto, a caracterização através do ultrassom pode ser apropriada para a avaliação da estabilidade agregativa em processos envolvendo pastas de cimento, polimento químico-mecânico, pastas de carvão, revestimentos, emulsões cosméticas, proteção ambiental, flotação, enriquecimento de minério, látex, dispersões nanométricas, dispersões mistas e não aquosas, tintas, entre outros (Dukhin; Goetz, 2010).

Atualmente, a caracterização através do ultrassom pode ser realizada por métodos acústicos (medindo-se velocidade do som e atenuação) ou eletroacústicos, onde caracterizam-se as propriedades de superfície e carga elétrica. Para sistemas homogêneos, o conhecimento de características viscoelásticas pode ser limitado quando restrito apenas à viscosidade de cisalhamento. Entretanto, por meio de métodos acústicos, podem-se calcular parâmetros termodinâmicos e reológicos essenciais, como a viscosidade longitudinal, definida como a resistência do fluido à compressão e expansão geradas pela propagação da onda acústica, a compressibilidade adiabática e o módulo de volume adiabático (módulo de Bulk). Desta forma, a medição destes parâmetros amplia as oportunidades para a caracterização termodinâmica abrangente de diversas substâncias, além de consolidarem uma base para a identificação e controle de qualidade de fluidos newtonianos e sistemas complexos, como emulsões e suspensões (Povey, 1997; Dukhin; Goetz, 2010).

1.1 ESPECTROSCOPIA ULTRASSÔNICA

A espectroscopia ultrassônica é uma técnica utilizada para caracterizar os parâmetros acústicos de um determinado meio em função da frequência. Os principais parâmetros acústicos medidos são a velocidade do som, o coeficiente de atenuação, e impedância acústica (Kaatze; Eggers; Lautscham, 2008; Kushibiki *et al.*, 1995).

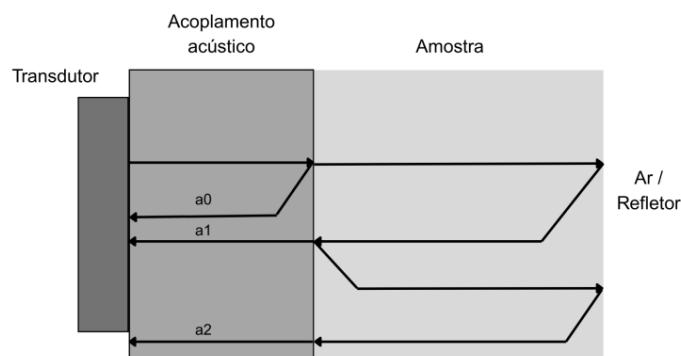
Na caracterização de líquidos utilizando-se espectroscopia ultrassônica, podem-se utilizar diferentes métodos, que se diferenciam pelo tipo de excitação de onda, modo de operação dos transdutores, largura de banda. Além de outras características referentes à existência e configuração do controle de temperatura, e método de acomodação do fluido a ser analisado.

Nos métodos que utilizam sistemas de excitação de onda contínua, a onda sonora sofre múltiplas reflexões pelo caminho acústico contendo a amostra. Este efeito oferece uma alta sensibilidade e resolução quando aplicado a amostras de pequeno volume, de microlitros a poucos mililitros (Kaatze; Eggers; Lautscham, 2008). Métodos que utilizam sistema de excitação de onda pulsada, baseiam-se na determinação do intervalo de tempo necessário para a onda percorrer o caminho

acústico (tempo de voo) e do intervalo entre os ecos sucessivos. Estes métodos são capazes de eliminar efeitos de interferência através da separação temporal do sinal principal em relação aos ecos gerados por múltiplas reflexões, podendo trabalhar em banda larga de frequências, além de permitir mudanças no tamanho da amostra (Kaatze et al., 1993; Kushibiki, 1995; Tiago et al., 2019). De forma geral, apesar de exigirem alinhamento e paralelismo acústico, os métodos de excitação de onda pulsada são mais simples no processamento dos dados, visto que não necessitam da estabilidade mecânica extrema e permitem a separação no domínio do tempo dos sinais emitidos e recebidos. Sistemas com essas características são amplamente utilizados para a medição de velocidade do som em líquidos (Eggers; Kaatze, 1996; Kaatze; Eggers; Lautscham, 2008; Figueiredo; Alvarenga; Costa-Félix, 2017; Tiago et al., 2019).

Os sistemas de espectroscopia ultrassônica, sejam de excitação de onda contínua ou pulsada, podem ser configurados utilizando um único transdutor operando apenas em modo pulso-eco, ou dois transdutores operando em transmissão-recepção. O princípio de funcionamento do transdutor operando em pulso-eco é apresentado na Figura 1, que exibe um diagrama com as múltiplas reflexões da onda ao se propagar pelas camadas do sistema. Neste esquema, o sinal inicial emitido a_0 , é parcialmente transmitido através da amostra e, ao encontrar interfaces no caminho ultrassônico, é parcialmente refletido, originando os ecos sucessivos, como a_1 e a_2 , que também retornam ao transdutor de origem (McClements; Povey, 1988).

Figura 1 – Diagrama esquemático da configuração de medição em modo pulso-eco.



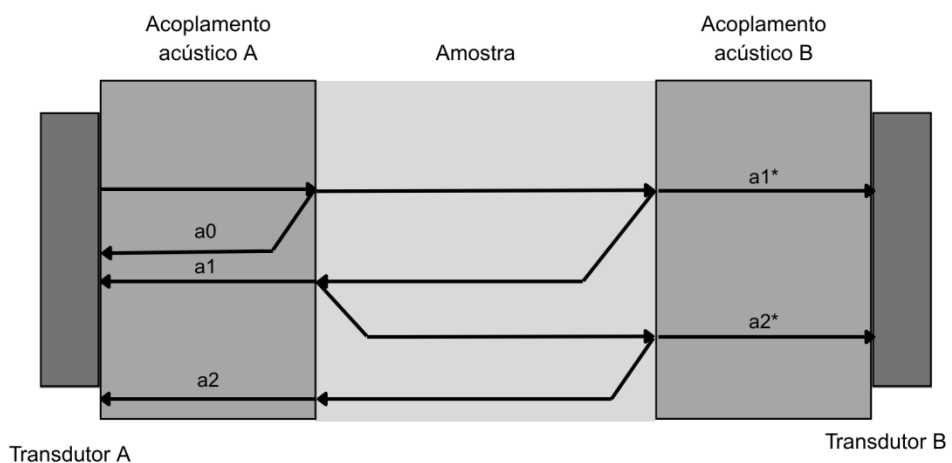
Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora a utilização de apenas um transdutor requeira um arranjo mecânico mais simples, e consequentemente mais econômico, esta configuração limita a aplicação em frequências elevadas, visto que para um mesmo comprimento de célula, o sinal deve percorrer o dobro da distância na amostra, e a amplitude da onda decai exponencialmente em função deste caminho duplo, resultando em uma atenuação mais elevada que em sistemas de transmissão simples.

Adicionalmente, a amplitude do sinal é reduzida pelas perdas associadas aos coeficientes de reflexão e transmissão nas interfaces, somadas aos mecanismos de absorção do próprio fluido, como as perdas térmicas, perdas por viscosidade e os processos de relaxação molecular. A combinação destes efeitos atenua fortemente a onda acústica, tornando a detecção crítica em meios mais atenuantes (Kaatze; Eggers; Lautscham, 2008).

Por outro lado, a aplicação de dois transdutores operando em transmissão-recepção, como ilustrado na Figura 2, permite reduzir os efeitos causados pela atenuação, uma vez que o pulso ultrassônico gerado por um transdutor que se propaga através do meio é detectado diretamente pelo segundo transdutor (Tiago, 2018; Bjorndal; Froysa; Engeseth, 2008).

Figura 2 – Diagrama esquemático da configuração de medição em modo transmissão-recepção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em ambos os casos, é fundamental que haja paralelismo entre as superfícies dos transdutores e as interfaces do caminho acústico onde está instalada a amostra, visto que isto interfere diretamente na distância de propagação do som no líquido e, principalmente, na amplitude e no espectro dos sinais, impactando consequentemente os resultados das medições de velocidade e atenuação (Tiago, 2018).

No desenvolvimento de instrumentos para caracterização de líquidos por espectroscopia ultrassônica, notam-se esforços frequentes dirigidos para aumento da precisão, resolução, acurácia, controle de temperatura, praticidade e segurança na manipulação de amostras e expansão das bandas de frequência, uma vez que esta permite uma compreensão mais abrangente das propriedades acústicas dos líquidos (Tiago *et al.*, 2019; Challis *et al.*, 1991).

Em relação à ampliação das bandas de frequências utilizadas na espectroscopia ultrassônica para caracterização de líquidos, observa-se uma progressão dependente da técnica de excitação empregada. Para espectrômetros de excitação de onda contínua, como os ressonadores, pode-se obter o coeficiente de absorção e a velocidade de propagação do som em um amplo espectro, de 15 MHz a 5 GHz, embora medições com ressonadores sejam frequentemente realizadas em frequências discretas ou bandas estreitas de alta resolução (Kaatze; Kühnel; Weiss, 1996; Kaatze; Eggers; Lautscham, 2008).

Para sistemas de excitação de onda pulsada usando um único transdutor operando em pulso-eco, geralmente utiliza-se uma faixa de frequência de 1 a 10 MHz, como nos trabalhos de McClements e Povey (1987; 1989). Entretanto, trabalhos mais recentes passaram a empregar transdutores de frequências mais altas nesta configuração, estendendo a operação para faixas de 15 a 35 MHz, como demonstrado por Vogt e Ermert (2011). Em sistemas de excitação de onda pulsada e transdutores operando em transmissão-recepção e pulso-eco, tem-se conhecimento de espectrômetros atuando em frequências de 20 a 80 MHz, como em Tiago (2018), até centenas de MHz, como em Kushibiki *et al.* (1995) e Kaatze *et al.* (1993).

No âmbito de manipulação das amostras e condições de limpeza, principalmente em casos de amostras contaminantes ou fluidos viscosos, destacam-se sistemas onde a amostra não está em contato direto com elementos fixos da câmara e seu acesso é facilitado. Neste sentido, o trabalho desenvolvido por Tiago (2018) apresenta vantagens operacionais significativas, como fácil troca de amostras, através do uso de cubetas esterilizáveis ou descartáveis, evitando contaminações no sistema, além do excelente controle de temperatura, eliminando a necessidade de altos volumes de água para imersão da amostra e célula de medição em líquidos de recirculação termostática, como utilizados em alguns espectrômetros.

O controle de temperatura é fundamental na obtenção de parâmetros acústicos, uma vez que estes variam com a temperatura. Na célula desenvolvida em Tiago (2018), a temperatura no interior da amostra varia menos que $0,01^{\circ}\text{C}$ em condições de estabilidade, graças ao uso de células de efeito Peltier acopladas ao sistema, dissipadores que otimizam a troca de calor e controle PID (Proporcional-Integral-Derivativo) digital.

Para medição da velocidade de propagação e coeficiente de atenuação em configurações de caminho fixo como em Tiago (2018), utiliza-se a técnica de medição relativa ou por substituição. Neste caso, inicia-se pelo processo de calibração da célula de medição, onde comumente é empregada água destilada como líquido de referência, uma vez que para determinadas temperaturas possui parâmetros conhecidos (Bilaniuk; Wong, 1993). A água destilada é inserida em uma cubeta, medindo-se as variações no tempo de propagação dos sinais e a amplitude. O procedimento de medição é realizado após a calibração, admitindo-se a mesma cubeta e utilizando a relação entre o sinal da amostra de calibração e do líquido de interesse. As propriedades acústicas (velocidade de propagação e coeficiente de atenuação) da amostra de interesse são medidas de forma relativa às da amostra de referência, medindo-se as variações no tempo de propagação dos sinais (para cálculo da velocidade de propagação) e na amplitude (para coeficiente de atenuação).

No desenvolvimento do trabalho de Tiago (2018), utiliza-se uma banda de frequências que é relativa aos espectros de magnitude dos sinais da amostra de

referência (água destilada) e do líquido de interesse. Entretanto, se o líquido de interesse apresentar um coeficiente de atenuação muito maior que a referência, ocorre uma redução significativa na largura de banda útil do sinal recebido, visto que as componentes de alta frequência são atenuadas e há pouca sobreposição da banda de frequência da amostra em relação à água destilada. Por exemplo, considerando água destilada como líquido de referência, a banda de -6 dB do sinal de referência pode situar-se entre 20 e 100 MHz, enquanto que para uma amostra com maior viscosidade, como óleo de rícino, por exemplo, essa banda pode ser entre 10 e 20 MHz. Isso afeta a relação sinal-ruído (SRN) dos resultados, visto que a amplitude do sinal da amostra mais atenuante em altas frequências decai para níveis próximos ao ruído base do sistema, enquanto o sinal de referência da água mantém uma SNR elevada nessa mesma faixa. Consequentemente, o cálculo espectral da técnica relativa amplifica o ruído na região sem sobreposição, comprometendo a confiabilidade das medidas.

Para diminuir esta limitação, investiga-se neste trabalho a aplicação de misturas binárias de água e glicerol como líquido de referência que, diferentes da água destilada, possuem maior coeficiente de atenuação. A escolha desses insumos justifica-se pela facilidade de acesso, baixo custo e estabilidade química do glicerol. Além disso, possibilita cobrir uma ampla faixa de atenuação através da variação da concentração da mistura, permitindo ajustar a referência para que apresente perdas compatíveis às da amostra sob teste (Tan; Aziz; Aroua, 2013; Hossain *et al.*, 2018; Hoga; Torres; Volpe, 2018).

1.2 TRABALHOS RELACIONADOS À CARACTERIZAÇÃO ACÚSTICA DE MISTURAS GLICEROL-ÁGUA

Nesta seção analisam-se trabalhos da última década relacionados à caracterização ultrassônica de misturas binárias de glicerol e água em fração molar. Nota-se que existem inúmeras pesquisas relacionadas à caracterização das propriedades termofísicas e acústicas, além das interações moleculares do glicerol puro. Entretanto, alinhado com o escopo do trabalho, serão revisadas somente pesquisas relacionadas à medição dos parâmetros acústicos de misturas binárias.

No trabalho de Negadi *et al.* (2017), realizaram-se medições de densidade e velocidade de propagação do som em sistemas binários de glicerol (Sigma-Aldrich, pureza em fração mássica $> 0,995$) com água, metanol ou etanol, em fração molar, e em temperaturas entre 283,15 e 313,15 K, num intervalo de 10 K. Para garantir a exatidão das frações molares, as amostras foram preparadas gravimetricamente utilizando uma balança analítica e, devido à higroscopicidade do soluto, o glicerol puro foi previamente mantido sobre peneiras moleculares para controle da umidade. Utilizou-se um densímetro e analisador de velocidade do som de tubo vibratório (Anton Paar, modelo DSA 5000M), a uma frequência de aproximadamente 3 MHz. Os autores concluíram que os sistemas estudados apresentam excesso de volume molar negativo e desvios negativos de compressibilidade isentrópica, indicando fortes interações intermoleculares e um empacotamento estrutural mais eficiente.

O trabalho de Hoga, Torres e Volpe (2018) apresentou medições de velocidade de propagação do som em misturas binárias aquosas de glicerol (Synth, pureza em fração mássica > 0.999) e outras substâncias, em fração molar, para temperaturas de 293,15 a 308,15 K, variando num intervalo de 5 K. De forma análoga, a metodologia de preparo das misturas binárias baseou-se no método gravimétrico, por meio da pesagem dos componentes puros em balança analítica. Os resultados também foram gerados através do densímetro e analisador de velocidade do som de tubo vibratório (Anton Paar, modelo DSA 5000M), a uma frequência de aproximadamente 3 MHz. De forma semelhante, este estudo reportou valores negativos para o excesso de volume molar e desvios negativos de compressibilidade adiabática, reafirmando a ocorrência de contração volumétrica devido às intensas interações entre as moléculas de soluto e solvente, e indicando que a mistura apresenta uma estrutura menos compressível do que o ideal.

Observa-se uma convergência metodológica entre os trabalhos revisados, visto que ambos empregam a mesma instrumentação baseada na técnica de tubo vibratório para medição de densidade e tempo de propagação de pulso para velocidade do som, utilizando-se estes dados primários para derivar propriedades termodinâmicas, como o excesso de volume molar e a compressibilidade isentrópica. Entretanto, devido a característica do equipamento de medição utilizado pelos autores, há uma limitação da análise em frequência dessas amostras, operando em uma única frequência fixa, restringindo a compreensão completa do

comportamento acústico destes fluidos em regime de banda larga. Desta forma, nota-se uma lacuna significativa quanto à caracterização de misturas de glicerol e água em faixas de frequência superiores a 3 MHz. Outro ponto relevante é a ausência de dados consolidados sobre o coeficiente de atenuação.

Por conseguinte, a escolha das misturas de glicerol-água para o presente trabalho justifica-se não apenas pela necessidade de preencher tal lacuna, mas também pelas suas propriedades favoráveis à metrologia ultrassônica, uma vez que o glicerol apresenta estabilidade química, baixa volatilidade e custo reduzido. Além disso, pode-se controlar o coeficiente de atenuação dessas misturas variando-se a concentração de glicerol em água. Esta característica torna-se fundamental para validar o uso dessas soluções como líquidos de referência em líquidos com propriedades termofísicas e acústicas muito diferentes da água destilada.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a caracterização espectroscópica de misturas binárias de glicerol em água e a investigação de sua aplicabilidade como líquidos de referência em medições do coeficiente de atenuação através do método relativo. Desta forma, destina-se a utilização destas misturas para superar as limitações de banda de frequência observadas ao empregar água destilada como referência na caracterização de líquidos mais viscosos. Com essa abordagem, busca-se expandir a largura de banda útil de medição para a totalidade da faixa de operação do sistema, recuperando a região que se degrada devido à inexistência de intersecção entre os espectros do sinal da água destilada e do líquido de interesse.

1.3.1. Objetivos Específicos

Este trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar misturas binárias de glicerol e água utilizando espectroscopia ultrassônica, obtendo-se o registro de seus parâmetros termofísicos e acústicos, especificamente o coeficiente de atenuação e a velocidade de propagação do som em função da frequência e da temperatura, além da densidade em função da temperatura;

- Desenvolver e implementar um sistema automatizado de controle de posicionamento da cubeta, utilizando integração entre Arduino e Matlab, que empregue a técnica de correlação cruzada dos sinais emitidos pelos transdutores para garantir o alinhamento, buscando praticidade e precisão entre as etapas de calibração e medição;
- Analisar a viabilidade técnica do uso das misturas binárias caracterizadas como líquido de referência no método de medição relativa, em substituição à água destilada.
- Validar a metodologia proposta através da caracterização de líquidos viscosos, especificamente óleo de rícino e óleo de oliva, visando à expansão da banda de frequência de resultados válidos para o coeficiente de atenuação.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No Capítulo 1, abordam-se a introdução e a justificativa, evidenciando o desenvolvimento das técnicas de espectroscopia e o propósito deste trabalho.

No Capítulo 2 fundamenta-se a revisão de literatura, desenvolvendo-se os conceitos de teoria acústica, a magnitude no estudo dos parâmetros acústicos do glicerol, e os princípios de funcionamento da célula de medição.

No Capítulo 3 apresenta-se a metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho, que está subdividida em duas subseções: a) preparação das amostras; b) desenvolvimento do sistema de alinhamento e controle de posicionamento via correlação cruzada; c) instrumentação e programa de controle; e d) procedimento de medição das propriedades acústicas e termofísicas

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos dos parâmetros acústicos e termofísicos das misturas de glicerol em água, como densidade, velocidade de propagação do som e coeficiente de atenuação em função da frequência e temperatura; além da verificação do desempenho do controle de alinhamento e da discussão sobre a eficiência do uso de misturas binárias como líquido de referência na medição relativa de óleos.

O Capítulo 5 contém as considerações finais e as conclusões, notabilizando-se os resultados e análises realizadas até o momento, possíveis avanços e ideias de trabalhos futuros.

2 REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo, descrevem-se os fundamentos teóricos aplicados neste trabalho. Inicialmente, são apresentadas as propriedades físico-químicas do glicerol e do sistema binário glicerol-água, destacando-se as características moleculares e reológicas que influenciam a interação com ondas acústicas. Em seguida, abordam-se os conceitos de acústica, incluindo equações da propagação e os fenômenos de reflexão e transmissão em interfaces. Por fim, detalham-se os princípios da caracterização através da espectroscopia ultrassônica, apresentando o funcionamento da célula de medição, que utiliza o método de medição relativo, compreendendo os procedimentos de calibração e medição, para a determinação dos parâmetros acústicos.

2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO SISTEMA GLICEROL-ÁGUA

A compreensão dos efeitos da propagação de ondas ultrassônicas em meios líquidos requer o conhecimento prévio da estrutura molecular e das propriedades macroscópicas do material em estudo. Nesta seção, abordam-se inicialmente as características do glicerol puro, seguidas pela análise das interações moleculares que ocorrem na formação da mistura binária com água. Por conseguinte, detalham-se as propriedades volumétricas e reológicas que podem atuar diretamente na determinação da velocidade de propagação e coeficiente de atenuação.

2.1.1 Propriedades do glicerol

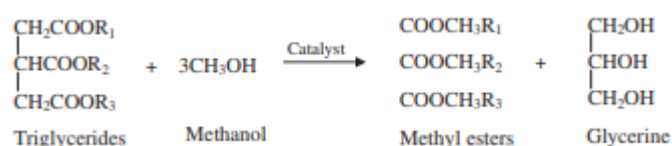
O glicerol, também conhecido como glicerina ou propano-1,2,3-triol, é um poliálcool descrito como um líquido viscoso, transparente, incolor e higroscópico com odor fracamente perceptível. Por se tratar de um composto com baixa toxicidade aguda, isto é, praticamente não tóxico para humanos e para o meio ambiente, o glicerol puro é comumente utilizado como ingrediente ativo nas indústrias alimentares, farmacêuticas, cosméticas e têxteis (Amin *et al.*, 2010).

Na forma de glicerol bruto, não há aplicações diretas consideráveis, necessitando de purificação para ser utilizado como matéria-prima (Ahmadi; Chapoy;

Burgass, 2020). Na forma bruta pode ser obtido através da reação de hidrólise e saponificação em plantas oleoquímicas, ou a partir da transesterificação de gorduras ou óleos na produção de biodiesel, sendo este último amplamente utilizado em escala industrial (Amin *et al.*, 2010).

A Figura 3 apresenta o processo de transesterificação, sendo esta uma reação química pela qual gordura e óleos (triglicerídeos) reagem com álcool, como metanol e, através de um catalisador (álcali, ácido e enzima), produzem ésteres metílicos (biodiesel bruto) com glicerol bruto como subproduto (Tan; Aziz; Aroua, 2013; Wang *et al.*, 2009). Durante a transesterificação, a reação é separada em duas fases, uma rica em biodiesel (camada superior) e a fase rica em glicerol (camada inferior), devido às diferenças em suas densidades e polaridades. Desta forma, a produção de 100 kg de biodiesel rende aproximadamente 10 kg de glicerol bruto, com pureza entre 50 e 55% (Tan; Aziz; Aroua, 2013; Wang *et al.*, 2009).

Figura 3 – Reação de transesterificação.



Fonte: Tan, Aziz e Aroua (2013).

O glicerol bruto obtido do biodiesel consiste em glicerol, água, sais orgânicos e inorgânicos, sabão, álcool, traços de glicerídeos e corante vegetal (Hájek; Skopal, 2010). Por outro lado, o glicerol bruto produzido a partir da reação de hidrólise contém glicerol, água, ácido graxo livre, triglicerídeos não reagidos, sais orgânicos e inorgânicos e matéria orgânica não glicerol. Quanto à composição das impurezas, o glicerol bruto oriundo da saponificação contém resíduos de ácidos graxos e sais, ao passo que o subproduto da transesterificação caracteriza-se pela presença de álcool residual e teores mais elevados de sal. O processo de transesterificação de gorduras e óleos tornou-se uma fonte significativa de produção de glicerol na indústria, e o crescimento da indústria de biodiesel criou um excedente de glicerol que resultou na diminuição do seu preço.

Embora o glicerol bruto seja um subproduto abundante da indústria de biodiesel, sua aplicação direta é limitada pela presença de contaminantes, como sais, metanol e água. Para torná-lo viável como matéria-prima industrial, é necessário submetê-lo a processos de purificação. O glicerol refinado, ao contrário do bruto, é uma substância versátil e relevante para os setores farmacêutico, alimentício e químico, devido à sua estabilidade e biocompatibilidade (Tan; Aziz; Aroua, 2013). A garantia de um alto grau de pureza é crucial, pois a presença de impurezas altera significativamente as propriedades termofísicas do fluido. (Ahmadi; Chapoy; Burgass, 2020).

De forma geral, para otimizar e reduzir os custos em processos industriais que necessitam manusear o glicerol bruto ou puro, faz-se necessário o conhecimento de suas propriedades termofísicas e estruturais, como densidade, capacidade térmica, velocidade de propagação do som e o módulo volumétrico, sendo este último o inverso da compressibilidade adiabática, que é o parâmetro mais básico para investigação da estrutura química de soluções (Ahmadi; Chapoy; Burgass, 2020; Negadi *et al.*, 2017; Hoga; Torres; Volpe, 2018). A caracterização acústica deste material é extremamente importante em aplicações biomédicas ligadas ao diagnóstico ultrassônico, visto que o glicerol constitui a base estrutural das moléculas de triglicerídeos, representando cerca de 10% da massa de lipídios, e é frequentemente utilizado na confecção de simuladores de tecido para calibração de equipamentos médicos. Desta forma, o glicerol atua como um fluido modelo indispensável para pesquisas que relacionam propriedades acústicas e tecidos biológicos (Khelladi *et al.*, 2009). Embora este trabalho foque no uso do glicerol como líquido de referência, a compreensão destas propriedades reforça a relevância de sua caracterização acústica precisa em função da frequência.

2.1.2 Interações moleculares e estrutura da mistura binária glicerol-água

A mistura de glicerol e água se comporta como uma solução uniforme e homogênea em qualquer proporção de mistura (Negadi *et al.*, 2017; Dukhin; Goetz, 2010). Essa capacidade de se misturar completamente ocorre devido às características elétricas das moléculas envolvidas, uma vez que tanto o glicerol quanto a água possuem natureza polar, facilitando a atração mútua. Além disso, a molécula de glicerol apresenta três grupos hidroxila (-OH) em sua cadeia de

carbono. Esses grupos são classificados como hidrofílicos e possuem alta afinidade eletrostática com a água, o que permite que o glicerol se dissolva e se integre completamente ao solvente sem formar barreiras físicas ou gotículas isoladas (Tan; Aziz; Aroua, 2013).

A estrutura microscópica resultante desta união é definida pela formação de uma rede de ligações de hidrogênio (Negadi *et al.*, 2017). A presença e a quantidade desses grupos hidroxila são determinantes para a rigidez estrutural do sistema e influenciam diretamente as propriedades acústicas, de forma que, o aumento da concentração de glicerol e, conseqüentemente, do número de ligações de hidrogênio, eleva a velocidade do som significativamente ao mesmo tempo em que atenua a taxa de variação da velocidade acústica em resposta a aumentos de pressão externa. Isso ocorre porque a densa rede intermolecular torna a mistura menos compressível, fazendo com que o líquido resista à deformação estrutural quando submetido a variações de pressão (Egas *et al.*, 2021).

A consequência macroscópica dessa interação molecular é a redução do volume total do sistema e a obtenção de valores negativos para o volume molar em excesso, conforme descrito nos trabalhos de Negadi *et al.* (2017) e Hoga *et al.* (2018). Esse resultado indica que o volume final da solução é menor do que a simples soma aritmética dos volumes dos componentes puros, o que ocorre devido à eficiência de empacotamento das moléculas, pois as moléculas de água possuem dimensões menores e conseguem se acomodar nos espaços vazios ou interstícios formados pela rede de moléculas de glicerol. Esse rearranjo torna o meio mais compacto e denso e altera a compressibilidade isentrópica do fluido (Negadi *et al.*, 2017; Hoga; Torres; Volpe, 2018).

2.1.3 Propriedades volumétricas e reológicas

A investigação do impacto das propriedades termofísicas e reológicas, como a densidade, a viscosidade e a compressibilidade, é extremamente importante para a compreensão da propagação ultrassônica em fluidos. Para realizar a avaliação do comportamento das misturas binárias de glicerol-água em termos de suas propriedades acústicas, é necessário fundamentar-se na premissa de que o sistema comporta-se como um meio contínuo e homogêneo (Dukhin; Goetz, 2002). Em

sistemas onde as dimensões moleculares são inferiores a $1\mu\text{m}$ e a frequência de operação situa-se abaixo de 100 MHz, o fenômeno de espalhamento, que pode ser definido como o processo no qual a energia de uma onda é redirecionada em várias direções ao interagir com a heterogeneidade no meio, torna-se desprezível em comparação aos mecanismos de absorção intrínseca, que converte a energia acústica em calor (Flax; Gaunard; Überall, 1981; Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 4). Dessa forma, a interação da onda ultrassônica com o meio é influenciada exclusivamente pelas propriedades termofísicas macroscópicas, como as propriedades volumétricas, que definem a velocidade de fase, e as reológicas, que determinam a dissipação da amplitude (Povey, 1997; Hossain et al., 2018; Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 4).

No sistema binário glicerol-água, a densidade, exibe um comportamento linear e crescente em função da fração mássica de glicerol, uma vez que, o glicerol puro possui uma densidade significativamente superior à da água, elevando a massa por unidade de volume. O aumento da densidade tendesse a reduzir a velocidade de propagação devido ao aumento da inércia. Entretanto, a adição de glicerol provoca uma alteração inversamente proporcional e muito mais significativa na compressibilidade adiabática (κ), que descreve a elasticidade do meio sob a influência da propagação de ondas sonoras (Povey, 1997, Capítulo 2; Hossain et al., 2018; Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 3). A relação fundamental entre essas propriedades e a velocidade de propagação de uma onda longitudinal c , é descrita pela equação de Newton-Laplace:

$$c = \sqrt{\frac{1}{\rho\kappa}}, \quad (1)$$

sendo:

c : Velocidade de propagação da onda acústica (m/s),

κ : Compressibilidade adiabática (Pa^{-1}),

ρ : Densidade (kg/m^3).

No sistema binário de glicerol e água, observa-se uma competição entre os efeitos inerciais e elásticos, no qual a redução drástica da compressibilidade, causada pela formação da rede rígida de ligações de hidrogênio e pelo empacotamento molecular descrito anteriormente supera significativamente o efeito do aumento da densidade (Egas et al., 2021; Negadi et al., 2017). O resultado é uma elevação da velocidade do som conforme a concentração de glicerol aumenta, elevando também, a impedância acústica característica (Egas et al., 2021).

