

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

**TÁRIK KAIEL MACHADO CARDOSO**

**TRANSDUTORES A FIBRA ÓTICA BASEADOS EM  
REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA PARA  
AVALIAÇÃO DA MISTURA PETRODIESEL-BIODIESEL**

**DISSERTAÇÃO**

**CURITIBA  
2010**

**TÁRIK KAIEL MACHADO CARDOSO**

**TRANSDUTORES A FIBRA ÓTICA BASEADOS EM REDES DE PERÍODO  
LONGO EM CASCATA PARA AVALIAÇÃO DA MISTURA  
PETRODIESEL-BIODIESEL**

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

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Márcia Muller

Curitiba

2010

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

---

- C268t Cardoso, Tárik Kaiel Machado  
Transdutores a fibra ótica baseados em redes de período longo em cascata para avaliação da mistura petrodiesel-biodiesel / Tárik Kaiel Machado Cardoso. — 2010.  
79 f. : il. ; 30 cm
- Orientador: José Luís Fabris  
Co-orientadora: Márcia Muller  
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. 74-9
1. Biodiesel. 2. Biocombustíveis. 3. Detectores de fibras ópticas.  
4. Detectores ópticos. 5. Transdutores. 7. LPG (Redes de período longo).  
8. Engenharia elétrica – Dissertações. I. Fabris, José Luís, orient. II. Muller, Márcia, 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

---

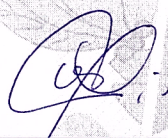
Título da Dissertação Nº 538:

**“Transdutores a fibra ótica baseados em redes de período longo em cascata para avaliação da mistura petrodiesel-biodiesel”**

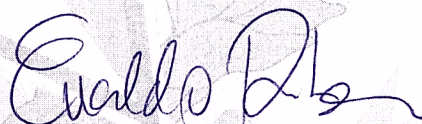
por

**Tárik Kaiel Machado Cardoso**

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 01 de setembro de 2010. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores:



Prof. José Luis Fabris, Dr.  
(Presidente – UTFPR)



Prof. Evaldo Ribeiro, Dr.  
(UFPR)



Prof. Nestor Cortez Saavedra Filho, Dr.  
(UTFPR)

Visto da coordenação:



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

As minhas dificuldades, responsáveis pelo sucesso e fracasso dessa empreitada.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador Prof. Dr. José Luis fabris

À minha co-orientadora Prof<sup>a</sup> Dra. Márcia Muller

À todos os colegas do Grupo de Dispositivos Fotônicos e Aplicações que contribuíram de alguma forma para a realização desse trabalho.

Em especial ao aluno de doutorado MSc. Gustavo Rafael Collere Possetti.

Ao técnico Rodrigo Ricetti.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos - Edital MCT/CNPq nº 27/2007 - Mestrado, processo 562370/2008-0, título: Transdutor a fibra ótica para análise de biodiesel.

À Capes, FINEP e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

À UTFPR, pelas instalações oferecidas para a realização desse trabalho.

Aos meus pais.

## RESUMO

# TRANSDUTORES A FIBRA ÓTICA BASEADOS EM REDES DE PERÍODO LONGO EM CASCATA PARA AVALIAÇÃO DA MISTURA PETRODIESEL-BIODIESEL

O biodiesel desponta como uma das mais promissoras alternativas ambientalmente corretas aos combustíveis fósseis. A falta de um sensor apropriado para medir sua quantidade na mistura petrodiesel-biodiesel surge como uma grande oportunidade de pesquisa. Este trabalho apresenta um estudo sobre a fabricação e a caracterização de dispositivos intrínsecos a fibra ótica com o intuito de constituir um transdutor capaz de determinar a concentração de biodiesel presente em misturas petrodiesel-biodiesel. A gravação destes dispositivos, as redes de período longo, foi feita por meio da técnica de incidência lateral ponto-a-ponto de radiação ultravioleta oriunda de um laser Excímero de  $KrF$  operando em 248 nm. Na avaliação da sensibilidade ao índice de refração do meio externo às redes foram utilizados fluídos com índices de refração entre 1,00 e 1,47. Através de um processo de espelhamento aplicado na extremidade das fibras se obtém um tipo de dispositivo conhecido como CLPG. É feita a análise para a imersão da rede e da cavidade no mensurando, só da cavidade, assim como de porções da cavidade. Os dados mais promissores foram conseguidos com pequena porção da cavidade imersa em mistura petrodiesel-biodiesel, um caso em que é possível medir o índice de refração com relação à intensidade do sinal e inferir a proporção de cada componente na mistura. Ao final os parâmetros metrológicos do sistema foram apurados indicando boa confiabilidade, principalmente para a faixa de misturas B60 a B100.

Palavras-chave: rede de período longo, rede de período longo em cascata, sensor à fibra ótica, biodiesel.

## ABSTRACT

### **OPTICAL FIBER TRANSDUCERS BASED ON CASCADED LONG PERIOD GRATINGS FOR PETRODIESEL-BIODIESEL BLEND ASSESSMENT**

The Biodiesel presents itself as one of the most promising environment friendly alternatives to the use of fossil fuels. The lack of a suitable sensor to measure the quantity of biodiesel in the petrodiesel-biodiesel blend consists a great research opportunity. This work presents the implementation of a recording system of long period gratings, through the point-by-point technique of lateral exposure to ultraviolet radiation from a KrF Excimer laser operating at 248 nm, at Laboratório de Laser of UTFPR with the goal of producing a transducer that can quantify the proportion of petrodiesel and biodiesel blends through the changes in the refraction index.

To evaluate the gratings sensitivity to the refraction index of the external environment, several liquids were used with refraction index ranging from 1.00 to 1.47. Through a reflective coating applied to the extremity of the fiber a kind of device usually called CLPG is obtained.

A detailed study of the properties of several parts of the transducer is made, we analyze the case of samples in contact with both the cavity and the grating, only with the cavity and finally with submerged portions of the cavity. The case of only a small part of the cavity immersed in the substance allows the measure of the refractive index related to signal strength. Finally, the metrological parameters of the system were evaluated indicating a good confiability, mainly for the B60 to B100 blends.

Keywords: long period grating, cascaded long period grating, fiber optic sensor, biodiesel.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de uma fibra ótica com perfil de índice de refração em degrau (Possetti, 2009).....	22
Figura 2: Diagrama esquemático da propagação de um sinal de banda larga em uma fibra ótica inscrita com uma LPG (Possetti, 2009).....	26
Figura 3: Diagrama da propagação da luz em uma fibra gravada com duas LPGs em série.....	29
Figura 4: Diagrama de um interferômetro de Michelson clássico (Hecht, 2002).....	30
Figura 5: Diagrama da potência ótica propagada em uma LPG com a ponta espelhada (CLPG). ....	32
Figura 6: Diagrama da potência ótica propagada uma LPG com a ponta espelhada quando a cavidade encontra-se imersa em três líquidos diferentes: a) um com índice de refração menor que o da casca; b) um com índice de refração próximo do da casca; c) um com índice de refração maior que o da casca.....	33
Figura 7: Foto em detalhe da montagem experimental da gravação com laser Excímero.....	35
Figura 8: Foto do sistema de gravação da LPG inscrita no segmento de fibra ótica previamente espelhada. A linha amarela pontilhada representa o caminho ótico percorrido pela radiação emitida pelo laser até atingir a fibra.....	36
Figura 9: Representação da montagem experimental do espelhamento das LPGs.....	38
Figura 10: Representação da montagem experimental das medidas de caracterização de LPG.....	41
Figura 11: Refratômetro de Abbe usado na medidas de índice (Bausch & Lomb). ....	42
Figura 12: Representação da montagem experimental das medidas de caracterização de CLPG....	43
Figura 13: a) Rede e cavidade, de 4cm, imersa no líquido. b) Cavidade de 4cm totalmente imersa no líquido. c) Cavidade de 4cm com apenas 0,8cm da cavidade imersa no líquido.....	44
Figura 14: Foto do sistema de medida montado para o estudo da cavidade.....	45
Figura 15: Gráfico da LPG exatamente antes de entrar em contato com a água, ao entrar em contato e exatamente depois.....	46
Figura 16: Espectro do LED conectado diretamente no OSA e espectro de transmissão de uma LPG em contato com o etanol.....	47
Figura 17: a) Espectro de transmissão do etanol dividido pelo espectro do LED. b) Espectro de transmissão do etanol dividido pelo espectro do LED e invertido em relação ao eixo X.....	48
Figura 18: Espectro invertido do etanol dividido pelo espectro do LED com a curva (em vermelho) aproximada através de múltiplas gaussianas (em verde). ....	48

Figura 19: Gráfico do espectro de transmissão do etanol dividido pelo espectro do LED em escala logarítmica com uma seta indicando a intensidade do maior vale.....	49
Figura 20: Espectro de transmissão da LPG1 dividido pelo espectro do LED em escala logarítmica em contato com o ar. ....	51
Figura 21: Espectros de transmissão da LPG1 divididos pelo espectro do LED em escala logarítmica com os índices de refração das substâncias imersas. ....	52
Figura 22: Espectros de reflexão da CLPG1 divididos pelo espectro do LED com a cavidade e a rede imersa no ar, etanol, biodiesel de girassol e óleo de girassol em escala logarítmica. ....	53
Figura 23: Espectros de reflexão da CLPG1 divididos pelo espectro do LED com apenas a cavidade imersa no ar, etanol, biodiesel de girassol e óleo de girassol em escala logarítmica.....	55
Figura 24: Espectro de reflexão da CLPGb divididos pelo espectro do LED no ar em escala logarítmica.....	56
Figura 25: Espectro de reflexão da CLPGb com a cavidade e a rede em contato com a água, o etanol e a gasolina divididos pelo LED e em escala logarítmica (acima). b) Espectro de reflexão da CLPGb com apenas a cavidade em contato com a água, o etanol e a gasolina divididos pelo LED e em escala logarítmica (abaixo).....	58
Figura 26: Espectros de reflexão da CLPG quando completamente imersa na água, etanol, biodiesel de canola e petrodiesel.....	59
Figura 27: a) Espectro de reflexão da CLPGb com a cavidade e a rede em contato com o ar, o biodiesel de girassol e o óleo de girassol divididos pelo LED e em escala logarítmica (cima). b) Espectro de reflexão da CLPGb com apenas a cavidade em contato com o ar, o biodiesel de girassol e o óleo de girassol divididos pelo LED e em escala logarítmica (baixo).....	60
Figura 28: Espectro de reflexão da CLPGb com 1 cm da meia cavidade em contato com o ar, o biodiesel de girassol e o óleo de girassol divididos pelo LED e em escala logarítmica. ....	62
Figura 29: Espectros de reflexão da CLPGa quando somente 1,0 cm da meia cavidade está imersa na água, no etanol, no biodiesel de canola e no petrodiesel.....	62
Figura 30: Gráfico do valor em comprimento de onda do pico centrado próximo a 1560nm da CLPGb quando 1cm da meia cavidade está em contato com o ar, a água, o álcool etílico, a gasolina, a aguarrás, o querosene, o biodiesel de girassol e o óleo de girassol (linha preta apenas para guia visual).....	63
Figura 31: Espectros de reflexão da CLPGa quando diferentes comprimentos da meia cavidade estão imersos na água, no etanol, no biodiesel de canola e no petrodiesel. ....	64
Figura 32: Espectros de reflexão da CLPGa quando 2,5cm da meia cavidade estão imersos em misturas petrodiesel S500-biodiesel de canola. O pico usado para a análise está indicado.....	66

Figura 33: Gráfico da altura do pico centrado em 1553 nm, indicado na figura 32, pela porcentagem de biodiesel no petrodiesel. A linha vermelha é um ajuste polinomial de terceira ordem..... 67

Figura 34: Gráfico da altura do pico centrado em 1553 nm, indicado na figura 32, pela porcentagem de biodiesel no petrodiesel. A linha vermelha é um ajuste linear entre B0 e B60 e a linha azul é um ajuste linear entre B60 e B100.....69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de gravação das LPGs que foram espelhadas após a gravação.....	50
Tabela 2: Índices de refração medidos com o refratômetro de Abbe. O erro é o desvio padrão da série de medidas. As substâncias com índice de refração maior que o da casca estão marcadas em vermelho.....	51
Tabela 3: Parâmetros de gravação das CLPGs que foram espelhadas antes da gravação.....	56
Tabela 4: Índices de refração das misturas de petrodiesel-biodiesel de canola medidos com o refratômetro de Abbe. O erro é o desvio padrão da série de medidas.....	65
Tabela 5: Altura média do pico centrado em 1553 nm com a incerteza combinada, o desvio padrão amostral, a incerteza na determinação da concentração e a sensibilidade média inicial para cada mistura de biodiesel-petrodiesel.....	68

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
FBG	“ <i>Fiber Bragg Grating</i> ” – Rede de Bragg em Fibra
FWHM	“ <i>Full Width at Half Maximum</i> ” – Largura Total a Meia Altura
Ge	Germânio
H <sub>2</sub>	Gás Hidrogênio
H <sup>+</sup>	Íon Hidrogênio
KrF	Fluoreto de Criptônio
LASER	“ <i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> ” – Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação
LED	“ <i>Light Emitting Diode</i> ” – Diodo Emissor de Luz
LPG	“ <i>Long Period Grating</i> ” – Rede de Período Longo
O	Oxigênio
CLPG	“ <i>Cascaded Long Period Grating</i> ” – Rede de Período Longo em Cascata
B0	Petrodiesel
B10	Compostos de petrodiesel 90% e biodiesel 10%
B20	Compostos de petrodiesel 80% e biodiesel 20%
B40	Compostos de petrodiesel 60% e biodiesel 40%
BX	Composto de biodiesel X% e petrodiesel (100-X)%
OSA	“ <i>Optical Spectrum Analyser</i> ” – Analisador de Espectros Óticos
RIS	“ <i>Refractive Index Sensitivity</i> ” – Sensibilidade ao Índice de Refração
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Silica ou Dióxido de Silício
SM	“ <i>Optical Sensing Interrogator, 125 Sensing Module</i> ” – Interrogador Ótico de Detecção, Módulo de Detecção 125
SSMF	“ <i>Standard Single Mode Fiber</i> ” – Fibra Mono Modo Padrão
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UIR	Unidade de Índice de Refração
UV	“ <i>Ultraviolet</i> ” – Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	15
1.2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	17
1.3 ESTADO DA ARTE.....	20
1.4 OBJETIVOS.....	21
<b>CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>22</b>
2.1 FIBRAS ÓTICAS.....	22
2.1.1 Fotossensibilidade.....	24
2.2 REDE DE PERÍODO LONGO (LPG).....	25
2.3 REDE DE PERÍODO LONGO EM CASCATA (CLPG).....	28
<b>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....</b>	<b>34</b>
3.1 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSORES.....	34
3.1.1 Gravação das LPGs.....	34
3.1.2 Espelhamento das LPGs.....	37
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSORES QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	40
3.2.1 Caracterização das LPGs.....	40
3.2.2 Caracterização das CLPGs.....	42
3.2.3 Estudo da cavidade da CLPG.....	45
3.3 TÉCNICA PARA AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DOS DISPOSITIVOS SENSORES.....	47
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>
4.1 ESPECTROS DAS LPGS.....	50
4.1.2 Análise espectral da LPG e verificação de sua resposta quanto ao índice de refração.....	51
4.2 ANÁLISE ESPECTRAL DAS CLPGS.....	52
4.2.1 CLPGs obtidas por meio do espelhamento de um segmento de fibra que contém uma LPG.....	52
4.2.2 CLPGs obtidas por meio da gravação direta em um segmento de fibra espelhada.....	56
4.2.3 Contribuição da cavidade da CLPG na resposta ao índice de refração.....	61
4.2.4 Estudo das CLPGs com a meia cavidade imersa parcialmente em misturas de petrodiesel-biodiesel.....	65

<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>71</b>
5.1 CONCLUSÕES .....	71
5.2 TRABALHOS FUTUROS.....	72
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>74</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho é constituído de cinco capítulos.

No capítulo 1 é apresentada uma breve explicação sobre as características do biodiesel e seu uso como combustível. Na seção do estado da arte, é mostrada a evolução do conhecimento que conduziu à descoberta das redes de período longo em fibras óticas, uma revisão bibliográfica de publicações a respeito também foi apresentada. Consta também uma seção com a apresentação dos objetivos do trabalho.

No capítulo 2 está a fundamentação teórica, na qual são abordados os conceitos necessários para o entendimento das redes em fibras óticas. É também apresentada uma breve explicação do fenômeno da fotossensibilidade em fibras óticas. É dada uma descrição das redes LPGs com algumas aplicações. São apresentados os processos de fabricação da LPG utilizados e, ainda, uma descrição teórica do comportamento da luz no interior das redes.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, ou seja, a metodologia das montagens e dos experimentos, com descrição dos materiais e equipamentos empregados para o alcance dos objetivos propostos.

No capítulo 4 estão expostos e discutidos os resultados obtidos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as diretrizes para trabalhos futuros.

### 1.2 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Produção, armazenamento, transporte e análise de fontes enérgicas são preocupações centrais da sociedade moderna. Quantidades cada vez maiores de petróleo são exigidas pela expansão industrial constante e cria-se o problema não apenas de como alcançar a demanda, mas como fazê-lo sem causar mudanças deletérias irreversíveis ao meio ambiente. Esta nova preocupação ambiental global é fruto tanto de novas descobertas científicas quanto de uma conscientização social, incentivando o governo e as empresas do setor a se mobilizarem nessa direção.



Dentre as várias formas de diminuir a emissão de poluentes causada pelos combustíveis fósseis, uma das mais promissoras alternativas sugeridas é justamente aquela em que o Brasil tem mais investido nos últimos anos, os biocombustíveis. Neles são depositadas as esperanças de uma energia limpa e originada de fontes renováveis. O biodiesel tem posição estratégica dentro do planejamento brasileiro para aumentar sua influência mundial no setor energético e, por consequência, político. O etanol substituiria o combustível de veículos leves enquanto o biodiesel seria a alternativa aos motores de compressão, geralmente reservados a maquinário e veículos pesados (Schucharddt et al., 1998). Como se trata do início da produção em escala industrial desse novo combustível surge a demanda de novas máquinas e tecnologias que auxiliem em todo o ciclo do produto, desde a formação até a distribuição.

Podendo ser obtido através de óleo vegetal ou gordura animal, o biodiesel é formado em uma reação de transesterificação entre triglicerídeos e álcool na presença de um catalisador (Costa Neto et al., 2000; Frangui et al., 1999). Devido também à sua complexa composição físico-química, as técnicas usadas na determinação da quantidade de ésteres produzida são demoradas, o que as torna de difícil aplicação em larga escala impedindo o monitoramento necessário a aperfeiçoar a eficiência da reação e controlar a qualidade do produto. A falta de sensores tradicionais para essas medidas explicita a necessidade de pesquisar métodos alternativos de sensoriamento.

Quase todo tipo de planta ou animal pode ser usado como matéria prima na produção de biodiesel, os já usados são babaçu, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, nabo forrageiro, grão de soja, grão de milho e casca de camarão entre outros. Apesar de óleos puros serem mais eficientes seu custo leva à procura de formas alternativas como os óleos de fritura usados (Costa Neto et al., 2000).

O processo de produção do biodiesel, a transesterificação, é uma reação química envolvendo três compostos, o óleo (triglicerídeos), um álcool (metanol ou etanol) e um catalisador, que quando em contato fornecem um éster e glicerina. A reação não é totalmente eficiente e ao final restarão duas fases, uma com o biodiesel, óleo, álcool e catalisador, e outra com glicerina, álcool e catalisador. O componente de interesse para o combustível é o mono-alquil éster de ácidos graxos, após a reação este estará misturado com parte do óleo não convertido e precisa ser tratado (Costa Neto et al., 2000; Fukuda et al., 2001).

As especificações do biodiesel puro são determinadas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) (Brasil, 2008). Desde 2005 o diesel vendido no posto é

obrigado por lei a conter uma quantidade de biodiesel, essas misturas são chamadas de BX sendo que o X é geralmente substituído por um número o qual representa a porcentagem de biodiesel no óleo diesel, variando de B1 a B100 (Brasil, 2005). O plano a longo prazo é ir aumentando a quantidade de biodiesel de acordo com o aumento da produção e a atualização da frota. Em janeiro de 2010 se tornou obrigatório a mistura de 5% de biodiesel no diesel, ou seja, o uso do B5 como o *de facto* óleo diesel combustível no Brasil (Brasil, 2009). Está planejado um aumento gradual de ao menos 1% ao ano com limite proposto de 40% de biodiesel no óleo diesel para 2035.

Atualmente ainda não existe um medidor *in situ* para determinar a quantidade de biodiesel no diesel, apesar de alguns terem sido propostos, e mesmo a análise *ex situ* é cara, morosa e dependente de operadores especializados. Isto torna o processo de implementação do biodiesel no Brasil e no mundo ainda mais complexo, por exemplo, a ANP divulga que a não conformidade do diesel no país não passa de 2% em média, mas não se pode afirmar isso com o devido rigor se nenhum teste para quantidade de biodiesel é feito *in situ*. Os testes por amostragem são raros e de resultado demorado tornando difícil a fiscalização, assim, um padrão para a análise da mistura ainda tem que ser mais bem determinado como, por exemplo, uma faixa de tolerância percentual da mistura.

Quanto mais o uso do biodiesel em misturas é popularizado ao redor do mundo, mais o problema da análise se torna crítico e de clara importância estratégica. No Brasil a ANP é a principal interessada por ser a responsável em determinar a qualidade do combustível distribuído no país e suas possíveis adulterações. Este problema acaba tendo repercussões negativas para os envolvidos: Ao Estado, pois deixa de coletar os impostos devidos; ao meio ambiente, porque a queima de combustíveis não controlados pode despejar mais poluentes; ao consumidor, que pode ter danos causados ao seu veículo; ao mercado, pois os fornecedores desonestos terão uma vantagem injusta no preço.

Existe uma classe de sensores intrínsecos a fibra ótica que se mostram promissores em superar o problema mostrado, pois apresentam diversos fatores únicos como imunidade à interferência eletromagnética, tamanho e peso reduzido, resistência a temperatura e produtos corrosivos, maleabilidade, baixo tempo de resposta, além de por suas próprias características poderem ser usados na criação de sensores distribuídos. Dentre estes uma proposta são os medidores de índice de refração conhecidos como LPGs (*Long Period Gratings* ou redes de período longo), as quais consistem em uma perturbação periódica nas propriedades de uma fibra ótica, geralmente no índice de refração do núcleo, e possuem um período típico na faixa de 100  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Dentro da fibra ocorre acoplamento entre os modos de núcleo e os modos de casca co-

propagantes, a alta atenuação dos modos de casca resulta em um espectro de transmissão contendo vales centrados em comprimentos de onda discretos correspondentes aos modos acoplados para a casca. Estes modos são dependentes do meio no qual a fibra está imersa e daí pode-se extrair o índice de refração do meio externo, que por sua vez pode ser correlacionado com suas propriedades.

### 1.3 ESTADO DA ARTE

Fibras óticas são guias de onda eletromagnéticas cilíndricas feitas de material dielétrico. Este guiamento da luz no núcleo é conseguido através de reflexão interna total e foi primeiramente observado na década de 60 (Kao e Hockham, 1966). Logo após surgiu a primeira fibra feita de vidro (sílica) e na década de 70 já havia encontrado emprego na transmissão de dados em redes de telecomunicação. Desde suas origens pesquisadores haviam explorado a idéia de utilizá-las como sensores, mas apenas em 1978 é realizada a descoberta que permitiria a criação de sensores fotorrefrativos, a sensibilidade à radiação ultravioleta de uma fibra dopada com germânio (Ge). Um grupo liderado por Hill observou um aumento da refletividade na fibra durante a transmissão usando um laser de argônio, mas como essa rede operava apenas no visível, longe do infravermelho usado nas telecomunicações, não despertou muito interesse de outros cientistas na época (Hill et al., 1978). Em 1989, com a possibilidade de gravação com incidência na lateral da fibra, foi que área dos sensores em fibra ótica proliferou, logo surgiram diversos métodos de gravação e novas aplicações (Meltz et al., 1989; Hill e Meltz, 1997).

