

Marcelo Moreira Tiago

**DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA PARA MEDIÇÃO DE
PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS POR ULTRASSOM COM
MANIPULAÇÃO DE AMOSTRAS ATRAVÉS DE CUBETAS**

Ilha Solteira

2018



Marcelo Moreira Tiago

**DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA PARA MEDIÇÃO DE
PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS POR ULTRASSOM COM
MANIPULAÇÃO DE AMOSTRAS ATRAVÉS DE CUBETAS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de
Ilha Solteira – UNESP como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em Engenharia
Elétrica.

Especialidade: Automação.

Ricardo Tokio Higuti
Orientador

Luis Elvira Segura
Coorientador

Ilha Solteira

2018



FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

T551d Tiago, Marcelo Moreira.
Desenvolvimento de uma célula para medição de propriedades de líquidos por ultrassom com manipulação de amostras através de cubetas / Marcelo Moreira Tiago. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
91 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia. Área de conhecimento: Automação, 2018

Orientador: Ricardo Tokio Higuti
Co-orientador: Luis Elvira Segura
Inclui bibliografia

1. Ultrassom. 2. Velocidade de propagação. 3. Atenuação.
4. Biocombustíveis. 5. Cubetas.


Sandra Maria Clemente de Souza
DSTB/STRAUD
Bibliotecária
CRB 8-4740

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: DESENVOLVIMENTO DE UMA CÉLULA PARA MEDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE LÍQUIDOS POR ULTRASSOM COM MANIPULAÇÃO DE AMOSTRAS ATRAVÉS DE CUBETAS

AUTOR: MARCELO MOREIRA TIAGO

ORIENTADOR: RICARDO TOKIO HIGUTI

COORIENTADOR: LUIS ELVIRA SEGURA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em ENGENHARIA ELÉTRICA, área: AUTOMAÇÃO pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. LUIS ELVIRA SEGURA

Departamento de Acústica y Evaluación no destructiva / Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información



Prof. Dr. CLAUDIO KITANO

Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. APARECIDO AUGUSTO DE CARVALHO

Departamento de Engenharia Elétrica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. JULIO CEZAR ADAMOWSKI

Departamento de Engenharia Mecatrônica e de Sistemas Mecânicos / Escola Politécnica da Universidade de São Paulo



Prof. Dr. RODRIGO PEREIRA BARRETO DA COSTA FELIX

Divisão de Acústica e Vibrações / Inmetro - Inst. Nac. de Metrologia, Qualid. e Tecnologia

Ilha Solteira, 08 de março de 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado saúde, por ter cuidado da minha família nos momentos em que estive ausente e por todas as portas que Ele abriu ao longo de toda a minha vida.

Agradeço aos meus pais, Maria José e Walter, por sempre acreditaram no meu trabalho e me ajudaram com as palavras certas nos momentos certos.

À minha esposa Divane Dantas, por ter me apoiado em todos os momentos e por compreender minha ausência em casa nos últimos quatro anos.

Ao professor Ricardo Tokio, com quem trabalho desde 2007, por ter me recebido mais uma vez em seu laboratório, por me ajudar sempre que precisei, pelas cobranças nos momentos em que eu deveria ser cobrado e pelo apoio neste meu início de carreira como professor.

Ao professor Luís Elvira, que me orientou juntamente com o professor Tokio ao longo desses quatro anos, por toda a dedicação e apoio durante as fases deste trabalho e pelas incontáveis horas de conversa pelo Skype. *¡Gracias Luis!*.

Ao professor Cláudio Kitano, por sempre surgir com um conselho precioso nos momentos em que as coisas começavam a dar errado.

Ao professor Samuel Leite de Oliveira, por toda atenção fornecida quando estive em seu laboratório e por fornecer as amostras de biodiesel que foram utilizadas neste trabalho.

As alunas Juliete Lima e Cristiane Regine da UFMS, por prepararem as amostras de biodiesel e por toda a paciência que tiveram para me ajudar com o estudo de alguns fenômenos químicos envolvidos nas análises realizadas.

Ao meu amigo João Lugão, por toda a ajuda no desenvolvimento do sistema de controle de temperatura e por todas as conversas ao longo dos últimos anos.

Ao Sr. Valdemir Chaves, da Unesp, que usinou as peças necessárias para a montagem da célula de medição.

Ao Sr. Weliton Tiago de Melo Silva, da Usina Santa Adélia, por autorizar o uso do densímetro de bancada.

Aos colegas de laboratório Caio, Etieny, Claiton, Júlio, Igor e Akemi, por todas as discussões relacionadas ao desenvolvimento dos projetos e por todos os momentos de descontração.

À Fapesp, pelo apoio financeiro para a compra dos equipamentos (Processo FAPESP 2014/09034-8) e a Capes pela bolsa de estudos fornecida durante esse período.

"¡Si se cree y se trabaja, se puede!"

Diego Simeone

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sistema de medição de propriedades de líquidos por ultrassom, tais como velocidade de propagação e coeficiente de atenuação, com as seguintes características: modo de operação pulsado em transmissão-recepção, faixa de frequências entre 20 e 80 MHz, controle de temperatura com variações menores do que $0,01^{\circ}\text{C}$, além do uso de cubetas descartáveis e/ou esterilizáveis com volume menor ou igual a 3 ml. Células Peltier controladas eletronicamente foram utilizadas como atuadores térmicos para o controle de temperatura da célula de medição proposta, e também, para o controle da temperatura de uma caixa térmica utilizada para minimizar os efeitos das variações da temperatura ambiente na amostra. Testes de estabilidade com água destilada mostraram que a temperatura controlada apresenta uma variação menor que $0,01^{\circ}\text{C}$, e que a incerteza para medidas de velocidade de propagação é da ordem de 5 cm/s, a uma temperatura de 25°C e frequência de 50 MHz. Em relação as medidas de atenuação, o sistema apresentou incertezas na ordem de 0,3 dB/cm para água destilada a 25°C . Foram realizados ensaios com misturas de água e NaCl, que apresentam valores de atenuação mais baixos que os da água destilada e com amostras de óleos de rícino e de silicone, que apresentam valores de atenuação elevados. Como exemplos de aplicação, a célula de medição foi utilizada para medir propriedades de biocombustíveis, tais como concentração de água em misturas de água e etanol, efeitos da termodegradação em amostras de biodiesel de soja e determinação da porcentagem de biodiesel em misturas de diesel e biodiesel.

Palavras-chave: Ultrassom. Velocidade de propagação. Atenuação. Biocombustíveis. Cubetas.

ABSTRACT

This work describes the development of an ultrasonic spectrometer for liquids, which operates in the frequency range from 20 MHz to 80 MHz. Important characteristics are its high thermal stability (better than 0.01°C) and practical sample handling by the use of commercial cuvettes, which have small volumes (≤ 3 ml) and can be easily removed from the spectrometer, cleaned/sterilized or simply discarded. Electronically controlled Peltier cells were used as thermal actuators for the temperature control. Through-transmission operation is used to measure propagation velocity and attenuation coefficient with uncertainty in the order of 5 cm/s and 0.03 db/cm, respectively, at 25°C and 50 MHz. The spectrometer was tested with mixtures of water and NaCl, which have attenuations smaller than that of distilled water, and higher attenuation samples of silicone and castor oil. As a practical application, the spectrometer was used to measure some properties of biofuels, like concentration of water and ethanol mixtures, thermal-degradation effects in soybean biodiesel and percentage of biodiesel in mixtures of diesel and biodiesel.

Keywords: Ultrasound. Propagation velocity. Attenuation. Biofuel. Cuvettes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula de medição - Vista Superior Explodida da célula de medição proposta neste trabalho.	24
Figura 2 – Representação tridimensional do sistema de medição proposto.	25
Figura 3 – Foto da célula de medição.	26
Figura 4 – Vista em corte da célula de medição apresentando os sinais acústicos simulados através do modelo.	28
Figura 5 – Sinal de referência $a_1(t)$ adquirido a uma temperatura de 25°C.	30
Figura 6 – Simulação considerando camada de acoplamento de água com 0,1 mm de espessura, cubeta de quartzo e temperatura de 25°C. A região em destaque indica a separação entre o sinal do segundo eco e os sinais das múltiplas reflexões nas paredes de quartzo.	31
Figura 7 – Modelagem do sistema para uma cubeta de quartzo, com camada de água de acoplamento de 0,5 mm a uma temperatura de 25°C.	32
Figura 8 – Modelagem do sistema para uma cubeta de resina, com camada de água de acoplamento de 0,5 mm a uma temperatura de 25°C.	33
Figura 9 – Modelagem do sistema para uma cubeta de vidro, com camada de água de acoplamento de 0,5 mm a uma temperatura de 25°C.	34
Figura 10 – Espectro de magnitude do sinal experimental $a_1(t)$ com cubeta de resina e água destilada, com $L = 10$ mm. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 13,5 MHz e 19,7 MHz, respectivamente.	35
Figura 11 – Espectro de magnitude do sinal experimental $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e água destilada, com $L = 10$ mm. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 46,3 MHz e 59,5 MHz, respectivamente.	36
Figura 12 – Espectro de magnitude do sinal experimental $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e água destilada, com $L = 2$ mm. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 44,6 MHz e 66,4 MHz, respectivamente.	37
Figura 13 – Análise das perdas de potência por difração para o caso em que a célula é preenchida com uma amostra de água destilada.	39
Figura 14 – Esquema geral do sistema.	40
Figura 15 – Fotos da caixa térmica com as células Peltier, célula de medição e sensores de temperatura.	42
Figura 16 – Resposta em frequência dos transdutores modelo V3320 (Olympus IMS, Japão). Configuração do pulsador: Energy=1, Damping=50, Receiver Setting: ATTN=46 dB, Gain=20 dB.	44
Figura 17 – Vista em corte da célula de medição mostrando os transdutores, cubeta e amostra.	45

Figura 18 – Teste do controlador de temperatura. No ensaio, variou-se a temperatura de 19°C a 27°C em passo de 1°C. Nos detalhes, tem-se a resposta transitória de 24°C a 25°C e a resposta em regime permanente, que apresenta uma variação menor que 0,01°C.	50
Figura 19 – Estabilidade térmica da amostra na célula. Em azul, os sinais medidos e em vermelho uma aproximação através de uma média móvel de 50 pontos. . .	51
Figura 20 – Velocidade de fase para água destilada a 25°C. Em azul, os sinais medidos e em vermelho uma aproximação através de um filtro de média móvel com 50 pontos.	52
Figura 21 – Coeficiente α_{0w} para água destilada a 25°C.	53
Figura 22 – Velocidade de fase em misturas de água e NaCl de baixas e altas concentrações, para uma frequência de 50 MHz a uma temperatura de 25°C.	58
Figura 23 – Perdas por difração em amostras de água e misturas de água e NaCl 25% (w/w).	58
Figura 24 – Comparativo entre os espectros de uma amostra de água destilada e de uma mistura de água e NaCl com 25% de concentração (w/w).	59
Figura 25 – Comparativo entre uma curva experimental e uma curva aproximada da atenuação de uma mistura de água e NaCl 25% (w/w), a uma temperatura de 25°C, para um valor de $\alpha_0 = 1,59 \cdot 10^{-15}$ dB.s ² /cm.	60
Figura 26 – Coeficientes α_0 para misturas de água e NaCl com baixas e altas concentrações.	61
Figura 27 – Espectro de magnitude do sinal $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e água destilada, com $L = 10$ mm, para uma temperatura de 25°C. As larguras de banda de -3dB para água e para mistura de água e etanol a 40% (w/w) são 46,3 MHz e 20,1 MHz, respectivamente.	64
Figura 28 – Variação da velocidade de fase em função da frequência para uma amostra de água e etanol (40% (w/w)) a uma temperatura de 25°C.	64
Figura 29 – Velocidade de fase em função da concentração para misturas de água e etanol, a uma temperatura de 25°C e para uma frequência de 35 MHz.	65
Figura 30 – Velocidade de fase em função da concentração para misturas de água e etanol com baixas concentrações, a uma temperatura de 25°C e para uma frequência de 35 MHz.	66
Figura 31 – Velocidade de fase em função da concentração para misturas de água e etanol com altas concentrações, a uma temperatura de 25°C e para uma frequência de 35 MHz.	66
Figura 32 – Comparativo das perdas por difração entre água destilada e etanol HPLC. .	67
Figura 33 – Coeficiente de atenuação α_0 para misturas de água e etanol a diferentes concentrações para uma temperatura de 25°C.	68

Figura 34 – Valor de n utilizado na aproximação $\alpha_0 f^n$ para misturas de água e etanol com diferentes concentrações a uma temperatura de 25°C.	69
Figura 35 – Coeficiente de atenuação relativos à água de misturas de água e etanol, para uma frequência de 35 MHz.	69
Figura 36 – Sinal elétrico adquirido após a propagação do som por uma camada de 2 mm de óleo de silicone a uma temperatura de 23°C.	72
Figura 37 – Espectro de magnitude do sinal $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e óleo de silicone, com $L = 2$ mm a uma temperatura de 23°C. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 9 MHz e 14 MHz, respectivamente	73
Figura 38 – Velocidade de fase em função da frequência para amostras de óleos de rícino e silicone a uma temperatura de 23°C para uma faixa de frequências de 15 MHz a 28 MHz.	73
Figura 39 – Comparativo entre as perdas por difração para água destilada e para óleo de silicone a uma temperatura de 23°C.	74
Figura 40 – Valores de coeficientes de atenuação relativos à água para amostras de óleo de rícino e de silicone a uma temperatura de 23°C.	75
Figura 41 – Comparação entre os valores de coeficientes de atenuação medidos e encontrados na literatura para óleo de rícino e de silicone calculados a partir da aproximação $\alpha(f) = \alpha_0 f^n$, para uma temperatura de 23°C.	76
Figura 42 – Comparativo entre o espectro de um sinal propagado pela amostra de água destilada e pela amostra de biodiesel não degradado para uma temperatura de 25°C. As larguras de banda de -3dB são 46,3 MHz e 21,8 MHz, respectivamente.	77
Figura 43 – Velocidade de fase em função da frequência para uma amostra de biodiesel não degradado a uma temperatura de 25°C.	78
Figura 44 – Velocidade de fase em amostras de biodiesel em função da temperatura de degradação para uma frequência de 30 MHz. A amostra inicial (23°C) não apresenta termodegradação.	79
Figura 45 – Coeficiente α_0 para amostras de biodiesel em função da temperatura de degradação para uma frequência de 30 MHz. A amostra inicial (23°C) não apresenta termodegradação.	80
Figura 46 – Valores de n utilizados na aproximação $\alpha_0 f^n$ para amostras de biodiesel em função da temperatura de degradação para uma frequência de 30 MHz. A amostra inicial (23°C) não apresenta termodegradação.	80
Figura 47 – Comparativo entre o espectro de um sinal propagado pela amostra de água destilada e pela amostra de diesel S500 para uma temperatura de 25°C. As larguras de banda de -3dB são 46,3 MHz e 20 MHz, respectivamente. . . .	81

Figura 48 – Velocidade de propagação do som em uma amostra de diesel S500 puro a uma temperatura de 25°C, em uma faixa de frequências de 25 MHz a 65 MHz.	82
Figura 49 – Velocidade de fase em misturas de diesel e biodiesel a uma temperatura de 25°C e uma frequência de 25 MHz. A primeira amostra (0% v/v) representa o valor correspondente ao diesel puro.	83
Figura 50 – Coeficiente α_0 para misturas de diesel e biodiesel a uma temperatura de 25°C. A primeira amostra (0% v/v) representa o valor correspondente ao diesel puro.	84
Figura 51 – Valores de n utilizados na aproximação $\alpha_0 f^n$ para misturas de diesel e biodiesel a uma temperatura de 25°C. A primeira amostra (0% v/v) representa o valor correspondente ao diesel puro.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades dos materiais empregados na modelagem do sistema com uma cubeta de quartzo.	30
Tabela 2	– Propriedades das cubetas de vidro e resina.	33
Tabela 3	– Valores de velocidade de propagação e coeficiente de atenuação para água a uma temperatura de 25°C obtidos durante os testes de reprodutibilidade. Foram feitos ensaios utilizando a mesma cubeta e utilizando cubetas diferentes.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
B10	Mistura composta por 90% de diesel e 10% de biodiesel
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DC	Tensão contínua
DC-710	Óleo de silicone produzido pela empresa Dow Corning
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
KLM	Modelo para transdutores proposto por Krimholtz, Leedom e Matthaei (1970)
MOSFET	Transistor de efeito de campo metal - óxido - semiconductor
MSE	Erro médio quadrático
NaCl	Cloreto de Sódio
OIML	<i>The International Organization of Legal Metrology</i>
PID	Proporcional, Integral, Derivativo
PMMA	Polimetilmetacrilato
Pt100	Sensor de temperatura de platina
PWM	Modulação por largura de pulso, do inglês <i>Pulse Width Modulation</i>
S500	Óleo diesel produzido pela empresa Petrobrás
v/v	Concentração em volume
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
w/w	Concentração em massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
1.2	OBJETIVOS	21
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	22
2	SISTEMA DE MEDIÇÃO	23
2.1	PROJETO DA CÉLULA DE MEDIÇÃO	23
2.2	MODELO ACÚSTICO	27
2.3	ATENUAÇÃO	35
2.4	DIFRAÇÃO ACÚSTICA	37
2.5	CONTROLE DE TEMPERATURA	39
2.6	INSTRUMENTAÇÃO ELETRÔNICA DO SISTEMA ACÚSTICO	43
2.7	PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO	45
2.7.1	Procedimento de calibração	46
2.7.2	Procedimento de medição	46
2.8	COMENTÁRIOS	48
3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO INSTRUMENTO DE MEDIÇÃO	49
3.1	CÁLCULO DAS INCERTEZAS	49
3.2	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA	50
3.3	ESTABILIDADE TÉRMICA	51
3.4	REPRODUTIBILIDADE	53
3.5	COMENTÁRIOS	55
4	SOLUÇÕES AQUOSAS	56
4.1	MISTURAS DE ÁGUA E CLORETO DE SÓDIO	56
4.2	MISTURAS DE ÁGUA E ETANOL	61
4.3	COMENTÁRIOS	70
5	ÓLEOS E BIODIESEL	71
5.1	ÓLEO DE RÍCINO E ÓLEO DE SILICONE	71
5.2	BIODIESEL: EFEITO DE TERMODEGRADAÇÃO	76
5.3	BIODIESEL: PROPORÇÃO DE BIODIESEL EM DIESEL	81
5.4	COMENTÁRIOS	85
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
6.1	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

A medição de propriedades de líquidos por ultrassom tem grande potencial para ser utilizada na indústria por permitir a realização de uma análise multiparamétrica, não destrutiva, e com possibilidade de aplicações não - invasivas. Os métodos utilizados durante as análises são robustos e permitem que amostras opacas sejam analisadas (DUKHIN; GOETZ, 2002, Capítulo 1).

Esses métodos podem ser utilizados diretamente para a obtenção de propriedades acústicas de líquidos (como velocidade de propagação do som e atenuação) ou podem ser utilizados para identificar outros parâmetros de forma indireta como, por exemplo, concentração e densidade (POVEY, 1997, Capítulo 1).

Os sistemas de caracterização de líquidos por ultrassom podem trabalhar com pequenos volumes de amostras, nos casos envolvendo líquidos especiais (como amostras biológicas ou de grande valor), ou ainda, podem operar em sistemas onde se deseja monitorar as propriedades de grandes volumes de líquido em tempo real (como em tubulações de combustíveis). Os métodos utilizados para realizar a caracterização podem operar através de um sistema de excitação de onda contínua ou pulsada, com um transdutor operando em modo pulso-eco ou com dois transdutores operando em transmissão-recepção.

A vantagem do arranjo com dois transdutores está no fato de o primeiro sinal recebido pelo transdutor (chamado de primeiro eco) se propagar apenas uma vez pelo líquido, reduzindo assim os efeitos provocados pela atenuação; como desvantagem, tem-se a necessidade de utilização de dois transdutores ao invés de um, como nos casos envolvendo pulso-eco. Nos dois casos, para uma medição precisa é importante que haja paralelismo entre transdutor(es) e paredes da câmara de medição onde será depositado o líquido de interesse, pois um desalinhamento entre transdutor(es) e paredes da câmara de medição afetaria diretamente o valor da distância de propagação do som no líquido e, conseqüentemente, os resultados das medições de velocidade e atenuação.

Em relação à largura de banda, sistemas com excitação pulsada costumam operar em faixas de frequência relativamente estreitas; entretanto, na literatura é possível encontrar sistemas pulsados operando em banda larga com frequências de centenas de MHz. Utilizando um sistema mecânico que permite mudanças no tamanho do comprimento da amostra, Kushibiki et al. (1995) desenvolveram um instrumento com sistema de excitação pulsado que alcançou frequências de até 500 MHz.

Nos sistemas que operam com excitação de onda contínua, ao invés de pulsos se utiliza um sinal senoidal contínuo. Esse sinal de excitação é aplicado a um transdutor, e irá se propagar ao longo da amostra que se deseja analisar até alcançar o segundo transdutor. Durante a propagação, são produzidas interferências no sinal, que se propagam em direções opostas as da onda que está sendo transmitida (EGGERS; KAATZE, 1995). Estes sistemas podem ser ajus-

tados para analisar as ressonâncias geradas durante a propagação da onda pelo líquido, e esse ajuste depende da largura de banda dos transdutores utilizados. Os equipamentos que trabalham utilizando este princípio de funcionamento são conhecidos como ressonadores e, através de técnicas de medição utilizando onda contínua, permitem medir propriedades de líquidos trabalhando com frequências da ordem de centenas de MHz e em muitos casos, com uma banda mais larga do que a apresentada por sistemas de onda pulsada (KAATZE; KUHNEL; WEISS, 1996).

A medição de propriedades de líquidos em altas frequências se torna mais complicada quando os valores de atenuação dos líquidos aumentam. Nesta situação, as opções seriam aumentar a potência do sinal enviado pelo transdutor emissor, utilizar pulsos codificados como, por exemplo, pulsos modulados em frequência (*chirp*) (COSTA-FELIX; MACHADO, 2015), ou reduzir o tamanho da camada pela qual a onda se propaga, haja vista que a atenuação é função da distância de propagação do som. A técnica relacionada à alteração do tamanho interno da câmara de medição é conhecida como interferometria acústica, e sua principal dificuldade está no projeto mecânico do sistema de medição, que exige que as distâncias da câmara que contém a amostra sejam alteradas sem que o paralelismo entre as faces da câmara seja comprometido.

A busca por medições mais precisas em sistemas com maior exatidão tem levado ao estudo de instrumentos que operem em ressonância, utilizando pequenas cavidades para a deposição de líquidos (KAATZE; EGGERS; LAUTSCHAM, 2008). Esse tipo de célula exige um projeto mecânico sofisticado, haja vista que é preciso garantir que a câmara de medição seja pequena e que as interfaces da câmara sejam paralelas.

Outra grande dificuldade desse tipo de sistema está relacionada à limpeza da câmara de medição, que pode se tornar muito difícil caso o líquido que se deseja analisar seja viscoso ou particulado. O procedimento de limpeza da câmara torna-se mais complexo quando se trabalha com amostras biológicas, pois falhas no processo de higienização do sistema de medições podem contaminar amostras que se deseja estudar. Esse tipo de problema faz com que materiais descartáveis ou, no pior dos casos, esterilizáveis, sejam preferíveis quando se deseja realizar análises desse tipo.

Uma maneira prática de se trabalhar com amostras é utilizando cubetas, como as empregadas em análises envolvendo interferometria e fluorimetria. Essas cubetas podem ser descartáveis (fabricadas em plástico ou resina) ou esterilizáveis (fabricadas em vidro ou quartzo). Isso faz com que o uso de técnicas de onda pulsada seja escolhido, pois nesses casos não é possível alterar as dimensões das cubetas em função do comprimento de onda utilizado.

Uma das grandes dificuldades quando se realizam medidas de propriedades de líquidos utilizando ultrassom é garantir que a temperatura da amostra analisada esteja constante. Essa garantia é importante porque os parâmetros medidos, especialmente a velocidade de propagação do som, sofrem alterações em função da temperatura. Uma forma de minimizar esse problema é trabalhar com sistemas que utilizem pequenos volumes, tornando o controle térmico uma tarefa

menos complexa.

Essas questões fazem com que haja grande interesse em se desenvolver sistemas de medição ultrassônicos que possuam um sistema de controle de temperatura preciso e permitam uma fácil manipulação das amostras. Este interesse motivou o desenvolvimento deste trabalho, onde é apresentado um novo instrumento de medição utilizado para medir características de líquidos por ultrassom.

Dentre as aplicações de interesse para a célula de medição proposta está a análise de biocombustíveis, que tem sido alvo de muitos trabalhos nos últimos anos por sua importância econômica e ecológica. No Brasil, o biodiesel e o etanol são dois produtos que se destacam nesse segmento, por serem utilizados diariamente em grande escala pela população. Esse fator faz com que o monitoramento da qualidade desses produtos receba uma atenção especial.

Os principais desafios científicos deste trabalho estão relacionados ao domínio de técnicas de alta frequência para a realização de medições precisas de propriedades acústicas compatíveis com o uso de cubetas descartáveis e/ou esterilizáveis. Isto envolve a concepção e montagem da célula de medição, o controle térmico, a aplicação a líquidos com pequeno volume, a análise e o processamento dos dados.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como já mencionado, técnicas de medição de propriedades de líquidos por ultrassom vêm ganhando grande importância nos últimos anos. Dentre as características analisadas nesse tipo de ensaio, destacam-se a velocidade de propagação e a atenuação, que são parâmetros extremamente sensíveis a variações nas propriedades da amostra. Para se ter uma ideia, em técnicas de velocimetria, pode-se chegar a resoluções na medição da velocidade da ordem de $0,1 \mu\text{m/s}$ (KAATZE; EGGERS; LAUTSCHAM, 2008). A atenuação tem sido tema de estudos apresentados por vários trabalhos ao longo dos anos (HOLMES; PARKER; POVEY, 2011; STROHM; KOLIOS, 2011), principalmente nos casos em que o sistema de medição utilizado é capaz de operar em uma banda mais larga de frequências.

Além de trabalhos acadêmicos, nas últimas décadas foram desenvolvidos diferentes instrumentos comerciais que medem parâmetros acústicos de líquidos. A Dispersion Technologies comercializa sistemas ultrassônicos baseados em espectroscopia de onda pulsada (medições em função da frequência), e alguns equipamentos utilizam também técnicas eletroacústicas, com aplicações principais em suspensões e meios não-homogêneos em geral. O modelo DT-100, por exemplo, opera numa faixa de frequências que vai de 1 MHz a 100 MHz, medindo líquidos com velocidade entre 500 m/s e 3000 m/s e atenuação entre 0 e 20 dB/cm/MHz, com precisão de 10 cm/s e 0,01 dB/cm/MHz, respectivamente.

A Anton-Paar disponibiliza um equipamento que mede a velocidade de propagação do

som em líquidos, também disponível com medidor de densidade (modelo DSA 5000M), com uma precisão na medição de velocidade de 50 cm/s. Tratando-se de sistemas de ressonância, a Sonas Technologies oferece equipamentos com alta resolução para medição da velocidade de propagação e coeficiente de atenuação. O modelo HR-US 102 FT, por exemplo, opera numa faixa que varia entre 2 MHz e 18 MHz e é capaz de realizar medições de velocidade de propagação com resolução de até 0,2 mm/s, com um controle térmico com erro de regime permanente menor do que 0,01°C.

Há, portanto, uma crescente demanda pela análise de líquidos mediante técnicas ultrassônicas, ou desta associada a outras técnicas, analíticas ou não. A maior exigência de qualidade em processos industriais, a melhoria na precisão e acurácia dos instrumentos disponíveis e o desenvolvimento de numerosos estudos e aplicações de técnicas a uma grande variedade de líquidos, demandam pesquisas nesta área.

Uma das restrições mais severas apresentadas por esses métodos é a dependência dos parâmetros medidos, especialmente a velocidade de propagação e atenuação, com variações de temperatura da amostra. Estas variações são normalmente controladas ou compensadas a uma temperatura conhecida. O uso de pequenos volumes de líquido, juntamente com um bom controle térmico, pode reduzir estas dificuldades.

A busca por uma grande acurácia, juntamente com o interesse na manipulação de amostras de pequenos volumes para minimizar as variações térmicas, tem estimulado o estudo de técnicas baseadas em ressonância com pequenas cavidades de líquidos (EGGERS; KAATZE, 1995; KAATZE; EGGERS; LAUTSCHAM, 2008). Em outros casos, são utilizados estágios de translação que também devem ter precisões elevadas (KUSHIBIKI et al., 1995). Neste tipo de célula, é necessário ter câmaras ressonantes cuidadosamente projetadas e implementadas, sendo fatores muito importantes o plano-paralelismo das interfaces, estabilidade mecânica e térmica. Esta mecânica de alta precisão pode se tornar um inconveniente, que raras vezes é comentada nas publicações científicas, além das questões de troca de amostra e limpeza da câmara de amostra, que se agravam pelas pequenas dimensões da mesma. Estas dificuldades também podem impor limitações à caracterização de líquidos viscosos ou com partículas.

Sistemas pulsados são normalmente utilizados em uma faixa de frequências de 1 MHz a 10 MHz (MCCLEMENTS; POVEY, 1989; NORISUYE et al., 2011; MCCLEMENTS; POVEY, 1988; CHALLIS et al., 1991), mas também existem sistemas capazes de operar em frequências mais altas, de dezenas de MHz (VOGT; ERMERT, 2011) até centenas de MHz (KAATZE et al., 1993; KUSHIBIKI et al., 1995). A utilização de câmaras de amostra de comprimento fixo torna o processo de construção mecânico das células de medição mais simples, entretanto, a utilização de câmaras de comprimento variável (KAATZE et al., 1993; KUSHIBIKI et al., 1995) permitem que sejam medidos valores absolutos de velocidade de propagação e coeficiente de atenuação de amostra com diferentes propriedades.

Ao desenvolver instrumentos para a caracterização de líquidos, a maioria dos esforços

é direcionada ao princípio de medição física, buscando por alta resolução, precisão e reprodutibilidade. A terminologia utilizada na área de instrumentação é tema da discussão apresentada por Oliveira e Costa-Felix (2017), que introduzem os principais conceitos relacionados ao Vocabulário Internacional de Metrologia - VIM (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA- INMETRO, 2012), descrevendo a importância de se utilizar a linguagem adequada para definir as características de um instrumento de medição.

O VIM define a resolução como sendo a mínima variação da grandeza de entrada que provoca variação no sinal de saída, a precisão como sendo o grau de dispersão entre um conjunto de valores medidos e a reprodutibilidade como sendo uma condição de medição em que os resultados são semelhantes, mesmo quando se altera o local ou o operador envolvido no experimento. Além disso, o VIM define o termo exatidão como sendo o grau de semelhança entre o valor medido e o valor real de uma grandeza em análise.

Uma característica importante, de interesse prático, está relacionada à manipulação da amostra, especialmente quando se trata de fluidos viscosos, suspensões ou amostras contaminantes, como fluidos biológicos com micro-organismos, por exemplo. Nesses casos, as condições de limpeza ou mesmo os requisitos de esterilização da câmara de amostra e outros elementos que estão em contato com o líquido, como tubos, seringas ou pontas de pipeta, são características de máxima relevância tanto em ambientes laboratoriais como industriais. Muitas vezes, os dispositivos de medição incorporam câmaras de amostra com acesso difícil e que exigem a desmontagem parcial ou total da célula de medição para limpeza completa (McClements; Povey, 1989; Puttmer; Hauptmann; Henning, 2000; Higuti; Adamowski, 2002). Por esta razão, o uso de cubetas para facilitar a manipulação da amostra é vantajoso quando se trabalha com líquidos (Ushakova; Bondarik; Lanina, 2015; Holmes et al., 2014; Awad et al., 2012; Kudla et al., 2010).

McClements e Povey (1989) usaram um transdutor em contato direto com uma cubeta que foi imersa em um banho de água para controle de temperatura, operando em modo pulso-eco na faixa de 1 a 10 MHz. Mather, Whittaker e Baldock (2002) também usaram uma cubeta imersa em um banho de água, mas havia uma camada de água entre o transdutor e a parede da cubeta. Não houve controle de temperatura e o transdutor operou na faixa de frequência de 4 MHz.

Mais recentemente, Norisuye et al. (2011) propuseram um sistema similar usando cubetas de plástico comerciais imersas em um banho de água. O transdutor operou a 10 MHz no modo pulso-eco e foi realizada a medição simultânea da velocidade de propagação, coeficiente de atenuação e densidade/impedância acústica do meio.

Segura et al. (2007) usaram uma garrafa de vidro em vez de uma cubeta, com dois transdutores operando em modo transmissão-recepção diretamente acoplados às paredes da garrafa. O sistema tinha um controle térmico eletrônico e a vantagem de usar tampas de garrafas, reduzindo o risco de contaminação por meio de ar. No entanto, a geometria circular da garrafa

dificulta o alinhamento adequado do transdutor, reduzindo a precisão da medição.

A temperatura também desempenha um papel fundamental na medição dos parâmetros acústicos e, conseqüentemente, o controle de temperatura é fundamental para sistemas ultrassônicos de alta precisão. A maioria dos sistemas de controle térmico descritos na literatura dependem de banhos de água termostáticos, onde a célula de medição/cubeta com a amostra fica imersa, ou há um líquido de recirculação termostático em torno da câmara de amostra. Embora as variações de temperatura possam ser tão pequenas como 1 mK (NORISUYE et al., 2011), no caso de banhos termostáticos é necessário usar volumes consideráveis de água e os sistemas térmicos correspondentes são em geral ruidosos, volumosos e com grande consumo de potência. O uso de células Peltier permite a eliminação desses equipamentos, ao mesmo tempo que reduz o volume e o ruído do sistema, além de apresentar um controle de temperatura eficiente (SEGURA et al., 2007).

Recentemente a área de biocombustíveis tem sido muito discutida e explorada, principalmente pelas questões econômicas e de sustentabilidade. O etanol e o biodiesel são dois produtos de grande interesse, particularmente no Brasil, onde há uma matriz energética considerável. Portanto, a medição de propriedades desses líquidos é importante, pois possibilita o monitoramento da qualidade do biocombustível.

O teor máximo de água em etanol é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em 4,9% em volume (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP, 2015). Há outras aplicações que demandam a medição de menores teores de água, pois o etanol é um dos solventes orgânicos mais utilizados na indústria farmacêutica, que o necessita em seu estado quase puro. A técnica padrão para medição do teor de água é o de titulação Karl Fischer, que envolve a diluição da amostra em metanol e a manipulação de reagentes químicos como o iodo e dióxido de enxofre.