Em relação às características térmicas, a velocidade de propagação do som nos meios apresenta natureza oposta entre os componentes das misturas, uma vez que, na água pura, a velocidade aumenta com a temperatura (até 74° C, aproximadamente) enquanto no glicerol e na maioria dos líquidos orgânicos, a elevação da temperatura aumenta a energia cinética translacional e a distância intermolecular média, o que eleva a compressibilidade e reduz linearmente a velocidade de propagação (Povey, 1997, Capítulo 2; Khelladi et al., 2009; Egas et al., 2021).

As propriedades reológicas desempenham um papel determinante na dissipação de energia acústica e na caracterização da natureza viscoelástica do meio. A reologia acústica deve ser compreendida através de duas componentes distintas: a reologia de cisalhamento, que descreve a resposta do material a aplicação de tensão paralela à superfície do fluido sem alteração de volume, e a reologia longitudinal, que descreve a resposta do material a aplicação de tensões de compressão e extensão, havendo variações volumétricas.

Além destas distinções, os dois métodos diferem-se também pela faixa de frequência de trabalho, visto que, a reologia de cisalhamento é aplicável em uma faixa abrange desde o estado estacionário (frequência zero) até baixas frequências de aproximadamente 100 kHz, enquanto a reologia longitudinal funciona apenas na escala de megahertz (MHz) (Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 1 e 3). Embora a perda de energia acústica possa, teoricamente, ocorrer através de mecanismos térmicos e viscosos, para a grande maioria dos líquidos, e especialmente para fluidos de alta viscosidade como o glicerol, as perdas térmicas são desprezíveis, sendo a viscosidade o mecanismo dominante na atenuação (Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 3).

A viscosidade dinâmica (η), também chamada de viscosidade de cisalhamento, caracteriza a resistência do fluido ao fluxo e deslizamento entre suas camadas. Durante a propagação da onda, cada camada de fluido tende a retardar o movimento das camadas adjacentes, consumindo energia acústica e causando o amortecimento, e consequentemente causando a atenuação da onda à medida que ela penetra no fluido (Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 3). Em misturas de glicerol e água, o aumento da concentração de glicerol eleva a viscosidade dinâmica, o que resulta em um aumento correspondente no coeficiente de atenuação (Hossain et al., 2018).

O coeficiente de atenuação experimental observada em muitos líquidos e misturas, como glicerol e água, excede os valores previstos pela teoria clássica de Stokes-Kirchhoff, que considera apenas as perdas por viscosidade de cisalhamento e por condução térmica, devido ao fluxo de calor. Esse comportamento evidencia que a presença de outro mecanismo dissipativo, assumindo a influência do parâmetro denominado viscosidade volumétrica (η^b), ou viscosidade de Bulk (Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 3).

A viscosidade volumétrica reflete a perda de energia durante os processos de compressão e expansão local do fluido, e está ligada à relaxação estrutural, ou seja, ao tempo que as moléculas levam para redistribuir a energia entre seus graus de liberdade rotacionais e vibracionais após serem comprimidas pela onda. Em muitos líquidos, como no glicerol, a viscosidade volumétrica é significativamente maior que a dinâmica, tornando-se um fator dominante na atenuação total (Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 3).

Na análise da propagação de ondas longitudinais, devem-se integrar as componentes de viscosidade anteriormente descritas, uma vez que, para fluidos Newtonianos, os dois efeitos são somados em um parâmetro chamado viscosidade longitudinal (η_{long}), que representa a viscosidade efetiva total do meio, constituída pela soma aritmética da viscosidade volumétrica de uma fração da viscosidade de cisalhamento, como apresentado na equação (2), sendo este o parâmetro reológico real que quantifica a resistência global do fluido à passagem da onda acústica, definindo sua influência no coeficiente de atenuação em (3):

$$\eta_{long} = \eta^b + \frac{4\eta}{3}, \quad (2)$$

$$\alpha_{long} = \frac{\omega^2}{2\rho V_p} \left[\eta^b + \frac{4\eta}{3} \right], \quad (3)$$

sendo:

η_{long} : Viscosidade longitudinal (Pa.s),

α_{long} : coeficiente de atenuação total (Np/m),

η^b : viscosidade de volume (Pa.s),

η : viscosidade dinâmica (Pa.s),

V_p : Velocidade de fase (m/s),

ω : frequência angular (rad/s),

ρ : Densidade (kg/m³).

Por fim, a magnitude dessas perdas viscosas totais é extremamente sensível à temperatura, visto que dados experimentais demonstram uma queda acentuada nos valores de viscosidade à medida que o calor é aplicado (Hoga; Torres; Volpe, 2018). O glicerol possui extensas ligações de hidrogênio intermoleculares, que são responsáveis por sua alta viscosidade natural. Entretanto, o aumento da temperatura fornece energia suficiente para que as moléculas superem essas forças de atração, resultando na quebra dessas ligações e permitindo que as camadas de fluido deslizem umas sobre as outras com menos resistência (Hoga; Torres; Volpe, 2018; Tan; Aziz; Aroua, 2013; Khelladi *et al.*, 2009).

2.2 CONCEITOS DE ACÚSTICA

Nesta primeira etapa, apresentam-se os conceitos básicos envolvendo propagação de ondas acústicas e fenômenos de transmissão e reflexão (Kinsler *et*

al., 2000), que são fundamentais para entender o princípio de funcionamento da célula de medição.

2.2.1 Teoria da propagação ultrassônica

O som configura-se como uma onda mecânica, que é definida como uma perturbação que se propaga em um fluido compressível dotado de massa e elasticidade, e pode ser classificado em três faixas (Kinsler *et al.*, 2000). O som audível é interpretado como o conjunto de ondas mecânicas cujo espectro de frequências é compreendido entre os limites da audição humana, entre 20 Hz a 20 kHz, sendo que, abaixo desta faixa as ondas mecânicas são nomeadas infrassom, e acima, ultrassom.

Dentro do espectro de frequência das ondas ultrassônicas, categorizam-se modos de vibração das partículas do meio em relação à direção de propagação das ondas, como ondas longitudinais e de cisalhamento (transversal). Em guias de ondas ou na interação com interfaces, esses modos podem se acoplar, resultando em padrões complexos de vibração. Neste projeto serão estudadas as ondas longitudinais, caracterizadas pela velocidade de deslocamento das partículas paralela à direção de propagação da onda.

Ondas acústicas são caracterizadas por constituírem um tipo de flutuação de pressão em meios fluidos ao se propagarem. Para meios fluidos, a equação de estado deve relacionar três grandezas físicas que descrevem o comportamento termodinâmico do mesmo, como a equação de estado para um gás perfeito que relaciona a pressão total, a densidade e a temperatura para gases em equilíbrio:

$$P = \rho r T, \quad (4)$$

sendo:

P : Pressão (Pa),

r : Constante específica do gás ($\text{m}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{K})$),

ρ : Densidade (kg/m^3).

T : Temperatura (K).

Para os casos em que o fluido é descrito como isentrópico, isso é, adiabático e reversível, obtém-se uma maior simplificação nas equações que relacionam a pressão e a densidade, necessitando para o segundo caso o conhecimento da proporção de calor específico. Todavia, para fluidos diferentes de um gás perfeito, é mais adequado determinar experimentalmente a relação isentrópica entre as oscilações de pressão e densidade (Kinsler *et al.*, 2000). Esta relação pode ser descrita por meio da expansão em série de Taylor:

$$P = P_0 + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\rho_0} (\rho - \rho_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{\rho_0} (\rho - \rho_0)^2 + \dots \quad (5)$$

sendo:

ρ_0 : Densidade de equilíbrio (kg/m^3),

P_0 : Pressão de equilíbrio (Pa).

Para os casos em que as oscilações forem pequenas, considera-se apenas o termo de ordem mais baixa, trazendo uma relação linear entre as variações de pressão e as alterações na densidade.

$$P - P_0 \approx \beta \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0} . \quad (6)$$

Sendo β o módulo volumétrico, também denominado como módulo de bulk, descrito por:

$$\beta = \rho_0 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\rho_0} . \quad (7)$$

Considerando-se a pressão acústica p especificada em (8) e a condensação s em (9), pode-se representar em (10) a aproximação descrita em (6).

$$p = P - P_0, \quad (8)$$

$$s = \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho_0}, \quad (9)$$

$$p \approx \beta s. \quad (10)$$

Retomando a relação apresentada em (7), reescreve-se a expansão em série de Taylor explicitando os termos de segunda ordem. Esta reiteração se faz necessária para evidenciar a contribuição dos termos não lineares que definem o parâmetro B/A . Assim, a equação de estado assume a forma para os casos de ondas de maior intensidade:

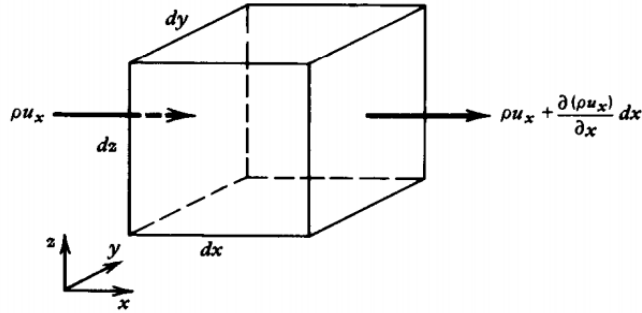
$$A = \rho_0 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{\rho_0}, \quad (11)$$

$$B = \rho_0 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{\rho_0}. \quad (12)$$

O parâmetro de não linearidade B/A , obtido por meio da razão entre os termos quadráticos e lineares da expansão em série de Taylor, representa o grau de comportamento não linear de um meio à medida que uma onda acústica se propaga através dele (Khelladi *et al.*, 2009).

Para compreender a variação do volume do fluido faz-se necessário desenvolver uma equação da velocidade de vibração da partícula $\vec{u}$ e sua densidade instantânea. Para isto, considera-se um diferencial de volume representado por um paralelepípedo retangular na Figura 4, em que se admite que a taxa na qual a massa flui no volume através de sua superfície é igual à variação de massa dentro do volume. Assim, o fluxo total de massa no volume resultante do fluxo na direção x é determinado pela diferença entre a vazão mássica de entrada e a vazão mássica de saída:

Figura 4 – Elemento de volume de fluido com a resultante do fluxo na direção x.



Fonte: Kinsler *et al.*, (2000).

$$\left[\rho u_x - \left(\rho u_x + \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} dx \right) \right] dydz = - \frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} dV. \quad (13)$$

Como as expressões são similares para as direções y e z, tem-se o fluxo total:

$$- \left(\frac{\partial(\rho u_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho u_z)}{\partial z} \right) dV = - \nabla \cdot (\rho \vec{u}) dV. \quad (14)$$

Pelo princípio da continuidade, a somatória de todos os fluxos deve ser igual ao acúmulo, que representa a variação da massa no volume em relação ao tempo. Desta forma, conduz à:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = 0. \quad (15)$$

A equação (15) descreve a equação de continuidade exata, contudo, isolando-se a densidade ρ na equação da condensação s caracterizada em (9), obtendo-se (16), e considerando-se ρ_0 em função do tempo irrisório e o valor de s razoavelmente pequeno, aproxima-se a equação da continuidade em (17).

$$\rho = \rho_0(1 + s) \quad (16)$$

$$\rho_0 \frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_0 \vec{u}) = 0. \quad (17)$$

De acordo com Kinsler *et al.* (2000), a equação linear de Euler, aplicada para sistemas acústicos de pequena amplitude, pode ser simplificada em (18),

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\nabla p = 0. \quad (18)$$

É possível produzir uma equação diferencial com apenas uma variável independente combinando-se (10), (17) e (18). Primeiro, faz-se o divergente da equação apresentada em (18) e obtém-se:

$$\nabla \cdot \left(\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right) = -\nabla^2 p. \quad (19)$$

Onde $\nabla^2 p$ é o Laplaciano da pressão. Posteriormente, deriva-se a equação encontrada em (17):

$$\rho_0 \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} + \nabla \cdot \left(\rho_0 \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right) = 0. \quad (20)$$

Comparando-se as equações (19) e (20), é possível especificar (21), assim utilizando-se a afirmação em (10) em termos da condensação s , e considerando que o módulo volumétrico β não depende significativamente do tempo, a velocidade termodinâmica do som c é apresentada em (22):

$$\nabla^2 p = \rho_0 \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}, \quad (21)$$

$$c^2 = \frac{\beta}{\rho_0}. \quad (22)$$

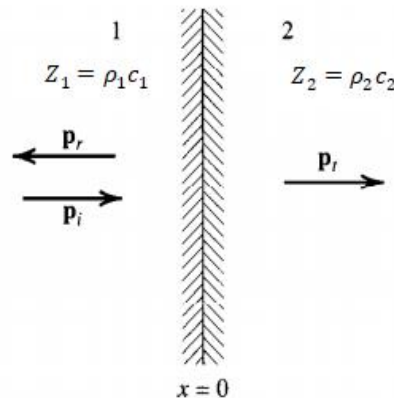
A igualdade (22) representa a equação para a propagação do som em fluidos sem perdas, definida pela velocidade de fase (Kinsler *et al.*, 2000). Ao analisar as variáveis envolvidas na equação da velocidade de propagação do som, nota-se que

o módulo volumétrico β , o parâmetro de não linearidade B/A , e a densidade de equilíbrio ρ_0 são restritos ao meio em que se propagam e, no caso desta última, há variação também em função da temperatura. Desta forma, para uma temperatura definida, a determinação da velocidade de propagação do som pode ser precisamente empregada na caracterização de materiais.

2.2.2 Reflexão e Transmissão

Para facilitar a compreensão das condições de contorno, a Figura 5 representa inicialmente as ondas incidente e refletida propagando-se no meio 1 de impedância acústica Z_1 e densidade ρ_1 , e consequentemente, a onda transmitida propagando-se no meio 2 de impedância acústica Z_2 e densidade ρ_2 , sendo a incidência perpendicular à interface entre os meios.

Figura 5 – Reflexão e Transmissão de uma onda plana com incidência normal na interface entre dois meios diferentes.



Fonte: Adaptada de Kinsler *et al.* (2000).

As ondas refletidas e transmitidas são geradas no processo de propagação de uma onda acústica em um meio quando esta encontra uma interface com um segundo meio. As razões das amplitudes de pressão e intensidade das ondas refletidas e transmitidas em relação à onda incidente dependem de determinadas particularidades físicas e acústicas. Uma dessas é a impedância acústica característica, que se trata de uma propriedade do meio que determina a resistência oferecida à propagação da onda sonora, podendo ser definida de acordo com (23) para um determinado meio (Kinsler *et al.*, 2000):

$$Z = \rho c, \quad (23)$$

sendo:

Z: Impedância acústica,

ρ : Densidade do meio,

c: Velocidade de propagação.

Considerando-se a amplitude de pressão acústica da onda incidente p_i , e das ondas refletida p_r e transmitida p_t , e, as velocidades das partículas associadas à onda incidente u_i , e das ondas refletida u_r e transmitida u_t , respectivamente, torna-se necessário satisfazer as condições de contorno na interface. Conforme definido por Kinsler et al. (2000), para o caso de incidência normal, há duas condições de contorno a serem satisfeitas em todos os instantes e em todos os pontos da fronteira: a) as pressões acústicas em ambos os lados da fronteira devem ser iguais; e b) as componentes normais das velocidades das partículas em ambos os lados da fronteira devem ser iguais. A partir da aplicação destas condições, têm-se as equações (24) e (25) (Kinsler et al., 2000):

$$p_i + p_r = p_t, \quad (24)$$

$$u_i + u_r = u_t. \quad (25)$$

Dividindo-se as equações (24) e (25), obtém-se (26):

$$\frac{p_i + p_r}{u_i + u_r} = \frac{p_t}{u_t}. \quad (26)$$

Para uma onda plana, tem-se a relação em (27), (28) e (29) referentes à onda incidente, refletida e transmitida respectivamente, cujo sinal das impedâncias acústicas Z_1 e Z_2 depende do sentido de propagação (Kinsler et al., 2000, Dukhin; Goetz, 2002, Capítulo 3):

$$\frac{p_i}{u_i} = Z_1, \quad (27)$$

$$\frac{p_r}{u_r} = -Z_1, \quad (28)$$

$$\frac{p_t}{u_t} = Z_2. \quad (29)$$

Substituindo-se as equações (27), (28) e (29) na equação (26), obtém-se (30):

$$Z_1 \frac{p_i + p_r}{p_i - p_r} = Z_2. \quad (30)$$

Embora em meios ideais, a impedância acústica Z seja um valor real, para fluidos viscoelásticos e com absorção, como é o caso das misturas de glicerol, a impedância assume natureza complexa, devido à defasagem entre a pressão e a velocidade da partícula causada pela atenuação (Kinsler et al., 2000; Povey, 1997). Determinam-se os coeficientes de reflexão e transmissão R_{12} e T_{12} entre os meios 1 e 2 em (31) e (32) por intermédio da razão entre as pressões acústicas, utilizando-se a equação (30) para o coeficiente de reflexão, e considerando-se que a diferença entre o coeficiente de transmissão e o coeficiente de reflexão é igual a um (KINSLER *et al.*, 2000):

$$R_{12} = \frac{p_r}{p_i} = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = \frac{\frac{Z_2}{Z_1} - 1}{\frac{Z_2}{Z_1} + 1}. \quad (31)$$

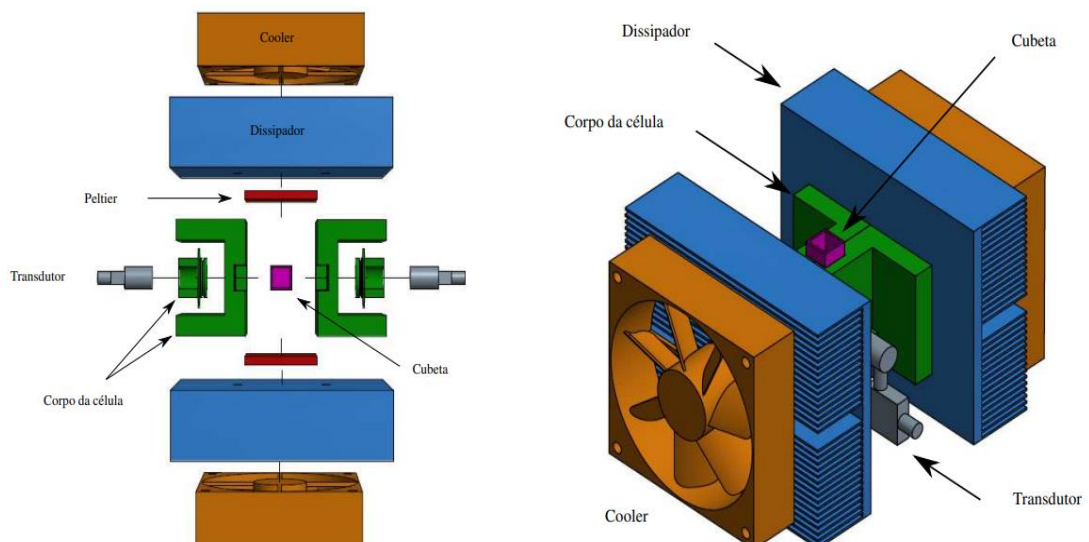
$$T_{12} = \frac{p_t}{p_i} = 1 + R_{12} = \frac{2Z_2}{Z_2 + Z_1} = \frac{\frac{2Z_2}{Z_1}}{\frac{Z_2}{Z_1} + 1}. \quad (32)$$

Analisando-se as equações (31) e (32), verifica-se que, nos casos em que as impedâncias acústicas Z_1 e Z_2 forem próximas, haverá predominantemente a transmissão da onda, enquanto, para os casos que Z_1 for muito menor que Z_2 , prevalecerá à reflexão da onda.

2.3 CÉLULA DE MEDIÇÃO

Dentro da proposta do trabalho utiliza-se a célula de medição projetada a partir do trabalho de doutorado de Tiago (2018), desenvolvida como um espectrômetro ultrassônico versátil para medição de propriedades de líquidos por meio de dois transdutores operando em modo transmissão-recepção. A Figura 6 apresenta a vista superior da estrutura principal e a representação tridimensional do projeto mecânico da célula de medição proposta por Tiago (2018). A estrutura da célula é constituída por um bloco de alumínio dividido em duas partes simétricas, sendo este material escolhido por ser um bom condutor térmico, de baixo custo e de fácil usinagem. O bloco contém uma cavidade retangular na região central, permitindo a inserção de cubetas comerciais.

Figura 6 – Vista superior da estrutura principal e representação tridimensional da célula de medição.



Fonte: Tiago (2018).

Na célula, dois transdutores operam em modo transmissão-recepção, e a cubeta com a amostra é alocada no caminho de propagação acústica. Entre a cubeta e os transdutores, existe uma pequena camada de água, de aproximadamente 0,5 mm, que funciona como camada de acoplamento acústico.

As principais vantagens do sistema desenvolvido são o uso de frequências elevadas (de 10 a 100 MHz), o controle de temperatura (variações menores que $0,01^{\circ}\text{C}$) e a facilidade de troca de amostras por meio do uso das cubetas, podendo simplesmente trocar a cubeta por outra com a nova amostra, ou trocar a amostra utilizando-se a mesma cubeta, após limpeza ou esterilização.

Um dos pontos fundamentais da estrutura da célula é a limitação dos desvios de paralelismo entre as superfícies dos transdutores e cubetas, para isto, o módulo foi construído de maneira a acoplar a cubeta em um furo quadrado na região central contendo uma fina acamada de água destilada, restringindo o erro de paralelismo à no máximo $4,78^{\circ}$, no pior caso, sem a utilização do calibre de folga, o que resulta em aumento de 0,035 mm no comprimento da amostra (L), tendo o ajuste desta questão na etapa de alinhamento proposta pelo programa de controle e aquisição do sistema.

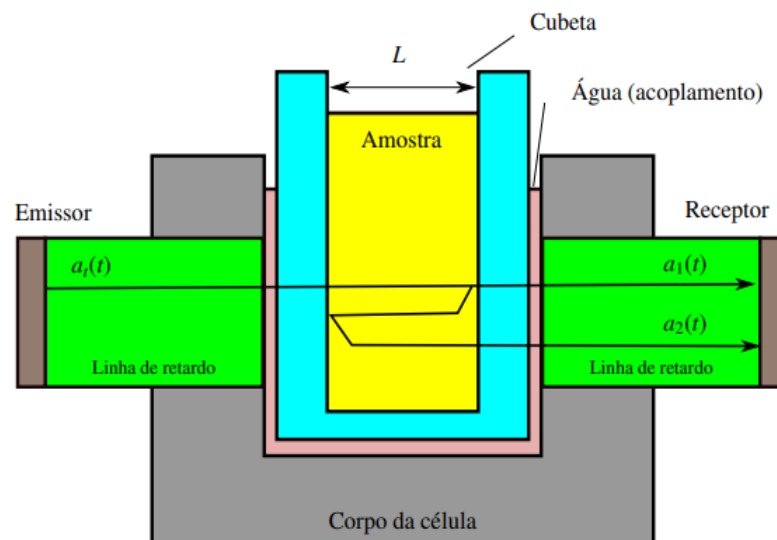
Nas faces perpendiculares aos transdutores são colocadas duas células de efeito Peltier, acopladas através de pasta térmica a uma das faces do bloco metálico, e a dissipadores e ventiladores, que são dispositivos que atuam como bomba de calor, com o intuito de atender a estabilidade térmica requisitada pelo processo de medição de parâmetros acústicos, garantindo uma faixa de $0,01^{\circ}\text{C}$ de erro de regime permanente. Para assegurar a manutenção da temperatura, as células Peltier foram fixadas às faces laterais externas do bloco metálico, servindo de interface térmica para os dissipadores, estando todo o conjunto instalado no interior de uma caixa térmica de poliestireno, com ventiladores emparelhados próximos aos dissipadores e fixados na estrutura.

2.3.1 Princípio de Operação

Para determinar os parâmetros acústicos de interesse aplicou-se o método relativo ou de substituição, necessitando-se das etapas de medição do líquido de referência, denominada calibração, e do líquido de interesse, além do alinhamento da cubeta contendo as amostras. A Figura 7 representa um corte transversal na célula de medição de modo a possibilitar a visualização do sentido de propagação dos sinais. Durante ambas as etapas, tem-se inicialmente o sinal transmitido pelo transdutor, denominado $a_t(t)$, que percorre a linha de atraso (componente da estrutura dos transdutores) antes de interagir com o meio. Ao propagar-se através

de todas as camadas do emissor ao receptor em modo transmissão, este sinal recebe o nome de primeiro sinal ou sinal direto, e é representado por $a_1(t)$. Por meio do sinal refletido no interior da cubeta, gera-se o sinal $a_2(t)$ na primeira etapa, denominado segundo sinal ou primeira reflexão, que se propaga duas vezes a mais que o primeiro sinal pela camada da amostra até atingir o receptor. Durante a calibração, por meio da diferença de tempo entre $a_1(t)$ e $a_2(t)$ calcula-se o tamanho da camada da amostra L , uma vez que se conhece a velocidade de propagação do som em água destilada (líquido de referência) em função da temperatura (Bilaniuk e Wong, 1993).

Figura 7 – Vista em corte lateral da célula de medição.



Fonte: Tiago (2018).

Na segunda etapa, após o procedimento de calibração, troca-se a amostra de água destilada (referência), pela amostra do líquido de interesse, e de maneira análoga, adquire-se o primeiro sinal relativo ao líquido de interesse, e utilizam-se as aquisições dos sinais para gerar os parâmetros acústicos como apresentado na próxima seção.

2.3.2 Calibração

Na etapa de calibração, a cubeta deve ser preenchida com água destilada e o primeiro sinal e segundo sinal são medidos. Na etapa de calibração estes sinais

serão denominados $a_{1r}(t)$ e $a_{2r}(t)$, e suas transformadas de Fourier $A_{1r}(f)$ e $A_{2r}(f)$ respectivamente representadas por (33) e (34) (Tiago, 2018):

$$A_{1r}(f, T) = K_{1r}A_t(f, T)e^{-\alpha_r(f,T)L}e^{j\phi_{1r}(f,T)}, \quad (33)$$

$$A_{2r}(f, T) = K_{2r}A_t(f, T)e^{-\alpha_r(f,T)3L}e^{j\phi_{2r}(f,T)}, \quad (34)$$

sendo:

K_{1r} : Produto dos coeficientes de transmissão de todas as interfaces percorridas pelo sinal direto no trajeto entre os transdutores através do líquido de referência,

K_{2r} : Produto entre K_{1r} e o quadrado do coeficiente de reflexão (R_{rc}) entre a amostra de água destilada (líquido de referência) e a parede da cubeta,

A_t : Espectro do sinal transmitido,

$\alpha_r(f)$: Coeficiente de atenuação na água,

ϕ_{1r} : Fase espectral de $a_{1r}(t)$,

ϕ_{2r} : Fase espectral de $a_{2r}(t)$,

$$K_{2r} = K_{1r}R_{rc}^2, \quad (35)$$

$$R_{rc} = \frac{(Z_c - Z_l)}{(Z_c + Z_l)}, \quad (36)$$

sendo:

Z_c : Impedância acústica da cubeta,

Z_l : Impedância acústica do líquido de interesse.

As fases espectrais de $a_{1r}(t)$ e $a_{2r}(t)$ são apresentadas em (37) e (38) respectivamente:

$$\phi_{1r}(f, T) = -2\pi f (\Delta t_0 + \Delta t), \quad (37)$$

$$\phi_{2r}(f, T) = -2\pi f (\Delta t_0 + 3\Delta t), \quad (38)$$

sendo:

Δt : Tempo de voo através da distância L ,

Δt_0 : Tempo de propagação entre o emissor e receptor, desconsiderando o atraso da propagação do som na amostra.

A diferença de tempo entre os sinais $a_{1r}(t)$ e $a_{2r}(t)$ também pode ser calculado por meio de (39), e a partir deste, conhecendo-se a velocidade de propagação do som na água destilada $c_{fr}(T)$ em função da temperatura (Bilaniuk e Wong; 1993), e considerando-se desprezível o efeito de dispersão na faixa de frequência aplicada, determina-se a distância L através de (40):

$$\Delta t(f, T) = \frac{\phi_{1r}(f, T) - \phi_{2r}(f, T)}{2\pi f}, \quad (39)$$

$$L(T) = \Delta t(f, T) \frac{c_{fr}(T)}{2}. \quad (40)$$

A partir da relação entre as magnitudes espectrais do primeiro e segundo sinal, expressas em (33) e (34), obtém-se o coeficiente de atenuação:

$$\frac{|A_{1r}(f, T)|}{|A_{2r}(f, T)|} = \frac{K_{1r}}{K_{2r}} e^{\alpha_r(f, T)2L} = \frac{1}{R_{rc}^2} e^{\alpha_r(f, T)2L}, \quad (41)$$

$$\alpha_r(f, T) = \frac{1}{2L(T)} \ln \frac{|A_{1r}(f, T)|}{|A_{2r}(f, T)|} + \frac{1}{L(T)} \ln(R_{rc}). \quad (42)$$

O termo $\ln(R_{rc})$ quantifica a redução da amplitude do sinal causada exclusivamente pelo coeficiente de reflexão na interface entre o líquido de referência e a parede da cubeta.

O coeficiente de atenuação na água destilada em função da temperatura, também pode ser calculado utilizando-se a expressão (43), assumindo-se uma dependência quadrática do coeficiente de atenuação com a frequência (Povey, 1997):

$$\alpha_r(f, T) = \alpha_{0r}(T)f^2, \quad (43)$$

sendo:

$\alpha_{0r}(T)$: Coeficiente na água destilada, aproximadamente igual a $1,85 \cdot 10^{-15}$ dB.s²/cm para uma temperatura de 25°C (Holmes; Parker; Povey, 2011).

No final do procedimento, são armazenados os valores de temperatura T , o comprimento da camada da amostra $L(T)$, o primeiro sinal para o cálculo dos parâmetros acústicos do líquido de interesse na medição, e uma janela temporal do sinal refletido pela interface externa da cubeta, registrando o seu alinhamento na camada de acoplamento para garantir maior acurácia nos resultados da medição.

2.3.3 Medição

Após o processo de calibração, troca-se a amostra de água destilada pelo líquido de interesse. Para reduzir as incertezas associadas ao processo de medição, faz-se necessário a aplicação da mesma cubeta de ensaio ou cubetas de material e proporção semelhantes que garantam o menor desvio nos parâmetros determinados. Seguindo-se o procedimento, no modo transmissão, tem-se o sinal direto recebido pelo receptor $a_{1l}(t)$ no domínio da frequência definido em (41) (Tiago, 2018):

$$A_{1l}(f, T) = K_{1l}A_t(f, T)e^{-\alpha_l(f,T)L}e^{j\phi_{1l}(f,T)}, \quad (44)$$

sendo:

K_{1l} : Produto dos coeficientes de transmissão de todas as interfaces percorridas pelo sinal direto na etapa de medição,

$\alpha_l(f,T)$: Coeficiente de atenuação do som no líquido de interesse,

ϕ_{1l} : Fase espectral de $a_{1l}(t)$.