Existem dois tipos largamente usados de sensores fotorrefrativos a fibra ótica, FBG (*Fiber Bragg Grating* ou Rede de Bragg) e LPG (*Long Period Grating* ou Rede de Período Longo). LPGs são redes com períodos grandes em relação ao das FBGs, cerca de centenas de micrometros, e são geralmente gravadas com um método de incidência ponto a ponto. As LPGs foram primeiro observadas em 1995 (Vengsarkar et al., 1995a; Vengsarkar et al., 1995b) e foram propostas como filtros óticos de rejeição de banda ou (Vengsarkar et al., 1996a) ou como equalizadores de ganho para amplificadores óticos (Vengsarkar et al., 1996b). Logo foi observado que as mudanças no meio externo causavam mudanças no guiamento da luz dentro da fibra, fazendo uma correlação com algumas características físico-químicas do material externo, como temperatura e tensão, podendo-se observar uma mudança no espectro transmitido (Bhatia e Vengsarkar, 1996). Desde então os transdutores à base de LPGs foram utilizados como sensores de temperatura, deformação, tensão e índice de refração (James e Tatam, 2003).

O processo apresentado para a gravação ótica de LPGs envolvia períodos variando de 100 a 700  $\mu\text{m}$ , em fibras dopadas com germânio e hidrogenadas, com um laser de KrF de comprimento de onda de 248 nm. As principais vantagens das redes de período longo são a sua alta sensibilidade aos parâmetros externos (temperatura, tensões longitudinais e índice de refração), a possibilidade de implementação com esquemas de demodulação de sinais mais econômicos, baixas perdas de inserção e baixa reflexão (Bhatia e Vengsarkar, 1996).

Em 1996 foi feita uma análise da modulação espectral e desenvolveu-se um modelo analítico, capaz de prever a localização das bandas de ressonância, como funções do período da rede e parâmetros da fibra. Nesse trabalho, o pesquisador apresentou uma avaliação teórica da sensibilidade da LPG que revelou uma forte dependência da mesma com as propriedades da fibra ótica utilizada, com o período de gravação, com a ordem do modo de casca, com as condições de gravação e recozimento empregadas e com o índice de refração do meio externo (Bhatia, 1996).

A modulação do índice do núcleo da fibra, nos trabalhos feitos nos anos seguintes, foi obtida por irradiação de luz UV (Bhatia e Vengsarkar, 1996; Dianov et al., 1997b; Chen et al., 2000; Guan et al., 2000; Blows e Tang, 2000), por implantação de íons (Fujumaki et al., 2000), por irradiação de laser de  $\text{CO}_2$  (Davis et al., 1998; Drozin et al., 2000), por difusão de dopantes no núcleo (Dianov et al., 1997a; Dianov et al., 1998), por relaxação de tensões mecânicas (Kim et al., 2000) e por descargas elétricas (método do arco elétrico) (Kosinski e Vengsarkar, 1998; Palai et al., 2001; Rego et al., 2001). LPGs também foram fabricadas em fibras de cristais fotônicos com o uso de laser de  $\text{CO}_2$  (Kakarantzas et al., 2002).

Em 2002, Falate e colaboradores produziram com a técnica do arco elétrico LPGs e caracterizaram-nas para o sensoriamento. Foram produzidas redes com períodos entre 570 e 650  $\mu\text{m}$  operando na terceira janela de transmissão em torno de 1,55  $\mu\text{m}$ . O espectro de transmissão mostrou eficiências de até 4,7 dB e larguras de banda variando entre 29 e 62 nm. Para índices de refração variando de 1,333 a 1,430 foi obtida uma resolução média no valor de  $0,0139 \text{ nm}^{-1}$  (Falate, 2002). Em 2006 o mesmo grupo mostrou a possibilidade de utilização das LPGs como detectores de salinidade, analisando também as sensibilidades cruzadas à temperatura, deformação longitudinal, curvatura, torção e carga transversal (Falate, 2006).

LPGs produzidas com arco elétrico também foram o objeto de estudo de Kamikawachi e seus colaboradores. Foram produzidas redes com períodos de 598, 604 e 614  $\mu\text{m}$  operando na terceira janela de transmissão em torno de 1,55  $\mu\text{m}$ . Tais redes foram demonstradas eficientes para a detecção de hidrocarbonetos em diferentes ambientes (Kamikawachi, 2003).

Verificação da concentração de cloreto de sódio, cloreto de cálcio e etileno glicol em água usando LPG conseguiu resultados tão precisos quanto um refratômetro de Abbe tradicional independente da faixa de concentração do mensurando e, em alguns casos, com maior resolução (Falciai et al., 2001).

O estudo de sensores a fibra na análise de combustíveis também já está bem documentado, pesquisas sobre o uso na determinação da conformidade da gasolina são um bom exemplo, como a concentração de etanol na gasolina tipo A (Falate et al., 2004; Falate et al., 2005) e a conformidade da gasolina tipo C, com o auxílio de um densímetro (Falate, 2006) e redes neurais artificiais (Possetti, 2009).

O desafio de mensurar a mistura petrodiesel-biodiesel atraiu diversos pesquisadores que abordaram o problema de diversas formas. Alguns exemplos são: espectroscopia por ressonância magnética nuclear de prótons ( $^1\text{H}$  NMR) (Monteiro et al., 2009), espectrometria de infravermelho próximo (NIRS) (Knothe, 1999), espectroscopia Raman (Oliveira et al., 2007), cromatografia (Freedman et al., 1986; Plank et al., 1995), termogravimetria (Lapuerta et al., 2007). Todos os exemplos citados estão em fase experimental de desenvolvimento e ao contrário do presente trabalho se destinam para medidas feitas em laboratório, requerendo equipamento e pessoal especializado.

Um transdutor usando LPG já foi construído para verificação da mistura biodiesel-óleo. O fato do índice de refração destas substâncias estar próximo da casca da fibra dificulta o funcionamento desta como transdutor de índice. O sensor ótico foi capaz de gerar uma curva de resposta não linear que obteve erros de 0,4% para o biodiesel puro e 2% para o óleo puro, isto ocorreu porque o índice do óleo é maior que o do biodiesel e quanto mais distante do índice da casca da fibra mais fraco é o sinal (Falate et al., 2007).

Em 1996 uma nova aplicação utilizando-se redes de período longo foi proposta, gravam-se duas redes idênticas com um espaçamento entre elas. Esta configuração funciona de modo similar a um interferômetro de Mach-Zehnder (Dianov et al., 1996). Este novo dispositivo, batizado de CLPG (*Cascaded Long Period Grating* ou Rede de Período Longo em Cascata), tem seu espectro alterado com a aparição de diversos vales onde antes havia apenas um (Liu et al., 1999).

A gravação de redes em série como CLPGs pode ser atingida através de um artifício ótico, grava-se uma rede em uma fibra, subseqüentemente ela é clivada a poucos centímetros da rede e é depositada na sua ponta a substância, como nitrato de prata, que formará um espelho, nessa configuração o dispositivo se comporta como um interferômetro de Michelson (Lee e Nishi, 1998).

Esta nova formação permite um dispositivo mais compacto funcionando por reflexão, similar a uma FBG, ao invés de por transmissão (Lee e Nishii, 1998; Kamikawachi et al., 2007).

#### 1.4 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar a viabilidade de um transdutor intrínseco a fibra ótica à base de uma LPG na análise de biodiesel misturado em diferentes concentrações de petrodiesel. O parâmetro analisado será o índice de refração,

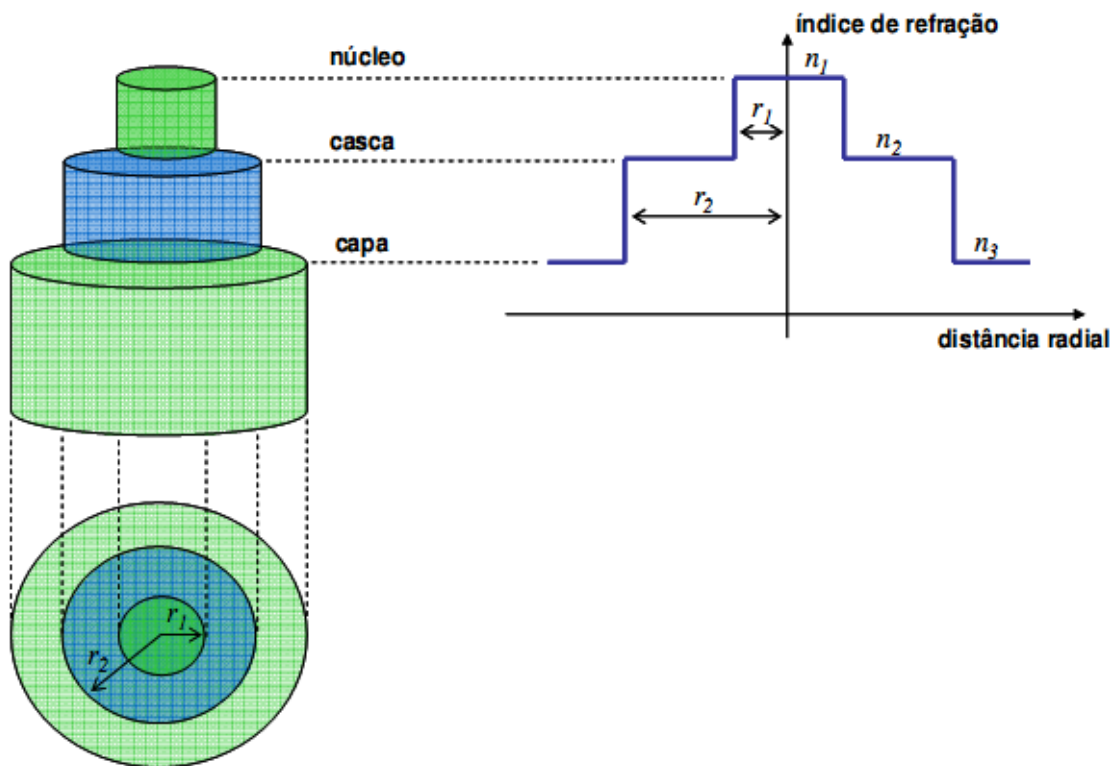
Para tanto, estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos: produzir LPGs e CLPGs; caracterizá-las quanto ao índice de refração externo; aplicá-las para avaliar substâncias com índice maior que a casca incluindo o biodiesel, o petrodiesel e suas misturas.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 FIBRAS ÓTICAS

As fibras óticas são capilares formados por materiais dielétricos homogêneos, feitos de plástico ou de vidro, devem ser suficientemente translúcidos para tornar possível guiar uma onda eletromagnética na faixa do visível ou infravermelho. Sua estrutura espacial consiste em três cilindros concêntricos com índices de refração tais que permitam a luz ser aprisionada no seu interior através do fenômeno de reflexão interna total. O centro da fibra é denominado de núcleo e a região ao redor é chamada de casca; para proteção a tensões e choques mecânicos muitas delas têm uma camada polimérica protetora conhecida como capa. Para que ocorra a reflexão total do feixe guiado em uma fibra, em conformidade com a Lei de Snell-Descartes da ótica geométrica, é necessário que o índice de refração do núcleo seja maior do que o índice de refração da casca (Cherin, 1983). Uma representação em corte de uma fibra ótica comum é dada na figura 1.



**Figura 1: Representação esquemática de uma fibra ótica com perfil de índice de refração em degrau (Possetti, 2009)**

O comportamento da luz, como toda onda eletromagnética, é definido pelas equações de Maxwell (Hecht, 2002). Usando-se as apropriadas condições de contorno do interior da fibra ótica pode-se calcular as equações de onda que nos darão os modos guiados, que nada mais são que a solução das equações (Gowar, 1984; Agrawal, 1997; Okamoto, 2000). Dessa forma, os modos consistem nas diversas maneiras de propagação de um campo eletromagnético pelo guia de onda, determinando a distribuição espacial da energia por ele confinada, a qual não é alterada com a propagação.

É possível transmitir vários sinais ao mesmo tempo na forma de diversos modos guiados, cada um se propagando independentemente em um segmento de fibra.

Existem diversos aspectos das fibras óticas que podem ser modificados na sua formação com o intuito de serem usadas para diferentes funções, entre elas: fibras com relação de tamanho núcleo/casca diferente permitindo a transmissão simultânea de um, dois ou vários modos; fibras com diferentes arquiteturas de índice refração como degrau ou gradual; e fibras de sílica com diversos dopantes como boro, germânio e fósforo (Carroneu et al., 2004, Gowar, 1984; Agrawal, 1997). Além disso pode-se alterar a fibra ótica com o objetivo específico de formar uma rede, isto é feito através de uma modulação periódica longitudinal no índice de refração do núcleo, por meio de técnicas óticas, químicas, térmicas ou mecânicas (James e Tatam, 2003). Esta modulação atua como uma rede de difração para a luz que é propagada ao longo do núcleo da fibra, fenômeno definido pela equação 1 (Edorgan, 1997):

$$n \operatorname{sen} \theta_i = n \operatorname{sen} \theta_d + m\lambda/\Lambda \quad (1)$$

Onde:

- $n$  é o índice de refração do meio;
- $\theta_i$  é o ângulo de incidência da luz incidente;
- $\theta_d$  é o ângulo da luz difratada;
- $m$  é o número da ordem da difração;
- $\lambda$  é o comprimento de onda em que ocorre a difração;
- $\Lambda$  é o período da rede.



### 2.1.1 Fotossensibilidade

Dentre os diversos métodos de gravação de redes em fibra ótica, o utilizado neste trabalho foi o método ponto a ponto através da incidência de luz UV. Esta técnica totalmente ótica exige a utilização de fibras que tenham alguma forma de fotossensibilidade, seja ela intrínseca a composição da mesma ou aumentada, através de processos fisico-químicos, como a hidrogenação, ou com a adição de dopantes como Germânio.

Chama-se de fotossensibilidade a mudança permanente de índice de refração induzida por radiação luminosa (Hill, 2000). O termo tradicionalmente se aplica em fotônica a mudança de cor em certos vidros sobre exposição à luz ultravioleta e calor (Kashyap, 1999). Isto ocorre com a exposição luminosa em intensidade e comprimentos de onda específicos, as quais são funções do material constituinte do núcleo. Uma explicação para este fenômeno é considerar defeitos na rede cristalina do material que absorvem a luz e geram mais defeitos, estes são chamados de “centros de cor” devido a sua capacidade de mudar a cor do material como um todo (Othonos, 1997). O fato de haver esta mudança de coloração é um indicador de que eles são responsáveis pela alteração no índice de refração do material, mas existem outras possibilidades como relaxação e densificação geradas pela tensão da própria matriz do vidro ao se rearranjar estruturalmente (Hill e Meltz, 1997).

Existem três efeitos simultâneos que podem causar a mudança de índice em fibras fotossensíveis, a criação de “centros de cor”, tensões internas e formação de centros hidrogenados. Apesar de a fibra SSMF apresentar fotossensibilidade o efeito ocorre de forma muito branda. Assim, algumas técnicas podem ser utilizadas para realce da fotossensibilidade como a dopagem com diferentes elementos químicos, a varredura a chama e a hidrogenação (Hill e Meltz, 1997).

O elemento mais importante na dopagem de fibras com este objetivo é o germânio, ainda que o uso de outro dopante não seja incomum (Kashyap, 1999). O silício e o germânio formam uma ligação Ge-Si que pode ser quebrada quando absorve um fóton, isto ocorre com maior eficiência para irradiação em 240 nm. Ao ser quebrada esta ligação, o átomo de germânio forma um centro de cor ionizado chamado de GeE que aumenta o índice de refração do material. Junto com este processo podem ocorrer reorganizações estruturais induzidas pela radiação UV, estas diminuem o índice de refração mas, somadas com as alterações devidas aos centros de cor, fazem com que a modulação de índice aumente (Limberger et al., 1995).

Outra forma de aumentar a sensibilidade da fibra à radiação UV é a hidrogenação, que consiste em submeter a fibra a uma alta pressão em uma atmosfera rica em hidrogênio causando a difusão das moléculas do gás na estrutura do material. A irradiação da fibra com luz UV quebra as moléculas de hidrogênio e favorece a ligação dos átomos de hidrogênio com os átomos de Si e Ge da estrutura da sílica. Assim são formados centros de cor que ao serem irradiados se transformam nos centros GeE e GeH que são responsáveis pela alteração no índice observada.

## 2.2 REDE DE PERÍODO LONGO (LPG)

Uma rede de período longo constitui-se de modificações periódicas uniformes da ordem de centenas de micrometros que fazem com que o modo fundamental de núcleo guiado seja acoplado preferencialmente para modos de casca co-propagantes, com perfis de campo elétrico similares, circularmente simétricos e de ordem ímpar (Bathia e Vengsarkar, 1996).

Multiplicando a equação 1 por  $2\pi/\lambda$ , usando  $\beta_j = n_{\text{eff}}^j \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)$  como a constante de propagação do j-ésimo modo e  $n_{\text{eff}}^j = n \sin \theta_j$  o índice de refração efetivo do j-ésimo modo se tem a equação 2 (Vengsarkar et al., 1996b).

$$\beta_1 = \beta_2 + m(2\pi/\Lambda) \quad (2)$$

Onde:

- $\beta_1$  é a constante de propagação do modo inicial;
- $\beta_2$  é a constante de propagação do modo para o qual a luz é acoplada;
- $m$  é o número da ordem da difração;
- $\Lambda$  é o período da rede;
- e chamaremos  $m(2\pi/\Lambda)$  de vetor de rede.

Na equação 2  $\beta_1$  será a constante de propagação do modo fundamental de núcleo e portanto com índice de refração do núcleo da fibra e  $\beta_2$  a constante de propagação com índice de refração da casca, que é aonde o sinal está sendo acoplado.

Um diagrama de uma rede de período longo gravada em uma fibra ótica é mostrado na figura 2.

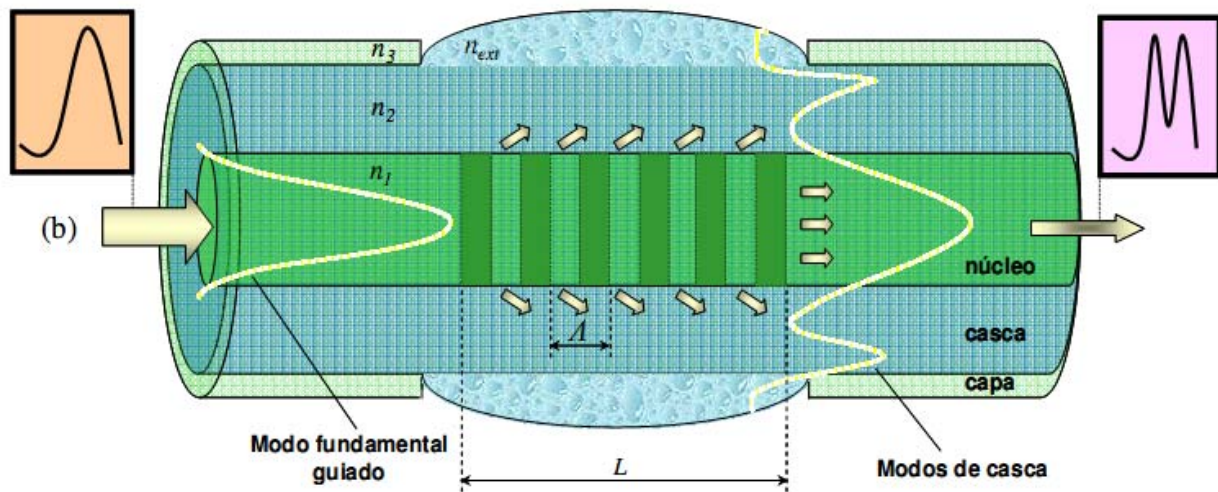


Figura 2: Diagrama esquemático da propagação de um sinal de banda larga em uma fibra ótica inscrita com uma LPG (Possetti, 2009).

No caso da LPG temos a ordem da difração negativa ( $m = -1$ ) devida ao acoplamento dos modos de núcleo para modos de casca co-propagantes, assim teremos uma porcentagem da energia transferida para modos que não mais serão detectados no espectro de transmissão por serem rapidamente espalhados na interface com o meio externo. Esta energia desviada está concentrada em comprimentos de onda discretos determinados pela equação 3.

$$\lambda^m = \Lambda(n_{ef}^n - n_{ef}^{c,m}) = \delta n_{ef}^m \Lambda \quad (3)$$

Onde:

- $\lambda^m$  é o comprimento de onda central da banda de atenuação;
- $\Lambda$  é o período da modulação;
- $n_{ef}^n$  é o índice de refração efetivo dos modos de núcleo;
- $n_{ef}^{c,m}$  é o índice de refração efetivo dos m-ésimo modo de casca ( $m = 2, 3 \dots$ );
- $\delta n_{ef}^m$  é a diferença entre os índices de refração efetivos envolvidos (Bhatia, 1996; Vasil'ev et al., 2005).

O comprimento de onda da banda de atenuação é diretamente proporcional ao período da modulação e dependente de ambos os índices de refração efetivos, logo quaisquer mudanças de temperatura, deformações mecânicas e/ou variações no índice de refração do meio externo em contato com a LPG promovem alterações no período e/ou no índice de refração efetivo dos modos de casca, fazendo com que ocorra um deslocamento nos comprimentos de onda centrais. A potência ótica acoplada para modos de casca decai rapidamente devido a espalhamentos na interface casca/meio externo, é este decaimento que gera vales discretos de atenuação no espectro de transmissão. Como a potência ótica pode ser acoplada para mais de um modo o espectro de uma rede de período longo pode conter mais de um vale de atenuação.

É necessário monitorar o espectro da LPG em função de sua dependência a um parâmetro físico-químico para que se possa chegar a um transdutor confiável (Bhatia e Vengsarkar, 1996; James e Tatam, 2003). É comum a rede ser sensível a mais de um parâmetro, característica conhecida como sensibilidade cruzada, sendo preciso isolar a propriedade de interesse das demais. Nas medidas as fibras são submetidas a temperaturas e tensões constantes na tentativa de minimizar a introdução de erros na resposta do elemento ótico (Bhatia, 1996; Patrick et al., 1998; Kamikawachi et al., 2007; Sun et al., 2007).

Por não depender de flutuações de intensidade do sinal de entrada, é usual e eficiente monitorar os deslocamentos do comprimento de onda central de uma das bandas de atenuação do espectro de transmissão da LPG. Podemos determinar o deslocamento do comprimento de onda central da banda de atenuação através da equação analítica de Chiang (Chiang et al., 2000):

$$\lambda^m = \lambda_0^m + \frac{u_{0m}^2 (\lambda_0^m)^3 \Lambda}{8\pi^2 n_{cl} r_{cl}^2} \left[ \sqrt{(n_{cl}^2 - n_{ext0}^2)} - \sqrt{(n_{cl}^2 - n_{ext}^2)} \right] \quad (4)$$

Onde:

- $u_{0m}$  é a  $m$ -ésima raiz da função de Bessel de ordem zero,  $J_0^m$ ;
- $\lambda_0^m$  é a posição inicial do comprimento de onda central da  $m$ -ésima banda de atenuação correspondente ao índice de refração  $n_{ext0}$ ;
- $\lambda^m$  é a posição final para qual  $\lambda_0^m$  foi deslocado após o contato com o meio cujo índice de refração é  $n_{ext}$ .
- $n_{cl}$  é índice de refração da casca;
- $r_{cl}$  é o raio da casca;

É interessante observar que quando o índice de refração do meio externo se aproxima do índice de refração da casca o termo  $(n_{cl}^2 - n_{ex}^2)$  tende a zero causando um aumento significativo na sensibilidade do dispositivo. Isso fica ainda mais explícito ao se calcular a derivada da equação que fisicamente representa a sensibilidade da rede ao índice de refração do meio externo (Kamikawachi, 2007).

$$S = \frac{d\lambda}{dn_{ex}} = - \frac{u_{co}^2 \lambda_0^3 \Lambda}{8 \pi^2 n_{cl} \rho^3} \left[ \frac{n_{ex}}{(n_{cl}^2 - n_{ex}^2)^{3/2}} \right] \quad (5)$$

A sensibilidade  $S$  da LPG ao índice de refração externo depende de seu período, do raio, do índice de refração externo, do índice de refração da casca e da diferença entre estes dois últimos. Para casos em que o índice de refração do meio externo seja menor que o índice de refração da casca e o raio, o período e o índice de refração da casca permaneçam constantes, a sensibilidade aumenta quanto maior for o índice de refração do meio externo e quanto menor for a diferença entre este e o índice de refração da casca.

