

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

MARIANNE SUMIE KAWANO

**TRANSDUTOR A FIBRA ÓTICA PARA ANÁLISE DE BIODIESEL**

DISSERTAÇÃO

**CURITIBA  
2010**



MARIANNE SUMIE KAWANO

**TRANSDUTOR A FIBRA ÓTICA PARA ANÁLISE DE BIODIESEL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná para obtenção do grau de “Mestre em Ciências” – Área de Concentração: Informática Industrial.

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

CURITIBA

2010

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

K22t Kawano, Marianne Sumie  
Transdutor a fibra ótica para análise biodiesel / Marianne Sumie  
Kawano. – 2010.  
[123] p. : il. ; 30 cm

Orientadora: Márcia Muller  
Co-orientador: José Luís Fabris  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática  
Industrial. Área de concentração: Informática industrial, Curitiba, 2010.  
Bibliografia: p. 111-21

1. Biodiesel – Análise. 2. Biocombustíveis. 3. Transdutores.  
4. Detectores de fibras ópticas. 5. Detectores ópticos. 6. Refração. 7. LPG  
(Redes de período longo). 8. Engenharia elétrica – Dissertações. I. Muller,  
Márcia, orient. II. Fabris, José Luís, co-orient. III. Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

---

CDD (22. ed.) 621.3

Biblioteca Central da UTFPR

Título da Dissertação Nº 539:

## “Transdutor ótico para análise de biodiesel”

por

**Marianne Sumie Kawano**

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Informática Industrial, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus Curitiba às 9h do dia 16 de setembro de 2010. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:

*Marcia Müller*

Profª. Marcia Muller, Dr.  
(Presidente – UTFPR)

*Lilian C. Lôcco*

Profª. Lílian Cristina Côcco, Dr.  
(UFPR)

*Ricardo*

Prof. Ricardo Canute Kamikawachi, Dr.  
(UTFPR)

Visto da coordenação:

*Fábio K.S.*

Prof. Fábio Kurt Schneider, Dr.  
(Coordenador do CPGEI)

À minha família e amigos  
queridos. E ao meu país.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao apoio financeiro fornecido pelo CNPQ, à Fundação Araucária e à ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH – ANP/MCT (PRH10 – UTFPR) pelo apoio ao projeto.

Aos meus professores e orientadores Marcia Muller e José Luís Fabris pelos ensinamentos e pela paciência e também ao professor Ricardo Canute Kamikawachi pela ajuda e incentivo.

Um agradecimento especial ao aluno de doutorado Gustavo Rafael Collere Possetti pela dedicação prestada a este trabalho e pela colaboração durante o curso.

Aos amigos de grupo que sempre me apoiaram: Fernando, Galileu, Tárik, Bárbara, Francelli, Ivo e outros.

E, por fim, à UTFPR pelas instalações oferecidas para a realização deste trabalho.





## RESUMO

KAWANO, Marianne. Transdutor a Fibra Ótica para Análise de Biodiesel. 2010. 124f. Dissertação (Mestrado em Informática Industrial) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a aplicabilidade de redes de período longo e estruturas de redes de período longo, gravadas em fibra ótica de sílica, quando empregadas como transdutores de índice de refração para avaliar biodiesel e os óleos de origem desses biocombustíveis. Como amostras, foram utilizados óleos de soja, de fritura e de girassol, biodiesel de óleo de soja e biodiesel de óleo de girassol. Os experimentos foram realizados utilizando uma rede de período longo convencional e uma estrutura de rede de período longo, chamada de rede de período longo em cascata, na qual uma rede de período longo é empregada numa configuração interferométrica similar a um interferômetro de Michelson. Inicialmente, foram analisadas as diversas amostras de óleo e biodiesel em temperatura ambiente. Os resultados mostraram que quando os dispositivos são imersos nas diferentes amostras, que possuem índice de refração igual ou maior do que o da casca da fibra ótica, as condições de guiamento da luz não permitem mais que estes possam ser usados como transdutores de índice de refração. Entretanto, no caso da rede de período longo em cascata, quando somente a cavidade do interferômetro de Michelson, ou parte desta cavidade, é colocada em contato com as amostras, o dispositivo se mostra uma promissora ferramenta para verificação da qualidade do biodiesel. Ainda na tentativa de melhorar o desempenho da rede de período longo em cascata, as amostras foram aquecidas com o objetivo de alterar o seu índice de refração, tornando-o menor do que o índice de refração da casca da fibra. Os resultados mostraram que o aumento sistemático da temperatura da amostra constitui um eficiente artifício para análise de substâncias cujos índices de refração, à temperatura ambiente, são iguais ou maiores que o da casca da fibra ótica.

**Palavras – Chaves:** Sensor a fibra ótica. Redes de período longo. Índice de refração. Biodiesel.



## ABSTRACT

KAWANO, Marianne. Optical Fiber Transducer for Biodiesel Analysis. 2010. 124f. Dissertação (Mestrado em Informática Industrial) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

This work presents a study of the applicability of long period gratings and long period gratings structures, written in silica optical fiber, when they are employed as a transducer of refractive index to analyze the biodiesel and their original oils. As samples were used: soybean oil, fried oil, sunflower oil, soybean oil biodiesel and biodiesel from sunflower oil. The experiments were performed using a conventional long period grating and a long period grating structure named as cascaded long period grating, in which a long period grating is employed on an interferometric configuration similar to a Michelson interferometer. Initially, were analyzed several samples of oil and biodiesel at room temperature. The results showed that when the devices were immersed in the different samples, which have refractive index equal or higher than that of the optical fiber cladding, the guiding light conditions no longer allow these devices for the use as a refractive index transducer. However, if the cascaded long period grating is used, when only the cavity of the Michelson interferometer or part of this cavity is placed in contact with the samples, the device shows a promising tool for checking the quality of biodiesel. Still trying to improve the performance of the cascaded long period gratings, the samples were heated in order to modify their refractive index, making them smaller than the refractive index of the fiber cladding. The results showed that the systematic increase of the sample temperature is an efficient artifice for analysis of substances which refractive index, at room temperature, are equal or higher than that of the optical fiber cladding.

**Keywords:** Optical fiber sensors. Long period gratings. Refractive index. Biodiesel.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da seção transversal da fibra ótica com perfil de índice de refração em degrau.....	40
Figura 2 – Ilustração esquemática da propagação de um sinal em uma fibra ótica com LPG escrita.....	43
Figura 3 – Comparação dos espectros de transmissão: (a) LPG e (b) CLPG..	47
Figura 4 – Representação esquemática de uma CLPG.....	49
Figura 5 – Esquemático da reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	51
Figura 6 – Diagrama esquemático dos sistemas de gravação e leitura de LPG (Laser Nd:YAG).....	54
Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de gravação de LPG (Laser Excímero).....	57
Figura 8 – Diagrama esquemático do sistema de leitura da LPG.....	59
Figura 9 – Diagrama esquemático do sistema e dos materiais utilizados para o processo de caracterização das LPG.....	60
Figura 10 – Diagrama esquemático do sistema de espelhamento da fibra contendo a LPG1a.....	62
Figura 11 – Diagrama esquemático do sistema e materiais utilizados para a caracterização da CLPG.....	66
Figura 12 – Esquemático da região da CLPG1c imersa nos analitos.....	69
Figura 13 – Sistema de medidas das amostras com aquecimento.....	70
Figura 14 – Espectro da razão do sinal da rede (LPG1a) e o sinal do LED.....	73
Figura 15 – Espectros de transmissão da LPG1a, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.....	74



Figura 16 – Curvas de resposta e de sensibilidade da LPG1a à variação de índice de refração externo.....	76
Figura 17 – Razão dos espectros do sinal da rede (LPG1b) e o sinal do LED.....	78
Figura 18 – Espectros de transmissão da LPG1b, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.....	79
Figura 19 – Curva de resposta e de sensibilidade da LPG1b quanto à variação de índice de refração do meio externo.....	81
Figura 20 – Razão dos espectros do sinal da rede e do sinal do LED.....	83
Figura 21 – Razão dos espectros do sinal da rede e do sinal do LED.....	84
Figura 22 – Razão dos espectros entre o sinal das redes (a) CLPG1c e (b) CLPG2c e do sinal do LED.....	87
Figura 23 – Gráfico da evolução do comprimento de onda em função dos índices de refração das substâncias analisadas.....	89
Figura 24 – Razão dos espectros do LED e a da CLPG1c quando em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol tratado.....	90
Figura 25 – Espectros obtidos quando somente a cavidade da CLPG1c está imersa nas amostras.....	91
Figura 26 – Gráfico da evolução do comprimento de onda em função dos índices de refração das substâncias analisadas.....	92
Figura 27 – Razão dos espectros do LED e da CLPG1c quando a cavidade está em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol tratado.....	93
Figura 28 – Espectros de transmissão da CLPG1c, em escala logarítmica e ampliada, quando 1,0 cm da cavidade está imersa em diferentes substâncias.....	96





Figura 29 – Espectros de transmissão da CLPG1c, em escala logarítmica e ampliada, quando 0,5 cm da cavidade está imersa em diferentes substâncias.....	97
Figura 30 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento de temperatura da amostra 1.....	99
Figura 31 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento de temperatura da amostra 2.....	100
Figura 32 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento de temperatura da amostra 3.....	101
Figura 33 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento de temperatura da amostra 4.....	101
Figura 34 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento de temperatura da amostra 5.....	102
Figura 35 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento de temperatura da amostra 6.....	102
Figura 36 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo quando em contato com as amostras em temperatura de 90°C.....	103
Figura 37 – Evolução de quatro franjas de interferência quando o dispositivo está imerso em diferentes concentrações de biodiesel e óleo.....	105
Figura 38 – Ajuste linear do gráfico de evolução de quatro franjas de interferência quando o dispositivo está imerso em diferentes concentrações de biodiesel e óleo.....	106



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros da LPG gravada com o laser Nd:YAG.....	55
Tabela 2 – Parâmetros das LPGs gravada com o laser Excímero.....	58
Tabela 3 – Produção das CLPG1a e CLPG1b a partir das LPG obtidas por meio de exposição à radiação UV de lasers diferentes.....	64
Tabela 4 – Parâmetros das CLPG gravadas com o laser Excímero.....	65
Tabela 5 – Amostras de biodiesel e óleo utilizadas nos experimentos.....	70
Tabela 6 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da LPG1a imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.....	75
Tabela 7 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da LPG1b imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.....	79
Tabela 8 – Comparação entre os valores de sensibilidade da LPG1a e LPG1b para diferentes substâncias.....	82
Tabela 9 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da CLPG1c imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.....	88
Tabela 10 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da CLPG1c imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.....	91
Tabela 11 – Comparação entre os valores de sensibilidade da CLPG1c quando totalmente imersa e quando somente a cavidade está imersa em diferentes substâncias.....	95
Tabela 12 – Índices de refração das amostras medidos à temperatura de $20,0 \pm 0,5$ °C.....	98
Tabela 13 – Valores dos comprimentos de onda das franjas de interferência e as incertezas associadas para cada amostra à 90°C.....	104



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ANP – Agência Nacional de Petróleo

B – Boro

CLPG – *Cascaded Long Period Grating*

CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono

Ge – Germânio

GLC – *Gás-Liquid Chromatography*

GLP – Gás Liquefeito do Petróleo

H<sub>2</sub> – Hidrogênio

<sup>1</sup>H NMR – *Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

LED – *Light Emission Diode*

LPG – *Long Period Grating*

N<sub>2</sub> - Nitrogênio

NIR – *Near Infrared Spectroscopy*

OSA – *Optical Spectrum Analyzer*

UIR – Unidades de Índice de Refração

UV – Ultravioleta



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	27
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	27
1.1. MOTIVAÇÕES .....	27
1.2. ESTADO DA ARTE .....	30
1.2.1. Redes de Período Longo.....	30
1.2.2. Redes de Período Longo em Cascata .....	33
1.2.3. Biodiesel.....	34
1.3. OBJETIVOS .....	36
1.4. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	37
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	39
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	39
2.1. FIBRAS ÓTICAS .....	39
2.2. FOTOSSENSIBILIDADE.....	41
2.3. REDES DE PERÍODO LONGO.....	42
2.4. REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA .....	47
2.5. BIODIESEL .....	50
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	53
<b>METODOLOGIA</b> .....	53
3.1. PROCESSO DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO COM RADIAÇÃO UV – LASER Nd:YAG.....	53
3.2. PROCESSO DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO COM RADIAÇÃO UV – LASER EXCÍMERO.....	55
3.2.1. Procedimento de Gravação de Redes de Período Longo .....	55
3.2.2. Procedimento de Leitura das Redes de Período Longo .....	58
3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO .....	59
3.4. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA .....	62
3.4.1. Primeiro Método .....	62
3.4.1.1. Técnica de Espelhamento .....	63
3.4.2. Segundo Método .....	65
3.5. CARACTERIZAÇÃO DA REDE DE PERÍODO LONGO EM CASCATA QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	66
3.5.1. Imergindo Totalmente a CLPG1c nas Substâncias.....	66
3.5.2. Imergindo Apenas a Região da Cavidade da CPLG1c nas Substâncias.....	67





3.5.3. Estudo da Influência da Cavidade .....	68
3.5.3.1. Imergindo Apenas 1,0 cm da Cavidade nas Substâncias .....	68
3.5.3.2. Imergindo Apenas 0,5 cm da Cavidade nas Substâncias .....	69
3.5.4. Estudo do Efeito Termo Ótico das Amostras.....	69
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>73</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>73</b>
4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS REDES DE PERÍODO LONGO .....	73
4.1.1. Caracterização da LPG1a .....	73
4.1.2. Caracterização da LPG1b .....	78
4.2. RESULTADO DOS PROCESSOS DE ESPELHAMENTO DAS LPG1a E LPG1b.....	83
4.2.1. Espelhamento da LPG1a .....	83
4.2.2. Espelhamento da LPG1b .....	84
4.3. CARACTERIZAÇÕES DA REDE DE PERÍODO LONGO EM CASCATA. 85	
4.3.1. CLPG1c Totalmente Imersa nas Substâncias.....	86
4.3.2. Toda a Cavidade da CLPG1c Imersa nas Substâncias .....	90
4.3.3. Partes da Cavidade da CLPG1c Imersas nas Substâncias.....	95
4.3.3.1. Imergindo 1,0 cm da Cavidade da CLPG1c nas Substâncias .....	95
4.3.3.2. Imergindo 0,5 cm da cavidade da CLPG1c nas Substâncias.....	96
4.4. ESTUDO DO EFEITO TERMO ÓTICO EM MISTURAS BIODIESEL x ÓLEO.....	98
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>107</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>107</b>
5.1. CONCLUSÕES .....	107
5.2. TRABALHOS FUTUROS .....	109
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>111</b>
<b>ANEXO</b> .....	<b>123</b>



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1. MOTIVAÇÕES

O biodiesel vem recebendo muita atenção nos últimos tempos por se tratar de um combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis e sua utilização pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel utilizado em motores de ciclo diesel automotivos ou estacionários. Com o intuito de suprir uma demanda energética criada pela provável escassez de petróleo num futuro próximo, vem sendo incentivada, em nível mundial, a produção deste biocombustível (Shahid e Jamal, 2008; Hill *et al.*, 2006). Normalmente, o biodiesel é sintetizado por meio de uma reação de transesterificação, no qual os triglicerídios, imersos em meio alcoólico e na presença de um catalisador, são transformados em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos (Frangui e Hanna, 1999; Schucharddt *et al.*, 1998). Como matéria-prima para produção desse biocombustível pode-se utilizar gorduras, de origem animal, e mais comumente, óleos de origem vegetal. Inclusive o óleo de soja residual de fritura pode ser transformado em biodiesel (Alcântara *et al.*, 2000). As técnicas de análise do produto final resultante da reação de transesterificação não são muito simples e o desenvolvimento de novas ferramentas capazes de auxiliar esse processo é de grande valia. Para ser considerado um produto de boa qualidade, o biodiesel deve possuir algumas propriedades físico-químicas referentes àquelas previstas em normas técnicas (Albuquerque *et al.*, 2009). Um biodiesel de má qualidade pode sofrer degradação acelerada ao longo do tempo e causar prejuízos àqueles que o utilizam como fonte de energia. Um importante parâmetro de verificação de sua qualidade é a determinação do teor de ácidos graxos presente em sua composição (Albuquerque *et al.*, 2009).

Essa informação permite avaliar o percentual de gordura ou de óleo vegetal efetivamente convertido em biodiesel e, conseqüentemente, revela a pureza do produto final e a eficiência de seu processo produtivo. Algumas técnicas são reportadas na literatura como ferramentas aptas a verificar as características do biodiesel (Catharino *et al.*, 2007; Knothe, 2001; Falate *et al.*, 2007). Entretanto, esses métodos se caracterizam pelo elevado tempo e/ou pelo elevado custo por ensaio realizado e ainda exigindo mão de obra especializada, dificultando o controle da qualidade regular nas cadeias de produção e de distribuição do biodiesel. As técnicas de controle de qualidade do biodiesel utilizadas atualmente são: a cromatografia líquida e gasosa (GLC), a cromatografia líquida de alta performance (HPLC), a espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  NMR) e a espectroscopia na faixa próxima ao infravermelho (NIR) (Knothe, 2001). Por esses motivos é de grande importância o desenvolvimento de novas técnicas de sensoriamento aplicadas a um sistema de regularização do produto (Falate *et al.*, 2007). Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (o qual pode penetrar nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos. A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. A venda de diesel BX – nomenclatura dada à mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual (5%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização da ANP (Agência Nacional de Petróleo) .

Os sensores intrínsecos à fibra ótica possuem características ímpares, tais como o baixo tempo de resposta, a não-reatividade química e as reduzidas dimensões físicas, que os credenciam a serem aplicados como sensores químicos e, portanto, podem ser úteis para verificação das propriedades do

biodiesel (Falate *et al.*, 2007). Dentre esses sensores, devido à alta sensibilidade ao índice de refração externo, destaca-se a rede de período longo (LPG) (Bathia e Vengsarkar, 1996). As propriedades espectrais da LPG são criticamente dependentes da substância com a qual ela está em contato, e por isso ela é um eficiente transdutor de índice de refração. Entretanto, essa eficiência somente é significativa na avaliação de substâncias cujos índices de refração efetivos sejam menores que o índice de refração da casca da fibra ótica que contém a LPG. Quando o índice de refração do meio externo é igual ao da casca da fibra ótica, a condição de reflexão interna total na interface casca – meio externo não é mais satisfeita, gerando a perda total do sinal guiado para o meio externo. Quando o meio externo possui índice de refração muito maior que o da casca da fibra ótica, as propriedades espectrais típicas da LPG são descaracterizadas por conta de uma condição de guiamento eletromagnético que propicia perda de parte da energia, anteriormente confinada na fibra ótica, para o meio externo, ao longo de toda faixa espectral (Hou *et al.*, 2001; Duhem *et al.*, 2000). A intensidade da potência ótica observada no espectro de transmissão da LPG passa a ser função da reflexão de Fresnell que ocorre na interface da casca com o meio externo.

Para aumentar a sensibilidade e/ou a resolução da LPG na medição do índice de refração externo pode-se reestruturá-la de maneira a constituir um interferômetro de Michelson ou de Mach-Zhender (Dianov *et al.*, 1996; Lee e Nishii, 1998). Nessas configurações, as limitações inerentes à modificação da condição de guiamento eletromagnético quando o índice de refração efetivo do meio externo é igual ou maior que o da casca da fibra ótica também existem (James e Tatam, 2003; Duhem *et al.*, 2000). Entretanto, quando somente a cavidade desses interferômetros é colocada em contato com o meio externo, esse problema pode ser superado. Isso ocorre, pois, a região onde se encontra a LPG estará em contato com o ar, cujo índice de refração é menor que o da casca da fibra. Portanto, a potência ótica acoplada para modos de casca pela LPG continuará confinada no guia ao se deparar com o meio externo. Outra solução para que a potência ótica propagada no guia, quando este é submetido

a índices de refração externos próximos, iguais ou maiores que o da casca da fibra de sílica, não seja atenuada de maneira a limitar a aplicação do dispositivo como transdutor, seria a alteração do índice de refração dessas substâncias por meio do processo de aquecimento dessas amostras, fazendo uso do efeito termo ótico.

## 1.2. ESTADO DA ARTE

### 1.2.1. Redes de Período Longo

As redes de período longo (LPG) surgiram em 1995, quando Ashish Vengsarkar propôs uma nova classe de dispositivos à fibra ótica (Vengsarkar *et al.*, 1995a, Vengsarkar *et al.*, 1995b), inicialmente utilizando os mesmos como filtros de rejeição de banda para domínio ótico (Vengsarkar *et al.*, 1996a) e depois como equalizadores de ganho para amplificadores óticos (Vengsarkar *et al.*, 1996b). Nos últimos anos os dispositivos a fibra ótica vem revolucionando a tecnologia, principalmente nas áreas da Engenharia, sendo amplamente utilizados em telecomunicações. Sobretudo, as fibras óticas podem ser largamente exploradas para utilização como sensores óticos. Estudos incessantes vem sendo realizados, visando aprimorar as técnicas e aplicações das LPG, para a possível inserção no mercado (Kashyap, 1999; James e Tatam, 2003; Possetti, 2009).

Durante o processo de fabricação de uma LPG, uma modulação periódica no índice de refração do núcleo da fibra ótica é induzida. Esta alteração do índice do núcleo da fibra pode ser obtida por diferentes técnicas como pela irradiação de luz UV, segundo Bathia e Vengsarkar (1996); Chen *et al.* (2000) e Costa (2009); por irradiação de pulsos com duração de femtosegundos no infravermelho (Kondo *et al.*, 1999); por irradiação de laser de CO<sub>2</sub>, segundo publicações de Davis *et al.* (1998) e de Drozin *et al.* (2000);

por relaxação de tensões mecânicas (Kim *et al.*, 2000) e por descargas elétricas (Kosinski e Vengsarkar, 1998).

De acordo com os pesquisadores James e Tatam (2003), o método mais comumente utilizado para a escrita de redes de período longo em fibras óticas é a exposição à radiação UV em diferentes comprimentos de onda, variando de 193 a 266 nm. Inúmeros estudos foram realizados sobre a fabricação, quanto às técnicas de escrita das redes; características e aplicações das redes de período longo.

Os sensores à fibra possuem vantagens como: passividade eletromagnética, alta sensibilidade, capacidade de multiplexação, tamanho reduzido entre outras, as quais podem propiciar o dispositivo em diversas aplicações. As redes de período longo (LPG) e também as redes de Bragg (FBG) são exemplos desses tipos de sensores, os quais podem ser amplamente empregados como elementos que permitem medidas de diferentes variações: temperatura, deformações mecânicas, índice de refração, vibração, podendo servir também como sensores químicos e biosensores, por exemplo (Lopez – Higuera, 1998).

Bathia e Vengsarkar (1996) apontaram vantagens fundamentais para a utilização das redes de período longo como transdutores de deformações mecânicas, variações de temperatura e mudanças de índice de refração. Sarfraz (2002) mostrou que quando as redes de período longo escritas em fibras óticas apresentam maior coeficiente termo-ótico, ocorre uma melhora na sensibilidade do transdutor para variação de temperaturas. Além disso, muitas vantagens foram constatadas, dentre elas estão: a possibilidade de implementação com esquemas de demodulação de sinais mais econômicos, baixas perdas de inserção e baixa reflexão.

O sensoriamento promovido por estes dispositivos é baseado nas mudanças de comprimento de onda e/ou intensidade das bandas de atenuação da LPG, de acordo com as características da substância que está sendo submetida ao transdutor (Patrick *et al.*, 1997; Patrick *et al.*, 1998).

Em 2009, Lam *et al.*, utilizaram um transdutor de índice de refração baseado em uma LPG a fim de monitorar a concentração de íons de Cloro no meio ambiente, devido ao freqüente uso de sais para o derretimento de gelo e neve em estradas e pontes em áreas em que o inverno é extremamente rigoroso.

Alguns autores demonstraram experimentalmente os efeitos nos espectros de transmissão de uma LPG quando esta é submetida a substâncias com índices de refração variando de  $n = 1,0$  a  $n = 1,72$ . Bathia e Vengsarkar (1996) mediram as mudanças em comprimento de onda do sinal de resposta quando o índice de refração do meio externo variou de  $n = 1,0$  a  $n = 1,43$ , mostrando que certas combinações nos parâmetros dos dispositivos como periodicidade da rede, índices de refração efetivos do guia (núcleo e casca), forma e dimensões do guia são esperadas para que ocorra esta variação em comprimento de onda. Pela primeira vez, Patrick *et al.* (1997) mostraram a variação espectral que ocorre quando a rede está em contato com substâncias com índices de refração maiores que o da casca da fibra ótica ( $n = 1,46$  a  $n = 1,72$ ). Em 2000, Chiang *et al.*, estudaram matematicamente a curva de resposta de uma rede de período longo quando esta é imersa em substâncias que variam o índice de refração em ordem crescente.

Muitos estudos foram realizados para aplicação das LPG como sensores de índice de refração, como a proposta de um sensor baseado em rede de período longo para o controle da qualidade de combustíveis, monitorando a resposta da rede para variação de índices de refração de acordo com misturas de álcool e gasolina e ainda para a determinação de hidrocarbonetos, geralmente utilizados como adulterantes de combustíveis (Falate *et al.*, 2003, Falate *et al.*, 2004, Possetti *et al.*, 2009a).