Ao se propagar o sinal através da amostra do líquido de interesse, tem-se o sinal $a_{1r}(t)$, cuja fase espectral de $a_{1r}(t)$ é escrita em (45):

$$\phi_{1l}(f, T) = -2\pi f (\Delta t_0 + \Delta t_l), \quad (45)$$

sendo:

Δt_l : Tempo de voo do líquido de interesse.

Δt_0 : Tempo de propagação entre o emissor e receptor, desconsiderando o atraso da propagação do som na amostra.

A velocidade de fase no líquido de interesse em função da frequência e temperatura é obtida por meio da diferença entre as fases espectrais do líquido de referência e o líquido de interesse:

$$c_{fl}(f, T) = \frac{c_{fr}(f, T)}{1 + \left[\frac{\phi_{1r}(f) - \phi_{1l}(f)}{2\pi f} \right] \frac{c_{fr}(f, T)}{L}}, \quad (46)$$

onde:

$c_{fr}(f, T)$: velocidade de fase do som na água destilada.

Para o cálculo do coeficiente de atenuação do líquido de interesse, consideram-se as magnitudes dos espectros do primeiro sinal de ambas as amostras:

$$\alpha_l(f, T) = \alpha_r(f, T) + \frac{1}{L} \ln \frac{|A_{1r}(f, T)|}{|A_{1l}(f, T)|} + \frac{1}{L} \ln \frac{K_l}{K_r}, \quad (47)$$

sendo:

$$\frac{K_l}{K_r} = \frac{(Z_c + Z_r)^2}{(Z_c + Z_l)^2} \cdot \frac{Z_l}{Z_r}, \quad (48)$$

sendo Z_c , Z_r e Z_l as impedâncias acústicas da cubeta, amostra de referência, e líquido de interesse, respectivamente.

Nos casos em que as medições envolvem amostras de soluções aquosas semelhantes à água destilada, a razão entre os coeficientes de transmissão dada em (48) pode ser aproximada para 1 (um). (Tiago, 2018). Entretanto, para caracterização de misturas de glicerol e água, não se pode realizar esta aproximação, sendo necessário obter anteriormente a densidade e velocidade de propagação do som em cada amostra. Neste trabalho, considera-se também o uso de outras amostras de referência além da água destilada com maior coeficiente de

atenuação, determinando-se seus parâmetros acústicos. Desta forma, para utilizar a aproximação proposta, é necessário avaliar a similaridade entre o novo líquido de referência e a nova amostra a ser medida.

2.3.4 Correção dos saltos de fase

No processo de cálculo da velocidade de fase em função da frequência, o atraso de tempo é determinado através da diferença entre as fases espectrais do sinal direto do líquido de referência e de interesse, dividindo-se pela frequência angular. A fase espectral é calculada por meio da tangente inversa da razão entre a parte imaginária e real da transformada de Fourier do sinal. Os algoritmos de tangente inversa geralmente entregam valores entre $-\pi$ e π rad, podendo conter 2π rad de descontinuidade. Além disso, a fase não é definida de forma única, uma vez que para o cálculo da tangente, a adição ou subtração de um múltiplo de 2π rad não afeta o resultado. Essas indeterminações são chamadas de saltos de fase, e no caso em que seu valor não for diferente de zero, e não ocorrer uma correção, podem provocar erros significativos nos valores de velocidade de fase calculados quando não são corrigidos (Elvira *et al.*, 2020).

Considerando-se o efeito de salto de fase, a fase espectral do sinal direto que se propaga pelo caminho acústico L para o líquido de referência e de interesse podem ser escritos em (49) e (50):

$$\angle A_{1r}(L, \omega) = \phi(\omega) - \frac{\omega L}{c_{fr}(\omega)} + 2\pi m_r, \quad (49)$$

$$\angle A_{1l}(L, \omega) = \phi(\omega) - \frac{\omega L}{c_{fl}(\omega)} + 2\pi m_l, \quad (50)$$

sendo:

$\phi(\omega)$: Fase espectral do sinal de excitação,

m_r : Número inteiro de saltos de fase relacionados à medição de referência,

m_l : Número inteiro de saltos de fase relacionados à medição de interesse.

As velocidades de fase e de grupo da amostra de interesse podem ser obtidas em (51) e (52):

$$c_{fl}(\omega) = \frac{c_{fr}(\omega)}{1 + \frac{c_{fr}(\omega)}{L} \left[\frac{\angle A_{1r}(L, \omega) - \angle A_{1l}(L, \omega) - 2\pi(m_l - m_r)}{\omega} \right]}, \quad (51)$$

$$c_{gl}(f, T) = \frac{c_{gr}(\omega)}{1 + \frac{c_{gr}(\omega)}{L} \left[\frac{d\angle A_{1r}(L, \omega)}{d\omega} - \frac{d\angle A_{1l}(L, \omega)}{d\omega} \right]}. \quad (52)$$

A velocidade de fase ainda permanece com indeterminações causadas pelos saltos de fase, enquanto que a velocidade de grupo não é afetada. Através da relação de Kramers-Kronig para ondas longitudinais em sistemas causais, a velocidade de fase pode ser descrita em (53) para os casos em que $0 < y < 3$ (com $y \neq 1$), e (54) para $y = 1$ (Elvira *et al.*, 2020):

$$c_f(\omega) = \frac{c_g(\omega)}{1 - \frac{c_{fr}(\omega)\alpha(\omega)}{\omega} (y - 1) \tan\left(\frac{y\pi}{2}\right)}, \quad (53)$$

$$c_f(\omega) = \frac{c_g(\omega)}{1 + \frac{c_{fr}(\omega)\alpha(\omega)}{\omega} \frac{2}{\pi}}. \quad (54)$$

O coeficiente de atenuação α , e o expoente da lei de potência y (número real positivo que descreve o grau de dependência da atenuação em relação à frequência), estão diretamente relacionados às propriedades intrínsecas do líquido.

O procedimento para corrigir as indeterminações anteriormente descritas inicia-se através do cálculo da velocidade de grupo (52) e do coeficiente de atenuação (47), uma vez que não dependem da determinação dos saltos de fase. Posteriormente, é calculada uma estimativa da velocidade de fase ($\hat{c}_{fl}$) por meio de (53) ou (54), dependendo do valor de y . Podem-se determinar os saltos de fase a partir de (51), reescrevendo-o em (55):

$$(m_l - m_r) = \frac{\angle A_{1r}(L, \omega) - \angle A_{1l}(L, \omega)}{\omega} - \frac{\omega L}{2\pi} \left[\frac{1}{\hat{c}_{fl}(\omega)} - \frac{1}{c_{fr}(\omega)} \right]. \quad (55)$$

Por fim, a velocidade de fase pode ser calculada de forma correta em (51) após a estimativa do número inteiro de saltos em (55).

2.3.5 Determinação da velocidade de fase via análise da fase espectral

O objetivo desta seção é detalhar o procedimento matemático para a determinação da velocidade do som no líquido de interesse, considerando a sua variação em função da frequência. A metodologia baseia-se na comparação temporal entre os dois sinais acústicos distintos $a_1(t)$ e $a_2(t)$, observados na Figura 7, e adquiridos experimentalmente conforme apresentado na seção 2.3.2 e 2.3.3, com uma frequência de amostragem f_s . Desta forma, assume-se que o segundo sinal é uma versão atrasada de k amostras e atenuada do primeiro, premissa válida para os casos em que o segundo sinal apresenta-se temporalmente dissociado das múltiplas reflexões geradas nas paredes da cubeta e na camada de acoplamento. Portanto, o cálculo da velocidade resume-se a determinar o atraso temporal (τ) introduzido pelo percurso de duas vezes o tamanho da cubeta (L).

Apesar de o segundo sinal apresentar atenuação e possíveis distorções causadas pela propagação no líquido, a correlação cruzada destaca-se como uma ferramenta matematicamente robusta para este cenário. Por ser insensível a reduções puras de escala (amplitude) e sobreposições, o método garante uma estimativa confiável do tempo de voo (Oppenheim; Schafer, 1989; Aguirre, 2015).

Para quantificar a similaridade e o deslocamento temporal entre as duas séries discretas finitas $x[n]$ e $y[n]$, pode-se estimar a função de correlação cruzada a partir de séries discretas no tempo (c_{xy}), obtendo uma terceira sequência (Oppenheim; Schafer, 1989; Aguirre, 2015):

$$c_{xy}[m] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x[n]y[n-m], \quad (56)$$

onde m representa o atraso entre os sinais.

No domínio do tempo, o atraso temporal pode ser calculado identificando o deslocamento correspondente ao máximo do módulo da correlação cruzada, e efetuando a razão deste termo pela frequência de amostragem. Embora o pico desta

função no domínio do tempo forneça uma estimativa média da velocidade, a análise no domínio da frequência é superior para caracterizar materiais dispersivos, pois permite gerar a velocidade para cada componente de frequência. Para transferir a análise para o domínio da frequência, recorre-se às propriedades da Transformada de Fourier de Tempo Discreto (DTFT), assim, a convolução linear entre duas sequências no tempo equivale à multiplicação de suas transformadas no domínio da frequência (Oppenheim; Schafer, 1989; Capítulo 2):

$$x[n] * y[n] \leftrightarrow X(e^{j\omega}) \cdot Y(e^{j\omega}). \quad (57)$$

Sabendo-se que a correlação cruzada difere matematicamente da convolução por uma inversão temporal em um dos sinais, pode-se reescrever a correlação como uma convolução de finitas $x[n]$ com a versão invertida de $y[n]$ em (58) (Oppenheim; Schafer, 1989; Capítulo 2):

$$c_{xy}[m] = x[n] * y[-n]. \quad (58)$$

Utilizando os teoremas de transformada de Fourier, temos que a inversão no tempo resulta na conjugação complexa na frequência, resultando em (59) (Oppenheim; Schafer, 1989; Capítulo 2):

$$y[-n] \leftrightarrow Y(e^{-j\omega}). \quad (59)$$

Combinando estas propriedades, obtemos o teorema da correlação, que define a densidade espectral cruzada (C_{xy}):

$$C_{xy}(e^{j\omega}) = X(e^{j\omega}) \cdot Y(e^{-j\omega}). \quad (60)$$

Posteriormente, para relacionar a fase com o atraso temporal, modela-se o segundo sinal, como uma versão original do primeiro que sofreu um atraso k (em amostras) e uma atenuação $A(e^{j\omega})$, que não é constante, comportando-se como uma função dependente da frequência, conforme descrito na modelagem acústica

de Adamowski et al. (1994). Deve-se considerar que, como o sinal é discreto, ω representa a frequência normalizada ($\omega = 2 \cdot \pi \cdot f / f_s$), sendo f_s a frequência de amostragem. Desta forma, converte-se o atraso discreto para o domínio contínuo, descrevendo-se τ como a razão entre o número de amostras (k) e a frequência de amostragem (f_s). Assim, através da propriedade do deslocamento no tempo, a relação no domínio da frequência é dada em (61) (Knapp; Carter, 1976; Haykin, 2001):

$$Y(e^{j\omega}) = A(e^{j\omega}) \cdot X(e^{-j\omega}) \cdot e^{-j\omega k}. \quad (61)$$

Substituindo-se a igualdade evidenciada em (60) em (61), obtém-se:

$$C_{xy}(e^{j\omega}) = A(e^{j\omega}) \cdot |X(e^{j\omega})|^2 \cdot e^{j\omega k} = A(e^{j\omega}) \cdot |X(e^{j\omega})|^2 \cdot e^{j2\pi f \tau}. \quad (62)$$

Nota-se que o deslocamento temporal não altera o espectro da magnitude do sinal, e sim resulta em uma mudança de fase linear no domínio da frequência, evidenciando-se que atrasar um sinal no tempo é equivalente a adicionar um atraso de fase, que é proporcional a frequência e ao atraso. Assim, ao determinar a fase do espectro cruzado $\phi(f)$ em (63), é possível isolar e calcular a velocidade em função da frequência em (64):

$$\phi(\omega) = \omega k = \left(\frac{2\pi f}{f_s} \right) \cdot \tau f_s = 2\pi f \tau, \quad (63)$$

$$c(f) = \frac{2L}{\tau(f)} = \frac{4\pi f L}{\phi(f)}. \quad (64)$$

A aplicação direta de (64) requer a verificação da continuidade da fase, uma vez que também é suscetível a saltos de fase. A validação dos resultados foi realizada utilizando-se o atraso temporal estimado no domínio do tempo na equação (56), como referência para garantir que a fase apresente comportamento coerente com o tempo de voo. A justificativa para utilizar esta abordagem espectral, em vez

de apenas aceitar o valor médio temporal, está relacionada com a capacidade de investigar a dispersão acústica, uma vez que a partir de (64) é possível observar se a velocidade do som varia com a frequência.

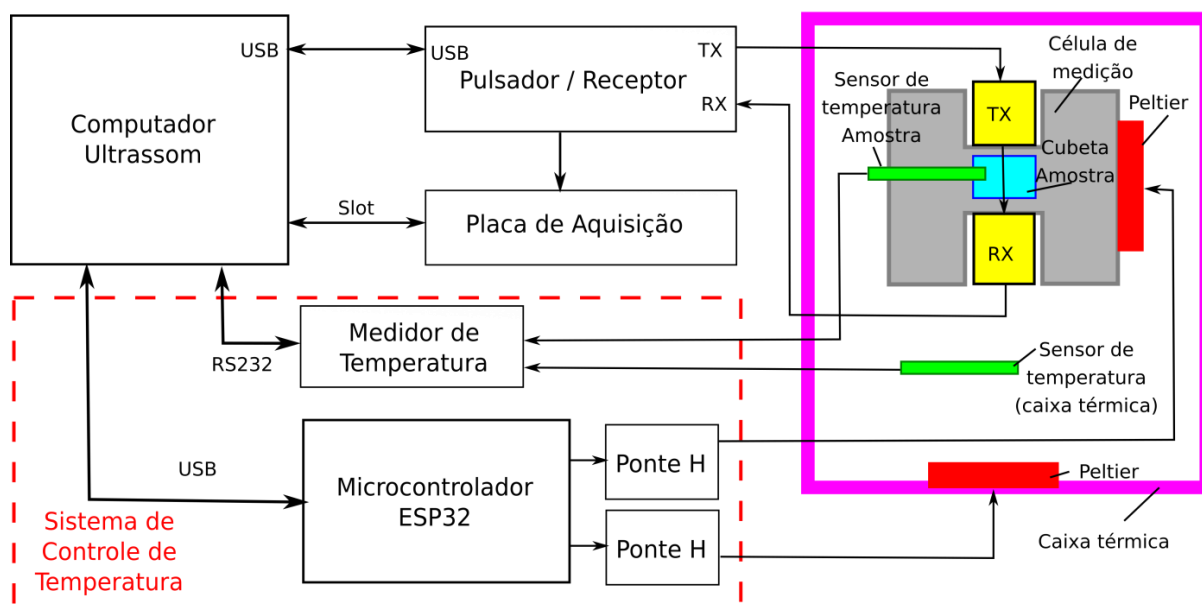
3 METODOLOGIA

Neste capítulo, apresentam-se as etapas do procedimento experimental. Inicialmente, são descritas as principais características da instrumentação e do sistema de controle. Posteriormente, descreve-se o sistema de alinhamento e posicionamento automático da cubeta. Destaca-se que esta nova implementação oferece vantagens como a alta repetibilidade e a agilidade do processo, sendo esta uma etapa importante para garantir o paralelismo e a acurácia na determinação dos parâmetros acústicos. Na sequência apresentou-se o protocolo para preparação de amostras de misturas de glicerol e água em diferentes concentrações, detalhando o procedimento utilizado para medição das propriedades acústicas das amostras. Finalmente, foram utilizadas misturas binárias de água e glicerol previamente caracterizadas como referência para a caracterização das propriedades acústicas de óleos vegetais por meio do método de medição indireto, com transdutores operando em transmissão.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO E PROGRAMA DE CONTROLE

O A Figura 8 apresenta um diagrama esquemático da instrumentação utilizada para o funcionamento do sistema. O sistema acústico foi projetado para operar no modo transmissão-recepção, sendo utilizados dois transdutores não focalizados (Olympus IMS, Modelo V3320, Japão) com diâmetro do elemento piezoelétrico de 6 mm, linha de retardo de 2,5 μ s, frequência central de 75 MHz e largura de banda de 59,8 MHz a meia potência (-6 dB). O sinal de excitação do transdutor emissor foi gerado por um pulsador programável (JSR, modelo DPR500), que opera em conjunto com um pulsador/amplificador remoto (JSR, modelo RP-H2), com receptor com banda de 500 MHz e ganho de até 50 dB, alocado próximo ao sistema, uma vez que trabalhando na faixa de frequência aplicada, utilizam-se cabos curtos devido a reflexões na interface cabo/transdutor oriundo do descasamento de impedâncias. O sinal recebido pelo transdutor receptor é digitalizado e armazenado para processamento pela placa de aquisição de sinais (Signatec, modelo PX14400) com 14 bits de resolução e frequência de amostragem de 400 MHz (Tiago, 2018).

Figura 8 – Instrumentação utilizada para ultrassom e controle de temperatura.



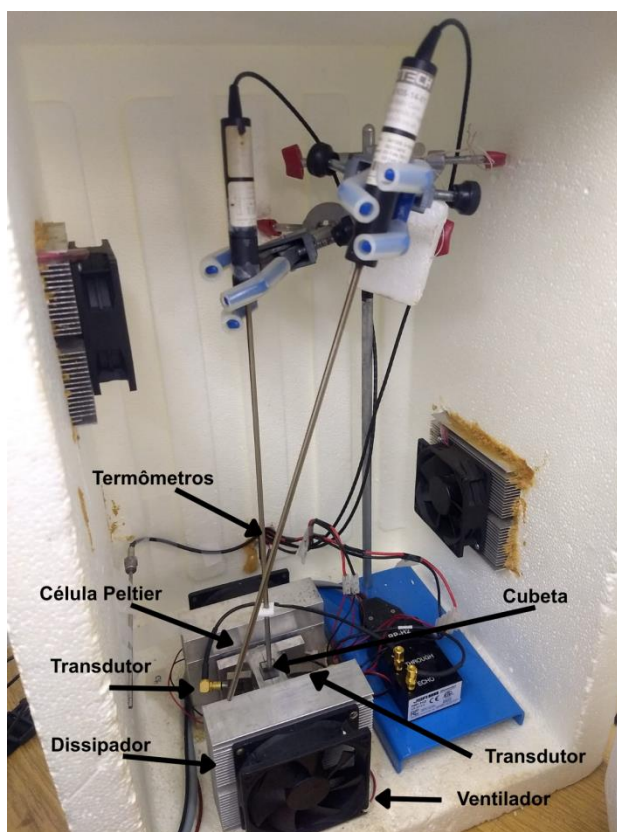
Fonte: Elaborado pelo autor.

O algoritmo de aquisição e controle foi implementado através do software Matlab. Para gerenciar os processos de alinhamento, calibração e medição descritos na seção anterior, e tornar prático o uso da célula de medição aplicou-se o ambiente GUIDE, que utiliza programação orientada ao objeto (POO) no Matlab para criar uma interface visual para o usuário.

O sistema de controle é composto por um microcontrolador (Espressif, modelo ESP32-WROOM32), permitindo maior economia de recursos e de espaço na bancada. O sistema trabalha com um medidor de temperatura de precisão (Isotech, modelo Millik) em conjunto com sensores Pt100, posicionados dentro e fora da cubeta, medindo a temperatura ambiente e da amostra, e transferindo os dados para o computador. O microcontrolador recebe este valor de temperatura medido pelo termômetro e por meio de um algoritmo de controle PID (Proporcional Integral Derivativo) gera um sinal PWM (do inglês, *Pulse Width Modulation*) para uma ponte H. A ponte H permite a inversão do sentido da corrente elétrica, definindo se as células Peltier irão aquecer ou resfriar a célula de medição, enquanto o sinal PWM modula a tensão média aplicada, ajustando a potência térmica para fechar a malha de controle. Um sistema semelhante é utilizado para controlar a temperatura do ar no interior de uma caixa térmica, cujo objetivo é diminuir as oscilações da

temperatura ambiente e melhorar o controle de temperatura da amostra. A Figura 9 apresenta uma foto da célula de medição usada neste trabalho.

Figura 9 – Foto da célula de medição.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2 SISTEMA DE ALINHAMENTO E CONTROLE DE POSIÇÃO VIA CORRELAÇÃO CRUZADA

Para garantir a praticidade e repetibilidade do posicionamento da célula descrita na seção anterior e automatizar a busca pelo paralelismo ideal, desenvolveu-se uma instrumentação dedicada e um programa de controle em malha fechada. Este sistema é composto por transdutores acústicos não focalizado (Olympus IMS, Modelo V3320, Japão) e a placa de aquisição de dados, anteriormente descritos, ambiente de processamento e controle no Matlab, microcontrolador Arduino Leonardo, driver de potência ULN2003 e um motor de passo, integrados de forma a permitir a correção automática da posição da célula (estando a cubeta preenchida com o líquido de interesse), a partir da estimativa do

atraso temporal entre sinais acústicos, calculada pelo ponto de máximo da função de correlação cruzada apresentada na Equação (56).

O princípio de funcionamento do sistema baseia-se na análise da diferença temporal entre o sinal acústico de referência, previamente caracterizado, e o sinal adquirido em tempo quase real, que irá passar pela etapa de medição. A variação desse atraso está diretamente associada a desalinhamentos angulares da célula, de modo que a sua minimização corresponde à obtenção da condição de paralelismo desejada.

Inicialmente, carrega-se o sinal de referência que foi armazenado previamente, enquanto o sinal de aquisição é coletado continuamente em blocos temporais fixos, possibilitando o processamento iterativo durante a operação do sistema. Devido à limitação da janela do sinal armazenado em comparação ao sinal real adquirido pela placa e proveniente dos transdutores, faz-se necessário recorrer à técnica de *zero padding*, adicionando amostras com valor zero ao início e fim dos dados do sinal para aumentar o comprimento total do seu vetor.

Após a aquisição, os sinais passam por um pré-processamento no ambiente Matlab, que inclui a remoção do valor médio e a seleção de janelas temporais de interesse. Em seguida, a estimativa do atraso temporal é realizada por meio da correlação cruzada discreta entre o sinal adquirido e o sinal de referência, e o atraso é determinado a partir do deslocamento correspondente ao valor máximo do módulo da função de correlação, sendo convertido para o domínio temporal por meio da frequência de amostragem do sistema.

O valor do atraso estimado, denotado por “*tdelay*”, constitui a variável de erro do sistema de controle, sendo que o sinal do mesmo indica se o sinal adquirido está adiantado ou atrasado em relação à referência, enquanto seu módulo fornece uma medida da magnitude do desalinhamento. A lógica de controle é implementada integralmente no Matlab, onde se estabelece uma zona morta associada a uma tolerância temporal mínima de 0,5 ns. Quando o erro estimado encontra-se dentro dessa faixa, nenhuma atuação é realizada, evitando oscilações e atuações desnecessárias.

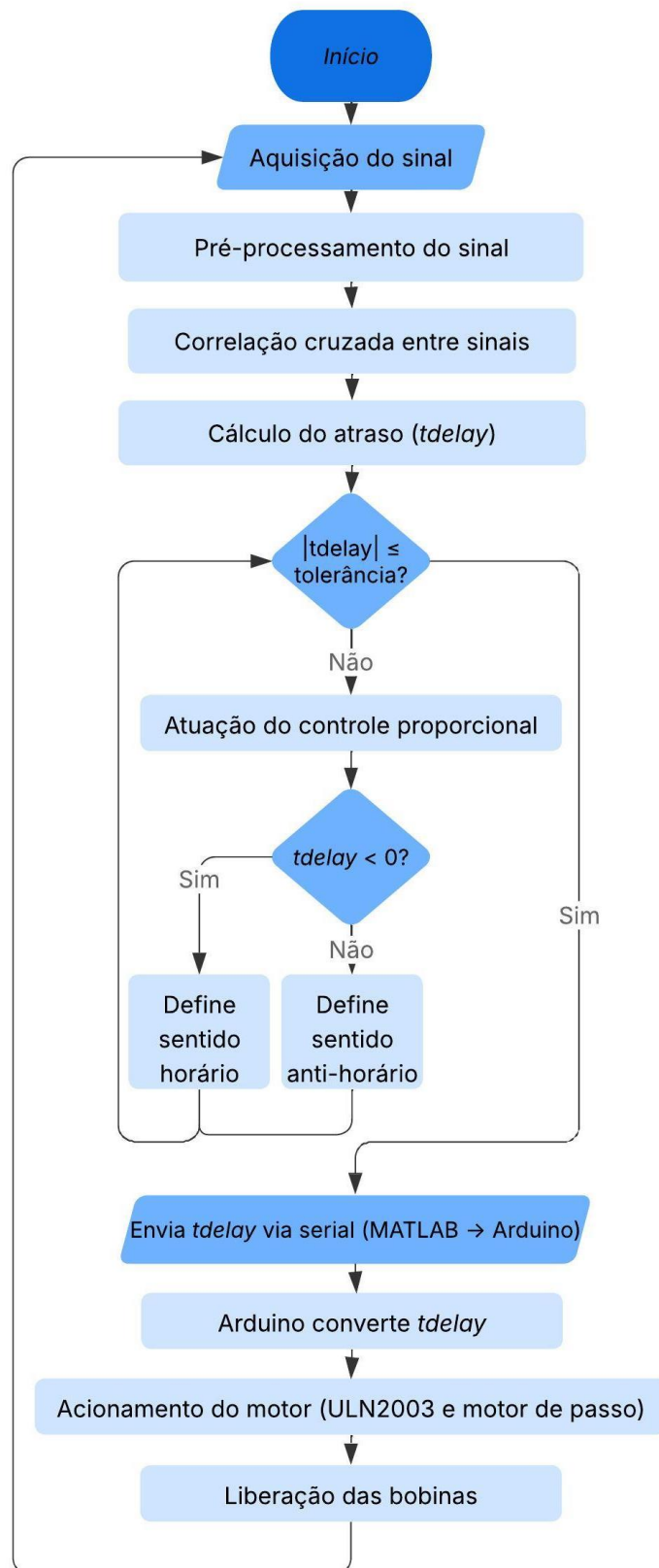
Quando o atraso excede a tolerância definida, o valor de “*tdelay*” é transmitido ao microcontrolador Arduino por meio de comunicação serial USB. A arquitetura adotada separa explicitamente as funções de processamento e decisão, concentradas no Matlab, das funções de atuação eletromecânica, delegadas ao

Arduino, uma vez que, essa abordagem facilita a análise e o ajuste dos parâmetros do sistema. No Arduino, o atraso recebido é convertido em dois parâmetros de atuação, sendo estes o sentido de rotação e o número de passos do motor. O sentido de rotação é determinado diretamente a partir do sinal de “*tdelay*”, enquanto o número de passos é definido de forma proporcional ao valor absoluto do atraso, caracterizando um controle proporcional discreto. Para garantir a integridade mecânica do sistema, foram implementados limites de curso por *software*. Considerando que o braço de alavanca acoplado ao eixo do motor possui um comprimento útil de 41 mm, e que a folga máxima para a movimentação linear no interior da estrutura é de aproximadamente 1,5 mm para cada lado, o deslocamento angular máximo permitido foi delimitado geometricamente a aproximadamente $\pm 2^\circ$ em relação à posição inicial da célula. Dessa forma, mesmo em situações de erro persistente ou ruído de medição, o motor é impedido de realizar movimentos excessivos que possam gerar tensões de flexão e comprometer a estrutura mecânica.

A atuação eletromecânica é realizada por um motor de passo do tipo 28BYJ-48, acionado por meio de um driver ULN2003, utilizando uma sequência de excitação em meio passo (8 *steps*), que proporciona maior resolução angular e suavidade de movimento, em conjunto à redução da velocidade e aumento do torque. Nesta configuração, o motor opera com 4096 passos por revolução, resultando em uma resolução angular aproximadamente $0,088^\circ$ por passo. Relacionando esta característica ao braço de alavanca de 41 mm previamente descrito, obtém-se uma resolução linear de posicionamento da cubeta altamente fina, de aproximadamente 0,063 mm por passo. Após cada ciclo de atuação, as bobinas do motor são desenergizadas, reduzindo o aquecimento e o consumo de energia.

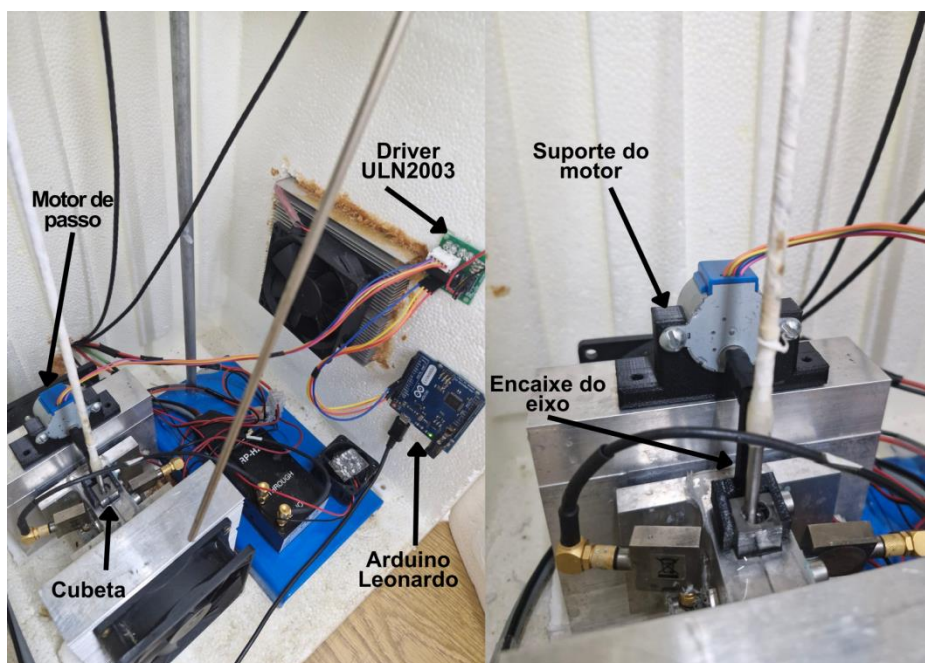
A Figura 10 apresenta o fluxograma do sistema de alinhamento e controle de posição desenvolvido, evidenciando a realimentação baseada na estimativa do atraso temporal e as diferentes tomadas de decisão implementadas durante a operação em tempo quase real. A Figura 11 mostra uma foto de parte do arranjo experimental desenvolvido, apresentando o motor de passo com as ferramentas necessárias para alocação e movimento da cubeta, impressas em impressora 3D, Arduino Leonardo e driver ULN2003.