### 2.3 REDE DE PERÍODO LONGO EM CASCATA (CLPG)

Apesar da alta sensibilidade da LPG ao índice de refração do meio externo, alguns estudos foram realizados no sentido de maximizá-la. O arranjo de LPG em estruturas interferométricas, por exemplo, permite esse aumento de sensibilidade. Um interferômetro de Mach-Zehnder é constituído quando duas LPG são colocadas em série num mesmo segmento de fibra (Dianov et al., 1996; Liu et al., 1999; Tang e Wang, 2007; Bey et al., 2008; Possetti et al., 2008). Como resultado dessa associação evidenciam-se no espectro de transmissão as franjas de interferência com larguras de banda mais estreitas do que aquelas inerentes ao espectro de uma LPG simples.

Ao atravessar a primeira LPG parte da potência ótica de uma fonte de banda larga acopla para modos de casca co-propagantes em comprimentos de onda discretos determinados pela condição de casamento de fase dada pela equação 3. Parte da luz está se propagando na casca da fibra e parte no seu núcleo. Como estes meios apresentam índices de refração efetivos diferentes, estas duas componentes se movimentam com velocidades diferentes e são análogas aos braços de

um interferômetro Mach-Zehnder (Duhem et al., 2000). Haverá uma diferença de fase que formará um padrão com franjas de interferência quando a potência ótica for re-acoplada para o núcleo pela segunda LPG, como mostrado na figura 3.

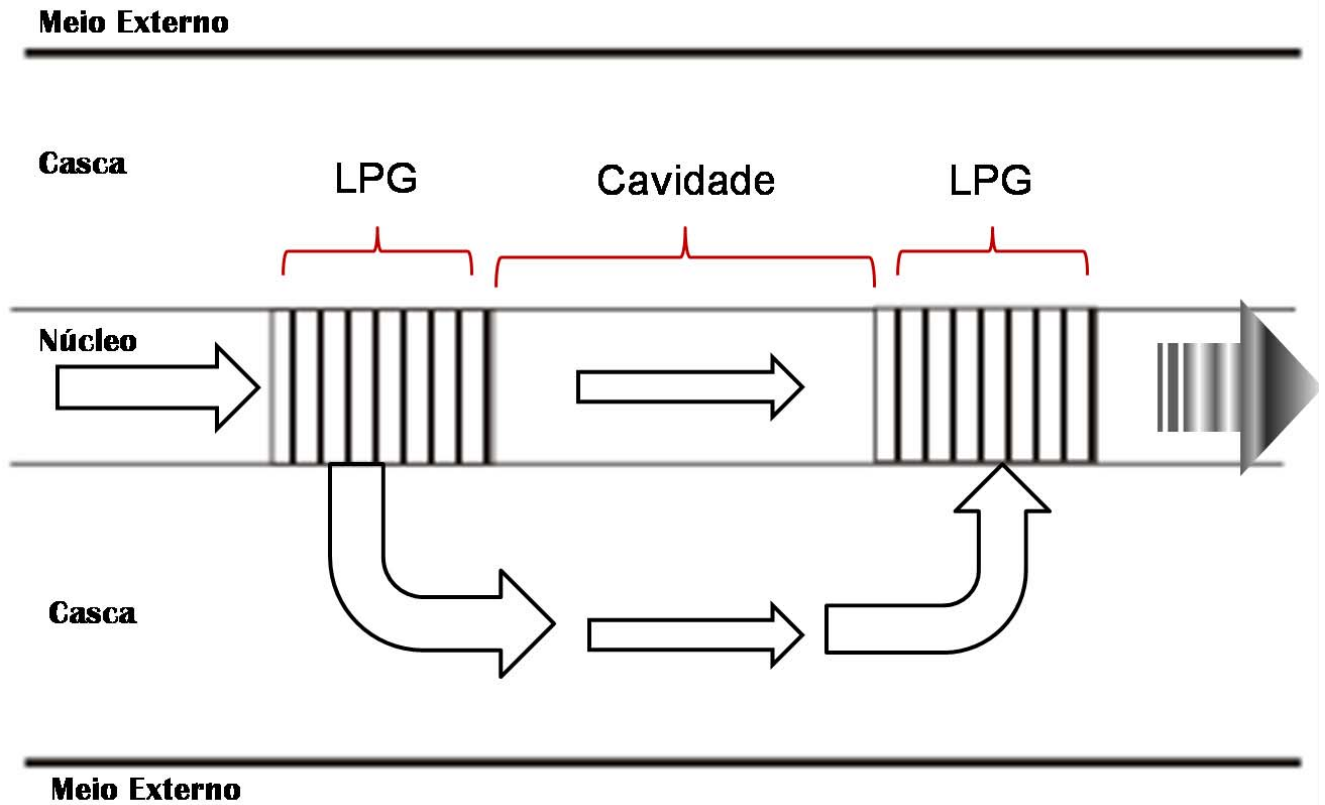


Figura 3: Diagrama da propagação da luz em uma fibra gravada com duas LPGs em série

Vários fatores externos interferem na propagação da luz na casca da fibra: a temperatura, deformações mecânicas e também do índice de refração do meio externo que define as condições de contorno do guia (para o caso de propagação na casca). A mudança em qualquer um destes fatores acarretará em modificações no índice de refração efetivo destes modos e conseqüentemente uma mudança no atraso de fase relativo entre os braços do interferômetro. Este atraso é observado no espectro de transmissão como um deslocamento, em comprimento de onda, da posição das franjas. Este é o princípio que permite sua utilização em sensoriamento.

Comportamento semelhante pode ser observado quando se grava uma LPG, cliva-se a fibra a uma distância  $L/2$  da rede e espelha-se a ponta. A potência ótica injetada na fibra fica preliminarmente confinada ao núcleo, porém ao atingir a LPG, é dividida em duas partes. Uma dessas partes continua sua propagação no núcleo, enquanto que a outra, associada aos comprimentos de onda ressonantes da LPG, passa a se propagar na casca. Portanto, a LPG atua

como elemento divisor de feixe, enquanto que os dois braços interferométricos são compostos pelo núcleo e pela casca da fibra ótica. A luz que se propaga nestes dois braços é refletida pela extremidade espelhada da fibra e combinada novamente no núcleo da fibra quando atinge novamente a LPG. A luz que se propaga nesses dois braços percorre caminhos óticos diferentes, levando a uma diferença de fase entre as ondas correspondentes e a formação de um padrão de franjas de interferência no espectro de transmissão do dispositivo. 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. Nesta configuração, o dispositivo opera de forma semelhante a um interferômetro de Michelson.

A montagem clássica do interferômetro de Michelson envolve uma fonte de luz, um detector, um divisor de feixe e dois espelhos (Hecht, 2002). Um diagrama pode ser observado na figura 4.

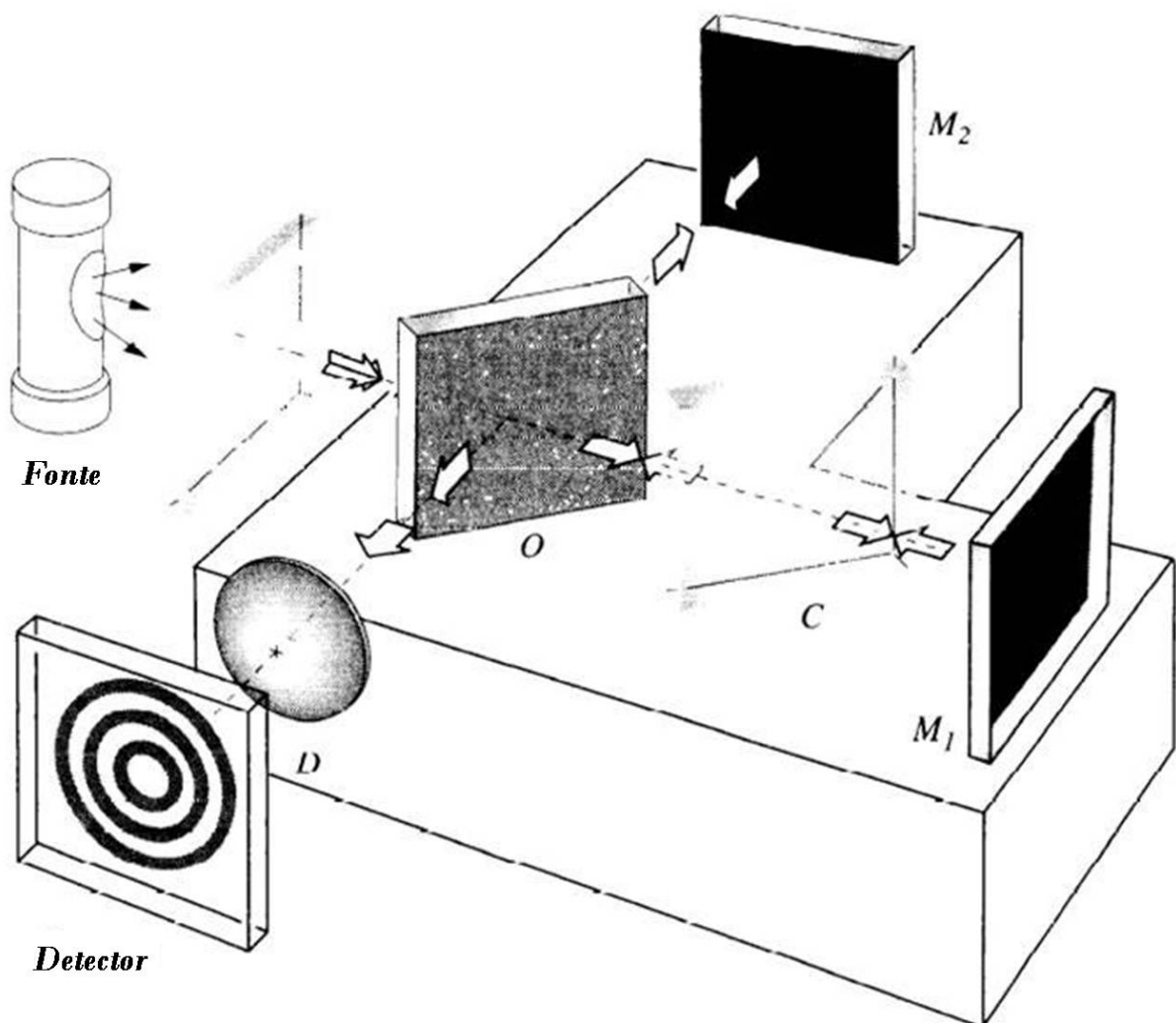


Figura 4: Diagrama de um interferômetro de Michelson clássico (Hecht, 2002)

O divisor de feixe “ $O$ ” fica posicionado de forma a receber o sinal da fonte com um ângulo de  $45^\circ$ , na figura o detector fica localizado a  $90^\circ$  da fonte ótica com os espelhos “ $M_1$ ” e “ $M_2$ ” ocupando os lados opostos ao detector e a fonte em relação ao divisor de feixe. Tem-se dois caminhos óticos, ambos se iniciam na fonte, um deles chega ao divisor de feixe e é refletido em direção ao espelho  $M_2$  que reflete a luz em direção ao detector, atravessa o divisor e termina no detector ( $O-M_2-O-D$ ). O outro atravessa o divisor de feixe e é refletido no espelho  $M_1$  e novamente refletido no divisor para chegar ao detector ( $O-M_1-O-D$ ). Cada caminho ótico é um dos braços do interferômetro, para cada diferença de comprimento de onda inteiro (0, 1, 2...) entre os braços ocorre interferência construtiva e para cada diferença de meio comprimento de onda ( $1/2$ ,  $3/2$ ,  $5/2$ ...) ocorre interferência destrutiva. Ao se mudar a distância percorrida pela onda de um dos braços se muda o padrão de interferência mudando a fase de uma das partes do sinal (Hecht, 2002).

Na analogia com a CLPG espelhada a fonte ótica é o LED, o divisor de feixe é a LPG, e os espelhos são a ponta espelhada na casca e no núcleo. Um dos braços do interferômetro vem do núcleo, passa pela LPG, continua pelo núcleo, reflete no espelho, volta pelo núcleo, passa novamente pela LPG e continua pelo núcleo. O sinal do outro braço vem pelo núcleo, passa pela LPG, é acoplado para a casca, reflete no espelho, volta pela casca, é reacoplado para o núcleo e continua pelo núcleo.

O sinal ótico que se propaga na casca é influenciado pelos índices de refração do núcleo, da casca e do meio externo, enquanto que a parte que se propaga no núcleo depende apenas dos índices de refração do núcleo e da casca. Sendo assim, a imersão total ou parcial do interferômetro a fibra em um meio líquido leva a uma alteração nas condições iniciais de casamento de fase entre os modos acoplados no dispositivo e/ou nos modos que se propagam na casca resultando no deslocamento das franjas de interferência do interferômetro e/ou em mudanças em suas intensidades relativas. Esse efeito pode ser usado para determinação do índice de refração do meio líquido após uma calibração prévia do sensor. Uma representação é feita na figura 5.



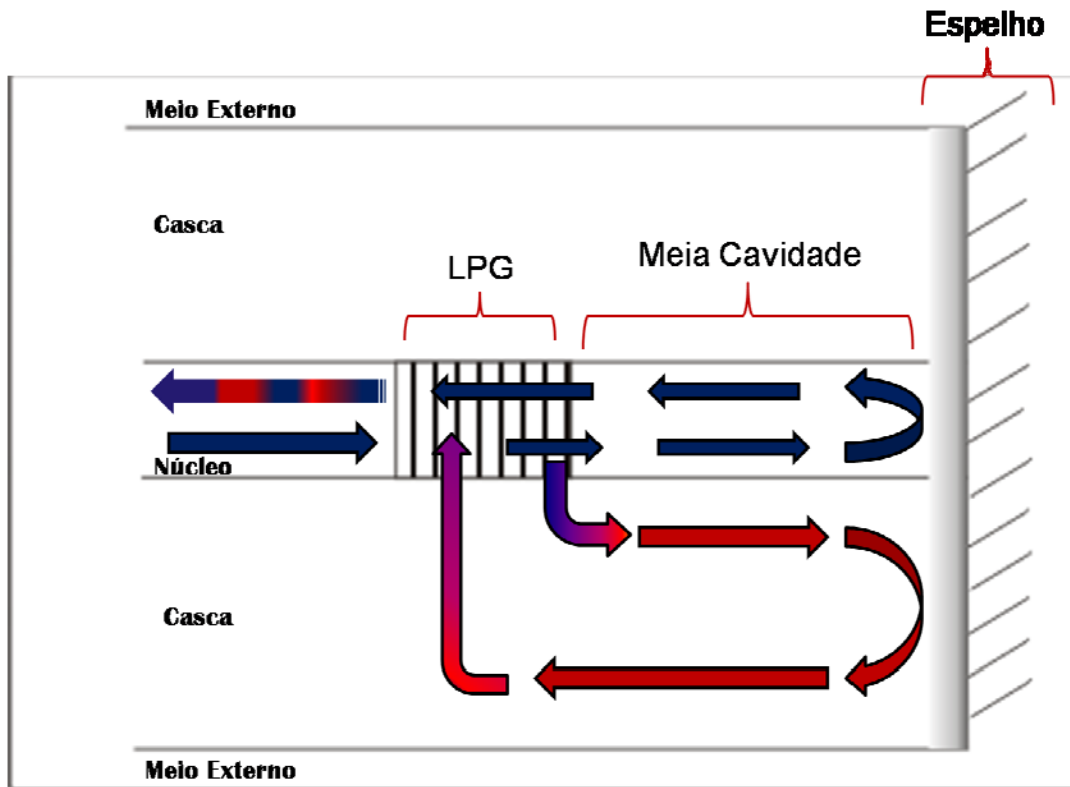
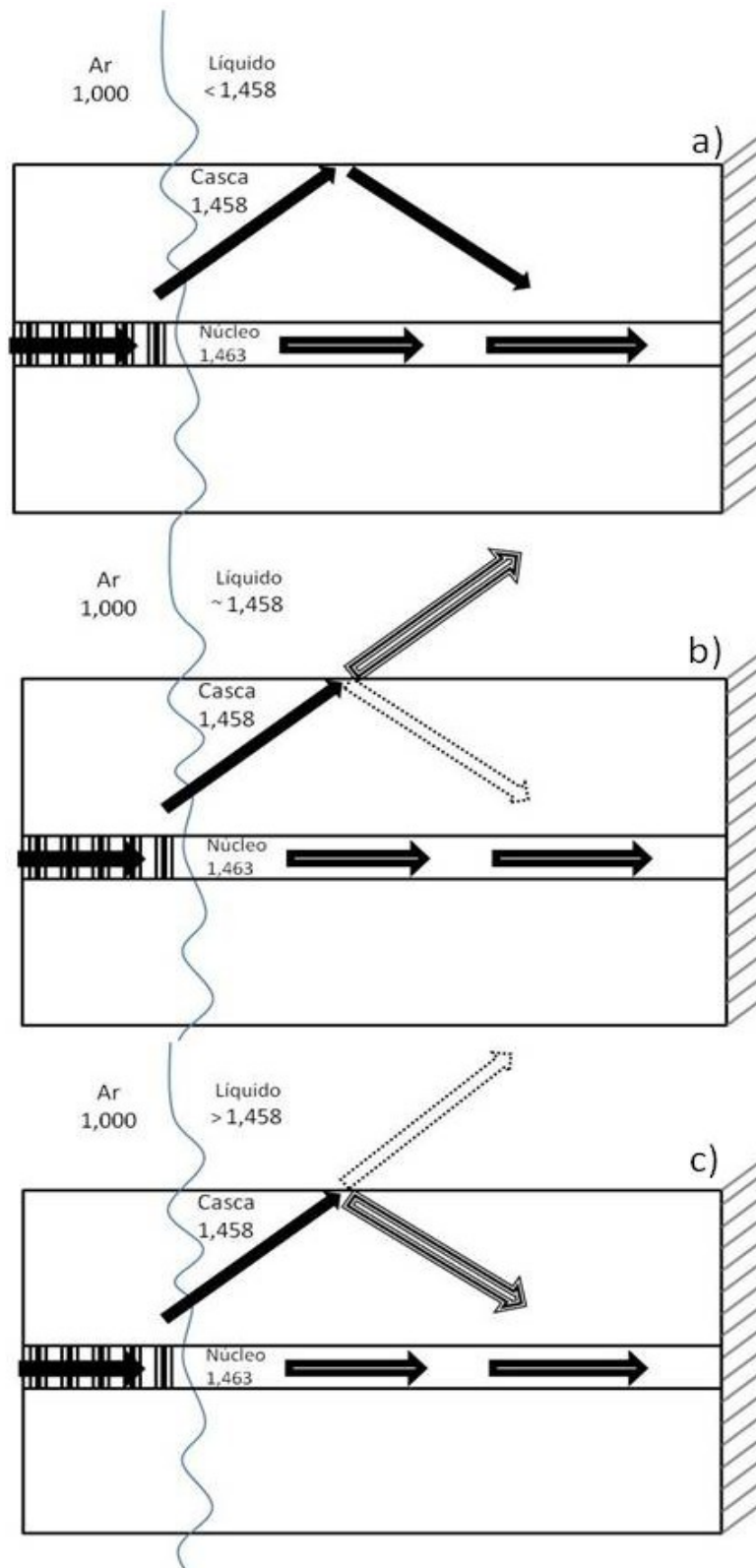


Figura 5: Diagrama da potência óptica propagada em uma LPG com a ponta espelhada (CLPG).

Quando se imerge apenas a cavidade, a LPG não está em contato com o líquido e, portanto, a resposta da CLPG passa ser função da LPG em contato com o ar e da cavidade parcialmente em contato com o ar e parcialmente imersa no líquido. Nessa condição, apenas o sinal óptico que passa a se propagar na casca da cavidade interage com o líquido, sendo que os efeitos dessa interação dependem do índice de refração do líquido.

Três casos são possíveis: quando o índice de refração do líquido é menor que o da casca, quando o índice de refração do líquido é igual ao da casca e quando o índice de refração do líquido é maior que o da casca. No caso do índice menor o sinal que se propaga na casca é confinado na casca por reflexão interna total e retorna à rede sem redução significativa de intensidade, após ser refletido no espelho. Quando o índice de refração do meio externo é igual ao da casca não temos mais o efeito de reflexão total e todo o sinal atravessa a casca em direção ao meio externo como se tivéssemos uma casca infinita de índice de refração 1,458, no caso da sílica. Quando o meio externo é composto de um líquido com índice de refração maior que o da casca continua-se não havendo reflexão interna total, mas parte do sinal é refletida por reflexão de Fresnel na interface (Hou et al., 2001). Os três casos são exemplificados na figura 6. No modelo utilizado foram ignorados os efeitos de absorção do meio externo. Como veremos adiante, cada situação resulta num comportamento característico para operação do dispositivo.



**Figura 6: Diagrama da potência óptica propagada uma LPG com a ponta espelhada quando a cavidade encontra-se imersa em três líquidos diferentes: a) um com índice de refração menor que o da casca; b) um com índice de refração próximo do da casca; c) um com índice de refração maior que o da casca.**

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

Nas subseções seguintes serão descritos os equipamentos e técnicas utilizados para a produção e caracterização dos dispositivos estudados neste trabalho, assim como a metodologia adotada para análise dos dados.

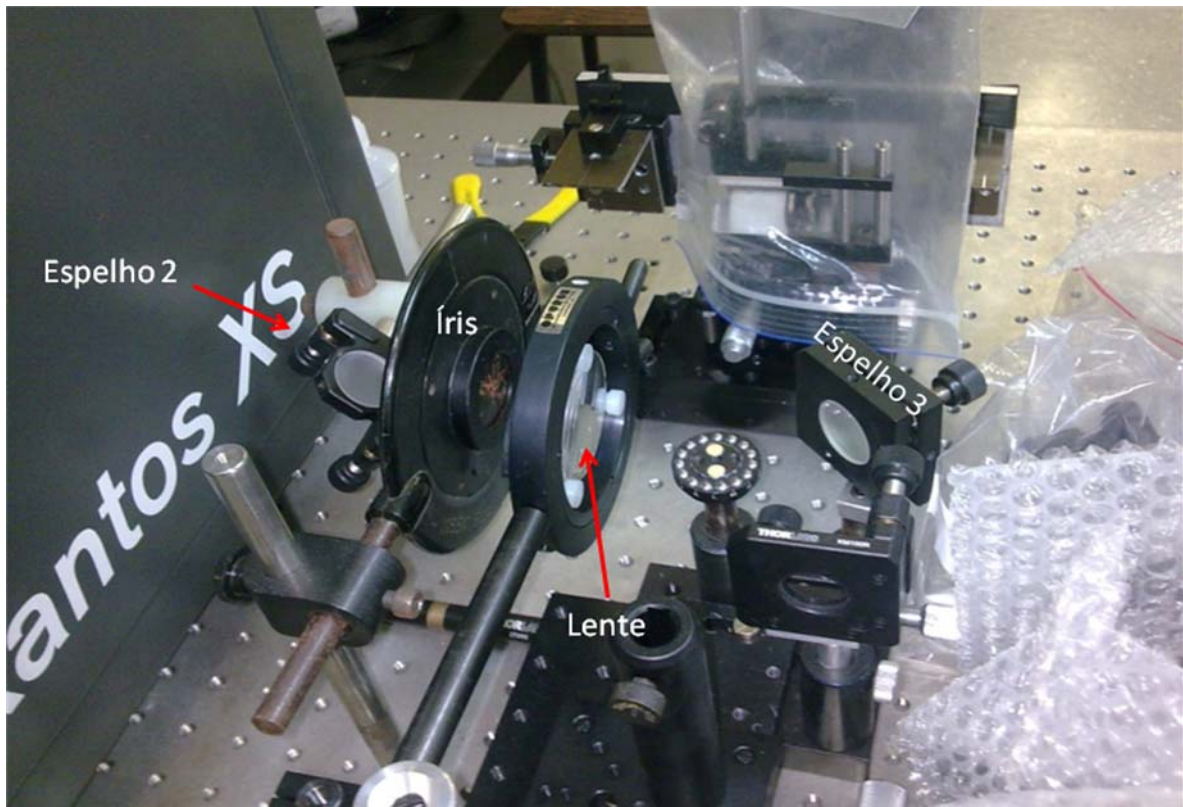
#### 3.1 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSORES

##### 3.1.1 Gravação das LPGs

Todas as fibras apresentadas neste trabalho possuíam dopagem com germânio com o intuito de aumentar a fotossensibilidade ao laser UV, apenas algumas foram hidrogenadas também. Possuem diâmetro de  $(125,0 \pm 1,5)$   $\mu\text{m}$ , diâmetro da capa de  $(250 \pm 20)$   $\mu\text{m}$  e o índice de refração da casca (determinado experimentalmente com auxílio da equação 4) é de 1,458. Para facilitar o processo de gravação se faz necessário, em alguns casos, remover a capa da fibra, o que apesar de tornar o material mais suscetível a efeitos mecânicos também expõe a rede diretamente ao meio externo.