As LPG ainda podem ser aplicadas como dispositivos para a detecção de hidrocarbonetos nos estados líquido e gasoso. Em um estudo, foi observado um deslocamento de 0,06 nm na posição do comprimento de onda central da banda de atenuação da LPG, inicialmente imersa no ar, quando o transdutor ótico entrou em contato com o fluido composto por 20% de propano e 80% de



butano, uma mistura semelhante àquela distribuída como gás de cozinha, também chamada de gás liquefeito de petróleo (GLP) (Kamikawachi, 2003; Falate *et al.*, 2005) Esses resultados possibilitam a utilização desses transdutores para detectar possíveis vazamentos de hidrocarbonetos, em um pequeno intervalo de tempo. Seguindo a mesma linha de pesquisa, Klemba *et al.* (2004) indicaram o emprego da LPG como um dispositivo sensor capaz de identificar hidrocarbonetos em oleodutos.

Em 2007, Falate *et al.*, reportaram a utilização de um sensor à fibra ótica baseado em uma LPG para medidas de concentração de óleo de soja a partir de misturas de biodiesel puro e óleo de soja comercial. Constatou-se que para amostras com maior concentração de óleo, a resposta da LPG foi enfraquecendo, devido ao índice de refração do óleo ser acima do índice de refração da casca da fibra ótica e, com isso, o guiamento do sinal não ocorre (James e Tatam, 2003). Estudos estão sendo realizados com relação à sensibilidade dos transdutores à fibra ótica, quando o índice de refração da substância analisada é igual ou maior que o da casca da fibra (Duhem *et al.*, 2000; Hou *et al.*, 2001). Duhem *et al.* (2000) propôs um trabalho em que, utilizando redes de período longo em série, numa configuração similar a um interferômetro de Mach – Zehnder, mostrou um aumento da sensibilidade do dispositivo para substâncias com índices de refração entre 1,5 – 1,55. Esse estudo possibilitou o interesse em pesquisar o aumento da faixa de sensibilidade de sensores a fibra para medidas de índice de refração que ultrapassem o índice de refração da casca da fibra ótica.

### 1.2.2. Redes de Período Longo em Cascata

Em 1996, Dianov e colaboradores propuseram um interferômetro de Mach –Zehnder baseado em duas redes de período longo gravadas sequencialmente em uma fibra ótica, também chamada de rede de período longo em cascata (CLPG), sendo utilizado como ferramenta para medir o índice

de refração do núcleo da fibra ótica quando submetido à radiação UV e o índice de refração do meio externo. Liu *et al.* (1999) aprofundaram os estudos das características do espectro de transmissão deste tipo de rede, as quais proporcionam múltiplos picos de transmissão dentro da banda do espectro da rede.

Em 1998, Lee e Nishii demonstraram outra maneira de obter uma CLPG. Após gravar uma LPG comum em uma fibra ótica, uma das extremidades da mesma foi submetida em uma solução de Nitrato de Prata ( $\text{AgNO}_3$ ) a fim de produzir uma superfície espelhada. Com isso, o guiamento da luz dentro da fibra poderia ser refletido e reacoplado, de maneira a obter várias franjas de interferência dentro da banda do espectro da rede. Foi estudada então a influência do índice de refração de um meio externo sobre esta CLPG. A sensibilidade desse dispositivo quanto a variações de índice de refração do meio externo vem sendo muito estudada para aplicações em alguns setores como, por exemplo, em medidas refratométricas de íons de Cloro em águas contaminadas (Bey *et al.*, 2008) e medidas quanto o teor de salinidade na água (Possetti *et al.*, 2008; Possetti *et al.*, 2009b). Foi reportado que a sensibilidade ao *strain* apresentada pela CLPG é três vezes maior que a sensibilidade apresentada pela LPG simples e foi realizado um estudo sobre a influência do coeficiente termo ótico do meio externo nas respostas do dispositivo. O aumento da sensibilidade das redes de período longo em cascata se deve aos efeitos combinados da LPG e da cavidade da CLPG (Kamikawachi *et al.*, 2007).

### 1.2.3. Biodiesel

O biodiesel é um combustível produzido a partir de reações químicas de óleos vegetais ou animais e vem sendo estudado desde o final da década de 40, quando Feuge e Grose (1949) modificaram as propriedades físico-químicas do óleo de amendoim e produziram um produto diferenciado de alto poder calorífico: o biodiesel. Mais estudos foram realizados quanto às reações

de esterificação de óleos vegetais, de acordo com publicações feitas por Formo (1954), Eckey (1956) e Freedman *et al.* (1984).

A partir desses estudos primários, foram e continuam sendo desenvolvidos trabalhos significativos com relação às tecnologias de produção, caracterização e qualidade do biodiesel. Em 1986, Freedman publicou um trabalho sobre a produção de biodiesel a partir de óleo de soja. Outros trabalhos sobre diferentes matérias primas para a produção do biodiesel, como óleo residual de fritura e óleo de girassol foram desenvolvidos (Nye *et al.*, 1983; Alcântara *et al.*, 2000; Costa Neto *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2003). Fukuda *et al.* (2001) e Van Gerpen (2005) fizeram uma revisão geral dos métodos de transesterificação de óleos para produção de biodiesel. Novas técnicas de produção também foram largamente estudadas visando o aprimoramento do processo e também a qualidade do produto. Momuro *et al.* (2001) publicaram um artigo sobre a produção de biodiesel utilizando um processo catalítico enzimático. No ano seguinte, Antolín *et al.* realizaram um estudo sobre a otimização no processo de produção do biodiesel a partir do óleo de girassol, fazendo o controle de temperatura, umidade e outros parâmetros importantes durante o processo de transesterificação. Aprimorando as técnicas de purificação para obter um produto de boa qualidade, Zheng *et al.*, em 2006, descreveram a produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura utilizando ácidos como meio catalítico do processo.

Faz-se necessário o controle da qualidade do biodiesel durante o processo de fabricação e do produto final, uma vez que os métodos utilizados atualmente apresentam alguns problemas como: alto custo, complexidade, morosidade e técnicos especializados. Visando esta problemática, Falate *et al.* (2007) propuseram o desenvolvimento de um sensor à fibra ótica, como técnica alternativa para o controle da qualidade do biodiesel.

### 1.3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar a aplicabilidade de uma LPG na análise de biodiesel de várias origens e o óleo de origem. Serão avaliadas as características espectrais de uma LPG convencional e de uma CLPG quando em contato com os biodiesel e seus óleos de origem (girassol, soja e fritura) em temperatura ambiente. Essas substâncias possuem índices de refração próximos ou maiores que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica que contém os dispositivos óticos, quando em temperatura ambiente. Será verificada também a resposta da CLPG quando em contato com as amostras submetidas ao aumento de temperatura, fazendo com que o índice de refração sofra uma variação devido ao efeito termo ótico. Tudo isso será realizado na tentativa de aperfeiçoar os resultados obtidos. As respostas espectrais desses dispositivos também serão avaliadas quando em contato com o etanol, substância capaz de efetuar a limpeza do transdutor e possui índice de refração menor que o da casca da fibra ótica, sendo útil como uma substância de referência durante o processo de medição.

Para viabilizar a realização deste trabalho, serão estabelecidos alguns objetivos específicos: escrever as redes de período longo simples e as redes de período longo em cascata a serem utilizadas; caracterizar os dispositivos quanto ao índice de refração externo através de análises de diversas substâncias e verificar a influência de pequenas flutuações nas respostas, devido a pequenas variações de temperatura; investigar o comportamento do dispositivo quando submetido a índices de refração externos maiores que o da casca da fibra; estudar as respostas das redes de período longo em cascata quando submetidas aos analitos; investigar o comportamento do transdutor quanto à concentração de óleo no biodiesel puro, produzindo amostras com diferentes concentrações de óleo no biodiesel puro, e também estudar a influência da alteração no índice de refração das amostras devido ao efeito termo ótico quando as substâncias forem submetidas ao aumento de

temperatura, verificando o comportamento do sinal de resposta do transdutor responsável pela medição.

#### 1.4. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. O primeiro capítulo se refere às motivações, ao estado da arte e aos objetivos. É apresentada a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de análise do biodiesel, tanto para sua fabricação, como forma de controle de qualidade do produto, assim como para a fiscalização em postos revendedores quanto a possíveis adulterações. Ainda neste capítulo, são citados trabalhos registrados na literatura, os quais verificam a utilização das LPG como elementos transdutores de índice de refração. No segundo capítulo faz-se uma fundamentação teórica sobre o funcionamento das redes de período longo, das redes de período longo em cascata e os efeitos que influenciam o funcionamento das redes, e ainda uma explicação sucinta sobre o biodiesel. O terceiro capítulo abrange toda a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, em que são descritas as formas de gravação das redes utilizadas, método de caracterização das redes (LPG e CLPG), bem como os procedimentos adotados para a realização dos ensaios experimentais e para a verificação das respostas obtidas a partir da submissão das redes às amostras com diferentes proporções de biodiesel e óleo e às amostras submetidas ao aquecimento. No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos fazendo-se a discussão dos mesmos. E, por fim, no capítulo cinco são abordadas as considerações finais e propostas de continuidade de pesquisa.



## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1. FIBRAS ÓTICAS

As fibras óticas são capilares formados por materiais, podendo ser de sílica ou de plástico. Devem ser transparentes o suficiente para guiar a luz (com comprimentos de onda na faixa do visível ou infravermelho). As fibras óticas podem ser classificadas quanto ao perfil do índice de refração e quanto à quantidade de modos que se propaga no guia, podendo ser monomodo ou multimodo. A estrutura básica de uma fibra ótica é composta por uma capa protetora e duas camadas cilíndricas concêntricas, com espessuras e índices de refração distintos (Gowar, 1984; Agrawal, 1997) as quais permitem o fenômeno da reflexão interna total. E, para que isto ocorra, de acordo com a Lei de Snell-Descartes da ótica geométrica (Hetch, 1990), é necessário que o índice de refração do núcleo seja maior do que o da casca. Existem vários tipos de perfil de índice de refração que podem ser utilizados em fibra. Entretanto, o mais comum é o perfil de índice de degrau, cujo nome deriva da diferença significativa do índice de refração da interface núcleo / casca (Agrawal, 1997). A Figura 1 representa um desenho esquemático de um perfil de índice de refração de degrau e a seção transversal da fibra.

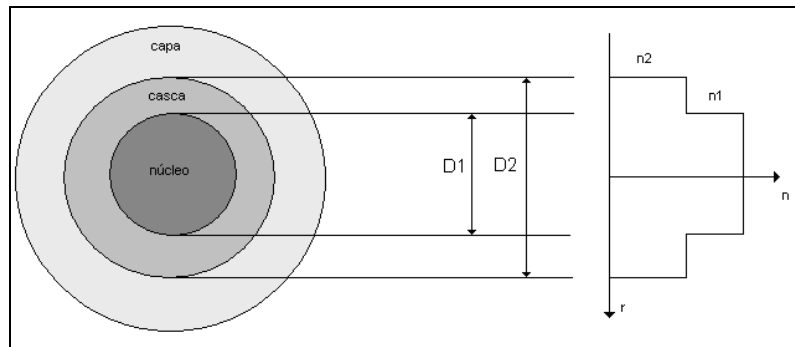


Figura 1 – Representação esquemática da seção transversal da fibra óptica com perfil de índice de refração em degrau.

A região do núcleo, com índice de refração  $n_1$  e com raio  $r_1$ , é recoberta por uma casca, com índice de refração  $n_2$  e diâmetro  $D_1$ . Ao redor da casca, há ainda uma camada, denominada capa, a qual tem por objetivo proteger a fibra e propiciar a maleabilidade da mesma.

As ondas eletromagnéticas propagadas nos guias de onda são governadas pelas equações de Maxwell, as quais dão origem à equação de onda, mostrada na equação 1, em que:  $\psi$  representa uma das variáveis  $\vec{E}$  (campo elétrico) ou  $\vec{H}$  (campo magnético),  $c$  refere-se à velocidade da luz no vácuo e  $n$  representa o índice de refração do material (Hetch, 1990; Agrawal, 1997; Gowar, 1984).

$$\nabla^2 \psi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{Equação 01})$$

As soluções desta equação que satisfazem as condições de contorno e tem a propriedade de possuir uma distribuição espacial que não é alterada com a propagação, correspondem aos modos óticos de propagação de onda no guia (Agrawal, 1997). Portanto, os modos se referem às diversas maneiras de propagação de um campo eletromagnético pelo guia de onda, determinando a distribuição espacial e a energia por ele confinada. As fibras



ópticas caracterizam-se por três tipos: a) fibras monomodo, b) fibras multimodo com índice degrau e c) fibras multimodo com índice gradual. As fibras monomodo conduzem um único modo de propagação, o modo fundamental de núcleo. Já as fibras multimodo, as ondas eletromagnéticas são guiadas por intermédio de mais de um modo presente no núcleo da fibra. Os guias de onda com um perfil de índice degrau possuem um índice de refração constante ao longo da seção reta do núcleo. Aquelas com índice gradual possuem o núcleo constituído por materiais especiais com valores de índices de refração que diminuem gradativamente a partir do eixo central da fibra até a interface núcleo / casca (Gowar, 1984; Agrawal, 1997).

## 2.2. FOTOSSENSIBILIDADE

A fotossensibilidade se refere à capacidade de uma mudança permanente no índice de refração do material induzida por meio da exposição à radiação da luz com comprimento de onda e intensidades adequada (Othonos e Kalli, 1999). A fotossensibilidade das fibras ópticas foi descoberta por Hill *et al* (1978) em experimentos utilizando fibra de sílica dopada com germânio exposta a radiação de um laser de argônio em 488 nm. A incidência dessa radiação alterou a estrutura do material e vários modelos foram propostos para explicar o fenômeno, como a formação de centros de cor e uma reorganização estrutural (compactação ou densificação). No entanto, existe um consenso de que a formação de centros de cor está associada com alterações observadas nas fibras expostas à radiação UV. Os centros de cor são defeitos pontuais na matriz de sílica, dotados de ciclos ópticos de absorção e emissão. A formação desses centros gera uma alteração no índice de refração do material que é empregada na produção das redes em fibras ópticas. Este fenômeno ocorre para fibras com núcleo dopado com Germânio (Ge) e outros elementos como boro (B) e nitrogênio (N<sub>2</sub>).

A dopagem e a formação de defeitos associados ao germânio, o elemento químico mais comumente usado como dopante, ocorrem durante o processo de fabricação da fibra. Este processo é chamado de Deposição Química à Vapor (*MCVD – Modified Chemical Vapor Deposition*) (Nagel *et al.*, 1982). A formação desses defeitos gera bandas de absorção na região espectral do UV, que absorvem a radiação do laser UV usado para produzir as redes em fibras no fenômeno conhecido como fotossensibilidade. A absorção de energia do laser pelo material gera novos defeitos que acarretam a mudança de índice de refração observada.

Algumas técnicas foram propostas para aumentar a fotossensibilidade do material da fibra e com isso possibilitar a formação de redes eficientes usando menores intensidades de irradiação e menores tempos de exposição. Uma dessas técnicas consiste em manter a mesma sob alta pressão (~ 20 atm – 750 atm) e a temperaturas entre 20°C a 75°C numa atmosfera de hidrogênio. Isso gera uma difusão das moléculas de hidrogênio (H<sub>2</sub>) para o núcleo da fibra. Durante a exposição da fibra hidrogenada a radiação UV, as moléculas de H<sub>2</sub> se rompem e o hidrogênio passa a atuar na formação de centros de defeitos que mudam significativamente o índice de refração do material (Lemaire *et al.*, 1993; Kashiap, 1999).

### 2.3. REDES DE PERÍODO LONGO

A estrutura de uma fibra pode ser modificada através da modulação periódica do índice de refração de seu núcleo, por meio de técnicas químicas, térmicas ou mecânicas. No caso da técnica de iluminação com laser UV, a modulação periódica do índice de refração é produzida por meio do fenômeno da fotossensibilidade. Esta mudança na estrutura da fibra trata-se de um dispositivo denominado redes em fibras óticas (Hill *et al.*, 1978, Kashyap, 1999; Othonos e Kalli, 1999). No caso particular de uma LPG, essas modulações possuem períodos de centenas de micrometros e as condições de casamento

de fase, fazem com que a potência ótica do modo fundamental de núcleo guiado seja acoplada preferencialmente para modos de casca copropagantes. Devido a isso, a potência ótica antes confinada no núcleo da fibra é parcialmente transferida para a casca, onde é espalhada na interface núcleo / meio externo (James e Tatam, 2003; Bathia e Vegsarkar, 1996), conforme ilustra a Figura 2.

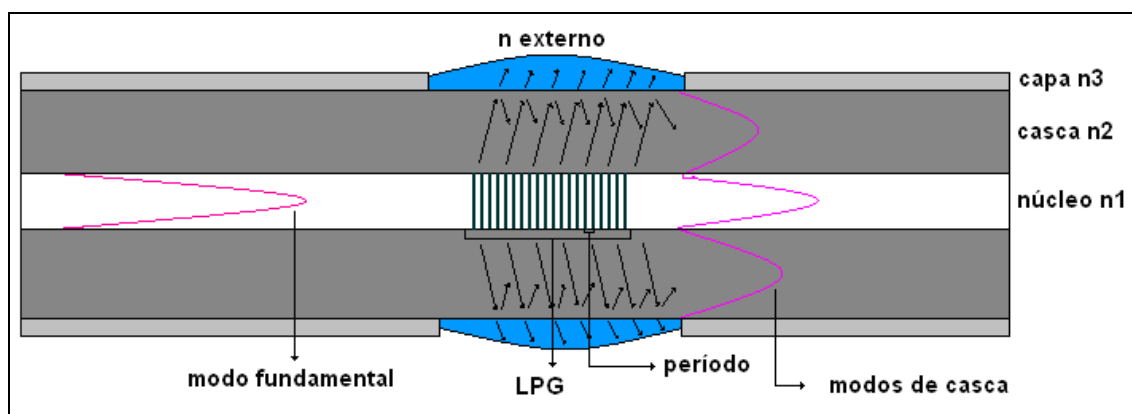


Figura 2 – Ilustração esquemática da propagação de um sinal em uma fibra ótica com LPG escrita.

Este acoplamento acarreta o surgimento de vales no espectro de transmissão do dispositivo em comprimentos de onda que são dados pela condição de casamento de fase, como mostra a equação 02 (Vengsarkar *et al.*, 1996a):

$$\beta_{01} - \beta_n = \Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (\text{Equação 02})$$

em que,  $\beta_{01} = 2\pi n_{\text{eff}} / \lambda_n$  e  $\beta_n = 2\pi n_{\text{ca}}^n / \lambda_n$  são, respectivamente, as constantes de propagação, do modo fundamental guiado e do n-ésimo modo com o qual o acoplamento ocorre, e  $\Lambda$  refere-se ao período da rede. Esta equação pode ser reescrita em função do comprimento de onda que satisfaz a condição de casamento de fase:

$$\lambda_n = (n_{eff_{nu}}^n - n_{eff_{ca}}^n) \Lambda \quad (\text{Equação 03})$$

em que,  $\lambda_n$  é o comprimento de onda central do n-ésimo modo de casca,  $n_{eff_{nu}}^n$  é o índice de refração efetivo do modo de núcleo da fibra,  $n_{eff_{ca}}^n$  é o índice de refração efetivo do n-ésimo modo de casca.

Mudanças de temperatura e deformações mecânicas na LPG provocam alterações no período da rede e variações de índice de refração do meio externo provocam alterações no índice de refração efetivo dos modos de casca e de núcleo. Devido a isso, podem ocorrer alterações nas posições dos comprimentos de onda centrais dos vales de atenuação. A variação de temperatura pode modificar o período da rede e o índice de refração do modo de núcleo, assim, uma mudança no comprimento de onda ressonante é esperada. Portanto, esta mudança é devido a dois efeitos: expansão térmica e o efeito termo ótico da sílica. A equação 04 representa a mudança no comprimento de onda para variações da temperatura:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B(\alpha_\Lambda + \alpha_n)\Delta T \quad (\text{Equação 04})$$

em que, para a sílica a taxa  $\alpha_\Lambda = (d\Lambda/dT)$  representa o coeficiente de expansão térmica, o qual é aproximadamente  $\sim 0,55 \times 10^{-6} \mu\text{m}/^\circ\text{C}$  e a taxa  $\alpha_n = (dn/dT)$  representa o coeficiente termo ótico, o qual é aproximadamente igual a  $\sim 8,6 \times 10^{-6} \text{ uir}/^\circ\text{C}$  (Othonos e Kalli, 1999). Kamikawachi *et al.* (2008) apresentaram um estudo da influência do meio externo à fibra ótica na sensibilidade térmica de uma LPG, em que foi mostrado o deslocamento no comprimento de onda de ressonância resultante da combinação do efeito termo ótico da amostra e do efeito termo ótico de acoplamento do guia de onda.

O monitoramento das propriedades espectrais da LPG em função das características mensuráveis de um parâmetro físico-químico proporcionam a

aplicabilidade da LPG como meio transdutor (James e Tatam, 2003; Bathia e Vengsarkar, 1996). Contudo, deve-se fazer o controle de outras variáveis (temperatura e deformações mecânicas), que podem influenciar na resposta do dispositivo, uma vez que o objetivo é medir apenas uma variável (Bathia, 1996). Portanto, ao utilizar a LPG como transdutor de índice de refração, deve-se manter a temperatura e as tensões longitudinais da fibra constantes.

Para desenvolver um modelo teórico que descrevesse a dependência do comprimento de onda central da LPG com a variação do índice de refração do meio externo, Chiang et al. (2000) apresentaram uma expressão analítica, vista na equação 05, para esse comportamento, quando a rede está submetida à variação de índices de refração menores que o da casca da fibra.

$$\lambda^n = \lambda_0^n + \frac{u_\infty^2 (\lambda_0^n)^3 \Lambda}{8\pi^3 n_2 r_2^3} \left[ (n_2^2 - n_{ext0}^2)^{-1/2} - (n_2^2 - n_{ext}^2)^{-1/2} \right] \quad (\text{Equação 05})$$

em que,  $u_\infty$  é a  $n$ -ésima raiz da função de Bessel de ordem zero ( $J_0^n$ ),  $\lambda_0^n$  é a posição inicial do comprimento de onda central da  $n$ -ésima banda de atenuação correspondente ao índice de refração  $n_{ext0}$  e  $\lambda^n$  é a posição final para a qual  $\lambda_0^n$  foi deslocado após o contato com o meio cujo índice de refração é  $n_{ext}$ .

Derivando a equação 05, pode-se obter a sensibilidade ( $S^n$ ), representada pela equação 06, da  $n$ -ésima banda de atenuação da LPG quando o índice de refração do meio externo depende do período e da ordem  $n$  do modo de casca para o qual foi acoplada a energia vinda do modo fundamental de núcleo (Kamikawachi et al., 2007). Esta sensibilidade possibilita o emprego da LPG em medidas de substâncias com diferentes índices de refração.

$$S^n = \frac{d\lambda_0^n}{dn_{ext}} = \frac{u_\infty^2 (\lambda_0^n)^3 \Lambda}{8\pi^3 n^2 r_2^3} \left[ n_{ext} (n_2^2 - n_{ext}^2)^{-3/2} \right] \quad (\text{Equação 06})$$

As redes de período longo podem ser escritas em fibras óticas por diferentes métodos:

- a) exposição à radiação UV (através da técnica ponto a ponto ou utilizando máscara de amplitude);
- b) com laser de CO<sub>2</sub> (através da técnica ponto a ponto);
- c) com arco elétrico (pela técnica ponto a ponto).

A técnica de escrita ponto a ponto com exposição ao UV consiste na focalização do feixe do laser em pontos fixos ao longo da fibra ótica. Assim, o índice de refração do núcleo da fibra sofre a alteração periódica desejada para a formação da LPG. Quando se faz o uso da máscara de amplitude para gravações realizadas com exposição da fibra à radiação UV, a periodicidade da rede será a mesma que existe na máscara. (Kashyap, 1999; Othonos, 1997).

O método de gravação com laser de CO<sub>2</sub> consiste na exposição da fibra, ponto a ponto, à radiação infravermelha, promovida pelo laser. Esta radiação faz com que, no ponto de incidência, haja um superaquecimento, produzindo uma relaxação da tensão residual do núcleo da fibra alterando o índice de refração da mesma (James e Tatam, 2003).

Outro método de escrita é aquele que faz uso de arco elétrico. A fibra é desencapada e colocada entre eletrodos de uma máquina de emendas sob tensão axial constante. A fibra receberá, ponto a ponto, uma descarga elétrica com intensidade de corrente e intervalo de tempo controlados. A descarga elétrica gera o aquecimento do ponto de incidência, e então o índice de refração do núcleo da fibra é modulado (Kosinski e Vengsarkar, 1998).

## 2.4. REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA

Vários estudos foram realizados a fim de melhorar a sensibilidade da LPG quanto ao índice de refração. O arranjo de LPG em estruturas interferométricas, por exemplo, permite esse aumento da sensibilidade (Kamikawachi *et al.*, 2007). Como descrevem Dianov *et al.* (1996), Duhem *et al.* (2000), Bey *et al.* (2008) e Possetti *et al.* (2008), um interferômetro de Mach-Zehnder pode ser construído a partir de duas LPG em série num mesmo segmento de fibra, em que as duas redes agem como dois acopladores e os modos guiados e de casca no segmento de fibra entre as LPG agem como dois braços no interferômetro. A primeira rede acopla a energia de propagação do modo fundamental de núcleo para modos de casca e, a segunda rede reacopla a luz nos modos de casca de volta ao modo fundamental do núcleo. Como resultado tem-se um espectro de transmissão com várias franjas de interferência, com larguras de bandas mais estreitas em comparação com as bandas observadas nos espectros de uma LPG comum, como ilustra a Figura 3.