Figura 10 - Fluxograma do sistema de alinhamento e controle de posição desenvolvido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 – Fotografia do arranjo experimental desenvolvido



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

O glicerol, também chamado de glicerina, propano-1,2,3-triol, 1,2,3- propanetriol, 1,2,3-tri-hidroxipropano, gliceritol ou álcool glicílico, é um composto orgânico que possui a fórmula química $C_3H_8O_3$ (Tan; Aziz; Aroua, 2013). Na sua forma de anidro puro, e sob condições normais de pressão atmosférica, o glicerol possui um ponto de fusão de $18,2^\circ C$, ponto de ebulição de $290^\circ C$, peso molecular de $92,02 \text{ g/mol}$, densidade de $1,261 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade de $1,5 \text{ Pa.s}$ a $20^\circ C$ (Pagliaro; Rossi, 2010, Capítulo 1).

Na preparação das misturas de glicerol e água, considerou-se a completa solubilidade em água e álcoois, além da estabilidade química em condições normais de armazenamento e manuseio, tornando-se explosivo somente quando em contato com fortes agentes oxidantes, como clorato de potássio (Pagliaro; Rossi, 2010, Capítulo 1). Desta forma, pode-se produzir e armazenar as misturas sem a necessidade de procedimentos complexos.

Foram preparadas misturas binárias de glicerol (Synth, Glicerina Vegetal Bi-destillada USP, fração mássica de pureza > 0.999) e água destilada em diferentes proporções em fração molar, com uma variação de 0,1 (adimensional) de uma amostra para outra, e preparando-as em três conjuntos para cada proporção. As

frações molares das misturas binárias, dada pela razão entre a quantidade de mols do soluto, e a quantidade de mols total na solução (soluto e solvente), são determinadas principalmente através do método gravimétrico, que envolve a pesagem dos componentes puros. O processo gravimétrico implica na determinação do número de mols, e consequentemente a fração molar da solução, através do conhecimento das massas isoladas das substâncias em estado puro, por meio da balança de precisão (Marte, modelo AS500, resolução 0,01 g), e das massas molares da água destilada (18,01 g/mol) e do glicerol (92,02 g/mol). Para determinar a massa de cada componente a ser pesada, a fração molar (x_1), dada em (65) e complementada em (66), é convertida em fração mássica em (67). A Tabela 1 apresenta os dados de fração molar e massa de cada mistura dentro dos três conjuntos de amostras, sendo x_1 referente ao glicerol e $(1 - x_1)$ referente à água destilada.

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (65)$$

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (66)$$

$$m_2 = \frac{(1 - x_1)m_1M_2}{x_1M_1} \quad (67)$$

sendo:

x_1 : fração molar do soluto na solução,

n_1 : número de mols do soluto (g),

m_1 : massa do soluto (g),

M_1 : massa molar do soluto (g/mol),

n_2 : número de mols do solvente (g),

m_2 : Massa do solvente (g),

M_2 : massa molar do solvente (g/mol).

Tabela 1 – Dados de fração molar e massa das misturas de glicerol e água.

	Fração molar x_1 - Teórico	Fração molar $(1-x_1)$ - Teórico	Massa do Glicerol (g)	Massa da Água (g)	Fração molar x_1 - Real	Fração molar $(1-x_1)$ - Real	Massa total (g)	Massa do Glicerol (%)	Massa da Água (%)
Conjunto de amostras n°1	0,1	0,9	13,07	23,00	0,10004	0,89996	36,07	36,24	63,76
	0,2	0,8	25,61	20,03	0,20007	0,79993	45,64	56,11	43,89
	0,3	0,7	27,02	12,34	0,29988	0,70012	39,36	68,65	31,35
	0,4	0,6	32,19	9,44	0,40014	0,59986	41,63	77,32	22,68
	0,5	0,5	40,00	7,84	0,49951	0,50049	47,84	83,61	16,39
	0,6	0,4	41,94	5,47	0,59998	0,40002	47,41	88,46	11,54
	0,7	0,3	42,71	3,58	0,70004	0,29996	46,29	92,27	7,73
	0,8	0,2	50,61	2,48	0,79968	0,20032	53,09	95,33	4,67
	0,9	0,1	52,39	1,15	0,89911	0,10089	53,54	97,85	2,15
	1	0	67,62	0,00	1,00000	0,00000	67,62	100,00	0,00
Conjunto de amostras n°2	0,1	0,9	16,92	29,79	0,10000	0,90000	46,71	36,22	63,78
	0,2	0,8	21,54	16,85	0,20004	0,79996	38,39	56,11	43,89
	0,3	0,7	24,32	11,1	0,30001	0,69999	35,42	68,66	31,34
	0,4	0,6	33,29	9,77	0,39996	0,60004	43,06	77,31	22,69
	0,5	0,5	39,51	7,73	0,49996	0,50004	47,24	83,64	16,36
	0,6	0,4	44,3	5,78	0,59989	0,40011	50,08	88,46	11,54
	0,7	0,3	51,24	4,3	0,69979	0,30021	55,54	92,26	7,74
	0,8	0,2	52,78	2,59	0,79945	0,20055	55,37	95,32	4,68
	0,9	0,1	56,37	1,22	0,90038	0,09962	57,59	97,88	2,12
	1	0	67,24	0	1,00000	0,00000	67,24	100,00	0,00
Conjunto de amostras n°3	0,1	0,9	16,92	29,79	0,10000	0,90000	46,71	36,22	63,78
	0,2	0,8	21,54	16,85	0,20004	0,79996	38,39	56,11	43,89
	0,3	0,7	24,32	11,1	0,30001	0,69999	35,42	68,66	31,34
	0,4	0,6	33,29	9,77	0,39996	0,60004	43,06	77,31	22,69
	0,5	0,5	39,51	7,73	0,49996	0,50004	47,24	83,64	16,36
	0,6	0,4	44,3	5,78	0,59989	0,40011	50,08	88,46	11,54
	0,7	0,3	51,24	4,3	0,69979	0,30021	55,54	92,26	7,74
	0,8	0,2	52,78	2,59	0,79945	0,20055	55,37	95,32	4,68
	0,9	0,1	56,37	1,22	0,90038	0,09962	57,59	97,88	2,12
	1	0	67,24	0	1,00000	0,00000	67,24	100,00	0,00

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras foram armazenadas em vidro âmbar com vedação, protegidas de interações com a luz e contaminações com o meio externo. Fez-se uma agitação manual vigorosa para realizar a mistura, após a qual é necessário aguardar algumas horas para a eliminação de bolhas de ar, de preferência um período de repouso de aproximadamente 12 horas. As amostras foram conservadas no refrigerador, sendo

constantemente verificadas visualmente, a fim de descartar qualquer indício de contaminação do líquido ou absorção de umidade excessiva.

Para a caracterização das misturas de glicerol e água, foram empregadas cubetas com caminhos acústicos de 2 mm e 4 mm, enquanto que, para a preparação dos óleos como amostras, utilizou-se apenas a cubeta de 2 mm, visto que estes possuem propriedades muito atenuantes. As amostras caracterizadas nesta etapa foram utilizadas como líquido de referência no processo de medição das propriedades acústicas dos óleos. Para a execução deste procedimento, aplicaram-se dois óleos diferentes: o óleo de rícino (Rioquímica) e o óleo de oliva (Cocinero), uma vez que o primeiro possui propriedades bem difundidas na literatura, e o segundo tem sido foco de pesquisas relacionadas à adulteração com óleo de soja. Por se tratarem de líquidos com coeficiente de atenuação elevado, todas as medições com os óleos foram realizadas usando apenas a cubeta de 2 mm.

3.4 PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES ACÚSTICAS E TERMOFÍSICAS

O procedimento experimental para a medição das amostras da mistura glicerol/água, bem como outras amostras, segue um protocolo experimental rigoroso, com estrito controle de temperatura e manuseio das amostras, visando minimizar as incertezas de medição. Desta forma, para evitar a interferência e contaminação da célula e cubeta pelos resíduos e oleosidade do corpo humano, foram utilizadas luvas nitrílicas para manipulação de amostras e cubetas, e etanol 70% para higienização dos equipamentos. As cubetas utilizadas para inserção das amostras devem estar totalmente secas, utilizando-se um sistema de secagem por fluxo de ar especificamente adaptado para garantir a remoção completa de resíduos na cubeta sem introduzir contaminantes. Para introduzir o líquido na cubeta foram utilizadas pipetas descartáveis, evitando transmissão de impurezas e introdução de bolhas de ar na amostra em análise.

Realizaram-se medições para cada conjunto de amostras utilizando-se as cubetas de quartzo de 2 e 4 mm, respectivamente apresentadas na Figura 12. As amostras foram caracterizadas a temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, considerando-se que o sistema de controle manteve o líquido nesta temperatura, com oscilações de no máximo 0,01°C em regime permanente.

Figura 12 – Cubetas de quartzo com 2 e 4 mm de caminho acústico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante o processo de medição das amostras de glicerol e água dos conjuntos nº 2 e 3, utilizaram-se os dados de velocidade de propagação obtidos no conjunto nº 1 como estimativa inicial para o posicionamento das janelas temporais de busca. Essa referência auxilia os algoritmos de correlação cruzada a identificar corretamente o segundo sinal, evitando erros na determinação do atraso temporal. Desta forma, o cálculo do coeficiente de atenuação e velocidade de propagação das misturas sem o uso dos dados referentes à água destilada como líquido de referência pode-se tornar viável, desde que seja suficiente para evitar sobreposições de sinais que comprometam a análise. Para garantir o cumprimento desta condição, o procedimento adotado consistiu na inspeção visual das formas de onda adquiridas, realizando-se o descarte manual das medições em que foi constatada a ocorrência de sobreposição temporal dos ecos.

Para possibilitar a comparação relacionada à mudança do líquido de referência, obtiveram-se as medições do coeficiente de atenuação dos óleos utilizando-se a água destilada como referência, e em seguida, através dos dados de caracterização das diferentes amostras das misturas binárias, modificou-se o processamento, utilizando-se como líquido de referência a mistura de glicerol/água com maiores semelhanças em termos de atenuação, viscosidade e sobreposição de bandas de frequência dos espectros.

No caso dos óleos escolhidos, observou-se experimentalmente que a determinação da velocidade de propagação manteve-se estável na faixa de frequência de trabalho, uma vez que a estimativa do atraso temporal apresenta menor suscetibilidade à perda de amplitude do sinal do que o cálculo do coeficiente

de atenuação, o qual é limitado pela pouca sobreposição de banda de frequência com a água destilada. Desta forma, analisa-se com maior detalhamento o comportamento do coeficiente de atenuação, visto que este parâmetro é mais sensível às variações viscosas e estruturais da mistura.

Para determinar as impedâncias acústicas do glicerol e água destilada, utilizou-se um densímetro portátil (Anton Paar, modelo DMA 35), operando na faixa de 0 a 3000 kg/m³, de 0°C a 40°C, com precisão de ± 1 kg/m³, obtendo-se os valores de densidade em função da temperatura (20°C, 25°C e 30°C). A aquisição dos dados nestas condições térmicas foi realizada através do monitoramento contínuo das amostras durante seu processo de equilíbrio térmico natural com o ambiente laboratorial, partindo-se de uma condição inicial de armazenamento refrigerado, sendo a primeira temperatura registrada pelo equipamento de aproximadamente 17°C (em decorrência da rápida troca térmica do pequeno volume de amostra durante o manuseio e inserção), até a estabilização na temperatura ambiente, em aproximadamente 31°C.

Durante o processamento dos dados adquiridos referente às amostras das misturas binárias de cada conjunto, efetuou-se uma média dos resultados de velocidade de propagação e coeficiente de atenuação para cada concentração, analisando-se os dados pós-processados para identificar valores discrepantes (*outliers*) com a literatura ou fisicamente inconsistentes com o comportamento esperado para o meio, procedendo-se ao descarte dessas aquisições. Esta triagem é necessária devido à natureza altamente atenuante do glicerol, que compromete a relação sinal-ruído.

4 RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo, inicialmente, demonstra-se a influência do sistema de alinhamento na precisão das medições. Em seguida, apresentam-se os resultados de densidade, velocidade de propagação e coeficiente de atenuação em função da frequência, concentração e temperatura das amostras de misturas binárias de glicerol e água utilizando-se cubetas de 2 mm e 4 mm. Esta etapa foi realizada utilizando-se água destilada como líquido de referência, e os parâmetros acústicos foram obtidos por meio do método de medição relativo. Posteriormente, compara-se o desempenho do sistema ao utilizar misturas binárias de água e glicerol como líquido de referência, para a medição do coeficiente de atenuação de líquidos mais atenuantes, como óleos.

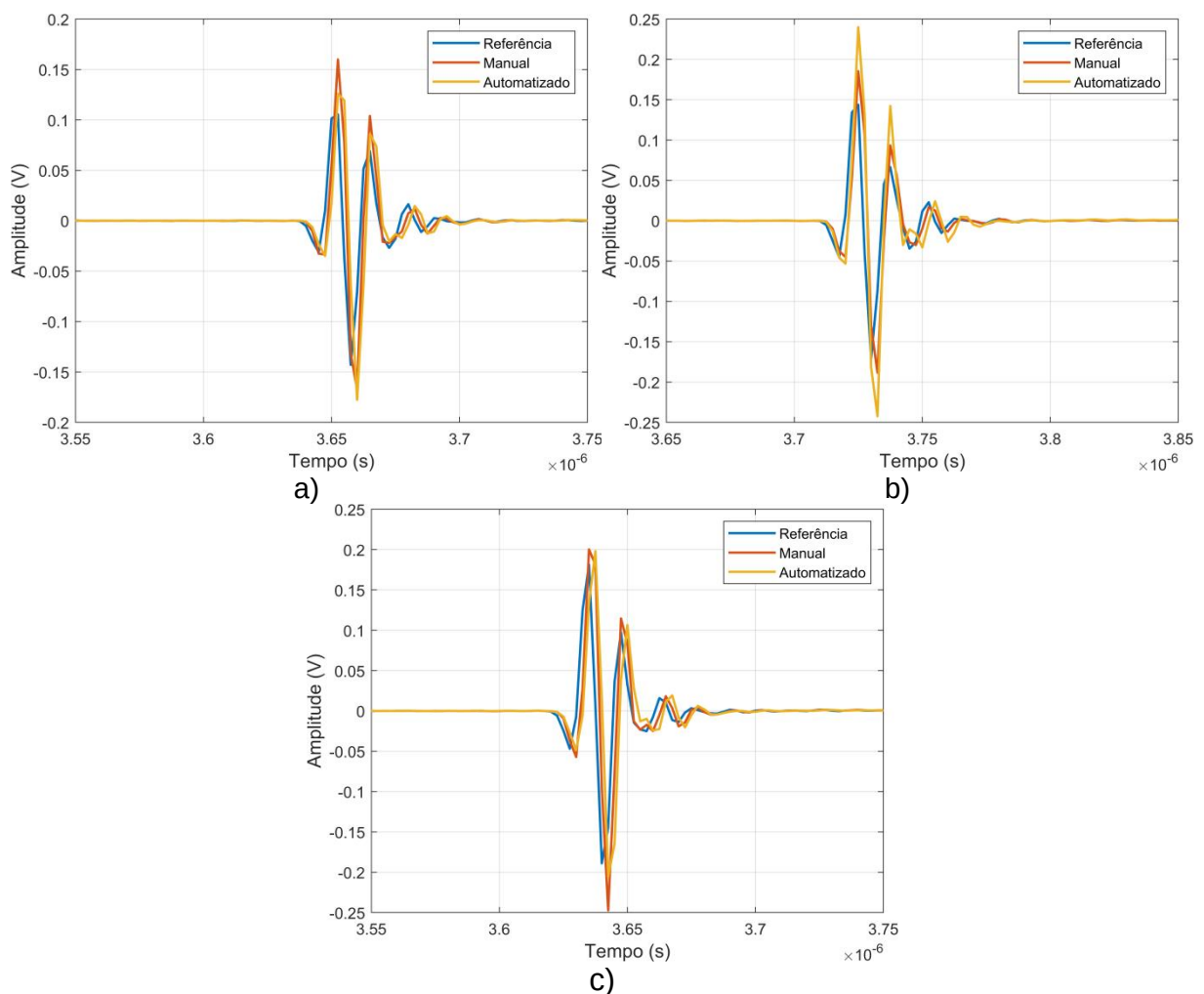
Os valores de densidade e velocidade de propagação foram comparados com valores de referência disponíveis na literatura, para as diferentes temperaturas utilizadas neste trabalho (20°C, 25°C e 30°C). De acordo com Willis (1947), para frequências entre 3 MHz e 19,2 MHz, as misturas binárias de água e glicerol não apresentam dispersão significativa nos valores de velocidade de propagação do som (com variações de incerteza experimental, situando-se abaixo de $\pm 1,9$ m/s), ocorrendo comportamento não linear apenas abaixo de 1 MHz (Singh; Verma, 1968). Dessa forma, foi possível comparar os valores de velocidade de propagação do som obtidos neste trabalho (avaliados pontualmente na frequência de 15 MHz, por ser a mínima a apresentar dados consistentes) aos valores de referência apresentados na literatura (obtidos a uma frequência de 3 MHz).

4.1 SISTEMA DE ALINHAMENTO NAS MEDIÇÕES

Para avaliar o impacto do sistema de alinhamento automático, baseado em correlação cruzada dos sinais adquiridos em modo pulso-eco (originados pela reflexão na interface externa da cubeta, etapa anterior à aquisição em transmissão-recepção), em relação à qualidade e a confiabilidade das medições experimentais realizadas, foram comparados resultados obtidos com alinhamento manual e automático, considerando tanto o comportamento do posicionamento da cubeta quanto os parâmetros acústicos obtidos através das medições. As análises foram conduzidas nas três condições de temperatura (20 °C, 25 °C e 30 °C), permitindo a avaliação do sistema de alinhamento em diferentes condições experimentais.

Inicialmente, por meio da Figura 13, analisa-se o efeito do sistema de alinhamento sobre a posição da cubeta durante a aquisição dos sinais, por meio da comparação direta entre o sinal de posição da referência (adquirido mediante ajuste manual na etapa de calibração prévia à implementação da automação), e o sinal obtido ao alinhar a cubeta usando o posicionador automatizado e sem o mecanismo de alinhamento.

Figura 13 - Comparação do posicionamento da cubeta em relação à referência para diferentes temperaturas: (a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar o comportamento dos sinais apresentados na Figura 13, observa-se que ambos os métodos de posicionamento, tanto o ajuste manual quanto o realizado através do mecanismo de controle automatizado, demonstram capacidade de alinhar a cubeta em uma posição muito próxima à do sinal de referência.

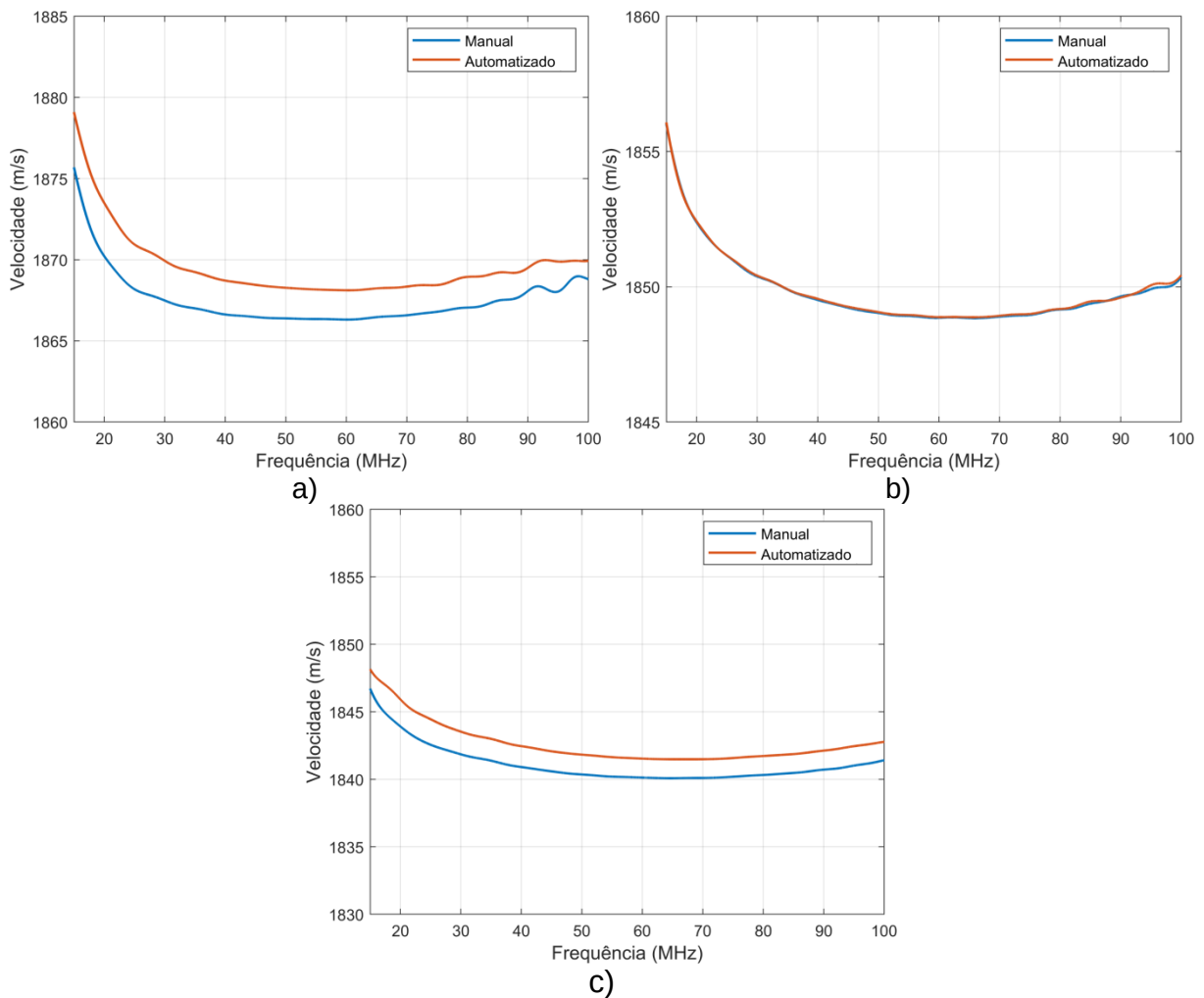
Entretanto, a distinção entre as técnicas não reside apenas no resultado final estático, mas sim na eficiência operacional e na manutenção da estabilidade do sistema, visto que o procedimento manual exige a abertura do compartimento da célula de medição, rompendo o isolamento térmico e desestabilizando a temperatura da amostra, necessitando de um intervalo de tempo significativamente maior para que o sistema de controle atue novamente e restabeleça o equilíbrio térmico. Por conseguinte, o sistema de alinhamento automatizado apresenta uma vantagem mecânica determinante, uma vez que, após atingir a posição alvo, o mecanismo garante a fixação da cubeta, impedindo deslocamentos indesejados tanto durante o período de estabilização da temperatura quanto durante a execução da medição, assegurando assim a integridade no ensaio.

Ressalta-se que, um aspecto fundamental referente à lógica de operação do sistema desenvolvido, é que este foi programado para priorizar a minimização do erro de posição relativa ao sinal de referência (correspondente ao primeiro eco refletido pela interface externa da cubeta, cujo ajuste prévio manual já garante a maximização inicial de sua amplitude), e não necessariamente realizar uma nova busca autônoma pela maximização da amplitude do sinal acústico durante a etapa de medição. Desta forma, podem ocorrer situações em que, embora o sistema garanta um erro de posição nulo, a amplitude do sinal resultante não atinja seu máximo global devido a pequenas variações de paralelismo. Assim, recomenda-se a aquisição e utilização de múltiplos arquivos de calibração com diferentes posições de referência, permitindo ao operador selecionar a configuração que ofereça o melhor alinhamento temporal preciso e uma relação sinal-ruído satisfatória para o processamento.

A Figura 14 apresenta a comparação entre a velocidade de propagação na mistura de glicerol em água a $x_1 = 0,4$, para a medição realizada através de ajuste manual e do mecanismo de alinhamento automatizado para as temperaturas trabalhadas. Ressalta-se que a obtenção do sinal de referência para o alinhamento deve ser realizada individualmente para cada temperatura de ensaio, visto que a variação térmica altera significativamente a velocidade de propagação do som no líquido de acoplamento. Isso resulta em deslocamentos temporais do sinal acústico, exigindo um novo referencial de atraso temporal para o algoritmo, mesmo que a posição física da cubeta permaneça estática. Para garantir a estabilidade nessas

medições, a temperatura do ar no interior da caixa térmica foi mantida operacionalmente em cerca de 1 °C abaixo da temperatura alvo do bloco metálico, otimizando a dinâmica de controle térmico por aquecimento

Figura 14 - Comparação da velocidade de propagação em $x_1 = 0,4$, utilizando ajuste manual e o mecanismo de alinhamento automatizado, para diferentes temperaturas: (a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao realizar a análise comparativa dos valores de velocidade de propagação do som apresentados na Figura 14, considerando-se os resultados na frequência de 15 MHz para todas as condições térmicas, nota-se inicialmente, a 20°C (Figura 14a), uma pequena discrepância entre os métodos, visto que o sistema com mecanismo de alinhamento registrou 1879 m/s, enquanto o procedimento manual obteve 1876 m/s, resultando em uma diferença de 3 m/s que pode estar associada à instabilidade

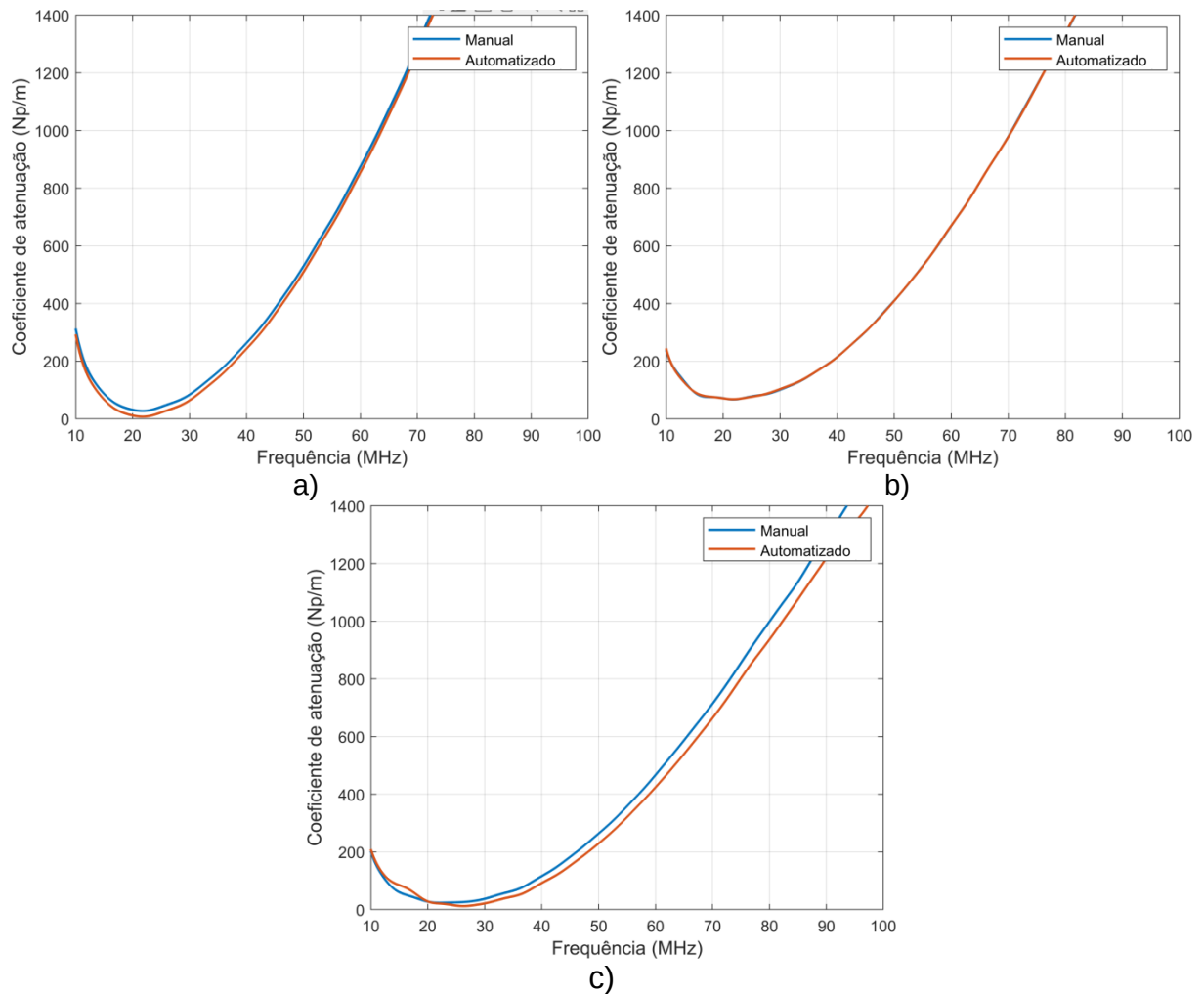
térmica momentânea causada pela constante abertura do compartimento no método manual. Em contrapartida, ao se observar o comportamento a 25 °C (Figura 14b) verifica-se uma convergência dos resultados, onde ambas as técnicas atingiram o valor exato de 1856 m/s, evidenciando que, em condições ideais, o ajuste manual pode alcançar a mesma precisão de posição do sistema automatizado, mesmo sem garantir a mesma repetibilidade operacional. Já na Figura 14c, referente à temperatura de 30 °C, a variação retorna a um patamar de apenas 1 m/s, com o sistema automatizado indicando 1848 m/s e o método manual 1847 m/s, reforçando a consistência do sistema de controle proposto em manter a integridade dos dados ao longo de toda a faixa térmica analisada.

Ao comparar os resultados experimentais com os valores de referência apresentados por Hoga et al. (2018), que reportam 1863,9 m/s, 1856,1 m/s e 1848,0 m/s para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, respectivamente, e Negadi et al. (2017), com valores de 1864,7 m/s a 20°C e 1848,8 m/s a 30°C, para a fração molar de $x_1 = 0,4$, verifica-se que os valores obtidos na Figura 14, tanto com ajuste manual quanto com o mecanismo de alinhamento, apresentam valores quantitativamente compatíveis e com desvios situados dentro da margem de incerteza experimental em relação às referências citadas, o que valida não apenas a metodologia de medição empregada mas também a eficácia do algoritmo de alinhamento em reproduzir dados coerentes e confiáveis.

A Figura 15 apresenta a comparação entre coeficiente de atenuação na mistura de glicerol em água a $x_1 = 0,4$, para a medição realizada através de ajuste manual e do mecanismo de alinhamento automatizado para as temperaturas trabalhadas.

Figura 15 - Comparação do coeficiente de atenuação em $x_1 = 0,4$, utilizando ajuste manual e o mecanismo de alinhamento automatizado, para diferentes temperaturas:

(a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C.