Existem estudos recentes da medição de água em etanol combustível, utilizando métodos ultrassônicos (FIGUEIREDO et al., 2012) e fototérmico (OMIDO et al., 2013). Esses métodos apresentam como vantagens o fato de não ser necessário diluir a amostra nem se utilizar outros reagentes. Figueiredo et al. (2012) utilizam um sinal de excitação do tipo *chirp*, em uma configuração com dois transdutores operando em transmissão a uma frequência central de 15 MHz. A faixa de concentração de etanol avaliadas nas misturas etanol-água foi de 89,8 a 93,7% e foi encontrada uma clara dependência da velocidade de propagação com a concentração de água.

O método fototérmico, por sua vez, é baseado na medição da absorção do sinal em determinado comprimento de onda, em função da concentração de água. Apresenta grande sensibilidade, embora deva se conhecer as propriedades térmicas e ópticas da amostra com grande acurácia, ou o instrumento deve ser calibrado com amostras cuja concentração e absorvância sejam conhecidas (BIALKOWSKI, 1996). Considera-se que a capacidade do método ultrassônico em medir mais de um parâmetro simultaneamente consistirá em uma vantagem na

caracterização da amostra, que será feita ainda em uma banda larga de frequências.

O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, após um processo de transesterificação, e uma descrição detalhada do processo é apresentada por Baesso et al. (2018). Durante o processo de produção, o óleo reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (hidróxido de sódio, por exemplo). Após o processo de transesterificação, o biodiesel deve passar por uma série de processos físico-químicos para a remoção do álcool em excesso, do catalisador e de outros componentes químicos. Ao final do processo tem-se como subprodutos a água e o glicerol, que também tem seu valor comercial.

A ANP estabelece diversas normas relacionadas à certificação do biodiesel, a fim de garantir que esse combustível possa ser posteriormente enviado às distribuidoras onde será misturado ao diesel comum (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP, 2016). A partir de março de 2018, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) decidiu antecipar o planejamento feito pela ANP, tornando obrigatória a adição de 10% de biodiesel ao diesel comum, formando uma mistura denominada de B10 (CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA- CNPE, 2017). Para cada parâmetro de interesse existe um equipamento específico, e neste trabalho espera-se aplicar o ultrassom para medir mais de um parâmetro que caracterize as amostras, o que se configura como uma vantagem do método proposto.

A degradação é outro fator importante, causada por oxidação, e que pode danificar os motores. Mais especificamente, o método certificado pela ANP mede a estabilidade oxidativa do biodiesel, adotando o método Rancimat. Este consiste em elevar a temperatura do biodiesel a 110°C e passar um gás por uma câmara que contém a amostra aquecida. Nesse tratamento térmico, a amostra libera uma série de componentes voláteis que são carregados pelo fluxo de ar a uma outra câmara que contém água destilada, onde a condutividade elétrica é medida continuamente. Esta condutividade, por sua vez, relaciona-se com o grau de oxidação da amostra.

As técnicas ultrassônicas são especialmente indicadas para medir a estabilidade de uma substância ao longo do tempo, pois a degradação está relacionada com reações que mudam a composição do combustível, e consequentemente suas propriedades mecânicas, como a compressibilidade ou a viscosidade. Na literatura encontram-se outras aplicações recentes de interesse de ultrassom relacionado a biodiesel, como em (FREITAS et al., 2013; LOPES et al., 2014; DARIDON et al., 2013). Nesses trabalhos, mede-se a velocidade de propagação do som no biodiesel para obtenção da sua compressibilidade adiabática, que é um parâmetro importante relacionado ao funcionamento de motores.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver um instrumento para medição de propriedades de líquidos por ultrassom, empregando um sistema de excitação pulsado, com transdutores ope-

rando em modo transmissão-recepção e frequências situadas numa banda que varia de 20 MHz a 80 MHz. O instrumento deverá permitir o uso de diferentes volumes e comprimentos de amostras através de diferentes tipos de cubetas, e será utilizado um sistema de controle térmico com erro em regime permanente menor do que $0,01^{\circ}\text{C}$ numa faixa de valores de 15°C a 45°C .

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido da seguinte forma:

No capítulo 2, apresenta-se uma descrição do sistema, detalhando a modelagem e projeto do instrumento, bem como os passos principais necessários para sua utilização.

No capítulo 3, apresentam-se as etapas do processo de calibração do instrumento de medição, onde foram avaliados o sistema acústico e de controle térmico

No capítulo 4, apresentam-se os resultados das análises de misturas de água e NaCl, cujos valores de atenuação são menores do que os da água, e também os resultados das análises de misturas de água e etanol, sendo esta uma aplicação na área de biocombustíveis.

No capítulo 5, apresentam-se resultados de medições de propriedades de óleos de rícino e de silicone, usados como referência para calibração de sistemas de medida de atenuação. Além disso, são apresentados alguns resultados de medições de propriedades de amostras de biodiesel termodegradado, além de resultados de medições de propriedades de misturas de diesel e biodiesel.

No capítulo 6, apresentam-se as considerações finais, com propostas para desenvolvimento de trabalhos futuros.

2 SISTEMA DE MEDIÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as principais características da célula de medição proposta, descrevendo o modelo do sistema, a formulação utilizada para o cálculo dos parâmetros acústicos e o princípio de operação do instrumento.

2.1 PROJETO DA CÉLULA DE MEDIÇÃO

A proposta deste trabalho é desenvolver um instrumento para medição de propriedades de líquidos por ultrassom capaz de operar com sinais pulsados, utilizando dois transdutores em modo transmissão-recepção e uma cubeta para armazenar o líquido de interesse. A primeira etapa do trabalho consistiu no projeto mecânico de um bloco que pudesse ser utilizado para acoplar os transdutores à cubeta, garantindo o paralelismo entre as superfícies dos mesmos. A Figura 1 apresenta a vista superior explodida referente ao projeto mecânico do sistema proposto.

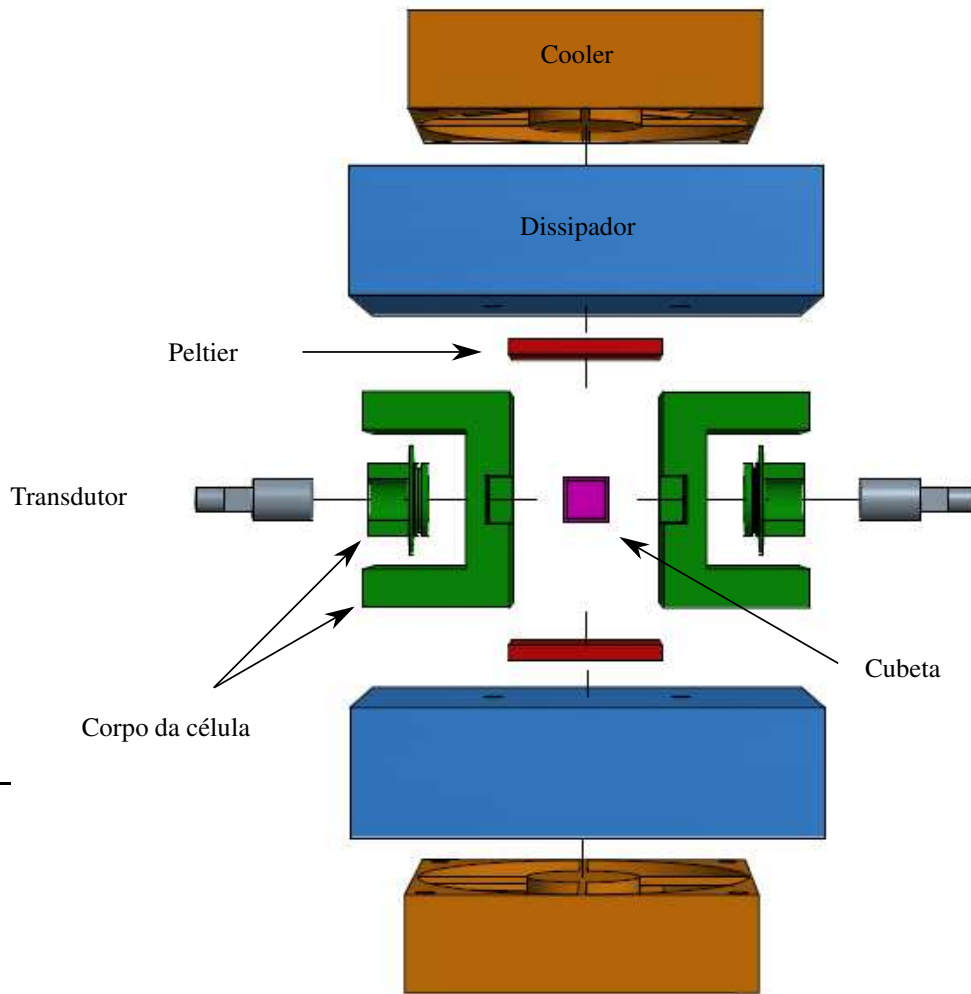
Para que este tipo de sistema funcione corretamente, é fundamental que haja um bom alinhamento entre transdutores e cubeta. O bloco foi construído em alumínio, sendo que este material foi escolhido por ser fácil de se usar, apresentar baixo custo e ser um bom condutor térmico. Um furo quadrado na região central da célula permite o encaixe da cubeta com a amostra. Para simplificar o processo de fabricação, especialmente devido ao furo quadrado no centro do bloco, a célula foi dividida em duas partes simétricas, conforme mostrado na Figura 1. O erro de paralelismo do equipamento utilizado para a fabricação do bloco metálico é da ordem de 1 mm/m. A Figura 2 apresenta a representação tridimensional do sistema de medição proposto no trabalho.

Para garantir o alinhamento axial dos transdutores, um furo circular onde os suportes dos transdutores foram posicionados foi feito antes do bloco metálico ser cortado em duas partes para a realização da usinagem do furo quadrado. Utilizou-se um suporte em forma de flange com três furos para fixação, defasados 120° um do outro, de modo a permitir que os transdutores pudessem ser alinhados através do ajuste dos parafusos utilizados para a fixação do suporte.

Para alinhar os transdutores, o furo quadrado do bloco foi preenchido com água destilada e os parafusos foram ajustados até que a distância entre os transdutores alcançasse o valor calculado, estimado através do modelo acústico que será descrito na seção 2.2. Além disso, o alinhamento axial levou em conta a amplitude do sinal recebido pelo transdutor receptor, haja vista que a amplitude do sinal recebido é máxima quando o erro de alinhamento axial dos transdutores é mínimo.

Este tipo de ajuste não é simples de ser feito, uma vez que um pequeno desalinhamento entre o aperto dos três parafusos seria suficiente para comprometer o alinhamento dos transdutores. Entretanto, esse procedimento será realizado uma única vez durante o processo de montagem do sistema de medição.

Figura 1 – Célula de medição - Vista Superior Explodida da célula de medição proposta neste trabalho.



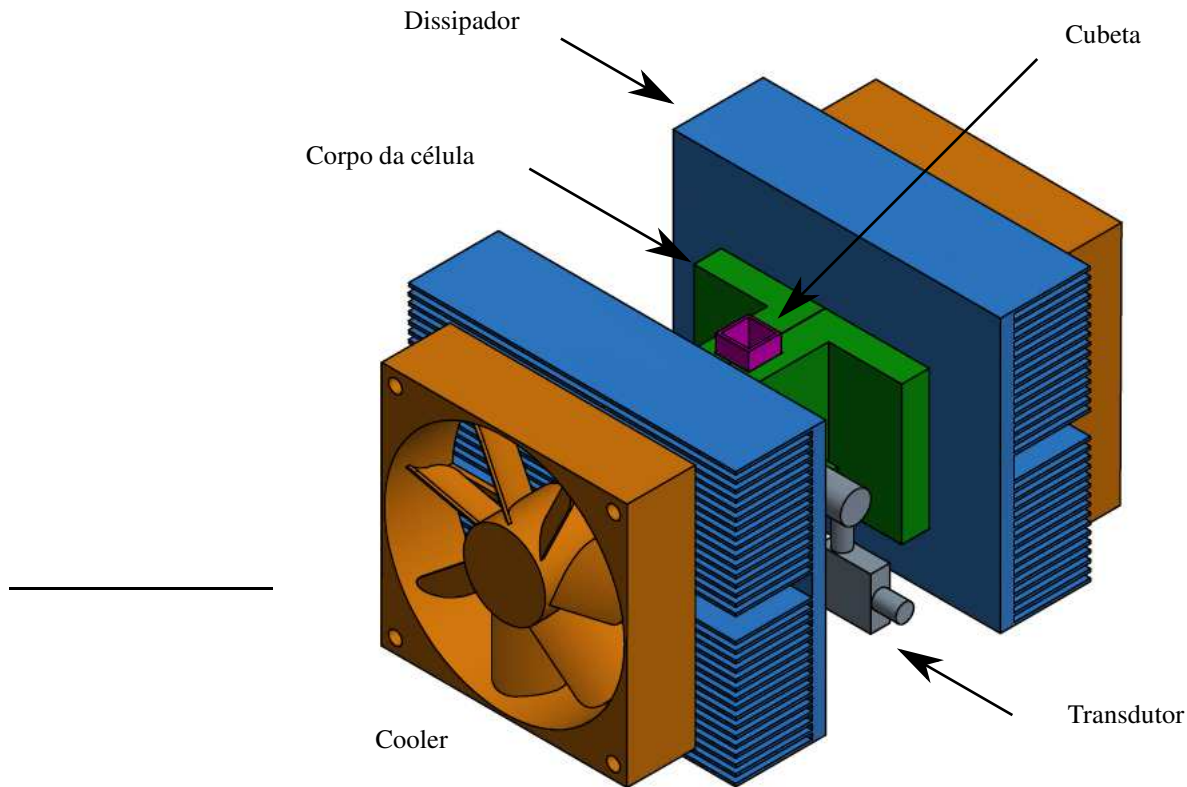
Fonte: Elaborada pelo autor

Outro parâmetro importante para o funcionamento adequado do sistema é o acoplamento entre os sinais acústicos dos transdutores e o conjunto cubeta/amostra. Esse acoplamento foi feito utilizando uma fina camada de água destilada, cujas dimensões foram definidas com auxílio do modelo que será descrito na seção 2.2. A água destilada foi escolhida por apresentar um valor baixo de atenuação, e por não danificar os transdutores, cubeta e bloco de alumínio.

A fim de se garantir a estabilidade térmica da amostra durante as medições, a célula de medição conta com um sistema de controle de temperatura a seco que faz uso de células Peltier. Células Peltier são dispositivos semicondutores que possuem duas faces e atuam como uma bomba de calor. Quando submetidas a circulação de uma corrente elétrica, uma das faces irá esquentar (face quente) enquanto a outra irá esfriar (face fria), em um comportamento conhecido como efeito Peltier. Ademais, para inverter os lados quente e frio, basta inverter o sentido de circulação da corrente elétrica.

As células Peltier foram posicionadas nas laterais do bloco metálico (paralelamente

Figura 2 – Representação tridimensional do sistema de medição proposto.



Fonte: Elaborada pelo autor

aos transdutores) e foram utilizadas como atuadores térmicos controlados por um sistema eletrônico. O acoplamento entre uma das faces das células Peltier e o bloco metálico foi feito utilizando uma pasta térmica e na outra face das células foram instalados dissipadores e ventiladores utilizados para dissipar o calor gerado pelo lado das células Peltier que não está em contato direto com o bloco metálico.

Para reduzir a massa de alumínio do bloco, a fim de se reduzir o tempo de estabelecimento necessário para o controle preciso da temperatura da amostra, o bloco foi projetado em um formato semelhante a uma letra H. As células Peltier foram posicionadas nas paredes externas do H e a fixação dos conjuntos formados por dissipador e ventiladores nas paredes do bloco metálico foi feita utilizando parafusos de alumínio. Entre os parafusos e o dissipador, foi utilizada uma pequena luva feita em *nylon* para melhorar a isolamento térmica entre bloco e dissipador, haja vista que as faces da célula Peltier apresentam temperaturas diferentes.

Para evitar vazamentos da água destilada, utilizada como acoplante entre transdutores e cubeta, foram utilizados vedantes do tipo *O'Ring* nos flanges de sustentação dos transdutores. Para garantir que os transdutores não se movessem após o alinhamento, os mesmos foram colados nos flanges utilizando silicone.

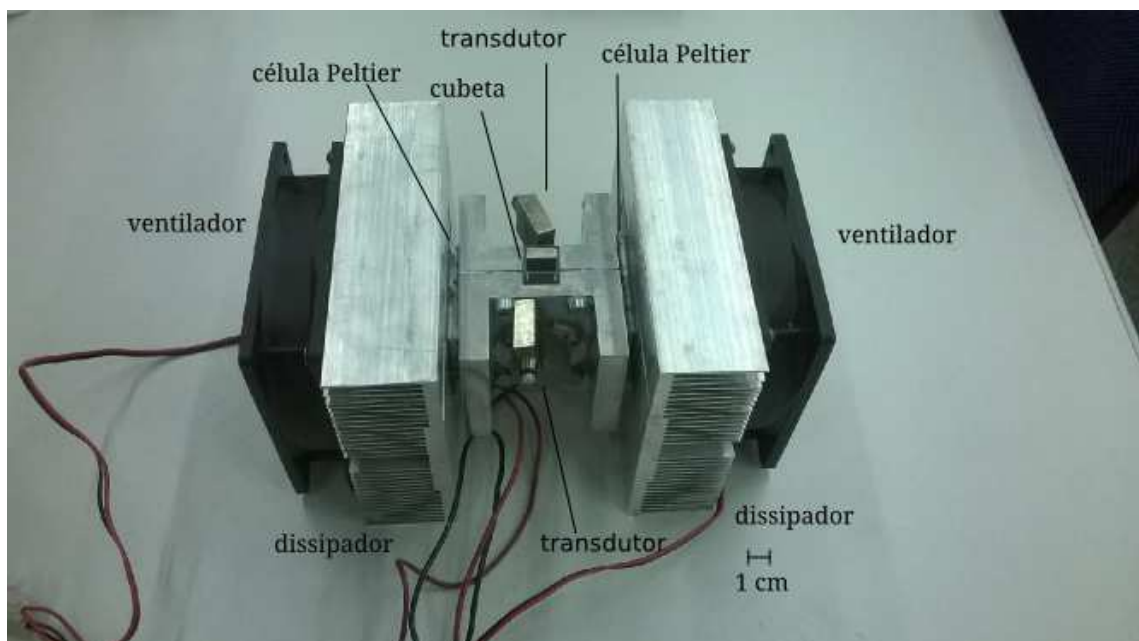
Foram testadas cubetas descartáveis de resina Polimetilmetacrilato - PMMA (*Brand-Tech*), além de cubetas de vidro e quartzo (*Starna Scientific*), todas com volume de 3 ml, di-

mensões externas de 12,5 x 12,5 x 45 mm e dimensões internas de 10 x 10 mm. Notou-se que as dimensões externas e internas das cubetas são diferentes (variações de aproximadamente 0,15 mm), mesmo nos casos de cubetas feitas com o mesmo material. Particularmente nos casos das cubetas de resina, notou-se que a parte superior da cubeta é maior do que a inferior, ou seja, sua geometria é ligeiramente trapezoidal.

O furo quadrado do bloco foi feito para permitir o encaixe das cubetas de quartzo, que são aquelas que apresentam maior dimensão na parte externa. A ideia inicial era utilizar um furo quadrado cujas dimensões fossem as mais próximas possíveis as dimensões externas da cubeta, minimizando as folgas e, consequentemente, os erros de alinhamento ao posicionar a cubeta na câmara de medição. Entretanto, devido a essas diferenças entre as dimensões das cubetas, a solução encontrada consistiu na utilização de calibres de folga, que são dispositivos mecânicos com espessura bastante fina (da ordem de centésimos de milímetros) utilizados como uma espécie de calço para minimizar as folgas mecânicas, reduzindo assim os efeitos causados por erros de alinhamento.

O erro máximo de alinhamento entre a cubeta e transdutores para o conjunto montado é de $4,78^\circ$ no pior caso, sem a utilização do calibre de folga, o que resultaria em um aumento de 0,035 mm no comprimento da camada da amostra L . Com a utilização do calibre de folga, estima-se que a incerteza do tamanho da camada L seja reduzido para um valor de aproximadamente 0,01 mm. A Figura 3 apresenta uma foto da célula de medição utilizada ao longo deste trabalho.

Figura 3 – Foto da célula de medição.



Fonte: Elaborada pelo autor

2.2 MODELO ACÚSTICO

Utilizou-se um modelo como ferramenta para avaliar o desempenho do equipamento proposto neste trabalho. Nesta etapa, foram definidos alguns parâmetros construtivos da célula de medição, tais como tamanho da camada de acoplamento entre transdutores e cubeta, tipo de líquido utilizado para acoplamento, espessura e tipo de material das paredes das cubetas e a espessura da camada de líquido da amostra de interesse. Ademais, o modelo também foi utilizado para definir os limites de velocidade e atenuação mensuráveis utilizando o sistema proposto.

Várias técnicas de modelagem diferentes podem ser encontradas na literatura, como por exemplo, os modelos KLM e de Mason (KRIMHOLTZ; LEEDOM; MATTHAEI, 1970; SHERRIT et al., 1999). Estes modelos utilizam como informações de entrada os parâmetros construtivos dos transdutores, tais como tipo e espessura do material piezoelétrico do elemento transdutor e tipo e espessura do material utilizado nas camadas de casamento de impedância (*matching*) e retaguarda (*backing*).

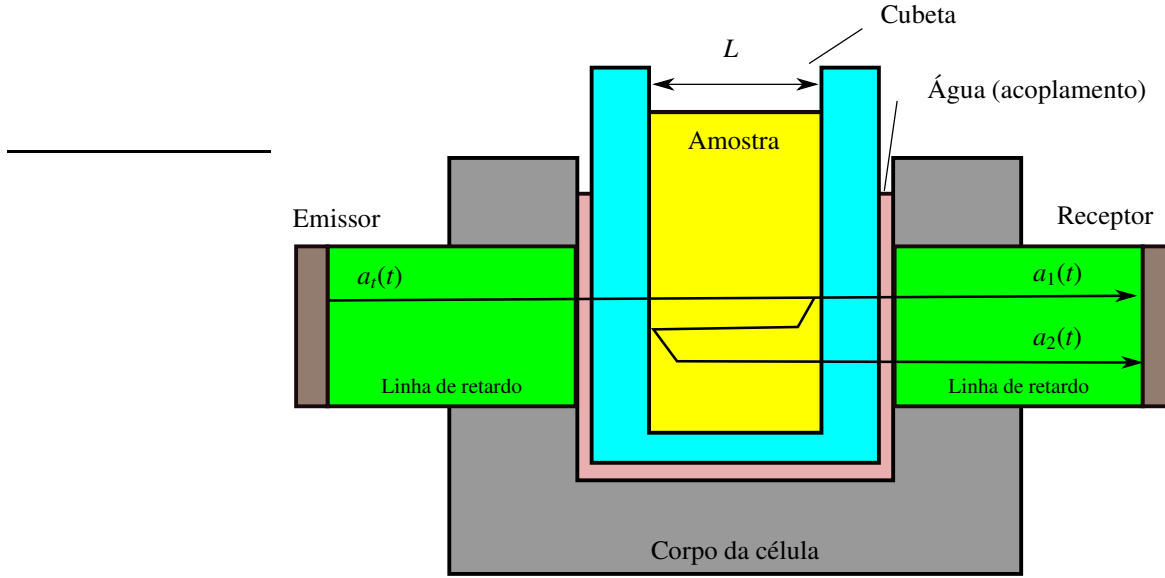
Especificamente para a célula de medição proposta neste trabalho, foram utilizados transdutores de alta frequência fornecidos pela empresa Olympus (modelo V3320, frequência central de 75 MHz, largura de banda de 58,8 MHz a meia potência (-6 dB) e diâmetro do elemento piezoelétrico de 3,175 mm), que por motivos comerciais, não informa as características físicas dos materiais utilizados na construção de seus transdutores, disponibilizando apenas os dados referentes à linha de retardo acoplada aos transdutores.

Esta limitação inviabilizou a utilização dos tipos de modelo descritos anteriormente, haja vista que não seria possível simular um sistema cujos parâmetros não se conhece. A alternativa encontrada foi utilizar o modelo introduzido por Lekner (1990), que faz uso de um coeficiente de transmissão equivalente estimado a partir das propriedades físicas de cada camada de material posicionada entre os transdutores emissor e receptor. A Figura 4 apresenta um diagrama onde são representados os sinais utilizados na etapa de modelagem do sistema.

O modelo utiliza um sinal de referência em transmissão, obtido colocando os transdutores em um recipiente com água destilada com temperatura controlada. Nesta etapa, optou-se por utilizar o bloco metálico desenvolvido na etapa anterior, visando facilitar o alinhamento dos transdutores e simplificar a tarefa de controlar a temperatura da água dentro da câmara; entretanto, poderia ter sido utilizado um outro recipiente qualquer.

O sinal acústico gerado pelo transdutor emissor irá se propagar por três camadas passivas desde a face do emissor até a face do receptor: linha de retardo do emissor, camada de água e linha de retardo do receptor. Para esta situação, o coeficiente de transmissão equivalente em

Figura 4 – Vista em corte da célula de medição apresentando os sinais acústicos simulados através do modelo.



Fonte: Elaborada pelo autor

função da frequência de operação e temperatura pode ser definido como:

$$T_{ref}(f, T) = \frac{P_s^{ref}(f, T)}{P_s^{in}(f, T)}. \quad (1)$$

onde $P_s^{in}(f, T)$ e $P_s^{ref}(f, T)$ representam os valores de pressão acústica na faces dos transdutores emissor e receptor, respectivamente, em função da frequência e temperatura.

Após adquirir o sinal de referência em água, é realizada a simulação do sistema considerado as camadas adicionais correspondentes as paredes da cubeta e a amostra de interesse. Considerando inicialmente um sistema composto por dois transdutores, cubeta, amostra de interesse e uma camada de água para acoplamento entre transdutores e cubeta, é possível associar a pressão acústica na face do transdutor emissor à pressão acústica na face do transdutor receptor através da relação:

$$T_{meas}(f, T) = \frac{P_s^{meas}(f, T)}{P_s^{in}(f, T)} \quad (2)$$

onde $P_s^{meas}(f, T)$ representa os valores de pressão acústica na face do transdutor receptor após o acréscimo das camadas, em função da frequência e da temperatura.

A pressão acústica e a velocidade das partículas nas faces dos transdutores podem ser relacionadas a partir da expressão:

$$\begin{bmatrix} P_r(f, T) \\ v_{p_r}(f, T) \end{bmatrix} = M_k(f) \cdot \begin{bmatrix} P_e(f, T) \\ v_{p_e}(f, T) \end{bmatrix}, \quad (3)$$

onde os índices e e r indicam emissor e receptor, P e vp representam a pressão acústica e a velocidade das partículas na face dos transdutores, e $M_k(f)$ é a matriz que representa as propriedades físicas de cada camada em função da frequência, sendo definida como:

$$M_k(f) = \begin{bmatrix} \cos \beta & -j \cdot Z \cdot \sin \beta \\ -j \cdot Z^{-1} \sin \beta & \cos \beta \end{bmatrix}, \quad (4)$$

onde $Z = \rho \cdot c$ representa a impedância acústica da camada (em Rayls), sendo ρ a densidade do meio em kg/m^3 e c a velocidade de fase em m/s, $\beta = k \cdot L$, L é a espessura da camada, $k = k_r + j\alpha$ é o número de onda complexo, α é o coeficiente de atenuação em dB/cm e $k_r = \omega/c$ é a parte real do número de onda complexo.

Para a medição das propriedades da amostra de interesse, além das duas linhas de retardo fixadas aos transdutores, cinco camadas devem ser consideradas, e uma matriz equivalente $M(f)$ pode ser calculada através da multiplicação de cinco matrizes $M_k(f)$ distintas, referentes a água de acoplamento (1), parede da cubeta (2), amostra de interesse (3), parede da cubeta (2) e água de acoplamento (1):

$$M(f) = M_1(f) \cdot M_2(f) \cdot M_3(f) \cdot M_2(f) \cdot M_1(f). \quad (5)$$

Utilizando a matriz $M(f)$ obtida em (5), é possível calcular um coeficiente de transmissão equivalente correspondente a todas as camadas utilizadas pelo sistema, sendo este coeficiente definido por:

$$T_{eq}(f, T) = \frac{2 \cdot \det M(f) \cdot e^{j(\beta_n - \beta_1)}}{(M_{22}(f) - M_{21}(f)Z_1) + (M_{11}(f) - M_{12}(f)Z_1^{-1})}, \quad (6)$$

onde β_1 e β_n são os valores de β referentes à primeira e última camada, respectivamente, Z_1 é a impedância acústica da primeira camada, $\det M(f)$ é o determinante da matriz equivalente $M(f)$ e os termos $M_{11}(f)$, $M_{12}(f)$, $M_{21}(f)$, $M_{22}(f)$ são os elementos que compõe a matriz $M(f)$.

Através da expressão (6), é possível calcular o coeficiente de transmissão para a situação de referência $T_{ref}(f, T)$, onde há apenas uma camada de água destilada entre os transdutores, e o coeficiente de transmissão equivalente para uma amostra $T_{meas}(f, T)$, considerando todas as camadas de interesse.

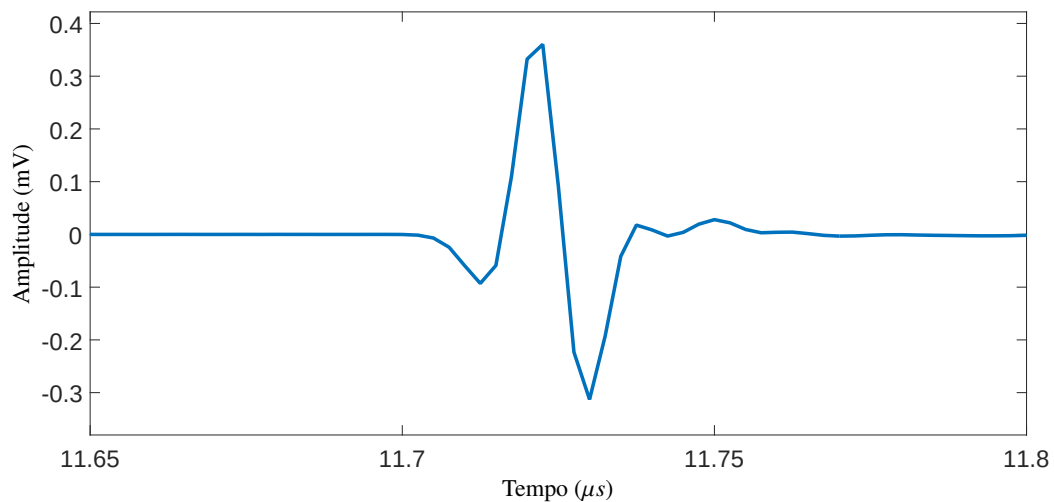
Combinando as expressões (1) e (2) para os coeficientes de transmissão equivalentes, é possível encontrar uma relação entre o sinal de referência (água destilada) e o sinal de interesse a partir da relação:

$$P_{meas}(f, T) = \frac{T_{meas}(f, T)}{T_{ref}(f, T)} \cdot P_{ref}(f, T). \quad (7)$$

Dessa forma, conhecendo as propriedades físicas dos materiais e dimensões de cada camada, é possível calcular um coeficiente de transmissão equivalente. Após multiplicar esse coeficiente pelo valor de $P_{ref}(f, T)$ no domínio da frequência e calcular a Transformada inversa de Fourier do sinal resultante $P_{meas}(f, T)$, obtém-se uma forma de onda no domínio do tempo que representa o sinal que seria recebido pelo transdutor receptor caso o arranjo simulado fosse montado fisicamente.

Na primeira etapa da análise, este método foi utilizado para simular os efeitos da variação da espessura da camada de acoplamento de água do sistema, quando uma cubeta de quartzo preenchida com água é colocada na célula de medição, considerando uma temperatura de operação de 25°C. A Figura 5 apresenta o primeiro eco do sinal de referência adquirido quando há apenas uma camada de água entre os dois transdutores.

Figura 5 – Sinal de referência $a_1(t)$ adquirido a uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores referentes as propriedades dos materiais utilizados nesta simulação são apresentados na Tabela 1. Optou-se por representar o coeficiente de atenuação α através do coeficiente α_0 e do índice n , sendo $\alpha = \alpha_0 \cdot f^n$.

Tabela 1 – Propriedades dos materiais empregados na modelagem do sistema com uma cubeta de quartzo.

Material	ρ (kg/m ³)	c (m/s)	α_0 ($1 \cdot 10^{-14}$ (dB.s ⁿ /cm))	n
Sílica	2200	5950	3,84	1,74
Água	997	1496,7	0,18	2
Quartzo	2200	5500	6,52	1,73

Fonte: Elaborada pelo autor

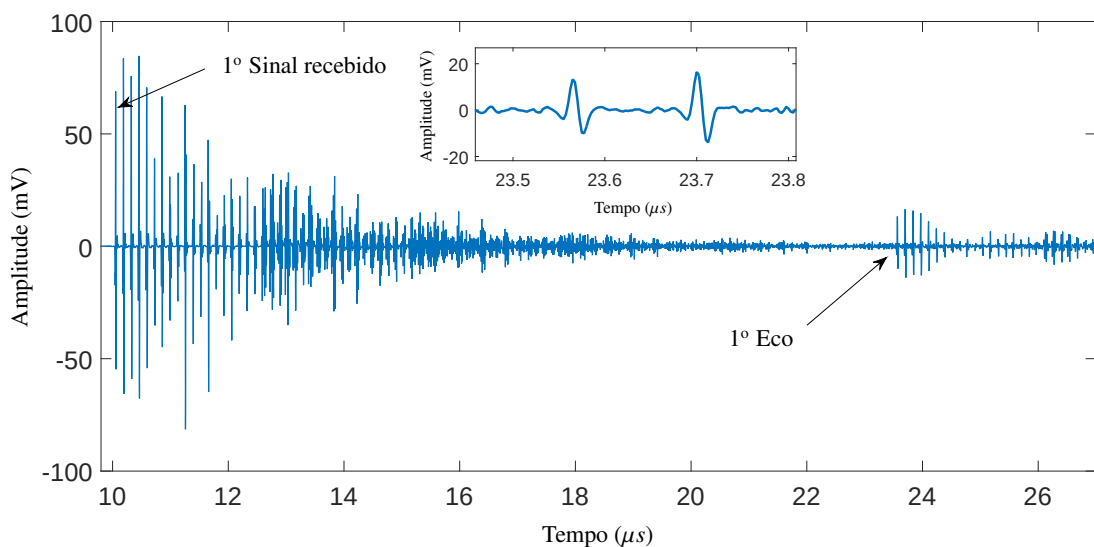
Os valores das espessuras das paredes das cubetas foram medidos utilizando um paquímetro digital, com resolução de 0,05 mm, enquanto a distância entre os transdutores e o tamanho interno da cubeta foram obtidos a partir de medições de velocidade de propagação do

som, utilizando valores de referência de velocidade para água destilada (HOLMES; PARKER; POVEY, 2011; LO SURDO; ALZOLA; MILLERO, 1982; BILANIUK; WONG, 1993).