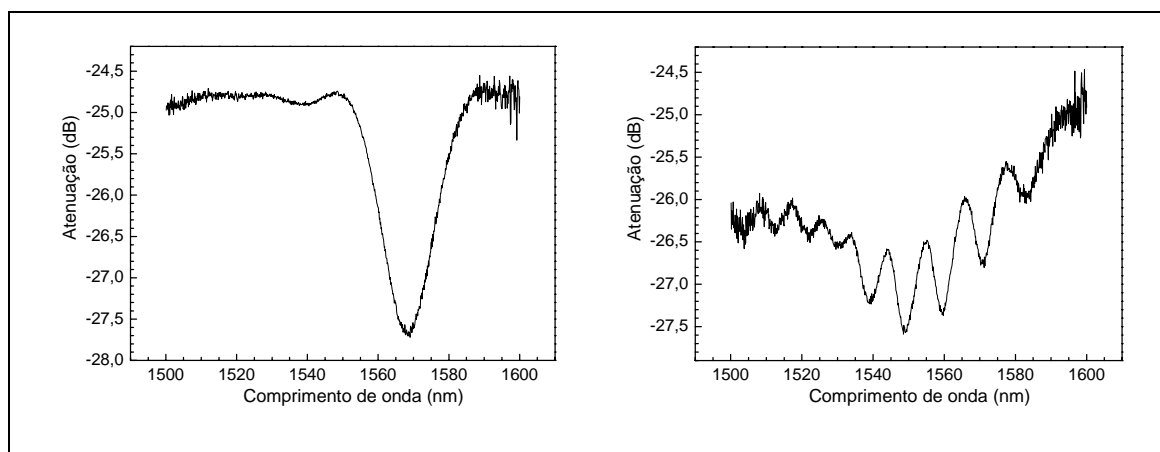


Figura 3 – Comparação dos espectros: (a) LPG e (b) CLPG.

O padrão de interferência observado no espectro de transmissão da rede de período longo em cascata (CLPG) permite maior resolução, devido às franjas se apresentarem mais estreitas em relação ao vale de atenuação principal da LPG simples. Com isso, pode-se melhorar a detecção de parâmetros externos como: índice de refração, temperatura e deformações, observando minuciosamente as variações de intensidade e/ou comprimento dos vales de atenuação. Duhon *et al.* (2000) mostraram que a sensibilidade de um interferômetro de Mach-Zehnder em fibra depende fortemente da diferença de fase entre os modos de núcleo e casca.

O espaçamento em comprimento de onda entre dois picos de transmissão pode ser obtido pela equação 07.

$$\Delta\lambda \approx \lambda^2 / [(n_{01}^{nu} - n_{0n}^{ca})d] \quad \text{(Equação 07)}$$

Em que,  $\lambda$  representa o comprimento de onda,  $n_{01}^{nu}$  representa o índice de refração no núcleo da fibra,  $n_{0n}^{ca}$  se refere ao índice de refração da casca da fibra ótica e  $d$  é a distância entre as redes.

Um comportamento semelhante ocorre quando a extremidade da fibra ótica que contém uma LPG é espelhada (Lee e Nishii, 1998; Swart, 2004; Kamikawachi *et al.*, 2006), como mostra a Figura 4. Neste caso, tem-se um interferômetro de Michelson, onde L representa o comprimento da cavidade.



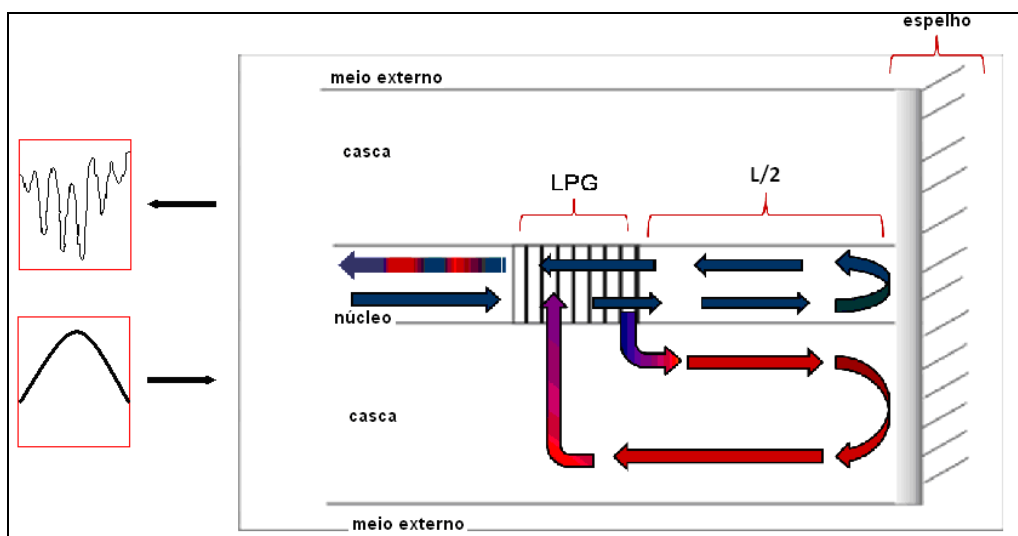


Figura 4 – Representação esquemática de uma CLPG.

Um interferômetro de Michelson baseado em LPG é formado pela gravação de uma LPG com eficiência aproximada de 3dB, seguido de um espelhamento da extremidade da fibra a alguns centímetros da rede gravada. Parte da luz que se propaga no modo fundamental da fibra é acoplada pela LPG para modos de casca copropagantes. A potência ótica que se propaga nos modos de casca apresenta um atraso de fase com relação àquela que se propaga no núcleo, devido às diferentes constantes de propagação nos meios. Nessa configuração, o núcleo e a casca da fibra constituem os braços do interferômetro. Após a reflexão na extremidade espelhada, a luz percorre a cavidade do interferômetro. O tamanho da cavidade é o dobro da distância entre a LPG e o espelho, uma vez que o sinal ótico percorre seu comprimento duas vezes. A luz, então, atinge novamente a LPG e a potência ótica propagada na casca é reacoplada para o modo fundamental de núcleo, onde se recombina com a porção remanescente da luz confinada no núcleo também refletida na extremidade espelhada. A recombinação das duas componentes resulta em uma série de franjas de interferência no espectro de transmissão do dispositivo. O atraso de fase depende do índice de refração efetivo dos modos

de casca da fibra e conseqüentemente a posição das franjas está relacionada com o índice de refração do meio externo a fibra.

## 2.5. BIODIESEL

O biodiesel é um éster derivado de ácidos graxos de cadeias longas, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou animais, cuja utilização está associada à substituição aos combustíveis fósseis. O processo de obtenção do biodiesel baseia-se na reação de transesterificação dos ácidos graxos (Costa Neto et al, 2000; Fukuda et al., 2001), podendo ser realizada em meio alcali, ácido ou ainda enzimático. O triglicerídeo (gordura) reage com um álcool, normalmente o metanol e, por meio catalítico, o qual acelera a reação, gera o biodiesel (um mono alquil éster) e o subproduto glicerina. A Figura 5 mostra o processo desta reação de transesterificação.

A reação esquematizada a seguir consiste em reações reversíveis consecutivas convertendo o triglicerídeo a diglicerídeo e este em monoglicerídeo na presença de metanol, chegando então no produto final, o biodiesel (éster). Os catalisadores, responsáveis pela aceleração do processo de conversão dos triclicerídeos podem ser substâncias alcalis, ácidos ou ainda enzimas capazes de quebrar a molécula de longa cadeia carbônica, a enzima mais utilizada neste processo é a lipase (Momuro et al., 2001). Freedman e colaboradores (1986) demonstram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, principalmente quando este corresponde a etanol hidratado, cujo teor de água retarda a reação. A reação da síntese do biodiesel, empregada em nível industrial, utiliza uma razão molar de óleo:álcool de 1:6 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou potássio, pois o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido.

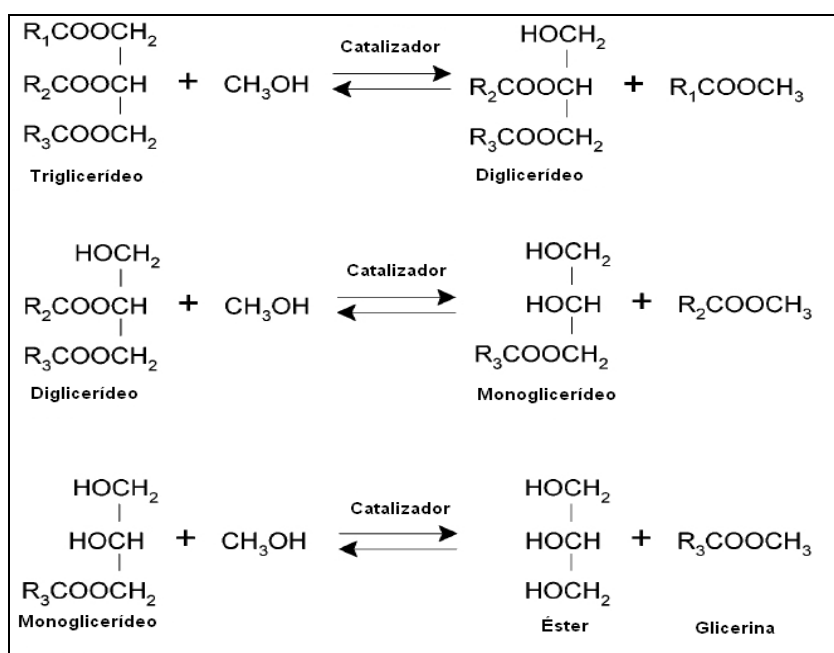


Figura 5 – Esquemático da reação de transesterificação para produção de biodiesel.

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos.

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. A venda de diesel BX – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual (5%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP.



## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

#### 3.1. PROCESSO DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO COM RADIAÇÃO UV – LASER Nd:YAG

A metodologia utilizada para a escrita das LPGs foi a mesma realizada por Costa em 2009. Foi utilizada a técnica de gravação ponto a ponto com radiação UV emitida por um laser (*New Wave, Tempest-20 Nd:YAG*) operando em 266 nm. Esta técnica consiste em ocasionar uma mudança periódica no índice de refração ao longo do núcleo da fibra ótica, fazendo incidir lateralmente radiação UV ponto a ponto. A Figura 6 ilustra o sistema de gravação em que, uma fibra fotossensível (*Nuffern®*) com raio de 62,5  $\mu\text{m}$ , é fixada no suporte, anteriormente fazendo-se a retirada de um segmento da capa, deixando exposta ao laser a casca da mesma; o laser passa primeiramente por uma íris (com abertura de 1 mm) que tem por objetivo selecionar a melhor porção do feixe e, em seguida passa por uma lente convergente, com distância focal de 60 cm, a qual focaliza o feixe de UV sobre a fibra. Decorrido o tempo do primeiro ponto escrito na fibra, um temporizador programável (*Newport Model 845, Digital Shutter Controller*) obstrui o feixe de UV e um estágio de translação movido por um motor (*Newport UTMCC, 5HA, Motorized Translation Stage*), controlado por computador (programa: *FR Stage#4 – Labview - National Instruments*), desloca o espelho  $E_2$  por uma distância equivalente ao período da rede (400  $\mu\text{m}$ ). Assim que o espelho  $E_2$  é reposicionado, o temporizador é acionado manualmente para liberar o feixe do laser e então se inicia a escrita do novo ponto. Este processo é repetido até que todos os pontos sejam gravados na fibra.

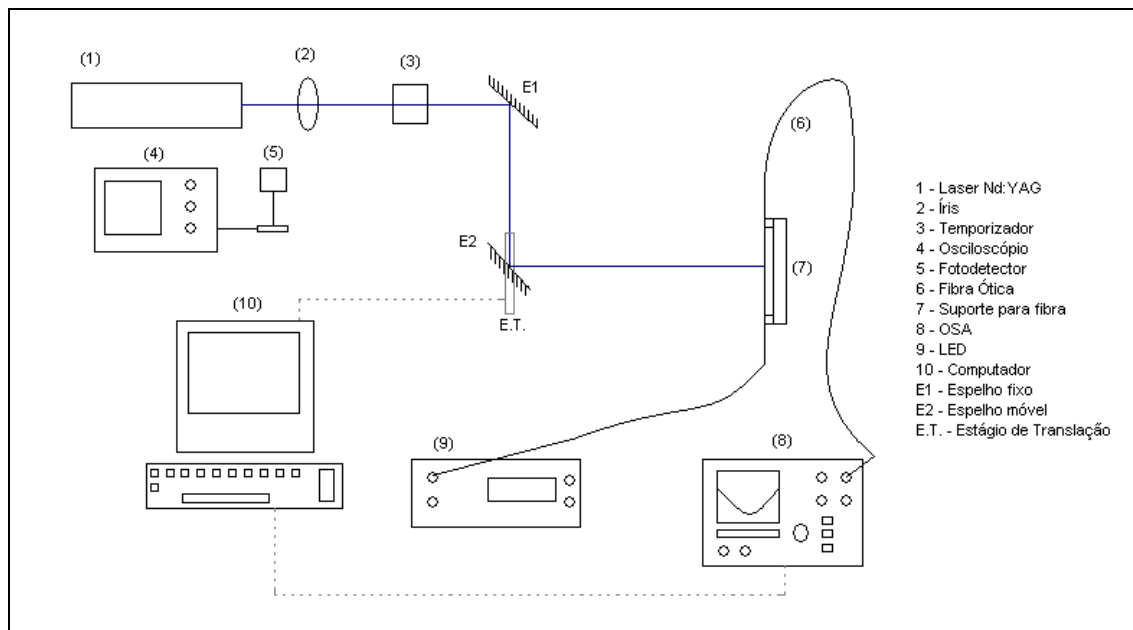


Figura 6 – Diagrama esquemático dos sistemas de gravação e leitura de LPG (Laser Nd:YAG).

Um fotodetector (*Newport 818E Series, Energy Detector*), acoplado a um osciloscópio (*Tektronix TDS220, Digital Real-Time Oscilloscope*), era utilizado para fazer o controle da fluência do laser. Este fotodetector foi posicionado entre a íris e o temporizador.

Para a realização da leitura dos espectros de resposta do dispositivo foram utilizados no sistema: um LED superluminescente (*Superlum, Pilot-2*) operando na faixa de 1445 – 1645 nm, o qual foi utilizado como fonte de luz a ser guiada na fibra, e um analisador de espectros óticos (*OSA – Optical Spectrum Analyser, Anritsu, MS9710B*) operando com resolução de 0,1 nm e estabilidade de comprimento de onda de  $\pm 5$  pm, no qual foi conectada uma extremidade da fibra. A cada cinco pontos gravados na fibra, o espectro era salvo em um arquivo no computador a fim de acompanhar o crescimento da rede.

Cada ponto da LPG, nomeada por LPG1a, recebeu um total de 4000 pulsos do laser. Como a frequência utilizada pelo laser foi de 20 pulsos por segundo (frequência máxima de operação do laser), o tempo de exposição em cada ponto foi de 200 segundos. A Tabela 1 apresenta os parâmetros utilizados para a gravação.

Tabela 1 – Parâmetros da LPG gravada com o laser Nd:YAG.

Rede	Nº. de pontos	Nº. de pulsos por ponto	Comprimento da rede (cm)	Fluência do Laser (mJ/cm <sup>2</sup> )	Período (µm)
LPG1a	60	4000	2,4	245,52±21,36	400

### 3.2. PROCESSO DE GRAVAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO COM RADIAÇÃO UV – LASER EXCÍMERO

A técnica proposta foi utilizar um sistema de gravação ponto-a-ponto com a emissão de radiação UV de um laser Excímero (*Coherent – Xantos XS, KrF248*) operando em 248 nm. Todo o sistema de gravação utilizando radiação UV passou por inúmeros testes: a escolha das peças óticas e mecânicas, o alinhamento do feixe para que este incidisse sobre a fibra de maneira adequada e também os parâmetros escolhidos (período da rede, potência, número de pulsos, frequência do laser) para gravar uma rede eficiente. Entretanto, não foi possível disponibilizar de um sistema de monitoramento da gravação (LED, OSA e um computador), uma vez que este sistema estava localizado em outro laboratório.

#### 3.2.1. Procedimento de Gravação de Redes de Período Longo

A gravação é realizada através da incidência de radiação UV ponto-a-ponto ao longo do comprimento da fibra ótica. De acordo com a Figura 7, o feixe de luz parte do laser, com o diâmetro de 0,8 mm, após ultrapassar a íris e antes de incidir na lente. A lente utilizada é convergente, com distância focal de 50 cm, e focaliza o feixe de UV para um espelho, o qual reflete o feixe para que o mesmo incida sobre a fibra. Todo o processo é controlado pelo computador, desde as características ajustáveis do laser (potência, frequência, tempo de

exposição, entre outros), bem como o controlador (*Thorlabs – TDC001*) que move o espelho para incidir o feixe em outro ponto da fibra.

Para a escolha da lente, foi feito o cálculo apresentado na Equação 07, que fornece o valor do diâmetro do feixe focalizado, ou “*spot size*”.

$$d = \frac{4\lambda}{\pi} \cdot \frac{f}{D} = \frac{4 \cdot 248 \cdot 10^{-9}}{\pi} \cdot \frac{500 \cdot 10^{-3}}{0,8 \cdot 10^{-3}} \cong 200 \mu m \quad (\text{Equação 07})$$

Nesta equação, o resultado  $d \cong 200 \mu m$  é o diâmetro do feixe que deve incidir sobre a fibra,  $\lambda = 248 \text{ nm}$  é o comprimento de onda de operação do laser,  $f = 50 \text{ cm}$  é a distância focal da lente e  $D = 0,8 \text{ mm}$  é o diâmetro do feixe do laser após ultrapassar a íris e antes de incidir na lente. Com o intuito de gravar redes com período de  $400 \mu m$ , esta lente com distância focal de  $50 \text{ cm}$  foi escolhida pelo fato de oferecer um “*spot size*”, ou diâmetro do feixe convergente, com aproximadamente metade do período da rede (Chern e Wang, 1999).

Durante o processo de gravação não foi possível acompanhar o processo de crescimento da rede devido à falta de equipamentos para o monitoramento no laboratório em que o laser Excímero estava localizado. Portanto, a rede era gravada, podendo-se controlar alguns parâmetros referentes ao laser e o posicionamento da fibra. Os parâmetros referentes ao laser eram controlados por uma interface com o computador, no qual se podia estipular a potência do laser, a frequência, o número de pontos escritos na rede, o número de pulsos emitidos pelo laser, o tempo de exposição da fibra ao feixe e o tempo sem disparo do feixe UV, para a movimentação do espelho, partindo para a escrita do próximo ponto da rede.



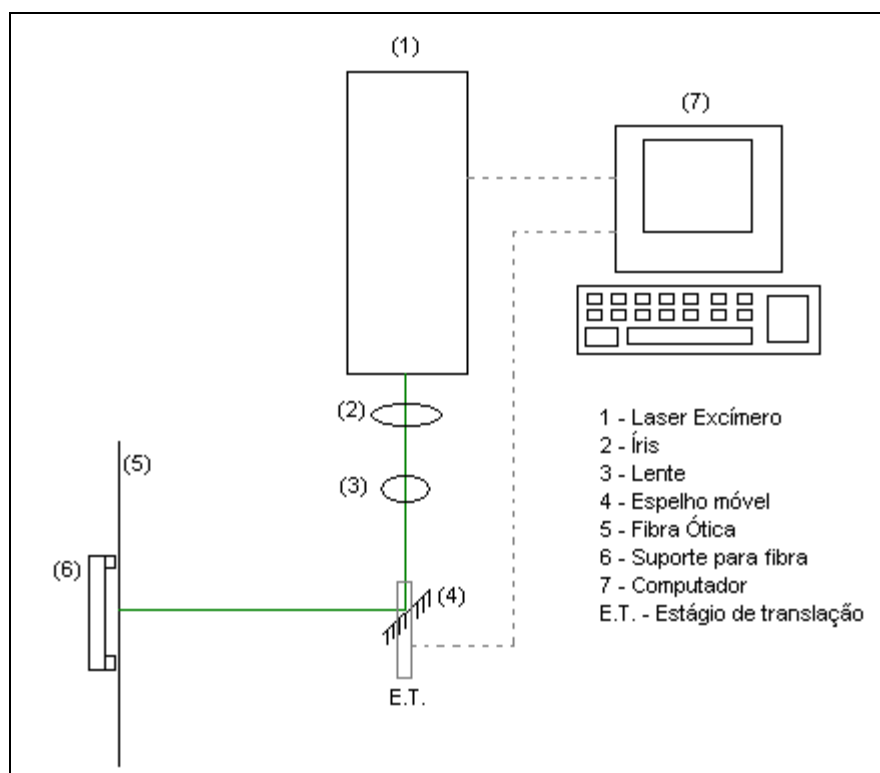


Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de gravação da LPG (Laser Excímero).

Primeiramente, antes de colocar a fibra no suporte de gravação, retirou-se a capa da mesma deixando a casca exposta em cerca de 2,5 cm. A fibra foi presa no suporte metálico com o auxílio de ímãs. A fibra utilizada foi uma fibra fotossensível (*Nuffern*®) com raio de 62,5  $\mu\text{m}$ . Em seguida, através do computador, foram estipulados os parâmetros de gravação. Cada rede foi gravada com parâmetros diferentes, porém mantendo o período da rede e o número de pontos (60 pontos no total). Foram gravadas várias redes, na tentativa de se obter uma rede viável para a caracterização quanto ao índice de refração. O período da rede foi de 400  $\mu\text{m}$ . O tempo de exposição em todos os pontos das redes gravadas variou numa faixa de 5 – 50 segundos. A fluência utilizada variou numa faixa de 8 – 12 mJ e a frequência em 100 – 300 Hz. Na Tabela 2 são mostradas algumas LPG gravadas e suas características.

Tabela 2 – Parâmetros das LPGs gravadas com Laser Excímero.

Rede	Nº. de pontos	Nº. de pulsos por ponto	Comprimento da rede (cm)	Fluência do laser (mJ/cm <sup>2</sup> )	Período (µm)	Tempo de exposição (s)	Frequência (Hz)
LPG1b	60	6300	2,4	8	400	21	300
LPG2b	60	9000	2,4	8	400	30	300
LPG3b	60	6300	2,4	9	400	21	300
LPG4b	60	6300	2,4	10	400	21	300
LPG5b	60	6300	2,4	11	400	21	300
LPG6b	60	10500	2,4	8	400	35	300
LPG7b	60	15000	2,4	11	400	50	300
LPG8b	60	15000	2,4	10	400	50	300

Para a realização das medidas foi utilizada a LPG1b, pois as outras redes gravadas não se apresentaram tão eficientes ou com um vale de atenuação principal bem definido. E outras redes foram danificadas durante ou após o processo de gravação.

### 3.2.2. Procedimento de Leitura das Redes de Período Longo

Após a gravação, a rede foi submetida a um processo de leitura, a fim de confirmar a escrita da LPG na fibra ótica. Do sistema de leitura, fazem parte: um LED superluminescente (*Superlum, Pilot – 2*), operando na faixa de 1420 nm a 1620 nm e um analisador de espectros óticos (*OSA – Optical Spectrum Analyser, Anritsu, MS9710B*) operando com resolução de 0,1 nm e estabilidade de comprimento de onda de  $\pm 5$  pm. O LED foi utilizado como fonte de luz a ser transmitida na fibra. O extremo final da fibra era conectado ao OSA. A Figura 8 mostra um esquema do processo de leitura da rede.