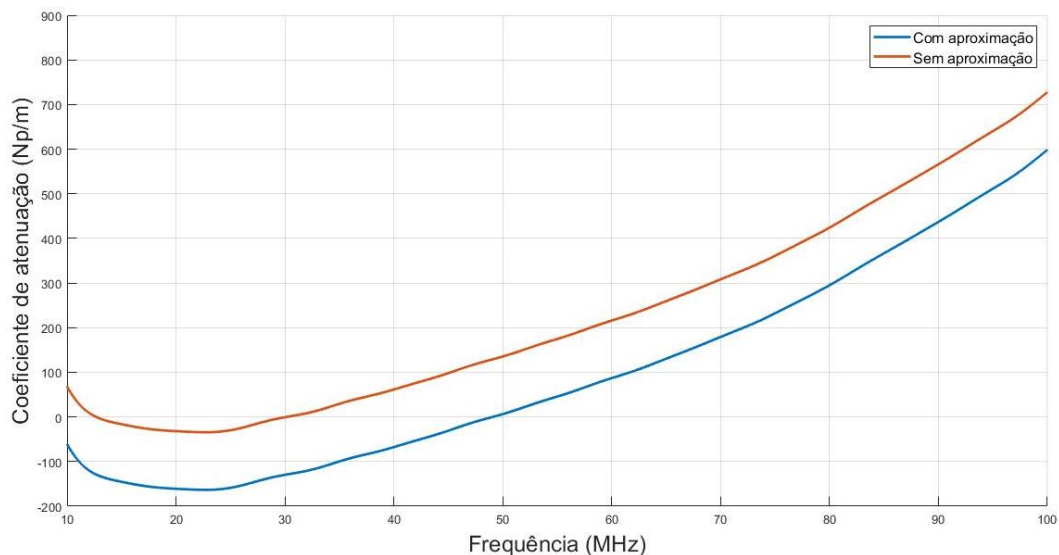
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise das curvas de coeficiente de atenuação em função da frequência apresentadas na Figura 15 apresenta desvios mínimos entre os resultados obtidos através do método de alinhamento manual e gerados pelo sistema automatizado, uma vez que ambas as curvas descrevem a mesma tendência de crescimento não linear da atenuação com o aumento da frequência. Desta forma, conclui-se que os dados experimentais atuam como uma validação do dispositivo desenvolvido, demonstrando que a automatização do posicionamento da cubeta não introduz distorções ou erros que poderiam comprometer a fidelidade da medição do sinal acústico.

4.2 DENSIDADE DAS MISTURAS BINÁRIAS E SUBSTÂNCIAS PURAS

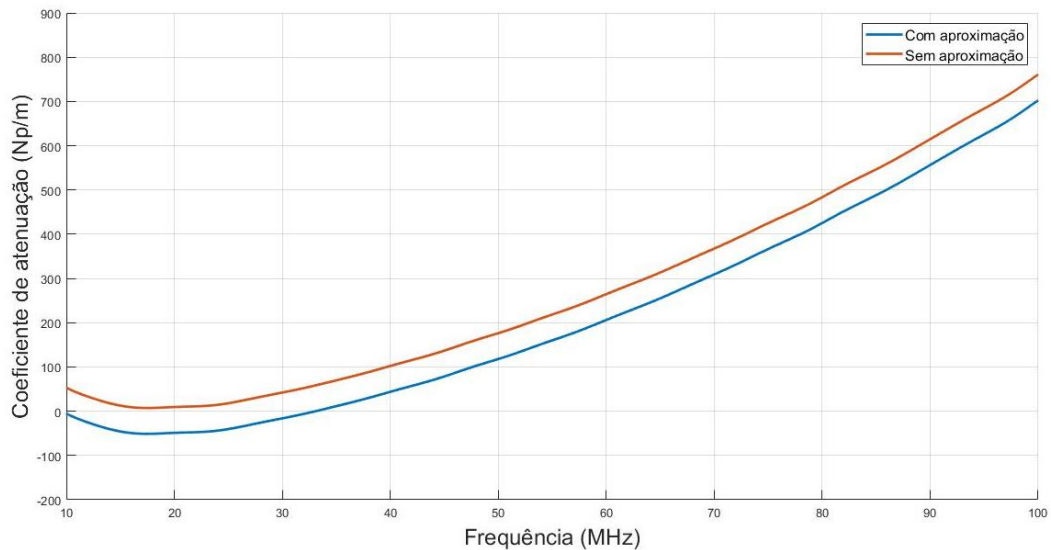
Para verificar a possibilidade do uso da aproximação da razão entre os coeficientes de transmissão dada em (48) para 1 (um), visto que os valores calculados para esse termo se mantiveram muito próximos à unidade em toda a faixa de frequência, calcularam-se os dados do coeficiente de atenuação em função da frequência com a aproximação, comparando-se com o cálculo completo que considera todos os termos de (47). Para análise, selecionaram-se as amostras de concentração de glicerol em água $x_1 = 0,2$. A escolha desta concentração específica justifica-se por representar o ponto onde se nota o início de uma maior influência da massa do glicerol, diferenciando-se significativamente das propriedades da água destilada pura, além da observação de valores negativos para o coeficiente de atenuação em concentrações iguais ou inferiores. As Figuras 16 e 17 apresentam a diferença dos resultados de coeficiente de atenuação em função da frequência a 25°C, para o caso descrito, utilizando-se as cubetas de 2 e 4 mm, respectivamente.

Figura 16- Coeficiente de atenuação em função da frequência, a 25°C, para $x_1 = 0,2$, utilizando-se a cubeta de 2 mm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 - Coeficiente de atenuação em função da frequência, a 25°C, para $x_1 = 0,2$, utilizando-se a cubeta de 4 mm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se ambos os casos, percebe-se que o coeficiente de atenuação mostra-se negativo em baixas frequências quando realizado a aproximação nos cálculos. Desta forma, para todas as concentrações, optou-se por considerar todos os termos da equação (48), reduzindo a negatividade dos resultados. Neste contexto, ressalta-se que a cubeta de 4 mm apresenta resultados mais precisos, uma vez que, para fluidos pouco atenuantes, um maior caminho acústico proporciona uma atenuação absoluta mais expressiva, facilitando a distinção da queda de amplitude em relação ao ruído do sistema (Povey, 1997; Dukhin; Goetz, 2002). Pontua-se que a observação de valores negativos para o coeficiente de atenuação em baixas concentrações, embora fisicamente inconsistente, ocorre devido às limitações de sensibilidade do sistema experimental em relação às amostras com absorção acústica muito próxima à da água, causadas por pequenas incertezas na determinação da amplitude que resultam em cálculos de atenuação ligeiramente inferiores a zero.

A utilização da equação completa exige a determinação das impedâncias acústicas e, conseqüentemente, das densidades dos líquidos cujas propriedades acústicas são avaliadas. A Tabela 2 apresenta os valores médios de densidades dos conjuntos de amostras do sistema binário glicerol/água, em kg/m^3 , medidos experimentalmente através do densímetro, para as temperaturas 20°C, 25°C e 30°C,

comparados, através do erro relativo percentual, com os valores disponíveis na literatura em Hoga *et al.* (2018).

Tabela 2 – Densidade das amostras de glicerol (x_1) em água ($1 - x_1$).

x_1 Glicerol	T = 20°C			T = 25°C			T = 30°C		
	Experimental (kg/m ³)	Hoga <i>et al.</i> (kg/m ³)	E _R (%)	Experimental (kg/m ³)	Hoga <i>et al.</i> (kg/m ³)	E _R (%)	Experimental (kg/m ³)	Hoga <i>et al.</i> (kg/m ³)	E _R (%)
0,1	1089,067	1088,821	0,02	1087,667	1086,641	0,09	1086,033	1084,342	0,16
0,2	1139,667	1143,696	0,35	1138,500	1141,007	0,22	1136,733	1138,249	0,13
0,3	1174,333	1176,001	0,14	1172,900	1173,099	0,02	1170,733	1170,148	0,05
0,4	1199,667	1200,880	0,10	1197,600	1197,863	0,02	1195,967	1194,809	0,10
0,5	1217,400	1217,478	0,01	1215,800	1214,397	0,12	1214,233	1211,292	0,24
0,6	1228,833	1231,025	0,18	1227,200	1227,927	0,06	1225,300	1224,795	0,04
0,7	1240,733	1240,517	0,02	1238,433	1237,441	0,08	1236,000	1234,314	0,14
0,8	1248,500	1248,138	0,03	1246,367	1245,064	0,10	1242,967	1241,970	0,08
0,9	1255,767	1254,992	0,06	1253,933	1251,840	0,17	1251,900	1248,752	0,25
1	1261,700	1260,734	0,08	1259,467	1257,647	0,14	1257,400	1254,480	0,23

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 apresenta os valores de densidade para as demais substâncias utilizadas em kg/m³, medidos experimentalmente através do densímetro, para as temperaturas 20°C, 25°C e 30°C, comparado com os valores disponíveis na literatura em Spieweck e Bettin (1992) para água destilada e Werner *et al.* (2008) para óleo de rícino e oliva.

Tabela 3 – Densidade da água destilada, óleo de oliva e óleo de rícino em kg/m³, para as temperaturas 20°C, 25°C e 30°C.

Componente	T = 20° C			T = 25° C			T = 30° C		
	Experimental (kg/m ³)	Literatura (kg/m ³)	E _R (%)	Experimental (kg/m ³)	Literatura (kg/m ³)	E _R (%)	Experimental (kg/m ³)	Literatura (kg/m ³)	E _R (%)
Água	998,2	998,2	0,00	996,7	997,0	0,03	996,1	995,6	0,05
Óleo de oliva	911,9	912,7	0,09	909,4	-	-	906,4	-	-
Óleo de rícino	958,4	959,2	0,08	957,2	-	-	955,5	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em relação à densidade do material da cubeta, adotado com sílica fundida, considerou-se o valor constante de 2200 kg/m³ para todas as temperaturas avaliadas (20°C, 25°C e 30°C). Para a velocidade de propagação do som, assim

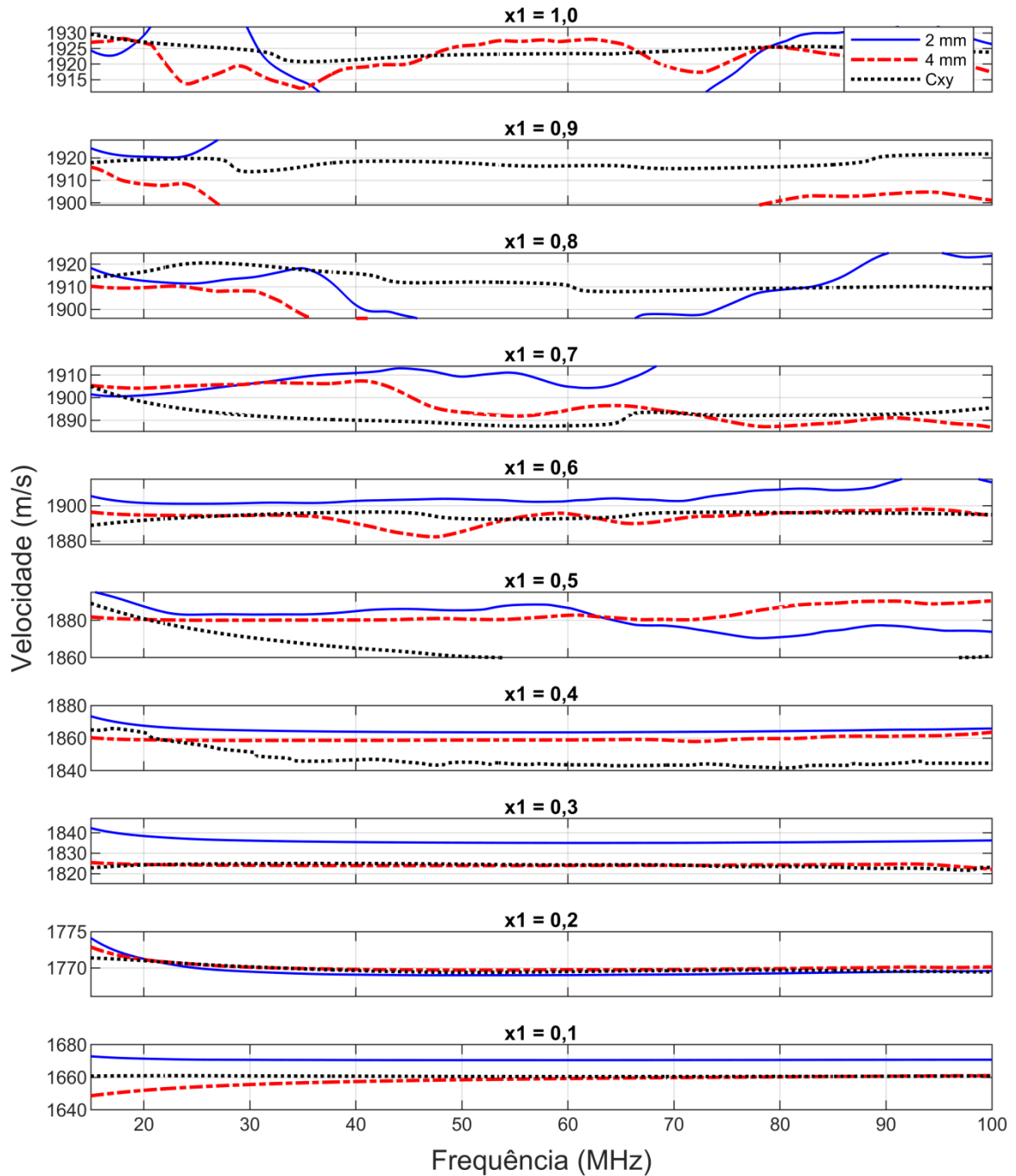
como a densidade, assumiram-se os dados da literatura que indicam uma dependência térmica relevante neste material, utilizando-se os valores de 5968 m/s para a temperatura de 20°C, 5971 m/s para 25°C e 5974 m/s para 30°C, baseando-se nos coeficientes térmicos e medidas de constantes elásticas determinadas por McSkimin (1953).

4.3 MEDIÇÃO DE MISTURAS DE GLICEROL E ÁGUA DESTILADA

Para inserção de dados referentes a parâmetros acústicos realizou-se o processamento dos sinais adquiridos das misturas binárias de glicerol e água destilada através da técnica de espectroscopia ultrassônica. A análise subsequente divide-se na obtenção da velocidade de propagação do som, que reflete as propriedades termofísicas e inerciais do meio, e o coeficiente de atenuação, que quantifica os mecanismos dissipativos de energia. Foram analisadas amostras em toda a faixa de concentração das misturas de glicerol e água, a 20°C, 25°C e 30°C, utilizando-se células de medição com cubetas de 2 mm e 4 mm, através do método relativo, utilizando-se água destilada como líquido de referência, e da aplicação do método de correlação cruzada (espectro cruzado) para a determinação do atraso temporal entre os sinais, etapa necessária para o cálculo da velocidade de propagação.

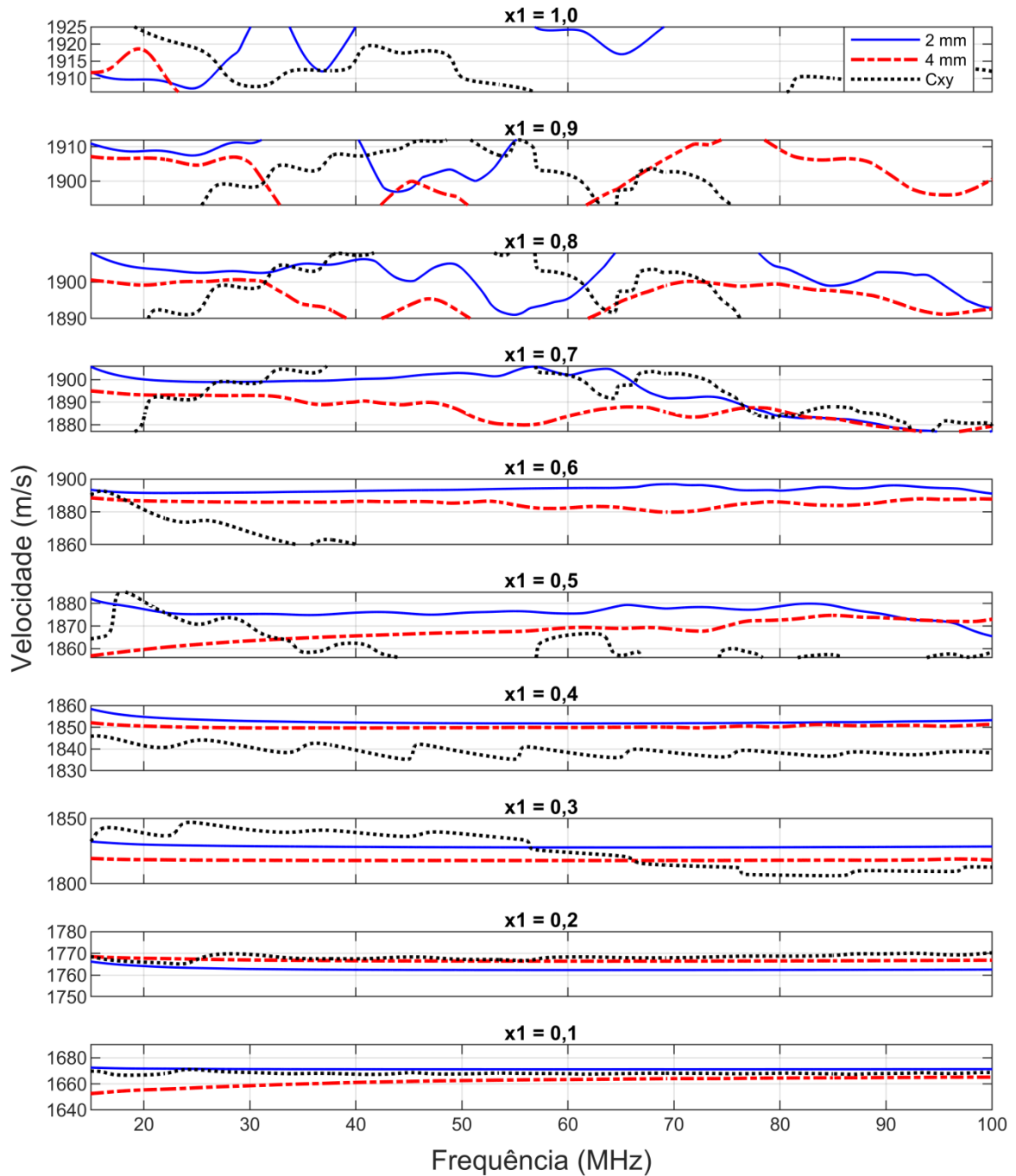
As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os gráficos de velocidade de propagação do som em função da frequência, organizados em subgráficos individuais para cada fração molar de glicerol em água (x_1), nas temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, respectivamente. Em cada subgráfico, são comparados os resultados obtidos experimentalmente utilizando a cubeta de 2 mm, a cubeta de 4 mm e o processamento via método do espectro cruzado (C_{xy}).

Figura 18 - Velocidade de propagação do som em função da frequência para misturas de glicerol e água a 20°C, comparando-se os resultados para cubetas de 2 mm, 4 mm e método de correlação cruzada.



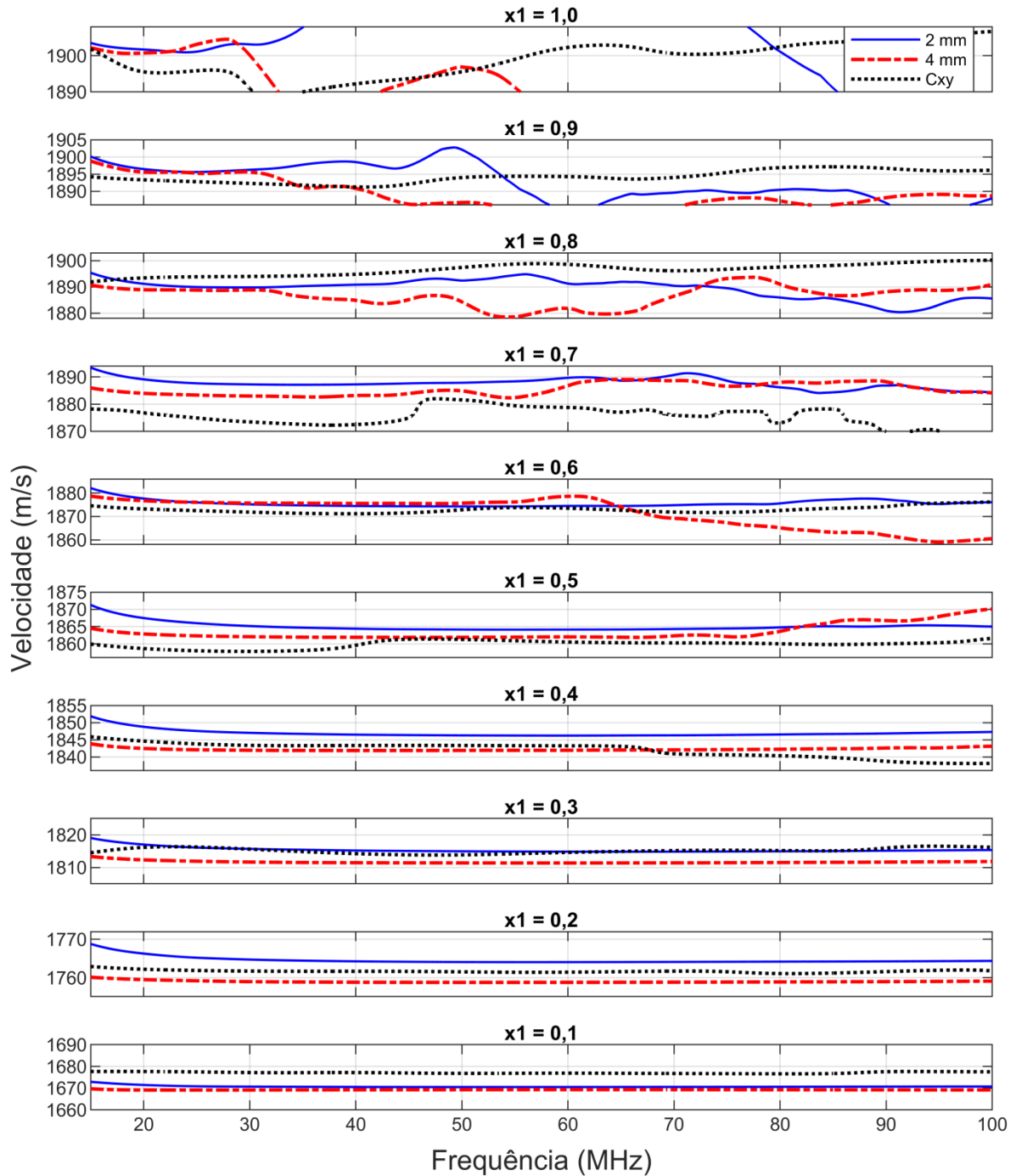
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 - Velocidade de propagação do som em função da frequência para misturas de glicerol e água a 25°C, comparando-se os resultados para cubetas de 2 mm, 4 mm e método de correlação cruzada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 - Velocidade de propagação do som em função da frequência para misturas de glicerol e água a 30°C, comparando-se os resultados para cubetas de 2 mm, 4 mm e método de correlação cruzada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se a variação da velocidade em função da frequência revela-se um comportamento distinto conforme a composição da mistura se altera. Para as baixas concentrações de glicerol ($x_1 < 0,5$), observa-se que a velocidade permanece

praticamente constante em toda a faixa de frequência analisada, caracterizando a mistura rica em água como um meio não dispersivo. No entanto, à medida que a concentração de glicerol aumenta em direção a $x_1 = 1,0$, isto é, glicerol puro, nota-se uma pequena inclinação positiva nas curvas, indicando um ligeiro incremento da velocidade com o aumento da frequência, embora de magnitude ínfima, o que confirma a premissa anterior de ausência de dispersão significativa para faixa de frequência de trabalho mais baixa. Este fenômeno sutil pode estar associado à característica viscoelástica, onde a existência de uma atenuação elevada, como será observada posteriormente no glicerol, implica em uma variação na velocidade de fase.

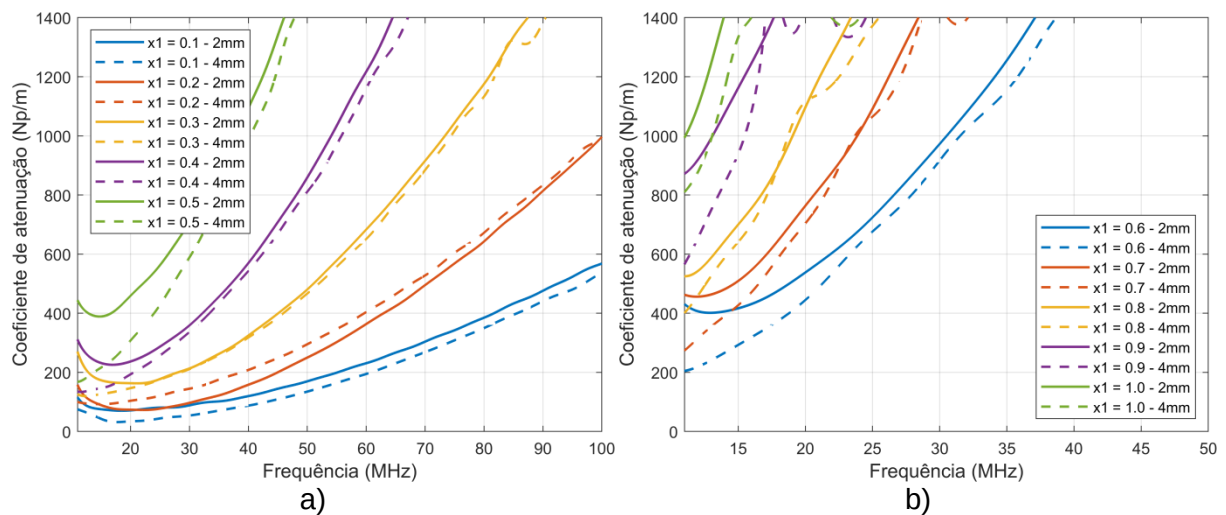
Com base nos resultados gerais de velocidade de propagação em função da concentração, nota-se um aumento uniforme dos valores de velocidade conforme se eleva a fração molar de glicerol (x_1). Este comportamento confirma a forte influência da redução da compressibilidade adiabática (κ) em relação à velocidade de propagação, como apresentado em (1), causada pelo empacotamento molecular eficiente e pela formação de uma rede rígida de ligações de hidrogênio entre glicerol e água, superando efeito do aumento da densidade (ρ). Este efeito é previsível, uma vez que a velocidade do som na água destilada está dentro de intervalos próximos a 1482, 1496 e 1509 m/s para 20°C, 25°C e 30°C, respectivamente (Hoga; Torres; Volpe, 2018; Negadi et al, 2017). Enquanto que para o glicerol, prevê-se 1942, 1922 e 1901 m/s para 20°C, 25°C e 30°C, respectivamente (Hoga; Torres; Volpe, 2018; Negadi et al, 2017). A partir deste fato, espera-se também, que para amostras sujeitas a maior dominância em massa da água, a velocidade do som descreva um comportamento crescente em relação ao aumento da temperatura, enquanto que para amostras com concentração de massa dominante de glicerol, a velocidade do som diminua com o aumento da temperatura, comportamento típico de líquidos orgânicos onde a agitação térmica aumenta a distância intermolecular e, consequentemente, a compressibilidade do meio.

Ao comparar as técnicas de medição empregadas, verifica-se uma aproximação entre as curvas obtidas com as cubetas de 2 mm e 4 mm, especialmente para as concentrações baixas e intermediárias, demonstrando que a variação do caminho acústico não introduz distorções significativas na medição de tempo de voo para a determinação da velocidade nestas condições. Para frações

molares elevadas ($x_1 \geq 0,7$), a divergência observada nas altas frequências é atribuída à elevada atenuação do meio; neste cenário, o maior percurso na cubeta de 4 mm resulta em uma redução mais acentuada da relação sinal-ruído em comparação à de 2 mm, o que justifica a dispersão dos dados sem invalidar a metodologia. Em relação ao método de correlação cruzada, observa-se que em alguns casos, houve ampliação da banda útil de frequência, entretanto, ressalta-se que a aplicação da correlação cruzada exige a determinação prévia de um valor aproximado de velocidade para evitar erros e depende diretamente da qualidade do segundo eco recebido.

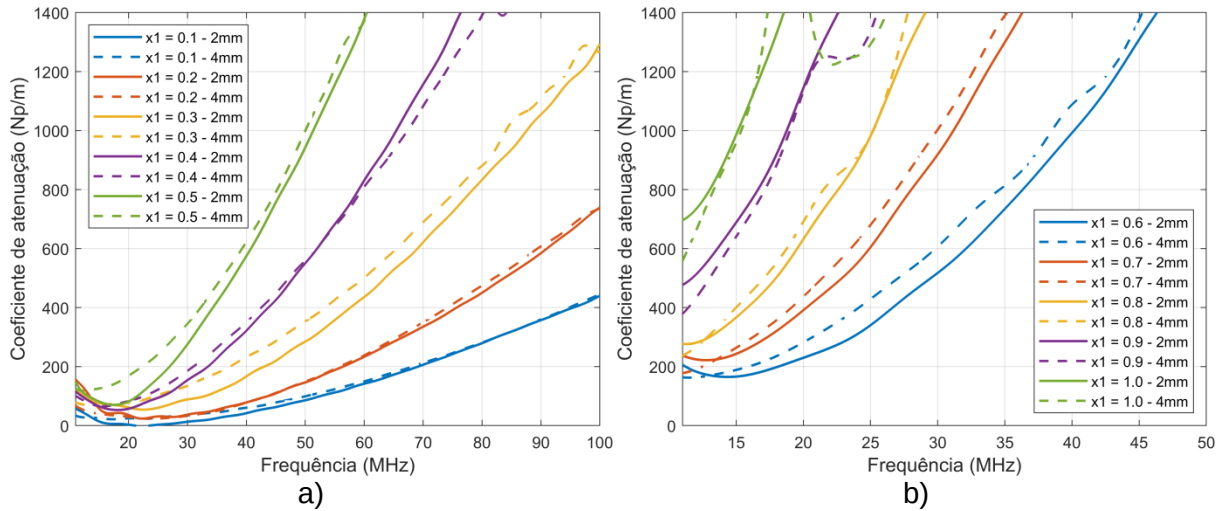
Diferentemente da velocidade, o coeficiente de atenuação é fortemente dependente da frequência e sensível às variações de viscosidade e temperatura. As Figuras 21, 22 e 23 ilustram o comportamento do coeficiente de atenuação em função da frequência, para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, respectivamente. Para facilitar a visualização da influência do caminho acústico na qualidade da medição, os resultados das cubetas de 2 mm e 4 mm foram sobrepostos e organizados em dois subgráficos de acordo com a faixa de concentração: (a) frações molares x_1 de 0,1 a 0,5 e (b) frações molares x_1 de 0,6 a 1,0.