As LPGs analisadas foram escritas incidindo ponto a ponto radiação UV na parte lateral da fibra ao longo de sua porção longitudinal usando uma fonte emissora de radiação laser 248 nm, um Excímero (*Coherent* - Xantos XS, KrF248) (Ewing, 2000). Algumas das redes utilizadas na parte inicial deste trabalho foram gravadas usando um laser de Neodímio YAG (*New Wave, Tempest-20 Nd:YAG*) (Costa, 2009, Kawano, 2010).

A luz emitida pelo laser é refletida em dois espelhos que tem como finalidade deslocar o feixe até o plano da mesa ótica. O feixe é muito largo necessitando ser filtrado espacialmente atravessando uma íris, que colocada em sua abertura mínima apresenta um diâmetro ligeiramente menor que 0,9 mm, mostrada na figura 7.



**Figura 7: Foto em detalhe da montagem experimental da gravação com laser Excímero**

O feixe passa por uma lente convergente com alta transmissividade no UV e com distância focal de 50 cm, 10 cm após a lente se encontra um espelho montado sobre um translador que faz a luz incidir sobre o posicionador ajustável, localizado a 41 cm do espelho, mostrado na figura 8.

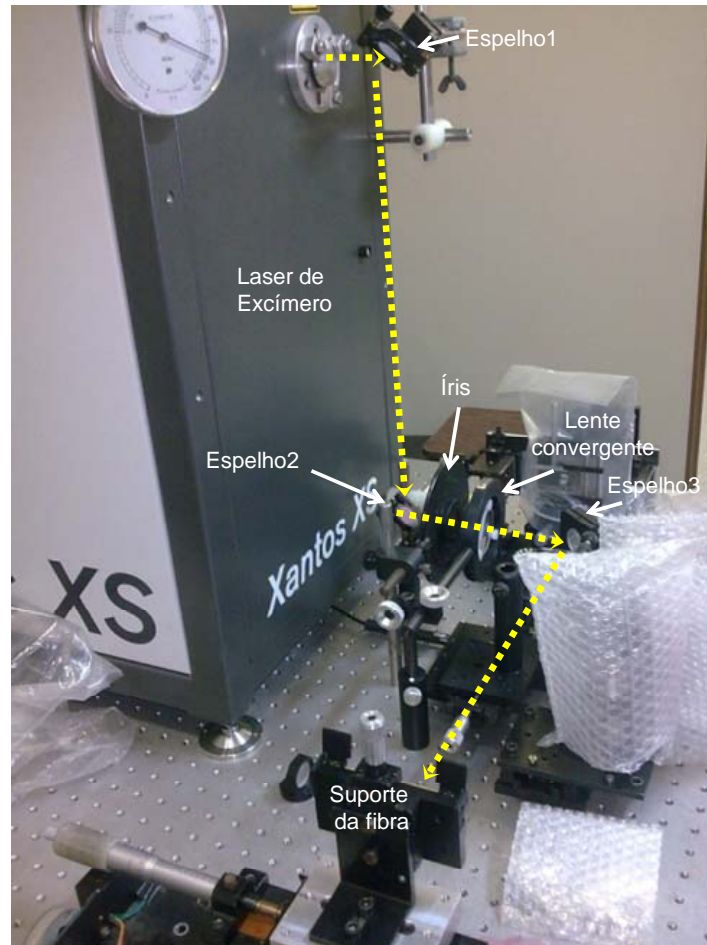


Figura 8: Foto do sistema de gravação da LPG inscrite no segmento de fibra ótica previamente espelhada. A linha amarela pontilhada representa o caminho óptico percorrido pela radiação emitida pelo laser até atingir a fibra.

O diâmetro do feixe incidente foi calculado usando a equação 6 (Chern e Wang, 1999).

$$D = 4 \frac{\lambda}{\pi} \cdot \frac{f}{d} = 4 \frac{248 \cdot 10^{-9}}{\pi} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 10^{-4}} = 8 \cdot 10^{-4} m \quad (6)$$

Onde:

- $D$  é o tamanho do diâmetro do feixe ao chegar na fibra (“spot size”) ( $2 \times 10^{-4} m$ );
- $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente ( $248 \times 10^{-9} m$ );
- $f$  é a distância focal da lente ( $5 \times 10^{-1} m$ );
- $d$  é o diâmetro da abertura da íris ( $8 \times 10^{-4} m$ );

A distância do espelho móvel ao posicionador da fibra é de 39 cm, a distância inicial do espelho a lente é de 10 cm, o motor movimenta o espelho cerca de 2 cm, logo a distância da fibra a lente varia de 49 cm a 51 cm durante a gravação, uma diferença pouco significativa. Além deste ajuste horizontal a fibra é presa a um posicionador micrométrico que permite um ajuste fino na vertical para que haja a certeza de que o centro do feixe incidente esteja exatamente sobre a fibra.

Um notebook PC é usado para controlar o laser por intermédio do programa que acompanha o próprio laser e o motor do translador (Thorlabs – TDC001). O programa possui a possibilidade de se ajustar a quantidade de pulsos (1 – 9999), o tempo entre cada pulso (1 – 999~~s~~), a energia de cada pulso (1,00 – 12,00 mJ), a frequência (10 – 500 Hz + – 1Hz) e também se pode programá-lo para que dispare uma quantidade específica de pulsos entre intervalos pré-determinados. Estas características, somadas às do programa do translador que também pode ser programado para se movimentar no tempo estipulado, torna o processo totalmente automatizado.

Para que a transmissão de energia para o núcleo seja eficiente a capa da parte da fibra ótica que será exposta é removida, cerca de 3 cm, a seguir a fibra é colocada no suporte metálico presa por imãs. Os parâmetros utilizados foram variados durante o trabalho, foram escritas redes com 40 a 120 pontos, mas a maioria com 60, foram testados os períodos de 390  $\mu\text{m}$ , 395  $\mu\text{m}$ , 397  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  e 407  $\mu\text{m}$  sendo que houve preferência por 400  $\mu\text{m}$  pois este cria redes com o vale de absorção central em 1550 nm, o centro do nosso analisador de espectros. A quantidade de pulsos variou de 300 a 15000, o tempo entre cada pulso de 10s a 30s, o tempo de exposição de 12s a 100s, a energia de cada pulso de 8  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  a 12  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  e a frequência de 100 Hz a 400 Hz.

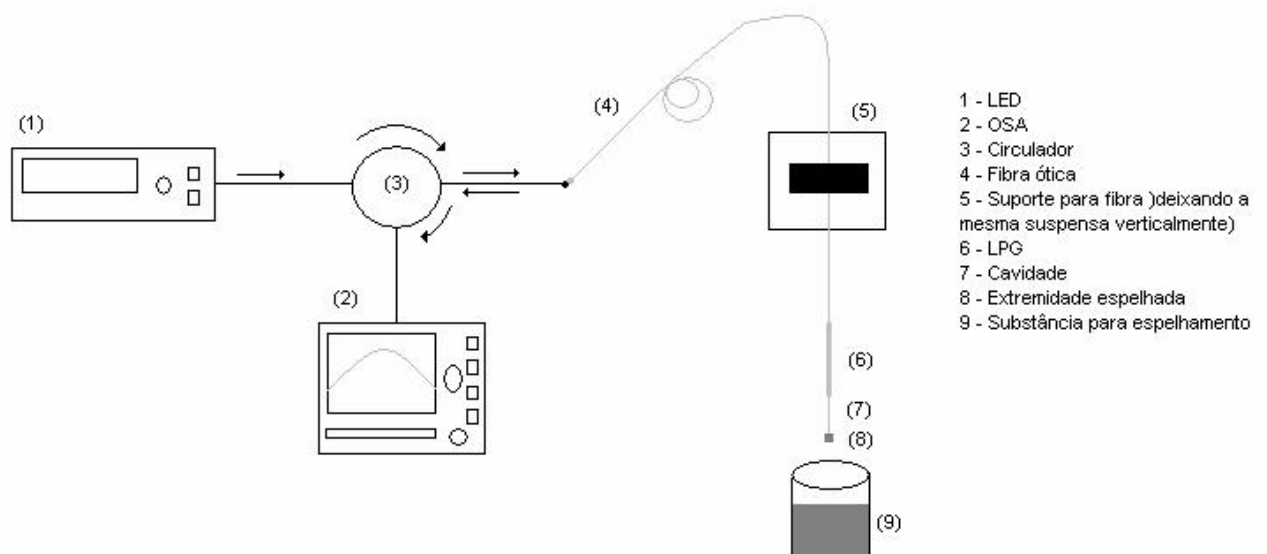
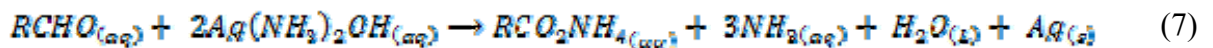
### 3.1.2 Espelhamento das LPGs

A escrita da CLPG é feita de forma semelhante à especificada nas seções anteriores para a LPG. Porém, após a gravação da rede e sua caracterização, as fibras são clivadas e espelhadas. A LPG ideal para se espelhar deve apresentar algumas características, vale de absorção com pequena largura de banda e posicionado na região central do analisador de espectros utilizado, no caso, 1550 nm. Deve também apresentar um vale de amplitude de 3,5 dB, isto porque para obter o espectro de interferência mais visível o ideal é que metade da luz acople para modos de casca e a outra metade permaneça no núcleo, o que ocorrerá com uma rede de 3 dB. Mas como sempre existem algumas perdas nas emendas e no espelhamento é seguro utilizar uma com amplitude um pouco maior.

O próximo passo é decidir qual o tamanho da cavidade ideal, isto pode variar de acordo com o objetivo ou a aplicação específica. Se o objetivo for de obter uma câmara de interferência de 8 cm

se deve clivar a fibra a 4 cm da rede, pois a luz irá passar duas vezes por esta parte. A clivagem é parte crítica do processo porque é diretamente relacionada com a refletividade final que permitirá uma melhor interferência e, conseqüentemente, um espectro com franjas de interferência mais visíveis e fáceis de analisar.

Conecta-se uma extremidade da fibra em um circulador que levará o sinal de reflexão do LED (MRV Communications, Superlum, Pilot – 2) ao OSA (Optical Spectrum Analyser, Anritsu-MS9710B, com resolução de 0,5 nm, estabilidade mínima em comprimento de onda de  $\pm 5$  pm e acurácia da estabilidade de nível de  $\pm 0,02$  dB), a outra extremidade é pendurada na vertical com a ponteira apontando para baixo, uma mistura química é preparada e colocada exatamente na altura da ponta como mostrado na figura 9. Dentro da mistura ocorrerá uma reação que depositará uma película de prata na fibra, esta reação é dada pela equação 7:



**Figura 9: Representação da montagem experimental do espelhamento das LPGs**

Para efetuar o espelhamento, o segmento de fibra foi, preliminarmente, clivado de forma a se obter uma superfície plana e perpendicular ao eixo longitudinal da fibra. Na sequência, foi realizada a deposição química de um filme de prata sobre a extremidade clivada. Essa deposição foi obtida

por meio da reação química de óxido-redução, em meio básico, entre uma solução aquosa de nitrato de prata e uma solução aquosa de glicose. Para tanto, foram inicialmente preparadas três soluções: solução *A* - contendo 1000 mL de água destilada, 90 g de açúcar, 175 mL de álcool etílico e 4 mL de ácido nítrico; solução *B* - composta de 15,5 mL de água destilada e 1 g de nitrato de prata; e, solução *C* - composta por 5 mL de água destilada e 0,5 g de soda cáustica. Com o auxílio de um conta-gotas adicionou-se hidróxido de amônio à solução *B* até que a mistura assumisse uma tonalidade escura. Mantendo o volume em constante agitação, continuou-se a adicionar hidróxido de amônio até que a mistura recuperasse uma tonalidade clara. À mistura foi, então, incorporada a solução *C*. Como resultado foi evidenciado uma mistura novamente com tonalidade escura. Mais uma vez, sob constante agitação, adicionou-se gradualmente hidróxido de amônio até que a mistura recuperasse a tonalidade clara. Por fim, 6 mL da solução *A* foram incorporados à mistura que imediatamente assumiu uma tonalidade escura, indicando o início da reação química de redução da prata. A extremidade clivada da fibra foi, então, introduzida nessa mistura com o intuito de atuar como substrato para a deposição da prata. Após aproximadamente 20 minutos, o segmento de fibra foi retirado da mistura com tonalidade escura, sendo apoiado em uma superfície rígida de modo que a extremidade com prata ficasse livre para secar por mais aproximadamente 40 minutos.

Apenas a ponta deve ser espelhada deixando o mínimo possível da cavidade com uma camada de prata pois este substrato pode fazer surgir Plasmons de Superfície que não são desejados no experimento em questão (Homola et al., 1999).

Com uma clivagem eficiente se observa reflexão de até 4% apenas na interface fibra-ar, quando a deposição da prata começa esta reflexão sobe e é monitorada continuamente com o intuito de saber a eficiência e dependência temporal da reação. Quando o sinal pára de crescer é porque a reação chegou ao equilíbrio, isto acontece após a fibra estar imersa de 10 a 15 minutos.

Inicialmente as redes eram gravadas nas fibras com o laser de excímero e em seguida espelhadas. Com o objetivo de monitorar a formação da rede durante todo o processo de gravação as fibras foram primeiro espelhadas, depois levadas ao laser de excímero, conectadas a um medidor portátil de espectro de reflexão, SM (OSI – *Optical Sensing Interrogator*, 125 SM – Micron Optics), e então gravadas.

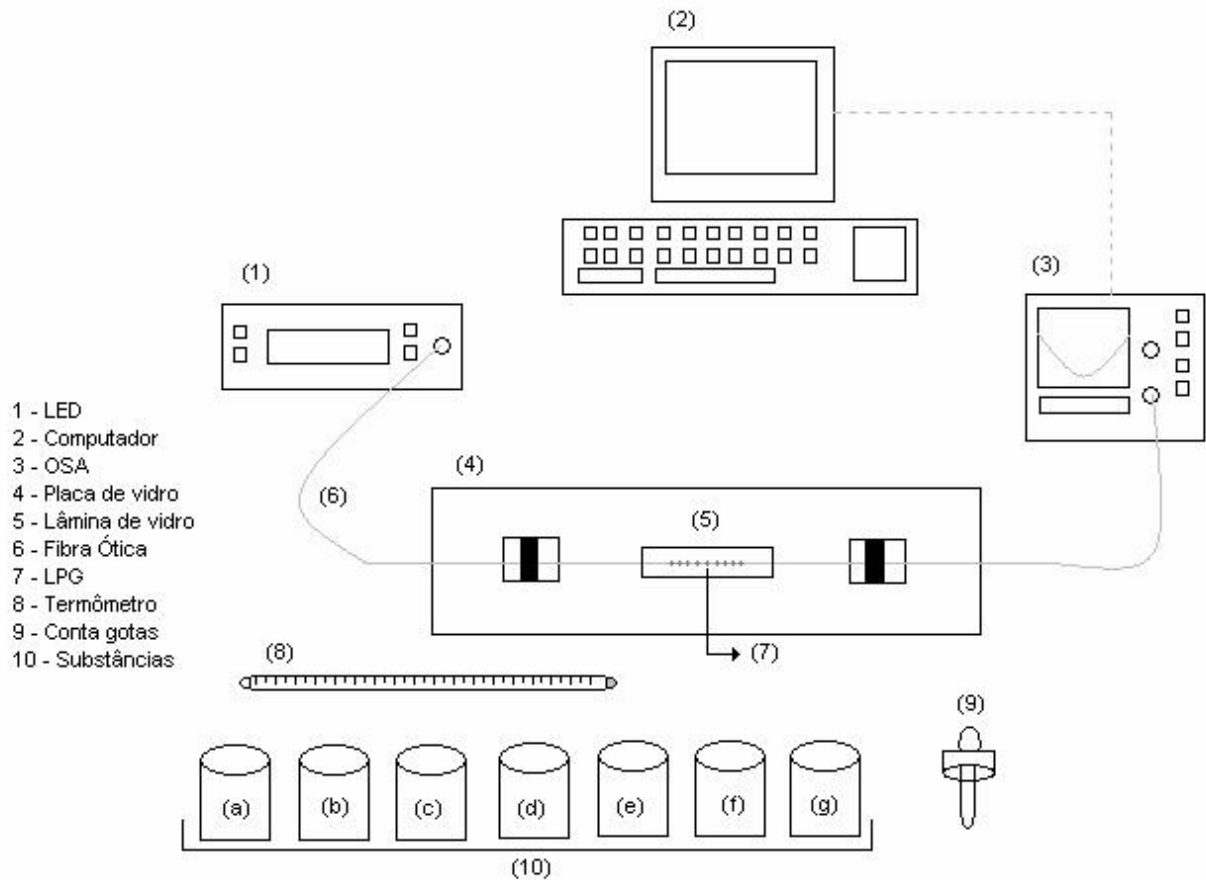


## 3.2 CARACTERIZAÇÃO QUANTO AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS DISPOSITIVOS SENSORES

### 3.2.1 Caracterização das LPGs

Depois de realizada a gravação, as redes de período longo são caracterizadas quanto ao índice de refração sendo sistematicamente imersas em materiais de índice crescente e anotado o deslocamento do vale central de absorção. Com este fim elas são emendadas em fibras comuns com conectores óticos e levadas ao laboratório onde se encontra o analisador de espectros (OSA – *Optical Spectrum Analyser*). Com o intuito de minimizar os efeitos de sensibilidade cruzada na resposta da LPG (Bhatia, 1996; Kamikawachi et al., 2007), as duas extremidades da fibra ótica que contém a rede foram fixadas sobre suportes, mantendo-a sob tensão longitudinal constante. A temperatura ambiente também é monitorada durante todo o processo utilizando-se um termômetro de mercúrio (Incoterm 169351/03) com resolução de  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Uma vez antes de começar o experimento e outro ao final do mesmo, e com auxílio de outro cabo ótico, este conectado ao OSA e a fonte ótica, é medido o espectro do LED diretamente, este será usado de referência quando em comparação com a rede gravada.

Em uma extremidade da fibra é conectada a fonte ótica, um LED superluminescente (MRV Communications, Superlum – Pilot 2, centrado em 1547,1 nm e com 54,8 nm de largura de banda a meia altura) e na outra o analisador de espectros óticos (Anritsu-Ms9710B, com resolução de 0,1 nm e estabilidade mínima em comprimento de onda de  $\pm 5$  pm), este se comunica com o computador para a leitura do espectro de transmissão do dispositivo ótico. A região contendo a LPG não fica 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 encoste à fibra. Um diagrama pode ser visto na figura 10.



**Figura 10: Representação da montagem experimental das medidas de caracterização de LPG**

Como o objetivo é medir o índice de refração foi escolhida uma quantidade de amostras que formasse um espaço amostral significativo desta grandeza, as substâncias escolhidas foram: ar; água deionizada; etanol; gasolina; aguarrás; querosene; biodiesel de óleo de soja e óleo de soja. Os líquidos são medidos na ordem apresentada, para as três primeiras amostras não é necessário limpar a rede, após a gasolina a cada nova amostra o etanol é usado na limpeza.

A lâmina de vidro é posicionada antes dos fluidos serem depositados sobre a LPG, estes com o auxílio de um conta-gotas. Para cada medida realizada com uma substância o conta-gotas e a lâmina são lavados e a rede é imersa em etanol para que sejam retirados quaisquer detritos.

O etanol foi escolhido como substância de referência com o objetivo de garantir que a cada medida as condições sejam as mesmas daquelas quando o experimento teve início. No começo de uma série de medidas a LPG é colocada em contato com etanol e o espectro é salvo de modo a servir de referência do estado inicial do experimento. Após cada medida a rede é imersa no etanol de forma a efetuar a limpeza retirando os resquícios do líquido medido anteriormente. Durante a

limpeza o espectro da rede é monitorado e comparado com o salvo no início do experimento, a limpeza continua até que os espectros comparados estejam idênticos indicando que a rede voltou a suas condições iniciais e está limpa.

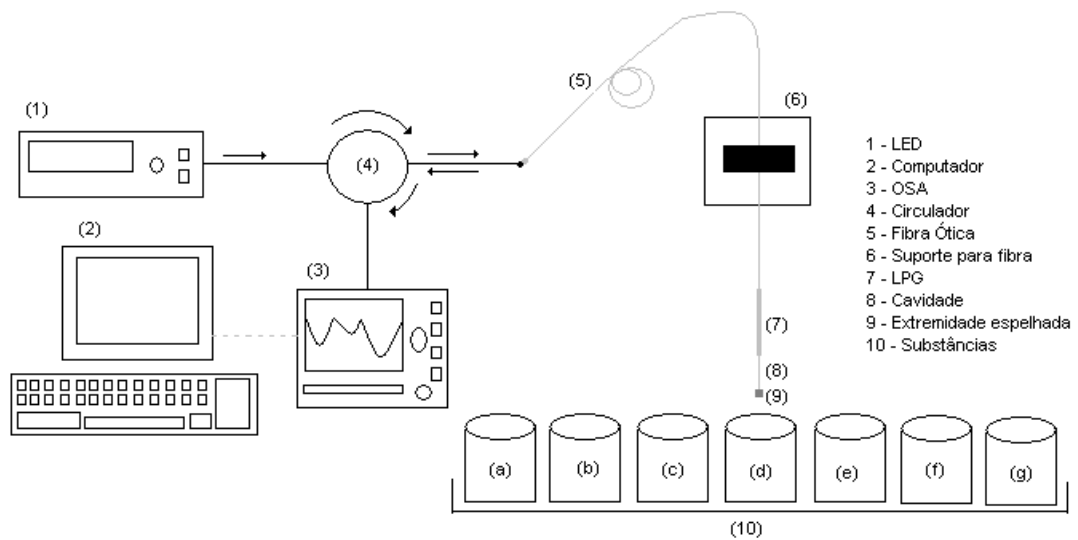
Como referência o índice de refração de cada líquido foi medido com um refratômetro de Abbe (Bausch & Lomb - operando em 589,3 nm e com resolução de  $\pm 0,0001$ ) mostrado na figura 11.