Os valores de velocidade e coeficiente de atenuação do quartzo foram medidos utilizando um transdutor de 50 MHz em modo pulso-eco acoplado a uma das paredes da cubeta utilizando uma fina camada de gel; a densidade foi informada pelo fabricante. Para determinar o valor do coeficiente de atenuação da sílica utilizada na linha de retardo, um dos transdutores foi ligado em modo pulso-eco, um pulso estreito com amplitude de -300 V e duração de 11 ns foi aplicado, e foram adquiridos o 1º sinal recebido e o 1º eco. A espessura da camada de sílica foi calculada utilizando as informações fornecidas pelo fabricante (tempo de retardo e velocidade de propagação do som na sílica). Relacionando as amplitudes dos sinais de ecos adquiridos à espessura da linha de retardo, foi possível calcular o coeficiente de atenuação do material.

Utilizou-se uma frequência de amostragem de 400 MHz tanto nas simulações quanto nas medições experimentais. A primeira simulação realizada considerou uma situação em que uma cubeta de quartzo contendo uma amostra de água foi posicionada na célula de medição, com uma camada de acoplamento de 0,1 mm de espessura, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Simulação considerando camada de acoplamento de água com 0,1 mm de espessura, cubeta de quartzo e temperatura de 25°C. A região em destaque indica a separação entre o sinal do segundo eco e os sinais das múltiplas reflexões nas paredes de quartzo.



Fonte: Elaborada pelo autor

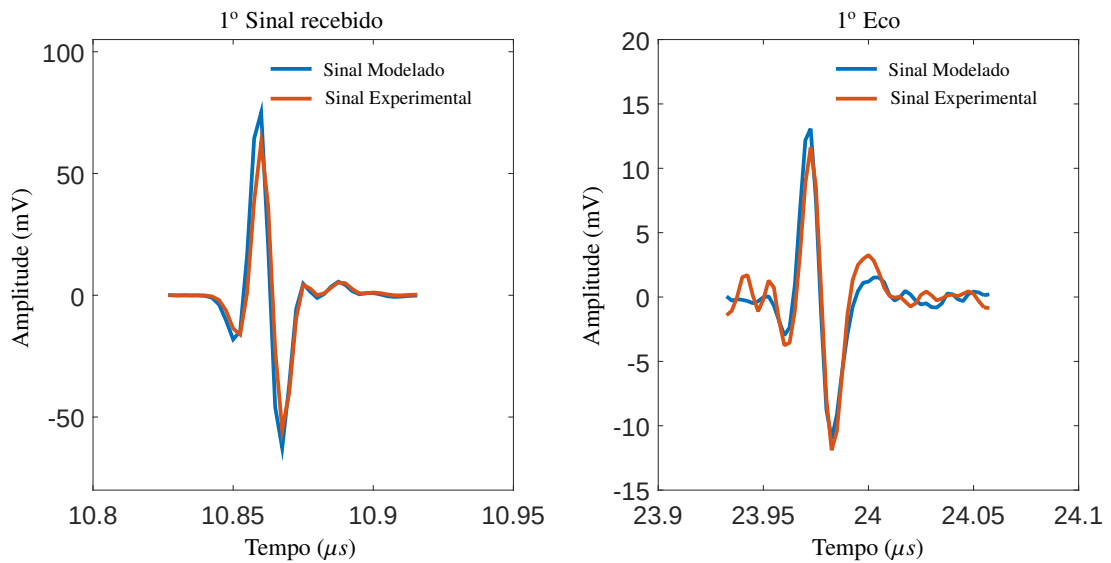
O objetivo da simulação é possibilitar o ajuste adequado da camada de acoplamento que possibilite a separação do sinal do primeiro eco dos sinais das múltiplas reflexões nas paredes de quartzo da cubeta. O *zoom* na Figura 6 indica justamente essa análise, onde é possível verificar uma separação entre os dois sinais. Este é um detalhe importante, pois neste trabalho o primeiro eco do sinal obtido com água destilada será utilizado para calcular o tamanho interno

da cubeta, possibilitando assim os cálculos posteriores de velocidade e atenuação para a amostra de interesse.

O problema de se trabalhar com uma camada de acoplamento fina é que a água pode evaporar caso as análises sejam feitas em temperaturas elevadas, comprometendo o ensaio. Entretanto, incrementar o tamanho da camada de água de acoplamento aumentaria os problemas de alinhamento dos transdutores. Como a proposta do trabalho é desenvolver um instrumento de precisão elevada, optou-se por utilizar uma camada de água de acoplamento com 0,5 mm de espessura, suficiente para separar o segundo eco dos sinais de reflexão nas paredes de quartzo sem que a água evapore ao longo dos ensaios.

Após definir a espessura da camada de acoplamento, foi realizada uma primeira simulação considerando um sistema composto por uma cubeta de quartzo preenchida com água destilada, com uma camada de água de acoplamento de 0,5 mm de espessura à uma temperatura de 25°C. O sinal simulado foi comparado ao sinal obtido experimentalmente, e os resultados estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Modelagem do sistema para uma cubeta de quartzo, com camada de água de acoplamento de 0,5 mm a uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

A fim de avaliar os resultados obtidos nas simulações em comparação com os resultados obtidos experimentalmente, optou-se por calcular o valor do erro médio quadrático (MSE) entre as duas curvas, definido pela expressão:

$$MSE = \sum_{i=1}^N \frac{(sig_{exp}(i) - sig_m(i))^2}{N} \quad (8)$$

onde N representa o número de pontos e sig_{exp} e sig_m representam valores de amplitude dos sinais experimental e simulado, respectivamente.

Os resultados indicam uma grande semelhança entre os sinais simulados e experimentais, resultando num erro médio quadrático máximo entre as duas curvas da ordem de 0,001 V², e as diferenças encontradas podem ter sido causadas por erros de alinhamento entre a cubeta e os transdutores (não considerados neste método) ou por incertezas experimentais nas medidas dos coeficientes de atenuação e velocidade nos materiais.

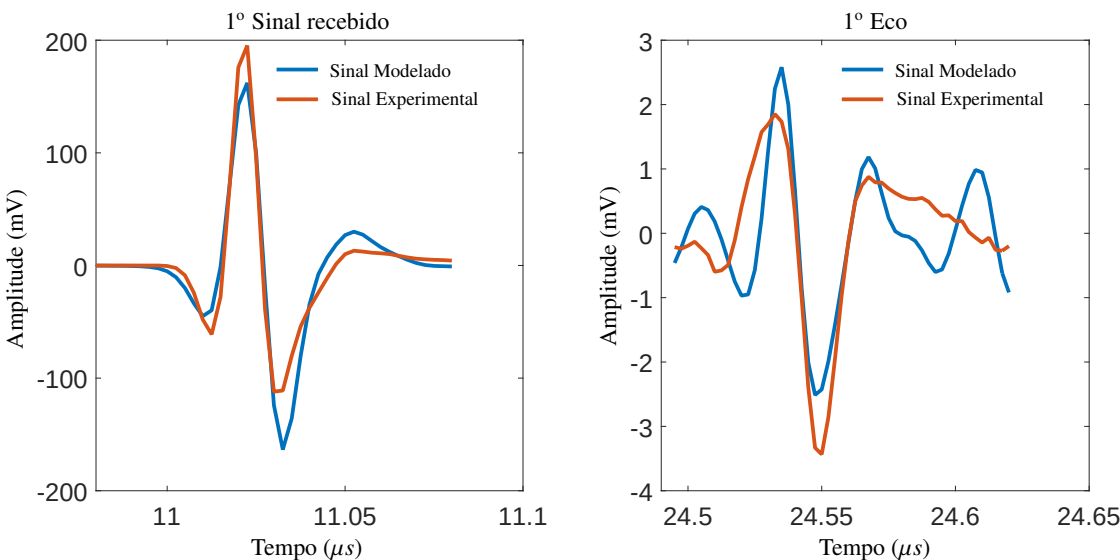
Também foram feitas simulações utilizando cubetas de vidro e resina, assumindo que em ambos os casos as cubetas estavam preenchidas com água destilada. Os valores das propriedades dos materiais utilizados são apresentados na Tabela 2. Os resultados das simulações estão apresentados nas Figuras 8 e 9.

Tabela 2 – Propriedades das cubetas de vidro e resina.

Material	ρ (kg/m ³)	c (m/s)	α_0 (dB.s ⁿ /cm)	n
Vidro	2400	5400	$1,61 \cdot 10^{-13}$	1,78
Resina	920	2283	$2,28 \cdot 10^{-11}$	1,6

Fonte: Elaborada pelo autor

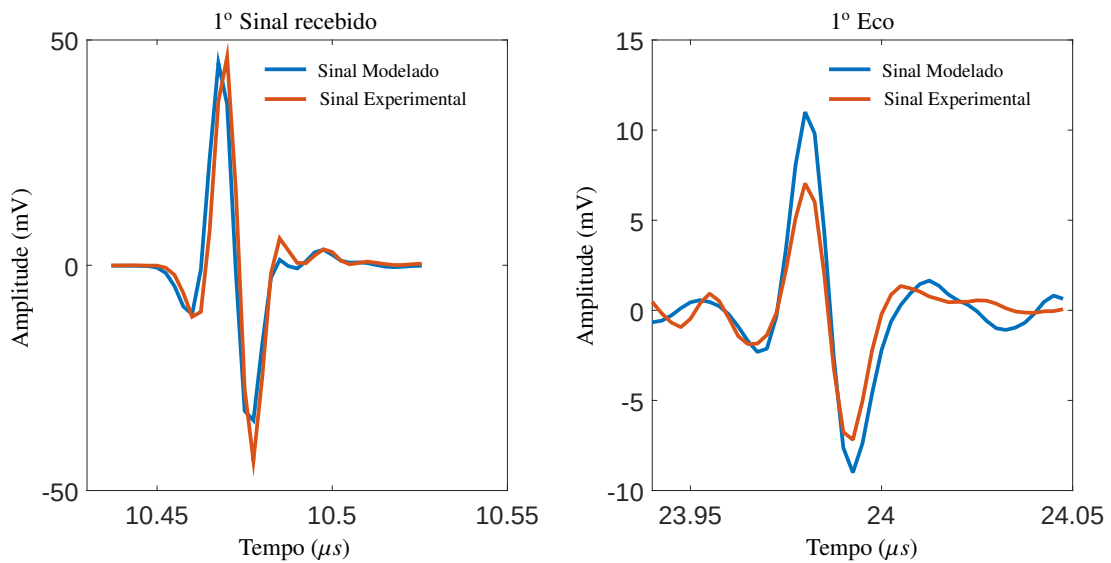
Figura 8 – Modelagem do sistema para uma cubeta de resina, com camada de água de acoplamento de 0,5 mm a uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

Comparando os resultados, percebe-se uma maior diferença entre os sinais experimentais e simulados para a cubeta de resina. Assim como no caso anterior, possíveis incertezas na determinação dos valores de velocidade e coeficiente de atenuação dos materiais podem ter contribuído para essas diferenças. Erros de alinhamento também podem estar influenciando a comparação, uma vez que o modelo considera que as camadas estão alinhadas paralelamente; entretanto, o fator que mais influencia os resultados é a diferença de espessura das paredes das cubetas de vidro e resina.

Figura 9 – Modelagem do sistema para uma cubeta de vidro, com camada de água de acoplamento de 0,5 mm a uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

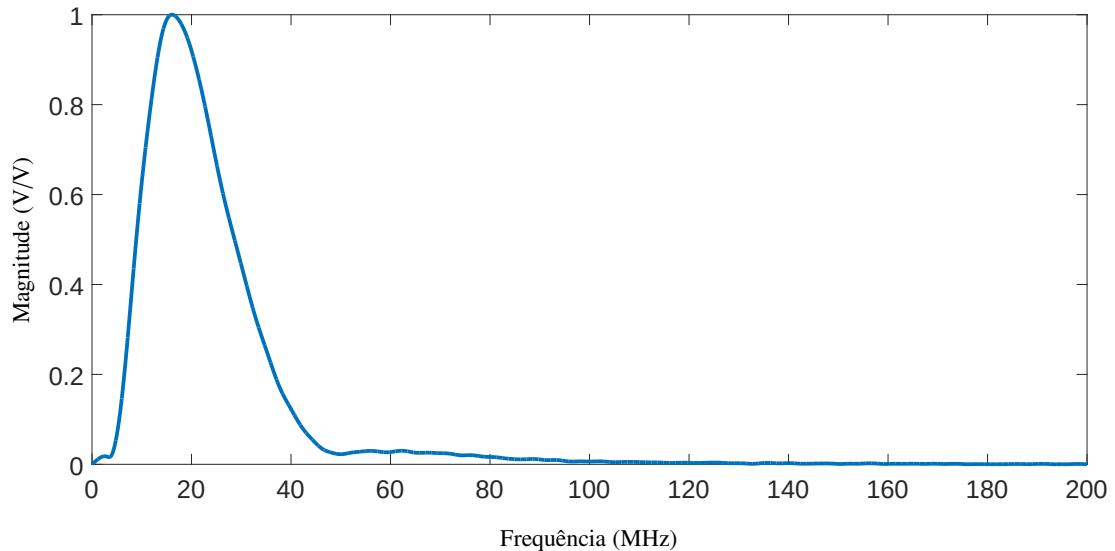
Para o caso da resina, há diferenças da ordem de 0,2 mm entre a espessura de uma parede e outra, enquanto para o vidro, essa diferença é da ordem de 0,1 mm; ademais, nos dois casos haviam erros de paralelismo entre as paredes das cubetas, sendo estes erros maiores nas cubetas de resina, cuja parte superior (aberta) era aproximadamente 0,2 mm maior do que a base. Comparando várias cubetas de resina feitas no mesmo lote e com mesmas características, foi possível observar diferenças em praticamente todas as amostras analisadas. Devido a esses parâmetros construtivos, não convém utilizar esse tipo de cubeta em aplicações onde se deseja alcançar uma precisão elevada (da ordem de cm/s) nas medições de velocidade de propagação do som em líquidos.

Outro efeito que pode ser observado é que a atenuação provocada pelas paredes da cubeta de resina é bem maior do que a atenuação causada pelas paredes das cubetas de quartzo e vidro. Sendo assim, esse tipo de cubeta não é o mais recomendado para casos onde o líquido de interesse é muito atenuante.

Outro parâmetro avaliado nesta etapa do projeto foi a largura de banda dos sinais após a propagação pelas diversas camadas, considerando água destilada como líquido de interesse. As Figuras 10 e 11 apresentam os resultados desta análise para cubetas de resina e quartzo, respectivamente.

É possível notar uma diferença significativa na largura de banda dos sinais em função da cubeta utilizada, sendo este fator um grande limitante para a utilização de cubetas plásticas. Para cubetas de quartzo, considerando uma faixa de frequências cuja amplitude é maior ou igual a 70 % do valor máximo da amplitude do sinal (-3 dB), estima-se uma largura de banda entre 30 MHz e 80 MHz em água. Essa faixa pode ser estendida para um intervalo entre 20 MHz e

Figura 10 – Espectro de magnitude do sinal experimental $a_1(t)$ com cubeta de resina e água destilada, com $L = 10$ mm. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 13,5 MHz e 19,7 MHz, respectivamente.



90 MHz considerando as frequências cujo valor de amplitude é maior ou igual a 50 % do valor máximo da amplitude do sinal.

Esta análise foi repetida utilizando uma cubeta de quartzo com comprimento da camada de líquido de 2 mm, e o resultado obtido é apresentado na Figura 12.

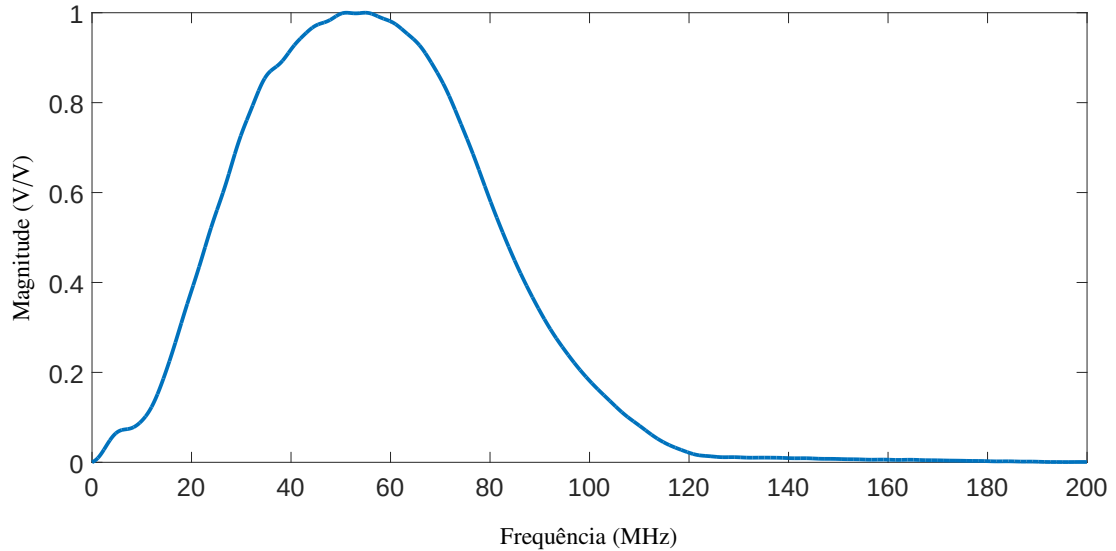
Verifica-se um aumento na largura de banda do sinal após se propagar pela água e, além disso, é possível notar que o pico da envoltória está posicionado em uma frequência de aproximadamente 70 MHz, sendo este valor mais próximo do valor nominal da frequência central do transdutor, que é de 75 MHz.

Uma vantagem de se trabalhar com cubetas com menor distância de propagação é a possibilidade de trabalhar com líquidos mais atenuantes, como óleos por exemplo. Como desvantagens, tem-se a dificuldade de limpeza, a maior influência dos erros de alinhamento, menor variação de amplitude para o cálculo da atenuação, menor variação no tempo de voo para o cálculo da velocidade e a falta de espaço para o posicionamento adequado do sensor utilizado para monitorar a temperatura da amostra.

2.3 ATENUAÇÃO

As medidas de atenuação são utilizadas para representar as perdas de amplitude de sinais acústicos durante a propagação das ondas pelo meio em análise. Os efeitos da atenuação para

Figura 11 – Espectro de magnitude do sinal experimental $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e água destilada, com $L = 10$ mm. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 46,3 MHz e 59,5 MHz, respectivamente.



uma onda plana contínua podem ser representados por (SEARS; BONNER, 1981):

$$A = A_0 e^{-\alpha z} e^{j(kx - \omega t)} \quad (9)$$

onde α representa o valor do coeficiente de atenuação da onda, em Np/m e x indica a direção de propagação da onda.

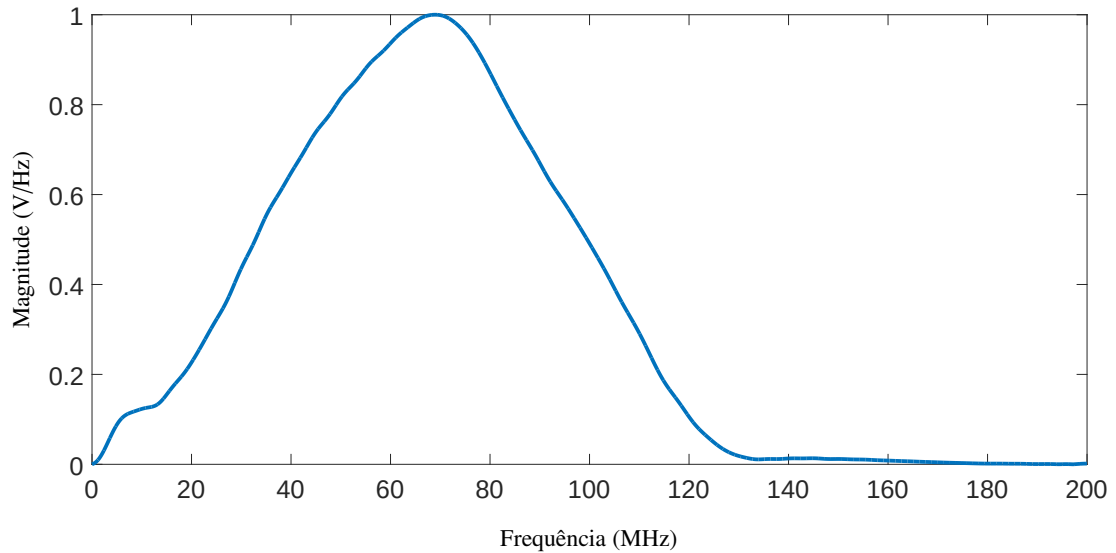
A atenuação em materiais homogêneos (caso dos líquidos e gases) é causada por mecanismos que convertem a energia do sinal acústico de pressão em energia térmica. Os principais mecanismos de atenuação descrevem os efeitos relacionados as perdas por viscosidade causadas pelo atrito interno entre as moléculas, perdas térmicas e perdas por relaxações moleculares. Entretanto, há ainda outros mecanismos de atenuação com contribuição menos significativa, como por exemplo, perdas relacionadas à reestruturação molecular das amostras (KINSLER et al., 2000, Capítulo 8).

Para líquidos, a atenuação causada pela viscosidade é a que apresenta maior relevância, e pode ser obtida a partir de uma relação entre a densidade, velocidade de propagação e frequência da onda no meio em análise (HOLMES; PARKER; POVEY, 2011). O coeficiente de atenuação de um líquido (α) pode ser descrito a partir de uma relação entre um coeficiente (α_0) e um valor de frequência elevada a um expoente n , conforme a relação:

$$\alpha = \alpha_0 f^n, \quad (10)$$

em que $1 < n \leq 2$ (WATERS; MOBLEY; MILLER, 2005; STROHM; KOLIOS, 2011).

Figura 12 – Espectro de magnitude do sinal experimental $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e água destilada, com $L = 2$ mm. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 44,6 MHz e 66,4 MHz, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com Waters et al. (2000), o valor de n está diretamente relacionado à dispersão do número de onda complexo k , utilizado nos cálculos de velocidade de fase em função da frequência. O trabalho dos autores mostra que a atenuação apresenta dependência quadrática com a frequência para líquidos não dispersivos, ou seja, nesses casos o valor de $n = 2$.

2.4 DIFRAÇÃO ACÚSTICA

Para a realização de uma medição precisa do coeficiente de atenuação, é importante que sejam feitas correções das perdas por difração acústica, que são causadas pela abertura do feixe acústico durante a propagação da onda de pressão emitida pelo transdutor emissor através do meio que está sendo analisado. Devido à perda por difração e considerando um arranjo com dois transdutores de mesmo raio operando em transmissão, a abertura do feixe acústico ao longo do caminho de propagação pelo meio faz com que parte da energia enviada pelo emissor não seja recebida pelo transdutor receptor. O estudo de técnicas para a correção dessas perdas vem sendo tema de vários trabalhos ao longo dos anos, onde são apresentados modelos matemáticos que podem ser utilizados para compensar esses efeitos (KHIMUNIN, 1978; XU; KAUFMAN, 1993; RUIZ M.; NAGY, 2002; BUIOCHI et al., 2010).

Para um transdutor modelado como um pistão plano circular de raio r , é possível determinar os valores de perdas por difração através do cálculo da integral do campo acústico emitido pelo transdutor sobre a superfície de raio a a uma distância de propagação x , através de uma expressão definida como integral de Lommel. Considerando dois transdutores de mesmo raio alinhados coaxialmente a uma distância x operando em transmissão, considerando um sinal

de excitação de onda contínua é possível estimar os valores dessas perdas através da seguinte expressão (ROGERS; BUREN, 1974):

$$|D_L| = \{[\cos(2\pi/S) - J_0(2\pi/S)]^2 + [\sin(2\pi/S) - J_1(2\pi/S)]^2\}^{1/2}, \quad (11)$$

onde $|D_L|$ representa o valor das perdas por difração, J_k é a função de Bessel de ordem k e S é o parâmetro de Seki, definido como $S = x/(r^2\lambda)$, sendo λ o comprimento de onda do sinal utilizado para excitação do transdutor e r o raio do transdutor.

O valor de S é utilizado como um parâmetro para definir em qual região do campo acústico está localizado o transdutor receptor: campo próximo ou campo distante. O campo próximo é delimitado para valores de $S < 1$ enquanto o campo distante é definido para valores de $S > 1$ (SEKI; GRANATO; TRUELL, 1958). De acordo com Rogers e Buren (1974), quando mais afastado do campo próximo está o transdutor receptor, maior será a abertura do feixe acústico e, conseqüentemente, maiores serão as perdas por difração.

Para as simulações referentes à célula de medição proposta neste trabalho, foram considerados dois transdutores de raio $r = 3,175$ mm excitados com uma onda contínua de 50 MHz e alinhados coaxialmente em uma camada de água de comprimento $x = 13,5$ mm. Assumindo que os transdutores possuem linhas de retardo de sílica de $2,5 \mu s$ acopladas e que a velocidade de propagação do som na sílica é de 5950 m/s, estima-se que o comprimento da camada de sílica é de aproximadamente 7,45 mm. Sendo assim, calculando-se o valor do parâmetro de Seki assumindo que a onda de pressão irá se propagar pelas linhas de retardo e pela camada de água, encontra-se um valor aproximado de $S = 0,6$, indicando que o sistema de medição proposto opera no campo próximo.

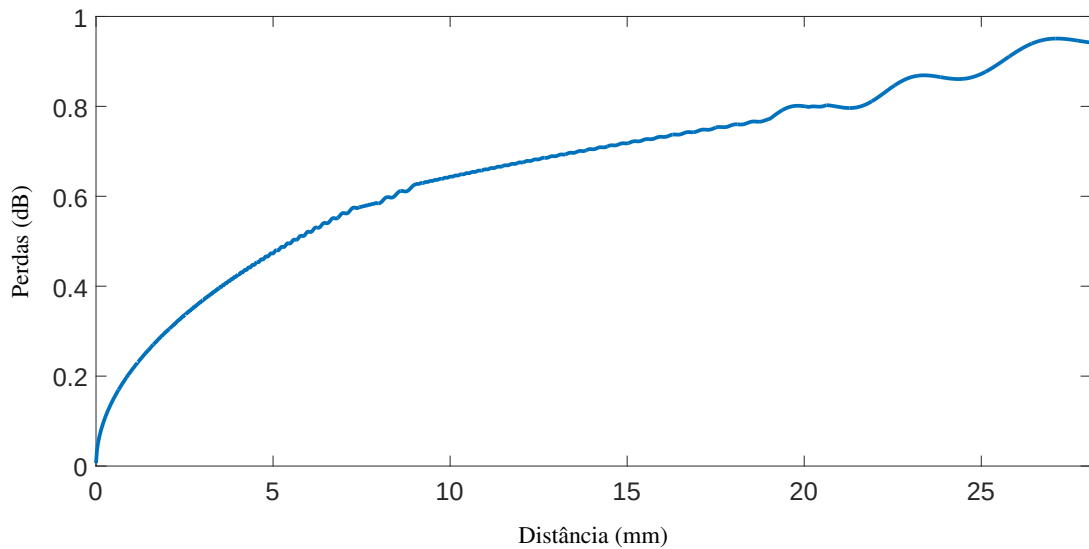
Para calcular os valores de abertura do raio do feixe acústico após a propagação da onda de pressão por cada camada, utilizou-se o modelo apresentado por Weight (1984). Através desse modelo, foi feita uma simulação do campo acústico de um transdutor quando excitado em modo pulsado com um sinal de frequência fixa.

Considerando um limiar de -12 dB de magnitude do sinal de pressão obtido após a onda ter se propagado pela camada simulada, calculou-se o novo valor do raio assumindo que houve abertura do feixe. O valor de raio obtido após a propagação do sinal pela primeira camada (sílica) foi utilizado como parâmetro de entrada para o cálculo do novo valor de raio para a segunda camada (água), sendo o mesmo procedimento repetido para as demais camadas. Após a simulação considerando todas as camadas, verificou-se que a abertura do feixe é muito pequena, sendo encontrado um valor de 0,2 mm para uma situação considerando as camadas de sílica das linhas de retardo e a camada de água destilada que preenche o interior da célula.

Os valores de raio obtidos foram utilizados para calcular as perdas por difração a partir da equação (11). A Figura 13 apresenta o resultado do cálculo das perdas por difração para a célula de medição proposta, considerando uma amostra de água destilada como líquido de

interesse.

Figura 13 – Análise das perdas de potência por difração para o caso em que a célula é preenchida com uma amostra de água destilada.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores de perdas obtidos são pequenos, indicando que o sistema não é muito afetado pelos efeitos da difração. Como a proposta da célula é realizar medidas de atenuação relativas à água, a compensação das perdas por difração também deverá levar esse procedimento em consideração, ou seja, a compensação das perdas será feita em relação à água. Esse procedimento será realizado nas sessões posteriores.

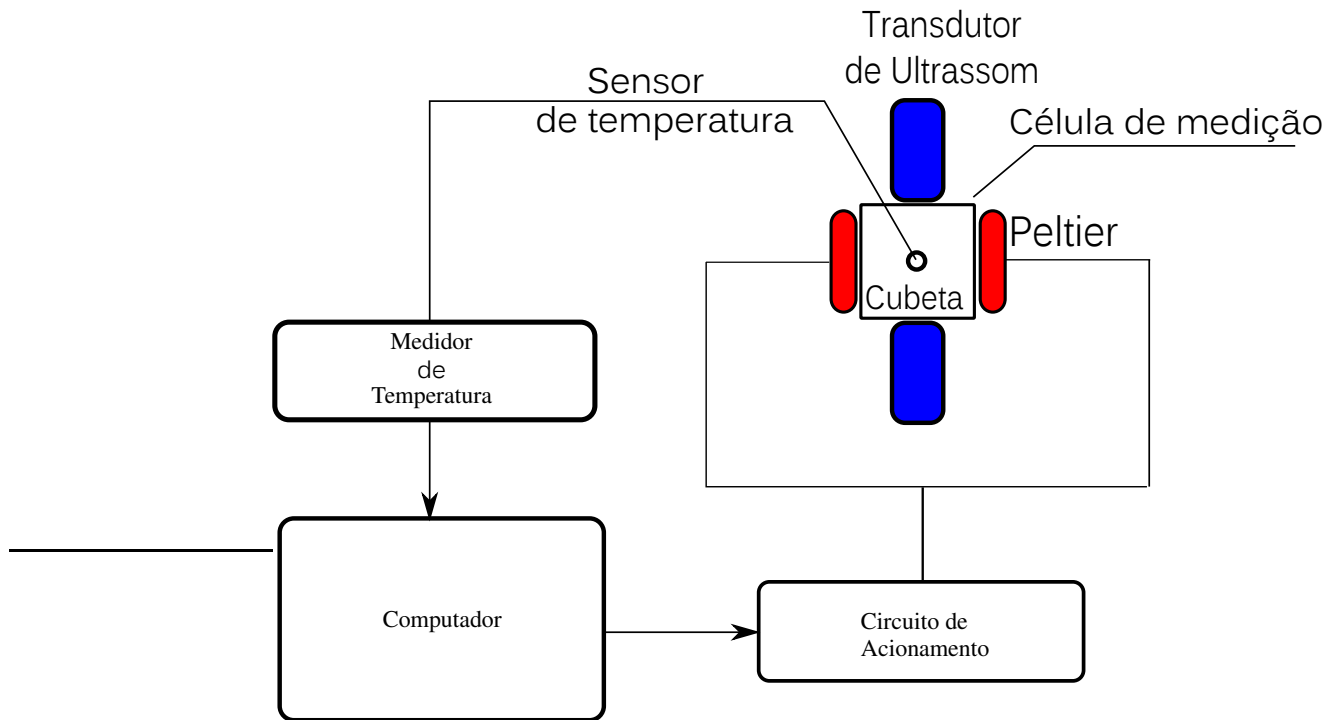
2.5 CONTROLE DE TEMPERATURA

Uma das características importantes do projeto está relacionada ao controle da temperatura da amostra analisada, haja vista que a temperatura influencia diretamente os resultados das medições acústicas. A fim de garantir a estabilidade térmica da amostra durante as medições em um intervalo de tempo relativamente curto, foram definidos como parâmetros de projeto do controlador um desvio em regime permanente menor do que $0,01^{\circ}\text{C}$, que foi alcançado em um tempo de acomodação máximo de 5 minutos a uma temperatura de 25°C , considerando água destilada como amostra de interesse e temperatura inicial da amostra de água de 24°C .

O sistema de controle térmico proposto utiliza um sensor de temperatura de precisão como referência. Neste trabalho, utilizou-se como referência o medidor de temperatura modelo Millik, fabricado pela *Isotech North America*, que apresenta resolução de $0,1\text{ mK}$ e acurácia de até $0,1\text{ mK}$. O medidor de temperatura utiliza dois sensores de platina (Pt-100), calibrados em conformidade com a norma ISO 13416 de acordo com o procedimento definido pelo *National Institute of Standards and Technology- NIST* número 1265, e apresentam uma incerteza na

medição de aproximadamente 3 mK. A Figura 14 mostra um diagrama de blocos da malha de controle utilizada nesse projeto.

Figura 14 – Esquema geral do sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor

Após posicionar a cubeta com a amostra de interesse dentro do bloco de alumínio (já com a camada de água de acoplamento), o sensor de temperatura é posicionado no centro da cubeta, em contato direto com a amostra de interesse. A temperatura medida pelo sensor será utilizada como sinal de entrada para um controlador digital, que irá atuar controlando energia fornecida para as células Peltier.

Uma importante característica das células Peltier é a sua capacidade de inverter as faces quente e fria mediante a inversão do sentido do fluxo da corrente elétrica. Dessa forma, para que o controle de temperatura seja feito de forma adequada, o controlador deve ser capaz de controlar o módulo e sentido da corrente que irá circular pelas células Peltier.

A opção mais simples para realizar esse tipo de controle é utilizar um circuito inversor monofásico do tipo ponte H. Esses circuitos, normalmente construídos utilizando transistores do tipo MOSFET, podem trabalhar com correntes elevadas (acima de 40 A), permitem a inversão da polaridade sem a necessidade de uma fonte simétrica e podem ser controlados utilizando modulação por largura de pulsos (PWM).