Figura 21 - Coeficiente de atenuação em função da frequência para misturas de glicerol e água a 20°C: (a) baixas concentrações (x_1 de 0,1 a 0,5); (b) altas concentrações (x_1 de 0,6 a 1,0).



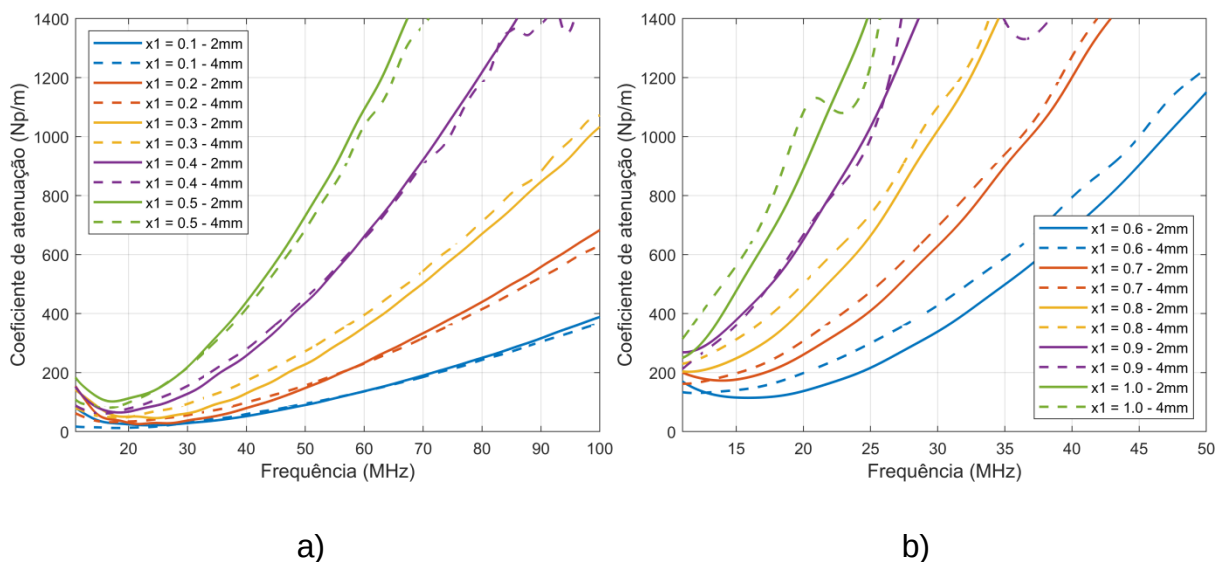
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 - Coeficiente de atenuação em função da frequência para misturas de glicerol e água a 25°C: (a) baixas concentrações (x_1 de 0,1 a 0,5); (b) altas concentrações (x_1 de 0,6 a 1,0).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 - Coeficiente de atenuação em função da frequência para misturas de glicerol e água a 30°C: (a) baixas concentrações (x_1 de 0,1 a 0,5); (b) altas concentrações (x_1 de 0,6 a 1,0).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar os gráficos de coeficiente de atenuação em função da frequência, confirma-se a dependência polinomial da atenuação com a frequência, onde o aumento desta última, resulta em um incremento não linear das perdas energéticas, consistente com os mecanismos de absorção viscosa. Observa-se que a magnitude

da atenuação cresce abruptamente com o aumento da concentração de glicerol, o que ocorre devido à elevação exponencial da viscosidade dinâmica (η) e pela contribuição significativa da viscosidade de volume (η^b), nas misturas de maior predominância de glicerol, as quais dissipam a energia acústica através de atrito interno (Dukhin; Goetz, 2002; Hossain et al., 2018; Tan et al., 2013).

A comparação entre os resultados obtidos com os caminhos acústicos de 2 mm e 4 mm revela limitações importantes para a caracterização de fluidos altamente atenuantes. Para concentrações baixas de glicerol, ambos os caminhos acústicos fornecem curvas suaves e coerentes até o limite de 100 MHz. Entretanto, para frações mássicas superiores ou igual à $x_1=0,6$, nota-se uma diminuição na qualidade dos dados obtidos com a cubeta de 4 mm, caracterizada pelo surgimento de ruído e perda de informação espectral em frequências elevadas. Este efeito pode ocorrer devido à duplicação do caminho acústico de 2 mm para 4 mm em um meio de alta viscosidade, resultando em uma redução significativa na amplitude do sinal recebido no transdutor. Portanto, conclui-se que a cubeta de 2 mm apresenta desempenho superior e maior largura de banda efetiva para a caracterização de líquidos viscosos, permitindo a análise confiável até frequências mais elevadas sem a saturação por ruído observada nos ensaios com 4 mm.

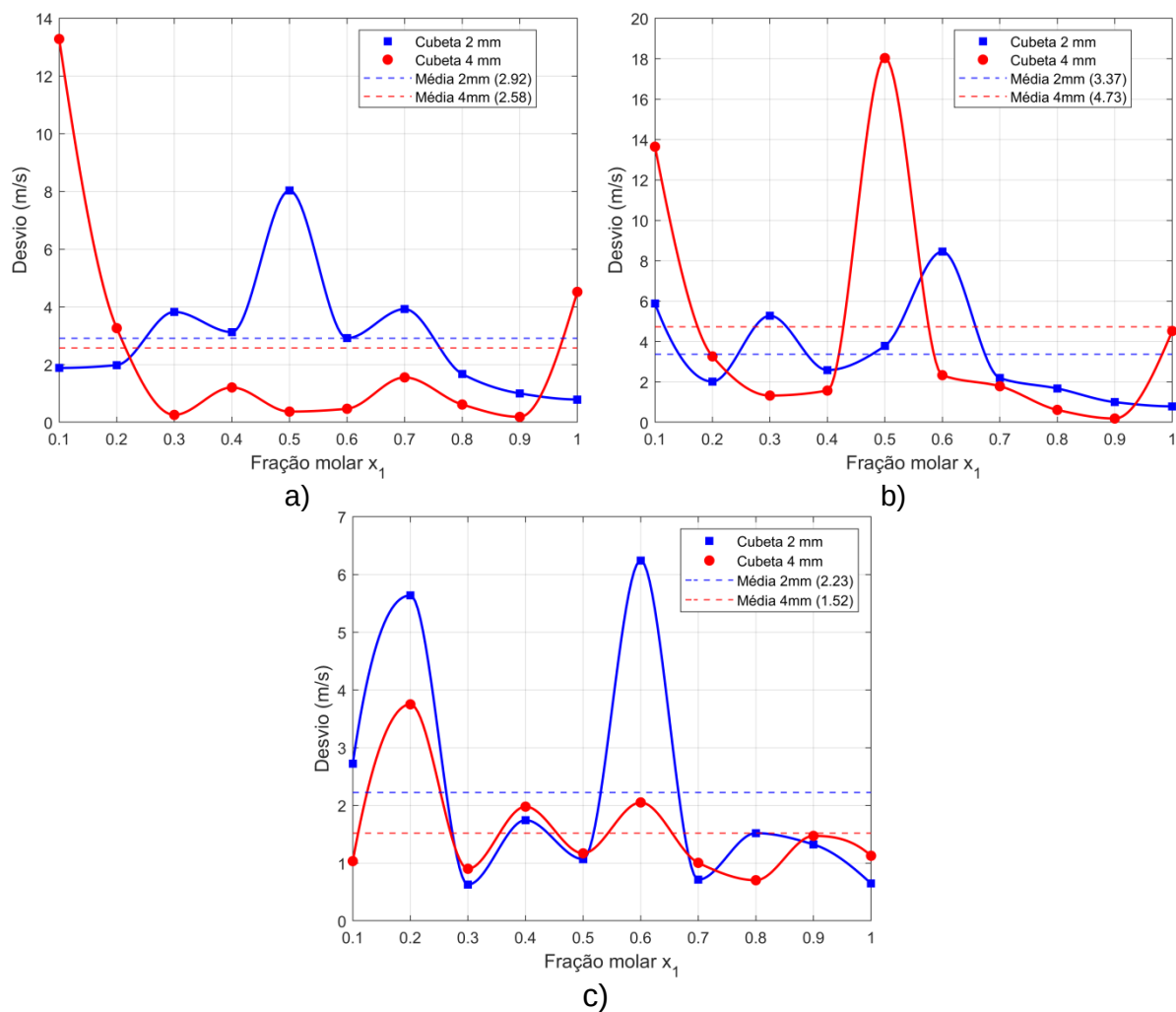
Nota-se, contudo, que para concentrações muito baixas (como de $x_1=0,2$), pode ocorrer uma leve inversão de posicionamento entre as curvas referentes às cubetas de 2 mm e 4 mm ao comparar-se diferentes temperaturas (Figuras 21 e 23). Esse comportamento não representa uma anomalia física do meio, mas sim um reflexo direto do limite de sensibilidade do sistema para amostras pouco atenuantes.

Para compreender de forma mais detalhada a relação entre velocidade de propagação, coeficiente de atenuação, temperatura, frequência e concentração do glicerol em misturas com água destilada, nas próximas subseções propõe-se uma análise isolada da temperatura para frequências específicas.

Com o propósito de examinar os dados experimentais obtidos para as misturas binárias de glicerol e água, a Figura 24 apresenta a distribuição dos desvios médios absolutos calculados para a velocidade de propagação, exibindo as condições térmicas de (a) 20°C, (b) 25°C e (c) 30°C. A metodologia adotada

consistiu na consolidação da variação observada entre as três medições repetidas na faixa espectral de 15 a 20 MHz, gerando um valor representativo de incerteza experimental para cada fração molar (x_1) avaliada individualmente, e para cada cubeta. Foram inseridas linhas tracejadas horizontais nos gráficos para indicar a magnitude global da variabilidade, estabelecendo um patamar de referência para a qualidade das medições em todo o intervalo de concentração analisado.

Figura 24 – Desvio médio absoluto das velocidades de propagação em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), para diferentes temperaturas: (a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C.



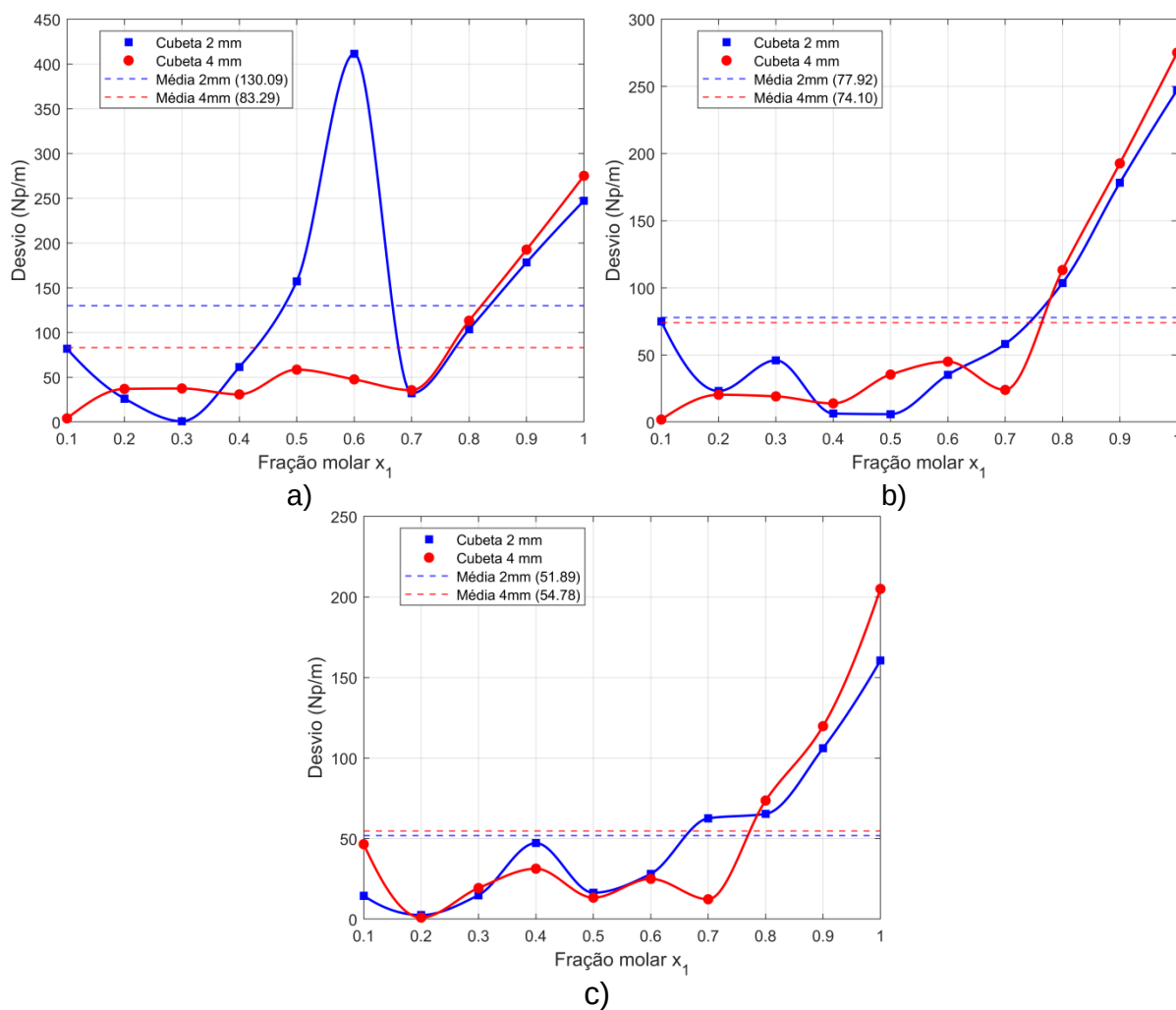
Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de incerteza baseou-se no estudo da dispersão dos dados em torno da média aritmética das triplicatas realizadas, caracterizando a precisão do sistema experimental através dos valores globais destacados pelas curvas tracejadas. Em

relação à velocidade de propagação, observa-se uma estabilidade nas medições, visto que os desvios globais oscilaram em magnitudes baixas, situando-se majoritariamente entre 1,52 m/s e 4,73 m/s. Ressalta-se que esses valores atestam uma repetibilidade regular do sistema, independentemente das diferentes larguras de banda e comportamentos acústicos específicos de cada amostra. Do ponto de vista metrológico e da propagação teórica de erros associada à equação (46), a velocidade é dependente das incertezas na aquisição dos espectros de fase (ϕ) e inversamente proporcional ao caminho acústico (L). Uma variação milimétrica na determinação do tamanho da cubeta (como flutuações na ordem de 0,1 mm) já seria matematicamente suficiente para propagar uma incerteza instrumental significativamente superior aos desvios máximos observados. Destacam-se positivamente os dados obtidos a temperatura de 30°C, onde as cubetas apresentaram a menor variabilidade registrada, evidenciando a alta confiabilidade do método para a determinação desta propriedade acústica.

A Figura 25 apresenta a distribuição dos desvios médios absolutos calculados para o coeficiente de atenuação, exibindo as condições térmicas de (a) 20°C, (b) 25°C e (c) 30°C.

Figura 25 – Desvio médio absoluto dos coeficientes de atenuação em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), para diferentes temperaturas: (a) 20°C; (b) 25°C; (c) 30°C.



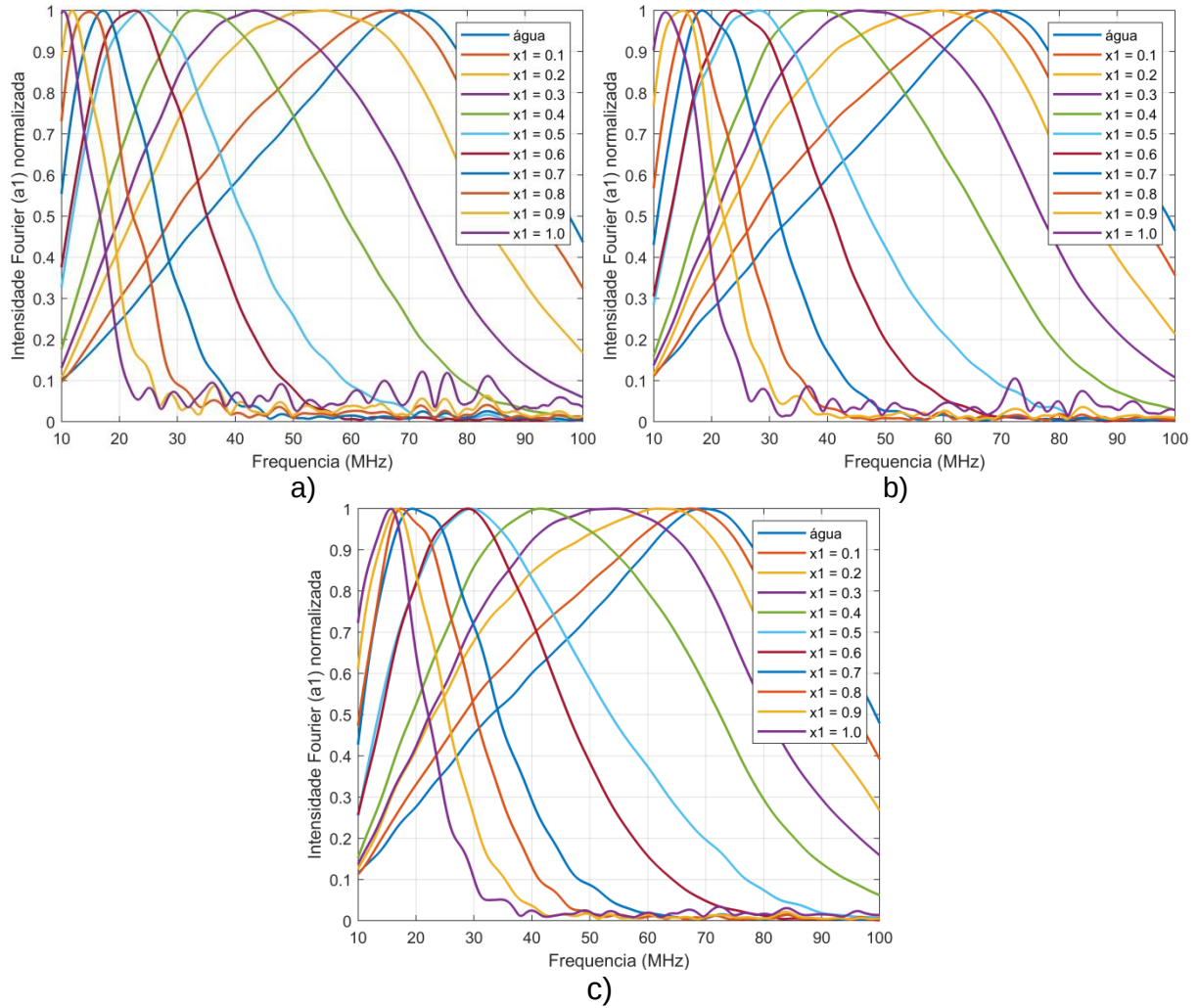
Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se a Figura 25, nota-se que, para o coeficiente de atenuação a qualidade das medições é sensivelmente influenciada pela temperatura, pois houve uma redução progressiva da incerteza global à medida que o sistema foi aquecido, partindo de pontos próximos a 130,09 Np/m em 20°C para valores significativamente mais refinados na ordem de 51,89 Np/m a 30°C, demonstrando que a estabilidade da mistura a temperaturas ligeiramente superiores favorecem a precisão na captura do sinal acústico.

4.4 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS ACÚSTICOS DE MISTURAS DE GLICEROL E ÁGUA DESTILADA

A caracterização acústica de sistemas binários exige, além da compreensão do comportamento espectral, a avaliação da influência das variáveis termodinâmicas sobre as propriedades físicas do meio a ser caracterizado. Para proceder com a análise comparativa da influência da temperatura e da concentração nas grandezas acústicas, fez-se necessária, inicialmente, a seleção de uma frequência que garantisse a integridade do sinal em todas as condições experimentais. A Figura 26 apresenta os espectros de magnitude obtidos para todas as concentrações de glicerol nas temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C. A análise destes espectros revela que a elevada atenuação do glicerol puro atua como um filtro, diminuindo significativamente amplitude do espectro em frequências superiores a 30 MHz para as amostras com maiores concentrações de glicerol. Desta forma, optou-se por fixar a frequência de análise em 15 MHz, ponto onde se observa uma amplitude de sinal visível e estável para a totalidade das amostras.

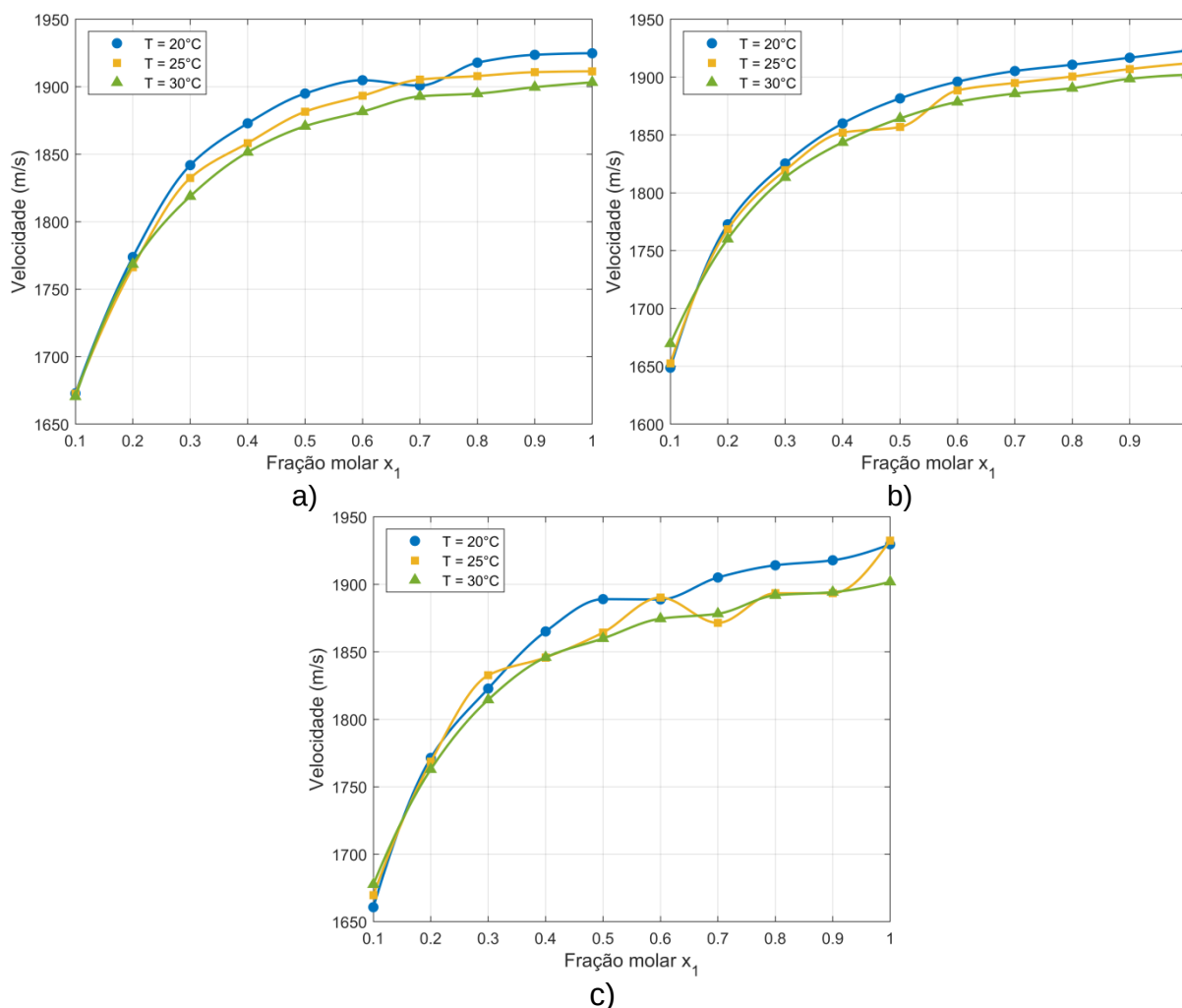
Figura 26 - Espectros de magnitude normalizados do sinal para misturas de glicerol e água em diferentes concentrações nas temperaturas de: (a) 20°C; (b) 25°C; e (c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após estabelecer a frequência de referência, a Figura 27 apresenta o comportamento da velocidade de fase em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$) a 15 MHz, comparando-se as curvas de 20°C, 25°C e 30°C obtidas através da cubeta de 2 mm, de 4 mm e pelo método de correlação cruzada.

Figura 27 – Velocidade de fase em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), a 15 MHz para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, obtida por: (a) cubeta de 2 mm; (b) cubeta de 4 mm; e (c) método de correlação cruzada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A visualização dos dados evidencia, primeiramente, a convergência entre os três métodos de processamento de forma geral, apresentando variações restritas aos limites de desvio globais previamente quantificados na seção anterior (com máximos na ordem de 4,73 m/s nas piores condições térmicas avaliadas), validando o método experimental independentemente do caminho acústico ou do algoritmo empregado. A configuração geral das curvas demonstra a predominância da variação da compressibilidade adiabática (κ) sobre a densidade na determinação da velocidade de propagação, resultando em um crescimento da velocidade conforme se adiciona soluto ao sistema. Neste contexto, em relação aos discretos cruzamentos observados entre as curvas de diferentes temperaturas nas Figuras 27

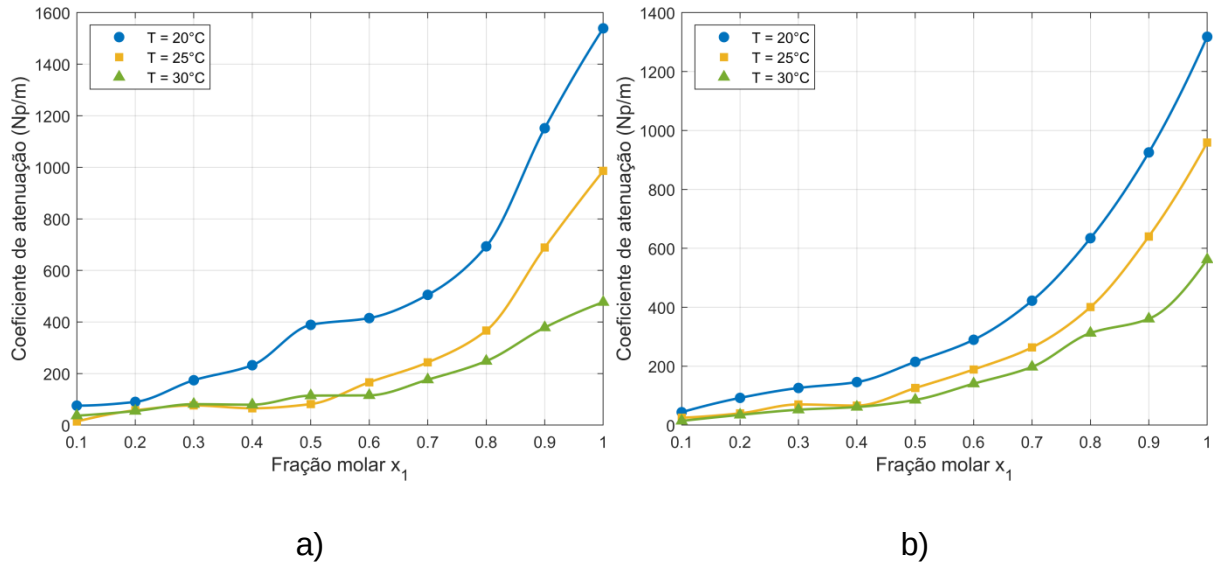
(a, b e c), esclarece-se que tais sobreposições não representam inversões anômalas no comportamento termofísico das misturas. Trata-se de um fenômeno inerente à aquisição de dados experimentais, que ocorre em pontos específicos onde a variação do parâmetro acústico, gerada pelo degrau térmico de 5 °C, torna-se da mesma ordem de grandeza da incerteza de medição do sistema.

A análise da influência térmica sobre a velocidade de propagação demonstra um fenômeno de inversão de comportamento característico deste sistema aquoso, visto que, na região de baixa concentração de glicerol ($x_1 \leq 0,1$), nota-se que as curvas de temperatura superior de 30°C apresentam velocidades ligeiramente mais altas que as de temperatura inferior, a 20°C. A relação diretamente proporcional entre a velocidade de propagação e a temperatura é uma manifestação esperada nas misturas com maior concentração de água, uma vez que, para água destilada, este comportamento ocorre até aproximadamente 74°C, onde a curva de velocidade de fase por temperatura torna-se decrescente (Povey, Capítulo 2,1997).

Entretanto, à medida que a concentração de glicerol aumenta na mistura, observa-se uma inversão progressiva na relação entre velocidade e temperatura, de modo que, para $x_1 > 0,1$ a velocidade passa a diminuir com o aquecimento. Esta característica (onde as curvas de 30°C situam-se abaixo das curvas de 20°C) reflete um comportamento típico de líquidos orgânicos onde a agitação causada pelo aquecimento aumenta a distância intermolecular e, conseqüentemente, a compressibilidade do meio, superando as forças das redes de ligações de hidrogênio e reduzindo a velocidade de propagação da onda acústica (Povey, 1997; Khelladi et al., 2009).

A Figura 28 ilustra o coeficiente de atenuação em função da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$) a 15 MHz, comparando-se as curvas de 20°C, 25°C e 30°C obtidas através das cubetas de 2 mm e 4 mm.

Figura 28 – Coeficiente de atenuação da concentração de glicerol (x_1) em água destilada ($1 - x_1$), a 15 MHz para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, obtida por: (a) cubeta de 2 mm; e (b) cubeta de 4 mm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise das curvas de coeficiente de atenuação demonstra um crescimento exponencial da atenuação conforme a mistura se aproxima do glicerol puro, comportamento que pode ser explicado pela teoria clássica de absorção viscosa, em conjunto com exigindo os efeitos de relaxação estrutural e da viscosidade de volume, como abordado por Slie e Litovitz (1966) em relação às contribuições dos dois fatores para a atenuação no glicerol. Verifica-se também, uma divergência nos valores medidos para altas concentrações na cubeta de 4 mm (Figura 26b), onde a atenuação aparenta ser menor do que na cubeta de 2 mm. Este efeito pode ocorrer devido à redução significativa na amplitude do sinal recebido no transdutor, conforme discutido no capítulo anterior, reforçando a cubeta de 2 mm como a geometria mais confiável para medir coeficiente de atenuação em fluidos altamente atenuantes.