**Figura 11: Refratômetro de Abbe usado nas medidas de índice de refração (Bausch & Lomb).**

### 3.2.2 Caracterização das CLPGs

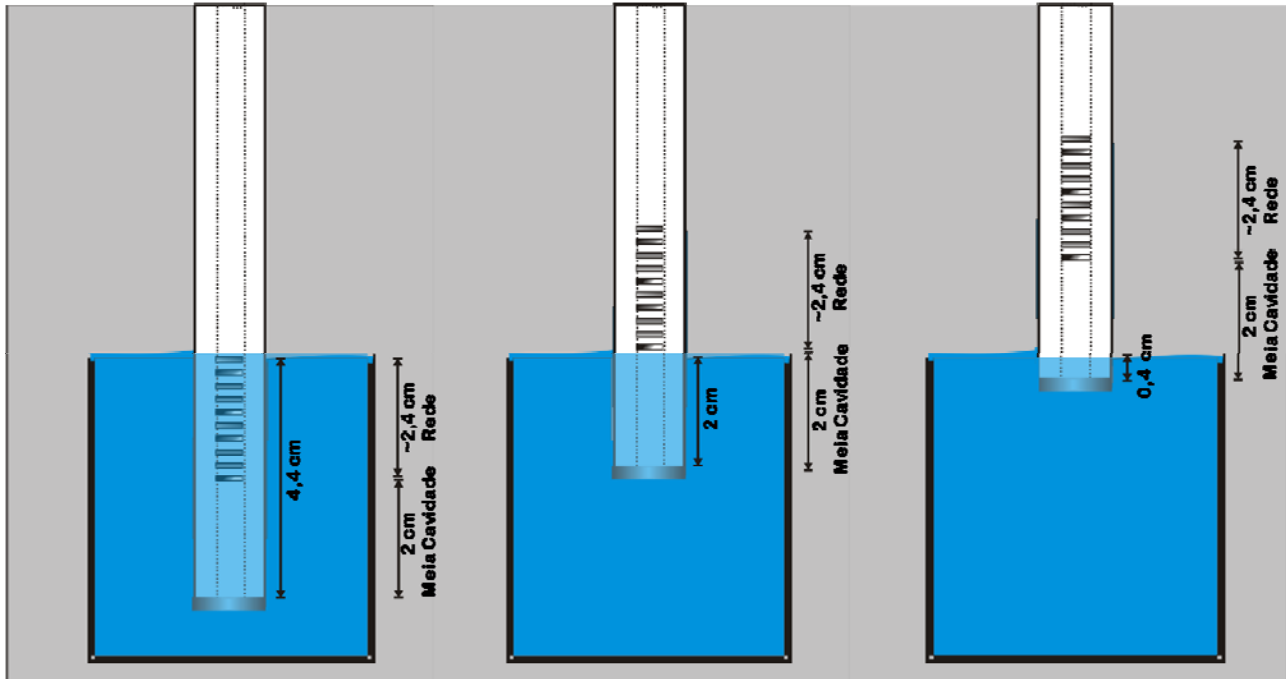
Ao contrário das LPGs o sinal das CLPGs é detectado na reflexão do feixe, assim para verificar a resposta quando em contato com substâncias com diferentes índices de refração foi estruturado um sistema de caracterizações, cujo diagrama esquemático é ilustrado na Figura 12..



**Figura 12: Representação da montagem experimental das medidas de caracterização de CLPG**

O segmento de fibra que contém a CLPG foi fixado num suporte rígido de modo que a LPG e a meia cavidade ficassem livres e pudessem ser introduzidas em recipientes contendo diferentes amostras líquidas. A outra extremidade do segmento de fibra que contém a CLPG foi acoplada a uma das portas de um circulador ótico de 3 portas. Assim, conectando as outras duas portas do circulador ótico individualmente a um LED superluminescente (MRV Communications, Superlum – Pilot 2, centrado em 1547,1 nm e com 54,8 nm de largura de banda a meia altura) e a um analisador de espectros óticos (Anritsu-MS9710B, com resolução de 0,5 nm e estabilidade mínima em comprimento de onda de  $\pm 5$  pm) foi possível mensurar o espectro do reflexão associado com a CLPG para um faixa em comprimento de onda variando entre 1545 nm e 1575 nm. Os espectros de reflexão lidos no analisador de espectros óticos foram transferidos, via protocolo RS-232, para um computador com o intuito de armazená-los.

A CLPG é posicionada em um suporte com a ponteira espelhada apontando para baixo, agora não se pode mais usar o conta gotas pois a cavidade deve ser totalmente imersa no líquido, neste exemplo a melhor maneira é usar beckers para cada substância analisada. As medidas são feitas imergindo a cavidade inteira no líquido para todos os fluidos, e depois disso a própria rede é imersa, como mostrado na figura 13, esta é uma forma de comparar a CLPG com a LPG.



**Figura 13:** a) Rede e cavidade, de 4 cm, imersa no líquido. b) Cavidade de 4 cm totalmente imersa no líquido. c) Cavidade de 4 cm com apenas 0,8 cm da cavidade imersa no líquido.

Cada recipiente foi devidamente higienizado e preenchido com as substâncias a serem analisadas, sendo estas: (a) água deionizada, (b) álcool etílico, (c) gasolina, (d) aguarrás, (e) querosene, (f) biodiesel de óleo de girassol e (g) óleo de girassol.

Para cada medida realizada com uma substância o Becker é trocado e a rede é imersa em etanol para que sejam retirados quaisquer resíduos. Esta etapa de limpeza dura geralmente alguns minutos para a maioria dos mensurandos, alguns como o óleo podem levar até quinze minutos, e é terminada quando o espectro da rede apresenta as mesmas características de quando estava imersa na substância de referência, o etanol.

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

Os mesmos procedimentos adotados na caracterização das sensibilidades ao índice de refração do meio externo das LPG são utilizados na caracterização das LPG acopladas em série com a diferença de se monitorar o espectro de reflexão ao invés do de transmissão e de, adicionalmente, se medir a contribuição da porção da cavidade imersa analisando-se o espectro de reflexão do dispositivo quando tamanhos de segmentos diferentes estão em contato com o fluido de interesse.

### 3.2.3 Estudo da cavidade

A análise da cavidade é feita de modo semelhante às caracterizações vistas anteriormente, em um primeiro caso foi alterado o tamanho físico da cavidade e espelhada a ponteira novamente. Uma rede foi gravada e a extremidade espelhada a 10 cm do início da mesma, ou seja, uma câmara de interferência de 20 cm. Após o espectro ser salvo, da mesma forma que os relatados anteriormente, se corta a ponteira diminuindo a cavidade para 7 cm, câmara de 14 cm. Este teste foi feito para 20 cm, 10 cm, 5 cm, 4 cm e 2 cm de câmara, cavidades de 10 cm, 5 cm, 2,5 cm, 2 cm e 1 cm respectivamente, sempre repetindo o processo de espelhamento.

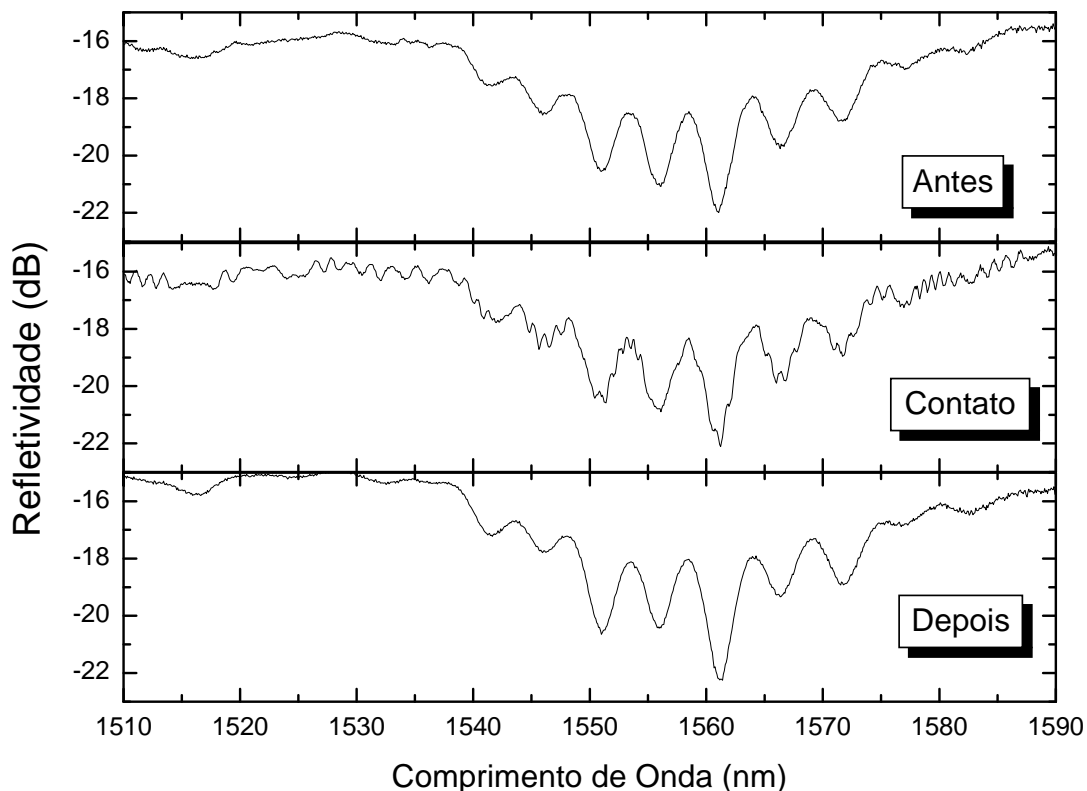
Outro estudo realizado foi o da porção da cavidade imersa no líquido. Com uma câmara de interferência de 4 e 6 cm coloca-se em contato com o líquido apenas 1 cm, depois 2 cm, em seguida 3 cm e assim por diante, com incrementos de 1 cm até a cavidade inteira estar submersa.

Para as medidas da mistura petrodiesel-biodiesel algumas modificações foram feitas, a imersão da CLPG nos líquidos foi feita através de um motor vertical de forma a se poder afirmar com mais precisão quanto da cavidade está em contato com o mensurando. Devido a este artifício ao invés de beckers usaram-se tubos de ensaio presos a um suporte especialmente montado para este experimento. A figura 14 é uma foto do sistema.



**Figura 14:** Foto do sistema de medida montado para o estudo da cavidade.

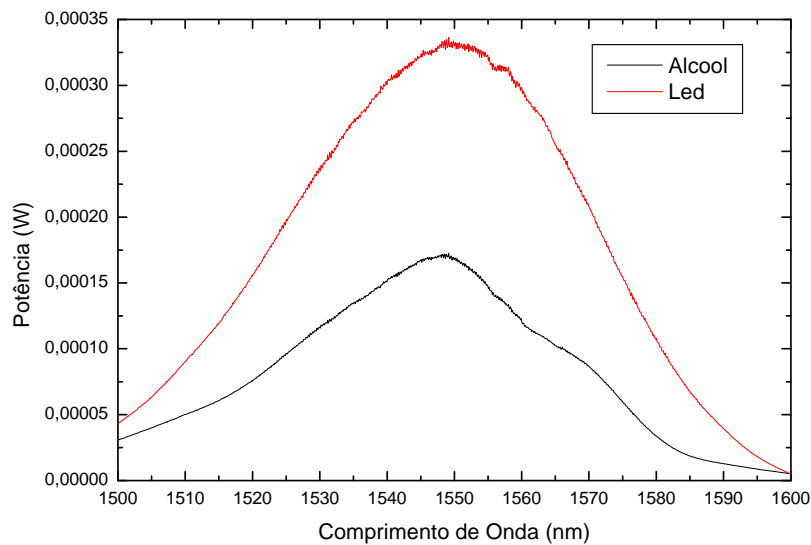
Todos os outros procedimentos, como a limpeza, permanecem inalterados. Além da posição absoluta do motor também é necessário determinar o momento exato de contato da fibra com o líquido. As incertezas na medida volumétrica causavam uma mudança na altura do líquido no tubo de ensaio e fazia com que a cada medida o ponto de contato da fibra com o líquido ocorresse em uma posição diferente na escala do motor. Devido a efeitos de interface no momento exato de contato o espectro da LPG se torna extremamente ruidoso, este ruído permanece ao se fazer novas aquisições no mesmo ponto e apenas neste ponto. No passo seguinte o ruído desaparece e a linha de base do espectro da LPG se desloca 1 dB em todos os comprimentos de onda. Na figura 15 a linha de base passa de 16 dB para 15 dB. A posição em que ocorre o ruído foi padronizada como o zero e o quanto da cavidade entra em contato com o líquido é contado a partir deste ponto de referência.



**Figura 15: Gráfico da LPG exatamente antes de entrar em contato com a água, ao entrar em contato e exatamente depois.**

### 3.3 TÉCNICA PARA AVALIAÇÃO DOS ESPECTROS DOS DISPOSITIVOS SENSORES

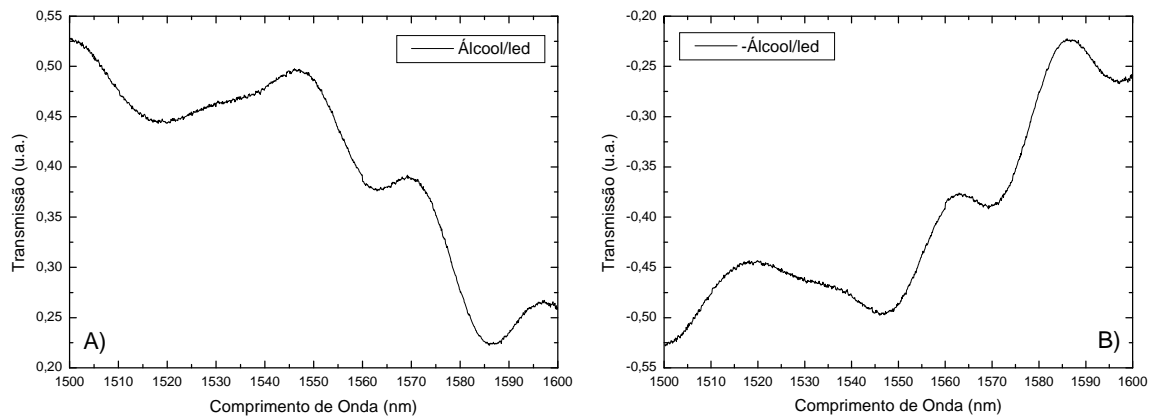
Com o espectro de transmissão da LPG adquirido é feito um tratamento para facilitar a análise dos dados. Todos os gráficos foram tratados com o auxílio do programa Microcal Origin v 6.0. O OSA fornece os gráficos em comprimento de onda (nm) por potência (Watts) em escala linear, um exemplo é dado na figura 16.



**Figura 16: Espectro do LED conectado diretamente no OSA e espectro de transmissão de uma LPG em contato com o etanol.**

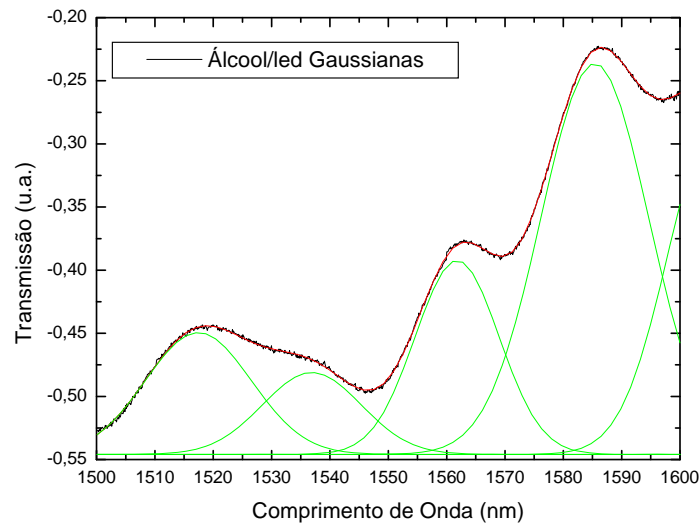
Esses dados são dependentes da potência do LED, o que se está procurando é a perda de intensidade no sinal de transmissão da rede em relação a este sinal de entrada. É interessante dividir este sinal pelo gráfico gerado quando a fonte de luz, neste caso o LED, está conectada diretamente no analisador de espectros através de uma fibra ótica comum, o resultado disto é mostrado na figura 17a. A seguir o gráfico é invertido para que se possam visualizar os vales como picos de forma a se poder ajustar as curvas gaussianas necessárias na extração de suas características interferométricas como largura de banda, amplitude e comprimento de onda central (figura 17b).





**Figura 17: a) Espectro de transmissão do álcool dividido pelo espectro do LED.  
b) Espectro de transmissão do álcool dividido pelo espectro do LED e invertido em relação ao eixo X.**

Na figura 18 pode ser vista a curva vermelha aproximada pelo programa de computador com as curvas verdes representando cada um dos picos. É o centro de cada curva que determinará o comprimento de onda central de cada um dos vales originais.



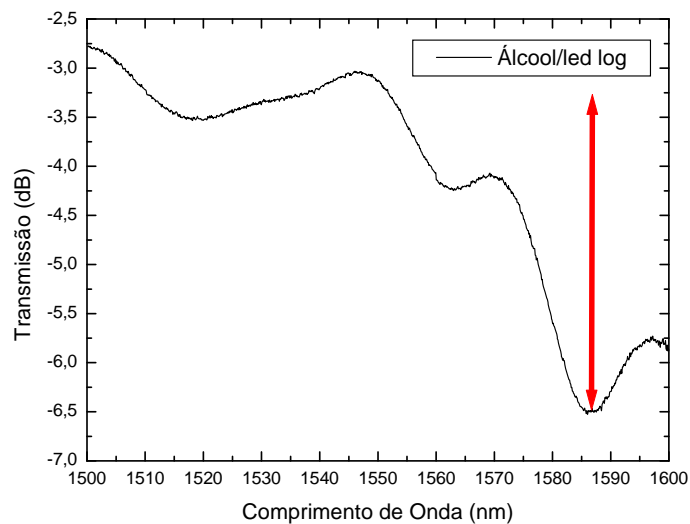
**Figura 18: Espectro invertido do álcool dividido pelo espectro do LED com a curva (em vermelho) aproximada através de múltiplas gaussianas (em verde).**

Para a apresentação do gráfico em dB se faz necessário dividir o logaritmo da potência encontrada quando o sinal passa pela rede pelo logaritmo da potência do LED conectado diretamente por uma fibra ótica comum, o resultado é multiplicado por dez, como na equação 8 e na figura 19.

$$y(\text{dB}) = 10 \times \log \left( \frac{y}{\text{led}} \right) \quad (8)$$

Onde:

- $y(\text{dB})$  é a coluna do eixo y em escala dB;
- $y$  é a coluna do eixo y original do espectro de transmissão (em Watts);
- $\text{led}$  é a coluna do eixo y do espectro de transmissão do LED (em Watts);



**Figura 19:** Gráfico do espectro de transmissão do etanol dividido pelo espectro do LED em escala logarítmica com uma seta indicando a intensidade do maior vale.

Agora se pode afirmar que o maior vale de atenuação do sinal da fibra quando em contato com o etanol possui uma intensidade de 3,5 dB aproximadamente, este tratamento torna os dados mais práticos de se comparar com os da literatura e experimentos anteriores.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 ESPECTROS DAS LPGS

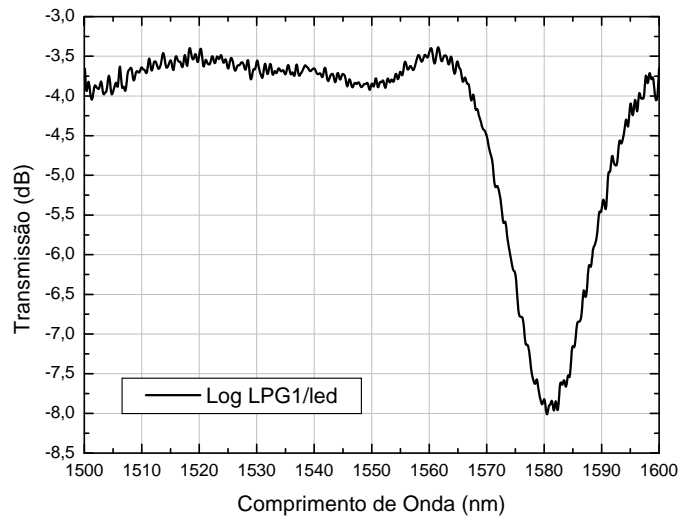
As LPGs que foram posteriormente espelhadas foram gravadas com os parâmetros apresentados na tabela 1:

**Tabela 1: Parâmetros de gravação das LPGs que foram espelhadas posteriormente.**

	<b>Nº. De pontos</b>	<b>Energia por pulso (mJ)</b>	<b>Período (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Tamanho da rede (cm)</b>	<b>Frequência (Hz)</b>	<b>Nº. de pulsos por ponto</b>	<b>Tempo de exposição(s)</b>
LPG1	60	10	400	2,4	300	6300	21
LPG2	60	11	400	2,4	300	6300	21
LPG3	60	8	400	2,4	300	10500	35

Outros parâmetros que influenciam as características espectrais das LPG são a uniformidade do período da rede e a amplitude da modulação de índice. Em uma LPG não-saturada a não uniformidade na periodicidade da rede provoca um alargamento espectral enquanto que uma maior modulação de índice provoca um aumento na eficiência da LPG.

O espectro de transmissão da LPG1 recebeu o tratamento exemplificado no capítulo anterior, foi dividido pelo espectro do LED em escala logarítmica. É fácil ver na figura 20 uma banda de atenuação bem pronunciada de cerca de 4 dB no comprimento de onda de 1580 nm. Neste caso a rede está em contato apenas com o ar e a luz é acoplada para modos de casca que não são detectados na transmissão, a parcela dessa atenuação é o vale da figura 20.



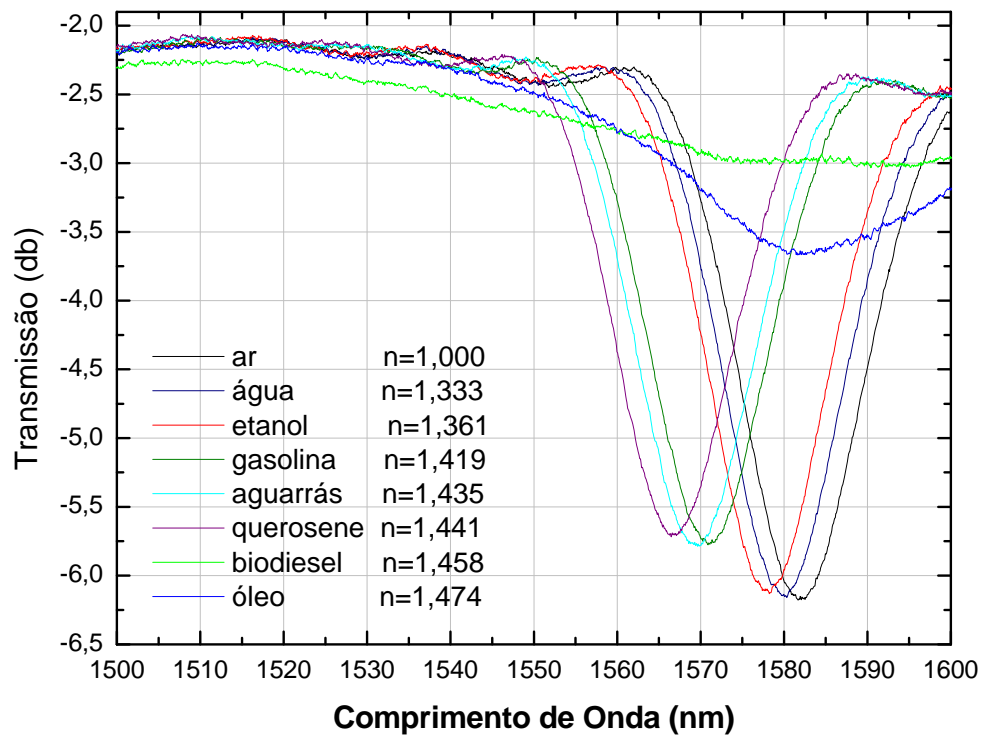
**Figura 20: Espectro de transmissão da LPG1 dividido pelo espectro do LED em escala logarítmica em contato com o ar.**

#### 4.1.2 Análise espectral da LPG e verificação de sua resposta quanto ao índice de refração

Fazendo a caracterização completa quanto ao índice de refração da LPG1 para água, etanol, gasolina, aguarrás, querosene, biodiesel de óleo de girassol e óleo de girassol, os espectros de transmissão são visualizados na figura 21 e seus respectivos índices de refração medidos na tabela 2. O erro do índice mostrado na tabela é o desvio padrão de 3 medidas diferentes feitas no mesmo dia para o mesmo mensurando. O índice de refração do ar foi inferido e o índice de refração da casca da fibra segundo estudo anterior é 1,457 (Possetti, 2009).