O projeto do circuito de potência do controlador foi feito utilizando uma fonte de alimentação DC de 46 A em 12 V, e foram escolhidos transistores para os circuitos da ponte H com uma capacidade máxima de condução de corrente de 47 A em 12 V. Desta forma, desde que o calor gerado pelas junções dos transistores seja bem dissipado, a limitação da potência for-

necida às células Peltier estará diretamente relacionada a potência máxima fornecida pela fonte de alimentação. Para evitar que ocorram operações não permitidas envolvendo os transistores que pudesse ocasionar curto-circuito durante o chaveamento dos semicondutores, um circuito de proteção foi adicionado ao circuito de potência do controlador.

Para ajustar os valores da largura de pulso do sinal PWM utilizados no controle da potência fornecida ao sistema térmico, utilizou-se um conjunto composto por gerador de sinais e microcontrolador. A princípio apenas o microcontrolador seria suficiente para gerenciar todo o processo de controle de temperatura, mas como o desvio máximo aceitável em regime permanente é muito baixo, optou-se por utilizar um gerador de sinais (Tektronix, modelo AFG3101), que possui uma saída PWM de alta resolução (razão cíclica (*duty cycle*) de 0,001 %), que resulta em uma variação em tensão de $120\text{ }\mu\text{V}$ nos terminais das células Peltier. O microcontrolador (Intel Galileo Gen 2) foi utilizado apenas para fornecer uma saída digital utilizada para definir qual o sentido da corrente fornecida para as células Peltier, definindo se o lado em contato com o bloco metálico deve aquecer ou esfriar.

O algoritmo de controle foi implementado através do *software* Matlab, juntamente com o *instrument control toolbox*. Optou-se por utilizar o Matlab justamente pela facilidade de se integrar o *software* de aquisição de dados dos sinais acústicos ao sistema de controle térmico, sendo possível gerenciar todo o processo através de uma interface gráfica unificada. Utilizando um cabo serial, conectou-se o medidor de temperatura de precisão ao computador usando o Matlab, através de uma conexão RS-232. Desenvolveu-se um algoritmo para adquirir os valores de temperatura medidos, e estes dados passaram a ser utilizados como entrada de um controlador digital implementado em ambiente Matlab.

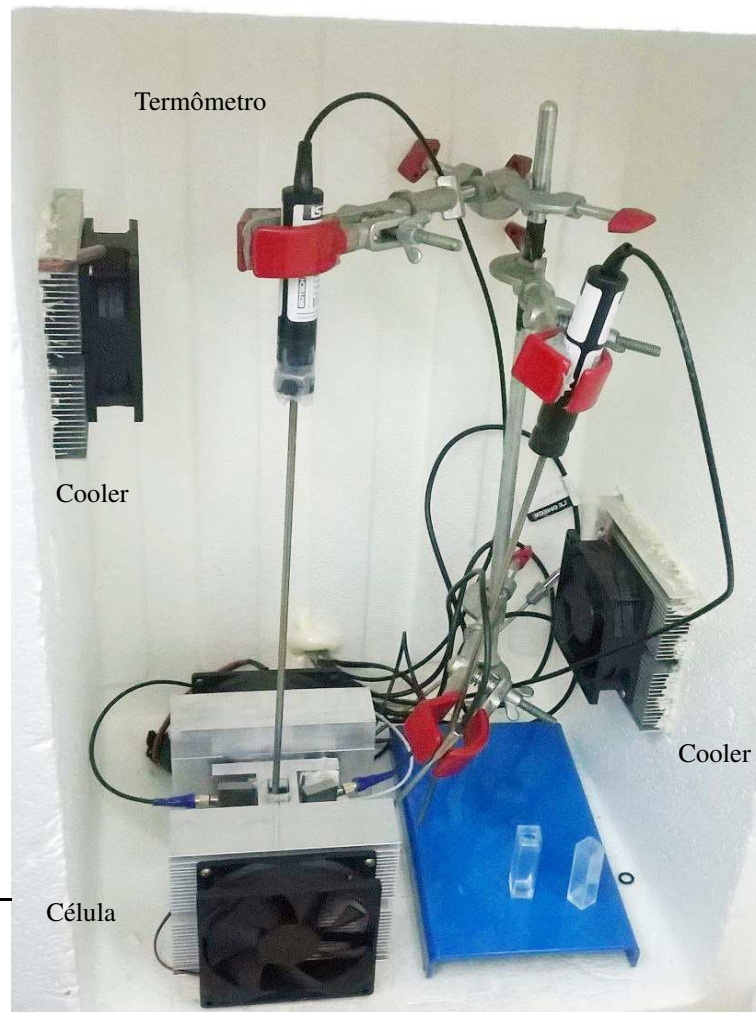
Para controlar a temperatura da amostra, os valores de *duty cycle* do gerador foram ajustados via Matlab através de uma conexão USB. Os valores de temperatura adquiridos também foram utilizados como entrada do algoritmo desenvolvido para calcular os valores de velocidade de fase e coeficiente de atenuação do som nos líquidos de interesse.

Optou-se por implementar um controlador do tipo PID (proporcional integral derivativo), que é um tipo de controlador eficiente e de simples implementação, frequentemente utilizado em aplicações industriais. A parte complexa envolvendo os controladores PID está justamente na sintonização dos parâmetros, que pode se tornar uma tarefa bastante demorada dependendo do tipo de sistema que se deseja controlar (ANG; CHONG; LI, 2005).

Para melhorar a estabilidade do controle térmico, o bloco foi colocado dentro de uma câmara capaz de controlar a temperatura do ar ao seu redor. Para a confecção da câmara, utilizou-se uma caixa térmica de poliestireno (com dimensões externas de 60x40x40 cm), pois trata-se de um bom isolante térmico e de baixo custo. A Figura 15 apresenta o conjunto caixa e bloco utilizado ao longo do trabalho.

Foram feitos dois cortes nas laterais da caixa: na esquerda, um furo retangular a 10 cm

Figura 15 – Fotos da caixa térmica com as células Peltier, célula de medição e sensores de temperatura.



Fonte: Elaborada pelo autor

do teto e na direita e um furo retangular à 10 cm do piso. Nos furos, foram inseridos dois conjuntos para controle térmico, sendo cada um composto por duas células Peltier, dois dissipadores e dois ventiladores. As duas células foram posicionadas no meio dos dois dissipadores, que tinham os ventiladores em suas partes externas, e o acoplamento térmico entre as células e os dissipadores foi feito utilizando pasta térmica.

A fixação dos dissipadores foi feita utilizando parafusos de alumínio e luvas de *nylon*, seguindo a mesma metodologia utilizada no bloco. Para melhorar a isolamento térmica do sistema, optou-se por utilizar espuma expansiva para vedar o espaço remanescente entre os conjuntos dissipador/ventilador para controle térmico e os furos retangulares da caixa de poliestireno. Os fios necessários para o funcionamento do bloco e os sensores de temperatura foram passados através de um pequeno furo no fundo da caixa, que também foi preenchido com espuma expansiva para evitar trocas de calor indesejadas.

O controlador da caixa foi projetado para garantir um desvio de 0,1°C em regime per-

manente, num tempo de estabelecimento de 10 minutos para um *setpoint* de 24°C, considerando um valor de temperatura inicial do ar ambiente seja de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, e o sistema de acionamento eletrônico utilizado foi o mesmo apresentado anteriormente.

O tempo de acomodação médio para a temperatura do líquido é de 5 minutos para água destilada para um *setpoint* de 25°C, assumindo que a temperatura inicial da água seja de $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. É importante ressaltar que esse tempo pode mudar dependendo do tipo de amostra utilizado ou da faixa de temperatura de operação ajustada para o controle da amostra de líquido na cubeta.

2.6 INSTRUMENTAÇÃO ELETRÔNICA DO SISTEMA ACÚSTICO

O sistema acústico foi projetado para operar em modo transmissão-recepção, e para isso foram utilizados dois transdutores não focalizados modelo V3320 (Olympus IMS, Japão) com diâmetro do elemento piezoelétrico de 6 mm, linha de retardo de $19,5 \mu\text{s}$, frequência central de 75 MHz e largura de banda de 59,8 MHz a meia potência (-6 dB).

A linha de retardo não seria necessária para a célula de medição apresentada neste trabalho, mas não foram encontrados transdutores comerciais fornecidos pelo fabricante em questão operando nesta faixa de frequência sem uma linha de retardo acoplada. A Figura 16 apresenta o gráfico de resposta em frequência fornecido pelo fabricante para os transdutores utilizados.

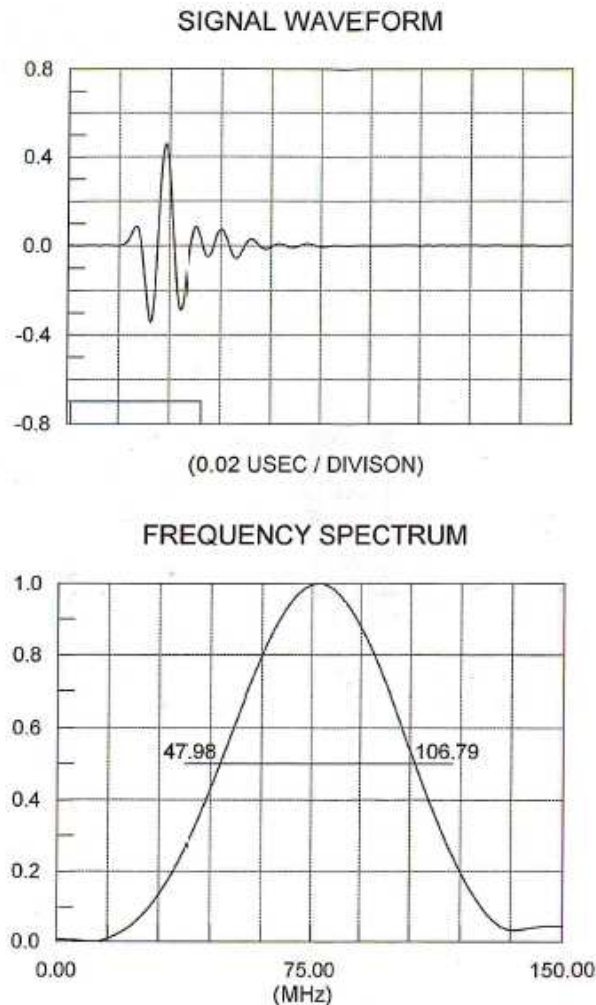
O sinal de excitação do transdutor emissor foi gerado por um pulsador programável (JSR, modelo DPR500) operando em conjunto com um módulo pulsador/amplificador remoto (JSR, modelo RP-H2), que excita o transdutor com um pulso estreito, de banda larga, e tem um receptor com banda de 500 MHz e ganho de até 50 dB.

Um aspecto importante quando se trabalha com frequências nessa faixa, no caso limitadas a 100 MHz, é a determinação correta do comprimento dos cabos. Devido a efeitos de descasamento de impedâncias, há reflexões na interface cabo/transdutor, que podem ficar se propagando e gerar outras excitações nos transdutores, prejudicando a operação em banda larga.

O casamento de impedâncias pode ser feito por meio da escolha de um comprimento determinado do cabo, entretanto, isto seria efetivo apenas para uma determinada frequência ou banda estreita e não para operação em banda larga. O fabricante dos transdutores recomenda, para frequências ao redor de 100 MHz, que os cabos de interligação entre o pulsador e o transdutor sejam menores que 30 cm (REIG; KASS; NELLIGAN, 2006). Neste trabalho utilizou-se um cabo com 23 cm de comprimento.

O pulsador remoto aplica um pulso de tensão estreito com amplitude variável num intervalo de -300 V a -400 V e duração de aproximadamente 11 ns no transdutor emissor. Esse sinal se propaga pelas várias camadas com diferentes impedâncias acústicas presentes na célula de

Figura 16 – Resposta em frequência dos transdutores modelo V3320 (Olympus IMS, Japão). Configuração do pulsador: Energy=1, Damping=50, Receiver Setting:ATTN=46 dB, Gain=20 dB.



Fonte: Olympus IMS, 2014

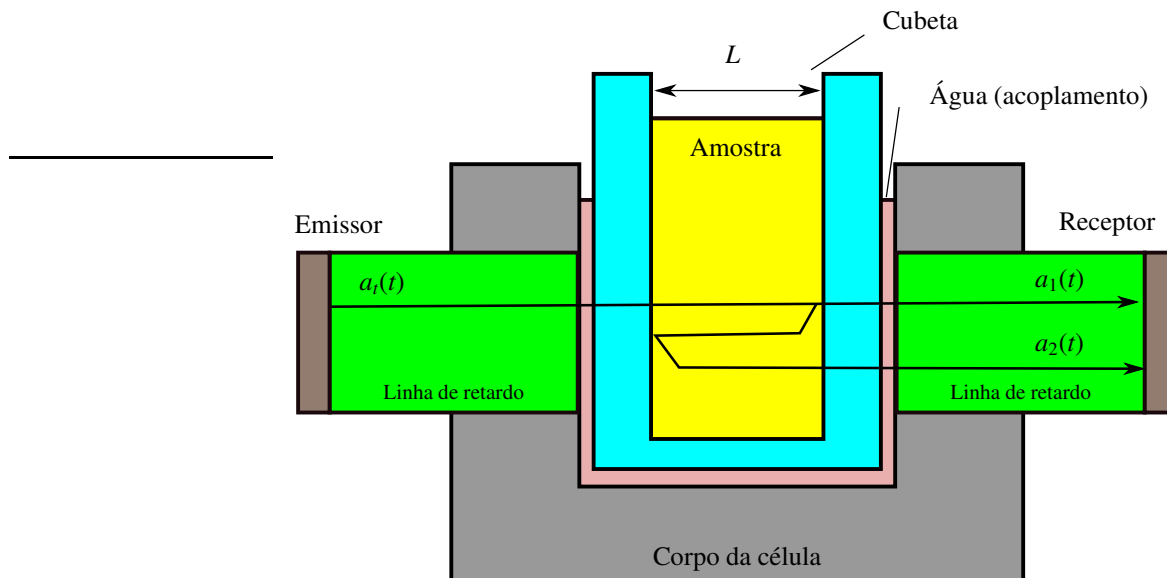
medição até alcançar o transdutor receptor, cujo sinal é recebido pelo mesmo módulo pulsador remoto, onde passa por um circuito amplificador. O sinal amplificado é enviado de volta para o pulsador programável, onde passa por uma nova etapa de amplificação antes de ser entregue a uma saída analógica com impedância de 50 Ω .

O sinal recebido pelo transdutor receptor é adquirido através de uma placa de aquisição de sinais (Signatec, modelo PX14400) com 14 bits de resolução e frequência de amostragem de 400 MHz. Um software, escrito em linguagem C e gerenciado através de uma função do Matlab, foi utilizado para controlar o processo de aquisição de dados. Todo o processamento dos sinais adquiridos foi feito utilizando Matlab e as etapas que descrevem as técnicas de processamento de sinais utilizadas serão descritas nas próximas sessões.

2.7 PRINCÍPIO DE OPERAÇÃO

A Figura 17 apresenta um corte transversal da célula ao longo do sentido de propagação dos sinais de ultrassom utilizados para o cálculo da velocidade e atenuação do som nos líquidos de interesse. Neste sistema, o sinal transmitido $a_t(t)$ se propaga através de todas as camadas até atingir o receptor, onde recebe o nome de $a_1(t)$ (sinal direto ou primeiro eco). A primeira das múltiplas reflexões que ocorre dentro das paredes internas da cubeta se propaga duas vezes a mais que o sinal direto pela camada da amostra de interesse antes de atingir o receptor, onde recebe o nome de $a_2(t)$ (primeira reflexão ou segundo eco). Este sinal será utilizado posteriormente para o cálculo da espessura $L(T)$ da camada de líquido de interesse em função da temperatura.

Figura 17 – Vista em corte da célula de medição mostrando os transdutores, cubeta e amostra.



Fonte: Elaborada pelo autor

O processo de medição de velocidade e atenuação do som é feito através de uma técnica de medição relativa, onde a água destilada é utilizada como líquido de referência para a obtenção dos parâmetros relacionados ao líquido de interesse (SACHSE; PAO, 1978). Este procedimento deve ser feito antes do início do processo de medição, e para realizar medições com maior precisão, é importante que todas as cubetas empregadas sejam previamente calibradas.

Na segunda etapa, a água destilada armazenada no interior da cubeta é substituída pelo líquido de interesse, e o sinal direto $a_1(t)$ referente a este líquido é adquirido. As próximas sessões descrevem os passos necessários para a realização dos cálculos de velocidade e atenuação a partir da relação entre os sinais das amostras de referência e de interesse.

2.7.1 Procedimento de calibração

Nesta etapa, conforme mencionado anteriormente, a cubeta deve ser preenchida com água destilada e, nesta condição, os sinais direto e da primeira reflexão passam a ser chamados de $a_{1w}(t)$ e $a_{2w}(t)$, respectivamente, e podem ser representados no domínio da frequência como:

$$A_{1w}(f) = K_{1w}A_t(f)e^{-\alpha_w(f)L}e^{j\phi_{1w}(f)} \quad (12)$$

$$A_{2w}(f) = K_{2w}A_t(f)e^{-\alpha_w(f)3L}e^{j\phi_{2w}(f)}, \quad (13)$$

onde K_{1w} inclui os coeficientes de transmissão entre os transdutores emissor e receptor, $K_{2w} = K_{1w} \cdot R_{wc}^2$, onde R_{wc} é o coeficiente de reflexão entre a amostra de água destilada e o material da parede da cubeta, $A_t(f)$ é o espectro do sinal transmitido, $\alpha_w(f)$ é o coeficiente de atenuação na água, f é a frequência do sinal, $\phi_{1w}(f) = -2\pi f(\Delta t_b + \Delta t_a)$ é a fase espectral de $a_{1w}(t)$, $\phi_{2w}(f) = -2\pi f(\Delta t_b + 3\Delta t_a)$ é a fase espectral de $a_{2w}(t)$, Δt_a é o atraso de propagação através da distância L , Δt_b é o tempo de propagação entre o emissor e receptor, desconsiderando o atraso da propagação do som na amostra.

A velocidade de propagação do som na água destilada, c_w , é definida em função da temperatura (BILANIUK; WONG, 1993), de forma que o valor de L pode ser obtido através da relação:

$$L(T) = \frac{\phi_{1w}(f) - \phi_{2w}(f)}{2\pi f} \cdot \frac{c_w(T)}{2}, \quad (14)$$

enquanto o coeficiente de atenuação da água destilada pode ser calculado através da expressão:

$$\alpha_w(f, T) = \frac{1}{2L(T)} \ln \frac{|A_{1w}(f)|}{|A_{2w}(f)|} + \frac{1}{L(T)} \ln R_{wc}. \quad (15)$$

Para água destilada, assume-se uma dependência quadrática do coeficiente de atenuação com a frequência, ou seja: $\alpha_w(f, T) = \alpha_{0w}(T)f^2$ (HOLMES; PARKER; POVEY, 2011).

Ao final do processo de calibração, os valores de temperatura T , comprimento da camada de líquido de interesse $L(T)$ e o sinal do primeiro eco $a_{1w}(t)$ são armazenados para posterior utilização durante o cálculo das propriedades dos líquidos de interesse, como descritos no próximo passo.

2.7.2 Procedimento de medição

Após o processo de calibração, a água destilada no interior da cubeta deve ser substituída pelo líquido de interesse. Este procedimento pode ser feito utilizando a mesma cubeta que foi

calibrada na etapa anterior (após um procedimento adequado de secagem) ou utilizando uma cubeta similar com os mesmos parâmetros de calibração.

A incerteza das medições realizadas será menor quando a mesma cubeta previamente calibrada for utilizada durante o procedimento de medição. Ao analisar cubetas diferentes com o mesmo parâmetro de calibração, pequenos desvios serão introduzidos no processo devido a variações na geometria das cubetas; entretanto, o tempo gasto no processo de medição será menor pois não será necessário limpar a cubeta após cada processo de medição realizado. A ideia de se trabalhar com cubetas diferentes considerando o mesmo arquivo de calibração é particularmente interessante para os casos onde serão empregadas cubetas descartáveis e o número de amostras é significativo, pois seria inviável realizar uma calibração para cada cubeta.

Quando a cubeta é preenchida com o líquido de interesse, o primeiro sinal recebido pelo receptor é chamado de $a_{1\ell}(t)$, e seu espectro é definido por:

$$A_{1\ell}(f) = K_{1\ell}A_t(f)e^{-\alpha_\ell(f)L}e^{j\phi_\ell(f)}, \quad (16)$$

onde $K_{1\ell}$ inclui os coeficientes de transmissão entre os transdutores emissor e receptor, $\alpha_\ell(f)$ é o coeficiente de atenuação do som na amostra de interesse, $\phi_\ell(f) = -2\pi f(\Delta t_b + \Delta t_\ell)$ é a fase espectral e Δt_ℓ é o atraso de propagação através do líquido.

A velocidade de fase no líquido de interesse em função da frequência e temperatura, $c_{p\ell}(f, T)$, pode ser calculada a partir da diferença entre as fases espectrais dos sinais de referência (água destilada) $\phi_{1w}(f)$ e do líquido de interesse, $\phi_\ell(f)$, da seguinte forma:

$$c_{p\ell}(f, T) = \frac{c_{pw}(T)}{1 + \left[\frac{\phi_{1w}(f)}{\omega} - \frac{\phi_\ell(f)}{\omega} \right] \cdot \frac{c_{pw}(T)}{L(T)}}, \quad (17)$$

onde $c_{pw}(T)$ é a velocidade de fase na água destilada em função da temperatura.

O coeficiente de atenuação no líquido de interesse pode ser calculado a partir da equação:

$$\alpha_\ell(f, T) = \alpha_w(f, T) + \frac{1}{L(T)} \ln \frac{|A_{1w}(f)|}{|A_{1\ell}(f)|} + \frac{1}{L(T)} \ln \frac{K_{1\ell}}{K_{1w}}. \quad (18)$$

Nesta expressão, o termo dependendo do coeficiente de transmissão é:

$$\frac{K_{1\ell}}{K_{1w}} = \frac{(Z_c + Z_w)^2}{(Z_c + Z_\ell)^2} \cdot \frac{Z_\ell}{Z_w}, \quad (19)$$

sendo Z_c , Z_w e Z_ℓ impedâncias acústicas, onde o índice c refere-se ao material da cubeta, w refere-se à água destilada e ℓ diz respeito ao líquido de interesse.

Em situações em que as medições envolvem amostras de soluções aquosas (com propriedades similares às da água destilada), o fator $K_{1\ell}/K_{1w}$ em (18) pode ser aproximado para 1. Para líquidos com características diferentes, os valores de atenuação absoluta serão diretamente dependentes dos valores desses coeficientes.

Nota-se também que esse fator de transmissão atua como um termo independente da frequência ou com pouca dependência (no caso de líquidos muito dispersivos). Sendo assim, para muitos líquidos, o valor da atenuação, que sempre depende da frequência, pode ser também obtido ajustando as curvas de atenuação e desprezando o termo independente, que vai estar relacionado com a transmissão. Uma alternativa para a representação da atenuação de líquidos com características diferentes é apresentar valores de atenuação relativos à água, ao invés de valores absolutos.

2.8 COMENTÁRIOS

Neste capítulo, foram apresentados os detalhes relacionados ao projeto e construção do sistema de medição proposto neste trabalho. O projeto mecânico levou em consideração a influência o paralelismo entre transdutores e cubeta, além das características térmicas do material utilizado para a confecção do corpo da célula.

Um modelo acústico foi utilizado para definir a distância da camada de acoplamento de água destilada utilizada em função do material da cubeta escolhida. As perdas por difração apresentadas ao longo das medições foram estimadas e compensadas antes do cálculo dos coeficientes de atenuação.

Ao final, foram descritos os procedimentos de calibração e medição de propriedades de líquidos através do sistema apresentado, bem como todo o equacionamento utilizado para a obtenção dos resultados descritos neste trabalho.

3 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO INSTRUMENTO DE MEDIÇÃO

Neste capítulo são apresentados alguns testes que foram realizados antes do início da utilização do instrumento, a fim de avaliar seu desempenho para medições de velocidade e atenuação de líquidos. Considerando a água destilada como amostra de interesse, foram feitos testes para comprovar que os valores de velocidade e coeficiente de atenuação medidos estavam de acordo com os valores de referência encontrados na literatura.

3.1 CÁLCULO DAS INCERTEZAS

A incerteza das medições é um parâmetro utilizado para caracterizar o grau de dispersão das grandezas mensuradas durante um experimento (FIGUEIREDO M et al., 2010). O cálculo das incertezas é importante, pois é um parâmetro utilizado para avaliar se um instrumento de medição apresenta características adequadas para ser utilizado em determinada aplicação de interesse. Uma revisão detalhada dos procedimentos para cálculos das incertezas pode ser encontrada em Couto, Damasceno e Kyriazis (2017).

O primeiro tipo de incerteza que deve ser calculado é a incerteza padrão tipo A, que é obtida a partir da análise de resultados encontrados experimentalmente. Esses cálculos indicam qual é a dispersão relacionada ao processo de medição realizado, e leva em consideração apenas os parâmetros de saída do sistema de medição.

Entretanto, devido ao fato de as incertezas nos parâmetros de entrada também contribuírem com as incertezas mensuradas na saída do instrumento, é preciso combinar as incertezas de entrada e saída para que seja feita uma representação mais adequada do sistema. Esse procedimento é feito através do cálculo da incerteza padrão combinada, que relaciona os desvios das grandezas de entrada e saída do instrumento de medição (AGUIRRE, 2013, Capítulo 3).

Há ainda as incertezas associadas às partes do sistema de medição que são difíceis de serem determinadas de forma experimental. Um exemplo deste caso são as incertezas nas medidas de tempo e amplitude de uma placa de aquisição. Nestas situações, quando a incerteza do instrumento é informada pelo fabricante, utiliza-se o termo incerteza padrão tipo B. Incorporar as incertezas padrão tipo B no cálculo da incerteza padrão combinada torna o resultado anterior ainda mais robusto.

É importante garantir que o resultado mensurado seja confiável, ou seja, que o resultado apresente boa reprodutibilidade de forma que os mesmos valores possam ser encontrados por operadores diferentes em locais diferentes. Para garantir o nível de confiança, o valor encontrado para a incerteza padrão combinada é multiplicado por uma constante k , obtida através de uma tabela de distribuição t-Student. Nesses casos, o novo valor obtido passa a ser chamado de incerteza expandida, e garante estatisticamente que o resultado terá alta probabilidade de ser

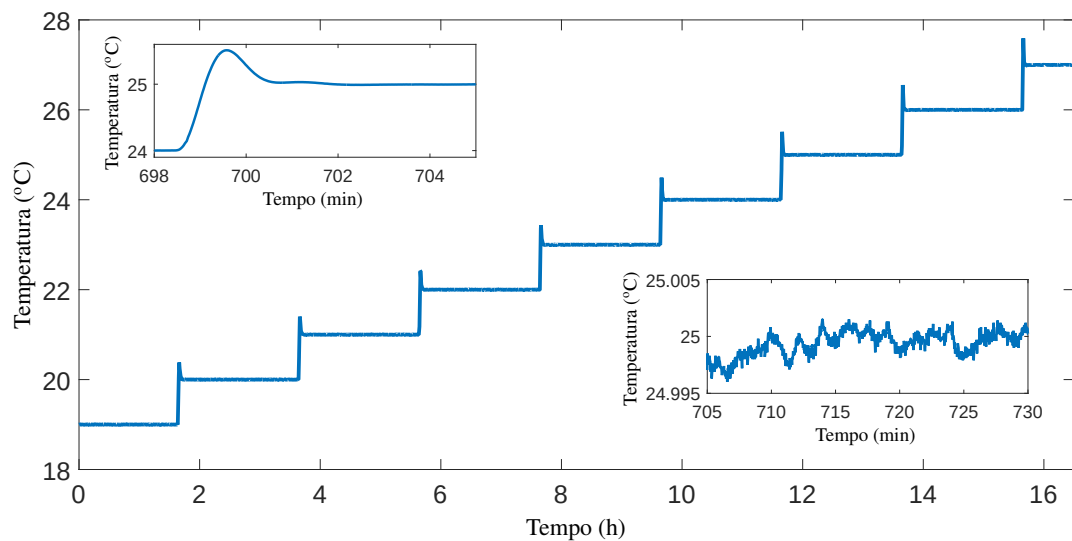
reproduzido (normalmente fala-se em níveis de confiança de 95%).

Neste trabalho, optou-se por apresentar os cálculos de incerteza padrão tipo A, obtidos através das medições experimentais.

3.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Após sintonizar o controlador de temperatura da célula de medição, utilizando água destilada como amostra de interesse e mantendo a temperatura da caixa constante em 24°C, foram feitos testes a fim de comprovar o desempenho do controlador quando ajustado para operar em diferentes faixas de valores de temperatura (*setpoints*). A Figura 18 apresenta um dos testes realizados com o controlador do conjunto célula de medição/caixa térmica.

Figura 18 – Teste do controlador de temperatura. No ensaio, variou-se a temperatura de 19°C a 27°C em passo de 1°C. Nos detalhes, tem-se a resposta transitória de 24°C a 25°C e a resposta em regime permanente, que apresenta uma variação menor que 0,01°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

O controlador foi projetado para garantir um tempo de acomodação de aproximadamente 5 minutos, com um erro de regime permanente menor do que 0,01°C numa faixa de temperaturas que varia entre 15°C e 45°C. Este limite foi definido em função de uma recomendação do fabricante dos transdutores, que recomenda a utilização de uma temperatura máxima de 50°C. Durante o teste, a temperatura da caixa térmica foi ajustada em $(24 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, enquanto o *setpoint* da amostra de água destilada foi ajustado inicialmente em 15°C. A temperatura da amostra foi monitorada por um período de 2 horas e ao final, o *setpoint* do controlador de temperatura da célula foi incrementado em 1°C. O processo foi repetido até um valor final de *setpoint* de 45°C, sendo esta a temperatura máxima utilizada em todos os ensaios.

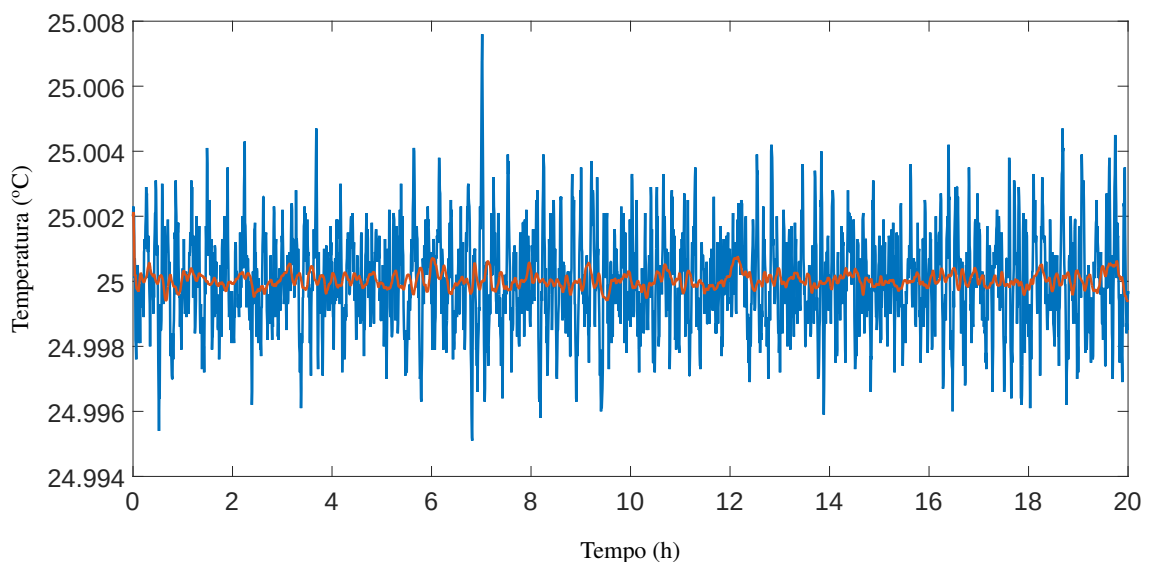
A Figura 18 mostra um gráfico com uma parte dos resultados obtidos, numa faixa de temperaturas de 19°C a 27°C. Da figura, é possível observar que o tempo de estabelecimento do controlador é de aproximadamente 5 minutos (assumindo temperatura da caixa constante) e que a variação máxima em regime permanente é de $\pm 0,005^\circ\text{C}$, ou seja, o controlador apresenta uma variação máxima em regime permanente menor do que o especificado inicialmente quando o líquido de interesse é a água destilada. Os resultados também mostram a presença de um valor de *overshoot*, que não compromete o funcionamento do sistema quando operando em temperaturas próximas a 25°C, mas que deve ser levado em conta nos casos de medições com temperaturas elevadas próximas ao valor máximo suportado pelos transdutores, que é especificado pelo fabricante como sendo 50°C.

3.3 ESTABILIDADE TÉRMICA

A estabilidade térmica do sistema foi avaliada utilizando uma cubeta de quartzo, onde uma amostra com 3 ml de água destilada foi depositada. Nesta etapa, a temperatura de operação do bloco foi ajustada em 25°C e a temperatura de operação da caixa foi ajustada em 24°C. Após a estabilização da temperatura efetuou-se o procedimento de calibração da cubeta, e os valores de referência foram armazenados para utilização nos cálculos posteriores.

Após a calibração, iniciou-se o processo de medição das propriedades da amostra, onde foram armazenados os valores de temperatura, velocidade de propagação do som e coeficiente de atenuação para uma amostra de água destilada, por um período de 20 horas. A Figura 19 apresenta o comportamento da variação da temperatura na amostra durante esse período de testes.