Em relação ao impacto térmico sobre o coeficiente de atenuação, verifica-se um padrão claro e distinto do observado para a velocidade. As curvas de coeficiente de atenuação exibem uma dependência térmica inversamente proporcional, evidenciada pelo distanciamento expressivo entre as curvas (especialmente para concentrações acima de $x_1=0,5$), onde a temperatura mais baixa (20°C) resulta nos maiores coeficientes de atenuação, enquanto a temperatura superior (30°C) reduz

as perdas, independente da concentração de glicerol e água. Os eventuais cruzamentos ou discretas ondulações observadas pontualmente nestas curvas não configuram anomalias do fluido, consistindo em flutuações inerentes à aquisição experimental. Tais variações encontram-se estritamente dentro das margens globais de desvio e incerteza do sistema para o coeficiente de atenuação (conforme previamente mapeado e detalhado nas Figuras 25 a, b e c).

4.5 ANÁLISE COMPARATIVA COM DADOS DE REFERÊNCIA

Os valores de velocidade medidos foram comparados aos dados de referência encontrados na literatura com o intuito de verificar a concordância dos resultados experimentais. Desta forma, a Tabela 4 apresenta essa comparação nas misturas de glicerol (x_1) e água destilada ($1 - x_1$), para as temperaturas de 20° C, 25° C e 30°C, a 15 MHz. Os dados, obtidos utilizando-se as cubetas de caminho acústico (L) de 2 e 4 mm, e o método de correlação cruzada, são contrapostos aos resultados obtidos em Hoga *et al.* (2018) e Negadi *et al.* (2017), comparados através do erro relativo percentual.

Tabela 4 – Comparação dos valores experimentais de velocidade do som com a literatura em diferentes temperaturas.

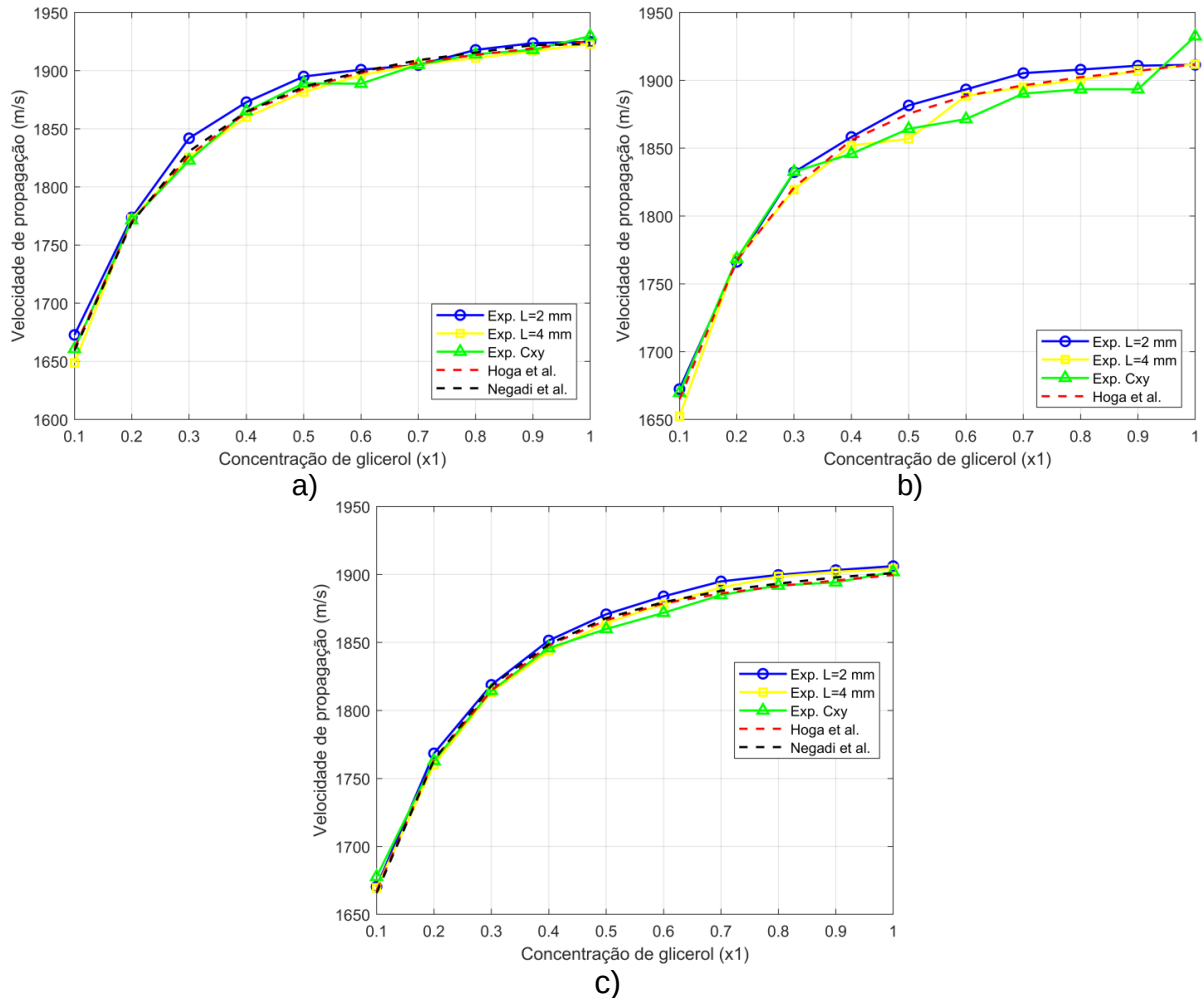
x_1 Glicerol	L = 2 mm	L = 4 mm	Cxy			L = 2 mm		L = 4 mm		Cxy	
	Exp. (m/s)	Exp. (m/s)	Exp. (m/s)	Hoga <i>et al.</i> (m/s)	Negadi <i>et al.</i> (m/s)	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>
T = 20°C											
0,1	1672,7	1648,7	1660,7	1661,3	1659,3	0,69	0,81	0,76	0,64	0,03	0,09
0,2	1773,8	1772,7	1771,4	1770,2	1769,3	0,21	0,25	0,14	0,19	0,07	0,12
0,3	1841,9	1825,3	1822,8	1826,9	1830,6	0,82	0,62	0,09	0,29	0,23	0,43
0,4	1872,9	1860,0	1865,1	1863,9	1864,7	0,48	0,44	0,21	0,25	0,06	0,02
0,5	1895,0	1881,6	1889,1	1884,4	1886,0	0,56	0,48	0,15	0,23	0,25	0,16
0,6	1900,9	1896,1	1888,8	1898,4	1899,3	0,13	0,08	0,12	0,17	0,50	0,55
0,7	1904,8	1905,3	1905,1	1906,8	1909,0	0,10	0,22	0,08	0,20	0,09	0,20
0,8	1917,9	1910,7	1914,1	1913,5	1915,6	0,23	0,12	0,14	0,25	0,03	0,08
0,9	1923,7	1916,8	1917,9	1919,1	1922,0	0,24	0,09	0,12	0,27	0,07	0,22
1,0	1924,8	1923,0	1929,7	1925,5	1922,9	0,03	0,10	0,13	0,00	0,22	0,35

x_1 Glicerol	L = 2 mm	L = 4 mm	Cxy			L = 2 mm		L = 4 mm		Cxy	
	Exp. (m/s)	Exp. (m/s)	Exp. (m/s)	Hoga <i>et al.</i> (m/s)	Negadi <i>et al.</i> (m/s)	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>
T = 25°C											
0,1	1672,4	1652,4	1669,7	1664,9	-	0,45	-	0,75	-	0,29	-
0,2	1766,2	1768,5	1768,6	1767,4	-	0,07	-	0,06	-	0,07	-
0,3	1832,3	1819,5	1832,6	1821,0	-	0,62	-	0,09	-	0,64	-
0,4	1858,3	1852,0	1845,8	1856,1	-	0,12	-	0,22	-	0,55	-
0,5	1881,5	1856,8	1864,3	1875,4	-	0,32	-	0,99	-	0,59	-
0,6	1893,3	1888,5	1890,3	1888,6	-	0,25	-	0,00	-	0,91	-
0,7	1905,4	1895,0	1871,4	1896,3	-	0,48	-	0,07	-	0,32	-
0,8	1907,9	1900,5	1893,4	1902,3	-	0,30	-	0,09	-	0,47	-
0,9	1910,8	1907,0	1893,4	1907,0	-	0,20	-	0,00	-	0,71	-
1,0	1911,4	1911,9	1932,5	1911,9	-	0,03	-	0,00	-	1,08	-
x_1 Glicerol	L = 2 mm	L = 4 mm	Cxy			L = 2 mm		L = 4 mm		Cxy	
	Exp. (m/s)	Exp. (m/s)	Exp. (m/s)	Hoga <i>et al.</i> (m/s)	Negadi <i>et al.</i> (m/s)	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>	E_R (%) Hoga <i>et al.</i>	E_R (%) Negadi <i>et al.</i>	Exp. (m/s)	Exp. (m/s)
T = 30°C											
0,1	1670,4	1669,6	1677,7	1667,4	1665,8	0,18	0,27	0,13	0,23	0,62	0,71
0,2	1768,4	1760,1	1762,9	1764,0	1763,5	0,25	0,28	0,22	0,19	0,06	0,03
0,3	1818,8	1813,3	1814,5	1814,7	1818,2	0,23	0,03	0,08	0,27	0,01	0,20
0,4	1851,5	1843,6	1845,9	1848,0	1848,8	0,19	0,14	0,24	0,28	0,11	0,16
0,5	1870,8	1864,3	1859,9	1866,4	1867,9	0,24	0,15	0,11	0,19	0,35	0,43
0,6	1881,6	1878,5	1874,6	1878,8	1879,7	0,15	0,10	0,01	0,06	0,22	0,27
0,7	1892,9	1885,8	1878,2	1886,0	1888,0	0,37	0,26	0,01	0,12	0,41	0,52
0,8	1894,9	1890,5	1891,9	1891,5	1893,3	0,18	0,09	0,05	0,15	0,02	0,07
0,9	1899,7	1898,6	1894,2	1895,6	1897,9	0,22	0,09	0,16	0,04	0,07	0,19
1,00	1903,3	1902,0	1901,8	1899,6	1901,0	0,19	0,12	0,12	0,05	0,12	0,04

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 ilustra o comportamento da velocidade do som em função da concentração de glicerol na mistura (x_1) para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, a 15 MHz, comparando-se os valores experimentais e da literatura obtidos em Hoga *et al.* (2018) e Negadi *et al.* (2017), conforme a Tabela 4.

Figura 29 – Comparação entre as velocidade de propagação em função da fração molar, obtidas experimentalmente a 15 MHz e de Hoga et al. (2018) e Negadi et al. (2017), para as temperaturas de: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De forma geral, os erros relativos percentuais mostraram-se baixos, atingindo no máximo 1,08% de distanciamento dos dados da literatura. A análise comparativa demonstra que os dados experimentais de velocidade de fase obtidos com as cubetas com caminho acústico de 2 mm e 4 mm apresentaram maior concordância com a literatura. Quantitativamente, para a cubeta de 2 mm, o erro de medição máximo manteve-se inferior a 0,82% em toda a faixa de concentração, porém com um erro relativo médio 0,26%. Em contrapartida, a utilização da cubeta de 4 mm resultou em desvios superiores, atingindo erros de até 0,99%, todavia, com um erro médio de 0,19%. Os maiores valores de erro relativo estão relacionados ao método do espectro cruzado, atingindo uma máxima de 1,08% com um erro relativo médio 0,28%. As possíveis fontes de variação na aquisição dos parâmetros acústicos do

glicerol e suas misturas podem ser atribuídas a diferentes fontes de materiais e métodos de purificação dos elementos químicos aplicados, principalmente em relação ao estudo de Negadi *et al.* (2017); erros na pesagem ou mistura dos componentes para formação das soluções binárias; além da aplicação de técnicas diferentes de medição.

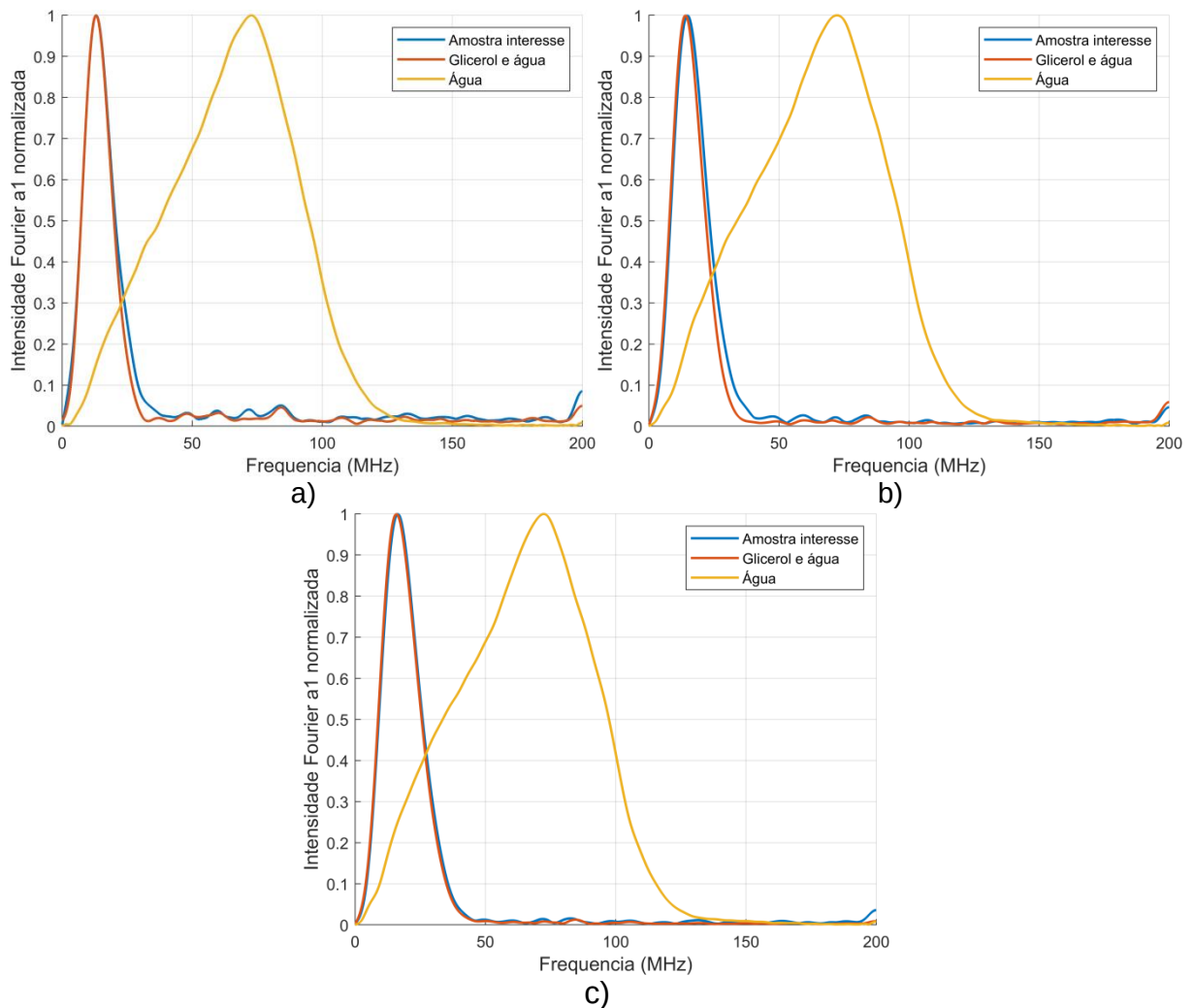
4.6 MEDIÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO UTILIZANDO AS MISTURAS DE GLICEROL E ÁGUA DESTILADA COMO LÍQUIDO DE REFERÊNCIA

Nesta seção buscou-se explorar os diferentes resultados de coeficiente de atenuação em função da frequência, para 20, 25 e 30°C, dos óleos de rícino e oliva (azeite de oliva), quando utilizado água destilada e misturas de glicerol e água destilada em diferentes concentrações, buscando-se uma faixa mais abrangente de frequência com resultados válidos. A subseção 4.6.1 trata dos resultados referentes ao óleo de rícino, enquanto que para o óleo de oliva, os resultados são apresentados na subseção 4.6.2. Em ambas as situações foram utilizadas apenas a cubeta com caminho acústico de 2 mm e ajuste de alinhamento manual.

4.6.1 Coeficiente de atenuação no óleo de rícino

Para desempenhar o papel de líquido de referência na medição do coeficiente de atenuação do óleo de rícino, optou-se pela amostra de concentração $x_1 = 0,9$, uma vez que, comparado com o líquido de interesse, esta possui uma maior sobreposição de frequências quando analisado a magnitude do espectro. Para visualizar este efeito, a Figura 30 apresenta a magnitude do espectro normalizado do sinal direto do óleo de rícino (líquido de interesse), da mistura de glicerol e água destilada de concentração $x_1 = 0,9$, e de água destilada pura, para a) 20°C, b) 25°C e c) 30°C.

Figura 30 – Espectro normalizado do sinal direto do óleo de rícino, mistura de glicerol $x_1 = 0,9$, e água destilada pura para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para determinar o coeficiente de atenuação do óleo de rícino através de (47), é necessário definir o coeficiente de atenuação do líquido de referência $\alpha_r(f, T)$. Para isto, considerando o caso do uso das misturas de glicerol e água como líquido de referência pode-se obter seu coeficiente de atenuação através de (42). Entretanto, a utilização direta desses dados experimentais acarretaria na propagação do ruído intrínseco dessas medições para o cálculo final, diminuindo a qualidade dos resultados obtidos para os óleos. Consequentemente, optou-se por aproximar as curvas de coeficiente de atenuação das misturas de glicerol e água, caracterizadas previamente por intermédio da água destilada como líquido de referência, para um polinômio de dependência quadrática da frequência. Esse procedimento de ajuste foi realizado selecionando-se, para cada temperatura, a faixa de frequência onde o

sinal apresentava maior integridade e estabilidade, utilizando as funções “*polyfit*” e “*polyval*” disponíveis no software Matlab para gerar os coeficientes de um polinômio de segunda ordem, o qual foi posteriormente utilizado para extrapolar o comportamento da atenuação para toda a faixa de frequência de interesse. A escolha inicial por um ajuste quadrático justifica-se pela concordância com a teoria clássica de absorção acústica em fluidos viscosos, onde a atenuação é proporcional ao quadrado da frequência (Bilaniuk; Wong, 1993).

Contudo, visando adequar a representação dos resultados ao modelo $\alpha = \alpha_0 f^n$, adotado na literatura acústica para a caracterização de fluidos, o modelo polinomial ajustado, composto pelos termos não-linear (quadrático), linear e constante, foi matematicamente adaptado (Holmes; Parker; Povey, 2011). Esta conversão foi realizada aplicando-se uma transformação logarítmica sobre os dados da curva extrapolada, seguida de uma regressão linear, permitindo assim a extração dos parâmetros α e n . As expressões (68), (69) e (70) apresentam a equação em função da frequência obtida pelo ajuste polinomial para a mistura de $x_1 = 0,9$, para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, respectivamente.

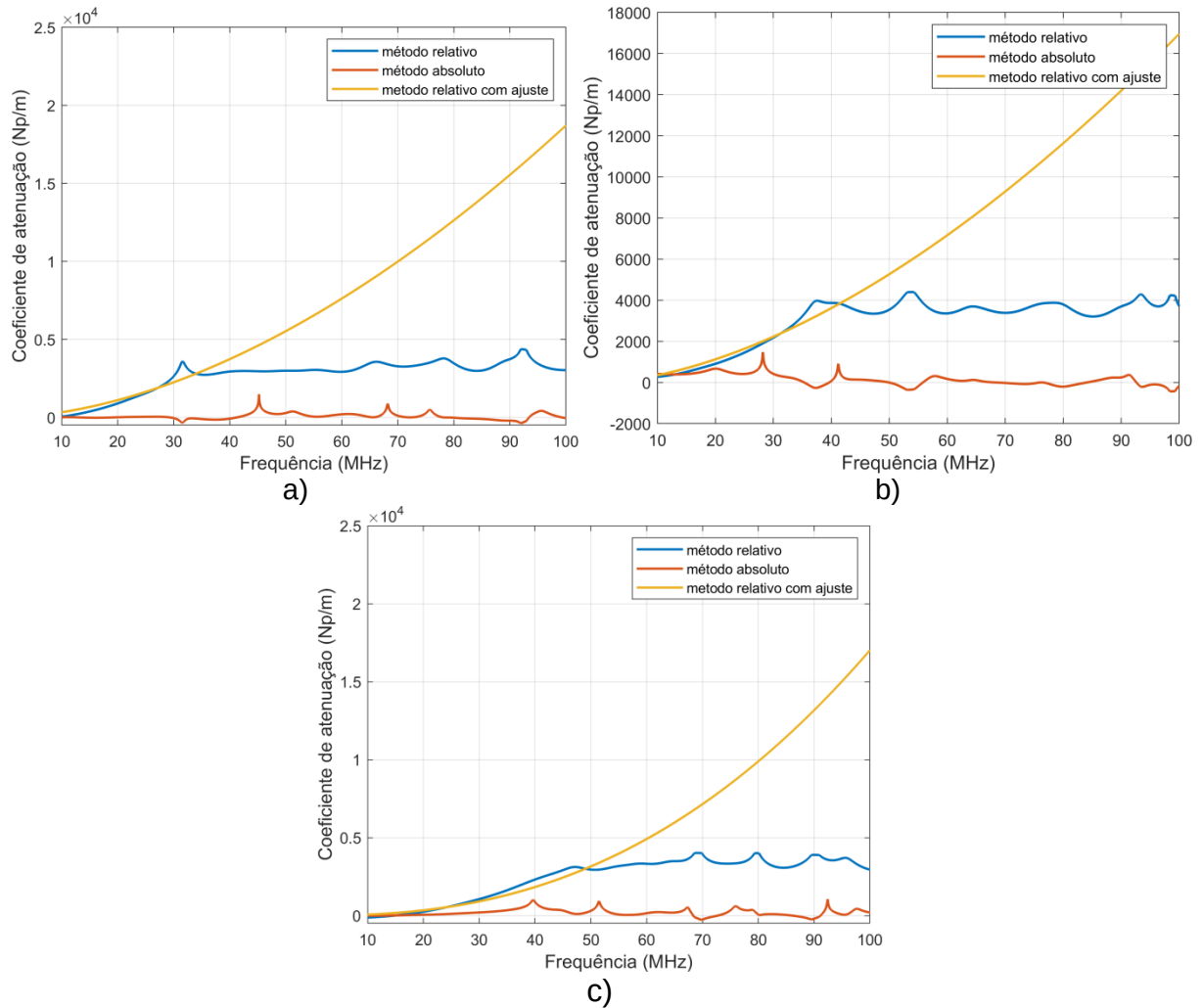
$$\alpha(f) = 5,6559 \cdot f^{1,7596}, \quad (68)$$

$$\alpha(f) = 7,1528 \cdot f^{1,6873}, \quad (69)$$

$$\alpha(f) = 4,6155 \cdot f^{1,8450}. \quad (70)$$

A Figura 31 apresenta o coeficiente de atenuação em função da frequência da mistura de concentração $x_1 = 0,9$, utilizando-se a água como líquido de referência (método relativo), somente o primeiro e segundo sinal da própria amostra (método absoluto), e a aproximação polinomial (método relativo com ajustes), para a) 20° C, b) 25°C e c) 30°C, respectivamente.

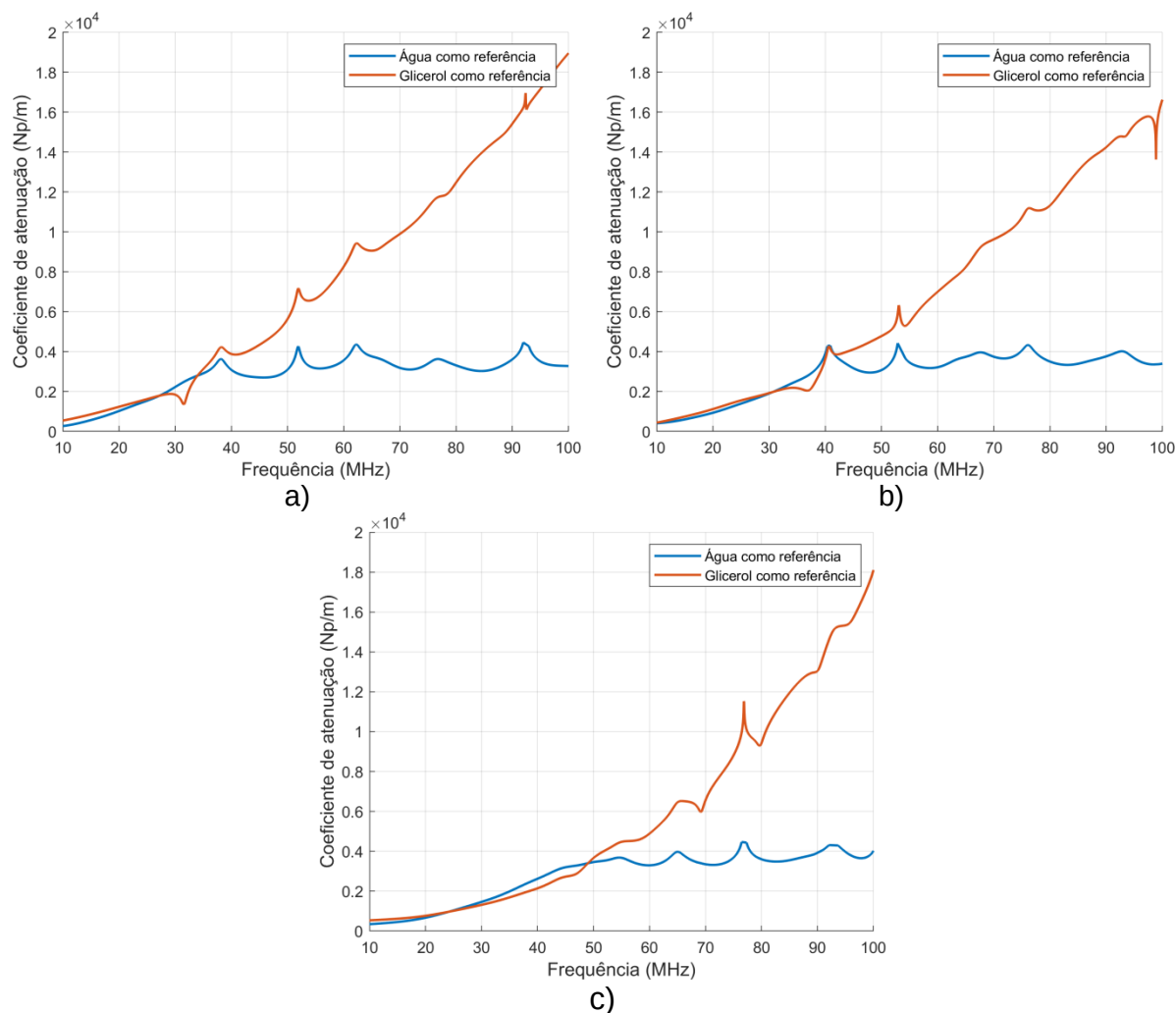
Figura 31 - Coeficiente de atenuação em função da frequência para $x_1 = 0,9$, utilizando-se o método relativo, absoluto e a aproximação polinomial do método relativo para: a) 20°C, b) 25°C e c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 32 apresenta a comparação dos valores do coeficiente de atenuação em função da frequência do óleo de rícino quando utilizado a mistura de concentração $x_1 = 0,9$ e água destilada como líquido de referência, para a) 20°C, b) 25°C e 30°C, respectivamente.

Figura 32 - Coeficiente de atenuação em função da frequência do óleo de rícino utilizando-se a mistura de concentração $x_1 = 0,9$ e água destilada como líquido de referência, para: a) 20°C, b) 25°C e c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando-se os resultados obtidos na Figura 32, nota-se que, o coeficiente de atenuação cresce rapidamente conforme o aumento da frequência. Entretanto, observa-se também a presença de oscilações e picos locais sobrepostos à tendência de crescimento da curva, possivelmente decorrentes de artefatos residuais do processo experimental oriundo de instabilidades espectrais herdadas do sinal de referência.

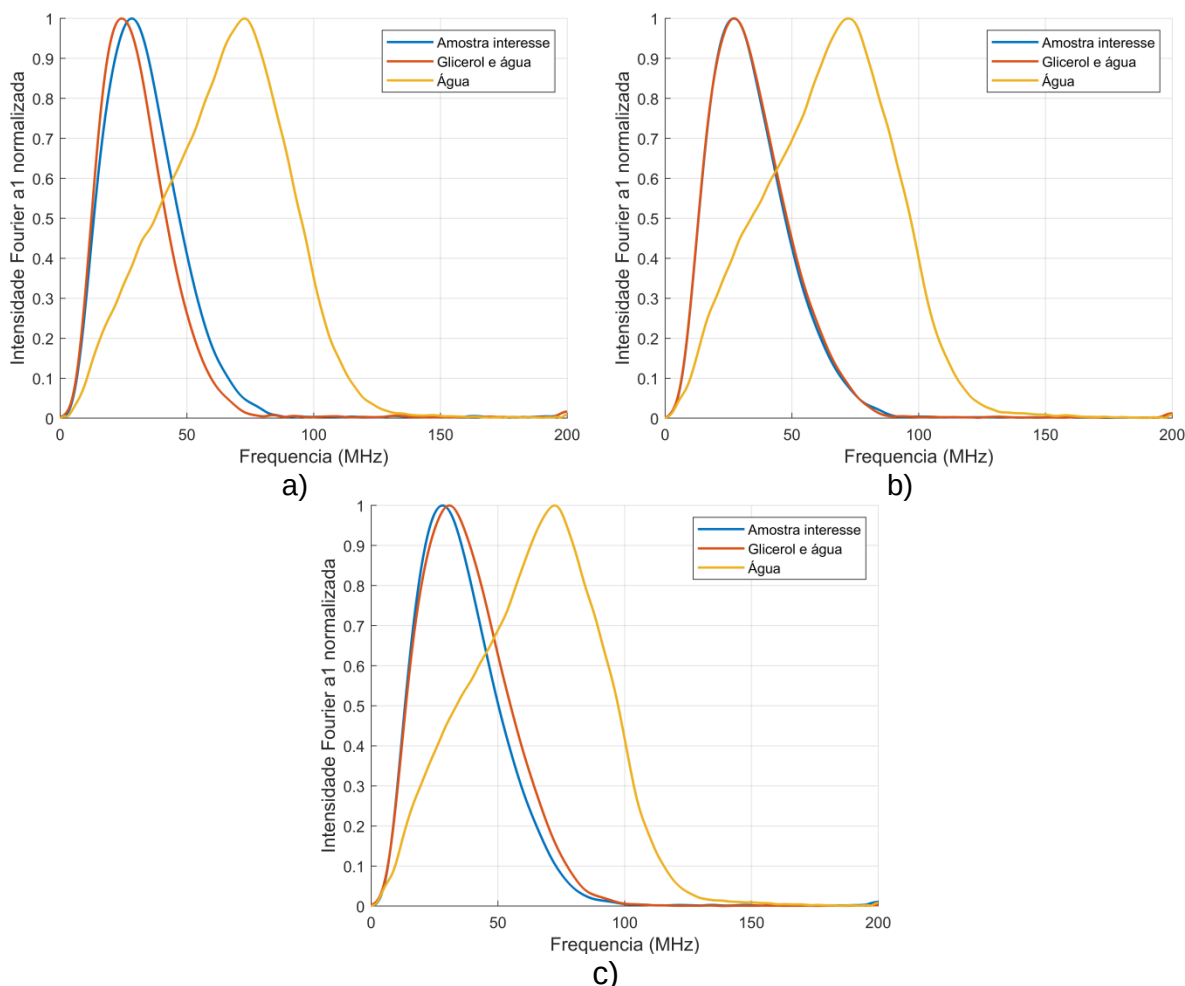
Para altas frequências existe uma lacuna de dados referente ao coeficiente de atenuação do óleo de rícino, todavia, pode-se aferir que, apesar dos ruídos e das oscilações, os dados obtidos estão próximos do esperado, uma vez que, os valores determinados do coeficiente de atenuação do óleo de rícino a 20 e 25°C, numa

frequência de 100 MHz, foram 19013,81 Np/m e 16773,30 Np/m, sendo que este a 23°C deve estar próximo de 16463,48 Np/m para a frequência de 100 MHz (Kushibiki *et al.*, 1995).