**Tabela 2: Índices de refração medidos com o refratômetro de Abbe. O erro é o desvio padrão da série de medidas. As substâncias com índice de refração maior que o da casca da fibra estão marcadas em vermelho.**

Índice de Refração	Substância
1,0000	Ar
1,3327±0,0001	Água
1,3612±0,0002	Etanol
1,4188±0,0048	Gasolina
1,4355±0,0005	Aguarrás
1,4407±0,0003	Querosene
1,4576±0,0004	Biodiesel de girassol
1,4697±0,0008	Petrodiesel S500
1,4738±0,0004	Óleo de girassol



**Figura 21: Espectros de transmissão da LPG1 divididos pelo espectro do LED em escala logarítmica com os índices de refração das substâncias imersas.**

Com o aumento do índice de refração das substâncias os espectros sofrem um desvio para o azul, por exemplo, o vale da resposta da LPG para o etanol se encontra 3,66 nm mais para a esquerda que o vale da resposta da LPG para o ar. Os líquidos com índice de refração maior que o da casca se comportam de maneira totalmente diversa dos outros, quando a LPG entra em contato com eles o vale de atenuação é muito mais largo e não sofre o desvio para o azul observado nos outros casos, o acoplamento para modos de casca não é favorecido e observa-se um vale muito menos pronunciado que os das substâncias com índice menor que o da casca (Kamikawachi, 2007).

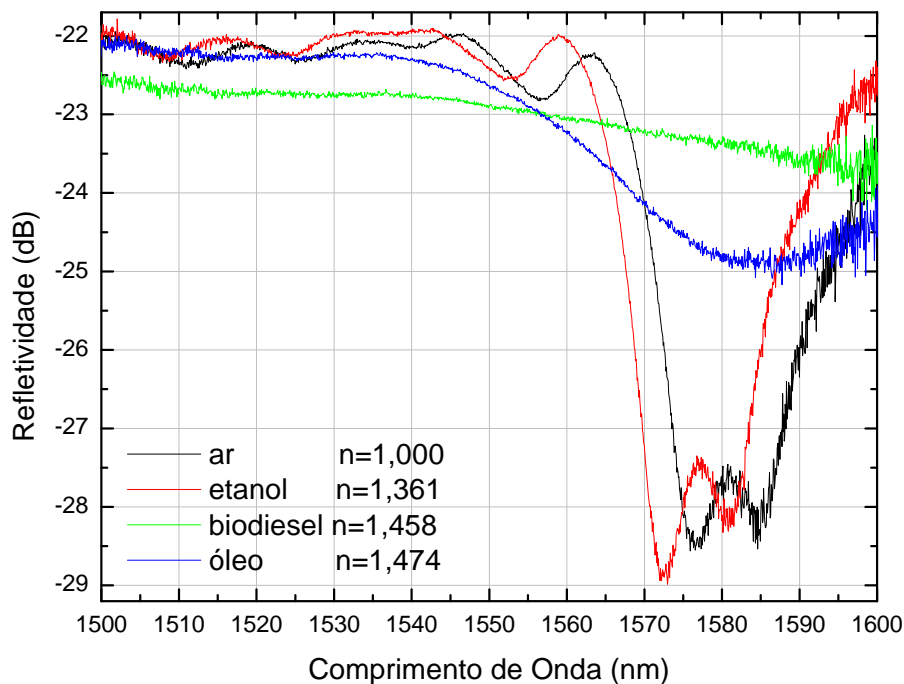
## 4.2 ANÁLISE ESPECTRAL DAS CLPGS

### 4.2.1 CLPGs obtidas por meio do espelhamento de um segmento de fibra que contém uma LPG

As LPGs são bons transdutores de índice de refração para substâncias com índice menor que a casca, quando o índice é igual o vale de atenuação desaparece e quando o índice é maior uma pequena atenuação é observada, mas com baixa sensibilidade. Logo, prosseguiu-se para o

espelhamento das LPGs para formar CLPGs, com elas se adquire o espectro de reflexão e pode se observar a formação de mais de um vale indicando efeitos de interferência.

Observa-se na figura 22 um deslocamento em comprimento de onda devido à mudança na condição de guiamento na rede, houve alteração no espectro da LPG imersa no etanol, 4,28 nm em relação ao ar em comprimento de onda, e uma variação pequena na forma, ambas em relação ao espectro da LPG no ar. Este comportamento indica que quando a rede e a cavidade estão em contato direto com o mensurando há um deslocamento para menores comprimentos de onda conceitualmente similar ao que ocorre para a LPG, porém mais pronunciado em  $0,62 \pm 0,05$  nm para a esquerda.



**Figura 22:** Espectros de reflexão da CLPG1 divididos pelo espectro do LED com a cavidade e a rede imersa no ar, etanol, biodiesel de girassol e óleo de girassol em escala logarítmica.

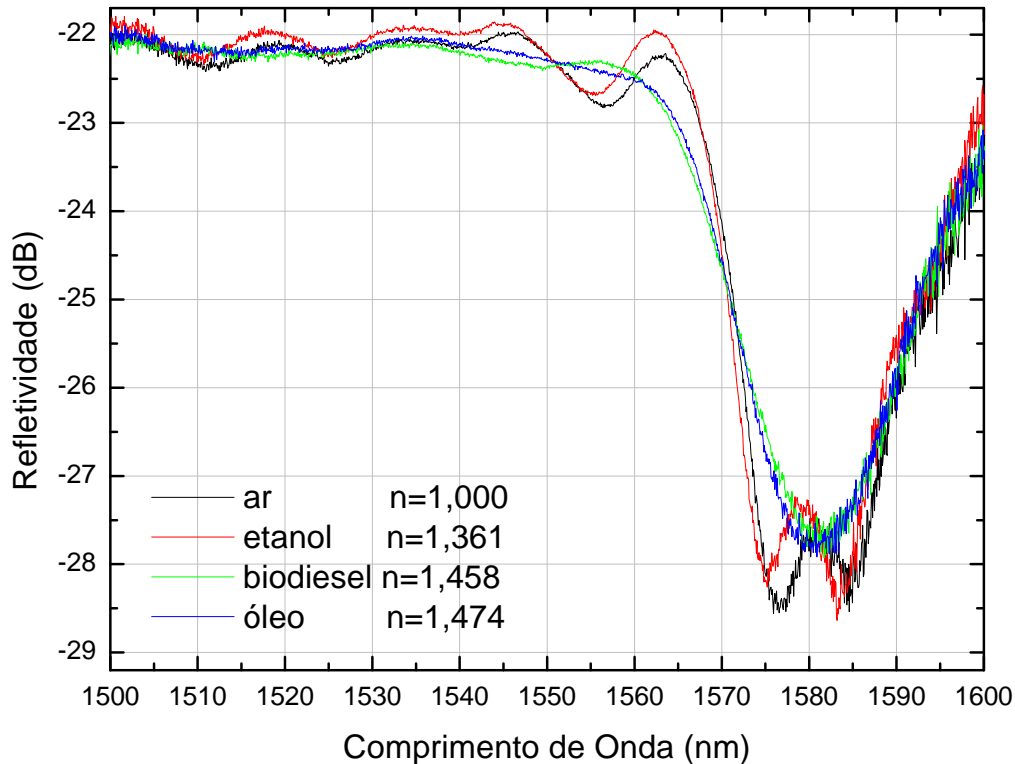
Ao se imergir completamente a CLPG em um líquido com índice de refração igual ou maior que o da casca da fibra ótica de sílica, as condições de contorno do guia de onda são modificadas, induzindo uma condição de guiamento vazante que altera as características do acoplamento entre os modos de casca e de núcleo. Na particular situação em que o índice de refração do líquido é igual ao índice de refração da casca, a interface entre a casca da fibra ótica e o meio externo deixa de existir e, conseqüentemente, o sinal ótico é acoplado para modos de radiação em todos os

comprimentos de onda. Por isso, o espectro de reflexão da CLPG completamente imersa no líquido com índice de refração igual a 1,458 é quase plano e não apresenta nenhuma banda de atenuação como a que pode ser observado na curva verde da figura 22.

Como os líquidos com índices de refração maiores que o da casca desfavorecem o acoplamento para modos de casca da rede, uma solução foi imergir apenas a cavidade deixando a rede em contato com o ar. Nesta configuração os espectros da LPG quando imersa no etanol e no ar se deslocam menos em comprimento de onda, 1,3 nm, e sofrem uma pequena variação em intensidade, como pode ser observado na figura 23. O que ocorre é que a luz que se propaga no núcleo interage com a rede, no ar, e acopla parte da intensidade para modos de casca, de forma semelhante a quando estava totalmente imersa no ar. Como é essa a interação que causa o maior desvio em comprimento de onda, as várias substâncias colocadas em contato com a rede alteram a posição em comprimento de onda da curva espectral em até 3 nm em relação ao caso da cavidade e rede imersas.

O sinal se propaga paralelamente em modos de casca e modos de núcleo quando entra na cavidade que está em contato com o líquido de interesse, no caso do etanol uma pequena perda de guiamento ocorre e parte da luz é irradiada para o líquido, isto pode ser observado na diferença de amplitude da linha vermelha em relação à preta na figura 23. O mais interessante é o comportamento dos líquidos com índice de refração superior ao da casca, seu vale de atenuação agora aparece bem definido, mas sem indicação de interferência, parecido com o vale do espectro de transmissão de uma LPG comum. Uma hipótese para este comportamento é que está se vendo no gráfico o sinal que não foi acoplado para a casca e se propagou apenas pelo núcleo na ida e na volta. Também se observa pequenas atenuações, devido ao campo evanescente, quando o sinal se propaga na cavidade imersa no líquido. Os modos de casca foram perdidos para o líquido por causa da condição de guiamento vazante gerada pela interface casca/líquido com pequena diferença de índice de refração, cerca de 0,001.

Os efeitos de perda de guiamento observados na LPG e na CLPG devidos à rede estar imersa não são significativos neste caso, é a condição de guiamento da casca quando em contato com o líquido de índice similar é que causa a perda de sinal. A LPG é a principal responsável pelo deslocamento em comprimento de onda observado na figura 22, mas também existe uma contribuição menor da cavidade. Na figura 23 uma pequena variação em comprimento de onda pode ser notada e este deslocamento, dependente do índice de refração do líquido, tem origem na cavidade.



**Figura 23: Espectros de reflexão da CLPG1 divididos pelo espectro do LED com apenas a cavidade imersa no ar, etanol, biodiesel de girassol e óleo de girassol em escala logarítmica.**

Este é um caso que permite uma boa visualização da atenuação do espectro da LPG, quando a cavidade está imersa no óleo de girassol e no biodiesel, apresentando um vale de 5 dB.

A intensidade da atenuação é dependente do líquido externo mas pouco varia na figura 23 pois todo o sinal se propagando na casca foi irradiado. Os espectros da LPG no biodiesel e no óleo são de amplitude similar e formados por apenas um vale sem as franjas de interferência observadas nos espectros da LPG no ar e no etanol tornando a comparação com estes difícil.

Esta CLPG pode ser utilizada como elemento sensor mas como a variação de amplitude e o deslocamento em comprimento de onda são pequenos resultaria em um sensor de baixa sensibilidade.



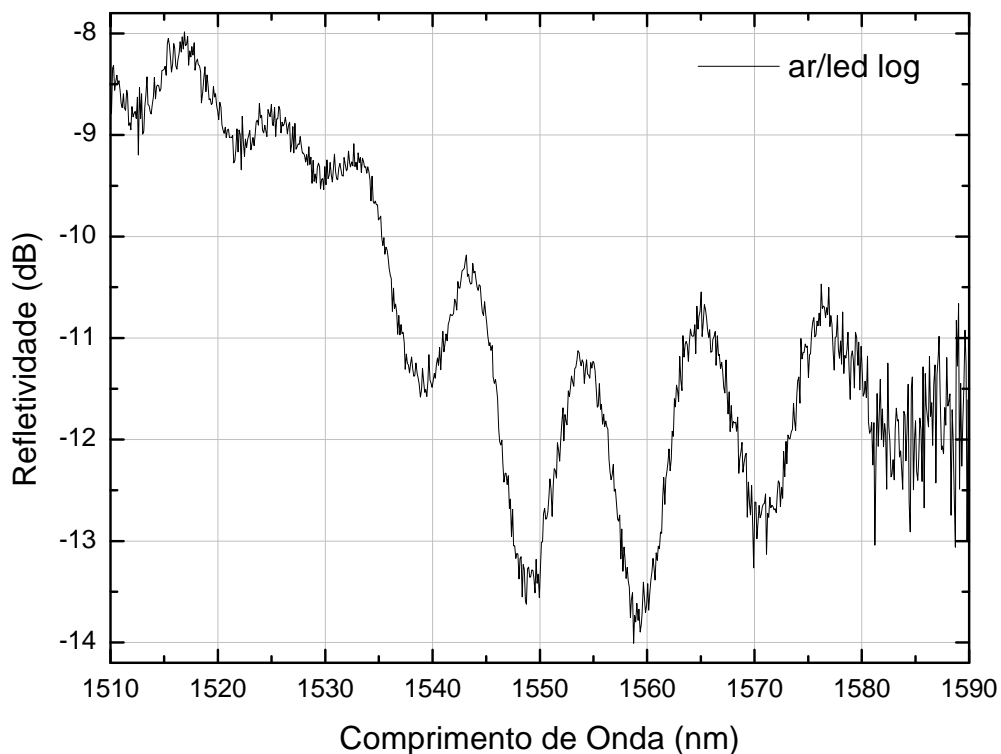
#### 4.2.2 CLPGs obtidas por meio da gravação direta em um segmento de fibra espelhada

Os parâmetros utilizados na gravação das CLPGs gravadas após o espelhamento são mostrados na tabela 3:

**Tabela 3: Parâmetros de gravação das CLPGs que foram espelhadas antes da gravação**

	Nº. de pontos	Nº. de pulsos por ponto	Tamanho da rede (cm)	Energia por pulso (mJ)	Período ( $\mu\text{m}$ )	Meia Cavidade (cm)
CLPGa	60	10500	2,40	8	400	6
CLPGb	60	10500	2,34	10	390	4

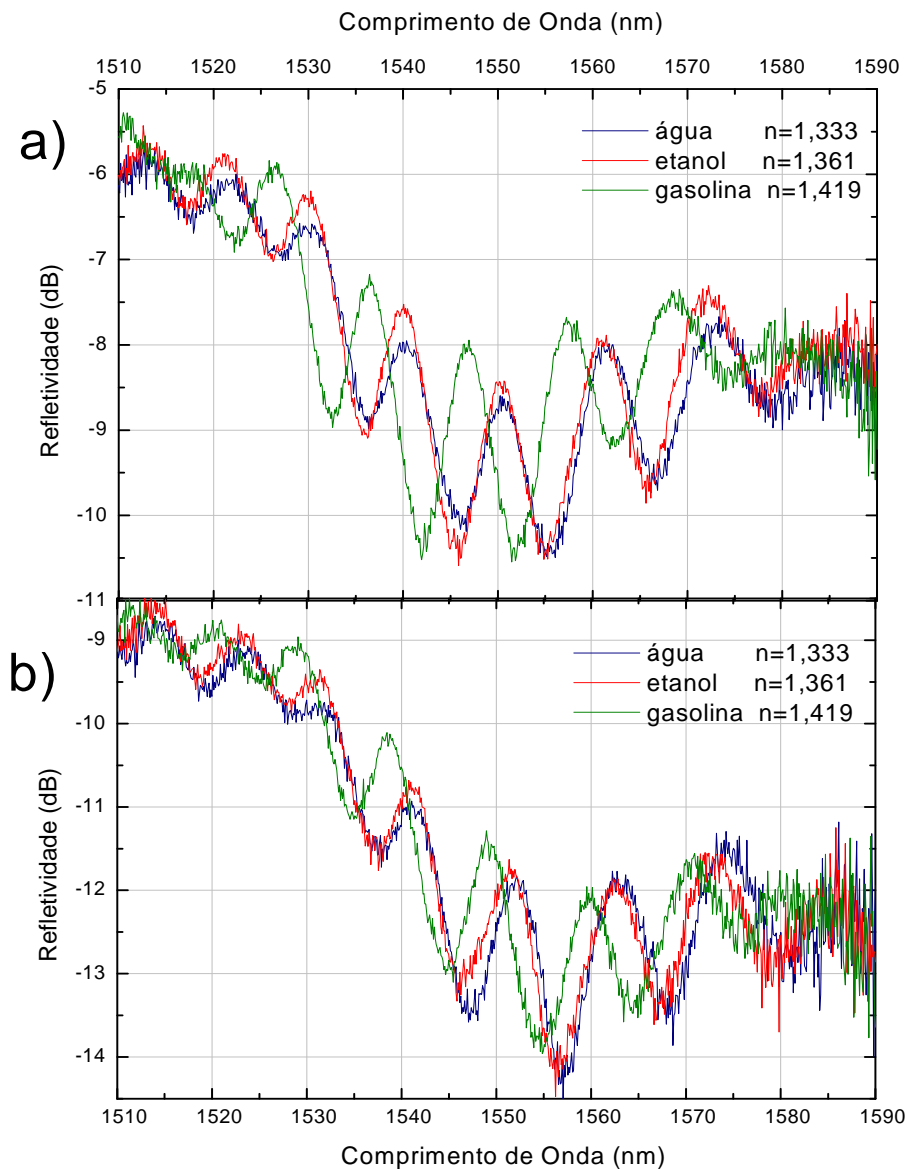
As franjas de interferência só puderam ser observadas com boa visibilidade nas CLPGs gravadas em fibras previamente espelhadas. Cada vale tem cerca de 2 dB de amplitude e separação de 10 nm em comprimento de onda com boa visibilidade. Na figura 24 está o gráfico do espectro dividido pelo LED em escala logarítmica da CLPGb em contato com o ar.



**Figura 24: Espectro de reflexão da CLPGb dividido pelo espectro do LED no ar em escala logarítmica.**

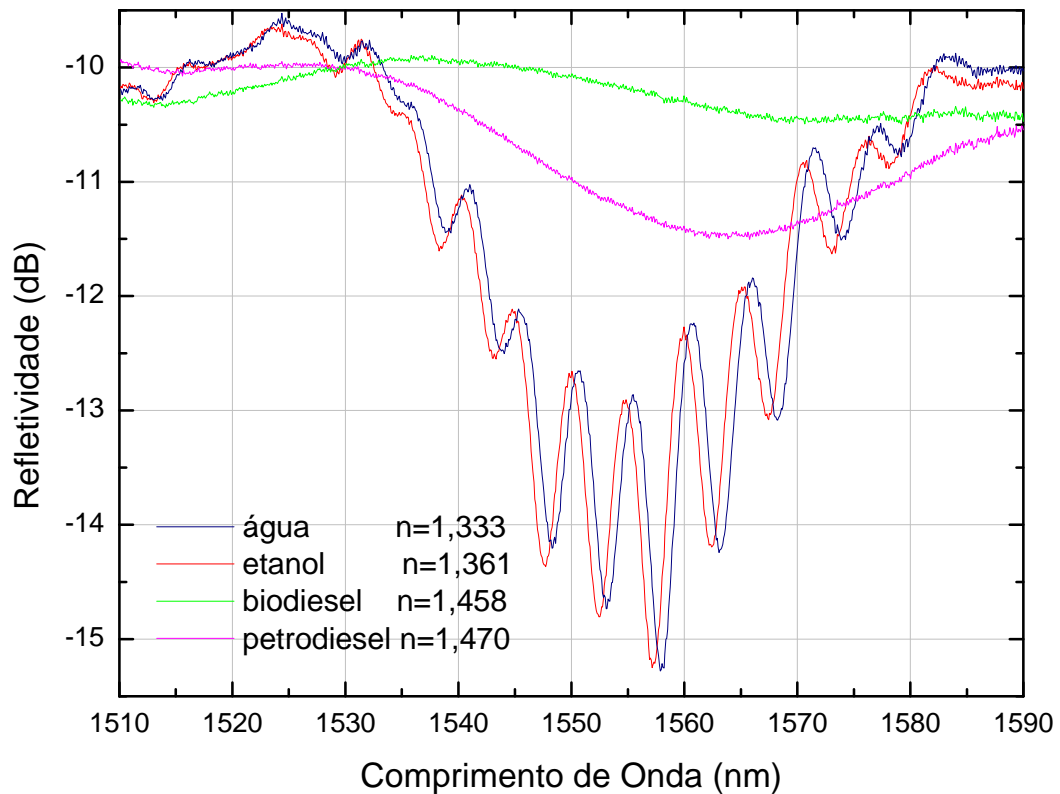
Tanto as LPGs gravadas e depois e espelhadas, quanto as fibras espelhadas e depois gravadas podem ser utilizadas como sensores de índice de refração nos mesmos casos em que uma LPG poderia. Uma vantagem em utilizar as CLPGs espelhadas invés das LPGs é o uso de um sensor que está localizado na ponta do segmento de fibra (reflexão) em contraste com as LPGs que tem seu elemento sensor localizado no meio do segmento de fibra sendo necessário duas extremidades para a medição (transmissão). Outra vantagem é a relativa diminuição da largura de banda dos picos de resposta o que aumenta a resolução do sistema caso o objetivo seja um sensor refratométrico, um exemplo é a LPG da figura 20 com largura de banda de cerca de 20 nm e a CLPG da figura 24 com largura de banda de cerca de 5 nm. As CLPGs espelhadas também são mais sensíveis a mudanças no índice de refração que as LPGs por dois motivos, além da contribuição da rede há também a contribuição da cavidade para o deslocamento do espectro e o sinal é acoplado duas vezes, ao passar pela LPG na ida e na volta (Possetti et al., 2008).

Foi realizada a caracterização quanto ao índice para ambas as CLPGs com a rede e a cavidade totalmente imersas e com apenas a cavidade imersa. Na figura 25 estão comparados os espectros da água, etanol e gasolina em relação ao LED, em escala logarítmica e em contato com a cavidade e com a rede e apenas a cavidade para a CLPGb. Para o espectro do mensurando em contato com a rede temos propriedades muito similares a de uma LPG com um forte desvio para o azul da ordem de 5 nm para cada mudança de 0,05 no índice de refração. Também é importante observar que a forma do gráfico se mantém relativamente constante com o aumento do índice de refração, da água para a gasolina.