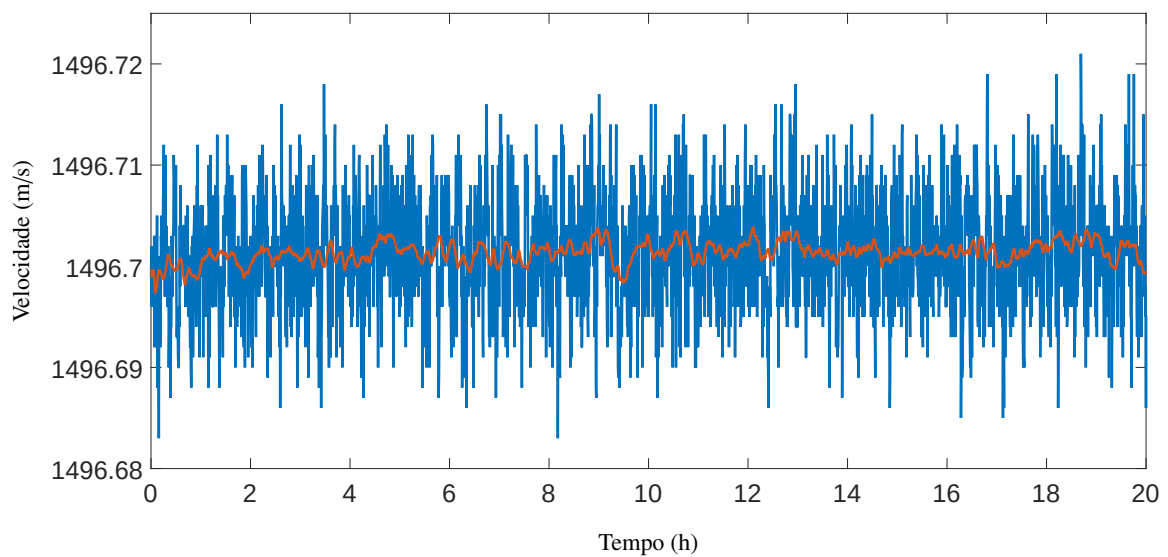
Figura 19 – Estabilidade térmica da amostra na célula. Em azul, os sinais medidos e em vermelho uma aproximação através de uma média móvel de 50 pontos.



Os resultados mostram que num período de análise de 20 horas, a variação máxima dos valores da temperatura do bloco foi de $0,008^{\circ}\text{C}$, ou seja, a variação é menor do que a especificada no início do projeto, que é de $0,01^{\circ}\text{C}$.

Outro parâmetro avaliado nesse período é a estabilidade nas medições de velocidade de fase na amostra de água destilada. Estes cálculos foram feitos utilizando os valores de calibração previamente armazenados, e os resultados são apresentados na Figura 20.

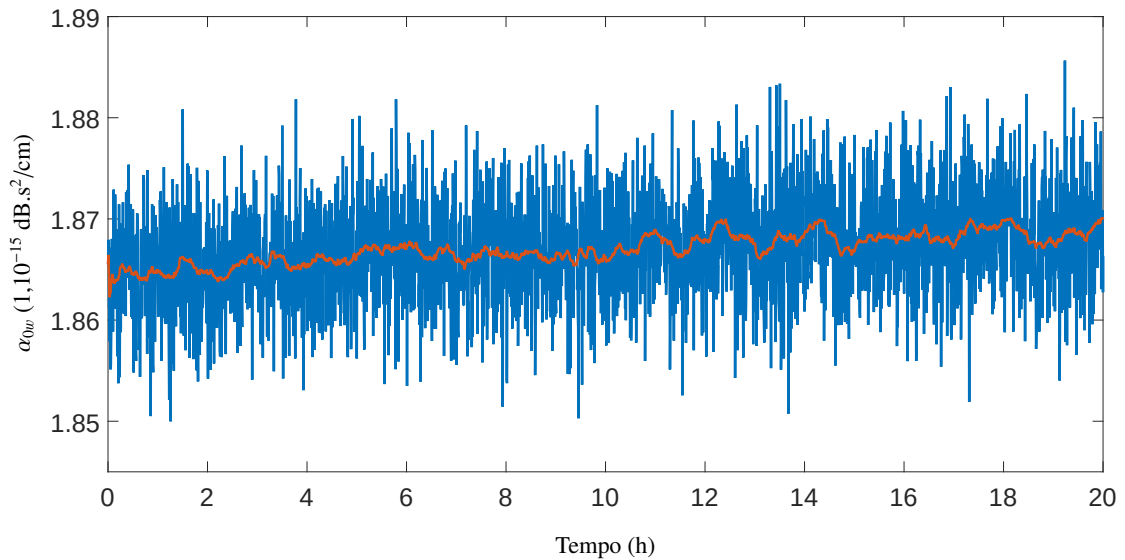
Figura 20 – Velocidade de fase para água destilada a 25°C . Em azul, os sinais medidos e em vermelho uma aproximação através de um filtro de média móvel com 50 pontos.



Durante o período em questão, o sistema apresentou uma grande estabilidade nas medidas de velocidade, apresentado uma variação máxima de aproximadamente 2 cm/s. Considerando um grupo de três amostras, o valor de incerteza obtido foi da ordem de 5 cm/s. Utilizando a expressão apresentada por Bilaniuk e Wong (1993), para uma temperatura de $(25 \pm 0,01^{\circ}\text{C})$, o valor da velocidade de propagação do som na água destilada deve estar dentro do intervalo $(1496,70 \pm 0,03)$ m/s. Entretanto, convém ressaltar que a incerteza dessa expressão é de aproximadamente 18 cm/s (BILANIUK; WONG, 1993, Equação 1), o que indica que os resultados obtidos experimentalmente são coerentes e estão próximos aos valores de referência encontrados na literatura.

Ao final foram calculados os valores dos coeficientes α_0 para a amostra de água destilada utilizando os mesmos sinais armazenados durante as 20 horas, assumindo dependência quadrática com a frequência, ou seja, $n = 2$. Os resultados são apresentados na Figura 21.

Analizando os resultados apresentados na Figura 21, verifica-se que os valores obtidos para os coeficientes α_0 apresentam um valor médio em torno de $1,86 \cdot 10^{-15} \text{ dB.s}^2/\text{cm}$, com baixa dispersão. Este valor é ligeiramente maior do que o apresentado em (HOLMES; PARKER; POVEY, 2011), que é de $1,85 \cdot 10^{-15} \text{ dB.s}^2/\text{cm}$, entretanto, os autores não informam os valores

Figura 21 – Coeficiente α_{0w} para água destilada a 25°C.

das incertezas nas medições utilizadas para calcular esses valores.

Essa diferença pode ter sido causada por erros de aproximação da função utilizada para encontrar os valores de α_0 , que apresenta grande sensibilidade e é diretamente influenciada por pequenas variações nos sinais de entrada. Já em relação aos valores do coeficiente de atenuação, a variação máxima ao longo das 20 horas de análise foi da ordem de 0,1 dB/cm, com uma incerteza na ordem de 0,3 dB/cm ao considerar analisar um conjunto de três amostras. Apesar dessas pequenas diferenças, o sistema mostrou grande potencial para medições de coeficientes de atenuação de líquidos pouco atenuantes.

O valor das incertezas nas medidas de velocidade e coeficiente de atenuação poderia ser reduzido desde que o número de amostras utilizado durante os cálculos fosse maior. Optou-se por realizar os cálculos utilizando um conjunto de três amostras pois nas etapas posteriores deste trabalho, todas as medições foram feitas em triplicata.

3.4 REPRODUTIBILIDADE

Na etapa anterior, os testes de estabilidade foram feitos utilizando uma mesma cubeta, previamente calibrada, durante todo o período do experimento. No entanto, uma situação mais comum ocorre quando se deseja retirar a cubeta da célula, trocar a amostra e voltar a colocar a cubeta na célula. Os testes de reprodutibilidade foram divididos em duas etapas: na primeira, foram feitos testes com a mesma cubeta da calibração durante a medição, e, na segunda, foram feitos testes com cubetas distintas, feitas do mesmo material mas considerando apenas os parâmetros de calibração definidos para uma das cubetas.

Na primeira etapa do procedimento, uma cubeta de quartzo foi preenchida com água

destilada e o sistema foi calibrado, ajustando a temperatura da amostra em 25°C. Após a calibração, a cubeta calibrada era removida da célula e passava por um processo de limpeza utilizando etanol (50% de concentração em massa), para então ser novamente preenchida com uma nova amostra de água destilada. Em seguida, a cubeta era reposicionada na célula de medição, o sistema térmico era religado e uma nova medição de velocidade e coeficiente de atenuação era efetuada.

O processo todo foi repetido por 10 vezes e os resultados obtidos foram utilizados no cálculo das incertezas das medidas de velocidade e coeficiente de atenuação. O mesmo procedimento foi repetido com cubetas de vidro e de resina, e os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de velocidade de propagação e coeficiente de atenuação para água a uma temperatura de 25°C obtidos durante os testes de reprodutibilidade. Foram feitos ensaios utilizando a mesma cubeta e utilizando cubetas diferentes.

Material	Mesma Cubeta		Trocando Cubeta	
	c(m/s)	$\alpha_0 (1 \cdot 10^{-15} dB.s^n/cm)$	c(m/s)	$\alpha_0 (1 \cdot 10^{-15} dB.s^n/cm)$
Quartzo	(1496,70±0,03)	(1,85 ± 0,08)	–	–
Vidro	(1497,01±0,05)	(1,78 ± 0,09)	(1498,10 ± 0,5)	(1,88 ± 0,10)
Resina	(1497,03±0,2)	(1,81 ± 0,34)	(1499,29 ± 1)	(1,84 ± 0,50)

Fonte: Elaborada pelo autor

Observa-se que para as cubetas de quartzo, a variação do valor do coeficiente de atenuação obtido esta de acordo com o comportamento apresentado ao longo dos testes de estabilidade térmica. Os resultados obtidos com as cubetas de resina são piores do que os utilizando cubetas de quartzo ou vidro, entretanto, estas cubetas tem como grande vantagem o fato de serem descartáveis, facilitando muito o procedimento de medição especialmente quando se deseja trabalhar com amostras biológicas.

Na segunda etapa, o procedimento foi realizado com cubetas diferentes, feitas do mesmo material. O procedimento de calibração foi feito apenas para a primeira cubeta, e os valores de L e $a_{1w}(t)$ obtidos foram utilizados para todas as outras cubetas feitas do mesmo material. Assim como na etapa anterior, o procedimento foi feito utilizando 10 cubetas diferentes, entretanto, apenas cubetas de vidro e resina foram empregadas.

As cubetas de quartzo não foram analisadas nesta etapa de testes por dois motivos: o primeiro é que não havia número suficiente de cubetas de quartzo disponível no laboratório, e, o segundo e mais importante, é que esse tipo de cubeta é recomendado para aplicações onde a precisão das medições é importante, de modo que não faria sentido utilizar uma cubeta de qualidade elevada sem antes efetuar um processo de calibração adequado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Estes valores de incertezas mais elevados são causados por diferenças nas dimensões internas das cubetas (que estão relacionados à qualidade da fabricação das mesmas), além de

falhas no alinhamento entre o conjunto cubeta/transdutores. Apesar dessas limitações, essas cubetas podem ser utilizadas para análises que não exijam grande precisão, como por exemplo, na caracterização de líquidos cujos valores de velocidade apresentam variações maiores do que as incertezas experimentais encontrados

3.5 COMENTÁRIOS

Neste capítulo, foram apresentados os resultados dos testes de estabilidade dos sistemas térmico e acústico, além de uma análise do grau de reprodutibilidade das medições quando a água destilada é utilizada como líquido de interesse.

O sistema de controle de temperatura apresentou um desvio máximo em regime permanente menor do que $0,01^{\circ}\text{C}$, com um tempo de acomodação de aproximadamente 5 minutos para uma amostra com temperatura inicial próxima dos 25°C . Entretanto, é importante ressaltar que o termômetro utilizado, apesar de ser um medidor de referência, apresenta incertezas da ordem de 3 mK.

Utilizando água destilada como líquido de referência, foram calculadas as incertezas nas medidas de velocidade e coeficiente de atenuação, e os valores obtidos foram 5 cm/s e 0,03 dB/cm, respectivamente.

Estes resultados indicam que o instrumento de medição proposto apresenta boa concordância com os valores de referência apresentados na literatura, principalmente quando se leva em conta as incertezas experimentais apresentadas pelos autores.

4 SOLUÇÕES AQUOSAS

Este capítulo apresenta uma análise das propriedades acústicas de misturas de água e NaCl e de misturas de água e etanol. São descritos os procedimentos utilizados para o preparo das amostras, bem como os resultados das medições realizadas.

4.1 MISTURAS DE ÁGUA E CLORETO DE SÓDIO

O primeiro grupo de solução analisado é composto por misturas de água e NaCl a diferentes concentrações. Optou-se por utilizar misturas desse tipo por serem de simples preparo, haja vista que o NaCl é facilmente dissolvido em água, e por serem misturas estáveis quimicamente, ou seja, não sofrem alterações em suas características físicas devido a reações químicas.

A velocidade de propagação do som nesse tipo de mistura foi tema do trabalho desenvolvido por Millero et al. (1987), que apresenta medidas de velocidade para concentrações em massa (w/w) num intervalo de 1,4% até a saturação (que, de acordo com Millero et al. (1987), ocorre em torno de 26%), numa faixa de temperaturas que varia de 25°C a 95°C. A partir dos resultados destas medições, foram realizadas interpolações a fim de gerar uma expressão que pudesse relacionar a velocidade de propagação do som com a temperatura e concentração das amostras. De acordo com as informações apresentadas em (MILLERO et al., 1987), a equação obtida apresenta uma precisão de $\pm 0,3$ m/s e pode ser utilizada para quaisquer valores de temperatura e concentração dentro do intervalo amostrado.

Para o preparo das amostras deste trabalho, uma balança digital (Shimadzu, modelo ATX224) foi utilizada para medir os valores das massas de água destilada ($3 \mu\text{S}$ de condutividade) e NaCl (Emfal Especialidades Químicas, 99,5% de pureza) usadas nesta tese. A fim de se verificar a sensibilidade do instrumento proposto neste trabalho, foram preparadas amostras com baixas concentrações (menores que 1% (w/w)) e amostras com concentrações mais elevadas, num intervalo entre 1% e 25% (w/w), assim como apresentado em (MILLERO et al., 1987),

As amostras com concentrações mais altas foram preparadas diretamente com a utilização da balança, ajustando as massas de água e de NaCl necessárias para o valor de concentração pré-determinado. Já as amostras de baixas concentrações foram preparadas através de diluições sucessivas da amostra de 1% de concentração (w/w). O procedimento foi feito misturando uma parte da amostra mais concentrada (no primeiro caso, a amostra de 1%) a uma parte de água destilada, de forma que após o procedimento a nova mistura apresentasse metade do valor da concentração em volume (v/v) da amostra inicial. O mesmo método foi utilizado para o preparo das demais diluições, sempre utilizando a amostra diluída como base para preparar a próxima diluição. Todas as amostras foram agitadas utilizando um agitador magnético, e, antes de serem utilizadas, foram armazenadas em um ambiente escuro por um período de 24 horas à

temperatura ambiente.

Para minimizar os erros experimentais causados durante o preparo, foram utilizados frascos com 100 ml de líquido. A medição da concentração de misturas de água e NaCl foi tema de estudo do trabalho apresentado por LO SURDO, Alzola e Millero (1982), onde foi realizada uma análise relacionando a concentração desse tipo de mistura à sua densidade, em uma faixa de temperaturas variando de 0°C a 100°C. Como resultado, o trabalho apresenta uma expressão que permite o cálculo dos valores de concentração a partir de medidas de densidade a uma temperatura constante.

A fim de verificar se os valores de concentração preparados estavam corretos, foram feitas medições da densidade das misturas através de um densímetro de bancada (Anton Paar, modelo DMA 4500 com acurácia de 0,00001 g/cm³ e estabilidade térmica de 0,01°C), a uma temperatura de 25°C. Os dados medidos foram aplicados na equação apresentada em (LO SURDO; ALZOLA; MILLERO, 1982) e comparados aos obtidos através dos cálculos utilizando os dados de massa e volume experimentais. A maior diferença obtida foi da ordem de 0,005%, e pode ter sido causada por falhas na pesagem ou impurezas no NaCl utilizado. Neste trabalho, foram utilizados os valores de concentração corrigidos a partir das medidas de densidade.

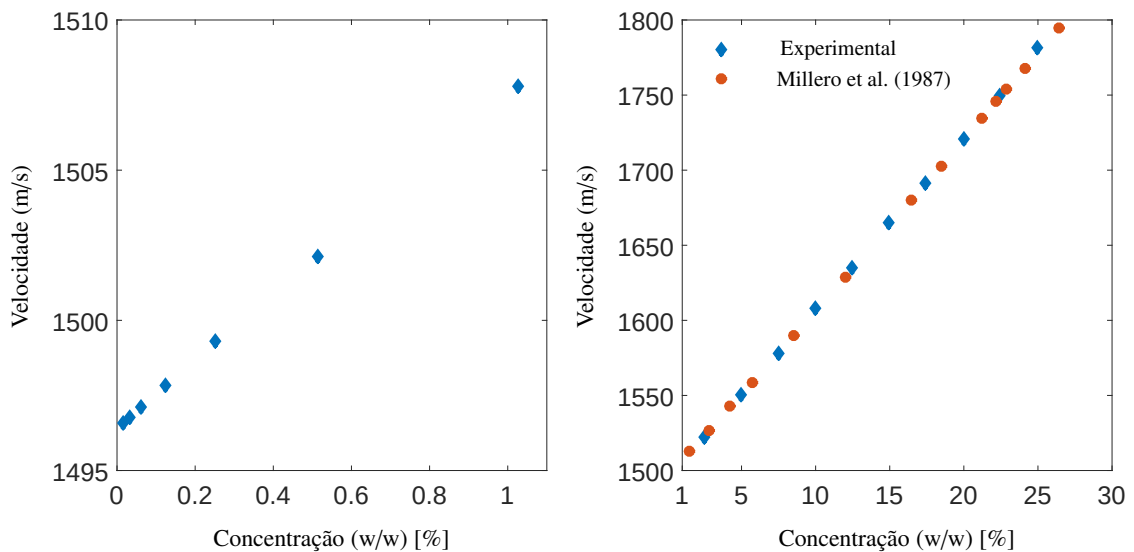
Após a preparação das amostras, iniciou-se o processo de medição dos parâmetros acústicos. As medições foram feitas a uma temperatura de 25°C, e, durante o procedimento, foram utilizadas cubetas de quartzo previamente calibradas. Um pequeno agitador magnético foi utilizado para homogenizar a temperatura na amostra, reduzindo a influência de gradientes de temperatura. Para minimizar as incertezas experimentais dos resultados das medições, os testes foram feitos em triplicata: após cada medição, o líquido de interesse era descartado, realizava-se um procedimento de limpeza na cubeta e uma nova amostra de mistura de água e NaCl era depositada no interior da mesma cubeta.

Os resultados das medições de velocidade são apresentados na Figura 22, e cada um dos pontos apresentados na figura foi calculado a partir da média dos três valores de velocidade medidos a uma frequência de 50 MHz. Este valor de frequência foi escolhido por estar localizado no centro da faixa de frequências de interesse.

A Figura 22 apresenta os pontos obtidos experimentalmente por Millero et al. (1987) e os pontos medidos utilizando a célula de medição proposta, onde encontrou-se uma incerteza máxima de 8 cm/s. É possível comprovar que os resultados medidos estão de acordo com os apresentados por aqueles autores. A comparação foi feita apenas para a região de altas concentrações, pois no estudo apresentado pelo trabalho de Millero et al. (1987) não foram analisadas amostras com valores mais baixos de concentração.

De acordo com a equação apresentada por Millero et al. (1987), para uma temperatura constante de 25°C, uma variação na concentração de 0,005% (w/w) equivale a uma variação na velocidade de 5 cm/s. Dessa forma, utilizando o sistema de medição proposto, seria possível

Figura 22 – Velocidade de fase em misturas de água e NaCl de baixas e altas concentrações, para uma frequência de 50 MHz a uma temperatura de 25°C.

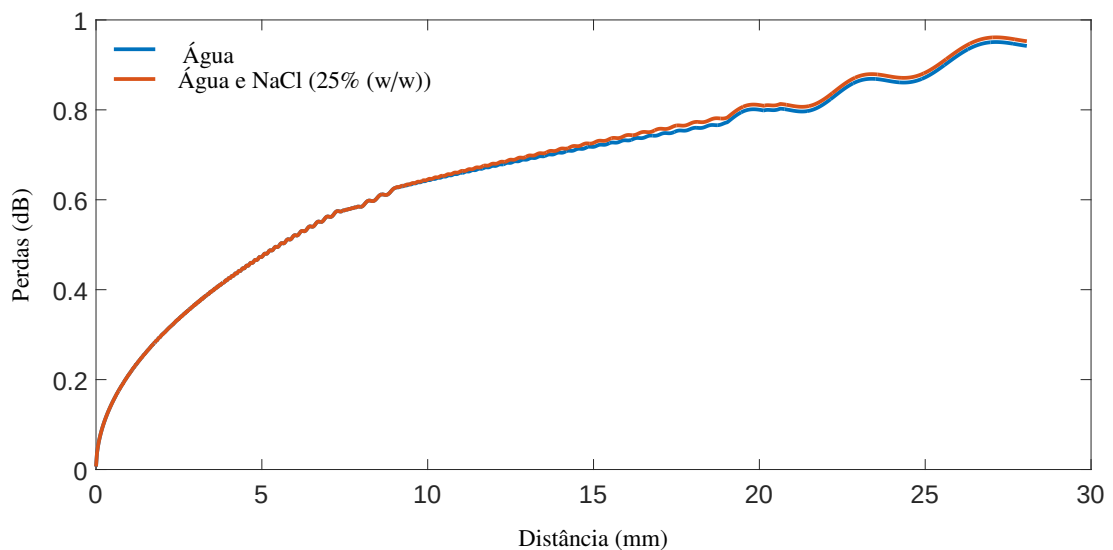


Fonte: Elaborada pelo autor

realizar medições em misturas de água e NaCl com uma resolução de 0,01%, já que a incerteza máxima nas medições foi de 8 cm/s quando se utiliza uma cubeta de quartzo previamente calibrada.

Antes de iniciar os cálculos de atenuação do som nas misturas de água e sal, utilizou-se a equação (11) para estimar as perdas por difração das amostras de interesse. Foram calculadas as perdas para a água destilada (líquido de referência) e para todas as misturas utilizadas. A Figura 23 apresenta os resultados dessa comparação para o pior dos casos, referente a comparação entre uma amostra de água destilada e uma mistura de água e NaCl com concentração de 25% (w/w).

Figura 23 – Perdas por difração em amostras de água e misturas de água e NaCl 25% (w/w).

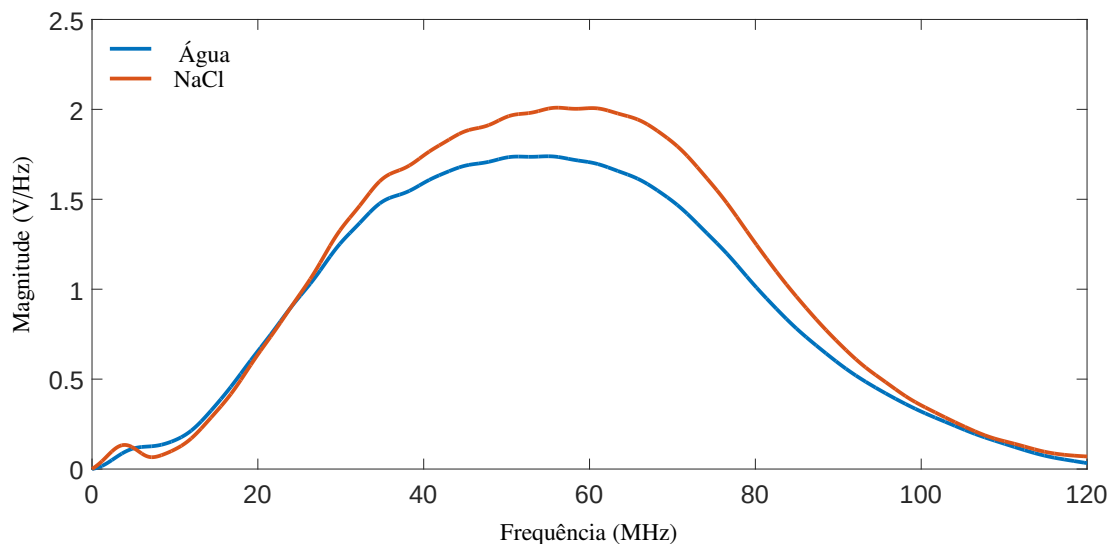


Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode ser observado, a diferença entre os valores das perdas por difração na água e na mistura de água e NaCl a 25% (w/w) é muito pequena, resultando em uma diferença da ordem de 0,01 dB/cm para uma frequência de 50 MHz. Como as medidas realizadas por esse sistema são relativas a água, e a diferença entre as perdas por difração na água e na amostra é muito pequena comparada com as incertezas apresentadas pelo sistema nas medidas de atenuação, é possível desconsiderar essas perdas numa primeira aproximação.

Em relação a faixa de frequência dos sinais, a Figura 24 apresenta um comparativo entre os espectros do sinal de referência (água destilada) e do sinal de interesse, referente a amostra mais concentrada (25% (w/w)).

Figura 24 – Comparativo entre os espectros de uma amostra de água destilada e de uma mistura de água e NaCl com 25% de concentração (w/w).



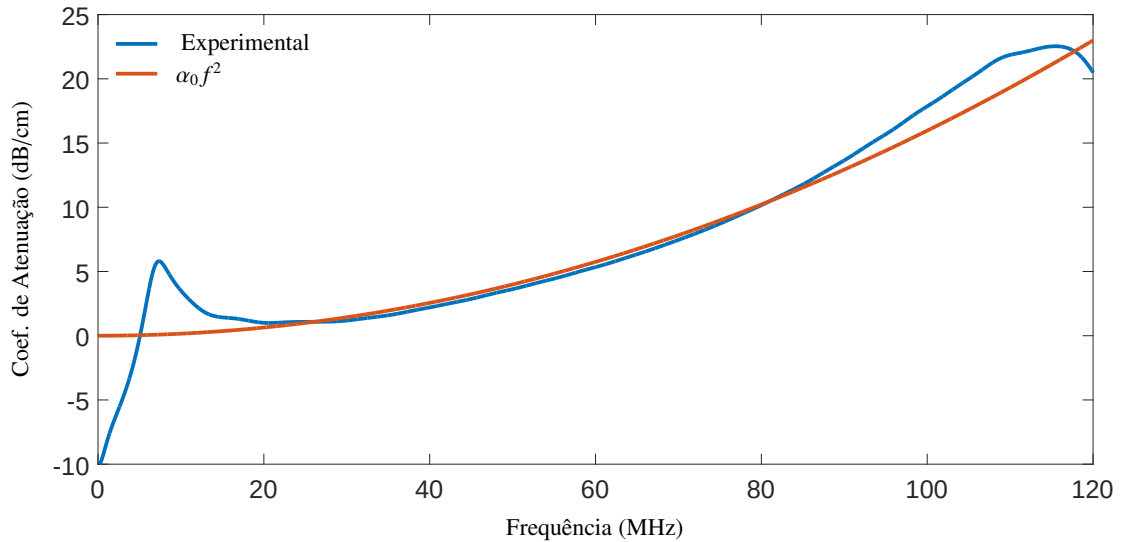
Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que o valor de pico da magnitude do sinal para uma amostra de água destilada é menor do que o valor de pico do sinal resultante de uma medição de mistura de água e NaCl, ou seja, este comparativo mostra que o valor da atenuação da mistura de água e NaCl de alta concentração é menor do que a atenuação da água destilada. Um fenômeno semelhante foi descrito por Kurtze e Tamm (1953), que apresenta um estudo envolvendo soluções eletrolíticas e mostra que a atenuação de algumas dessas soluções diminui em função do aumento da concentração de soluto.

Os valores de dispersão encontrados nas medidas de velocidade de propagação do som nas amostras de água e NaCl são praticamente desprezíveis. Sendo assim, de acordo com Waters et al. (2000), pode-se assumir que o coeficiente de atenuação α apresenta uma dependência quadrática com a frequência, ou seja, considerando uma função do tipo $\alpha_0 \cdot f^n$, assume-se que $n = 2$. A Figura 25 apresenta o resultado dessa aproximação para uma amostra de alta concentração (considerando a faixa de frequências entre 20 MHz a 80 MHz). Esses resultados foram

obtidos utilizando a função *fit* do software Matlab.

Figura 25 – Comparativo entre uma curva experimental e uma curva aproximada da atenuação de uma mistura de água e NaCl 25% (w/w), a uma temperatura de 25°C, para um valor de $\alpha_0 = 1,59 \cdot 10^{-15}$ dB.s²/cm.



Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que a curva experimental apresenta grande diferença quando comparada à curva aproximada para frequências abaixo de 20 MHz e acima de 90 MHz. Isto ocorre pois conforme apresentado na Figura 16, estes valores de frequência encontram-se fora da largura de banda dos transdutores.

A comparação entre o resultado obtido utilizando o polinômio estimado ($\alpha_0 f^2$) e o resultado obtido através dos dados experimentais mostra que esta aproximação é adequada para a faixa de frequências especificada, apesar de apresentar uma pequena diferença entre a curva aproximada e a curva experimental na região entre 50 MHz e 70 MHz.

Esta diferença encontrada é causada justamente pela imposição do valor de $n = 2$ como entrada para a função *fit*; entretanto, durante os testes verificou-se que ao permitir um ajuste livre do valor de n , a função *fit* encontrava resultados que variavam entre $1,98 \leq n \leq 2,02$, comprovando que a aproximação de $n = 2$ é aceitável para este tipo de amostra.

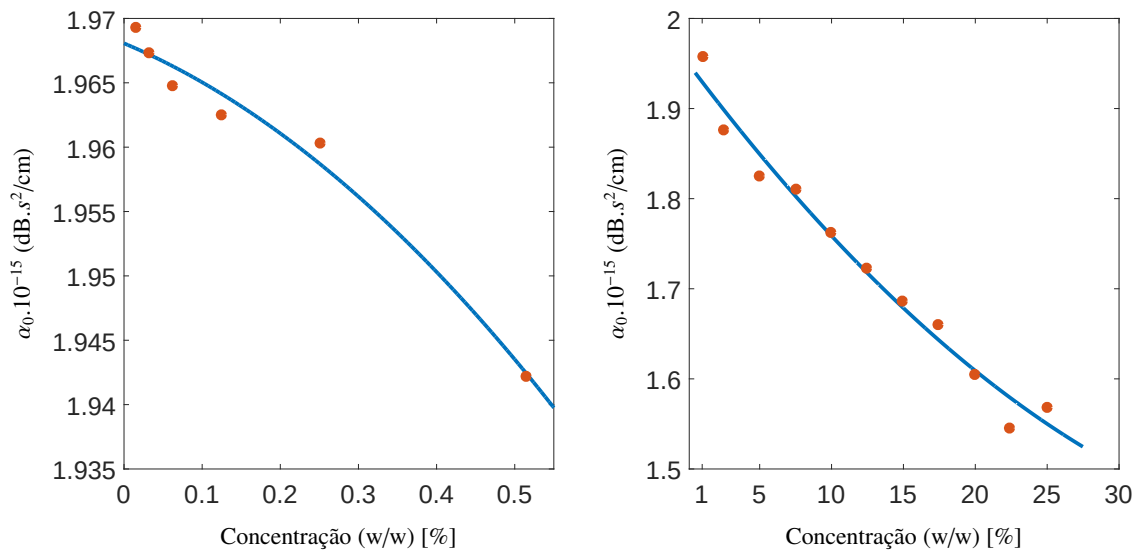
Outro fator avaliado diz respeito as perdas referentes aos coeficientes de transmissão, que podem ser estimadas a partir de uma das parcelas da equação (18), a partir da relação:

$$\frac{1}{L(T)} \ln \frac{K_{1\ell}}{K_{1w}}, \quad (20)$$

e relacionam a impedância acústica do líquido de referência à impedância acústica das amostras de interesse, conforme a equação (19). Para o caso em análise, as perdas por transmissão calculadas são da ordem de $1 \cdot 10^{-5}$ dB/cm, ou seja, podem ser desprezadas. Como o cálculo

de α_0 leva em conta apenas a parte do sinal que apresenta variação com a frequência, para este tipo de amostra pode-se desconsiderar a influência das perdas por transmissão. A Figura 26 apresenta os valores de α_0 para as amostras de baixas e altas concentrações de NaCl utilizadas anteriormente.

Figura 26 – Coeficientes α_0 para misturas de água e NaCl com baixas e altas concentrações.



Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se uma pequena variação nos valores de α_0 no gráfico referente às misturas de baixas concentrações. Este comportamento já era previsto, pois nessas condições, as misturas apresentam concentrações tão baixas de NaCl que podem ser consideradas praticamente como água destilada. Apesar de pequenas, essas variações podem ser detectadas pelo instrumento de medição proposto, sendo possível verificar que os valores dos coeficientes de atenuação encontrados tendem a diminuir em função do aumento da concentração de NaCl nas amostras.

Para as misturas mais concentradas, verifica-se uma variação maior do coeficiente de atenuação em função da concentração, havendo uma redução de $0,5 \cdot 10^{-15}$ dB.s²/cm aproximadamente quando se comparam os valores de α_0 da água destilada e da mistura mais concentrada. As incertezas obtidas durante esta análise foram de 0,04 dB/cm no pior caso. Não foram encontrados na literatura resultados de medidas de atenuação de misturas de água e NaCl, de forma que os resultados apresentados neste trabalho são considerados inéditos. Estes resultados são importantes, pois indicam que as misturas de água e NaCl podem servir como uma referência para calibração de sistemas capazes de medir baixos valores de atenuação.

4.2 MISTURAS DE ÁGUA E ETANOL

Foram analisadas misturas de água e etanol, que são um tipo de mistura muito utilizada em aplicações industriais que vão desde a fabricação de bebidas, perfumaria e soluções farma-

cêuticas até a produção de biocombustíveis. Este tipo de análise costuma ser utilizada tanto para determinar a concentração de etanol em misturas com água (para casos onde se utilizam baixas concentrações de etanol) quanto para determinar a porcentagem de água em misturas com etanol (para aplicações envolvendo altas concentrações de etanol). Este tema foi alvo de estudos de vários trabalhos na literatura (D'ARRIGO; PAPARELLI, 1988; BRAI; KAATZE, 1992; TONG et al., 2011) e continua sendo abordado devido ao seu grau de importância, ganhando uma atenção especial no Brasil nos últimos anos devido ao aumento da utilização deste tipo de mistura como biocombustível (FIGUEIREDO et al., 2012).

Misturas com baixas concentrações de etanol (até 40% de etanol em água (w/w)) foram estudadas por Tong et al. (2011), que propuseram esse tipo de solução como um líquido de referência para a calibração de equipamentos médicos. Nesse trabalho, foram feitas medições de velocidade de propagação do som em misturas de água e etanol com concentrações variando num intervalo de 0% a 40%, numa faixa de temperaturas entre 10°C e 50°C. Seus resultados foram utilizados para estimar um polinômio que relaciona a velocidade de propagação do som à concentração e temperatura da amostra de interesse.