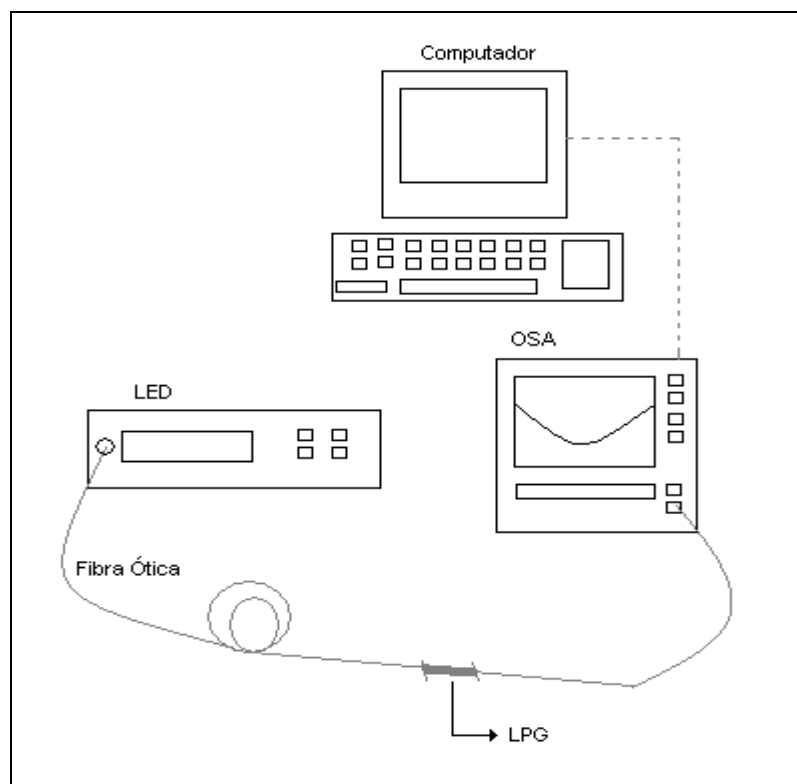


Figura 8 – Diagrama esquemático do sistema de leitura da LPG.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A Figura 9 apresenta os materiais e o esquema utilizados para a caracterização das LPGs escolhidas (LPG1a e LPG1b) quanto ao índice de refração. A fibra contendo a rede foi firmemente fixada a uma placa de vidro com fita adesiva dupla face e fita isolante. Sabendo que as LPGs são sensíveis à parâmetros externos como temperatura, tensão longitudinal e curvaturas (Bathia, 1996), estes foram mantidos constantes e a temperatura foi monitorada durante todo o processo de medição, através de um termômetro de mercúrio (*Incoterm 169351/03*) com resolução de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . A temperatura foi mantida estável durante todo o processo de medição, cerca de  $24,0^{\circ}\text{C}$ .

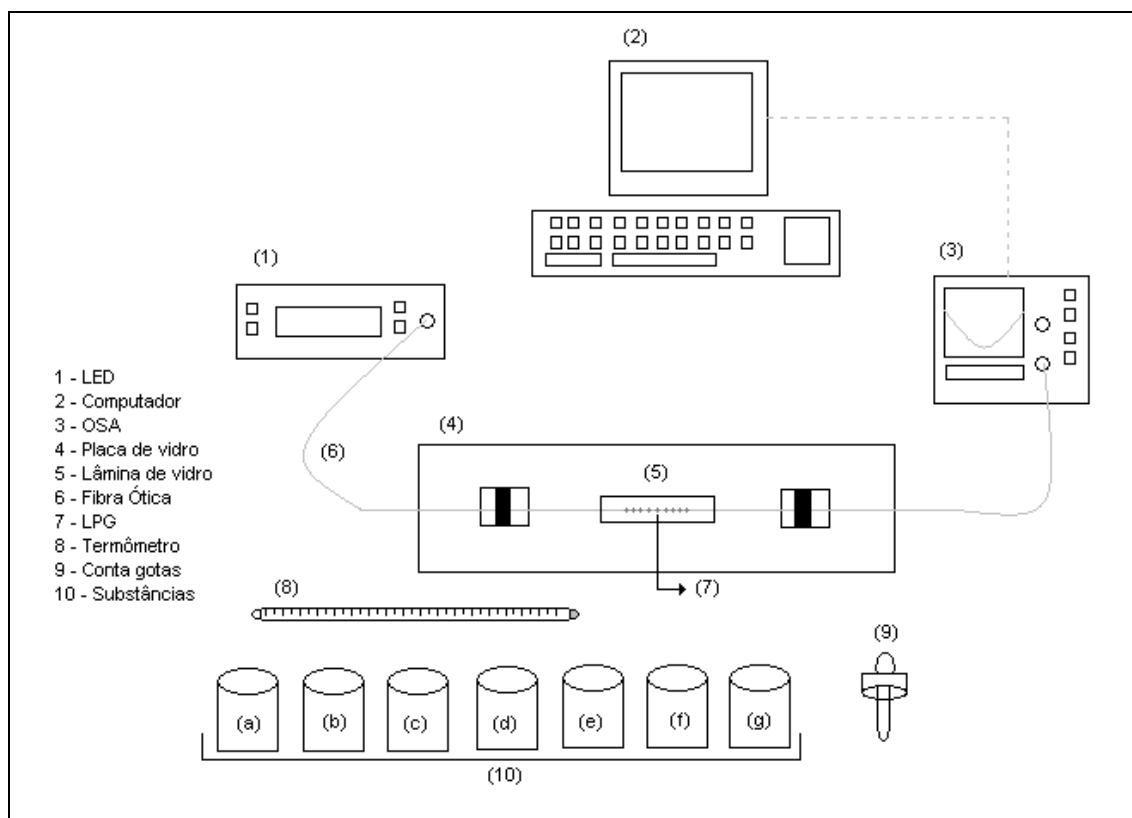


Figura 9 – Diagrama esquemático do sistema e dos materiais utilizados para o processo de caracterização das LPG.

Na caracterização da LPG1a foram utilizadas amostras dos seguintes fluidos : (a) água deionizada, (b) álcool etílico, (c) gasolina, (d) aguarrás, (e) querosene, (f) biodiesel de óleo de soja e (g) óleo de fritura usado. Para a caracterização da LPG1b foram utilizados: (a) água deionizada, (b) álcool etílico, (c) gasolina, (d) aguarrás, (e) querosene, (f) biodiesel de óleo de girassol e (g) óleo de girassol tratado. Cada substância foi colocada num recipiente devidamente limpo.

Após a fixação da fibra no suporte de vidro, uma das extremidades da fibra foi conectada ao LED e a outra ao OSA. A região contendo a LPG não ficou em contato com o vidro, havendo uma estreita folga, suficiente para encaixar uma lâmina de vidro, de tal forma que a mesma também não se

encostasse à fibra. A lâmina era posicionada e então os fluidos eram depositados, com o auxílio de um conta gotas, sobre a LPG.

Com o OSA operando numa resolução de 0,1 nm e abrangendo uma faixa de comprimento de onda de 1500 nm a 1600 nm, foram feitas as aquisições dos espectros de transmissão quando a LPG entrava em contato com cada uma das substâncias. De início foi gravado o espectro referente ao sinal do LED e em seguida o espectro da rede. As substâncias foram depositadas uma de cada vez, através do auxílio de um conta gotas (foi utilizado um para cada substância), de modo que a quantidade fosse suficiente apenas para cobrir a rede. A cada mudança de substância, o espectro era salvo. Para trocar de amostra, a lâmina de vidro contendo o fluido era cuidadosamente retirada e lavada com detergente e água, enxaguada e seca com papel toalha. Entre cada medida era feita uma limpeza da rede, depositando etanol sobre a rede.

Simultaneamente, o índice de refração de cada substância foi medido com um refratômetro Abbe (*Bausch & Lomb*), operando em 589,3 nm e com resolução de  $\pm 0,0001$ .

A análise dos espectros, para o levantamento do comprimento de onda central do vale de atenuação das LPGs imersas nos diferentes fluidos, foi feita através do ajuste de múltiplas Gaussianas, com o programa de computador *Origin*® (versão 6.1).

### 3.4. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA

#### 3.4.1. Primeiro Método

Para a fabricação da rede de período longo em cascata, seguiu-se o mesmo método realizado por Lee e Nishii (1998). Em uma das extremidades da fibra, contendo um única LPG, depositou-se uma camada de prata, fazendo com que a ponta ficasse espelhada.

Como mostra a Figura 10, a fibra contendo a LPG1a, foi clivada, deixando um espaço depois da rede de 0,5 cm. A LPG1b passou pelo mesmo procedimento, porém deixando uma cavidade de 4,0 cm. Estas extremidades clivadas foram cobertas por uma superfície de prata, o que foi possível através da reação:

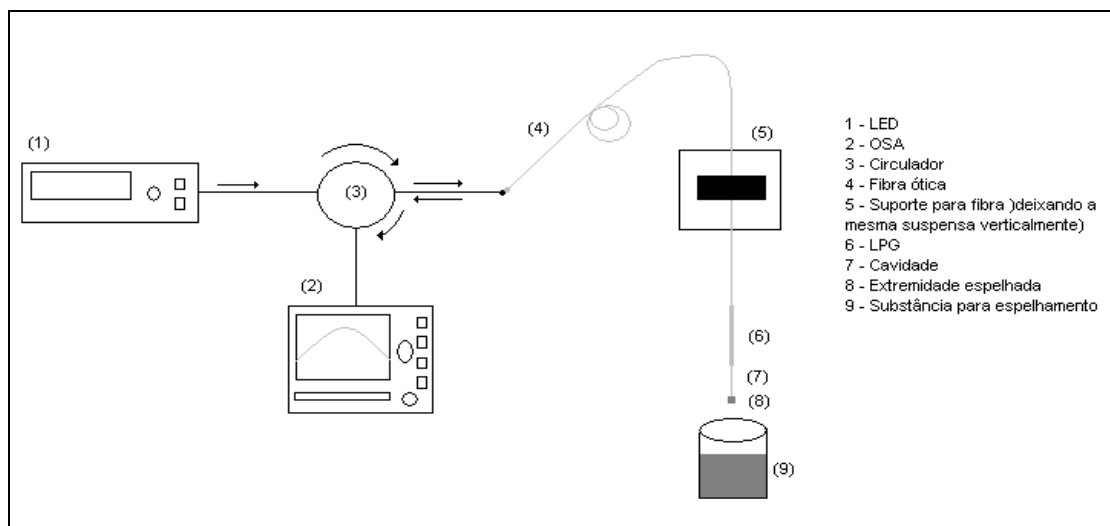
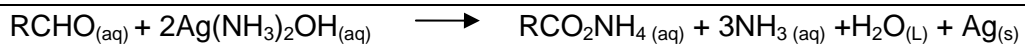


Figura 10 – Diagrama esquemático do sistema de espelhamento da fibra contendo a LPG1a.

### 3.4.1.1. Técnica de Espelhamento

Para a execução desta técnica foi necessária a preparação de três soluções:

#### Solução 1:

Foi preparada uma quantidade razoável (aproximadamente 1000 mL) desta solução, uma vez que esta não se degrada com o tempo. O restante da solução foi armazenada em local apropriado. Foram utilizados os seguintes reagentes:

- 1000 ml de água destilada;
- 90 g de açúcar Candy;
- 175 ml de álcool etílico (aquecido a 95°C);
- 4 ml de ácido nítrico P.A.

#### Solução 2:

- 15,5 ml de água destilada;
- 1 g de nitrato de prata.

#### Solução 3:

- 5 ml de água destilada;
- 0,5 g de soda cáustica.

As soluções foram colocadas em três recipientes diferentes, sendo que, para a solução 1 foi utilizada um volume de 6 ml. Com um conta gotas adicionou-se uma quantidade de hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH) na solução 2,

até que a mesma tornou-se escura, com coloração próximo do marrom. Continuou-se a adicionar o reagente até que voltou a ficar clara, a solução ficou sob constante agitação.

Em seguida, despejou-se o conteúdo da solução 3 na solução 2. O líquido tornou a escurecer. Continuou-se a adicionar de gota em gota hidróxido de amônia, até a solução voltar a clarear. A agitação foi mantida constante para que não houve-se excesso na adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

A solução 2 foi então despejada na solução 1. Percebeu-se que a solução final tornou-se escura e, portanto, a fibra foi posicionada, de modo que, aproximadamente, 2 mm da extremidade clivada da fibra entrou em contato com a solução. A fibra ficou em contato com a solução durante cerca de 10 a 15 minutos, sendo este, tempo suficiente para que a reação apresentada anteriormente, ocorresse. Em seguida, a fibra foi retirada e deixada para secar.

Para monitorar o processo de espelhamento foi utilizado um LED superluminescente (*Superlum, Pilot – 2*) operando numa faixa de 1500 – 1600 nm, um circulador para coletar o espectro refletido e um analisador de espectros óticos (*OSA – Optical Spectrum Analyser, Anritsu, MS9710B*), como mostra ainda a figura 10. A Tabela 3 indica de forma sucinta a produção das CLPG a partir das LPG e suas diferenças.

Tabela 3 – Produção das CLPG1a e CLPG1b a partir das LPG obtidas por meio de exposição à radiação UV de lasers diferentes.

LPG	Método de gravação	CLPG (resultante)	Comprimento da Cavidade (cm)
LPG1a	Laser Nd:YAG	CLPG1a	0,5
LPG1b	Laser Excímero	CLPG1b	4,0



### 3.4.2. Segundo Método

Com o intuito de aprimorar o processo de fabricação de CLPG e obter uma CLPG com melhor visualização das franjas, uma segunda maneira foi, inicialmente, espelhar uma das extremidades de um seguimento de fibra ótica, previamente decapado, utilizando as mesmas técnicas de espelhamento descritas anteriormente e, em seguida, gravar a rede, ponto a ponto, com o Laser de Excímero.

Inicialmente, foram selecionados alguns segmentos de fibra ótica fotossensível (*Nufern*®). Aproximadamente 8,0 cm da capa foram removidos, deixando exposta nesta região a casca da fibra. Em um suporte, os segmentos de fibra foram fixados de maneira que a parte decapada ficasse verticalmente voltada para baixo. E assim, conforme a técnica de espelhamento descrita anteriormente, cerca de 2mm das extremidades das fibras foram espelhadas.

Após o espelhamento, os segmentos de fibra foram transportados até o outro Laboratório para que as LPGs fossem inscritas nas fibras pelo método ponto a ponto por radiação do Laser Excímero, da mesma maneira descrita no item 3.2. A Tabela 4 mostra os parâmetros das redes gravadas. Os valores referentes à cavidade descrevem o caminho total da luz guiada e então refletida pela superfície espelhada no interferômetro à fibra.

Tabela 4 - Parâmetros das CLPG gravadas com o laser Excímero.

Rede	Nº. de pontos	Nº. de pulsos por ponto	Comprimento da rede (cm)	Fluência do Laser (mJ/cm <sup>2</sup> )	Período (µm)	Cavidade (cm)
CLPG1c	60	10500	2,4	8,0	400	4,0
CLPG2c	60	10500	2,4	10,0	390	6,0

Durante a gravação destas redes, foi possível fazer o monitoramento do surgimento das franjas de interferência por meio de um interrogador ótico (OSI – *Optical Sensing Interrogator, 125 SM – Micron Optics*).

### 3.5. CARACTERIZAÇÃO DA REDE DE PERÍODO LONGO EM CASCATA QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO

#### 3.5.1. Imergindo Totalmente a CLPG1c nas Substâncias

A fibra contendo a rede e sua extremidade espelhada foi fixada em um suporte suspenso, de modo que a região em que se encontravam a rede, a cavidade (espaço entre a rede e a extremidade espelhada) e a camada de espelho ficasse suspensa verticalmente e livre de qualquer obstáculo. A Figura 11 ilustra o sistema e os materiais utilizados para realizar a caracterização desta CLPG quanto à sensibilidade ao índice de refração externo.

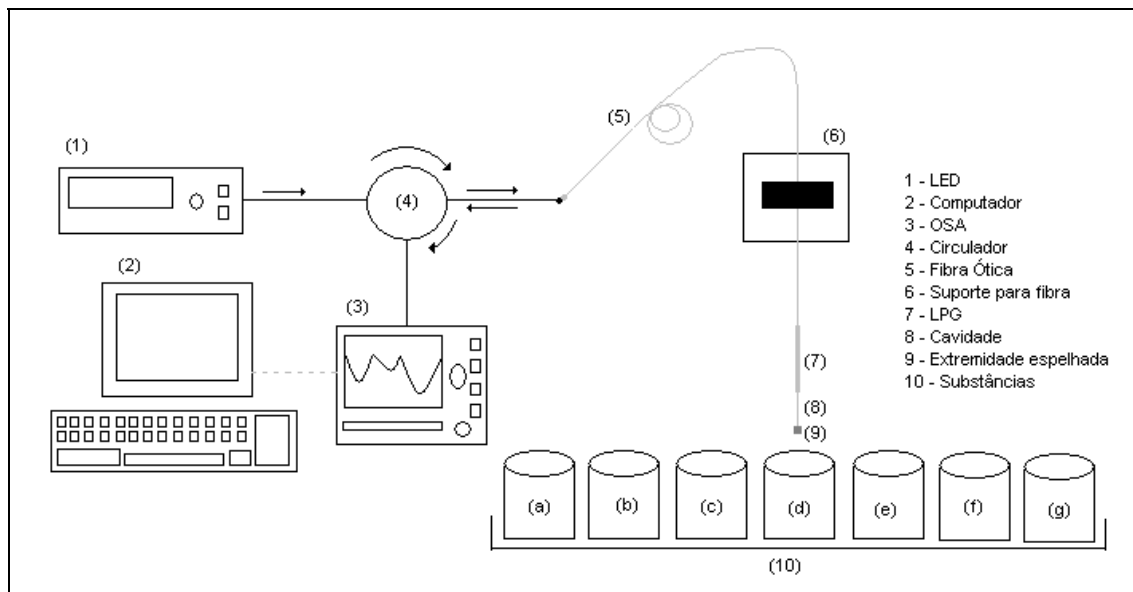


Figura 11 – Diagrama esquemático do sistema e materiais utilizados para a caracterização da CLPG.

Cada recipiente foi devidamente higienizado e preenchido com as substâncias a serem analisadas, sendo estas: (a) água deionizada, (b) álcool etanol, (c) gasolina, (d) aguarrás, (e) querosene, (f) biodiesel de óleo de girassol e (g) óleo de girassol tratado. A temperatura foi monitorada durante todo o processo de medição, através de um termômetro de mercúrio (*Incoterm*

169351/03) com resolução de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . A temperatura manteve-se constante em  $20,0^\circ\text{C}$ .

O LED, O OSA e a extremidade (não espelhada) da fibra contendo a rede, foram conectados em um circulador, a fim de se fazer a leitura do processo de medição. Com o OSA operando numa resolução de 0,1 nm e abrangendo uma faixa de comprimento de onda de 1500 nm a 1600 nm, foram feitas as aquisições dos espectros de reflexão quando a CLPG ficava totalmente imersa em cada uma das substâncias. De início foi gravado o espectro referente ao sinal do LED e em seguida o espectro da rede. A cada mudança de substância, o espectro era salvo. Entre cada medida era feita uma limpeza da rede, imergindo a mesma em etanol.

Simultaneamente, o índice de refração de cada substância foi medido com o refratômetro Abbe, operando em 589,3 nm e com resolução de  $\pm 0,0001\text{nm}$ .

A análise dos espectros, para o levantamento do comprimento de onda central do vale de atenuação da CLPG1c imersa nos diferentes fluidos, foi feita através do ajuste de múltiplas Gaussianas, com o programa de computador *Origin*® (versão 6.1).

### 3.5.2. Imergindo Apenas a Região da Cavidade da CPLG1c nas Substâncias

Utilizando a mesma metodologia fez-se uma nova caracterização da mesma CLPG1c quanto à variação de índice de refração de substâncias diferentes. Contudo, para esta medição, apenas a região compreendida entre a rede e a extremidade espelhada, ou seja, somente a cavidade (com comprimento total de 4,0 cm), foi submetida ao contato com as substâncias a serem analisadas. As substâncias de análise usadas foram: água, etanol, gasolina, aguarrás, querosene, biodiesel de óleo de girassol e óleo de girassol tratado. Os índices de refração das substâncias foram medidos através do refratômetro de Abbe.

Assim como nas outras análises de dados, os espectros obtidos nas medidas feitas com a CLPG1c foram ajustados através de múltiplas Gaussianas, com o programa de computador *Origin*® (versão 6.1). O comprimento de onda central e os dados experimentais dos valores dos índices de refração de cada amostra foram correlacionados em um gráfico. No eixo das abscissas ficaram os índices de refração e no eixo das ordenadas os comprimentos de onda.

### 3.5.3. Estudo da Influência da Cavidade

Foi realizado um estudo da influência do tamanho da cavidade na resposta do dispositivo imergindo partes da mesma nas substâncias em análise a fim de verificar as respostas do dispositivo.

#### 3.5.3.1. Imergindo Apenas 1,0 cm da Cavidade nas Substâncias

Utilizando ainda a mesma metodologia fez-se uma nova caracterização da mesma CLPG1c quanto à variação de índice de refração de substâncias diferentes. Nesta medição, apenas uma parte da região compreendida entre a rede e a extremidade espelhada (cavidade), foi submetida ao contato com as substâncias a serem analisadas, cerca de 1,0 cm, como mostra a Figura 12. As substâncias de análise usadas foram: água, etanol, gasolina, aguarrás, querosene, biodiesel de óleo de girassol e óleo de girassol tratado. Os índices de refração das substâncias foram medidos através do refratômetro de Abbe. Assim como nas outras análises de dados, os espectros obtidos nas medidas feitas com a CLPG1c foram ajustados através de múltiplas Gaussianas.

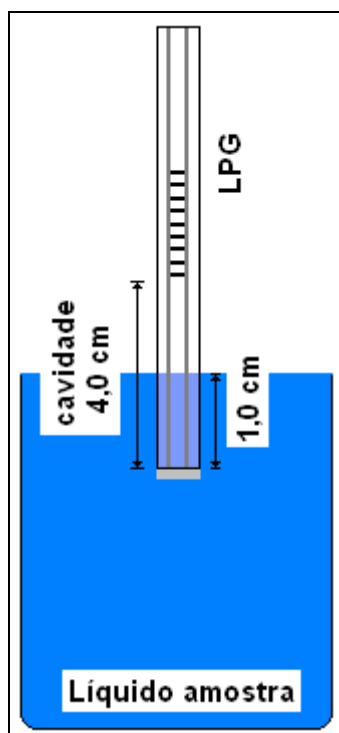


Figura 12 – Esquemático da região da CLPG1c imersa nos analitos.

#### 3.5.3.2. Imergindo Apenas 0,5 cm da Cavidade nas Substâncias

Durante esta caracterização da CLPG1c, seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente para 1,0 cm da cavidade, foi imersa nas substâncias de análise uma parte ainda menor da cavidade, cerca de 0,5 cm, e os espectros de resposta foram observados e ajustados.

#### 3.5.4. Estudo da Influência do Efeito Termo Ótico das Amostras

Ainda fazendo-se uso da CLPG1c, a fibra contendo a rede foi posicionada verticalmente em um suporte metálico, de tal forma que ficasse firme e com a área da rede livre para imersão nos analitos (misturas de biodiesel e óleo). Um LED superluminescente e um analisador de espectros

óticos, os mesmos descritos anteriormente, foram utilizados para efetuar a leitura dos espectros de respostas do dispositivo ótico, os quais foram adquiridos e processados por um computador. Foram ainda adicionados ao sistema, um aquecedor a fim de fornecer calor às amostras em questão e um termopar (Minipa – tipo K), com resolução de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , para monitorar a temperatura durante o procedimento das medidas, o qual foi posicionado no suporte metálico, ao lado da fibra ótica contendo a rede. A Figura 13 ilustra o arranjo experimental utilizado e a Tabela 5 mostra as proporções das misturas: biodiesel de óleo de girassol x óleo de girassol, que foram analisadas.

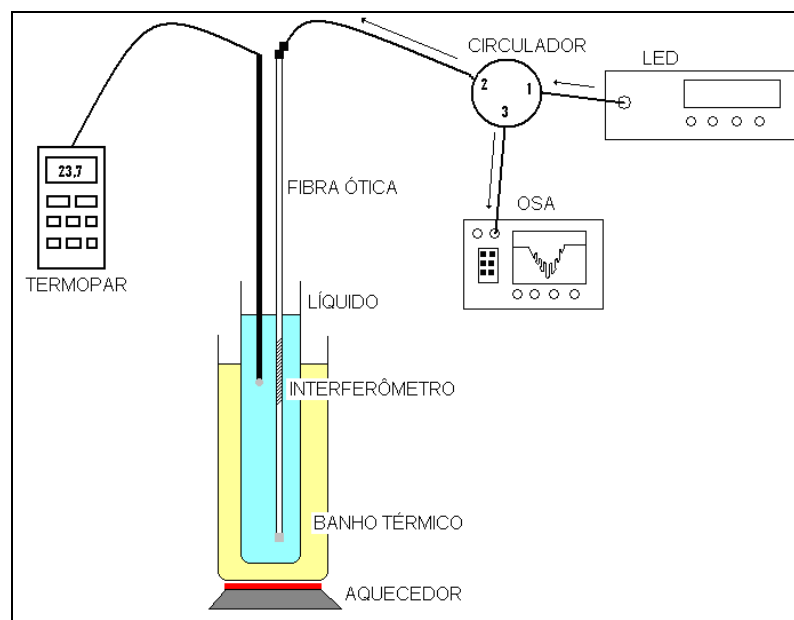


Figura 13 – Sistema de medidas das amostras com aquecimento.

Tabela 5 – Amostras de biodiesel e óleo utilizadas nos experimentos.

Amostras	Proporção (%)	
	Biodiesel	Óleo
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	40	60
5	20	80
6	0	100

Estas amostras foram acondicionadas em tubos de ensaio previamente limpos e foram submetidas a um banho térmico de óleo vegetal, atingindo uma temperatura de até 110°C. As aquisições dos espectros de resposta do dispositivo foram realizadas para variações de temperatura de 2°C, no momento da descida da temperatura, garantindo a homogeneidade da amostra e reduzindo a influência das zonas de convecção devido ao aquecimento.

Em seguida outras medidas foram realizadas, em que a temperatura das amostras foi mantida constante em 90°C e foram feitas as aquisições dos espectros quando o dispositivo foi totalmente imerso nos analitos.





## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. CARACTERIZAÇÕES DAS REDES DE PERÍODO LONGO

##### 4.1.1. Caracterização da LPG1a

Verificou-se que, à medida que os pontos eram gravados na fibra, o espectro de transmissão era gradativamente modificado, sendo que, com quinze pontos já era possível visualizar os vales de atenuação, sendo possível acompanhar em tempo real a formação da rede na fibra. Para a visualização da LPG, o OSA permite fazer, por meio de um comando, a razão entre o sinal da rede e do LED, fornecendo assim um espectro onde são evidenciadas as bandas de atenuação da LPG. A Figura 14 mostra a razão dos espectros no qual se pode visualizar a banda de atenuação dessa LPG centrada em torno de 1500 e de 1585 nm.

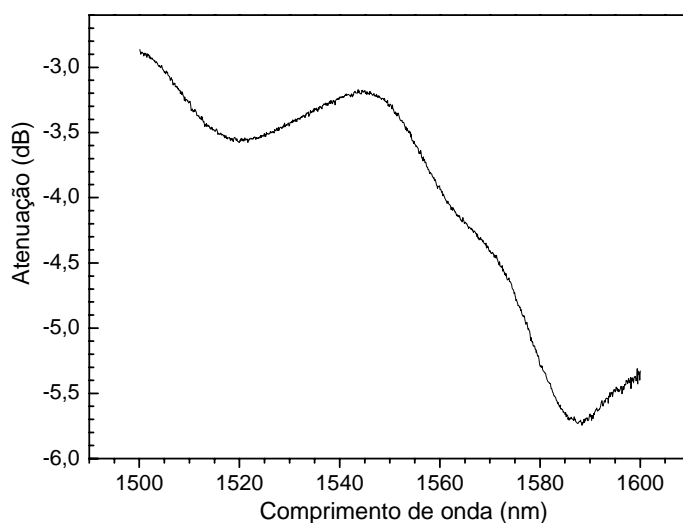


Figura 14 – Razão dos espectros do sinal da rede (LPG1a) e do sinal do LED.

A Figura 15 representa os espectros de transmissão em escala logarítmica relativa ao sinal de entrada (LED), num intervalo de 1500 a 1600 nm, da LPG1a quando esta é submetida a diferentes substâncias. As substâncias avaliadas foram: ar, água deionizada, etanol, gasolina, aguarrás, querosene, biodiesel de óleo de soja e óleo de fritura.

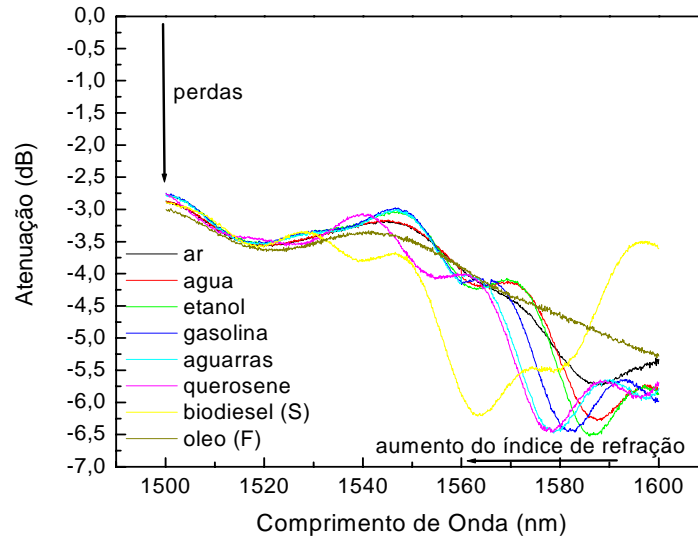


Figura 15 – Espectros de transmissão da LPG1a, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.

A posição do comprimento de onda central ( $\lambda_c$ ), a largura de banda ( $\Delta\lambda$ ) e a amplitude ( $A_{dB}$ ) referente à banda de atenuação dependem do índice de refração do meio externo, no caso, da substância em contato com a LPG. A Tabela 6 mostra os valores obtidos e os erros associados ao processo de medição e a média do comprimento de onda central da banda localizada na região espectral de maiores comprimentos de onda.

Tabela 6 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da LPG1a imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.

Índice de Refração	Substância	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Média $\lambda$ (nm)	Incerteza (nm)
1,0000	Ar	1585,8	1589,5	1584,5	1586,6	$\pm 2,6$
$1,3328 \pm 0,0002$	Água	1584,4	1585,0	--	1584,7	$\pm 0,4$
$1,3605 \pm 0,0003$	Etanol	1585,4	1585,5	1585,6	1585,5	$\pm 0,1$
$1,4265 \pm 0,003$	Gasolina	1581,0	1580,0	1579,4	1580,1	$\pm 0,9$
$1,4363 \pm 0,0012$	Aguarrás	1577,7	1577,4	1578,0	1577,7	$\pm 0,3$
$1,4400 \pm 0,0003$	Querosene	1576,4	1575,7	1576,3	1576,1	$\pm 0,4$
$1,4511 \pm 0,0015$	Biodiesel (S)	1562,3	1563,0	1558,9	1561,4	$\pm 2,2$
$1,4706 \pm 0,0020$	Óleo Fritura	--	--	--	--	--

Ainda observando a Figura 15, pode-se verificar que a banda de atenuação principal (centrada em torno de 1585 nm) possui deslocamento para menores comprimentos de onda à medida que o índice de refração do meio externo à fibra ótica aumenta. Isso ocorre porque o aumento do índice de refração da substância em contato com a LPG induz a elevação do índice de refração efetivo dos modos de casca, fazendo com que a diferença entre os índices de refração efetivos dos modos de núcleo e de casca diminua (equação 3). Realmente, observando o comportamento do espectro de resposta, referente ao querosene, pode-se notar que a banda de atenuação está deslocada para menores comprimentos de onda, se comparado com o espectro de resposta referente ao ar, uma vez que o índice de refração do querosene está acima do índice de refração do ar.

Observando os espectros referentes ao biodiesel de óleo de soja e de óleo de fritura nota-se um comportamento peculiar. Verifica-se que, quando a LPG está em contato com o biodiesel, o vale principal desloca-se significativamente para a esquerda (menores comprimentos de onda), uma vez que o índice de refração desta substância é próximo ao índice de refração da casca, sobretudo ainda menor. Além disso, pode-se notar que ocorre uma diminuição na intensidade do sinal de resposta, cerca de 0,5 dB. Isso ocorre devido a uma condição de guiamento de luz diferenciada, sendo que o índice de refração do biodiesel é bem próximo ao índice de refração da casca da fibra, proporcionando modificações no espectro de resposta da rede (Bathia, 1996;

Duhem *et al.*, 2000). Já quando o meio externo possui índice de refração igual ao da casca a luz não se propaga mais dentro do guia, uma vez que, nesta situação, a casca apresenta ter um raio infinito.

Quando a LPG está imersa em óleo de fritura, que possui índice de refração maior do que o da casca da fibra, existem bandas de atenuação, já que a casca deixa de ter raio infinito. Porém a sensibilidade das bandas é reduzida consideravelmente. A presença de bandas de atenuação nesta situação é associada ao surgimento de modos de propagação resultantes da reflexão de Fresnel na interface casca – meio externo, uma vez que a reflexão interna total não mais ocorre (James e Tatam, 2003).

A evolução do comprimento de onda central da banda de atenuação principal em função do índice de refração do meio externo, com temperatura mantida a  $24,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , pode ser vista na Figura 16, em que a curva de resposta da LPG e sensibilidade ao índice de refração são verificadas. O ajuste dos pontos experimentais foi realizado a partir da aplicação da Equação 04 (Chiang *et al.*, 2000) e a sensibilidade foi obtida através da derivada dessa equação.

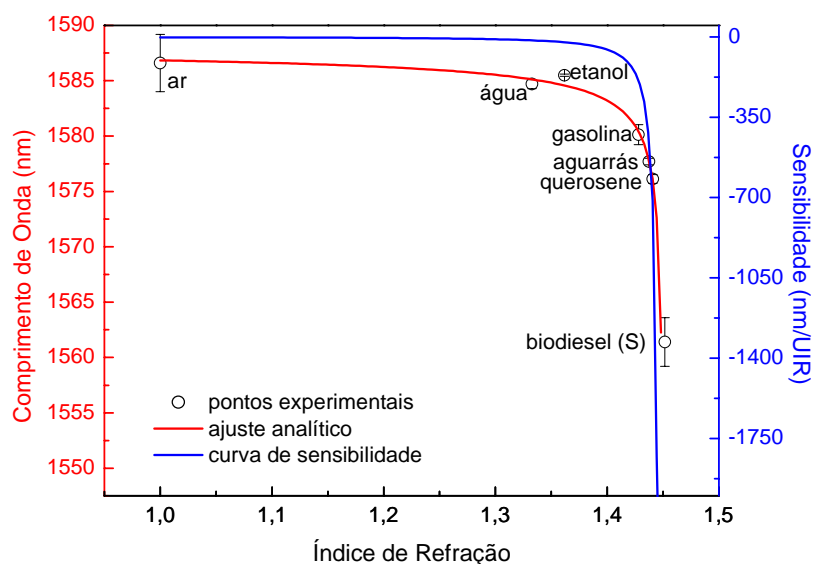


Figura 16 – Curvas de resposta da LPG1a e de sensibilidade à variação de índice de refração externo.

O aumento do índice de refração do meio externo provoca o deslocamento do comprimento de onda central da banda de atenuação principal da LPG no sentido de menores comprimentos de onda. Para a faixa de índices de refração entre 1,0000 e 1,4400 percebe-se que esta correlação possui comportamento não linear. Conforme o índice de refração da substância em contato com a rede aumenta gradativamente e se aproxima do índice de refração da casca, maiores deslocamentos do vale ressonante ocorrem. Pode-se observar que esta é a região de maior sensibilidade do dispositivo, em que, do querosene para o biodiesel ocorre um grande deslocamento do vale (aproximadamente 15,0 nm para menores comprimentos de onda) e a sensibilidade varia desde -637 a -1345 nm/UIR. No caso do óleo, com índice maior que o índice de refração da casca, o dispositivo não foi capaz de apresentar sensibilidade. O índice de refração dessa substância é, relativamente próximo do índice de refração da casca da fibra ótica e com isso a banda não pôde ser observada, uma vez que grande parte da potência ótica é perdida para o meio externo.

Na Figura 16, os pontos representam os dados experimentais, a linha vermelha mostra o ajuste da Equação 04 aos pontos experimentais e a linha azul refere-se à sensibilidade do dispositivo quanto à variação do índice de refração. Os parâmetros, mantidos constantes, utilizados na expressão foram:  $A = 400 \mu\text{m}$ ,  $r_2 = 62,5 \mu\text{m}$  e  $n_{ext} = 1,000$  (índice de refração referente ao ar) e os parâmetros variáveis:  $u_\infty = 10,87946 \pm 1,55$ ,  $\lambda_0^n = 1586,63 \pm 0,02$  e  $n_2 = 1,45056 \pm 0,0069$ . Através do ajuste do modelo teórico aos dados experimentais é possível obter o valor do índice de refração da casca da fibra ótica ( $n_2$ ), sendo este um valor não disponibilizado pelo fabricante. Na literatura, a sílica (composto utilizado na fabricação da fibra utilizada) possui índice de refração aproximadamente de 1,458 (Malitson, 1965). Portanto, o valor encontrado, considerando a incerteza associada, é próximo ao valor do índice de refração da sílica. A sensibilidade do dispositivo está relacionada ao deslocamento do comprimento de onda central da banda de atenuação principal do espectro de transmissão da rede, dependendo do meio externo em que este dispositivo se encontra.

O valor de  $u_\infty$  encontrado é equivalente ao da quarta raiz da função de Bessel de ordem zero. Dessa forma, pode-se afirmar que a banda de atenuação principal do espectro da LPG é originada pelo acoplamento do modo fundamental de núcleo ( $m = 1$ ) para o quarto modo de casca ( $m = 4$ ).

#### 4.1.2. Caracterização da LPG1b

A Figura 17 mostra o espectro, em escala logarítmica, da razão do sinal da LPG pelo sinal de entrada do LED, na qual se pode visualizar a banda de atenuação da LPG1b, centrada em torno de 1570 nm.

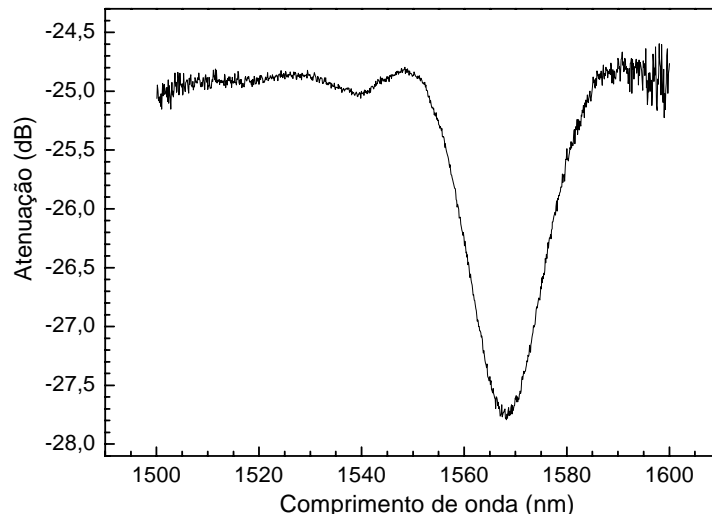


Figura 17 – Razão dos espectros do sinal da rede (LPG1b) e do sinal do LED.

A Figura 18 representa os espectros de transmissão em escala logarítmica relativa ao sinal de entrada (LED), num intervalo de 1500 a 1600 nm, da LPG1b quando está imersa em diferentes meios externos. As substâncias avaliadas foram: ar, água deionizada, etanol, gasolina, aguarrás, querosene, biodiesel de óleo de girassol e óleo de girassol tratado.

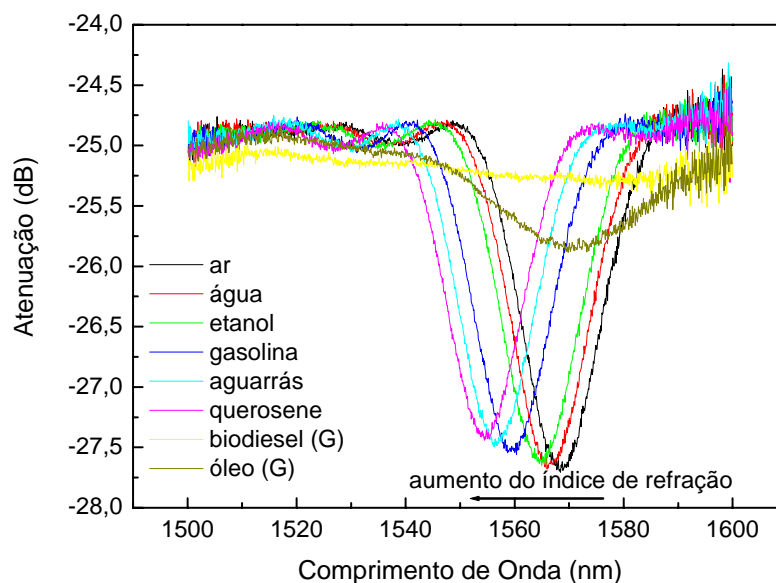


Figura 18 - Espectros de transmissão da LPG1b, em escala logarítmica, quando imersa em diferentes substâncias.

A Tabela 7 mostra os valores obtidos e as incertezas associadas (levando em consideração a incerteza do OSA e o desvio padrão da média) ao processo de medição e a média do comprimento de onda central.

Tabela 7 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da LPG1b imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.

Índice de Refração	Substância	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Média $\lambda$ (nm)	Incerteza (nm)
1,0000	Ar	1568,4	1568,6	1568,3	1568,5	$\pm 0,2$
$1,3327 \pm 0,0001$	Água	1565,7	1566,6	1565,8	1566,1	$\pm 0,5$
$1,3612 \pm 0,0002$	Etanol	1564,9	1564,7	1564,3	1564,7	$\pm 0,3$
$1,4188 \pm 0,0048$	Gasolina	1560,2	1559,7	1559,5	1559,8	$\pm 0,4$
$1,4355 \pm 0,0005$	Aguarrás	1556,8	1556,9	1555,9	1556,5	$\pm 0,5$
$1,4407 \pm 0,0003$	Querosene	1553,6	1554,6	1553,4	1553,7	$\pm 0,7$
$1,4563 \pm 0,0004$	Biodiesel (G)	1570,7	1572,8	1571,5	1571,7	$\pm 1,1$
$1,4738 \pm 0,0004$	Óleo (G)	1571,3	1570,7	1570,7	1571,0	$\pm 0,3$

Observando a Figura 18, pode-se verificar que a banda de atenuação principal possui deslocamento para menores comprimentos de onda à medida

que o índice de refração do meio externo à fibra ótica aumenta. Analisando os espectros referentes ao biodiesel de óleo de girassol e ao óleo de girassol tratado nota-se um comportamento interessante. Verifica-se que, quando a LPG1b está em contato com o biodiesel de girassol e com o óleo de girassol a banda de atenuação sofre uma significativa diminuição de intensidade. Todavia, é possível perceber que a redução da intensidade é maior para o biodiesel de girassol, o qual possui índice de refração muito próximo ao índice de refração da casca da fibra. Com isso, a potência ótica guiada no núcleo é espalhada para modos de radiação ao encontrar no meio externo o mesmo índice da casca da fibra, havendo a perda da potência para o meio externo, por isso o vale praticamente desaparece (James e Tatam, 2003). Para o óleo, o índice de refração dessa substância é muito maior que o índice de refração da casca, fazendo com que parte da energia acoplada para modos de casca seja perdida para o meio externo. Entretanto, ainda é possível verificar o vale de atenuação, pois ainda existe parte da potência ótica confinada no guia.

A evolução do comprimento de onda central da banda de atenuação principal em função do índice de refração do meio externo, com a temperatura monitorada ( $20,0 \pm 0,5$ )°C, pode ser vista na Figura 19, em que a curva de resposta da LPG e de sensibilidade ao índice de refração são verificadas. Como anteriormente feito para a LPG1a, o ajuste dos pontos experimentais foi realizado a partir da aplicação da Equação 04 (Chiang et al., 2000) e a sensibilidade foi obtida através da derivada dessa equação.

Na Figura 19, os pontos representam os dados experimentais, a linha cinza tracejada representa apenas um guia visual, a linha vermelha o ajuste da Equação 04 aos pontos experimentais e a linha azul a sensibilidade do dispositivo quanto à variação do índice de refração das substâncias. Os parâmetros, mantidos constantes, utilizados na expressão foram:  $A = 400 \mu\text{m}$ ,  $r_2 = 62,5 \mu\text{m}$  e  $n_{\text{ext}} = 1,000$  (índice de refração referente ao ar) e os parâmetros variáveis:  $u_{\infty} = 15,60643 \pm 1,24137$ ,  $\lambda_0^n = 1568,56 \pm 0,38$  e  $n_2 = 1,45845 \pm 0,00549$ . Através do ajuste ao modelo teórico dos dados experimentais é possível obter o valor aproximado do índice de refração da casca da fibra ótica ( $n_2$ ) e, levando em consideração o erro, pode-se dizer que o valor obtido é



muito próximo àquele encontrado na literatura e também àquele obtido para a LPG1a, uma vez que as redes foram escritas no mesmo tipo de fibra.

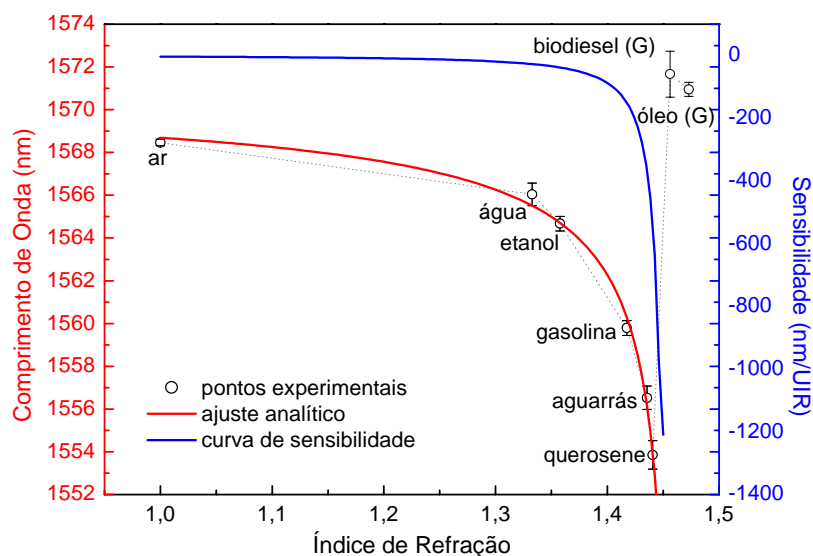


Figura 19 – Curva de resposta da LPG1b e de sensibilidade quanto à variação de índice de refração do meio externo.

Ainda observando a Figura 19, pode-se perceber que o biodiesel e o óleo de girassol estão fora da faixa de alta sensibilidade do dispositivo, uma vez que seus índices de refração, mostrados na Tabela 7, se encontram acima do valor obtido para a casca da fibra ótica ( $1,45845 \pm 0,00549$ ).

As amostras que possuem os índices de refração um pouco menores que o da casca, como a gasolina, a aguarrás e o querosene, se encontram na maior faixa de sensibilidade do dispositivo. Para estas amostras é observado um grande deslocamento em comprimento de onda e uma sensibilidade variando de -885 até, aproximadamente, -1300 nm/UIR.

O valor de  $u_{\infty}$  encontrado é equivalente ao da quinta raiz da função de Bessel de ordem zero. Dessa forma, pode-se afirmar que a banda de atenuação principal do espectro da LPG é originada, preferencialmente, pelo acoplamento do modo fundamental de núcleo ( $m = 1$ ) para o quinto modo de casca ( $m = 5$ ).

Fazendo um comparativo entre os espectros das redes LPG1a (obtida por meio da gravação com laser Nd:YAG) e LPG1b (obtida por meio da gravação com Laser Excímero) quando em contato com o ar (Figuras 14 e 17, respectivamente), pode-se perceber que a LPG1b possui o vale de atenuação principal mais definido e não apresenta lóbulos laterais significativos. A intensidade da LPG1b também é um pouco maior (aproximadamente 3dB), comparado com a LPG1a (aproximadamente 2,5dB), tornando a LPG1b mais adequada para o uso como transdutor.

Quanto à sensibilidade de cada rede ao índice de refração do meio externo, conforme mostra a Tabela 8, percebe-se que a LPG1b apresenta sensibilidade maior que a LPG1a, uma vez que a primeira rede tem a potência ótica acoplada para o quinto modo de casca e a segunda para o quarto. Quanto maior o modo acoplado maior é a penetração do campo modal no meio externo e, portanto, maior será a sensibilidade do dispositivo.

Considerando essas vantagens da LPG1b sobre a LPG1a, pode-se concluir que a primeira seria a rede mais interessante a ser utilizada.

Tabela 8 – Comparação entre os valores de sensibilidade da LPG1a e LPG1b para diferentes substâncias.

<b>Substâncias</b>	<b>Sensibilidade (nm/UIR) LPG1a</b>	<b>Sensibilidade (nm/UIR) LPG1b</b>
Ar	0	0
Água	-15	-13
Álcool	-20	-18
Gasolina	-393	-885
Aguarrás	-550	-1053
Querosene	-637	-1300

## 4.2. RESULTADO DOS PROCESSOS DE ESPELHAMENTO DAS LPG1a E LPG1b

### 4.2.1. Espelhamento da LPG1a

A Figura 20 mostra a razão dos espectros entre o sinal do LED e da CLPG, após o processo de espelhamento feito com a LPG1a.

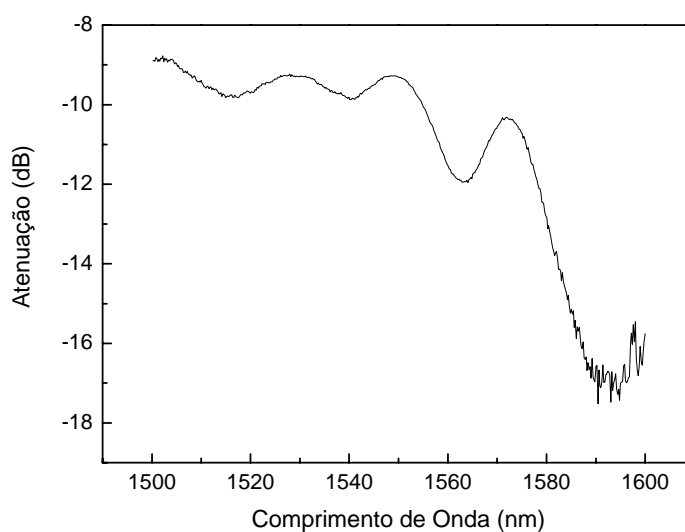


Figura 20 – Razão dos espectros do sinal da rede e do sinal do LED.