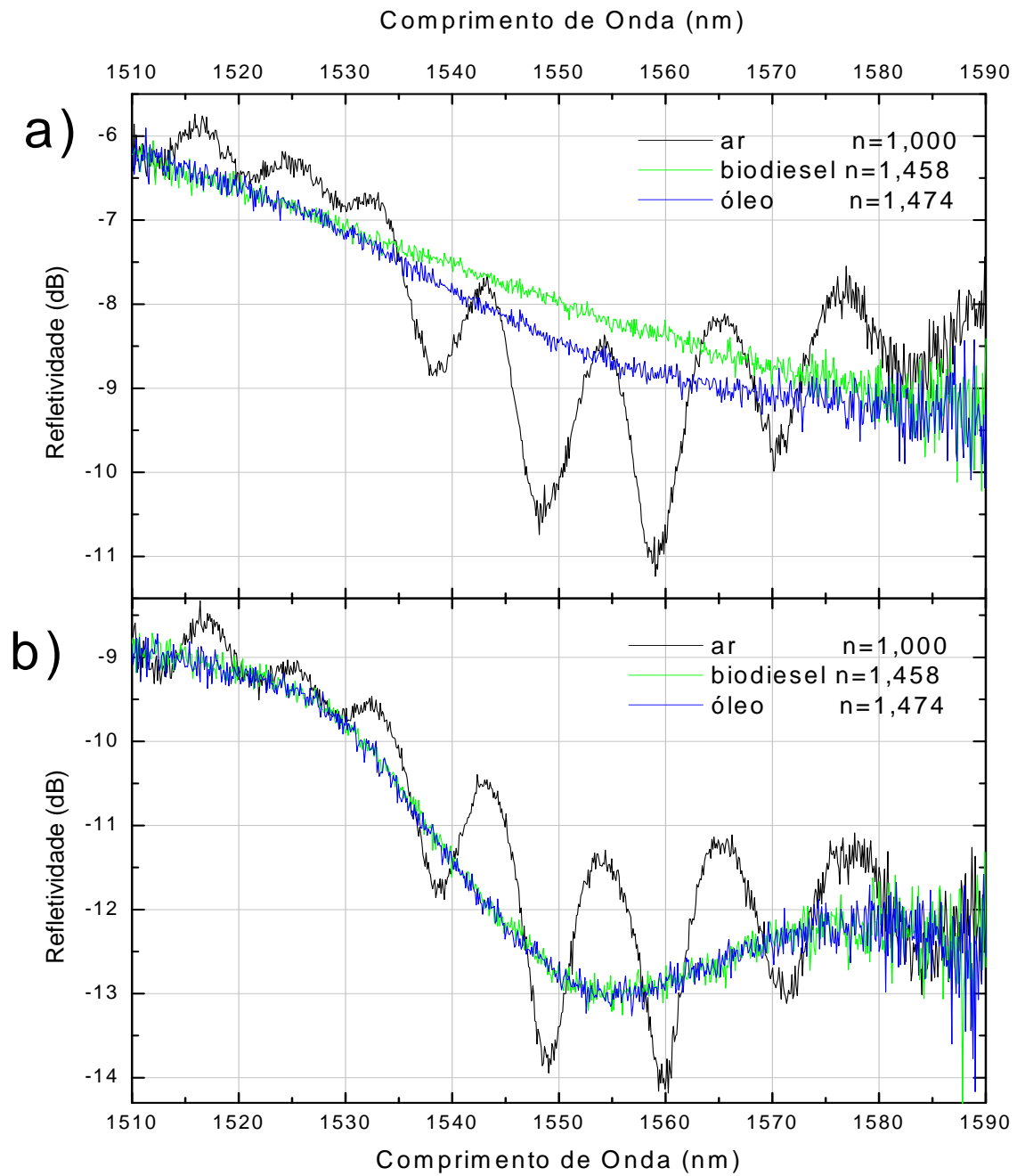
**Figura 25:** a) Espectro de reflexão da CLPGb com a cavidade e a rede em contato com a água, o etanol e a gasolina divididos pelo LED e em escala logarítmica (acima). b) Espectro de reflexão da CLPGb com apenas a cavidade em contato com a água, o etanol e a gasolina divididos pelo LED e em escala logarítmica (abaixo).

A Figura 26 apresenta os espectros de reflexão da CLPGa totalmente imersa nos diferentes líquidos. Nota-se que as franjas interferométricas presentes no espectro de reflexão do dispositivo quando o meio externo é o ar também estão presentes nos espectros de reflexão da CLPGa totalmente imersa nas substâncias com índices de refração iguais a 1,333 e 1,361. Entretanto, esses dois últimos espectros estão deslocados em comprimento de onda em aproximadamente 0,9 nm, sendo que as franjas interferométricas associadas com a substância de maior índice de refração se posicionam em comprimentos de onda menores que aqueles associados com a substância com índice de refração menor.



**Figura 26:** Espectros de reflexão da CLPGa quando completamente imersa na água, etanol, biodiesel de canola e petrodiesel.

Ao colocar CLPGb em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol, figura 27a, ela se comportou como uma LPG, depois de retirada a linha de base observou-se uma atenuação de aproximadamente 1 dB e as franjas de interferência desapareceram, comportamento análogo ao da figura 26. Isso é condizente com o esperado da análise teórica feita na figura 6, pois os mesmos fenômenos que causam o guiamento vazante quando a LPG está em contato com substâncias de índice maior que a casca ainda existem e causam a mesma perda de guiamento para as LPGs em série. Justamente para eliminar este problema que impede a análise dos espectros de biodiesel e óleo de forma apropriada é que em seguida eles foram colocados em contato apenas com a cavidade. Na figura 27b observa-se comportamento semelhante ao da figura 23, os vales de atenuação para o biodiesel e o óleo aparecem nítidos, aqui em 1555 nm aproximadamente, mas ainda não há formação de franjas de interferência. Uma possível hipótese levantada durante as discussões dos dados propôs que para estes líquidos de índice superior ao da casca a luz que é acoplada para modos de casca ao passar pela primeira LPG é irradiada para o líquido deixando apenas o sinal que foi e voltou pelo núcleo ser detectado, isto elimina um dos braços do interferômetro e impede a ocorrência da interferência.



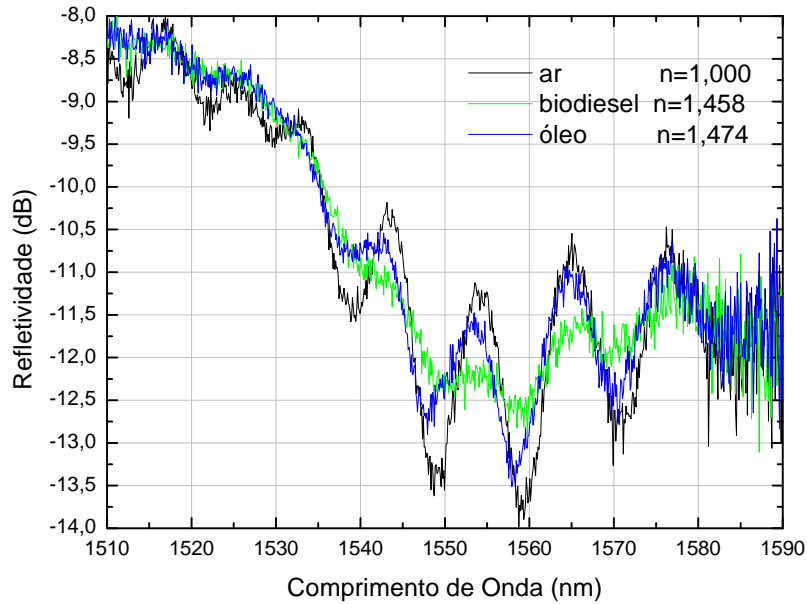
**Figura 27:** a) Espectro de reflexão da CLPGb com a cavidade e a rede em contato com o ar, o biodiesel de girassol e o óleo de girassol divididos pelo LED e em escala logarítmica (acima). b) Espectro de reflexão da CLPGb no ar e com apenas a cavidade imersa no biodiesel de girassol e no óleo de girassol divididos pelo LED e em escala logarítmica (abaixo).

#### 4.2.3 Contribuição da cavidade da CLPG na resposta ao índice de refração

A imersão de toda a cavidade (figura 27b) falhou em proporcionar um modo efetivo de medir o índice de refração de líquidos com índice maior que o da casca, pois os espectros da CLPGb quando apenas a cavidade está imersa no biodiesel e no óleo são praticamente idênticos. Se a luz propagada na casca não fosse fortemente atenuada como ocorre no caso de toda a cavidade imersa, a interferência voltaria a ocorrer e algo sobre o meio externo poderia ser inferido, logo a solução proposta foi um estudo de partes da cavidade imersas para que houvesse apenas uma pequena atenuação do sinal dos modos de casca e o espectro de interferência ainda fosse observado. Para a CLPGa testou-se 4 cm, 2 cm, 0,8 cm e 0,4 cm de cavidade imersa conseguindo os melhores resultados (maior visibilidade das franjas do espectro da LPG no óleo em relação ao biodiesel) para 2 cm e 0,8 cm, para a CLPGb testou-se 2 cm, 1 cm, 0,8 cm e 0,4 cm, sendo 1 cm e 0,8 cm os melhores segundo os mesmos critérios.

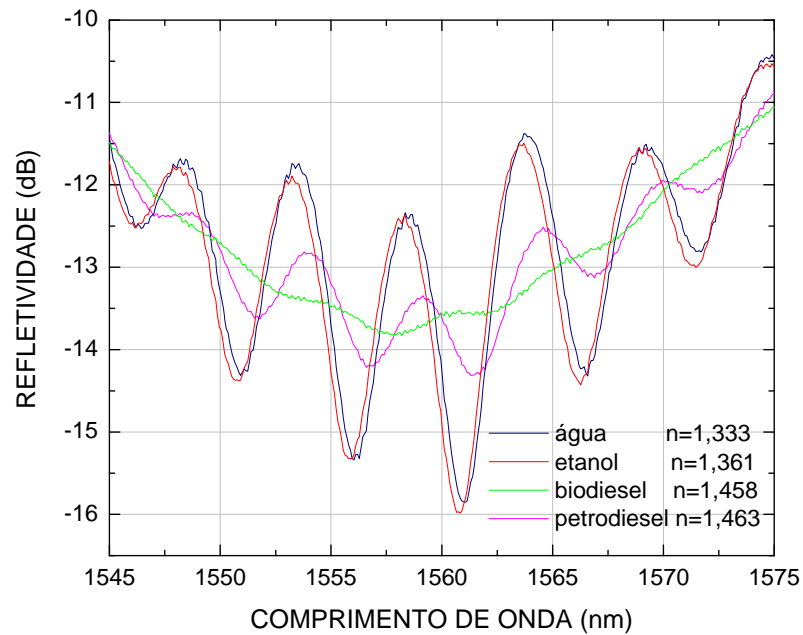
Quando somente a meia cavidade ou parte dela é imersa na amostra, o sinal ótico que se propaga no núcleo ao atingir a LPG é acoplado para modos de casca, em uma condição de guiamento convencional. Assim, o comprimento de onda central da envoltória das franjas de interferência evidenciadas no espectro de reflexão da CLPG é determinado principalmente pela substância que está em contato com a LPG (no caso o ar), independente do líquido que está em contato com a meia cavidade. No entanto, o sinal ótico que foi acoplado para a casca se propaga pela meia cavidade. O meio externo à cavidade altera o índice de refração efetivo da casca e, conseqüentemente, modifica a condição de guiamento e o caminho ótico do sinal que se propaga na casca. Desta forma, a visibilidade e posição das franjas de interferência observadas no espectro de reflexão da CLPG irão depender do índice de refração do meio externo à cavidade.

Com 25% da cavidade da CLPGb submersa é notável o surgimento de franjas de interferência no espectro de reflexão no óleo. Na figura 28 também é possível observar que o espectro do óleo aparenta um desvio de cerca de 1 nm para o azul em relação ao espectro do ar. O biodiesel também sofre certa alteração em relação à figura 24, mas não chega a ter um efeito interferométrico bem visível.



**Figura 28:** Espectro de reflexão da CLPGb no ar e com apenas 1 cm da meia cavidade em contato com o biodiesel de girassol e o óleo de girassol divididos pelo LED e em escala logarítmica.

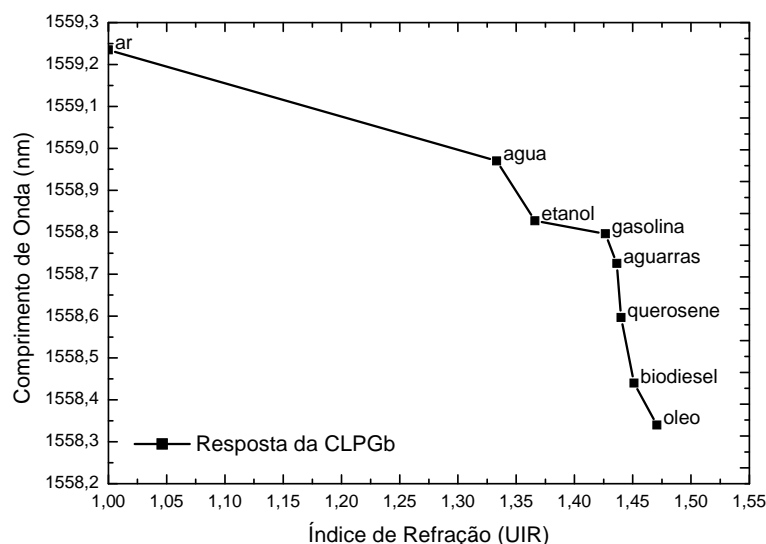
Os espectros de reflexão da CLPGa quando somente 1,0 cm da meia cavidade foi imersa em líquidos com diferentes índices de refração são apresentados na Figura 29.



**Figura 29:** Espectros de reflexão da CLPGa quando somente 1,0 cm da meia cavidade está imersa na água, no etanol, no biodiesel de canola e no petrodiesel.

Para líquidos com índices de refração iguais ou maiores que o da casca da fibra consolidam-se condições de guiamento vazante e, portanto, o sinal ótico que se propaga na casca é irradiado para o líquido alterando a visibilidade das franjas de interferência. O espectro de reflexão da CLPG parcialmente imersa no biodiesel apresenta franjas de interferência com pequena visibilidade devido à condição desfavorável de guiamento na casca. Já o espectro da CLPG parcialmente imersa no petrodiesel apresenta franjas de interferência com maior visibilidade. Entretanto, tais visibilidades são menores que àquelas evidenciadas nos espectros da CLPG parcialmente imersa na água e no etanol, que garantem condições de guiamento convencionais.

Para fins de comparação foi feita a análise do deslocamento do pico centrado em 1560 nm da CLPGb em relação ao índice de refração. A figura 30 apresenta uma curva de resposta similar à curva de uma LPG para o índice de refração, mas com a vantagem de também funcionar para mensurandos com índice maior que o da casca.

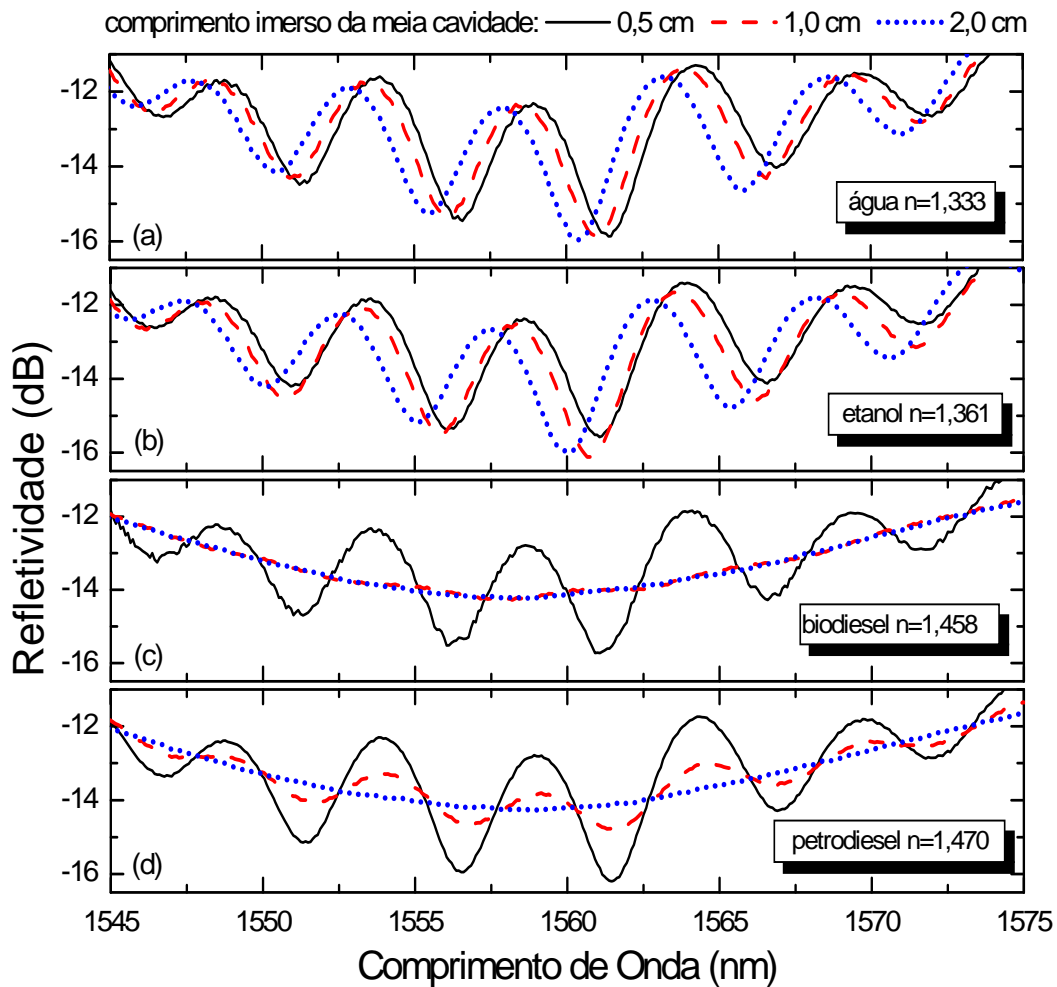


**Figura 30:** Gráfico do valor em comprimento de onda do pico centrado próximo a 1560 nm da CLPGb quando 1 cm da meia cavidade está em contato com o ar, a água, o álcool etílico, a gasolina, a aguarrás, o querosene, o biodiesel de girassol e o óleo de girassol (linha preta apenas para guia visual).

A figura 30 indica que para as medidas feitas até aqui existe uma pequena variação do espectro em comprimento de onda mesmo quando a rede está em contato apenas com o ar e o líquido apenas com parte da cavidade. Para as amostras ar e etanol a sensibilidade ao índice é cerca de 10 vezes menor do que quando a rede estava totalmente imersa nesses líquidos.

A Figura 31 apresenta os espectros de reflexão da CLPGa quando diferentes porções da meia cavidade foram imersas nos líquidos com diferentes índices de refração.





**Figura 31:** Espectros de reflexão da CLPGa quando diferentes comprimentos da meia cavidade estão imersos na água, no etanol, no biodiesel de canola e no petrodiesel.

Nota-se que o comprimento da meia cavidade que entra em contato com o líquido é determinante nas características espectrais da CLPG. Para líquidos com índice de refração menor que o índice de refração da casca da fibra, constata-se que o aumento do comprimento imerso da meia cavidade induz deslocamentos para menores comprimentos de onda no espectro da CLPG, além de modificações nas visibilidades das franjas de interferência. Para os líquidos com índices de refração igual ou maior que o da casca da fibra, observa-se que o aumento do comprimento imerso da meia cavidade induz diminuições significativas nas visibilidades das franjas de interferência do espectro da CLPG. À medida que o índice de refração do líquido aumenta, um maior comprimento de imersão da CLPG é requerido para a supressão total das franjas de interferência. Por isso, a visibilidade das franjas do espectro da CLPG parcialmente imersa no biodiesel é menor que aquela

obtida quando a CLPG está imersa no petrodiesel, quando considerado um mesmo comprimento imerso da meia cavidade.

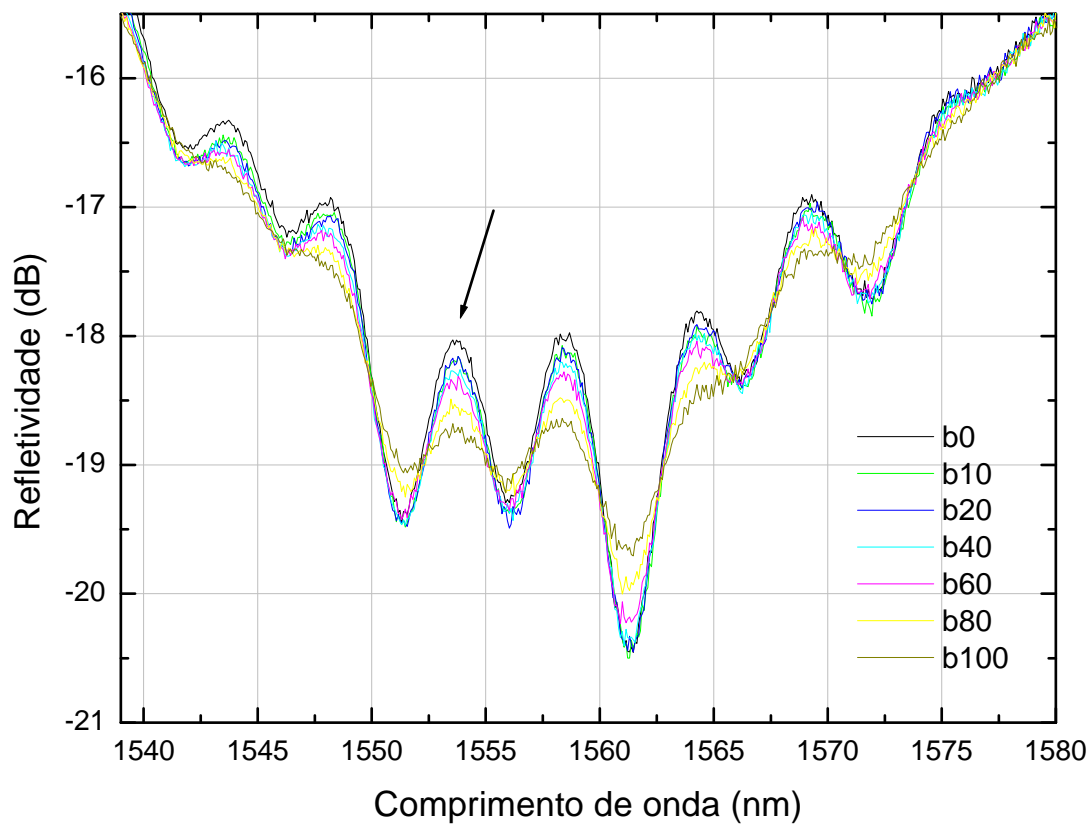
#### 4.2.4 Estudo das CLPGs com a meia cavidade imersa parcialmente em misturas de petrodiesel-biodiesel

Esta parte apresenta os resultados do objetivo final do trabalho e sua viabilidade na construção de um sensor de concentração de biodiesel no petrodiesel. Durante diversos dias de experimentos o índice de refração das misturas foi medido, o desvio padrão encontrado foi maior que nas amostras puras provavelmente devido à variável adicional inserida pela preparação das misturas. Para essa série de medidas o biodiesel utilizado foi o de canola. Na tabela 4 encontra-se a média de 12 séries de medidas realizadas durante 8 dias não consecutivos.

**Tabela 4: Índices de refração das misturas de petrodiesel-biodiesel de canola medidos com o refratômetro de Abbe. O erro é o desvio padrão da série de medidas.**

<b>Índice de Refração</b>	<b>Mistura</b>
1,4701±0,0005	B0 (Petrodiesel)
1,4691±0,0008	B10
1,4671±0,0007	B20
1,4639±0,0003	B40
1,4612±0,0004	B60
1,4582±0,0003	B80
1,4563±0,0005	B100 (Biodiesel)

Os espectros obtidos na reflexão da CLPGa apresentaram uma pequena linha de base que foi retirada de forma a se poder comparar as intensidades diretamente. A porção de meia cavidade imersa no líquido é crucial para o funcionamento do dispositivo: caso 0,5 cm da meia cavidade seja imersa não há diferença entre os espectros pois todos se parecem com o do ar; caso mais de 3,5 cm da meia cavidade seja imersa a diferenciação também se torna difícil pois a visibilidade das franjas decai rapidamente. Na figura 32 observa-se um caso com imersão de 2,5 cm que nesta série de medidas se mostrou o mais próximo do ideal.



**Figura 32:** Espectros de reflexão da CLPGa quando 2,5 cm da meia cavidade estão imersos em misturas petrodiesel S500-biodiesel de canola. O pico usado para a análise está indicado.

Visivelmente há diferença entre um espectro e outro, apesar de se sobreporem em alguns pontos. Quanto menor for o índice de refração da mistura, e mais próximo do índice do biodiesel (e consequentemente do da casca da fibra), mais forte é o efeito de atenuação e mais fácil é diferenciá-los.

Escolheu-se a intensidade absoluta do pico centrado em 1553 nm, indicado com uma seta na figura 32, como parâmetro de medida. A Figura 33 mostra um gráfico da altura do pico escolhido em relação a seus dois vales adjacentes em um eixo e as respectivas concentrações de biodiesel no outro eixo.