Amostras com altas concentrações de etanol foram estudadas no trabalho apresentado por Figueiredo et al. (2012), que mediu valores de velocidade de propagação e atenuação do som em mistura com concentrações de etanol entre 89% e 93% (w/w), com o objetivo de identificar possíveis adulterações em etanol combustível comercializado em postos de combustível. Neste trabalho, utilizou-se a célula de medição proposta para analisar misturas de água e etanol com concentrações variando entre 10% e 100% (w/w). Como o trabalho é voltado para a análise de biocombustíveis, foi preparado um número maior de amostras na região entre 90% e 100% (w/w), justamente por essa ser a região de interesse nesse tipo de aplicação.

Antes de iniciar o processo de medição de amostras de água e etanol através do instrumento proposto neste trabalho, foi realizado um estudo de como preparar de forma adequada as amostras de água e etanol nas diferentes faixas de concentração de interesse. Um estudo detalhado do comportamento das misturas de água e etanol é apresentado em (FRANKS; IVES, 1966), onde são descritas algumas características das ligações químicas entre as moléculas de água e etanol, bem como o comportamento anômalo desse tipo de misturas no que diz respeito ao cálculo do volume, densidade e propriedades termodinâmicas. Outro fator importante diz respeito ao fenômeno do empacotamento das moléculas de água e etanol, causado pelas diferenças entre as forças moleculares das moléculas de água e etanol, que faz com que as moléculas de água cercadas por moléculas de etanol se agrupem. Esse agrupamento afeta diretamente o volume da solução e, conseqüentemente, sua densidade. A dificuldade de se preparar misturas desse tipo é causada justamente por esse efeito: como as moléculas de água tendem a se agrupar assim que encontram moléculas de etanol livres, e, considerando uma amostra de líquido com grande volume, caso a mistura não seja preparada de forma adequada é possível que esse agrupamento não ocorra de forma homogênea.

Outro fenômeno que afeta esse tipo de mistura é a absorção de água por parte do etanol quando exposto em contato direto com o ar (OMIDO et al., 2015). Esse efeito faz com que a concentração inicial de etanol seja reduzida em função do tempo ao manter o recipiente contendo a amostra de interesse aberto em contato direto com o ar do ambiente de medição. Além disso, por ser mais volátil do que a água, o etanol evapora de forma mais rápida, fazendo com que a concentração de etanol em água seja reduzida.

A mesma balança empregada no preparo das misturas de água e NaCl foi utilizada para o preparo das misturas de água e etanol, e as misturas foram feitas utilizando água destilada e etanol HPLC (Merck, 99,9% de pureza). Para garantir a qualidade do preparo, as amostras foram fortemente agitadas em um frasco âmbar hermeticamente fechado por um período de 20 minutos. Após o período de agitação, as amostras foram mantidas em repouso em um ambiente escuro, refrigerado a uma temperatura de aproximadamente 10°C, por um período de 24 horas.

Para conferir a concentração das amostras preparadas, utilizou-se o mesmo densímetro utilizado anteriormente para a verificação da concentração das amostras de água e NaCl. Para a determinação correta das concentrações, utilizou-se uma expressão apresentada em um documento técnico fornecido pela OIML (ORGANISATION INTERNATIONALE DE MÉTROLOGIE LÉGALE- OIML, 2015), que relaciona os valores de densidade e temperatura das amostras à sua concentração.

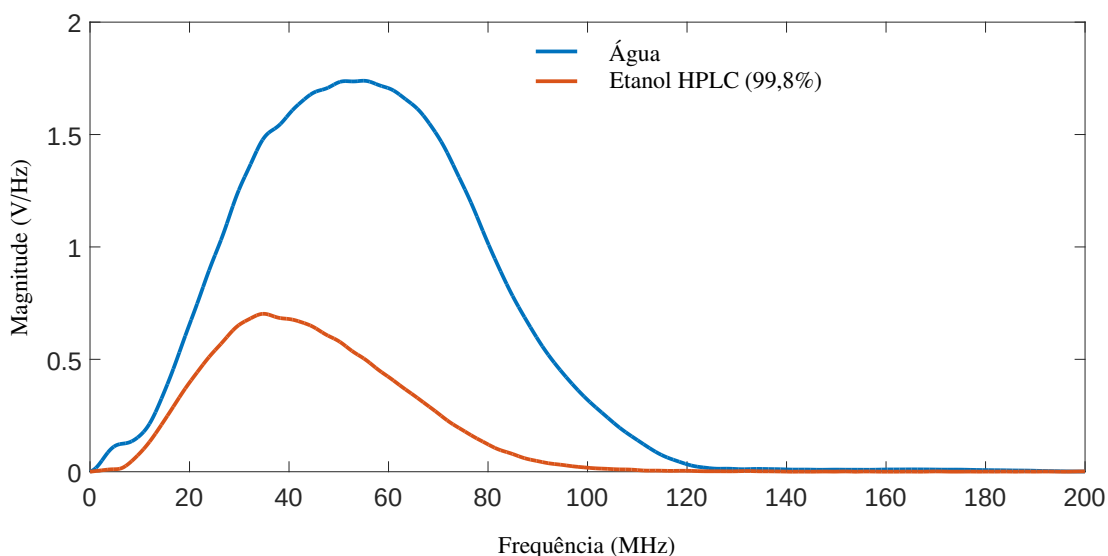
Ao verificar a concentração do etanol HPLC utilizado através do densímetro, foi encontrado um valor de 99,81%, ou seja, aproximadamente 0,1% menor do que o esperado. Esse erro se propagou para todas as amostras preparadas, haja vista que o etanol HPLC foi usado como base para todas as misturas.

As medições de velocidade e atenuação das misturas de água e etanol foram feitas em triplicata, utilizando os valores corrigidos de concentração, a uma temperatura de 25°C e com a cubeta fechada. Com o intuito de minimizar a absorção indesejada de água pela amostra de interesse, durante as medições, foram colocados recipientes abertos com etanol HPLC dentro da caixa térmica. Dessa forma, a maior parte das moléculas de água presentes do ar dentro da caixa passou a ser absorvido pelo etanol dos recipientes abertos, minimizando os efeitos de absorção de água pela amostra de interesse. Para versões futuras da célula de medição apresentada, uma das melhorias propostas é aprimorar o sistema de vedação das cubetas para minimizar esse tipo de problema.

Antes de iniciar os cálculos da velocidade e atenuação, foi feita uma análise da largura de banda do sistema para medir esse tipo de mistura. O resultado desta análise para amostras de etanol puro é apresentado na Figura 27, onde é feita uma comparação entre o espectro do sinal de água destilada e o espectro do sinal da amostra de interesse.

A análise mostra uma diferença grande entre os valores de atenuação da água destilada e os valores de atenuação do etanol, além de uma redução significativa da faixa de frequências

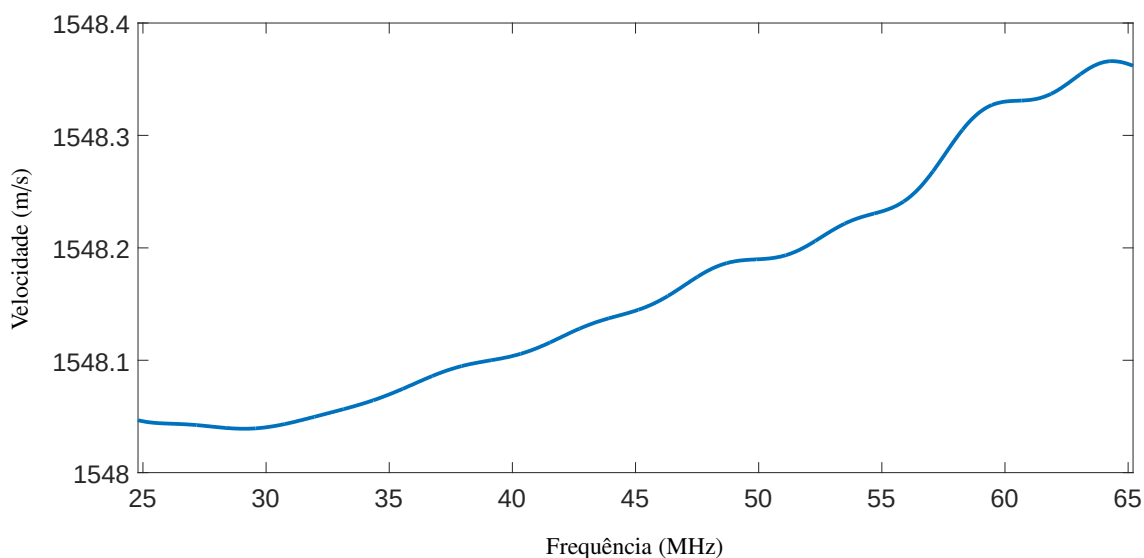
Figura 27 – Espectro de magnitude do sinal $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e água destilada, com $L = 10$ mm, para uma temperatura de 25°C. As larguras de banda de -3dB para água e para mistura de água e etanol a 40% (w/w) são 46,3 MHz e 20,1 MHz, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor

para valores entre 14 MHz e 42 MHz, considerando valores de amplitude num intervalo de -6 dB em relação ao valor de pico dos espectros dos sinais. Outra observação que deve ser feita ao se analisar o comportamento de misturas de água e etanol diz respeito à dispersão, e a Figura 28 apresenta um gráfico com a variação de velocidade em função da frequência para amostras com 40% de concentração (w/w) a uma temperatura de 25°C.

Figura 28 – Variação da velocidade de fase em função da frequência para uma amostra de água e etanol (40% (w/w)) a uma temperatura de 25°C.

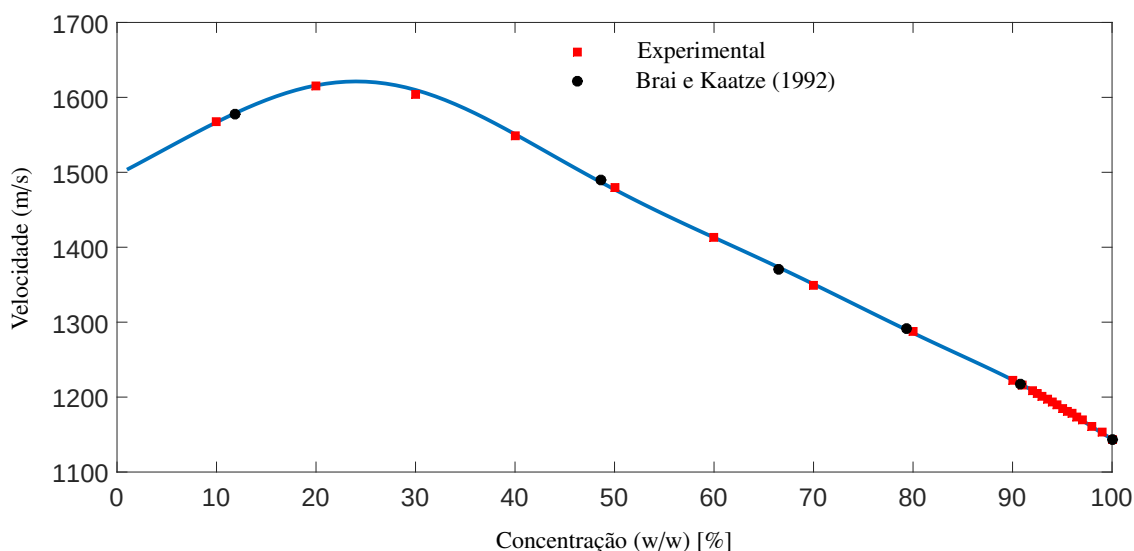


Fonte: Elaborada pelo autor

Optou-se por apresentar o gráfico da dispersão de uma mistura com 40% de concentração (w/w) por ser uma das mais dispersivas dentro do conjunto de amostras analisado. A curva foi aproximada através de um polinômio de segunda ordem do tipo $ax^2 + bx + c$, que foi utilizado para determinar os valores de velocidade para as frequências inicial (25 MHz) e final (65 MHz), encontrando uma diferença de 0,79 cm/s/MHz. Isso indica que para esse tipo de misturas, não é mais recomendado utilizar uma aproximação quadrática com a frequência para o cálculo de α_0 , como havia sido realizado ao analisar as misturas de água e NaCl, ou seja, os valores de n na expressão $\alpha_0 f^n$ não podem mais ser fixados em 2.

A Figura 29 apresenta os resultados das medições de velocidade de fase obtidos para uma frequência de 35 MHz, a uma temperatura de 25°C. Os pontos apresentados no gráfico correspondem a média dos resultados obtidos ao longo dos ensaios em triplicata.

Figura 29 – Velocidade de fase em função da concentração para misturas de água e etanol, a uma temperatura de 25°C e para uma frequência de 35 MHz.



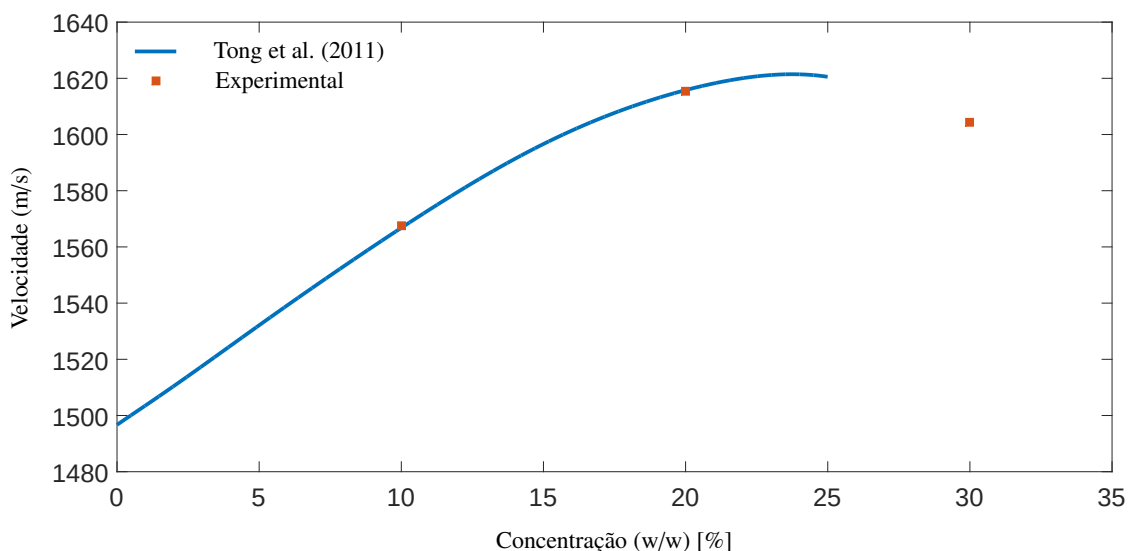
Fonte: Elaborada pelo autor

Ao longo dos ensaios, o maior valor de incerteza obtido foi de aproximadamente 7 cm/s. A título de comparação, no gráfico são mostrados os pontos medidos por Brai e Kaatz (1992), sendo possível verificar uma coerência entre os resultados obtidos pela célula de medição e os resultados apresentados por aqueles autores. Também é possível notar que utilizando apenas as informações das medidas de velocidade, não é possível identificar os valores de concentração para amostras contidas no intervalo de 0% a 46%, pois nesse intervalo ocorre uma ambiguidade nos valores de velocidade de propagação do som. Dessa forma, se o resultado de velocidade obtido fosse, por exemplo, 1550 m/s, não seria possível definir qual é o valor correto de concentração da amostra em questão.

Para facilitar a análise, os resultados foram separados em duas partes: na primeira parte (Figura 30), são apresentados os resultados para as amostras de baixa concentração (até 30%

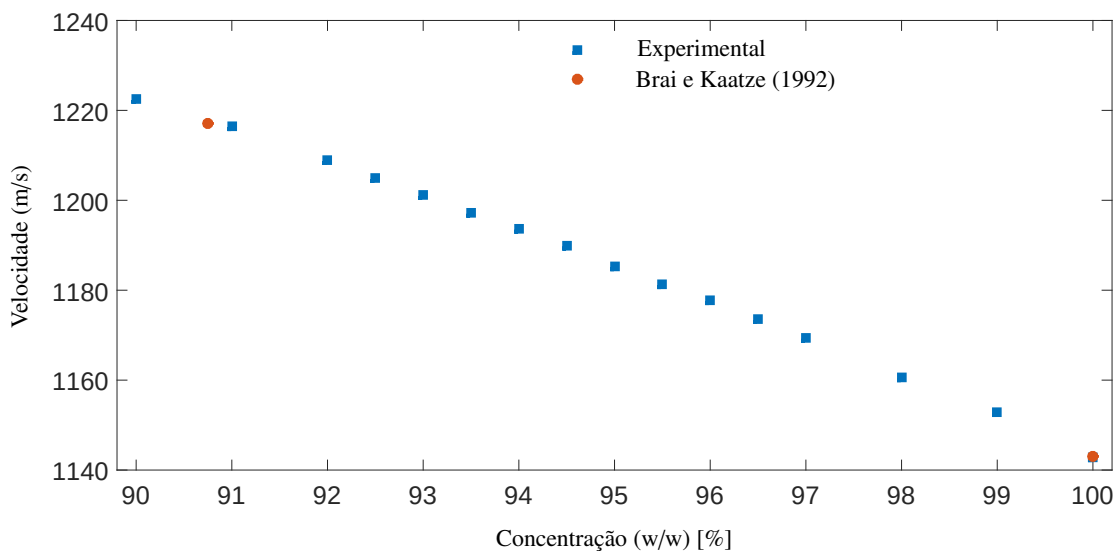
(w/w)) e, na segunda parte (Figura 31), são apresentados os resultados para as amostras com altas concentrações (90% a 99,8% (w/w)).

Figura 30 – Velocidade de fase em função da concentração para misturas de água e etanol com baixas concentrações, a uma temperatura de 25°C e para uma frequência de 35 MHz.



A comparação entre os valores de velocidade, medidos e calculados, apresentados na Figura 30 mostra que os resultados experimentais estão de acordo com os valores apresentados por Tong et al. (2011), comprovando a eficiência da célula de medição e a qualidade do preparo das amostras.

Figura 31 – Velocidade de fase em função da concentração para misturas de água e etanol com altas concentrações, a uma temperatura de 25°C e para uma frequência de 35 MHz.



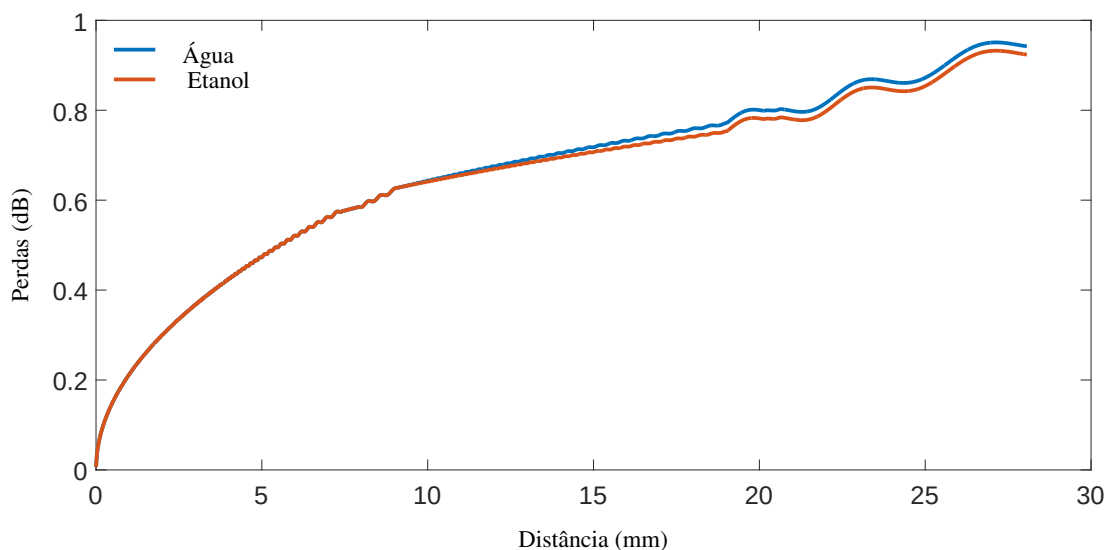
Em relação aos valores de velocidade para misturas de altas concentrações, a comparação feita foi entre os valores medidos e os valores apresentados por Brai e Kaatze (1992) (este último apresenta apenas dois pontos na faixa de interesse). É possível observar que os valores de Brai e Kaatze (1992) encontram-se dispostos entre os pontos medidos, ou seja, os resultados obtidos através da célula de medição estão de acordo com os apresentados na literatura.

Ao realizar uma aproximação linear do tipo $a.x + b$ através dos pontos obtidos experimentalmente para a faixa de concentrações de 90% a 99,8% (w/w) a uma temperatura de 25°C, encontra-se um coeficiente angular $a = -7,97$. Esta inclinação é semelhante à obtida por Figueiredo et al. (2012), que encontraram um valor de inclinação $a = -7,15$ para uma faixa de concentrações de 89,84% a 93,71% (w/w) a uma temperatura de 23°C. As diferenças podem estar relacionadas as incertezas no cálculo de concentração, a temperatura utilizada ao longo do ensaio e da faixa de frequência dos transdutores, uma vez que este tipo de mistura apresenta dispersão.

A análise mostra também que uma variação de 0,5% em concentração (w/w) corresponde a uma variação em velocidade de aproximadamente 4 m/s. Assumindo que o sistema proposto possui uma incerteza nas medidas de velocidade de 7 cm/s, seria possível detectar variações em concentração da ordem de 1%.

Os efeitos das perdas por difração em misturas de água e etanol também foram analisados, e um exemplo é apresentado na Figura 32, que mostra um comparativo entre as perdas de uma amostra de água e as perdas de uma amostra de etanol HPLC 99,8% (w/w).

Figura 32 – Comparativo das perdas por difração entre água destilada e etanol HPLC.



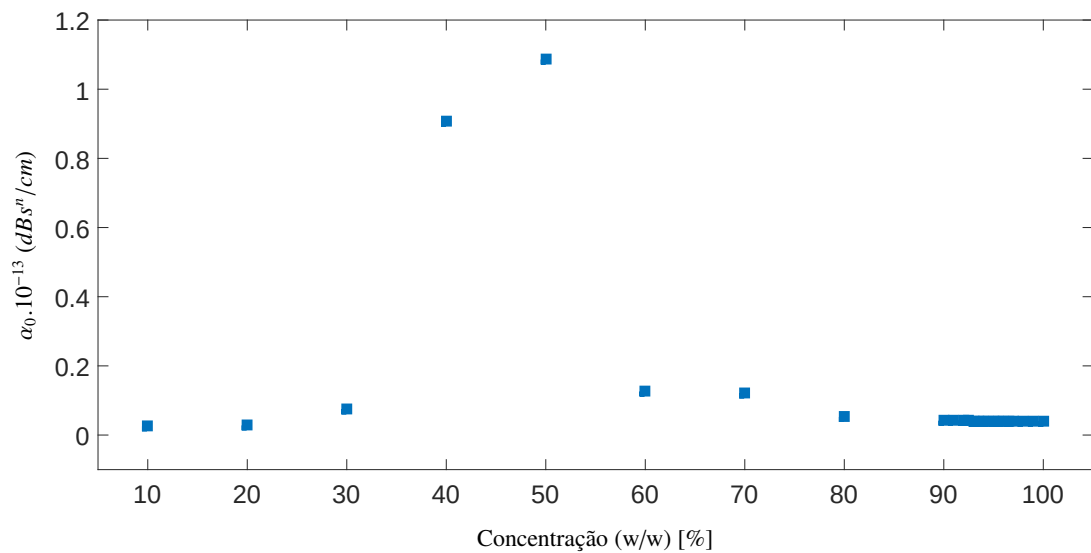
Fonte: Elaborada pelo autor

Estes resultados mostram que os valores de perdas por difração no etanol HPLC são menores do que os encontrados para amostras de água destilada para o valor de concentração analisado. No pior dos casos, que ocorre na faixa de concentrações compreendida entre 40%

e 60% (w/w), a compensação da influência dessas perdas nos valores de atenuação absolutos resultam em uma diferença de aproximadamente 0,04 dB/cm para uma frequência de 35 MHz e podem ser desprezadas. Em relação às perdas por transmissão, os valores obtidos são da ordem de 0,03 dB/cm no pior dos casos (quando a diferença entre os valores de impedância acústica da água e do líquido é máxima).

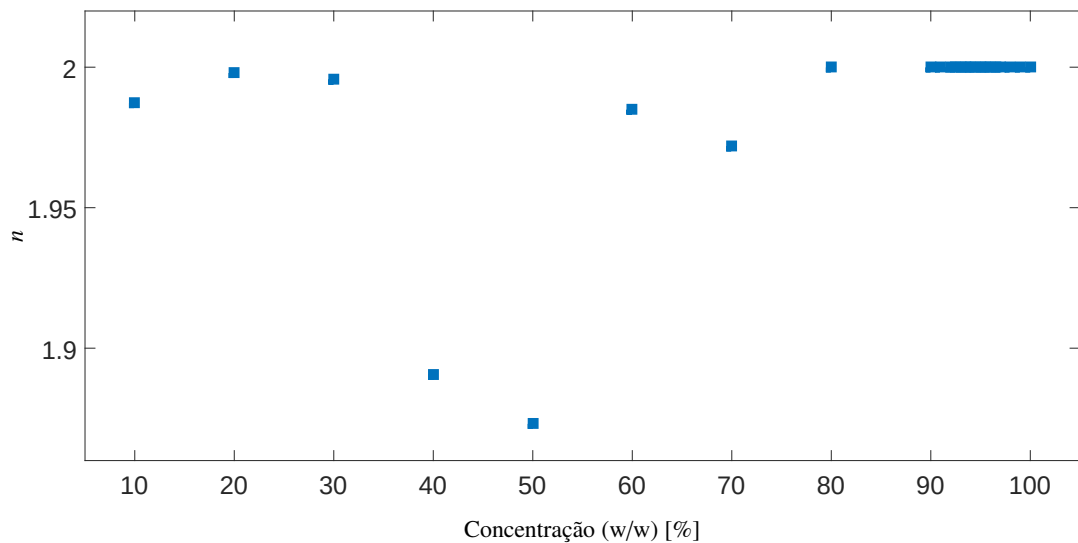
Em seguida foram realizados os cálculos das curvas de atenuação, que foram utilizadas para encontrar os valores de α_0 e n para cada uma das misturas analisadas. Os resultados encontrados estão apresentados nas Figuras 33 e 34, respectivamente.

Figura 33 – Coeficiente de atenuação α_0 para misturas de água e etanol a diferentes concentrações para uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

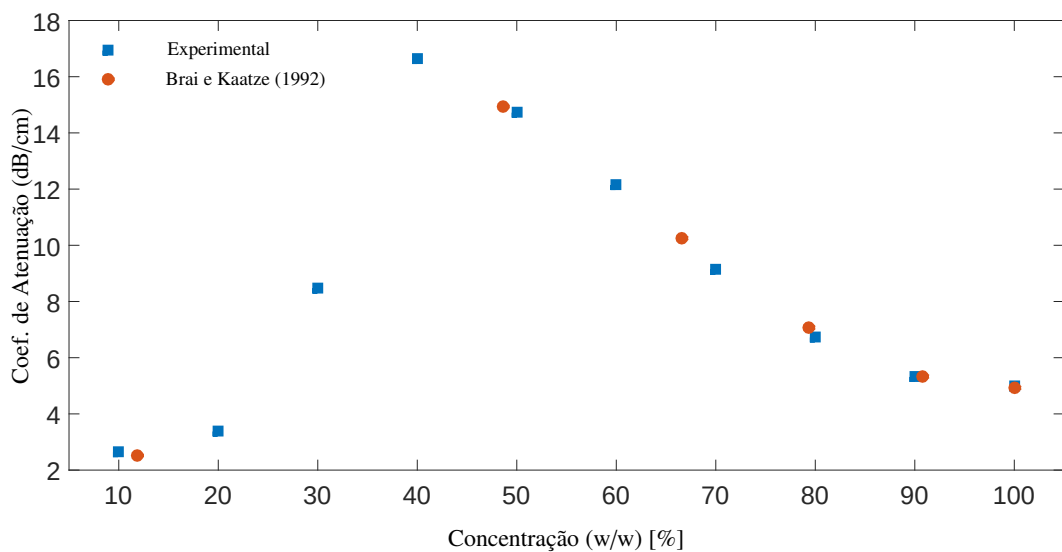
Figura 34 – Valor de n utilizado na aproximação $\alpha_0 f^n$ para misturas de água e etanol com diferentes concentrações a uma temperatura de 25°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

A partir dos gráficos, é possível observar uma variação tanto nos valores de α_0 quando nos valores de n na faixa de concentrações que vai de 40% a 60%, que é justamente a região que apresenta valores mais altos de dispersão. Os coeficientes encontrados foram utilizados para calcular os valores de atenuação das misturas para uma frequência central de 35 MHz, e o resultado é apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Coeficiente de atenuação relativos à água de misturas de água e etanol, para uma frequência de 35 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor

Durante o ensaio, o maior valor de incerteza encontrado para o coeficiente de atenuação foi de 0,04 dB/cm. Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados por Brai e Kaatz

(1992), indicando que o instrumento de medição proposto neste trabalho tem potencial para ser utilizado como uma ferramenta para detecção da concentração de misturas de água e etanol através de medições de velocidade de propagação e atenuação deste tipo de misturas.

4.3 COMENTÁRIOS

Neste capítulo, foram apresentados resultados de medições de velocidade e coeficiente de atenuação para soluções aquosas de baixa e média atenuação. As comparações entre os resultados obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura indicam que o instrumento proposto foi capaz de detectar concentrações da ordem de 0,01% de NaCl em água e de 1% de etanol em água, considerando testes em triplicata.

Esses valores de incerteza podem ser reduzidos aumentando o número de medições realizada para cada amostra, o que permitiria uma determinação de concentrações mais baixas do que as encontradas através dos experimentos realizados ao longo deste trabalho.

Os resultados obtidos ao analisar as misturas de água e NaCl mostram que esse tipo de solução tem um grande potencial para ser utilizado como um líquido de referência para a calibração de sistemas, pois trata-se de uma mistura quimicamente estável com valores de atenuação baixos e que apresenta uma grande variação de velocidade em função do aumento da concentração.

Em relação às misturas de água e etanol, a grande dificuldade encontrada está relacionada ao preparo correto das amostras e aos problemas causados pela exposição desse tipo de mistura ao ar ambiente, uma vez que misturas de água e etanol tendem a absorver água quando expostas em contato direto com o ar.

5 ÓLEOS E BIODIESEL

Até esta parte do trabalho, a célula de medição proposta foi utilizada para a medição de propriedades de líquidos de baixa atenuação (água e misturas de água e NaCl) e líquidos com níveis de atenuação intermediários (misturas de água e etanol). Para comprovar que a célula também é capaz de medir amostras com valores elevados de atenuação (da ordem de 10 dB/cm para frequência de 20 MHz), foram utilizados dois tipos diferentes de óleos: óleo de silicone (Dow Corning DC-710) e óleo de rícino. Amostras de biodiesel termodegradadas e misturas de diesel e biodiesel também foram analisadas nesta etapa, onde os valores de velocidade de propagação do som e do coeficiente de atenuação foram relacionados às variações químicas relacionadas à degradação térmica e à concentração de biodiesel nas misturas com diesel, respectivamente.

5.1 ÓLEO DE RÍCINO E ÓLEO DE SILICONE

No trabalho apresentado por Zeqiri (1989) o óleo de silicone DC-710 é descrito como um tipo de líquido muito atenuante que pode ser utilizado como uma referência para a calibração de sistemas de medição de atenuação. O mesmo tipo de óleo foi tema de estudo dos trabalhos apresentados por Dunn e Breyer (1962) e Kushibiki et al. (1995), onde são apresentados valores de medições de velocidade de propagação e coeficientes de atenuação para temperaturas num intervalo de 20°C a 26°C em uma banda de frequências que vai de 10 MHz a 400 MHz. Por ser um tipo de óleo sintético, o óleo de silicone é descrito nesses trabalhos como um material quimicamente estável, capaz de suportar altas temperaturas sem que ocorra um processo químico de degradação. A estabilidade desse tipo de óleo também foi tema de estudo no trabalho apresentado por Zeqiri (1989), que por um período de dois anos realizou medidas de atenuação utilizando a mesma amostra, obtendo uma variação máxima da ordem de 0,5 dB/cm.

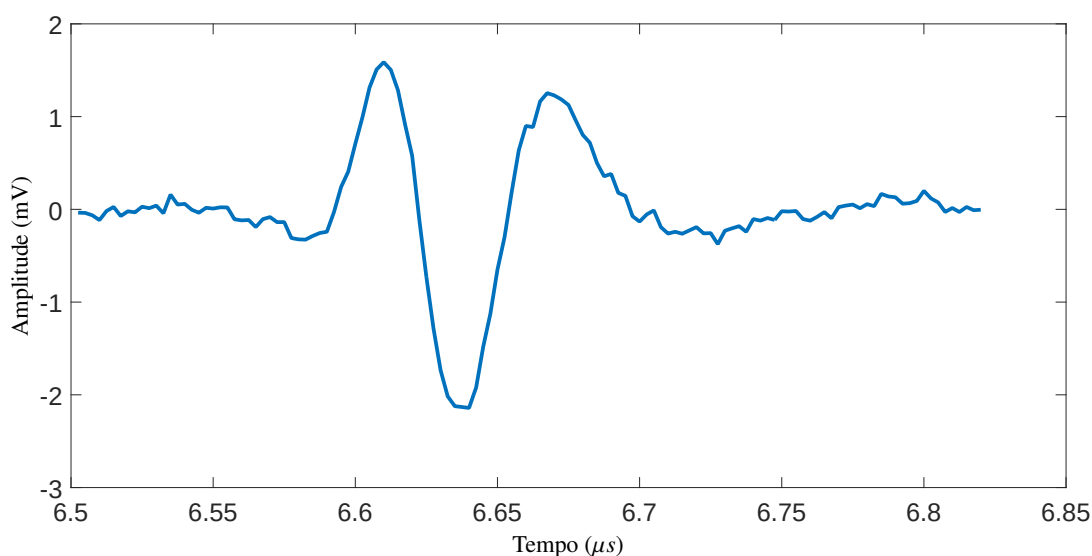
O óleo de rícino é outro tipo de amostra com alta atenuação utilizado na literatura como líquido de referência, e foi tema dos trabalhos apresentados por Dunn e Breyer (1962), Kushibiki et al. (1995). Esse tipo de óleo apresenta valores de atenuação próximos aos do óleo de silicone, mas por serem óleos naturais, sofrem influência dos materiais orgânicos utilizados em sua fabricação.