Em comparação com a LPG1a (Figura 14), verificou-se que os múltiplos picos foram obtidos através do processo de espelhamento. Entretanto, esses picos mais estreitos não se apresentaram como o esperado, com um padrão interferométrico apresentando maior número de franjas, com maior intensidade e com larguras das bandas mais estreitas. O espaço deixado para a cavidade (região entre a LPG e a extremidade espelhada) foi de 1 cm, assim como em trabalhos anteriormente publicados em que o espaçamento da cavidade está entre 1 a 4,5 cm. Porém, nesses trabalhos, as franjas de interferência apresentam-se notáveis (Dianov *et. al.*, 1996; Duhem *et. al.*, 2000;

Han *et. al.*, 2001; Swart, 2004; Kamikawachi *et. al.*, 2007). Em outros artigos, propuseram cavidades com 18 cm e 27 cm de comprimento e, esses dispositivos também apresentaram espectros favoráveis, contudo com número de franjas maior e larguras dos picos mais estreitas (Swart, 2004; Gao e Fang, 2005). O que se supõe é que, a dificuldade na visualização de franjas mais definidas, pode ter ocorrido devido a alguma falha do processo de espelhamento. Outro fator que pode ter ocasionado essa falha na obtenção das franjas interferométricas é que a LPG1a, a qual deu origem a esta CLPG, possuía uma eficiência de aproximadamente 2,5 dB, sendo que a eficiência da LPG sugerida em trabalhos anteriores (Duhem *et. al.*, 2000; Kamikawachi *et. al.*, 2007) é de 3,0 dB, para que o padrão de interferência seja formado. Portanto, esta CLPG não pôde ser utilizada nos experimentos.

#### 4.2.2. Espelhamento da LPG1b

A Figura 21 mostra a razão dos espectros entre o sinal do LED e da CLPG, após o processo de espelhamento da LPG1b.

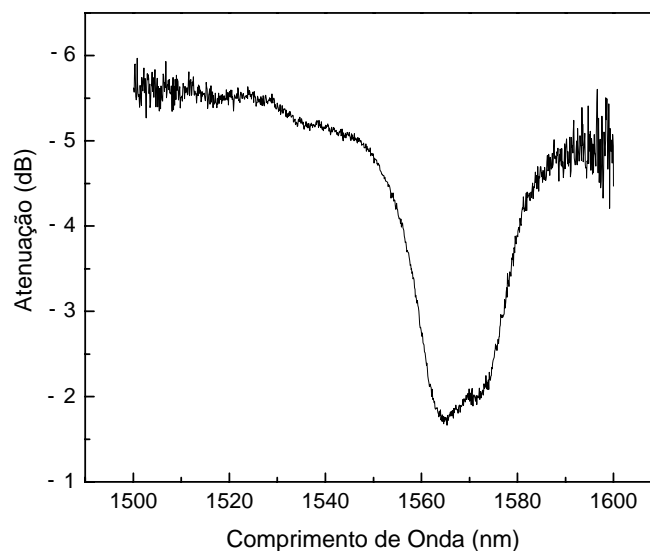


Figura 21 – Espectro da razão do sinal da rede e o sinal do LED.

Observando o espectro acima e comparando com a LPG de origem (Figura 17), notou-se também a ausência dos múltiplos picos definidos, assim como na CLPG anterior. O tamanho da cavidade desta CLPG é de 4,0 cm. Contudo uma cavidade maior não propiciou o surgimento do padrão interferométrico após o processo de espelhamento. O esperado seria um padrão interferométrico com franjas bem definidas, com intensidade de, pelo menos 1,0 dB e larguras de bandas estreitas e separação entre franjas visíveis. Supõe-se que, a não formação do padrão esperado, pode ter ocorrido devido a alguma falha do processo de espelhamento (baixo tempo de imersão, alta variação de temperatura ou até mesmo má qualidade na clivagem da extremidade do segmento de fibra). Devido a isso, a CLPG também não pôde ser utilizada nos experimentos.

#### 4.3. CARACTERIZAÇÕES DA REDE DE PERÍODO LONGO EM CASCATA

Como já constatado anteriormente, as redes de período longo simples são eficientes na verificação de índices de refração menores que o da casca (Patrick *et. al.*, 1998; Possetti, 2009). As caracterizações feitas com as LPG1a e LPG1b, descritas anteriormente, apontaram dificuldades na apresentação de respostas na análise de biodiesel (de óleo de girassol), óleo de fritura e óleo de girassol, uma vez que essas substâncias possuem índices de refração igual ou maiores do que o índice de refração da casca da fibra ótica usada. Com o intuito de melhorar o desempenho desses dispositivos, tentou-se produzir CLPG a partir do espelhamento de uma das extremidades das fibras contendo as LPG1a e LPG1b. Contudo, os resultados não se mostraram eficazes. Por causa disso, foi empregado um segundo método, em que o espelhamento foi realizado em um segmento de fibra antes da escrita da LPG, como foi descrito na metodologia. As CLPG obtidas a partir desse procedimento foram caracterizadas e os resultados são apresentados nessa sessão do trabalho.

Utilizando uma das redes de período longo em cascata obtida por meio do segundo método, foi possível verificar respostas interessantes para a análise refratométrica de substâncias com índices de refração igual e maior que o índice da casca da fibra ótica, como no caso do biodiesel de girassol e o óleo de girassol tratado. A partir dos estudos feitos imergindo partes da CLPG, comportamentos diferentes para cada caso foram notados, mostrando resultados positivos para o uso desse dispositivo como transdutor de índice de refração.

#### 4.3.1. CLPG1c Totalmente Imersa nas Substâncias

A Figura 22 (a) mostra a razão dos espectros entre o sinal do LED e o sinal da CLPG1c imersa no ar, em temperatura ambiente de, aproximadamente, 20,0°C. Esta rede possui cavidade com comprimento de 4,0 cm e o padrão de interferência possui, aproximadamente, 10,0 nm de espaçamento entre cada franja. Em intensidade, esta CLPG possui cerca de 1,5 dB, o que não caracteriza uma rede de eficiência muito alta, contudo, a CLPG1a ainda pode ser utilizada nas medidas refratométricas.

A Figura 22 (b) mostra a razão dos espectros entre o sinal do LED e o sinal da CLPG2c imersa no ar, em temperatura ambiente de, aproximadamente, 20,0°C. Esta rede possui cavidade com comprimento de 6,0 cm e o padrão de interferência possui, aproximadamente, 5,0 nm de espaçamento entre cada franja. Nota-se que o espaçamento entre as franjas dessa rede é menor que na CLPG1a e o número de franjas é maior. Em intensidade, esta CLPG também possui cerca de 1,5 dB.

A CLPG2c também pode ser utilizada nas medidas refratométricas deste trabalho, entretanto, foi escolhida a CLPG1c, deixando a CLPG2c como reserva caso fosse necessária uma substituição.

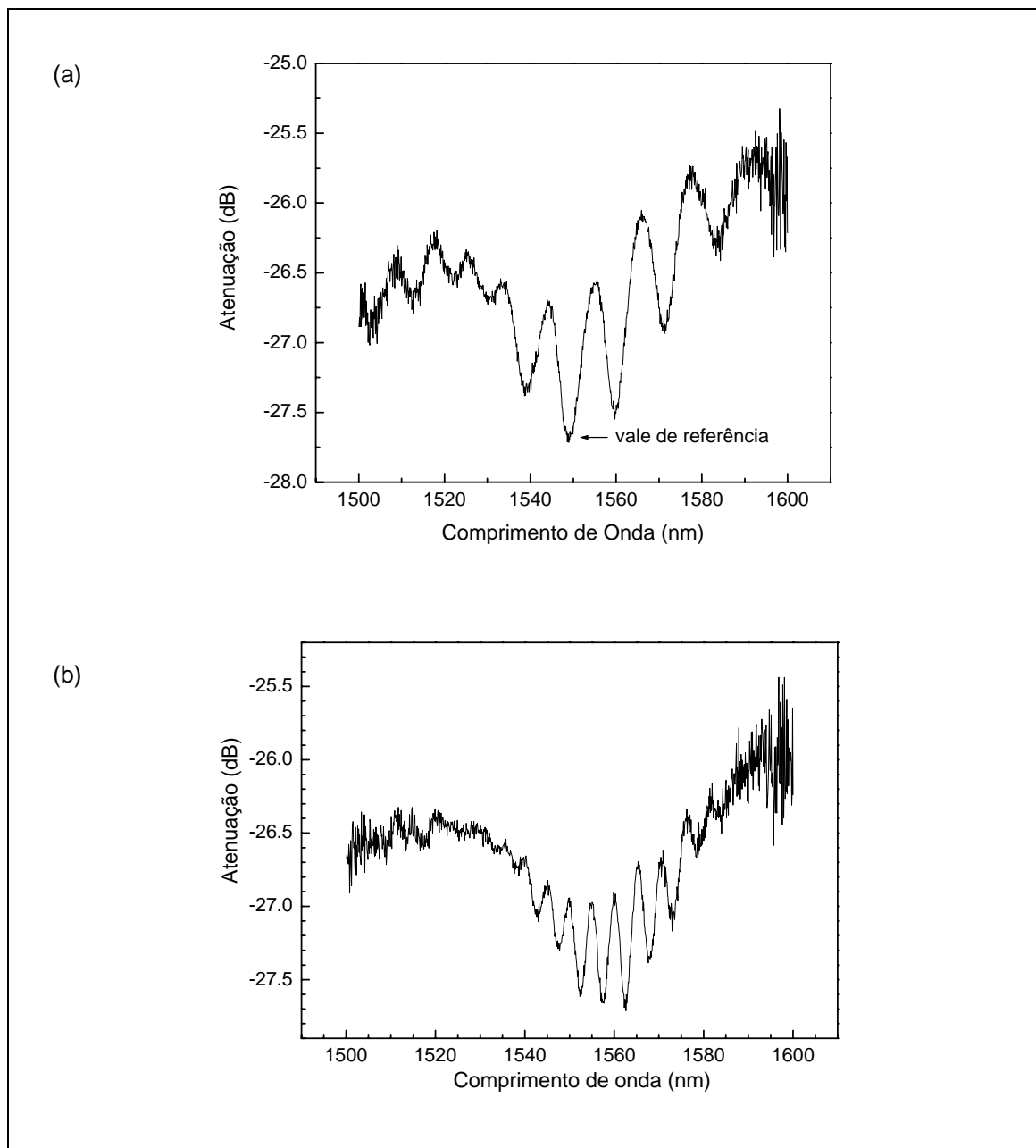


Figura 22 – Razão dos espectros entre o sinal das rede (a) CLPG1c e (b) CLPG2c e do sinal do LED.

Utilizando então a CLPG1c, foram analisadas as substâncias: ar, água, etanol, gasolina, aguarrás, querosene, biodiesel de óleo de girassol e óleo de girassol tratado, em temperatura monitorada ( $20,0 \pm 0,5$ ) °C. Ao verificar os espectros de transmissão da CLPG1c para cada substância, para um intervalo entre 1500 a 1600 nm, verificou-se que, ao mergulhar totalmente o dispositivo

nas amostras, o resultado obtido foi muito semelhante ao observado para a LPG comum. À medida que o índice de refração do meio externo gradativamente aumenta observa-se um deslocamento das franjas para menores comprimentos de onda. Este deslocamento é gerado por dois fatores: uma alteração na condição de casamento de fase da LPG, e uma alteração do caminho ótico do sinal que se propaga na casca devido à mudança no índice de refração efetivo da casca. O primeiro fator desloca o vale de ressonância e o segundo altera o comprimento de um dos braços do interferômetro, deslocando as franjas de interferência. Assim como para a LPG, as posições dos comprimentos de onda das franjas ( $\lambda$ ), a largura de banda ( $\Delta\lambda$ ) e a amplitude ( $A_{dB}$ ) de cada uma delas dependem do índice de refração do meio externo. A Tabela 9 mostra os valores obtidos e as incertezas associadas ao processo de medição (calculadas à partir da incerteza sistemática do OSA e do desvio padrão) e a média de um comprimento de onda da franja de interferência escolhida centrada em 1548,69 nm para a rede no ar, como é mostrado na Figura 22(a).

Tabela 9 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da CLPG1c imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.

Índice de Refração	Substância	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Média $\lambda$ (nm)	Incerteza (nm)
1,0000	Ar	1548,7	1548,6	1548,9	1548,7	$\pm 0,1$
$1,3325 \pm 0,0001$	Água	1545,9	1545,8	1545,9	1545,9	$\pm 0,1$
$1,3611 \pm 0,0007$	Etanol	1545,2	1545,3	1545,1	1545,2	$\pm 0,1$
$1,4321 \pm 0,0004$	Gasolina	1542,0	1541,8	1541,7	1541,8	$\pm 0,2$
$1,4357 \pm 0,0002$	Aguarrás	1537,4	1537,2	1537,3	1537,3	$\pm 0,1$
$1,4400 \pm 0,0004$	Querosene	1534,6	1534,5	1534,6	1534,5	$\pm 0,1$

A partir desses valores foi possível construir o gráfico da evolução do comprimento de onda principal em função do índice de refração do meio externo, mostrado na Figura 23. Pôde-se observar um deslocamento significativo (cerca de 3,0 nm) quando o dispositivo é imerso na gasolina e depois na aguarrás. Isto também é verificado para a aguarrás e para o querosene, identificando uma região de alta sensibilidade do dispositivo.



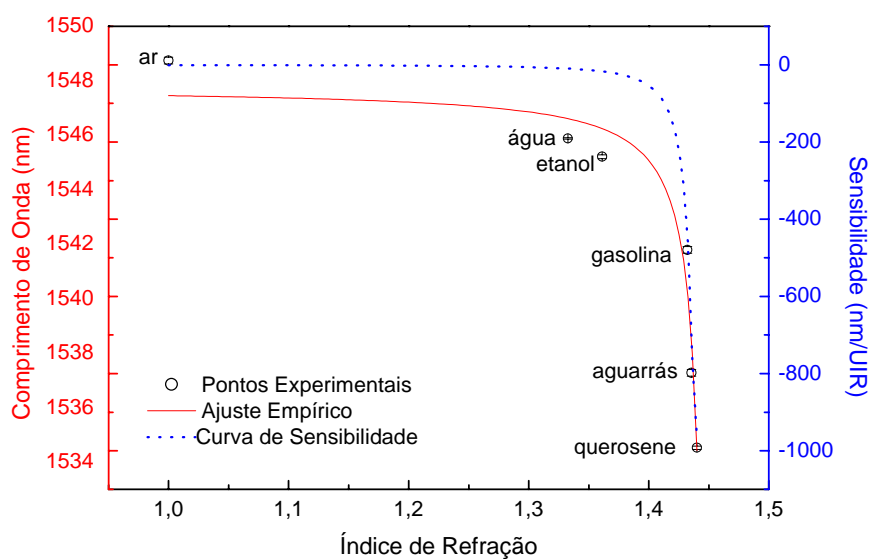


Figura 23 – Gráfico da evolução do comprimento de onda em função dos índices de refração das substâncias analisadas.

A Figura 24 mostra a razão dos espectros do sinal do LED e do sinal da CLPG1c, quando em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol tratado. Os índices de refração destas substâncias ( $1,4563 \pm 0,0002$  e  $1,4738 \pm 0,0002$ , respectivamente) são maiores que o índice de refração da casca ( $\sim 1,45845 \pm 0,00549$ ), dependendo da temperatura. Não foi possível visualizar as franjas de interferência da CLPG1c, pois, quando a substância possui índice de refração maior que o da casca, o espectro obtido apresenta apenas um vale de atenuação. Nessa situação, a condição de guiamento na região da LPG é alterada, o que resulta em um vale de atenuação com amplitude significativamente diminuída. Além disso, na região da cavidade ocorre a perda de intensidade da luz que se propaga na casca para o meio externo, não sendo possível gerar um padrão de interferência visível pois não há potência óptica suficiente a ser reacoplada para o núcleo pela LPG.

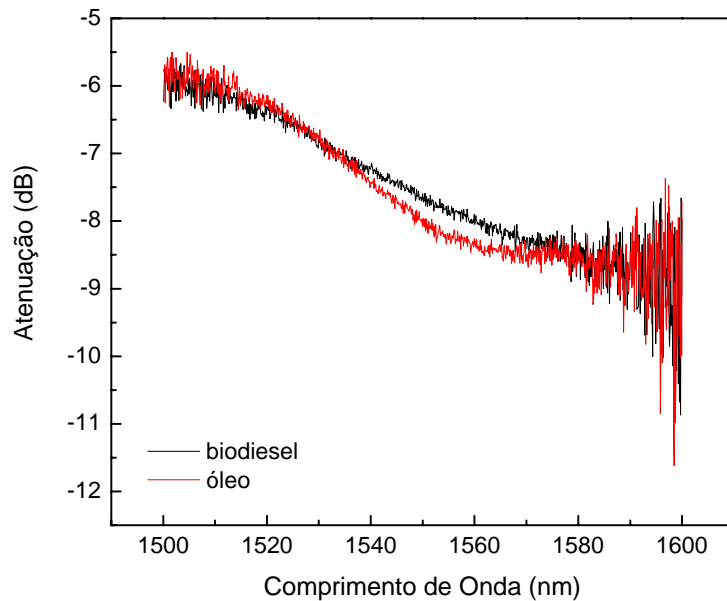


Figura 24 – Razão dos espectros entre o sinal do LED e o sinal da CLPG1c, quando em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol tratado.

#### 4.3.2. Toda a Cavidade da CLPG1c Imersa nas Substâncias

Ao avaliar os espectros de transmissão da CLPG1c quando somente a cavidade desta é imersa nas mesmas substâncias de análise utilizadas anteriormente e em temperatura monitorada ( $20,0 \pm 0,5$ )°C, verificou-se que, um resultado semelhante ao observado para a LPG comum ocorre, em que, à medida que o índice de refração do meio externo aumenta gradativamente observa-se um deslocamento das franjas para menores comprimentos de onda, como apresentado na Figura 25. A linha preta pontilhada indica a posição do vale de referência no ar e auxilia na visualização do deslocamento em comprimento de onda à medida que o dispositivo está em contato com as diferentes substâncias.

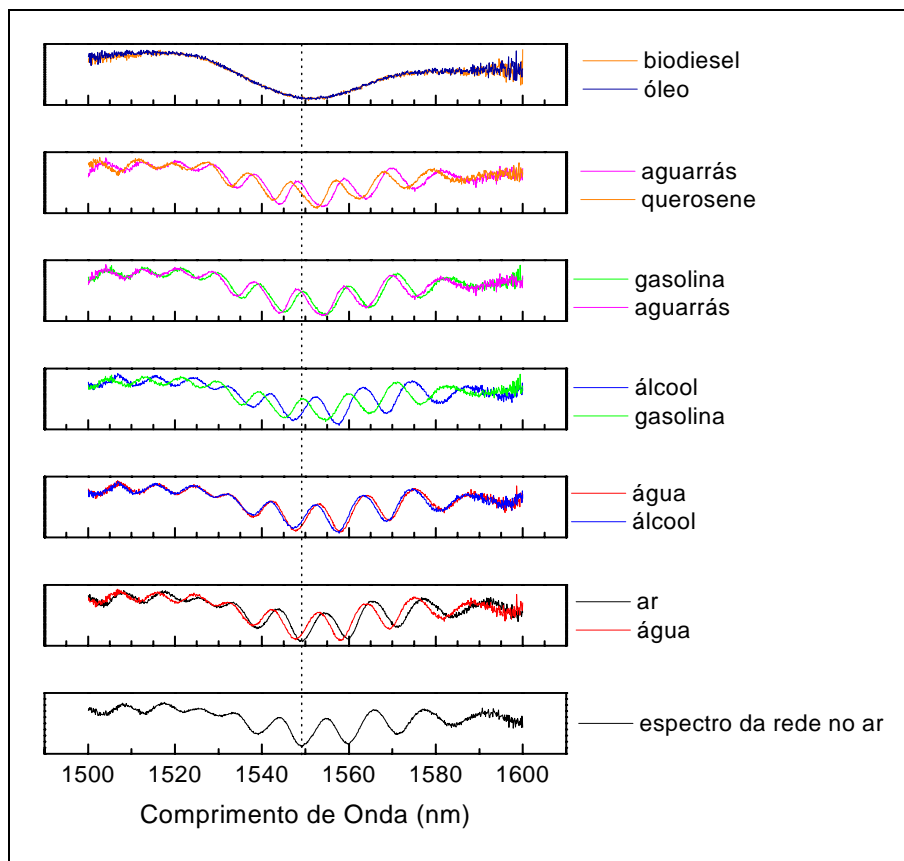


Figura 25 – Espectros obtidos quando somente a cavidade da CLPG1c está imersa nas amostras.

A Tabela 10 mostra os valores obtidos e os erros associados ao processo de medição e a média do comprimento de onda da franja de interferência de referência, apontada na Figura22(a).

Tabela 10 – Valores dos comprimentos de onda do vale de atenuação da CLPG1c imersa em diferentes substâncias e seus respectivos índices de refração.

Índice de Refração	Substância	Medida 1 (nm)	Medida 2 (nm)	Medida 3 (nm)	Média (nm)	Incerteza (nm)
1,0000	Ar	1549,0	1548,7	1548,9	1548,8	± 0,2
1,3325 ± 0,0001	Água	1547,0	1546,9	1546,9	1546,9	± 0,1
1,3612 ± 0,0002	Alcool	1546,2	1546,2	1546,2	1546,2	± 0,1
1,4323 ± 0,0005	Gasolina	1544,3	1544,3	1544,3	1544,3	± 0,1
1,4357 ± 0,0002	Aguarrás	1541,0	1541,2	1541,4	1541,2	± 0,2
1,4400 ± 0,0002	Querosene	1539,3	1539,3	1539,4	1539,3	± 0,1
1,4564 ± 0,0001	Biodiesel (G)	1556,4	1556,4	1556,4	1556,4	± 0,2
1,4738 ± 0,0002	Óleo (G)	1556,4	1556,4	1556,4	1556,4	± 0,2

A partir desses valores foi possível construir o gráfico da evolução do comprimento de onda do vale selecionado em função do índice de refração do meio externo, mostrado na Figura 26.

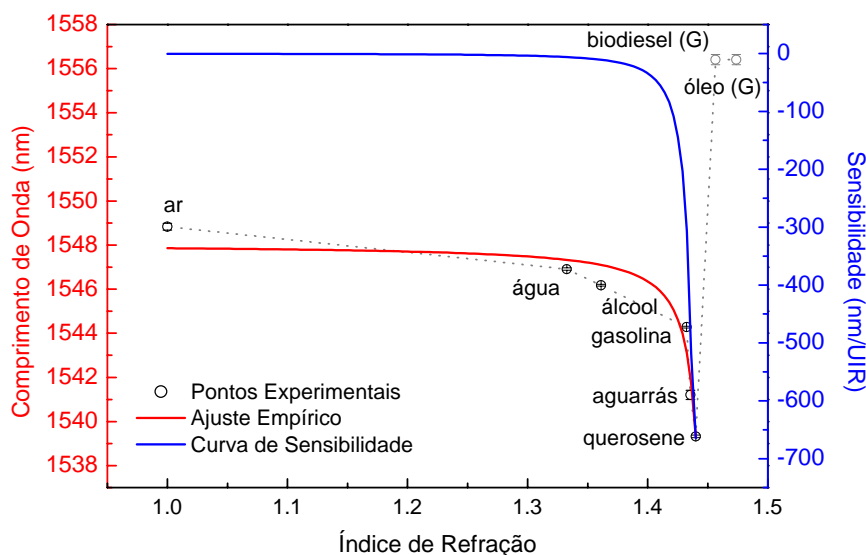


Figura 26 – Gráfico da evolução do comprimento de onda em função dos índices de refração das substâncias analisadas.

Para o ajuste dos pontos experimentais foi utilizado uma equação racional empírica  $\lambda = (b + n)/(a + c \times n)$ , em que  $\lambda$  é comprimento de onda referente ao ar,  $n$  se refere ao índice de refração da amostra e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são as constantes do ajuste (Kamikawachi *et. al.*, 2007). A curva de sensibilidade foi obtida por meio da derivada do ajuste.

Para as substâncias com índice de refração menor do que o da casca é observado um deslocamento em comprimento de onda mesmo quando somente a cavidade da CLPG se encontra imersa nas amostras. Esse deslocamento é resultado da alteração do caminho ótico percorrido pelo sinal que se propaga na casca quando o meio externo muda. O caminho ótico depende do índice de refração do meio externo. A alteração do caminho ótico ocasiona uma variação no atraso de fase de um dos braços do interferômetro e, portanto, numa alteração na posição de cada franja do padrão interferométrico.

Observou-se uma resposta melhor do dispositivo em relação às substâncias com maiores índices de refração, se comparado com o experimento anterior. Foi possível verificar uma banda de atenuação no espectro de resposta do dispositivo quando somente a cavidade do mesmo foi colocada em contato com o biodiesel e o óleo, entretanto, não foi possível observar as franjas de interferência. Nestes casos a potência ótica que se propaga na casca é atenuada rapidamente após encontrar o meio externo com índice de refração maior que o da casca da fibra, e não é reacoplada para o modo de núcleo. Nesta condição observa-se apenas um vale de atenuação simples no espectro de transmissão. Na determinação do comprimento de onda central deste vale para essas substâncias não foi observado nenhum deslocamento espectral significativo, inviabilizando, portanto, seu emprego para a caracterização dessas substâncias.

A Figura 27 mostra a razão entre os espectros do LED e da CLPG1c, quando a cavidade está em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol tratado, cujos valores de índices de refração são maiores que o da casca. Apesar de as franjas interferométricas não aparecerem, é possível visualizar um vale de atenuação no espectro de resposta da rede.