4.6.2 Coeficiente de atenuação no óleo de oliva

Para a caracterização do óleo de oliva, optou-se por utilizar a mistura binária de concentração $x_1 = 0,5$ de glicerol em água, tendo em vista que, comparado com o líquido de interesse, esta possui uma maior sobreposição de frequências quando analisado a magnitude do espectro. Para facilitar a percepção deste efeito, a Figuras 33 apresenta a magnitude do espectro normalizado do sinal direto do óleo de oliva (líquido de interesse), da mistura de glicerol e água destilada de concentração $x_1 = 0,5$, e de água destilada pura, para 20, 25 e 30°C, respectivamente.

Figura 33 - Espectro normalizado do sinal direto do óleo de oliva, mistura de glicerol $x_1 = 0,5$, e água destilada pura para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

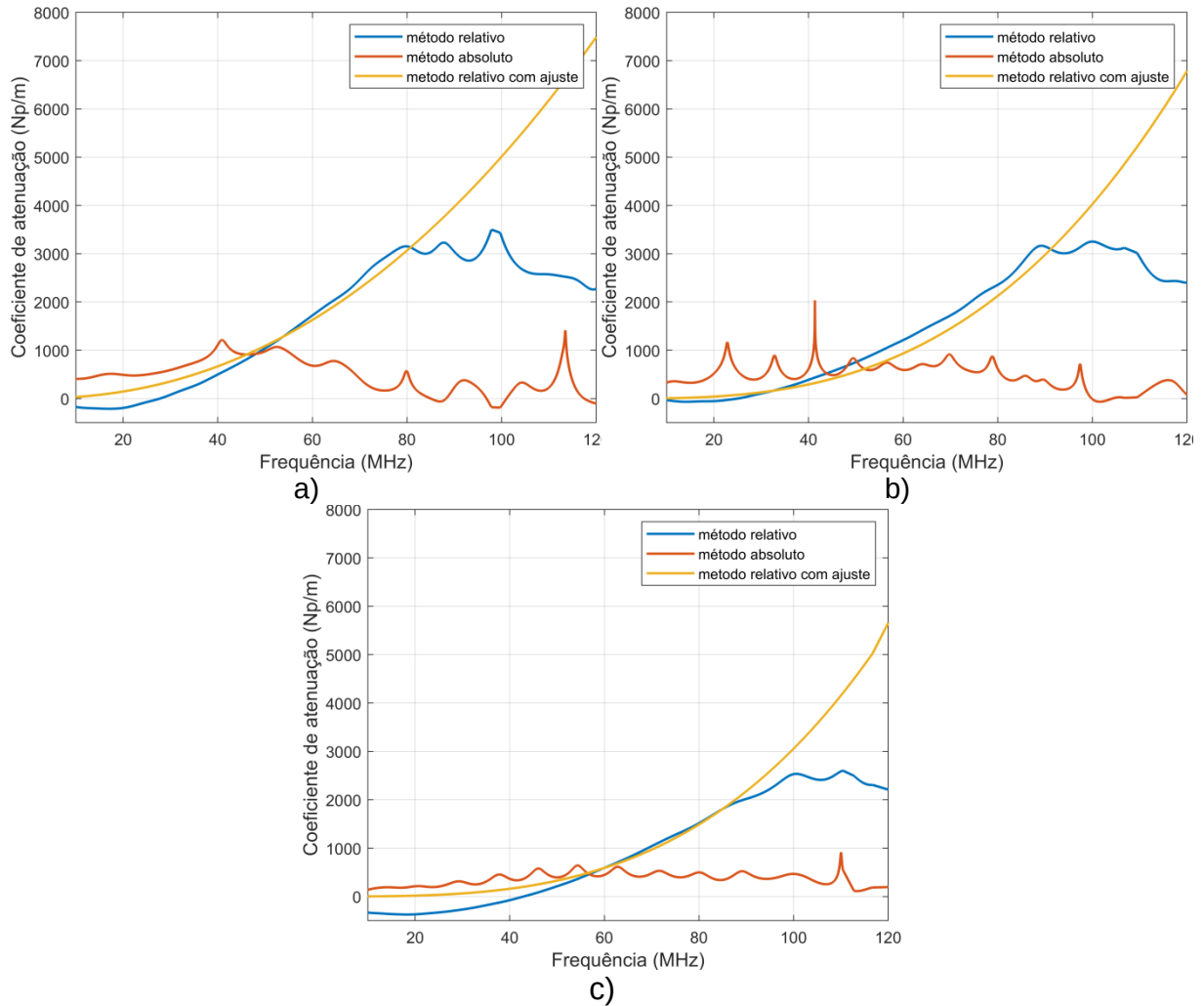
Repetiram-se os procedimentos anteriores descritos para o óleo de rícino. As expressões (71), (72) e (73) apresentam a equação em função da frequência obtida pelo ajuste polinomial para a mistura de $x_1 = 0,5$, para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C, respectivamente. Desta maneira, a Figura 34 apresenta o coeficiente de atenuação em função da frequência da mistura de concentração $x_1 = 0,5$, utilizando-se a água como líquido de referência (método relativo), somente o primeiro e segundo sinal da própria amostra (método absoluto), e a aproximação polinomial (método relativo com ajustes), para a) 20°C, b) 25°C e c) 30°C, respectivamente.

$$\alpha(f) = 0,1978 \cdot f^{2,2019} \quad (71)$$

$$\alpha(f) = 0,0076 \cdot f^{2,8621} \quad (72)$$

$$\alpha(f) = 0,0011 \cdot f^{3,2219} \quad (73)$$

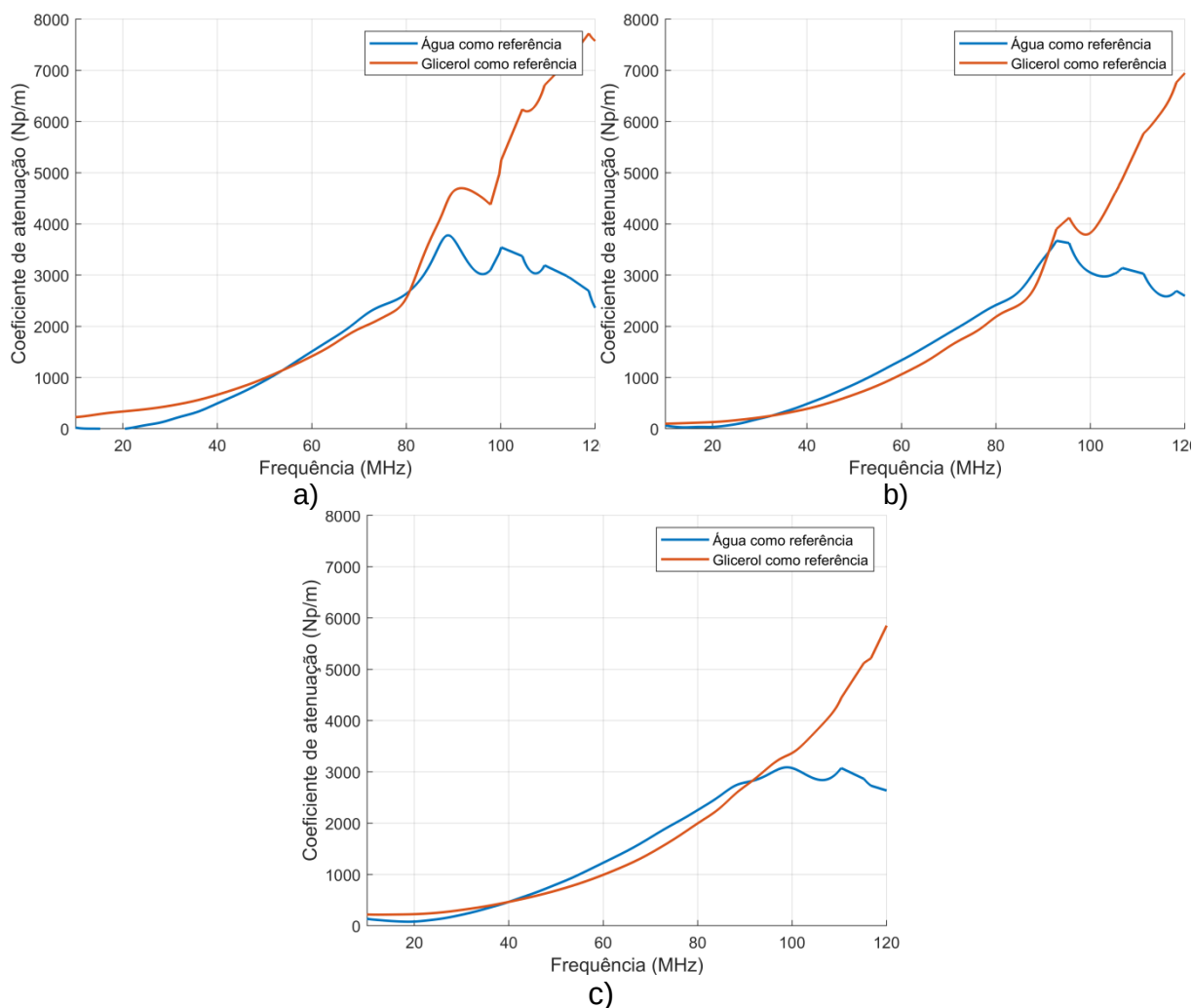
Figura 34 - Coeficiente de atenuação em função da frequência para $x_1 = 0,5$, utilizando-se o método relativo, absoluto e a aproximação polinomial do método relativo para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figuras 35 compara os valores do coeficiente de atenuação em função da frequência do óleo de oliva quando utilizado a mistura de glicerol e água de concentração $x_1 = 0,5$ e água destilada como líquido de referência, para a) 20°C, b) 25°C e c) 30°C, respectivamente.

Figura 35 - Coeficiente de atenuação em função da frequência do óleo de oliva utilizando-se a mistura de concentração $x_1 = 0,5$ e água destilada como líquido de referência, para: a) 20°C; b) 25°C; e c) 30°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que, de forma semelhante ao óleo de rícino, o coeficiente de atenuação apresenta um aumento contínuo e esperado com o avanço da frequência. Quando as misturas de glicerol foram utilizadas como referência, o limite de detecção do sinal (saturação) ocorreu em frequências mais baixas. Nesse contexto, ressalta-se que a substituição pela água destilada permitiu a caracterização em uma banda de frequências visivelmente mais larga em comparação às misturas, estendendo-se até a região de 80 a 100 MHz, fenômeno que é explicado pela baixa atenuação da água, permitindo a preservação da amplitude do sinal, permitindo explorar de forma mais eficiente a sobreposição das bandas e mantendo uma relação sinal-ruído satisfatória em altas frequências. Entretanto, nota-se que,

especificamente nessa faixa entre 80 e 100 MHz, os resultados experimentais para o óleo de oliva apresentaram oscilações espúrias, com flutuações de coeficiente de atenuação que chegam a apresentar quedas abruptas da ordem de 800 Np/m em comparação ao observado para o óleo de rícino, comportamento inesperado dado a menor viscosidade do óleo de oliva, o que sugere limitações pontuais de sensibilidade ou estabilidade do sinal nesta região.

Para o óleo de oliva, também consta uma lacuna de dados referente ao coeficiente de atenuação, portanto, não será possível averiguar a concordância dos resultados em altas frequências. O trabalho de Chanamai e McClements (1998) obteve um coeficiente de atenuação de 61,9 Np/m a 25°C, numa frequência de 10 MHz. Para estas mesmas circunstâncias, o coeficiente de atenuação obtido utilizando-se a mistura de glicerol e água destilada de concentração $x_1 = 0,5$ como líquido de referência, foi aproximadamente 62,26 Np/m, já para a água destilada como líquido de referência obteve-se 62,30 Np/m.

4.7 CONSIDERAÇÕES PARCIAIS

De forma geral, os resultados discutidos neste capítulo demonstram a aplicabilidade da técnica de espectroscopia ultrassônica para a caracterização de fluidos atenuantes e de alta viscosidade. A análise das misturas de glicerol e água evidenciou a estabilidade do sistema experimental, com desvios globais que se mantiveram em magnitudes baixas. Além disso, os ensaios mostraram que a cubeta de 2 mm apresenta desempenho superior para manter a largura de banda efetiva em meios com alta atenuação.

A utilização da mistura de glicerol como líquido de referência também se mostrou uma estratégia viável para lidar com as limitações de saturação do sinal. Permitindo-se extrair os parâmetros acústicos dos óleos vegetais de forma confiável, superando o uso da água destilada, principalmente para o caso do óleo de rícino.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho atingiu-se o objetivo geral ao validar o uso de misturas binárias de glicerol e água como líquidos de referência para a medição do coeficiente de atenuação de sistemas mais atenuantes, buscando-se uma faixa mais abrangente de frequência com resultados válidos de espectroscopia ultrassônica, ampliando a banda efetiva de análise para a região de 80 a 100 MHz em óleos vegetais (superando a saturação observada com o uso da água destilada com líquido de referência), consolidando-se assim, uma metodologia robusta para a caracterização de fluidos.

Uma das principais contribuições científicas desta dissertação reside na estruturação e disponibilização de uma base de dados abrangente e parametrizada, registrando o comportamento da velocidade de fase e coeficiente de atenuação em função da frequência (na faixa de 10 a 100 MHz), temperatura (entre 20°C e 30°C) e da concentração em fração molar das misturas de glicerol-água, garantindo repetibilidade global com desvios máximos na ordem de 4,73 m/s. A análise dos parâmetros acústicos observados demonstrou uma estreita relação entre o aumento da concentração de glicerol e a variação da compressibilidade adiabática e da densidade do meio, bem como a influência determinante da viscosidade nos mecanismos de absorção da onda ultrassônica.

Em relação ao desenvolvimento instrumental, a implementação do sistema de controle de posicionamento demonstrou eficácia ao operar em malha fechada com um controlador proporcional (P), cujo algoritmo atua na minimização do erro de posição via correlação cruzada. Esta estratégia demonstrou vantagens ao garantir a fixação da cubeta na posição de setpoint, impedindo deslocamentos indesejados no período de estabilização da temperatura, e durante a execução das medições. Esta estabilidade mecânica é importante para assegurar a integridade do ensaio, mantendo o paralelismo e eliminando flutuações posicionais que poderiam comprometer a aplicação da metodologia.

Os resultados das propriedades acústicas e termofísicas obtidos evidenciaram uma elevada concordância com os valores de referência da literatura. A análise de erro revelou que, o uso das cubetas de 2 mm e 4 mm resultou em erros relativos inferiores a 1% para todos os casos avaliados, confirmando a adequação

do método relativo proposto. Observou-se ainda que, mesmo quando aplicada a técnica de densidade espectral cruzada, a qual apresentou os maiores desvios percentuais registrados, as discrepâncias pontuais máximas não superaram 1,08%. Este comportamento valida a metodologia proposta para a caracterização de misturas binárias independentemente da espessura da câmara de amostra utilizada, demonstrando que o sistema é capaz de fornecer dados confiáveis para aplicações de engenharia.

5.1 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora o sistema de controle proporcional (P) implementado para o posicionamento da cubeta tenha se mostrado suficiente para garantir o alinhamento, identificam-se oportunidades para refinamentos futuros. Sugere-se a evolução da malha de controle para atuar também dentro do processo de calibração, além de uma estratégia PID (Proporcional-Integral-Derivativo), visando otimizar o tempo de resposta frente a perturbações. Adicionalmente, considerando a complexidade termodinâmica das misturas viscosas, onde a temperatura interna da amostra apresenta uma distribuição por gradientes e não corresponde uniformemente àquela registrada pelo termômetro de contato, sugere-se o desenvolvimento de metodologias analíticas ou numéricas capazes de modelar e corrigir os desvios causados por esta não uniformização térmica, aprimorando a exatidão da caracterização acústica em fluidos altamente dependentes da temperatura.

Por fim, com base nos resultados obtidos na aplicação das misturas binárias de glicerol e água como líquido de referência, propõe-se a investigação de uma caracterização iterativa em cascata. Nesta abordagem metodológica, concentrações progressivas das misturas atuam como referência subsequente para amostras de atenuação crescente, visando otimizar ainda mais a relação sinal-ruído e refinar a medição em fluidos de altíssima dissipação acústica.

REFERÊNCIAS

- ADAMOWSKI, J. C. et al. Ultrasonic measurement of density of liquids. **The Journal of the Acoustical Society of America**, Melville, v. 97, n. 1, p. 354–361, jan. 1995.
- AGUIRRE, Luis Antonio. **Introdução à identificação de sistemas**: técnicas lineares e não lineares: teoria e aplicação. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2015.
- AHMADI, Pezhman; CHAPOY, Antonin; BURGASS, Rod. An investigation on the thermophysical properties of glycerol. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [S.L.], v. 178, p. 106975, mar. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2022.106975>.
- AHMADI, Pezhman; CHAPOY, Antonin; BURGASS, Rod. Thermophysical Properties of Typical CCUS Fluids: experimental and modeling investigation of density. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 66, n. 1, p. 116-129, 31 dez. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.0c00456>.
- ALAVIANMEHR, Mohammad Mehdi; SHARIFI, Mahsa; RAD, Mohamad Navid Soltani. Measurement and modeling of volumetric properties and sound speeds of several mixtures of alcohol liquids containing 1-propanol and 2-propanol at $T=(298.15\text{--}323.15)\text{K}$ and ambient pressure. **Fluid Phase Equilibria**, [S.L.], v. 376, p. 181-192, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.06.005>.
- AMIN, Indok Nurul Hasyimah Mohd; MOHAMMAD, Abdul Wahab; MARKOM, Mastura; PENG, Leo Choe; HILAL, Nidal. Analysis of deposition mechanism during ultrafiltration of glycerin-rich solutions. **Desalination**, [S.L.], v. 261, n. 3, p. 313-320, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.016>.
- BAÊSSO, Raphaela M.; COSTA-FELIX, Rodrigo P.B.; MILORO, Piero; ZEQRIRI, Bajram. Ultrasonic parameter measurement as a means of assessing the quality of biodiesel production. **Fuel**, [S.L.], v. 241, p. 155-163, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.032>.
- BEAUVOIR, S. *Memórias de uma moça bem comportada*, Nova Fronteira, 2009.
- BILANIUK, Nikolai; WONG, George S. K.. Speed of sound in pure water as a function of temperature. **The Journal Of The Acoustical Society Of America**, [S.L.], v. 93, n. 3, p. 1609-1612, 1 mar. 1993. Acoustical Society of America (ASA). <http://dx.doi.org/10.1121/1.406819>.
- BJORNDAL, E.; FROYSA, K.-E.; ENGESETH, S.-A.. A novel approach to acoustic liquid density measurements using a buffer rod based measuring cell. **Ieee Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics And Frequency Control**, [S.L.], v. 55, n. 8, p. 1794-1808, ago. 2008. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tuffc.2008.863>.

CHALLIS, Richard E.; HARRISON, John A.; HOLMES, Andrew K.; COCKER, Richard P.. A wide bandwidth spectrometer for rapid ultrasonic absorption measurements in liquids. **The Journal Of The Acoustical Society Of America**, [S.L.], v. 90, n. 2, p. 730-740, 1 ago. 1991. Acoustical Society of America (ASA). <http://dx.doi.org/10.1121/1.401943>.

CHANAMAI, Ratjika; MCCLEMENTS, D. Julian. Ultrasonic attenuation of edible oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 75, n. 10, p. 1447-1448, out. 1998. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-998-0198-1>.

CHEEKE, J. **Fundamentals and applications of ultrasonic waves**. Boca Raton, 2002.

DUKHIN, Andrei S.; GOETZ, Philip J. **Characterization of liquids, nano- and microparticulates, and porous bodies using ultrasound**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. (Studies in Interface Science, v. 24).

EGAS, Ana P. V. *et al.* Speed of sound and derived thermodynamic properties of glycerol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 156, art. 106367, 2021.

EGGERS, F.; KAATZE, U. Broad-band ultrasonic measurement techniques for liquids. **Measurement Science and Technology**, Bristol, v. 7, n. 1, p. 1-19, 1996.

ELVIRA, Luis; RODRÍGUEZ, Jaime; LYNNWORTH, Lawrence C.. Sound speed and density characterization of milk adulterated with melamine. **The Journal Of The Acoustical Society Of America**, [S.L.], v. 125, n. 5, p. 177-182, 9 abr. 2009. Acoustical Society of America (ASA). <http://dx.doi.org/10.1121/1.3104625>.

ELVIRA, Luis; TIAGO, Marcelo Moreira; YOZA, Suelen A. N.; KITANO, Claudio; HIGUTI, Ricardo Tokio. Determination of Phase Jumps in the Measurement of Phase Velocity of Samples Obeying a Frequency Power-Law Attenuation Coefficient Using Kramers–Kronig Relations. **Ieee Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control**, [S.L.], v. 67, n. 7, p. 1438-1447, jul. 2020. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tuffc.2020.2972436>.

FERGUSON, F. A. A.; GUPTILL, E. W.; MACDONALD, A. D.. Velocity of Sound in Glycerol. **The Journal Of The Acoustical Society Of America**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 67-69, 1 jan. 1954. Acoustical Society of America (ASA). <http://dx.doi.org/10.1121/1.1907292>.

FIGUEIREDO, Monique K.-K.; ALVARENGA, André V.; COSTA-FÉLIX, Rodrigo P.B.. Ultrasonic attenuation and sound velocity assessment for mixtures of gasoline and organic compounds. **Fuel**, [S.L.], v. 191, p. 170-175, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.076>.

FLAX, L.; GAUNAURD, G. C.; ÜBERALL, H. Theory of resonance scattering. *In*: MASON, W. P.; THURSTON, R. N. (eds.). **Physical Acoustics: principles and methods**. New York: Academic Press, 1981. v. 15, p. 191-292.

HAYKIN, Simon. **Communication systems**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

HÁJEK, Martin; SKOPAL, František. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 9, p. 3242-3245, maio 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.094>.

HIGUTI, R.T.; ADAMOWSKI, J.C.. Ultrasonic densitometer using a multiple reflection technique. **Ieee Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics And Frequency Control**, [S.L.], v. 49, n. 9, p. 1260-1268, set. 2002. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tuffc.2002.1041543>.

HOGA, Heloisa Emi; TORRES, Ricardo Belchior; VOLPE, Pedro Luiz Onófrío. Thermodynamics properties of binary mixtures of aqueous solutions of glycols at several temperatures and atmospheric pressure. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [S.L.], v. 122, p. 38-64, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2018.02.022>.

HOLMES, M. J.; PARKER, N. G.; POVEY, M. J. W. Temperature dependence of bulk viscosity in water using acoustic spectroscopy. **Journal of Physics: Conference Series**, Bristol, v. 269, n. 1, p. 1–7, 2011.

HOSSAIN, Md Sarowar; PAL, Barnana; MUKHOPADHYAY, P. K. Ultrasonic characterization of Newtonian and non-Newtonian fluids. **Universal Journal of Physics and Application**, v. 12, n. 3, p. 41-46, 2018.

INMETRO. **Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012)**. 1. ed. luso-brasileira. Rio de Janeiro: INMETRO, 2012

KAATZE, Udo; EGGERS, Frieder; LAUTSCHAM, Karl. Ultrasonic velocity measurements in liquids with high resolution—techniques, selected applications and perspectives. **Measurement Science And Technology**, [S.L.], v. 19, n. 6, p. 062001, 29 abr. 2008. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/19/6/062001>.

KAATZE, U; KUHNEL, V; MENZEL, K; SCHWERDTFEGGER, S. Ultrasonic spectroscopy of liquids. Extending the frequency range of the variable sample length pulse technique. **Measurement Science And Technology**, [S.L.], v. 4, n. 11, p. 1257-1265, 1 nov. 1993. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/4/11/013>.

KAATZE, U; KÜHNEL, V; WEISS, G. Variable pathlength cells for precise hypersonic spectrometry of liquids up to 5 GHz. **Ultrasonics**, [S.L.], v. 34, n. 1, p. 51-58, mar. 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0041-624x\(95\)00130-u](http://dx.doi.org/10.1016/0041-624x(95)00130-u).

KHELLADI, H; PLANTIER, F; DARIDON, J. L; DJELOUAH, H. Measurement under high pressure of the nonlinearity parameter B/A in glycerol at various

temperatures. **Ultrasonics**, [S.L.], v. 49, n. 8, p. 668-675, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultras.2009.05.001>.

KINSLER, L.; FREY, A.; COPPENS, A.; SANDERS, J. **Fundamentals of acoustics**. 4. ed. [S.l.]: Wiley, 2000. 548 p.

KNAPP, Charles H.; CARTER, G. Clifford. The generalized correlation method for estimation of time delay. **IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing**, v. 24, n. 4, p. 320-327, ago. 1976.

KUSKIBIKI, J.; AKASHI, N.; SANNOMIYA, T.; CHUBACHI, N.; DUNN, F.. VHF/UHF range bioultrasonic spectroscopy system and method. **Ieee Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics And Frequency Control**, [S.L.], v. 42, n. 6, p. 1028-1039, nov. 1995. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/58.476547>.

MCCLEMENTS, D. J.; GUNASEKARAN, S. Ultrasonic characterization of foods and drinks: principles, methods, and applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S.l.], v. 37, n. 1, p. 1-46, 1997.

MCCLEMENTS, D J; POVEY, M J W. Scattering of ultrasound by emulsions. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 38-47, 14 jan. 1989. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/22/1/006>.

MCCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W.. Ultrasonic velocity measurements in some liquid triglycerides and vegetable oils. **Journal Of The American Oil Chemists' Society**, [S.L.], v. 65, n. 11, p. 1787-1790, nov. 1988. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02542383>.

MCSKIMIN, H. J. Measurement of Elastic Constants at Low Temperatures by Means of Ultrasonic Waves—Data for Silicon and Germanium Single Crystals, and for Fused Silica. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 988–997, 1953.

NEGADI, Latifa; FEDDAL-BENABED, Badra; BAHADUR, Indra; SAAB, Joseph; ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI, Manel; RAMJUGERNATH, Deresh; NEGADI, Amina. Effect of temperature on density, sound velocity, and their derived properties for the binary systems glycerol with water or alcohols. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [S.L.], v. 109, p. 124-136, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.01.011>.

OPPENHEIM, A. V.; SCHAFER, R. W. **Discrete-time signal processing**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1989.

PAGLIARO, M; ROSSI, M. (2010). **Future of glycerol**, 2nd ed. Royal Society of Chemistry, London.

POVEY, M. J. W. (1997). **Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization**, Academic Press, San Diego.

PÜTTMER, A.; HAUPTMANN, P.; HENNING, B. Ultrasonic density sensor for liquids. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, [S.l.], v. 47, n. 1, p. 85-92, jan. 2000.

SILVA, CARLOS ADRIANO MOREIRA DA. **Desenvolvimento de um sistema computacional e experimental para caracterização de emulsões por meio da técnica de espectroscopia ultrassônica**. 2020. 277 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2020.

SINGH, R. P.; VERMA, G. S.. Acoustic absorption in mixtures of glycerol and water below 1 MHz. **Il Nuovo Cimento B Series 10**, [S.L.], v. 55, n. 1, p. 40-50, maio 1968. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/bf02711545>.

SLIE, W. M.; DONFOR JR., A. R.; LITOVITZ, T. A. Ultrasonic shear and longitudinal measurements in aqueous glycerol. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 44, n. 10, p. 3712-3718, 1966.

SPIEWECK, F.; BETTIN, H.. Review: solid and liquid density determination / übersicht. **Tm - Technisches Messen**, [S.L.], v. 59, n. 7-8, p. 285-295, jan. 1992. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1524/teme.1992.59.78.285>.

TAN, H.W.; AZIZ, A.R. Abdul; AROUA, M.K.. Glycerol production and its applications as a raw material: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 27, p. 118-127, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.035>.

TIAGO, M. M. (2018). **Desenvolvimento de uma célula para medição de propriedades de líquidos por ultrassom com manipulação de amostras através de cubetas**, PhD thesis, FEIS - UNESP - Universidade Estadual Paulista.

TIAGO, Marcelo Moreira; HIGUTI, Ricardo Tokio; SEGURA, Luis Elvira; KITANO, Claudio; ASSUNCAO, Edvaldo; OLIVEIRA, Samuel L.. Versatile Ultrasonic Spectrometer for Liquids With Practical Sample Handling by Using Standard Cuvettes. **Ieee Transactions On Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control**, [S.L.], v. 66, n. 1, p. 109-118, jan. 2019. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tuffc.2018.2875872>.

VOGT, M.; ERMERT, H.. Quantitative analysis of liquids and emulsions by means of high-frequency ultrasound (15–35 MHz). **2011 Ieee International Ultrasonics Symposium**, [S.L.], p. 68-71, out. 2011. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/ultsym.2011.0018>.

WANG, Yong; WANG, Xingguo; LIU, Yuanfa; OU, Shiyi; TAN, Yanlai; TANG, Shuze. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. **Fuel Processing Technology**, [S.L.], v. 90, n. 3, p. 422-427, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.11.004>.

WERNER, Matthias; BAARS, Albert; EDER, Cornelia; DELGADO, Antonio. Thermal Conductivity and Density of Plant Oils under High Pressure. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 53, n. 7, p. 1444-1452, 17 jun. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jc700685q>.

WILLIS, F. H.. Measurements of Ultrasonic Absorption and Velocity in Liquid Mixtures. **The Journal Of The Acoustical Society Of America**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 242-248, 1 jan. 1947. Acoustical Society of America (ASA). <http://dx.doi.org/10.1121/1.1916425>.