Por serem líquidos muito atenuantes, optou-se por utilizar uma cubeta de quartzo com comprimento da camada de líquido de 2 mm. As dimensões externas desta cubeta são iguais às das outras cubetas utilizadas anteriormente (12,5 x 12,5 x 45) mm, o que muda é a espessura das paredes de quartzo. A possibilidade de utilização de cubetas com diferentes tamanhos de comprimento interno é uma das vantagens do sistema de medição proposto neste trabalho, pois com isso, aumenta-se a faixa de frequências utilizada na análise de líquidos mais atenuantes.

A cubeta foi calibrada através do mesmo procedimento descrito anteriormente e em se-

guida, foi preenchida com uma amostra de óleo de silicone. Nesta etapa não foi possível utilizar o agitador magnético que vinha sendo utilizado até então devido as limitações nas dimensões da cubeta. A Figura 36 apresenta a forma de onda do sinal do primeiro sinal recebido pelo transdutor receptor, após a propagação do som pela camada de óleo de silicone a uma temperatura de 23°C.

Figura 36 – Sinal elétrico adquirido após a propagação do som por uma camada de 2 mm de óleo de silicone a uma temperatura de 23°C.

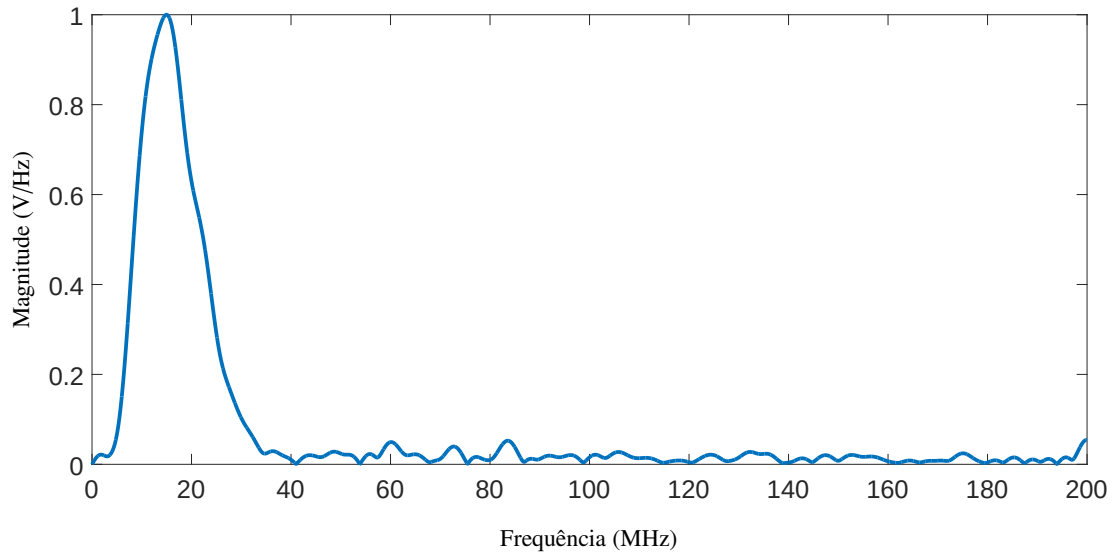


Fonte: Elaborada pelo autor

É possível verificar que a amplitude do sinal recebido é muito baixa mesmo utilizando uma cubeta mais estreita, e isto se deve ao alto valor de atenuação deste tipo de líquido. Nesse tipo de situação, a possibilidade de se efetuar as medições utilizando apenas o sinal do primeiro eco é uma vantagem, pois essa atenuação elevada faz com que o sinal do segundo eco seja completamente atenuado. Antes de iniciar os cálculos dos valores de velocidade e atenuação, foi feita uma análise da largura de banda do sinal recebido após se propagar pela camada de óleo de silicone. O resultado é apresentado na Figura 37.

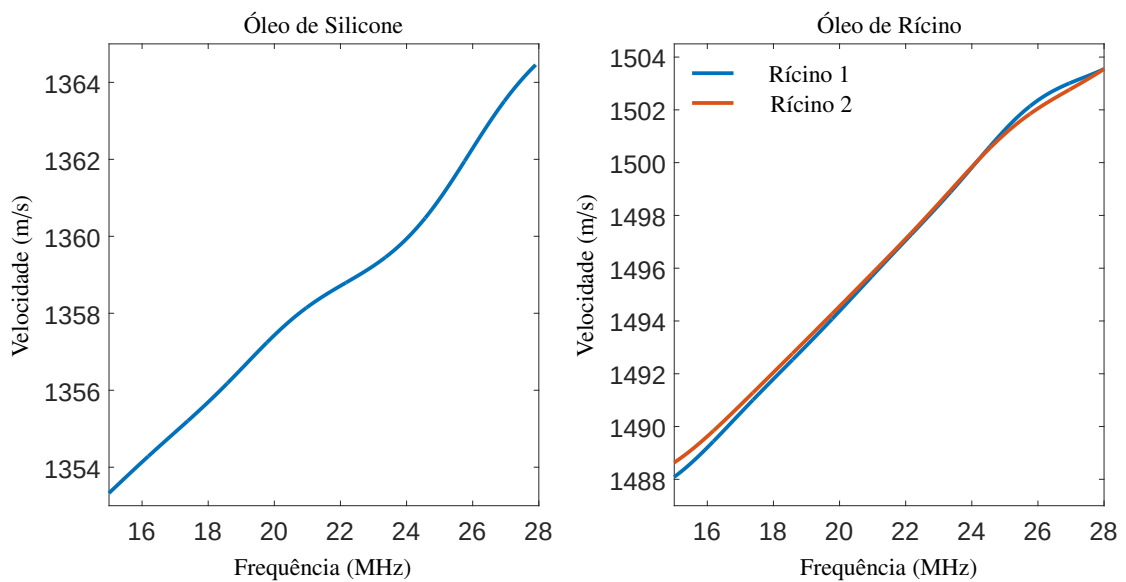
Os resultados apresentados indicam que a largura de banda do sistema foi reduzida para um intervalo compreendido entre 10 MHz e 30 MHz, uma vez que as frequências acima de 35 MHz foram completamente atenuadas. Na sequência, foram calculados os valores de velocidade de propagação do som em função da frequência para óleo de silicone e para o óleo de rícino, à temperatura de 23°C e uma largura de banda de 13 MHz. Para comparação, foram utilizadas duas marcas diferentes de óleo de rícino (Vicpharma e Rioquímica). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 38.

Figura 37 – Espectro de magnitude do sinal $a_1(t)$ com cubeta de quartzo e óleo de silicone, com $L = 2$ mm a uma temperatura de 23°C. As larguras de banda de -3dB e -6dB são 9 MHz e 14 MHz, respectivamente



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 38 – Velocidade de fase em função da frequência para amostras de óleos de rícino e silicone a uma temperatura de 23°C para uma faixa de frequências de 15 MHz a 28 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os valores de velocidade obtidos apresentam uma diferença quando comparados aos valores obtidos por Kushibiki et al. (1995): neste trabalho, os valores de velocidade medidos a 20 MHz para o óleo de silicone e para o óleo de rícino foram 1358 m/s e 1494 m/s, respectivamente, enquanto em Kushibiki et al. (1995) foram encontrados 1370 m/s e 1550 m/s. As incertezas experimentais obtidas foram de 1 m/s e 1,5 m/s para o óleo de silicone e de rícino, respec-

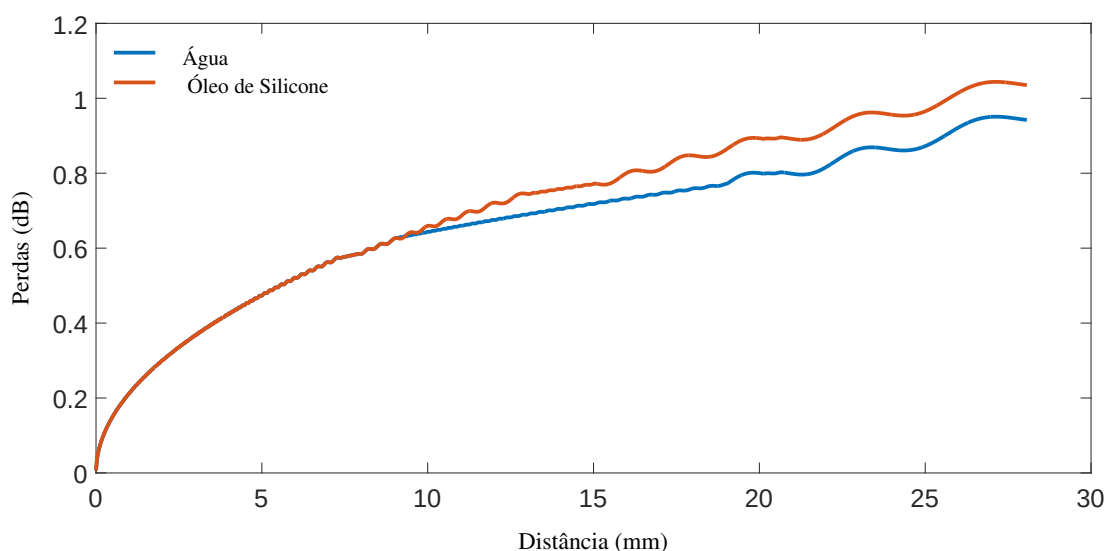
tivamente. Em relação à dispersão, neste trabalho foram encontrados valores de 0,8 (m/s)/MHz e 1,3 (m/s)/MHz para óleo de silicone e óleo de rícino, respectivamente, enquanto os valores encontrados por Kushibiki et al. (1995) foram 0,36 (m/s)/MHz e 0,4 (m/s)/MHz.

Zeqiri (1989) menciona em seu trabalho que os óleos de silicone absorvem o ar do ambiente com facilidade e que este efeito poderia causar alterações nos resultados das medidas de atenuação. O óleo de silicone utilizado neste trabalho já havia sido utilizado anteriormente em outros experimentos, ou seja, foi exposto ao ar por um período elevado. Esse pode ter sido um dos fatores determinantes para os valores medidos terem apresentado uma diferença tão grande quando comparados aos valores de Kushibiki et al. (1995).

O óleo de rícino é utilizado em aplicações farmacêuticas como laxante, e para prolongar seu tempo de duração, são acrescentados antioxidantes, que podem ter influenciado os resultados das medidas de velocidade realizadas.

A Figura 39 apresenta um gráfico comparativo entre as perdas por difração na água e no óleo de silicone na temperatura de 23°C. Os resultados indicam um aumento nas perdas por difração para este tipo de amostra quando comparada às soluções aquosas, resultando num valor de aproximadamente 0,22 dB/cm para uma frequência de 50 MHz. As perdas por transmissão não serão consideradas nesta análise por apresentarem um valor praticamente constante em função da frequência.

Figura 39 – Comparativo entre as perdas por difração para água destilada e para óleo de silicone a uma temperatura de 23°C.

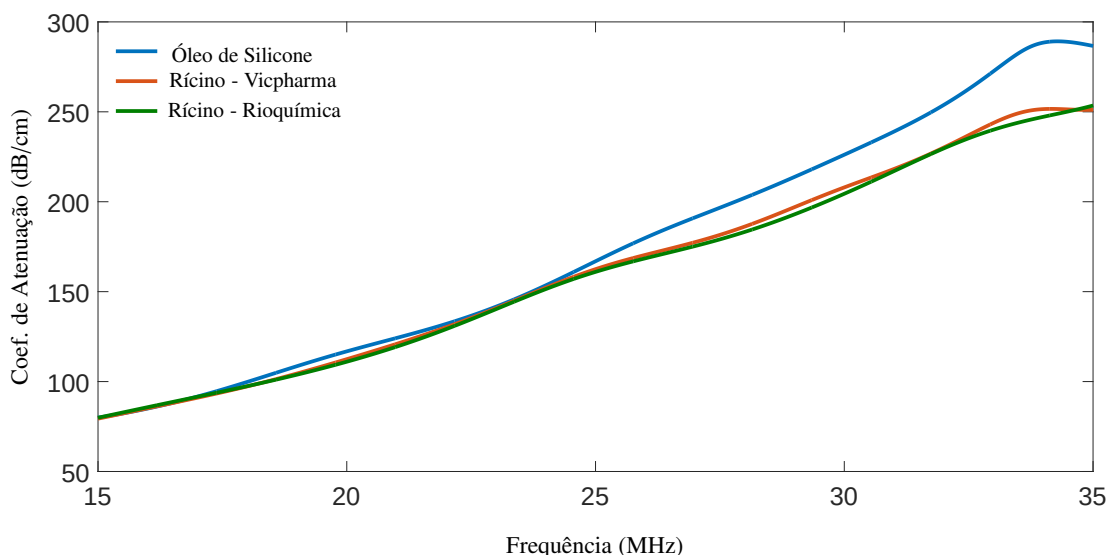


Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 40 apresenta o comportamento da atenuação para estes dois óleos em função da frequência. Os resultados mostram que os valores do coeficiente de atenuação das amostras de óleo de rícino produzidas por fabricantes diferentes são muito próximos, e que a atenuação do óleo de silicone apresenta um valor maior do que o apresentado pelo óleo de rícino, assim

como descrito no trabalho de Kushibiki et al. (1995).

Figura 40 – Valores de coeficientes de atenuação relativos à água para amostras de óleo de rícino e de silicone a uma temperatura de 23°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

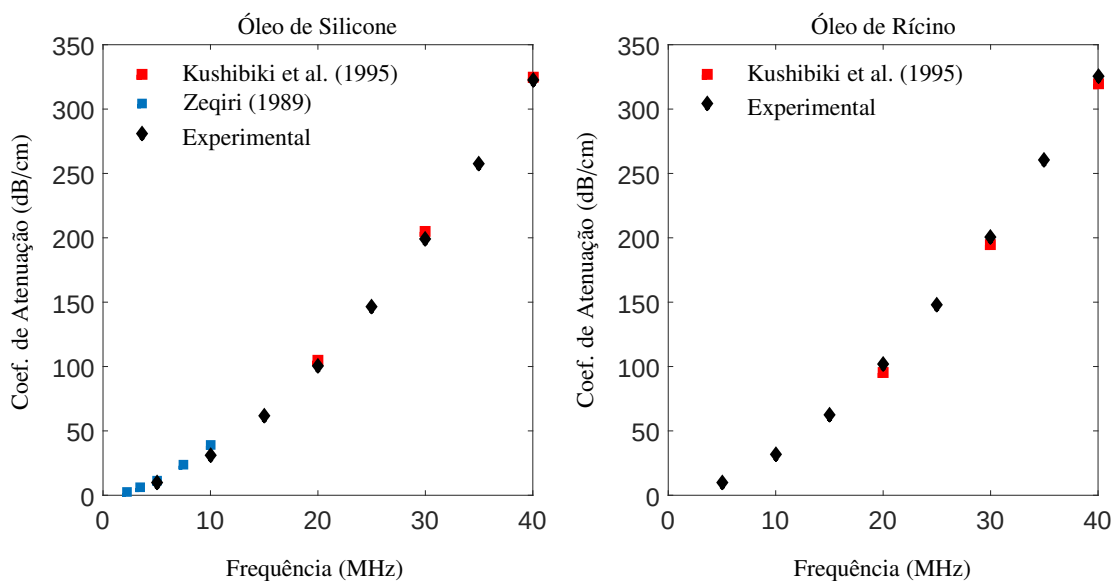
Como os dois líquidos analisados apresentam dispersão, durante os cálculos dos coeficientes de atenuação não é possível considerar uma dependência quadrática com a frequência, ou seja, o valor de n não pode ser fixado igual a 2. As incertezas experimentais para os coeficientes de atenuação foram de 0,2 dB/cm e 0,3 dB/cm para o óleo de silicone e de rícino, respectivamente, para uma frequência de 20 MHz. Calculando os valores de α_0 e n a partir das curvas de atenuação do óleo de silicone, encontrou-se a expressão $\alpha(f) = 5,46 \cdot 10^{-11} f^{1,68}$ dB/cm.

Apesar de não informar diretamente um valor de α_0 , Kushibiki et al. (1995) apresentam um gráfico de atenuação em função da frequência e relatam em seu trabalho que o valor de n para o óleo de silicone é de 1,6 para uma frequência de 20 MHz, o que resultaria num valor de $\alpha(f) = 2,29 \cdot 10^{-10} f^{1,6}$ dB/cm. Zeqiri (1989) encontrou um valor de $\alpha(f) = 1,88 \cdot 10^{-11} f^{1,79}$ dB/cm, entretanto, seu experimento foi realizado a uma temperatura de 20°C à uma frequência de 10 MHz.

Para o óleo de rícino, os valores encontrados foram $\alpha(f) = 5,51 \cdot 10^{-11} f^{1,68}$ dB/cm. O resultado encontrado por Kushibiki et al. (1995) foi $\alpha(f) = 2,08 \cdot 10^{-10} f^{1,6}$ dB/cm para 20 MHz. Apesar de os resultados de α_0 e n apresentarem uma certa diferença, ao comparar os valores de atenuação obtidos a partir das expressões de α verifica-se que os resultados medidos são próximos aos valores de Kushibiki et al. (1995), conforme pode ser verificado na Figura 41.

Ao comparar os resultados, é possível observar que os valores de atenuação medidos por Zeqiri (1989) são ligeiramente mais altos do que os apresentados neste trabalho. Esse comportamento já era esperado, pois os dois experimentos foram feitos em temperaturas diferentes. Os valores de atenuação em função da frequência não estão apresentados diretamente no tra-

Figura 41 – Comparação entre os valores de coeficientes de atenuação medidos e encontrados na literatura para óleo de rícino e de silicone calculados a partir da aproximação $\alpha(f) = \alpha_0 f^n$, para uma temperatura de 23°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

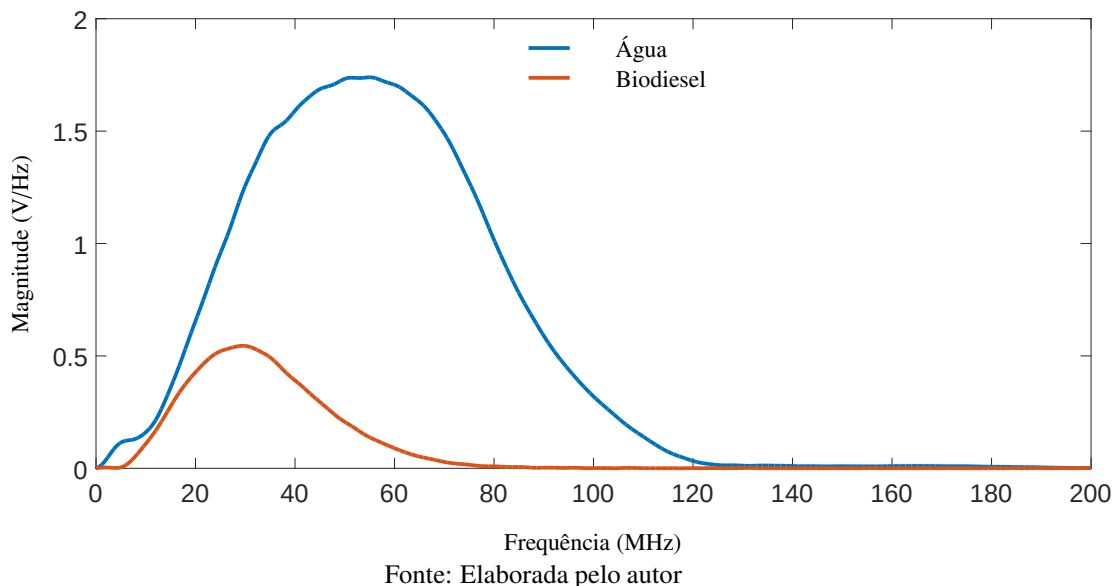
balho de Kushibiki et al. (1995), e foram retirados de um gráfico apresentado pelo autor. Esse processo não é preciso, de forma que podem ter sido cometidos erros durante a tomada dos pontos. Mesmo assim, a maior diferença encontrada ao comparar os resultados experimentais aos de Kushibiki et al. (1995) foi de aproximadamente 5 dB/cm, mostrando boa concordância com os resultados obtidos experimentalmente para as medidas do coeficiente de atenuação.

5.2 BIODIESEL: EFEITO DE TERMODEGRADAÇÃO

Os testes de termodegradação de biodiesel têm o objetivo de detectar a oxidação devido ao aquecimento. Amostras de biodiesel foram preparadas pelo Grupo de Óptica e Fotônica da UFMS, a partir de óleo de soja comercial, pelo processo de transesterificação. As amostras de biodiesel foram então colocadas, por duas horas, em temperaturas constantes, iguais a 50, 70, 90, 120, 150 e 180°C, depois foram deixadas à temperatura ambiente e posteriormente armazenadas em recipientes de vidro âmbar recobertos por papel alumínio em geladeira, para reduzir efeitos adicionais de degradação. Antes dos experimentos, as amostras foram retiradas da geladeira para retornarem à temperatura ambiente de forma gradativa.

Antes de iniciar a análise das amostras termodegradadas, foi calculado o espectro do sinal referente a uma amostra de biodiesel em boas condições, ou seja, sem os efeitos da degradação. Os ensaios foram realizados em triplicata a uma temperatura de 25°C, utilizando uma cubeta de quartzo com tamanho de camada interna de 10 mm. A Figura 42, apresenta o comparativo entre as magnitudes do sinal referente à água destilada (referência) e do sinal da amostra de interesse (biodiesel não degradado).

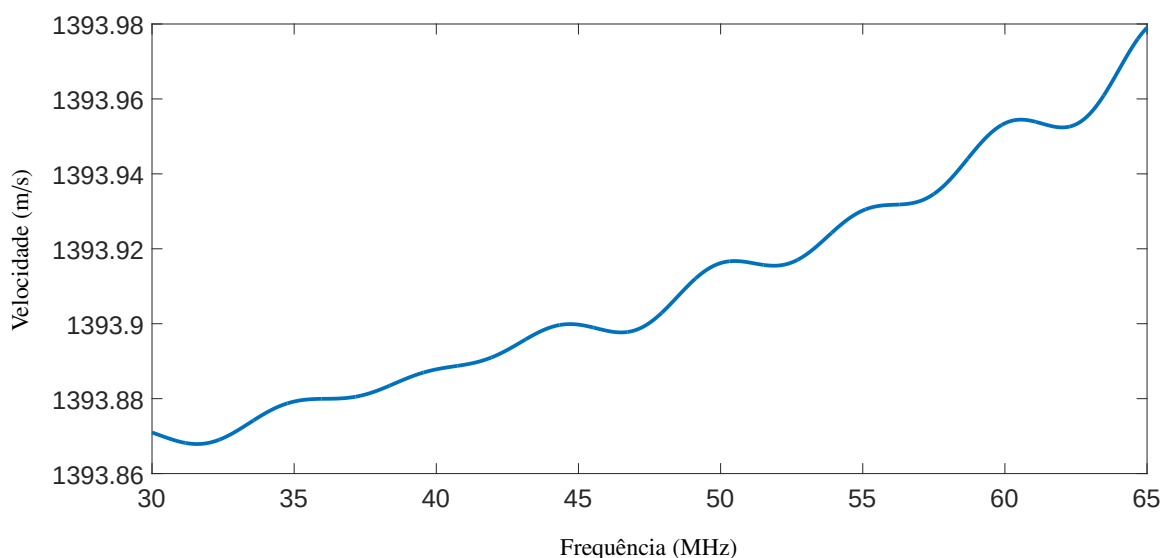
Figura 42 – Comparativo entre o espectro de um sinal propagado pela amostra de água destilada e pela amostra de biodiesel não degradado para uma temperatura de 25°C. As larguras de banda de -3dB são 46,3 MHz e 21,8 MHz, respectivamente.



O resultado obtido mostra que o valor da atenuação do biodiesel é maior que o encontrado para a água, mas é bem menor do que o valor de atenuação dos óleos de rícino e silicone. Em relação à largura de banda, considera-se uma faixa de frequências entre 20 MHz a 45 MHz.

A fim de avaliar os efeitos da dispersão, calculou-se a velocidade de fase para uma amostra de biodiesel não degradado, e o resultado é apresentado na Figura 43. Para valores de frequência num intervalo de 30 MHz a 65 MHz, foi encontrada uma variação de velocidade de aproximadamente 10 cm/s. Essa informação indica que a atenuação desse tipo de amostra não apresenta dependência quadrática com a frequência, ou seja, o valor de n para esse tipo de amostra é diferente de 2.

Figura 43 – Velocidade de fase em função da frequência para uma amostra de biodiesel não degradado a uma temperatura de 25°C.

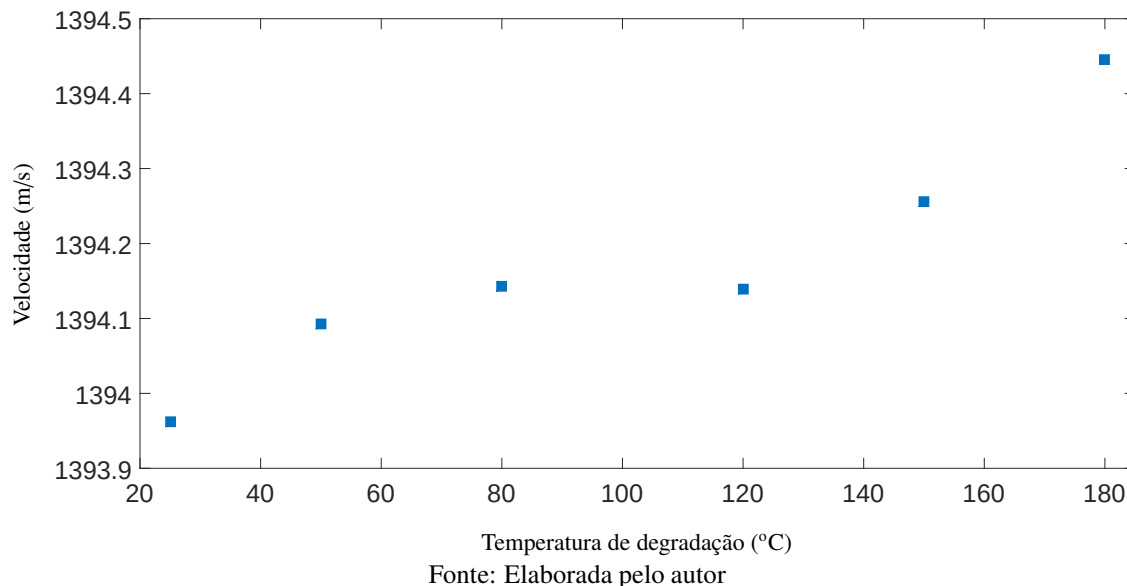


Fonte: Elaborada pelo autor

Em relação às perdas por difração, estima-se que sejam da ordem de 0,01 dB/cm para uma frequência de 50 MHz. As perdas por transmissão estão sendo desprezadas por não apresentarem variação significativa em função da frequência para o ajuste utilizado no cálculo do valor de α_0 .

A análise com as amostras termodegradadas foi feita a uma temperatura de 25°C, e a Figura 44 apresenta os valores das velocidades de propagação do som para as amostras termodegradadas para uma frequência de 30 MHz. A velocidade para a amostra não degradada também foi apresentada na mesma figura.

Figura 44 – Velocidade de fase em amostras de biodiesel em função da temperatura de degradação para uma frequência de 30 MHz. A amostra inicial (23°C) não apresenta termodegradação.



Os resultados apresentados são correspondentes a média dos valores obtidos em triplicata, e mostram um aumento nos valores de velocidade de propagação em função do aumento da temperatura de degradação. O valor máximo de incerteza obtido durante as medidas de velocidade foi de 9 cm/s. É interessante observar que os valores de velocidade para amostras degradadas a 80°C e 120°C não apresentaram variação significativa, ou seja, não poderiam ser identificadas a partir das medições apresentadas.

Também foram calculados os valores de α_0 e n para as amostras em análise, sendo os resultados apresentados nas Figuras 45 e 46.

Figura 45 – Coeficiente α_0 para amostras de biodiesel em função da temperatura de degradação para uma frequência de 30 MHz. A amostra inicial (23°C) não apresenta termodegradação.

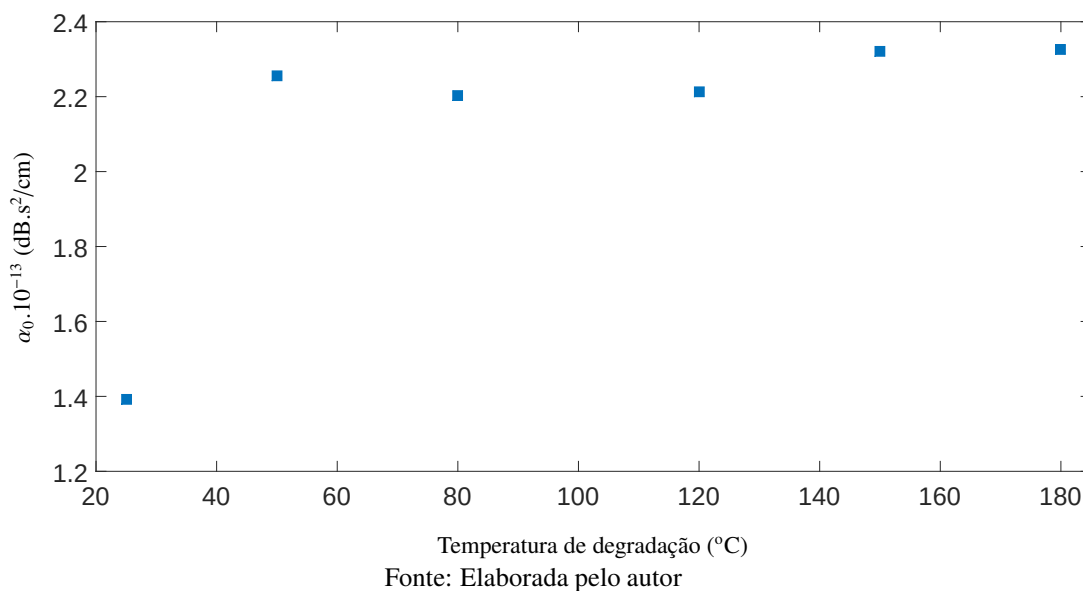
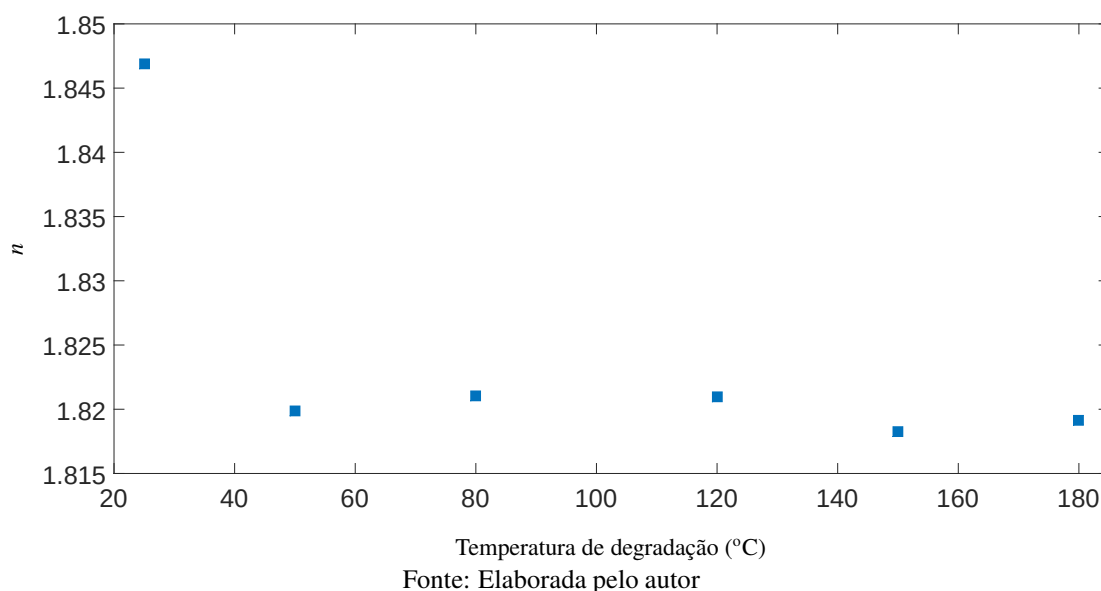


Figura 46 – Valores de n utilizados na aproximação $\alpha_0 f^n$ para amostras de biodiesel em função da temperatura de degradação para uma frequência de 30 MHz. A amostra inicial (23°C) não apresenta termodegradação.



Os resultados obtidos indicam valores praticamente constantes de α_0 e n para todas as amostras degradadas, sendo este um indicativo de que a atenuação é menos sensível a termodegradação do que a velocidade de propagação.

Estes resultados são preliminares, pois não se mediu quantitativamente a degradação do óleo com análises químicas, mas apenas detectou-se que houve mudanças na amostra. Um teste

que será feito em trabalhos futuros consiste em comparar os resultados obtidos por ultrassom com amostras medidas com a técnica Rancimat, que é padrão na determinação de oxidação do biodiesel por termodegradação. A proposta é preparar amostras com diferentes quantidades de antioxidantes e medir como é seu comportamento nos testes convencionais e por ultrassom.

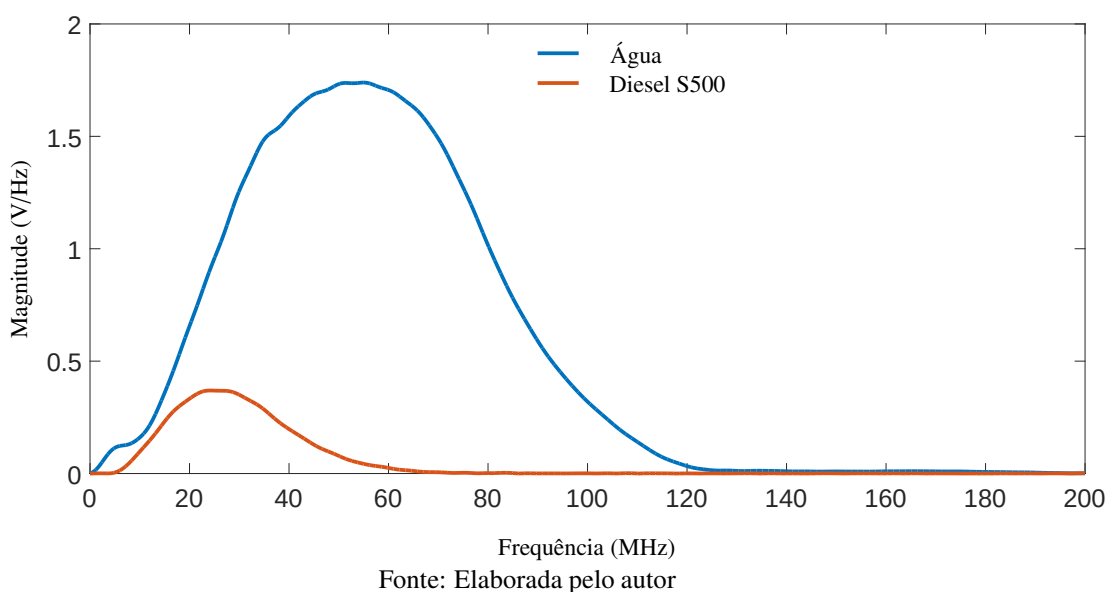
5.3 BIODIESEL: PROPORÇÃO DE BIODIESEL EM DIESEL

Atualmente a legislação brasileira determina que sejam adicionados 10% de biodiesel ao diesel (v/v) e essa proporção deve aumentar gradativamente nos próximos anos. A mistura é controlada pela Petrobras, mas pelo fato que no Brasil não é raro se deparar com o problema de adulteração de combustíveis, torna-se interessante a medição do teor de biodiesel em diesel.