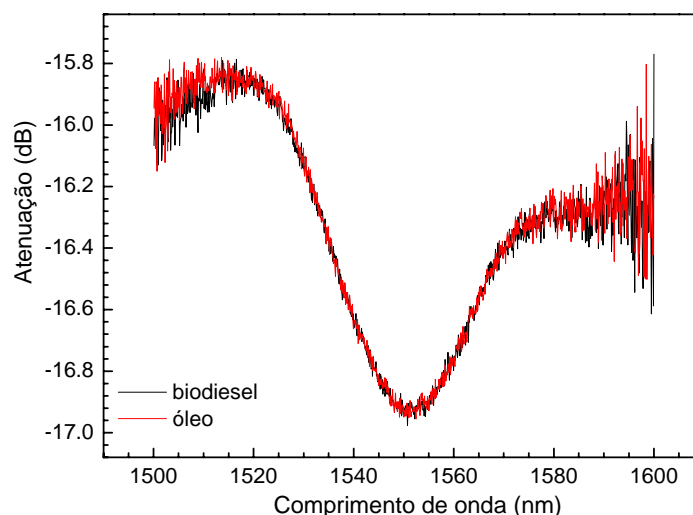


Figura 27 - Espectro da razão entre o sinal do LED e a CLPG1c, quando a cavidade está em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol tratado.

Pode-se observar ainda na Figura 27 que a banda de atenuação obtida se assemelha a um vale principal de uma LPG comum quando imersa no ar. O que ocorre é que a potência ótica que está sendo propagada no núcleo da fibra é acoplada para modos de casca quando se depara com a LPG, ainda no ar, que possui índice de refração menor que o da casca, ocasionando o surgimento do vale de atenuação dado pela condição de casamento de fase. Uma grande parte da radiação que continua a se propagar pela casca na região da cavidade é perdida para o meio externo, no entanto, não existe seletividade nessa perda. A quantidade de energia que se mantém confinada na casca é regida pela reflexão de Fresnel, a qual acontece na interface casca – meio externo, uma vez que o índice de refração do meio externo é maior que o da casca e que, portanto, a condição de reflexão interna total não é mais satisfeita. Portanto, para essas substâncias não ocorre um reacoplamento para o modo de núcleo com intensidade suficiente para formar o padrão interferométrico. O que se observa é apenas o sinal da potência ótica confinada no núcleo da fibra, a qual é refletida pela extremidade da fibra espelhada e proporciona como resposta a banda de atenuação de uma LPG simples no ar.

Como não foi possível monitorar a evolução do espectro da LPG que deu origem a esta CLPG, uma vez que a fibra foi primeiramente espelhada para depois ser gravada a LPG, não é possível saber a eficiência dessa rede. Entretanto, com este experimento, talvez seja possível estimar as características da LPG gravada, sendo que, como se observa na Figura 27, a que tudo indica se refere à banda de resposta da LPG no ar. Como o acoplamento para os modos de casca ocorre onde o meio externo é o ar, a posição do vale de atenuação da LPG não é influenciada pelo óleo ou pelo biodiesel que somente envolve a fibra na região da cavidade. Portanto, levando em consideração a posição espectral do vale de atenuação, os espectros observados não são capazes de fornecer informação sobre a natureza dessas substâncias.

Quanto à sensibilidade da rede ao índice de refração do meio externo, em cada método realizado, conforme mostra a Tabela 11, percebe-se que quando a CLPG1c está totalmente imersa nas substâncias a faixa de

sensibilidade do sensor é maior, uma vez que existe a contribuição da LPG e da cavidade nas medidas. Contudo, nota-se que a contribuição da cavidade para uma boa sensibilidade do dispositivo quanto ao índice de refração é significativa e, apesar de a sensibilidade diminuir para algumas substâncias (gasolina, aguarrás e querosene), tem-se um melhor resultado quanto ao desempenho do dispositivo na análise de substâncias com índice de refração igual ou maior que o da casca, embora ainda não seja possível distinguir com clareza tais substâncias.

Tabela 11 – Comparação entre os valores de sensibilidade da CLPG1c quando totalmente imersa e quando somente a cavidade está imersa em diferentes substâncias.

<b>Substâncias</b>	<b>Sensibilidade (nm/UIR) CLPG1c – totalmente imersa</b>	<b>Sensibilidade (nm/UIR) CLPG1c – cavidade imersa</b>
Ar	0	0
Água	-20	-12
Álcool	-25	-15
Gasolina	-485	-460
Aguarrás	-800	-590
Querosene	-1000	-657

#### 4.3.3. Partes da Cavidade da CLPG1c Imersas nas Substâncias

##### 4.3.3.1. Imergindo 1,0 cm da Cavidade da CLPG1c nas Substâncias

Observa-se através da Figura 28 que, quando somente 1,0 cm da cavidade da CLPG1c é colocada em contato com algumas substâncias (ar, biodiesel de girassol e óleo de girassol), ainda é possível visualizar as franjas do espectro de reflexão do dispositivo. Porém, estas franjas sofrem uma variação em amplitude em função do índice de refração externo. Essa variação em amplitude ocorre ao longo de toda a faixa espectral observada. Nessas condições experimentais, uma porção menor da cavidade está em contato com as amostras de óleo e biodiesel e, portanto, a perda de intensidade da radiação

que se propaga nos modos de casca após a passagem pela LPG é menor em comparação com o caso anterior, quando toda a cavidade estava imersa na amostra. A casca passa assim a propagar uma quantidade tal de energia que, ao encontrar novamente a LPG, é reacoplada para o núcleo e possibilita a formação do padrão interferométrico. A temperatura é um fator muito importante neste caso, uma vez que interfere no índice de refração das substâncias e, portanto, qualquer variação neste parâmetro pode afetar a resposta do dispositivo.

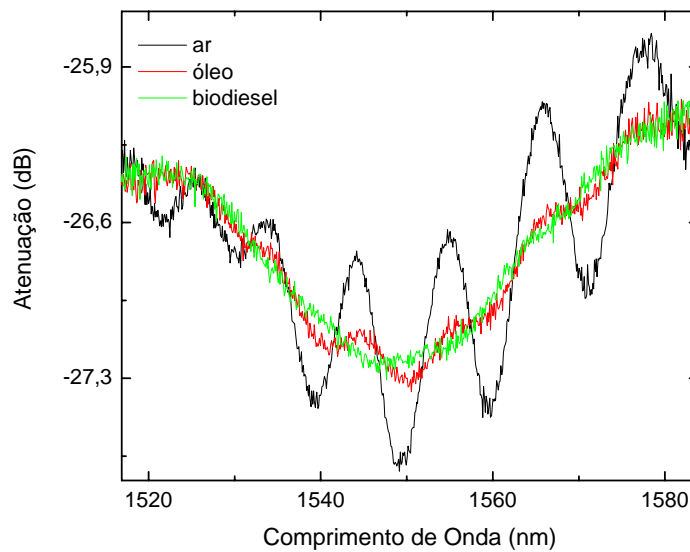


Figura 28 - Espectros de transmissão da CLPG1c, em escala logarítmica e ampliada, quando 1,0 cm da cavidade está imersa em diferentes substâncias.

#### 4.3.3.2. Imergindo 0,5 cm da cavidade da CLPG1c nas Substâncias

A Figura 29 apresenta os espectros referentes à resposta da CLPG1c quando somente 0,5 cm da cavidade é imersa em ar, biodiesel de girassol e óleo de girassol tratado. Observa-se que as franjas de interferência inerentes ao espectro de reflexão do dispositivo continuam sofrendo uma variação em amplitude em função do índice de refração externo, assim como no experimento anterior. Contudo, conforme esperado, é possível visualizar com



maior definição a atenuação das franjas conforme o aumento do índice de refração do meio externo.

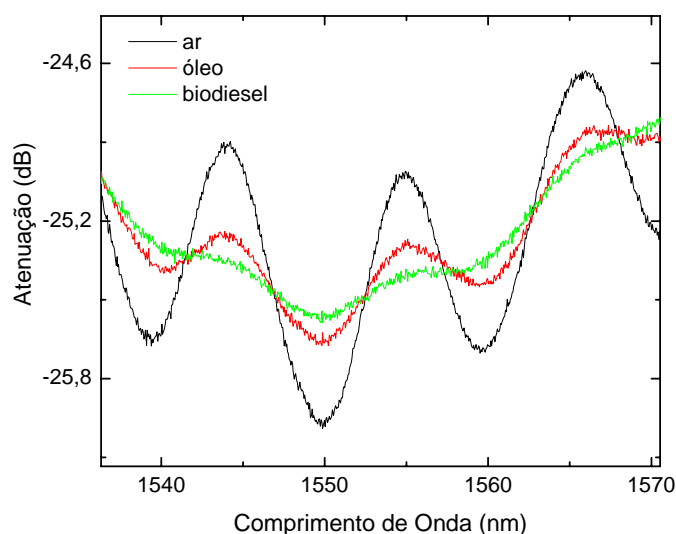


Figura 29 – Espectros de transmissão da CLPG1c, em escala logarítmica e ampliada, quando 0,5 cm da cavidade está imersa em diferentes substâncias.

De fato, para o óleo cujo índice de refração é muito acima àquele da casca, a amplitude registrada no espectro de resposta é maior em comparação com a do biodiesel, de índice de refração muito próximo ao da casca, devido à reflexão do sinal existente entre casca e meio externo. De acordo com os experimentos anteriores, à temperatura de 20°C, pode-se considerar que o índice de refração do biodiesel se equivale ao da casca da fibra. No guiamento do sinal pelo dispositivo, após passar pela LPG, a radiação acoplada para os modos de casca encontra em parte da cavidade “casca infinita”, perdendo boa parte da potência ótica para o meio externo. A grande diminuição da intensidade resulta em um padrão de interferência com franjas de menor visibilidade.

#### 4.4. ESTUDO DO EFEITO TERMO ÓTICO EM MISTURAS BIODIESEL X ÓLEO.

O biodiesel e o óleo, como a maioria dos líquidos possui coeficiente termo ótico negativo e, o aumento da temperatura causa a diminuição do valor do índice de refração da substância. Com o intuito de estudar as alterações causadas pelo efeito termo ótico ao índice de refração de amostras de biodiesel, óleo e suas misturas, foram produzidas e analisadas diferentes amostras. Cada uma das amostras foi submetida a um aumento de temperatura, quando em contato com a CLPG1c (rede e cavidade totalmente imersas na amostra). O aumento da temperatura acarretou a diminuição do índice de refração das amostras, tornando-os menores que o índice de refração da casca da fibra e assim, possibilitando a visualização do vale de atenuação e das franjas de interferência no espectro de resposta do dispositivo. As amostras utilizadas tiveram seus índices de refração medidos pelo refratômetro de Abbe, em temperatura de  $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  e os valores obtidos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Índices de refração das amostras medidos à temperatura de  $(20,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ .

Amostras	Proporção	Índice de refração
1	Biodiesel 100%	$1,4563 \pm 0,0004$
2	Biodiesel 80% x 20% Óleo	$1,4601 \pm 0,0001$
3	Biodiesel 60% x 40% Óleo	$1,4634 \pm 0,0001$
4	Biodiesel 40% x 60% Óleo	$1,4665 \pm 0,0001$
5	Biodiesel 20% x 80% Óleo	$1,4687 \pm 0,0001$
6	Óleo 100%	$1,4738 \pm 0,0002$

A Figura 30 representa a evolução do espectro de resposta do interferômetro quando totalmente imerso (LPG e cavidade) em amostra de biodiesel de girassol 100% (amostra 1, conforme Tabela 12), a qual passou por processo de aquecimento.

Esta substância analisada apresenta índice de refração de  $1,4563 \pm 0,0004$  à temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , pouco maior que o índice de refração da casca da fibra, portanto, não foi necessário um grande aumento de temperatura à amostra para que, devido ao efeito termo ótico, o índice de refração atingisse

valores menores que o da casca. Ainda observando a Figura 30, quando a temperatura atinge 28°C já é possível verificar a existência do padrão de interferência e, conforme a temperatura aumenta, ocorre o deslocamento desse padrão para maiores comprimentos de onda, como esperado. A linha preta tracejada ajuda a visualizar esse deslocamento em comprimento de onda. Dois fatores contribuem para esse deslocamento: a diminuição do índice de refração da amostra devido ao aquecimento da mesma, e a sensibilidade térmica do dispositivo (ver equação 04).

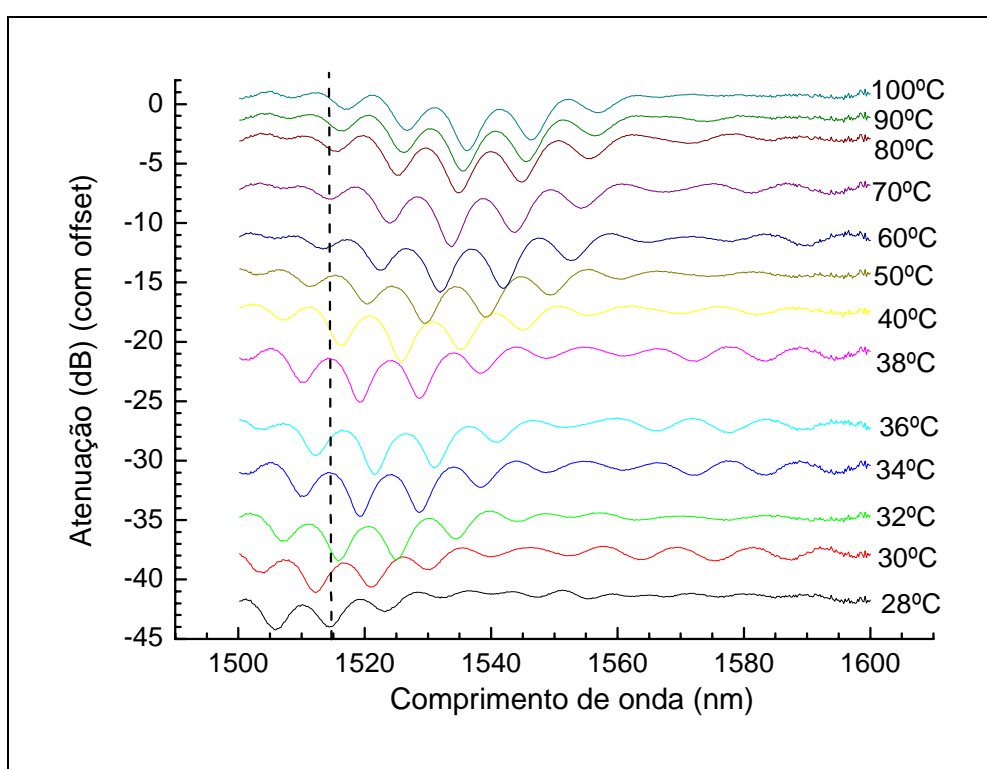


Figura 30 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento da temperatura da amostra 1.

A Figura 31 também representa a evolução do espectro de resposta do interferômetro, porém quando imerso em amostra de biodiesel de girassol 80% e óleo 20% (amostra 2), a qual também passou por processo de aquecimento.

Esta substância analisada apresenta índice de refração de  $1,4601 \pm 0,0001$  à temperatura de 20°C (Tabela 12), maior que o índice de refração da casca da fibra. Observa-se que não foi necessário um grande aumento na

temperatura da amostra para que, devido ao efeito termo ótico, o índice de refração da mesma atingisse valores menores que o da casca. Ao observar a Figura 31, nota-se que quando a temperatura da amostra atinge 36°C já é possível verificar a existência do padrão de interferência e, conforme a temperatura aumenta continua ocorrendo o deslocamento desse padrão para maiores comprimentos de onda, assim como na Figura 30 para a amostra 1.

Perceberemos que, para todas as outras Figuras seguintes, referentes às demais amostras, foi verificado o mesmo comportamento. Contudo, conforme a concentração de óleo aumenta o calor necessário para que o índice de refração passe a ser menor que o índice de refração da casca da fibra, é cada vez maior, uma vez que o óleo possui valor de índice de refração muito grande.

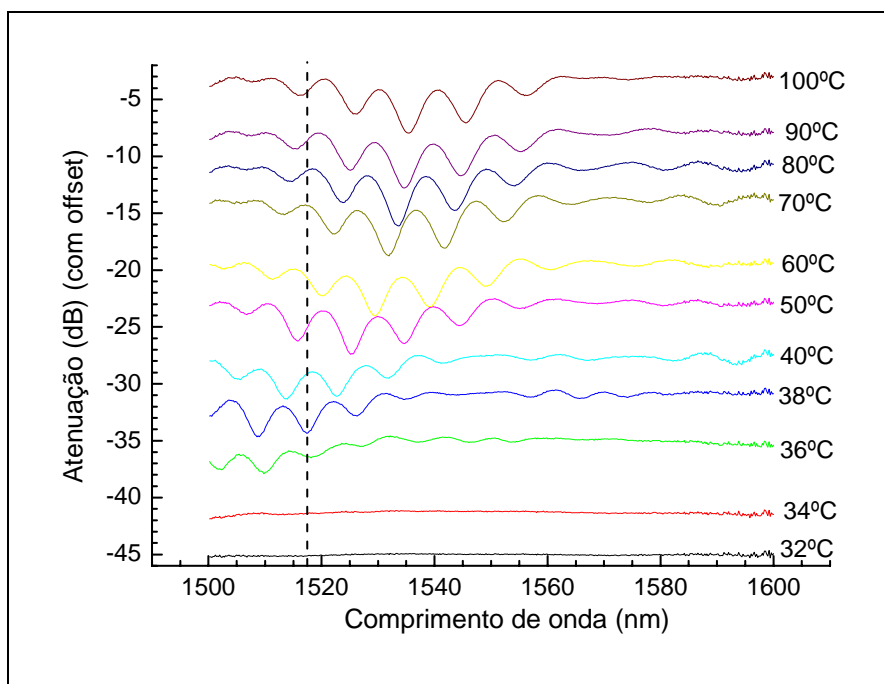


Figura 31 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento da temperatura da amostra 2.

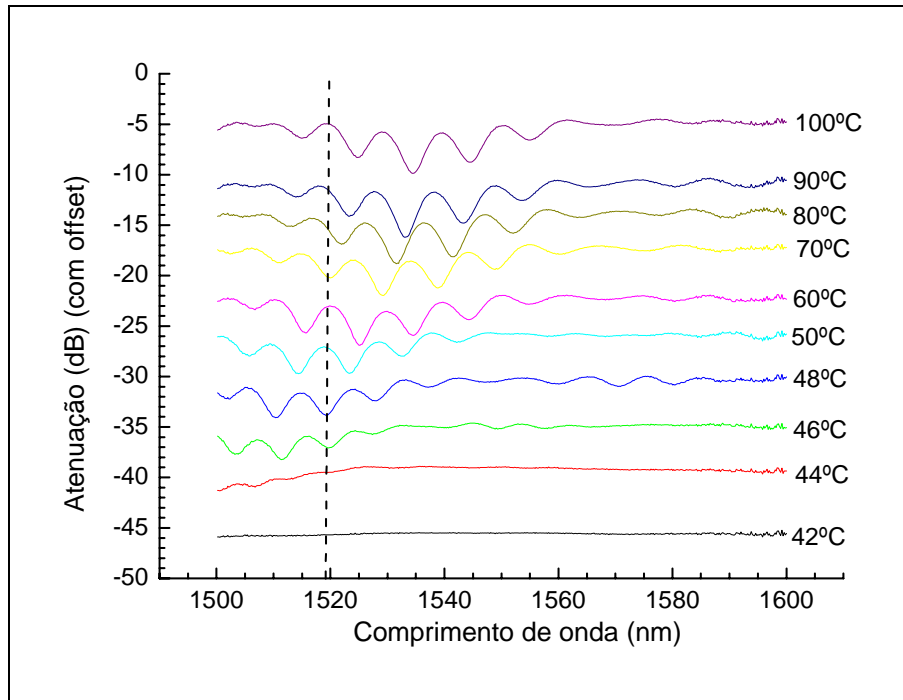


Figura 32 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento da temperatura da amostra 3.

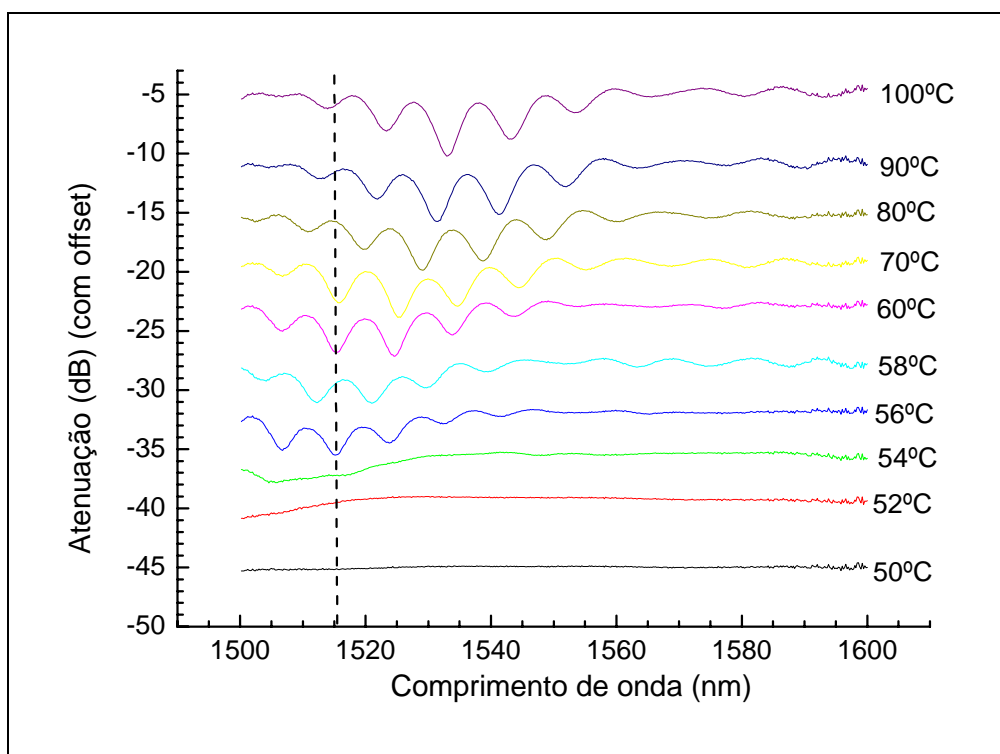


Figura 33 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento da temperatura da amostra 4.

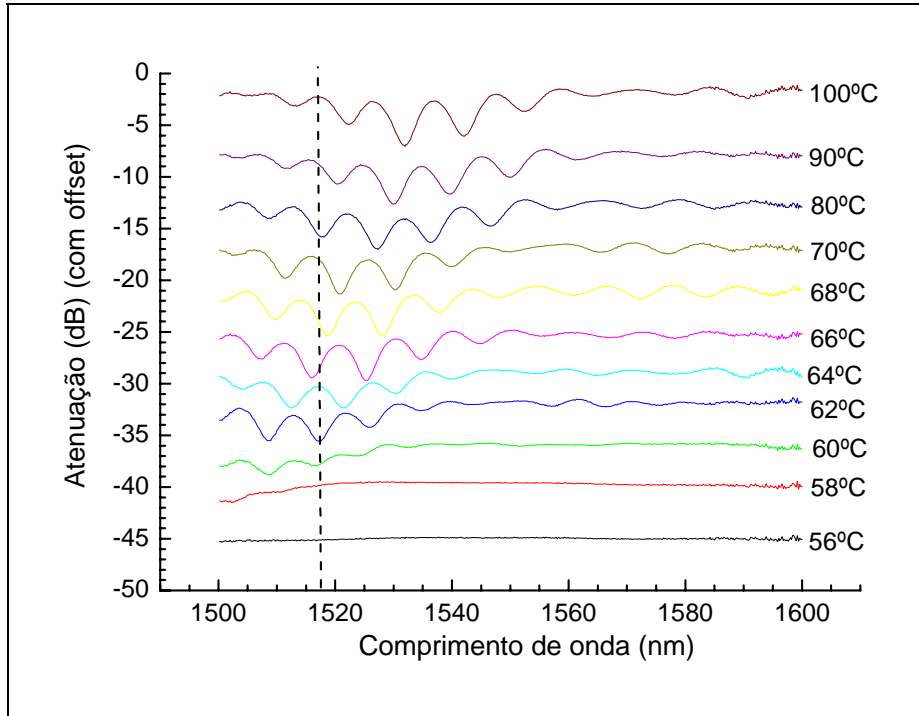


Figura 34 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento da temperatura da amostra 5.

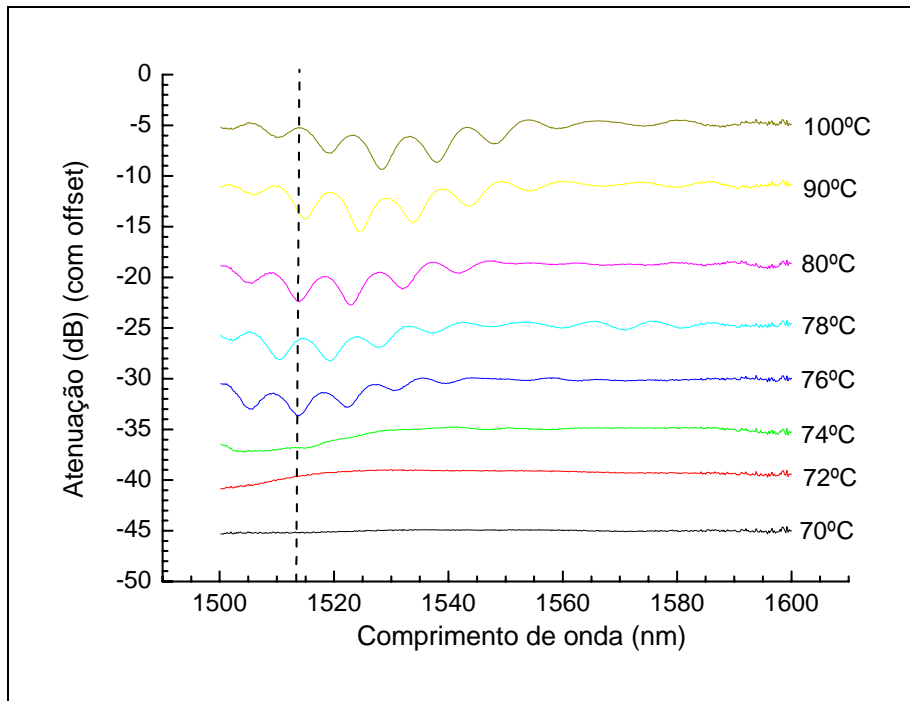


Figura 35 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo conforme o aumento da temperatura da amostra 6.

O deslocamento em comprimento de onda apresenta um comportamento não linear com o aumento de temperatura, sendo que, para pequenas variações de temperatura na região próxima àquela em que as franjas se tornam visíveis e, portanto, para índices de refração próximos ao da casca, os desvios são maiores. Este comportamento é esperado, uma vez que a resposta do dispositivo às variações de índice de refração apresenta um comportamento não linear (ver Figura 26).

Após constatar que a temperatura influencia o índice de refração das substâncias facilitando a visualização do padrão de interferência do dispositivo, e após verificar o comportamento do dispositivo para cada temperatura avaliada, pôde-se perceber que à temperatura de 90°C, as franjas são bem visíveis tanto para o biodiesel quanto para o óleo e também para as misturas intermediárias. Portanto, foram analisados durante as medições, os comportamentos dos espectros do interferômetro, quando este em contato com as amostras e mantendo a temperatura à 90°C, como mostra a Figura 36.

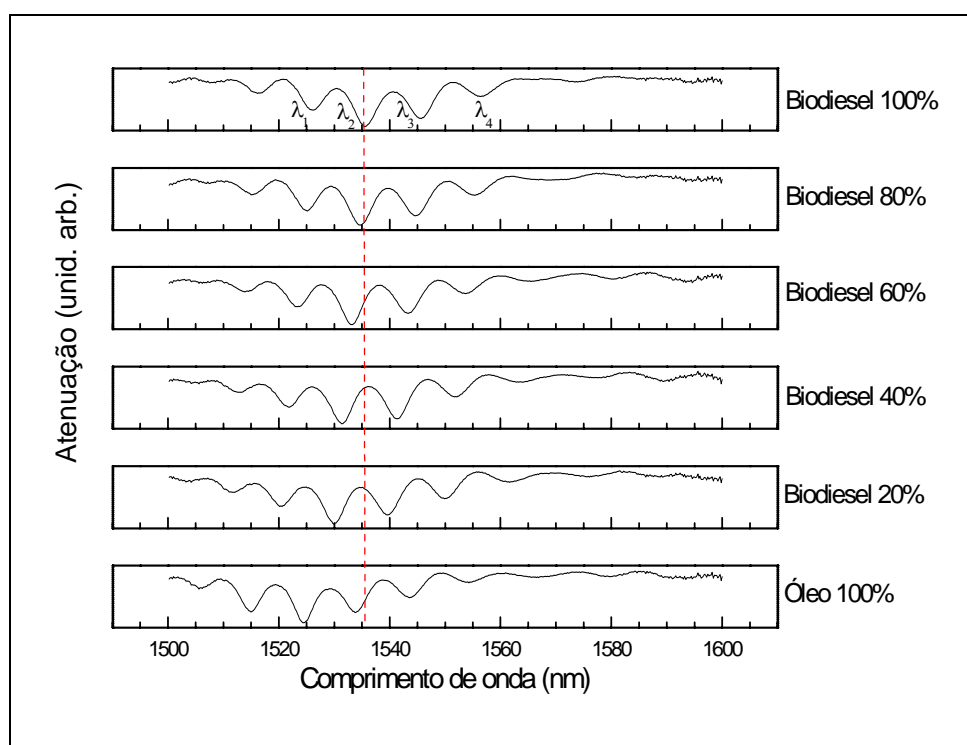


Figura 36 – Evolução dos espectros de resposta do dispositivo quando em contato com as amostras em temperatura de 90°C.

A linha tracejada indica a posição de uma franja de interferência, facilitando a visualização do deslocamento para menores comprimentos de onda, à medida que o índice de refração das amostras aumenta.

A Tabela 13 apresenta os valores dos comprimentos de onda das franjas de interferência analisadas e os erros associados ao experimento e ao sistema de medição, levando em consideração o erro sistemático do OSA ( $\pm 0,5$  pm) e o desvio padrão das médias dos dados obtidos durante os experimentos.

Tabela 13 - Valores dos comprimentos de onda das franjas de interferência e as incertezas associadas para cada amostra à 90°C.

[C] %	$\lambda_1$ (nm)	Incerteza (nm)	$\lambda_2$ (nm)	Incerteza (nm)	$\lambda_3$ (nm)	Incerteza (nm)	$\lambda_4$ (nm)	Incerteza (nm)
100	1524,63	$\pm 0,27$	1534,50	$\pm 0,26$	1544,31	$\pm 0,31$	1555,35	$\pm 0,37$
80	1523,37	$\pm 0,36$	1532,77	$\pm 0,04$	1543,06	$\pm 0,24$	1554,10	$\pm 0,22$
60	1522,11	$\pm 0,15$	1531,65	$\pm 0,33$	1541,54	$\pm 0,32$	1552,45	$\pm 0,34$
40	1520,54	$\pm 0,33$	1530,37	$\pm 0,41$	1539,44	$\pm 0,13$	1550,30	$\pm 0,15$
20	1519,72	$\pm 0,41$	1529,45	$\pm 0,30$	1538,56	$\pm 0,38$	1548,49	$\pm 0,51$
0	1514,80	$\pm 0,23$	1524,29	$\pm 0,17$	1533,57	$\pm 0,12$	1543,41	$\pm 0,37$

A Figura 37 apresenta um gráfico do comportamento de quatro franjas do padrão interferométrico, indicadas na Figura 36, quando em contato com as amostras à 90°C. Como esperado, observa-se que para todos os vales, ocorre o deslocamento para menores comprimentos de onda à medida que o índice de refração da amostra aumenta. Ou seja, esse deslocamento para menores comprimentos de onda ocorre quando a concentração de óleo aumenta.



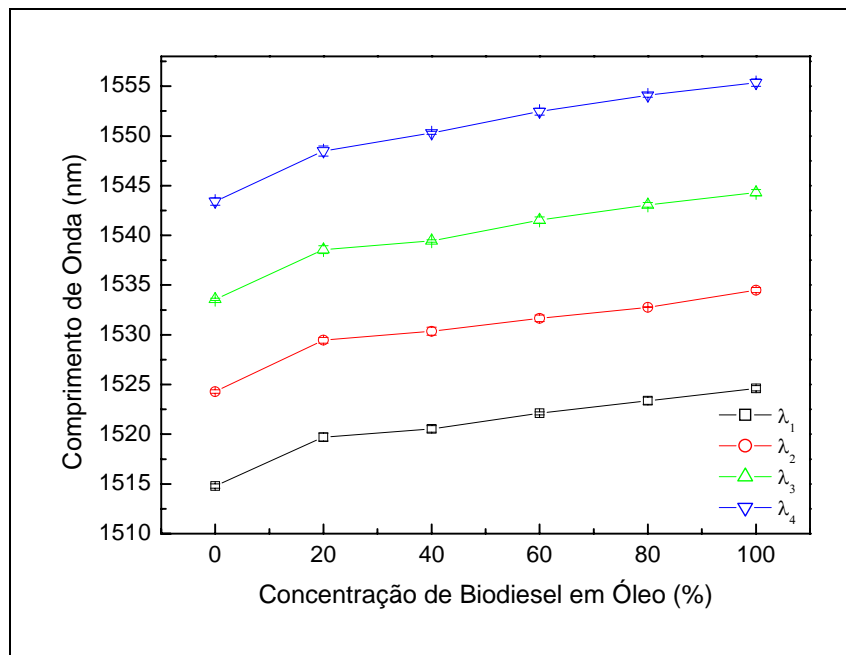


Figura 37 – Evolução de quatro franjas de interferência quando o dispositivo está imerso em diferentes concentrações de biodiesel e óleo.

É possível perceber, observando a Figura 37 e a Tabela 13 que, à temperatura de 90°C, o deslocamento em comprimento de onda apresenta um comportamento linear com o aumento da concentração de biodiesel em óleo, na faixa compreendida entre 20% e 100%. Para concentrações de biodiesel nas amostras menores do que 20% ocorre um aumento na inclinação da reta, indicando uma maior sensibilidade do dispositivo. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, nesta temperatura, dentre todas as amostras, o óleo é aquela que possui índice de refração mais próximo ao da casca da fibra, região de índices em que a sensibilidade da CLPG é maior.

A Figura 38 mostra o ajuste linear realizado para o comportamento dos dados experimentais apresentados na Figura 37, referentes ao deslocamento em comprimento de onda das franjas interferométricas, conforme a variação da concentração de biodiesel em óleo de 20 a 100%.

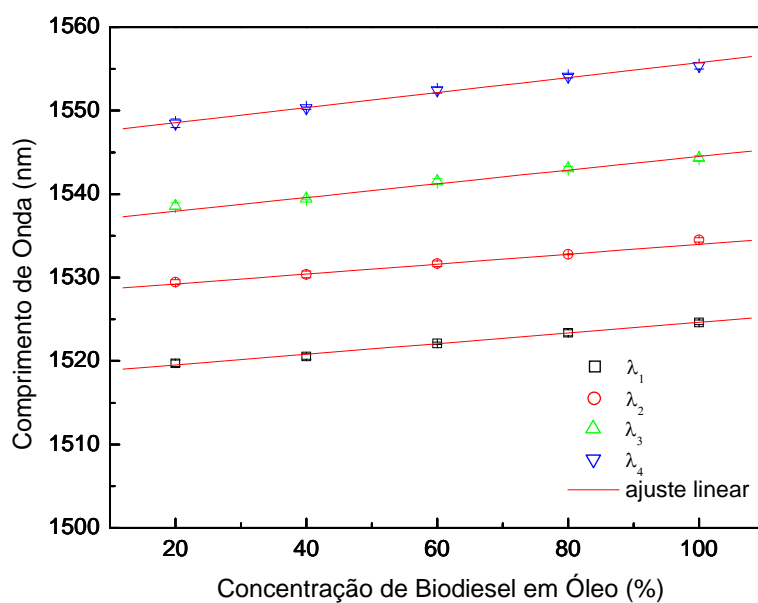


Figura 38 – Ajuste linear do gráfico de evolução de quatro franjas de interferência quando o dispositivo está imerso em diferentes concentrações de biodiesel e óleo.

Com esse ajuste linear foi encontrada a sensibilidade do dispositivo, variando de 63,2 a 90,1 pm / %. A sensibilidade média encontrada para o dispositivo foi de 70 pm / % e, multiplicando o inverso deste valor pela estabilidade em comprimento de onda do OSA ( $\pm 10$  pm), obteve-se a resolução média do dispositivo, a qual foi de 0,14 % de biodiesel em óleo.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

#### 5.1. CONCLUSÕES

Após as escritas das redes de período longo (LPG1a e LPG1b) nas fibras óticas foram realizadas caracterizações quanto à sensibilidade desses dispositivos ao índice de refração do meio externo. Foi possível perceber que as LPG podem ser amplamente empregadas como transdutores de índice de refração de substâncias, desde que estas possuam índices de refração que não ultrapassem àquele da casca da fibra ótica. Os resultados mostraram que a eficiência do dispositivo para detectar as substâncias (biodiesel de girassol, óleo de girassol e óleo de fritura) com índices de refração igual ou maiores que o da casca foi significativamente reduzida. Por meio das caracterizações das LPG1a e LPG1b, gravadas no mesmo tipo de fibra ótica (fibra ótica de sílica - *Nuffern*®), foi possível estimar o valor aproximado do índice de refração da casca,  $1,45845 \pm 0,00549$ , a partir dos ajustes do modelo teórico que descreve  $\lambda$  em função de  $n$ , em uma temperatura ambiente mantida constante (20°C).

Os resultados apresentados nesse trabalho indicam que a LPG, fabricada em uma fibra ótica de sílica, pode ser uma promissora ferramenta para verificação das relações existentes entre o biodiesel e seu óleo de origem, desde que ela seja estruturada em uma configuração interferométrica. A rede de período longo em cascata foi utilizada no intuito de suprir as dificuldades apresentadas na utilização de uma LPG simples para detecção de substâncias com índices de refração igual ou maior que o da casca da fibra, em temperatura ambiente. Contudo, observou-se que imergindo totalmente a CLPG1c nas substâncias de análise, pôde-se notar um comportamento muito semelhante às caracterizações feitas com a LPG comum. Para o experimento em que somente a cavidade do interferômetro foi exposta aos mensurandos, a

visibilidade do padrão interferométrico melhorou. A LPG atuando em uma estrutura interferométrica causou modificações perceptíveis nas intensidades das franjas. Um deslocamento em comprimento de onda também pôde ser observado em função dos índices de refração externos, inclusive para substâncias com índices de refração próximos ou maiores que aquele da casca, como é o caso do biodiesel de soja e dos óleos de fritura e de girassol. Entretanto, essas duas variações no processo de leitura, referentes ao deslocamento do comprimento de onda do vale de atenuação principal e também à variação de intensidades conforme o aumento do índice de refração externo ao qual o dispositivo está submetido, podem dificultar a interpretação dos espectros de resposta. Os resultados obtidos na imersão da cavidade inteira da CLPG1c também apresentaram dificuldades de leitura das respostas, apresentando espectros com intensidade reduzida, de difícil visualização do padrão interferométrico. Entretanto, imergindo apenas uma pequena porção da CLPG1c nos analitos, cerca de 0,5 cm de comprimento, foi possível verificar a variação na intensidade dos espectros de resposta do dispositivo, com melhor intensidade e resolução. Com esses resultados seria possível produzir transdutores de índice de refração baseados em um interferômetro de Michelson aptos a verificar a qualidade do biodiesel, analisando a variação de intensidade do espectro de resposta.

Ainda na tentativa de melhorar o desempenho do dispositivo, foi proposto o método em que, elevando-se a temperatura das amostras durante o processo de interrogação, o índice de refração das mesmas diminuiu, devido ao efeito termo ótico. Isso fez com que os valores de índice de refração das substâncias analisadas ficassem dentro da faixa de maior sensibilidade do transdutor, ou seja, as amostras ficaram com índice de refração menor que o da casca da fibra ótica. Os resultados imergindo todo o dispositivo ótico (LPG e cavidade) nas misturas de biodiesel e óleo apresentaram-se satisfatórios e, pôde-se observar que fixando uma temperatura adequada para a amostra e associando a isto a resposta espectral do dispositivo, é possível, futuramente, levantar uma curva de calibração. Contudo, é importante ressaltar que a

escolha da temperatura da amostra durante as medições depende, principalmente, do índice de refração da amostra, do seu coeficiente termo ótico e da faixa dinâmica do dispositivo. Foi possível obter a sensibilidade média, equivalente a 70 pm / % e a resolução média do dispositivo, equivalente a 0,14 %. Os resultados finais deste trabalho, verificando as respostas do dispositivo quanto ao índice de refração do biodiesel, do óleo e suas misturas, mostraram-se de grande valia na análise de substâncias com índices de refração que excedem ao da casca da fibra de sílica e viabiliza a utilização de estruturas de LPG como transdutores de índice de refração, independente do valor do índice de refração das substâncias a serem avaliadas.

## 5.2. TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se como trabalhos futuros o aprimoramento da metodologia para obtenção de redes de período longo em cascata mais eficientes. Para tanto seria necessário fazer um estudo dos parâmetros de gravação das redes de período longo e melhorar o processo de espelhamento do segmento de fibra ótica na qual a LPG será gravada, verificando a qualidade dos reagentes utilizados no processo, tempo de imersão do segmento de fibra na solução de Nitrato de Prata para obtenção de uma melhor refletividade da potência ótica guiada e monitorar variações de outros parâmetros que possam influenciar o procedimento.

Sugere-se também a melhoria na metodologia para obtenção das respostas do dispositivo quanto ao índice de refração quando em contato com os analitos. Para isso, deve-se estudar e construir uma configuração do sistema de medição mais eficiente para que se possa obter uma boa reprodutibilidade das respostas, diminuindo incertezas e erros associados ao sistema de medição. Com isso seria possível obter as características do interrogador quanto à resolução, linearidade e confiabilidade, podendo aplicar o

transdutor de índice de refração baseado em estrutura de LPG para análise de produtos comerciais.

## REFERÊNCIAS

AGRAWAL, G. P. Fiber – **Optic Communication Systems**, ed. 2, John Wiley & Sons, 1997.

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

ALCÂNTARA, R., AMORES, J., CANOIRA, L., FIDALGO, E., FRANCO, M. J., NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from, soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, v. 18, p. 515 – 527, 2000.

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

BATHIA, V. Properties and Sensing Applications of Long Period Gratings. **Doctorate Thesis**, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.

BATHIA, V., VENGSARKAR, A. M. Optical fiber long-period grating sensors. **Optics Letters**, v. 21, nº. 9, 1996.

BEY, S. K. A. K., CHUNG, C., LAM, C., SUN, T., GRATTAN, K. T. V. Chloride ion optical sensing using a long period grating pair. **Sensors and Actuators A**, v.141, p. 390 – 395, 2008.

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

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

CHERN, G. W., WANG, L. A. Transfer-matrix method based on perturbation expansion for periodic and quasi-periodic binary long-period gratings. **Optical Society of America**, v. 16, nº 11, Novembro, 1999.

CHIANG, K.S., LIU, Y., MG, N. M., DONG, X. Analysis of etched long-period grating and its response to external refractive index. **Electronics Letters**, v. 36, p. 966 – 967, 2000.

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

COSTA, R. Z. V. Produção, Estabilização e Caracterização de Redes Fotorrefrativas de Período Longo em Fibras Óticas para Sensores. **Tese de Doutorado**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2009.

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



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

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

DUHEN, O., HENNINOT, J. F., DOUAY, M. Study of in fiber Mach-Zehnder interferometer based on two spaced 3-dB long-period gratings surrounded by a refractive index higher than that of silica. **Optics Communications**, v. 180, p. 255 – 262, 2000.

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

FALATE, R. Produção e Caracterização de Redes de Período Longo para Aplicações em Sensoriamento. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2002.

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

FALATE, R., KAMIKAWACHI, R. C., FABRIS, J. L., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J. Fiber optic hydrocarbon sensors based on long period gratings. **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, v. 3, n<sup>o</sup>. 5, p. 47 – 55, 2004.

FALATE, R., KAMIKAWASHI, R. C., FABRIS, J. L., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J. Fiber Optic Sensors for Hydrocarbon Detection. **Sensors and Actuators B**, v. 105, n.º. 2, p. 430 – 436, 2005.

FALATE, R. Redes de Período Longo Fabricadas com Arco Elétrico como Sensores de Parâmetros Físico-Químicos. **Tese de Doutorado**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2006.

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

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

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

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

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

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

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, nº. 5, p. 405 – 416, 2001.

GAO, K., FANG, Z. A new method of measuring the waveguide dispersion factor and the thermo-optic coefficient of long-period fiber gratings. **Optics Communications**, v. 244, p. 227 – 231, 2005.

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

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

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

HIGUERA, L. M. J. **Optical Sensors**, Publicações da Universidade de Cantabria, 1998.

HILL, K. O., FUJII, Y., JOHNSON, D. C., KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection fiber fabrication. *Appl. Physics Letters*, v. 32, nº. 10, p. 647 – 649, 1978.

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

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

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

KAMIKAWACHI, R. C. Estudo de Redes de Período Longo como Elemento Sensor de Hidrocarbonetos. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2003.

KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Influence of External Medium refractive index on the waveguide dispersion factor and thermo-optic coefficient of cascaded long-period gratings. **Proceedings of SPIE**, P. ThE84, 2006.

KAMIKAWACHI, R. C., POSSETTI, G. R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Influence of the surrounding refractive index on the thermal and strain sensitivities of a cascaded long period grating. **Measurement Science and Technology**, v. 18, p. 3111 – 3116, 2007.

KAMIKAWACHI, R. C., ABE, I., PATERNO, A. S., KALINOWSKI, H. J., MULLER, M., PINTO, J. L., FABRIS, J. L. Determination of thermo-optic coefficient in liquids with fiber Bragg grating refractometer. **Optics Communications**, v. 281, p. 621 – 625, 2008.

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

KIM, C. S., HAN, Y., LEE, B. H., HAN, W. T., PAEK U. C., CHUNG, Y. Induction of the refractive index change in B-doped optical fibers through relaxation of the mechanical stress. **Optics Letters**, v. 24, p. 646 – 648, 1999.

KLEMBA, F., KAMIKAWASHI, R. C., MULLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L. Sensor a fibra ótica para detecção de hidrocarbonetos em oleodutos. **Anais do Rio Oil & Gás Expo and Conference 2004**, IBP7604, 2004.

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

KONDO, Y., NOUCHI, K., MITSUYU, T., WATANABE, M., KAZANSKY, P., HIRAO, K. Fabrication of long period fibre gratings by focused irradiation of infra-red femtosecond laser pulses. **Optics Letters**, v. 24, p. 646 – 648, 1999.

KOSINSKI, S. G., VENGSARKAR, A. M. Splice-based long period fiber gratings, in **Optical Fiber Sensors Conference**, OFC 98, paper ThG3, Technical Digest, p. 278 – 279, 1998.

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

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

LEMAIRE, P. J., ATKINS, R. M., MIZRAHI, V., REED, W. A. High pressure H<sub>2</sub> loading as technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity and thermal sensitivity in GeO<sub>2</sub> doped optical fibers. **Electronics Letters**, v. 29, p. 1191 – 1193, 1993.

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

MALITSON, I. H. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. **Journal of the Optical Society of America**, v. 55, p. 1205 – 1208, 1965.

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

NAGEL, S., MACCHESNEY, J. B., WALKER, K. L. An overview of the modified chemical vapor deposition (MCVD) process and performance. **IEEE, Journal Quantum Electron**, v. 18, p. 459 – 476, 1982.

NYE, M. J., WILLIAMSON, T. W., DESHPANDE, S., SCHRADER, J.H., SNIVELY, W. H., YURKEWICH, T. P., FRENCH, C. R. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: preliminary tests. **Journal of America Oil Chemical Society**, v. 60, p. 1598 – 1601, 1983.

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

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

PATRICK, H.J., KERSEY, A. D., BUCHOLTZ, F., EWING, K. J., JUDKINS, J. B., VENGSARKAR, A. M. Chemical sensor based on long period fiber grating response to index of refraction. **Proceedings of Conference of Lasers Electro-Optics**, v.11, p. 420 – 421, 1997.

PATRICK, H. J., KERSEY, A. D., BUCHOLTZ, F. Analysis of the response of long period fiber grating to external index of refraction. **Journal of Lightwave Technology**, v.16, n. 9, p. 1606 – 1612, 1998.

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

POSSETTI, G. R. C., CÔCCO, L. C., YAMAMOTO, C. I., ARRUDA, L. V. R., FALATE, R., MULLER, M., FABRIS, J. L. Application of a long period fiber grating based transducer in the fuel industry. **Measurement Science and Technology**, v. 20, p. 1 – 9, 2009a.

POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., PREVEDELLO, C. L., MULLER, M., FABRIS, J. L. Salinity measurement in water environment with a long period grating based interferometer. **Measurement Science and Technology**, v. 20, 034003, 2009b.

POSSETTI, G. R. C. Sensor Inteligente à Fibra Ótica para Análise da Qualidade da Gasolina Brasileira. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2009.

REGO, G., OKHOTNIKOV, O., DIANOV, E., SULIMOV, V. High Temperature Stability of Long Period Fiber Gratings Produced using an Electric Arc. **Journal of Lightwave Technology**, v.19, nº. 10, p. 1574 – 1579, 2001.

SARFRAZ, K., JAMES, S. W., TATAM, R. P. Enhanced sensitivity fibre optic long period grating temperature sensor. **Measurement Science and Technology**, v. 13, p. 792 – 795, 2002.

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

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

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

VAN GERPEN, J., Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097 – 1107, 2005.

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

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



VENGSARKAR, A. M., LEMAIRE, P. J., JUDKINS, J. B., BATHIA, V., SIPE, J.E., ERDOGAN, T. Long period fiber gratings as band-rejection filters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 14, n<sup>o</sup>. 1, p. 58 – 65, 1996a.

VENGSARKAR, A. M., PEDRAZZANI, J. R., JUDKINS, J. B., LEMAIRE, P. J., BERGANO, N. S., DAVIDSON, C. R. Long period fiber grating based gain equalizers. **Optics Letters**, v. 21, n<sup>o</sup>. 5, p. 336 – 338, 1996b.

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

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



## ANEXO

ANEXO A – A pesquisa realizada durante o de Mestrado gerou um artigo submetido e aceito em Congresso.

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