Para a realização desse ensaio, utilizou-se uma amostra de diesel puro, sem aditivos (Petrobras, S500) como base. As amostras foram então medidas utilizando uma cubeta de quartzo com 10 mm de espessura da camada interna, a uma temperatura de 25°C. Todos os testes foram feitos em triplicata e, durante o procedimento, utilizou-se um agitador magnético para homogeneizar a temperatura da amostra.

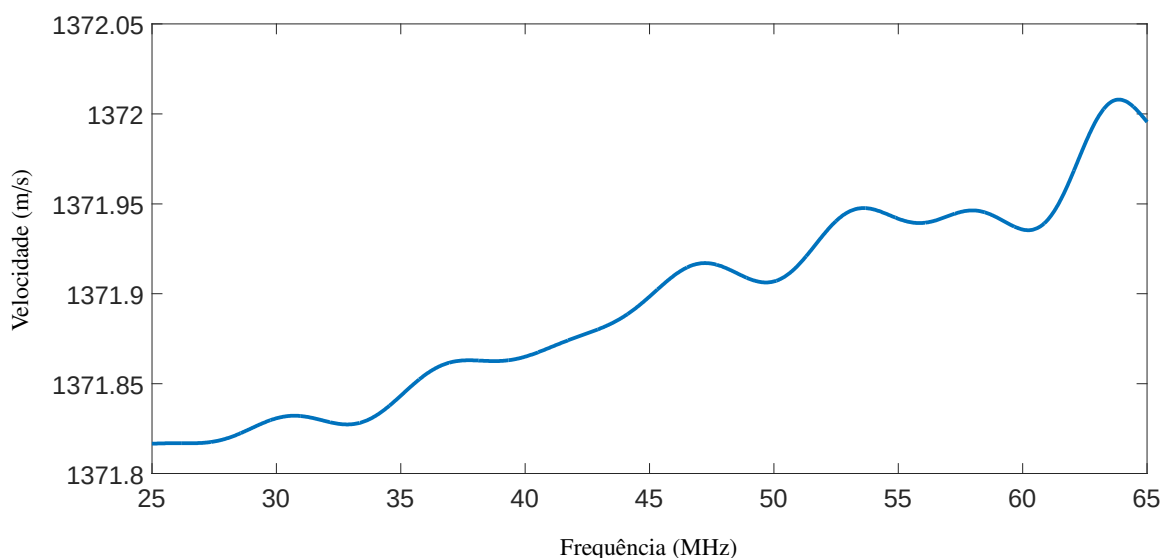
Antes de iniciar o preparo das misturas, foi feita uma análise da largura de banda e velocidade de propagação do som em uma amostra de diesel puro, cujos resultados estão apresentados nas Figuras 47 e 48. Os resultados indicam uma largura de banda entre 15 MHz e 35 MHz para este tipo de amostra, e uma dispersão de 20 cm/s entre 25 MHz e 65 MHz.

Figura 47 – Comparativo entre o espectro de um sinal propagado pela amostra de água destilada e pela amostra de diesel S500 para uma temperatura de 25°C. As larguras de banda de -3dB são 46,3 MHz e 20 MHz, respectivamente.



Em seguida, foram preparadas misturas com concentrações de 1, 2, 4, 6, 8 e 10% (v/v)

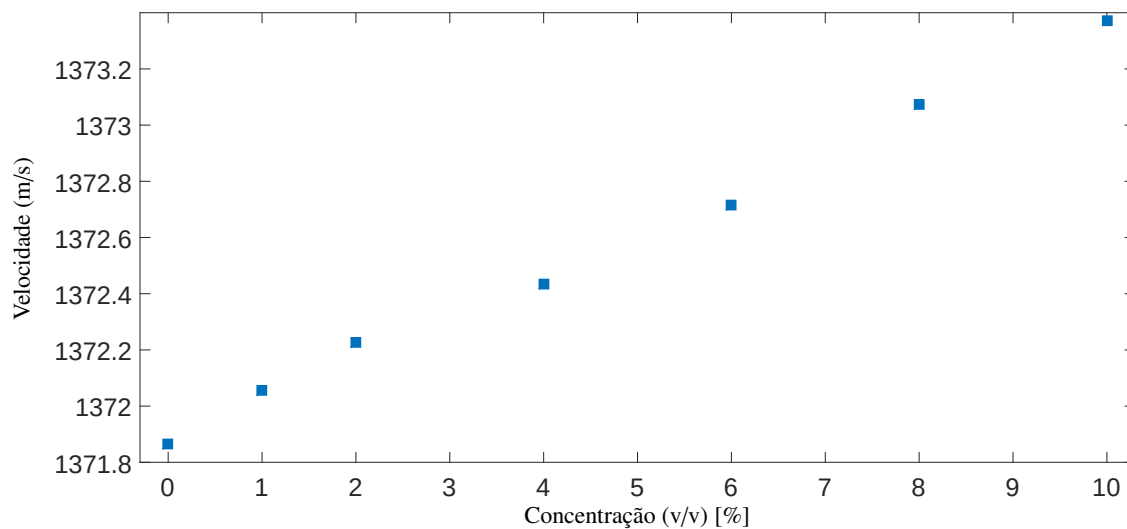
Figura 48 – Velocidade de propagação do som em uma amostra de diesel S500 puro a uma temperatura de 25°C, em uma faixa de frequências de 25 MHz a 65 MHz.



Fonte: Elaborada pelo autor

de biodiesel de soja em diesel puro. O volume de diesel e biodiesel foi ajustado utilizando uma pipeta com resolução de 100 μl (PipetExpress, modelo PipetPlus PX-1000). As misturas foram depositadas em um frasco âmbar protegido por papel alumínio, foram agitadas utilizando um agitador magnético por 20 minutos e permaneceram em repouso por um período de 24 horas em um refrigerador, a uma temperatura de aproximadamente 15°C, na véspera das medições. Antes do início das medições, as amostras permaneceram por um período de 1 hora fora do refrigerador, para que a temperatura do líquido se igualasse à temperatura ambiente. A Figura 49 apresenta os resultados das medições de velocidade nas misturas de diesel e biodiesel em função da concentração, para uma frequência de 25 MHz.

Figura 49 – Velocidade de fase em misturas de diesel e biodiesel a uma temperatura de 25°C e uma frequência de 25 MHz. A primeira amostra (0% v/v) representa o valor correspondente ao diesel puro.

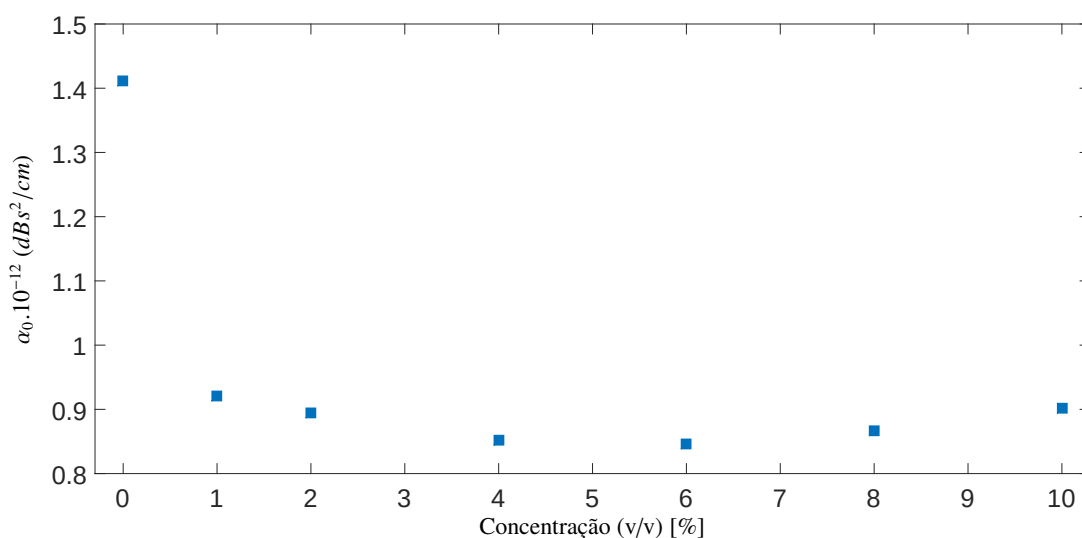


Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que há uma boa discriminação entre amostras com diferentes concentrações de biodiesel, podendo-se utilizar o ultrassom como técnica para identificar a proporção de biodiesel. No caso da velocidade, a sensibilidade apresentada pelo instrumento foi de 14,6 (cm/s)/(% biodiesel), e considerando-se uma incerteza de ± 6 cm/s nas medições de velocidade, chega-se a um grau de discriminação melhor que 0,5%.

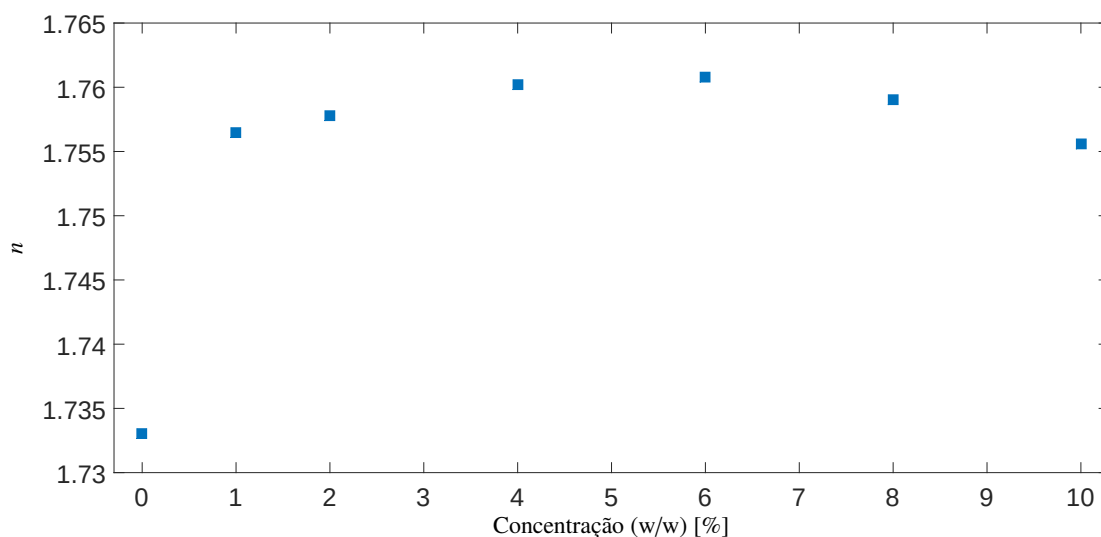
Em seguida, foram calculados os valores do coeficiente α_0 e do expoente n para as misturas de diesel e biodiesel, sendo estes resultados apresentados nas Figuras 50 e 51.

Figura 50 – Coeficiente α_0 para misturas de diesel e biodiesel a uma temperatura de 25°C. A primeira amostra (0% v/v) representa o valor correspondente ao diesel puro.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 51 – Valores de n utilizados na aproximação $\alpha_0 f^n$ para misturas de diesel e biodiesel a uma temperatura de 25°C. A primeira amostra (0% v/v) representa o valor correspondente ao diesel puro.



Fonte: Elaborada pelo autor

Nota-se que, assim como no caso do estudo da termodegradação, os valores de α_0 e n se mantiveram praticamente constantes, mesmo com o aumento da porcentagem de biodiesel em diesel, indicando que a atenuação não apresenta sensibilidade suficiente para poder ser utilizada como parâmetro nas medidas de concentração desse tipo de mistura.

5.4 COMENTÁRIOS

Neste capítulo foram apresentados resultados de medições de velocidade e coeficientes de atenuação de óleos com altos valores de atenuação (da ordem de 10 dB/cm para 20 MHz em 23°C). A possibilidade de utilização de cubetas com tamanhos de camadas diferentes é uma das grandes vantagens deste sistema, e foi um fator determinante para que líquidos com essas características pudessem ser analisados.

Os valores de coeficiente de atenuação obtidos estão de acordo com os apresentados na literatura, entretanto, foram encontradas diferenças nas medidas de velocidade, possivelmente causadas por alterações nas propriedades químicas dos óleos utilizados em relação aos utilizados pelos trabalhos encontrados na literatura.

Apesar de preliminares, os resultados obtidos ao longo dos ensaios com misturas de diesel e biodiesel indicam que técnicas acústicas podem ser utilizadas para analisar esse tipo de líquido. A célula de medição apresentou grande potencial para realizar estas análises, sendo capaz de identificar tanto os efeitos causados pela termodegradação quando as variações nas concentrações de misturas de diesel e biodiesel através de medidas de velocidade de propagação do som.

Para trabalhos futuros, será necessário repetir as análises feitas até aqui e comparar resultados de medições feitas com diesel e biodiesel produzidos por fabricantes diferentes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou o desenvolvimento de um sistema versátil para a medição de propriedades de líquidos por ultrassom, cujas principais características são: fácil manipulação de amostras através da utilização de cubetas comerciais descartáveis e/ou esterilizáveis, operação com volumes menores ou iguais a 3 ml, controle de temperatura preciso através de células Peltier, além de operar em banda larga (20 MHz a 80 MHz) através da utilização de um sistema de excitação pulsado.

O uso de cubetas é uma das grandes vantagens do sistema proposto, principalmente quando se deseja trabalhar com amostras viscosas, pois simplificam o processo de manipulação dos líquidos de interesse e limpeza da célula de medição. Além disso, a possibilidade de se alterar a espessura da camada da amostra de acordo com as propriedades do líquido que está sendo estudado é uma característica bastante útil, principalmente por permitir que esse tipo de alteração seja realizado sem a necessidade de modificações do sistema mecânico da célula de medição.

O instrumento apresentou uma alta resolução para medidas de velocidade de propagação e atenuação, com uma estabilidade térmica melhor do que $0,01^{\circ}\text{C}$. Dentre os efeitos que contribuíram para os valores das incertezas encontradas, destaca-se o problema do paralelismo entre as camadas, que afeta diretamente a espessura da camada de líquido em análise, influenciando nos cálculos da velocidade e da atenuação. A utilização de um calibre de folga foi importante para minimizar esses efeitos, entretanto, para as próximas versões da célula de medição, é conveniente estudar possível melhorias no sistema mecânico que permitam um ajuste melhor sem a necessidade da utilização do calibre. Uma vez que o sistema está utilizando um pulsador controlado remotamente, uma das possibilidades é utilizar um sinal em pulso-eco para medir a espessura da camada de acoplamento de água entre transdutor e cubeta, de forma que essa informação seja utilizada como um parâmetro para a correção dos erros causados por falhas no alinhamento.

As características apresentadas pelo instrumento foram fundamentais para que o mesmo fosse capaz de medir tanto líquidos de baixa atenuação, como as misturas de água e NaCl cujos valores são menores do que os da água destilada, quanto líquidos com atenuação elevada, como os óleos de rícino e de silicone. A boa resolução do sistema possibilitou a medição de valores de velocidade e atenuação para misturas de água e NaCl com altas concentrações, mostrando que esse tipo de amostra pode ser utilizado como uma referência para a calibração de sistemas acústicos. A vantagem de se utilizar esse tipo de mistura ao invés de um outro tipo de líquido é que elas são de simples preparo, possuem estabilidade química e não necessitam condições especiais de armazenamento.

A boa resolução nas medidas de velocidade foi importante para a caracterização de misturas de água e etanol, e, considerando os valores de incerteza encontrados, é possível de-

tectar variações em concentração da ordem de 1% (w/w). Essas misturas apresentam valores de atenuação intermediários em relação à água e aos óleos, entretanto, são de difícil preparo e apresentam alterações constantes de suas propriedades químicas devido às características de absorção da umidade do ar. Além disso, para a medição desse tipo de líquido é importante que o sistema utilizado para o armazenamento do líquido seja hermeticamente fechado e que a temperatura de operação não seja muito alta. Nos primeiros testes realizados neste trabalho, foram encontrados erros de reprodutibilidade da ordem de 1 m/s nas medições de amostras de água e etanol de mesma concentração. Posteriormente foi verificado que esse problema era causado justamente pela temperatura utilizada nos ensaios (35°C) e pelo fato de não haver uma vedação na cubeta utilizada para armazenamento do líquido. Para trabalhos futuros, seria interessante repetir esse processo de medição a uma temperatura mais baixa, como por exemplo 20°C, que é o valor de temperatura sugerido nos manuais disponibilizados pela OIML.

A análise de amostras de biodiesel termodegradado mostra que o sistema tem potencial para identificar esses efeitos, com a vantagem de detectar a degradação térmica em seus estágios iniciais. A dificuldade deste tipo de estudo está relacionada ao preparo das amostras, pois os óleos utilizados para o preparo das amostras (como o óleo de soja, por exemplo) apresentam variações dependendo do fabricante, local de produção ou ano, fato que influencia diretamente às características do biodiesel produzido.

Durante os testes, também foram detectados problemas de estabilidade química de algumas amostras, que apresentaram uma separação de fase durante o processo de medição. O problema foi solucionado após a substituição das amostras por novas, entretanto, futuras medições com um novo preparo de amostras devem ser feitas para verificar se o problema se repete ou se foi um fato isolado.

Além disso, o sistema foi capaz de detectar através, de variações de velocidade, a porcentagem de biodiesel em misturas de diesel e biodiesel. Nesse ponto, a dificuldade é conseguir amostras de óleo diesel sem a adição de outros compostos químicos, tais como antioxidantes e até mesmo biodiesel. As amostras utilizadas foram conseguidas junto à Petrobras, mas para etapas posteriores, seria interessante repetir os experimentos utilizando novas amostras de diesel puro a fim de verificar se os resultados são repetitivos para óleos produzidos em anos diferentes.

6.1 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Considera-se que as análises relacionadas ao estudo de amostras de biodiesel estão em um estágio inicial, podendo ser temas de pesquisa para trabalhos futuros. Devem ser feitas análises com um número maior de amostras, e comparações com outros métodos de análise, tais como métodos químicos ou ópticos, a fim de validar os resultados apresentados e identificar possíveis vantagens da análise através dos parâmetros acústicos.

Em relação aos sinais de excitação dos transdutores, seria interessante avaliar o desem-

penho do instrumento operando através de códigos ou sinais *chirp*, algo que poderia possibilitar que o sistema continuasse operando em banda larga utilizando níveis de tensão de excitação mais baixos, reduzindo assim o esforço dos transdutores.

Também deve-se avaliar a possibilidade de realização de pequenas alterações mecânicas no projeto da célula de medição que possam contribuir com a redução dos erros de alinhamento envolvidos durante o processo. Em relação ao sistema de controle térmico, o desenvolvimento de um sistema embarcado com um modulador PWM de alta resolução é algo que certamente deve ser feito para as próximas versões, haja vista que para esta versão foram utilizados geradores de função controlados via Matlab. Também seria interessante aumentar a potência térmica do sistema, permitindo que a temperatura alcance valores de regime em menor tempo e possibilitando ensaios com valores mais baixos de setpoint.

Por fim, há a possibilidade de se alterar as configurações mecânicas da célula para que seja possível operar com transdutores focalizados para a medição de líquidos micro-particulados através de técnica de retroespalhamento.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. Resolução n. 19 de 15.04.2015. Brasília, 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS- ANP. Resolução n. 30 de 23.06.2016. Brasília, 2016.
- AGUIRRE, L. A. *Fundamentos de Instrumentação*. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013. 331 p.
- ANG, K. H.; CHONG, G.; LI, Y. PID control system analysis, design, and technology. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, Piscataway, v. 13, n. 4, p. 559–576, 2005.
- AWAD, T. S.; MOHARRAM, H. A.; SHALTOUT, O. E.; ASKER, D.; YOUSSEF, M. M. Applications of ultrasound in analysis, processing and quality control of food: a review. *Food Research International*, Burlington, v. 48, n. 2, p. 410–427, 2012.
- BAESSO, R. M.; OLIVEIRA, P. A.; MORAES, G. C.; ALVARENGA, A. V.; COSTA-FELIX, R. P. B. Ultrasound as a metrological tool for monitoring transesterification kinetics. In: FARRUKH, M. A. (Ed.). *Advanced chemical kinetics*. Rijeka: InTech, 2018. cap. 11. p. 100–237
- BIALKOWSKI, S. E. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. [S.l.]: Wiley, 1996. 584 p.
- BILANIUK, N.; WONG, G. S. K. Speed of sound in pure water as a function of temperature. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 93, n. 3, p. 1609–1612, 1993.
- BRAI, M.; KAATZE, U. Ultrasonic and hypersonic relaxations of monohydric alcohol/water mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, Washington, v. 96, n. 22, p. 8946–8955, 1992.
- BUIOCHI, F.; BUIOCHI, E. B.; FORMIGONI, P. O.; ADAMOWSKI, J. C. Computational method to determine reflected ultrasonic signals from arbitrary-geometry targets. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, New York, v. 57, n. 4, p. 986–994, 2010.
- CHALLIS, R. E.; HARRISON, J. A.; HOLMES, A. K.; COCKER, R. P. A wide bandwidth spectrometer for rapid ultrasonic absorption measurements in liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 90, n. 2, p. 730–740, 1991.
- CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA- CNPE. Resolução n. 23 de 09.11.2017. Brasília, 2017.
- COSTA-FELIX, R. P. B.; MACHADO, J. C. Output bandwidth enhancement of a pulsed ultrasound system using a flat envelope and compensated frequency-modulated input signal: Theory and experimental applications. *Measurement*, Amsterdam, v. 69, p. 146–154, 2015.
- COUTO, P. R. G.; DAMASCENO, J. C.; KYRIAZIS, G. A. Incerteza de medição. In: OLIVEIRA, S. M. (Ed.). *Metrologia: fundamentos*. Rio de Janeiro: Brasport, 2017. v.1, cap. 4, p. 87–117.

- DARIDON, J. L.; COUTINHO, J. A. P.; NDIAYE, E. H. I.; PAREDES, M. L. L. Novel data and a group contribution method for the prediction of the speed of sound and isentropic compressibility of pure fatty acids methyl and ethyl esters. *Fuel*, Amsterdam, v. 105, p. 466–470, 2013.
- D'ARRIGO, G.; PAPARELLI, A. Sound propagation in water–ethanol mixtures at low temperatures. I. Ultrasonic velocity. *The Journal of Chemical Physics*, Melville, v. 88, n. 1, p. 405–415, 1988.
- DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. *Characterization of liquids, nano and microparticulates, and porous bodies using ultrasound*. [S.l.]: Elsevier Science, 2002. 518 p.
- DUNN, F.; BREYER, J. E. Generation and detection of ultra-highfrequency sound in liquids. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 34, n. 6, p. 775–778, 1962.
- EGGERS, F.; KAATZE, U. Broad-band ultrasonic measurement techniques for liquids. *Measurement Science and Technology*, Bristol, v. 7, n. 1, p. 1–19, 1995.
- FIGUEIREDO M, K. K.; COSTA-FELIX, R. P. B.; ALVARENGA, A. V.; MAGGI, L. E.; ROMEIRO, G. A. Estudo de fatores que influenciam o cálculo de incerteza da medição de atenuação em líquidos. *Produto & Produção*, Porto Alegre, v. 11, n. 2, p. 55–66, 2010.
- FIGUEIREDO, M. K. K.; COSTA-FELIX, R. P. B.; MAGGI, L. E.; ALVARENGA, A. V.; ROMEIRO, G. A. Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. *Fuel*, Amsterdam, v. 91, n. 1, p. 209–212, 2012.
- FRANKS, F.; IVES, D. J. G. The structural properties of alcohol-water mixtures. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, London, v. 20, p. 1–44, 1966.
- FREITAS, S. V. D.; PAREDES, M. L. L.; DARIDON, J. L.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Measurement and prediction of the speed of sound of biodiesel fuels. *Fuel*, Amsterdam, v. 103, n. 2, p. 1018–1022, 2013.
- HIGUTI, R. T.; ADAMOWSKI, J. C. Ultrasonic densitometer using a multiple reflection technique. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, New York, v. 49, n. 9, p. 1260–1268, 2002.
- 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.
- HOLMES, M. J.; SOUTHWORTH, T.; WATSON, N. G.; POVEY, M. J. W. Enzyme activity determination using ultrasound. *Journal of Physics: Conference Series*, Bristol, v. 498, n. 1, p. 1–12, 2014.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA- INMETRO. Vocabulário internacional de metrologia - VIM. Rio de Janeiro: [s.n.], 2012.
- KAATZE, U.; EGGERS, F.; LAUTSCHAM, K. Ultrasonic velocity measurements in liquids with high resolution—techniques, selected applications and perspectives. *Measurement Science and Technology*, Bristol, v. 19, n. 6, p. 1–21, 2008.

- 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*, Bristol, v. 4, n. 11, p. 1257–1265, 1993.
- KAATZE, U.; KUHNEL, V.; WEISS, G. Variable pathlength cells for precise hypersonic spectrometry of liquids up to 5 GHz. *Ultrasonics*, Amsterdam, v. 34, n. 1, p. 51–58, 1996.
- KHIMUNIN, A. S. Ultrasonic parameter measurements incorporating exact diffraction corrections. *Acta Acustica united with Acustica*, Stuttgart, v. 39, p. 87–95, 1978.
- KINSLER, L.; FREY, A.; COPPENS, A.; SANDERS, J. *Fundamentals of acoustics*. 4. ed. [S.l.]: Wiley, 2000. 548 p.
- KRIMHOLTZ, R.; LEEDOM, D. A.; MATTHAEI, G. L. New equivalent circuits for elementary piezoelectric transducers. *Electronic Letters*, Stevenage, v. 6, n. 13, p. 398–399, 1970.
- KUDLA, P.; SOKOLOWSKI, T.; BLUMICH, B.; WITTERN, K. P. Phase behavior of liquid-crystalline emulsion systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, Amsterdam, v. 349, n. 2, p. 554–559, 2010.
- KURTZE, G.; TAMM, K. Measurements of sound absorption in water and in aqueous solutions of electrolytes. *Acta Acustica united with Acustica*, Stuttgart, v. 3, n. 1, p. 33–48, 1953.
- KUSHIBIKI, 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*, New York, v. 42, n. 6, p. 1028–1039, 1995.
- LEKNER, J. Matrix methods in reflection and transmission of compressional waves by stratified media. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 87, n. 6, p. 2319–2324, 1990.
- LO SURDO, A.; ALZOLA, E. M.; MILLERO, F. J. The (p, V, T) properties of concentrated aqueous electrolytes I. Densities and apparent molar volumes of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, and MgSO₄ solutions from 0.1 mol.kg⁻¹ to saturation and from 273.15 to 323.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Melville, v. 14, n. 7, p. 649–662, 1982.
- LOPES, A. F. G.; TALAVERA-PRIETO, M. D. C.; FERREIRA, A. G. M.; SANTOS, J. B.; SANTOS, M. J.; PORTUGAL, A. T. G. Speed of sound in pure fatty acid methyl esters and biodiesel fuels. *Fuel*, Amsterdam, v. 116, n. 1, p. 242–254, 2014.
- MATHER, M. L.; WHITTAKER, A. K.; BALDOCK, C. Ultrasound evaluation of polymer gel dosimeters. *Physics in medicine and biology*, Bristol, v. 47, n. 9, p. 1449–1458, 2002.
- MCCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W. Ultrasonic velocity measurements in some liquid triglycerides and vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, New York, v. 65, n. 11, p. 1787–1790, 1988.
- MCCLEMENTS, D. J.; POVEY, M. J. W. Scattering of ultrasound by emulsions. *Journal of Physics D - Applied Physics*, Bristol, v. 38, n. 1, p. 38–47, 1989.
- MILLERO, F. J.; VINOKUROVA, F.; FERNANDEZ, M.; HERSHEY, J. P. PVT properties of concentrated electrolytes. VI. The speed of sound and apparent molal compressibilities of NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, and MgSO₄ solutions from 0 to 100°C. *Journal of Solution Chemistry*, New York, v. 16, n. 4, p. 269–284, 1987.

- NORISUYE, T.; SASA, S.; TAKEDA, K.; KOHYAMA, M.; TRAN-CONG-MIYATA, Q. Simultaneous evaluation of ultrasound velocity, attenuation and density of polymer solutions observed by multi-echo ultrasound spectroscopy. *Ultrasonics*, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 215–22, 2011.
- OLIVEIRA, J. C. V.; COSTA-FELIX, R. P. B. Vocabulário internacional de metrologia (VIM). In: OLIVEIRA, S. M. (Ed.). *Metrologia: fundamentos*. Rio de Janeiro: Brasport, 2017. v.1, cap. 3, , p. 69–86.
- OMIDO, C. R.; OLIVEIRA, S. L.; LIMA, J. R.; MAGALHAES, K. F.; DE CARVALHO, A. A.; KITANO, C. Water content in hydrated ethanol fuel measured by a photothermal chamber with a transparent transducer. *Fuel*, Amsterdam, v. 157, n. 1, p. 122–125, 2015.
- OMIDO, C. R.; OLIVEIRA, S. L.; SHIRAISHI, R. S.; MAGALHAES, K. F.; FERREIRA, V. S.; DE CARVALHO, A. A.; KITANO, C.; DE PAULA, M. H. Quantification of water in ethanol using a photothermal transparent transducer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Amsterdam, v. 178, n. 1, p. 581–585, 2013.
- ORGANISATION INTERNATIONALE DE MÉTROLOGIE LÉGALE- OIML. *OIML Bulletin n. 3*. Paris: [s.n.], 2015.
- POVEY, M. J. W. *Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization*. [S.l.]: Academic Press, 1997. 214 p.
- PUTTMER, A.; HAUPTMANN, P.; HENNING, B. Ultrasonic density sensor for liquids. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, New York, v. 47, n. 1, p. 85–92, 2000.
- REIG, G.; KASS, D.; NELLIGAN, T. Application considerations in specifying high frequency ultrasonic transducers. In: EUROPEAN CONFERENCE ON NON-DESTRUCTIVE TESTING, 9, 2006, Berlin. *Proceedings...* Berlin: [s.n.], 2006. p. 1–9.
- ROGERS, P. H.; BUREN, A. L. V. An exact expression for the Lommel-diffraction correction integral. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 55, n. 4, p. 724–728, 1974.
- RUIZ M., A.; NAGY, P. B. Diffraction correction for precision surface acoustic wave velocity measurements. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 112, n. 3, p. 835–842, 2002.
- SACHSE, W.; PAO, Y. H. On the determination of phase and group velocities of dispersive waves in solids. *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 49, n. 8, p. 4320–4327, 1978.
- SEARS, F. M.; BONNER, B. P. Ultrasonic attenuation measurement by spectral ratios utilizing signal processing techniques. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, New York, v. 19, n. 2, p. 95–99, 1981.
- SEGURA, L. E.; DURAN, C.; SIERRA, C.; RESA, P.; ESPINOSA, F. M. D. Ultrasonic measurement device for the characterization of microbiological and biochemical processes in liquid media. *Measurement Science and Technology*, Bristol, v. 18, n. 7, p. 2189–2196, 2007.
- SEKI, H.; GRANATO, A.; TRUELL, R. Diffraction effects in the ultrasonic field of a piston source and their importance in the accurate measurement of attenuation. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 30, n. 7, p. 602–605, 1958.

- SHERRIT, S.; LEARY, S. P.; DOLGIN, B. P.; BAR-COHEN, Y. Comparison of the Mason and KLM equivalent circuits for piezoelectric resonators in the thickness mode. In: IEEE ULTRASONICS SYMPOSIUM, 1999, Stateline. *Proceedings...* Stateline: [s.n.], 1999, v. 2, p. 921–926.
- STROHM, E. M.; KOLIOS, M. C. Sound velocity and attenuation measurements of perfluorocarbon liquids using photoacoustic methods. In: IEEE INTERNATIONAL ULTRASONICS SYMPOSIUM, 2011, Orlando. *Proceedings...* Orlando: [s.n.], 2011. v. 2, n. 1, p. 2368–2371.
- SZABO, L. Time domain wave equations for lossy media obeying a frequency power law. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 96, n. 1, p. 491–500, 1994.
- TONG, J.; POVEY, M. J. W.; ZOU, X.; WARD, B.; OATES, C. P. Speed of sound and density of ethanol-water mixture across the temperature range 10 to 50 degrees Celsius. *Journal of Physics: Conference Series*, Bristol, v. 279, n. 1, p. 1–6, 2011.
- USHAKOVA, A. A.; BONDARIK, V. M.; LANINA, O. V. The principles of ultrasound coagulation monitoring. *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science*, Chennai, v. 1, n. 7, p. 1–4, 2015.
- VOGT, M.; ERMERT, H. Quantitative analysis of liquids and emulsions by means of high-frequency ultrasound (15–35 MHz). In: IEEE INTERNATIONAL ULTRASONICS SYMPOSIUM, 2011, Orlando. *Proceedings...* Orlando: IEEE, 2011. v. 2, p. 68–71.
- WATERS, K. R.; HUGHES, M. S.; MOBLEY, J.; BRANDENBURGER, G. H.; MILLER, J. G. On the applicability of Kramers–Kronig relations for ultrasonic attenuation obeying a frequency power law. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 108, n. 2, p. 556–563, 2000.
- WATERS, K. R.; MOBLEY, J.; MILLER, J. G. Causality-imposed (Kramers-Kronig) relationships between attenuation and dispersion. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, New York, v. 52, n. 5, p. 822–833, 2005.
- WEIGHT, J. P. Ultrasonic beam structures in fluid media. *The Journal of the Acoustical Society of America*, New York, v. 76, n. 4, p. 1184, 1984.
- XU, W.; KAUFMAN, J. J. Diffraction correction methods for insertion ultrasound attenuation estimation. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, New York, v. 40, n. 6, p. 563–570, 1993.
- ZEQIRI, B. Reference liquid for ultrasonic attenuation. *Ultrasonics*, Amsterdam, v. 27, n. 5, p. 314–315, 1989.