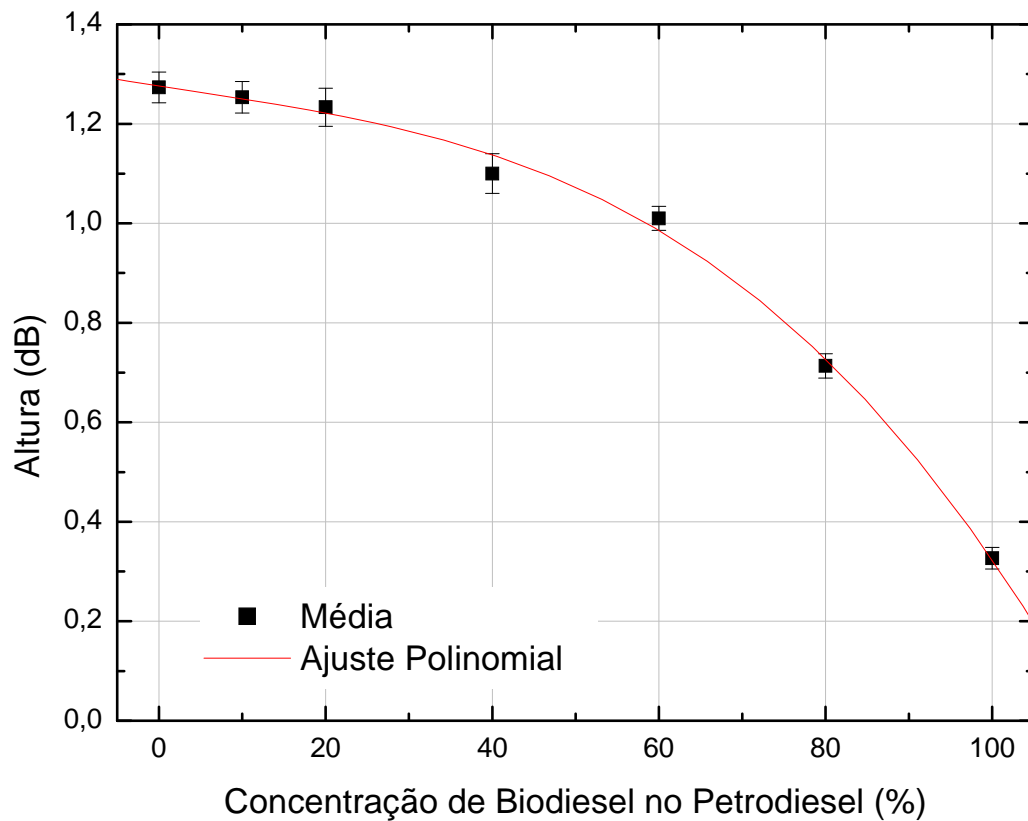


Figura 33: Gráfico da altura do pico centrado em 1553 nm, indicado na figura 32, pela porcentagem de biodiesel no petrodiesel. A linha vermelha é um ajuste polinomial de terceira ordem.

A barra de erro mostrada no gráfico 33 e usada na determinação das características metrológicas a seguir foi calculada através da fórmula 9:

$$\sigma^2 = \left(\frac{\sigma_m}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{osa}}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{origin}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \sigma_x^2 \cdot S_0^2 \quad (9)$$

Onde:

- $\sigma$  é a incerteza combinada;
- $n$  é a quantidade de medidas realizadas (3);
- $\sigma_m$  é o desvio padrão amostral;
- $\sigma_{osa}$  é a incerteza associada à resolução do OSA (0,04 dB), com uma distribuição retangular de probabilidades entre  $-0,02$  dB e  $+0,02$  dB;

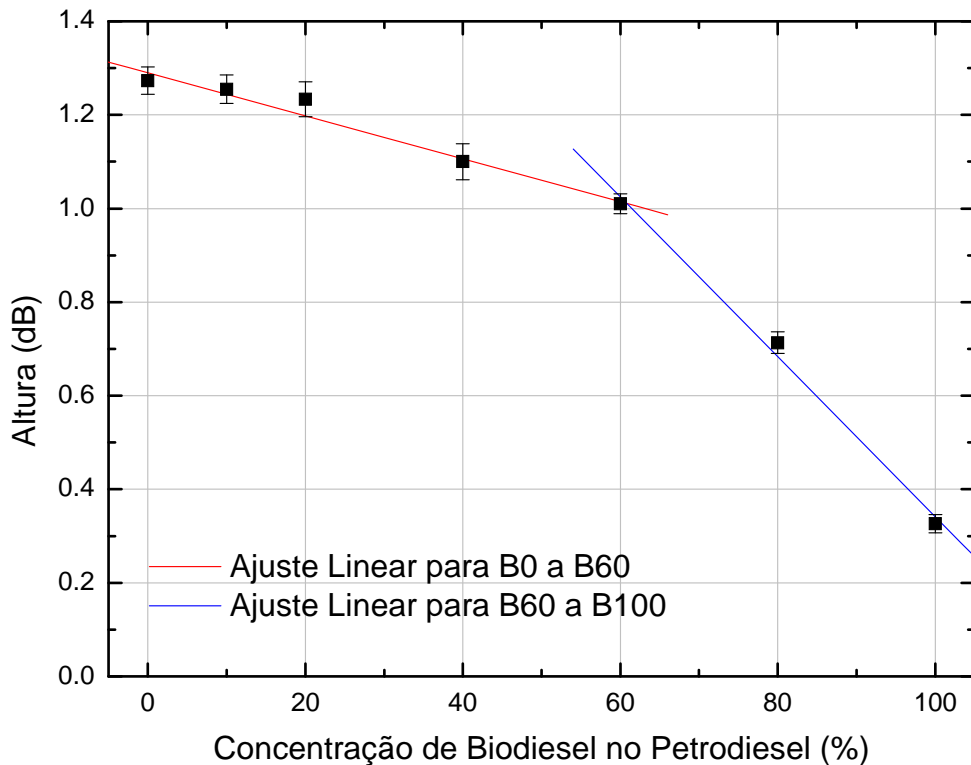
- $\sigma_{origin}$  é a incerteza associada à medida da potência do sinal (0,02dB), fornecida pelo programa Origin, com uma distribuição retangular de probabilidades;
- $\sigma_x$  é a incerteza na determinação da concentração de biodiesel no petrodiesel;
- $S_0$  é a sensibilidade média inicial estimada da curva de calibração, em dB/% de biodiesel.

A incerteza na determinação da concentração de biodiesel no petrodiesel foi estimada a partir da incerteza associada com a resolução das pipetas usadas para fazer a mistura. A porção de biodiesel e a porção do petrodiesel apresentam valores diferentes sendo ambas computadas no valor indicado na tabela a seguir. A Tabela 5 apresenta os valores da altura (dB) do pico centrado em 1553 nm quando a CLPG foi colocada em contato com várias misturas de biodiesel e petrodiesel, o erro da medida é a incerteza combinada.

**Tabela 5: Altura média do pico centrado em 1553 nm com a incerteza combinada, o desvio padrão amostral, a incerteza na determinação da concentração e a sensibilidade média inicial para cada mistura de biodiesel-petrodiesel.**

Mistura	Altura (dB)	$\sigma_m$ (dB)	$\sigma_x$ (%)	$S_0$ (dB/%)
B0	1,273±0,031	0,040	0,1	-0,0029
B10	1,255±0,032	0,043	1,0	-0,0032
B20	1,233±0,038	0,057	0,5	-0,0034
B40	1,100±0,040	0,060	0,3	-0,0060
B60	1,010±0,023	0,020	0,3	-0,0108
B80	0,713±0,023	0,021	0,5	-0,0178
B100	0,327±0,022	0,015	0,1	-0,0269

Para o cálculo dos parâmetros metrológicos os dados foram divididos em duas faixas, do B0 ao B60 e do B60 ao B100 como indicado na figura 34.



**Figura 34:** Gráfico da altura do pico centrado em 1553 nm, indicado na figura 32, pela porcentagem de biodiesel no petrodiesel. A linha vermelha é um ajuste linear entre B0 e B60 e a linha azul é um ajuste linear entre B60 e B100.

A sensibilidade média, que é a derivada da reta de calibração em relação ao eixo x, para a primeira faixa é de  $-0,0046$  dB/%. A reprodutibilidade é o maior desvio padrão das médias de uma série de medidas realizadas em condições diferentes, neste caso elas foram feitas em dias diferentes com novas misturas e em horários diferentes do dia. Para se obter a resposta em % de biodiesel e não em dB é necessário dividir pela sensibilidade. Entre o B0 e B60 a reprodutibilidade é de  $\pm 13,0\%$ .

Na segunda faixa de medidas, entre B60 e B100, com índices de refração próximos do da casca foi observado um aumento significativo na qualidade dos parâmetros metrológicos. A sensibilidade média é de  $-0,0171$  %/dB e a reprodutibilidade é de  $\pm 1,2\%$ .

A resolução determina a menor porção que podemos medir com nosso sistema e é determinada pela resolução do OSA,  $\pm 0,02$  dB. Para se obter a resposta em % de biodiesel se divide pela sensibilidade e temos  $\pm 4,3\%$  para a faixa entre B0 e B60 e  $\pm 1,2\%$  para faixa entre B60 e B100.

Quando se divide a resposta em duas regiões, se tem duas retas de calibração e por isso dois coeficientes de linearidade, que é a maior distância de um ponto de resposta a reta de calibração, o

resultado novamente é dividido pela sensibilidade e temos  $\pm 8,3\%$  para a primeira faixa e  $\pm 1,8\%$  para a segunda faixa. Análoga à linearidade existe a conformidade de B0 a B100 em relação ao ajuste de um polinômio de terceira ordem (mostrado na figura 33) que tem valor de  $\pm 6,1\%$ .

A incerteza combinada é obtida através da fórmula 10:

$$\mu_c^2 = \left( \frac{\text{Resolução}}{2\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{\text{Reprodutibilidade}}{\sqrt{n}} \right)^2 + \left( \frac{\text{Linearidade}}{\sqrt{3}} \right)^2 + \left( \frac{\text{Repetitividade}}{\sqrt{n}} \right)^2 \quad (10)$$

Onde:

- $\mu_c$  é a incerteza combinada e
- $n$  é a quantidade de medidas realizadas (3);

Uma mesma medida realizada diversas vezes sem alteração no sistema, de forma a se estimar a alteração temporal do sistema irá fornecer a repetitividade. Para ambas as faixas ela foi desprezível no cálculo das incertezas, de ordem menor que a resolução do equipamento. Na fórmula 10 a resolução, a reprodutibilidade e a linearidade usadas foram as maiores obtidas de forma a dar confiança total aos dados.

A incerteza combinada, para um nível de confiança de 68,35%, inerente a esse valor, é de  $\pm 9,0\%$ . A incerteza expandida, que fornece a incerteza para um nível de confiança de 95,45%, é calculada se multiplicando a incerteza combinada pelo coeficiente  $t$  de Student, que é relacionado com os graus de liberdade do sistema. Para o caso aqui estudado o coeficiente vale aproximadamente 2 e para a faixa de B0 a B60 a incerteza expandida é de  $\pm 18,0\%$ .

A incerteza combinada para um nível de confiança de 68,35% e a incerteza expandida para um nível de confiança de 95,45% são, respectivamente,  $\pm 1,3\%$  e  $\pm 2,6\%$  para a faixa do B60 ao B100.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

#### 5.1 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram as respostas espectrais de uma CLPG parcial e totalmente imersa em líquidos com índices de refração igual, menor e maior que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica que contém o dispositivo. Tais resultados potencializam o uso da CLPG para fins refratométricos. A CLPG totalmente imersa pode ser um bom transdutor de índice de refração codificado em comprimento de onda para avaliação de líquidos com índices de refração menores que o da casca da fibra. Contudo, as franjas de interferência presentes no espectro de reflexão da CLPG são suprimidas quando líquidos com índices de refração iguais ou maiores que o da casca da fibra entram em contato com o dispositivo. Nesses casos, a utilização da CLPG totalmente imersa para fins refratométricos é limitada. Entretanto, quando a CLPG é parcialmente imersa nos líquidos, de forma que a CLPG fique em contato com o ar e somente uma parte da meia cavidade fique em contato com o líquido, os índices de refração podem ser avaliados, independente de suas relações com o índice de refração da casca da fibra.

O comprimento da meia cavidade que interage com o líquido é determinante nas características do espectro de reflexão da CLPG. Para líquidos com índice de refração menor que o índice de refração da casca da fibra, constata-se que o aumento do comprimento imerso da meia cavidade induz deslocamentos em comprimentos de onda no espectro da CLPG, modificando também a visibilidade das franjas de interferência. Esses resultados indicam que a cavidade tem um papel importante nos deslocamentos espectrais observados quando a CLPG está totalmente imersa. No entanto, para líquidos com índices de refração igual ou maior que o da casca da fibra, constatou-se que o aumento do comprimento imerso da meia cavidade induz prioritariamente diminuições nas visibilidades das franjas de interferência do espectro da CLPG. Embora também ocorram deslocamentos em comprimento de onda, eles são muito pequenos para que possam fornecer informação sobre a amostra. No entanto, a visibilidade das franjas de interferência de uma CLPG parcialmente imersa em um líquido pode ser correlacionada com seu índice de refração, mesmo que ele seja igual ou maior que o índice de refração da casca da fibra ótica de sílica. Nessas



condições, o dispositivo torna-se uma ferramenta eficaz a ser aplicada na análise de substâncias cujos índices de refração são iguais ou maiores que o índice de refração da casca da fibra.

A análise das misturas de petrodiesel-biodiesel permitiu aferir a quantidade de biodiesel de canola no petrodiesel S500 utilizando uma simples técnica de análise. Na faixa que envolve misturas com 0% a 60% de biodiesel a sensibilidade de  $-0,0046\text{dB}/\%$  nos dá uma resolução (incerteza combinada) de  $\pm 9\%$ , indicando que a determinação da qualidade da mistura biodiesel/petrodiesel fornecerá resultados interessantes apenas para adulterações grosseiras de aproximadamente 10%. Também apresentam uma reprodutibilidade apenas na casa das dezenas. Não se pode ignorar que estes dados metrológicos são o de total confiança, ou seja, foram usados os piores resultados obtidos de forma a se ter certeza, na prática é possível observar diferenças de menos de 10% entre as medidas.

Na faixa entre B60 e B100 os resultados são muito melhores devido a alta sensibilidade ao índice de refração representada pela alteração na altura dos picos e vales do espectro da CLPG. Com sensibilidade mais de 4 vezes maior que na primeira faixa temos resolução (incerteza combinada) de  $\pm 1,3\%$  podendo aferir mudanças pequenas na concentração da mistura. A reprodutibilidade é cerca de 10 vezes melhor em comparação com a primeira faixa.

Para um dispositivo ainda em estágio de pesquisa os dados mostram características excepcionais de resposta para uma faixa de interesse determinada e se mostra promissor na outra faixa.

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

Devem-se ser gravadas mais CLPGs para que se possa corroborar os dados apresentados até aqui e também melhorar a visibilidade das franjas de interferência.

Estruturar o transdutor em um sensor de petrodiesel-biodiesel necessitará de mais medidas de forma a se poder aferir a reprodutibilidade do dispositivo. Com este objetivo também é interessante encapsular a fibra de forma a agregar robustez ao sensor.

Foi observado na literatura um método que poderá ser de muita valia a nossa rede, ao invés de medir a porção da meia cavidade imersa no líquido usar um motor vertical para controlar todo o processo, pode-se fazer um recobrimento de prata sobre a rede e em parte da cavidade deixando apenas pequena parte da cavidade exposta ao ar (Kim et al, 2005). Assim pode-se inserir toda a

rede nas substâncias sem ter que se preocupar com quais partes estão em contato porque a prata irá proteger a rede.

Outra evolução natural deste trabalho é aumentar o número de amostras. Neste trabalho foi utilizado biodiesel de canola, biodiesel de soja e petrodiesel S500. Misturas com biodiesel de outras fontes acrescentariam muito a ter uma amostragem mais real do mercado de biodiesel, assim como utilizar petrodiesel de outras especificações como o S1800. Em seguida a análise de misturas tiradas diretamente dos postos de combustíveis poderia ser considerada.

Caso misturas mais variadas sejam usadas provavelmente serão necessárias técnicas mais robustas de análise do que as utilizadas aqui; uma alternativa já testada com sucesso no Grupo é a utilização de redes neurais artificiais para separar as amostras que obedecem a regulamentação da ANP das que não obedecem (Possetti, 2009).

Após algumas melhoras na confiabilidade e robustez do sistema pode-se partir para a etapa de desenvolvimento de produto, para a produção de um sensor com excelentes características metrológicas e competitivo comercialmente.

## REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, G. P. *Fiber-Optic Communication Systems*, ed. 2, John Wiley & Sons, 1997.
- BEY, S. K. A. K., LAM, C. C. 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.
- BLOWS, J. e TANG, D. Y. Gratings written with tripled output of Q-switched Nd:YAG laser. *Electronics Letters*, v. 36, n. 22, p.1837-1839, 2000.
- BHATIA, V. e VENGSARKAR, A. M. Optical Fiber Long-Period Grating Sensors. *Optical Letters*, v. 21, p. 692-694, 1996.
- BHATIA, V. *Properties and Sensing Applications of Long-Period Gratings*. Doctorate Thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, 1996.
- BRASIL. Subchefia para Assuntos Jurídicos da Casa Civil da Presidência da República. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, Lei Nº 11.097, de 13 de janeiro 2005.
- BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estabelece as especificações para a comercialização de biodiesel em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto, Resolução n. 7, de 19 de março de 2008. D.O.U. 20/03/2008
- BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. Determina como cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel, Resolução n. 6, de 16 de setembro de 2009. D.O.U. 26/10/2009.
- 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. *Optics Letters*, v.36, n.24, 23 Novembro 2000
- CHERIN, A. H. *An Introduction to Optical Fibers*, Bell Telephone Laboratories, 1983.
- CHERN, G. W. and 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, n. 11, Novembro 1999.
- CHIANG, K. S., YUNQI, L., NG, M. N., DONG, X. Analysis of etched long-period fibre grating and its response to external refractive index. *Electronics Letters*, v. 36, n. 11, p. 966-967, 2000.
- COSTA NETO, P. R., ROSSI, 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*, vol. 23, p. 531 – 537, 2000.
- COSTA, R. Z. V. *Produção, Estabilização e Caracterização de Redes Fotorefrativas de Período Longo em Fibras Óticas para Sensores*, Tese de doutoramento, 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., VASIL'EV, S. A., KURKOV, A. S., MEDVEDKOV, O. I., PROTOPOPOV, V. N., In-fiber Mach-Zehnder interferometer based on a pair of long period gratings, *Proceedings of ECOC 96*, v. 1, p. 65-68, 1996.

DIANOV, E. M., KARPOV V. I., GREKOV, M. V., GOLANT, K. M., VASILIEV, S. A., MEDVEKOV, O. I., KHRAPKO, R. R. Thermo-Induced long period fibre grating IOOC-ECOC, v.2 (London), p.53-56, 1997a.

DIANOV, E. M., STARODUBOV, D. S., VASILIEV, S. A., FROLOV, A. A., MEDVEDKOV, O. I., Refractive-index gratings written by near-ultraviolet radiation. *Optics Letters*, v. 22, n. 4, p 221-223, 1997b.

DIANOV, E. M., KARPOV, V. I., KURKOV, A. S., GREKOV, M. V. Long-period fiber gratings and mode-field converters fabricated by thermodiffusion in phosphosilicate fibers. In *Optical Communication, 24<sup>th</sup> European Conference*, v.1, p.395-396, 1998.

DUHEM O., J. F. HENNINOT, M. DOUAY, 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*, vol. 180, pp. 255-262, 2000.

DROZIN, L. FONJALLAZ P.Z. and 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.742-743, 2000.

EDORGAN, T. Fiber grating spectra. *Journal of Lightwave Technology*, v. 15, p. 1277–1294, 1997.

EWING J. J. Excimer Laser Technology Development, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v.6, No.6, Novembro/Dezembro 2000.

FALATE, R. Produção e Caracterização de Redes de Período Longo para Aplicações em Sensoriamento, *Dissertação de mestrado*, 2002.

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°. 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°. 2, p. 430 – 436, 2005.

FALATE, R. Redes de Período Longo Fabricadas com Arco Elétrico como Sensores para Parâmetros Físico-Químicos. *Tese de Doutorado, UTFPR*, 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.

- FALCIAI, R., MIGNANI, A. G., VANNINI, A. Long period gratings as solution concentration sensors. *Sensors and Actuators B*, v. 74, p. 74-77, 2001.
- FRANGUI, M., HANNA, M. A. Biodiesel Production: a Review. *Bioresource Technology*, v. 70, p. 1 – 15, 1999.
- FREEDMAN, B., KWOLEK, W.F., PRYDE, E.H. Quantification in the analysis of transesterified soybean oil by capillary gas chromatography. *J Am Oil Chem Soc* 6,3 p.1370–5, 1986;.
- FUJUMAKI, M., OHKI, Y., BREBNER J. L., ROORDA S. Fabrication of long-period optical fibre gratings by use of ion implantation. *Optics Letters*, v. 25, p.88-90, 2000.
- FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 92, nº. 5, p. 405 – 416, 2001.
- GOWAR, J. *Optical Communication Systems*, Prantice-Hall, 1984.
- GUAN, B-OU, TAM, H-Y, HO, S-L, DONG X-Y. Growth of longo-period gratings in H<sub>2</sub>-loaded fibre after 193 nm UV inscription. *IEEE Photonics Technology Letters* V.12, p.642-644, 2000.
- HECHT, E. *Optics*, ed. 4, Addison-Wesley, 2002.
- HILL, K. O., FUJII, Y., JOHNSON, D. C., KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. *Appl. Phys. Lett.*, v. 32, n. 10, p. 647-649, 1978.
- HILL, K. O., MELTZ, G. Fiber Bragg Gratings Technology: Fundamentals and Overview, *Journal Lightwave Technology*, vol. 15, p. 1263-1276, 1997.
- HILL, K. O. Photosensitivity in optical fiber waveguides: from discovery to commercialization. *IEEE Journal On Selected Topics In Quantum Electronics*, v.6, NO. 6, p. 1186-1189, 2000.
- HOMOLA, J., YEE, S.S., GAUGLITZ, G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 54, 1-2, P. 3-15, 25 Janeiro 1999.
- 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*, 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.
- KAMIKAWASHI, R. C. Estudo de Redes de Período Longo como Elemento Sensor de Hidrocarbonetos. Dissertação de Mestrado, UTFPR, 2003.
- KAMIKAWACHI, R. Dispositivos Sensores em Fibra para Uso em Refratometria. Tese de Doutorado, UTFPR, 2007.

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.

KAKARANTZAS, G., BIRKS, T. A. and RUSSEL, P. S. Structural long-period gratings in photonic crystal fibers. *Optics Letters*, v.27, p. 1013-1015, 2002.

KAO, K. C. and HOCKHAM, G. A. Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies. *Proc. IEEE*, v.113, p.1151-1158, 1966.

KASHYAP, R. *Fiber Bragg Gratings*, Academic Press, 1999

KAWANO, M. S. Transdutor ótico com estruturas de redes de período longo para análise refratométrica de líquidos. *Dissertação de mestrado, UTFPR*, 2010

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 Communications*, v. 185, p. 337-342, 2000.

KIM, D.W., ZHANG Y., COOPER, K.L., WANG, A., In-fiber reflection mode interferometer based on a long-period grating for external refractive-index measurement. *Applied Optics* Vol. 44, n. 26, 10 Setembro 2005

KNOTHE, G. Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by Near-Infrared Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 76, n. 7, 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.

LAPUERTA, M., BALLESTEROS, M., RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J. Thermogravimetric analysis of diesel particulate matter. *Meas. Sci. Technol.* 18 p.650–658, 2007.

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.

LIMBERGER, H. G., FONJALLAZ, P. Y. SALATHÉ, R. P. UV induced stress changes in optical fibers, in *Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Waveguides: Fundamentals and Applications*, OSA Technical Digest Series v. 22, p. 56-60. 1995

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.

MELTZ, G., MOREY, W. W., GLENN, W. H. Formation of Bragg gratings in optical fibers by transverse holographic method. *Optics Letters*, v. 14, p. 823-825, 1989.

MONTEIRO, M.R., AMBROZIN, A.R.P., SANTOS, M.S., BOFFO, E.F., PEREIRA-FILHO, E.R., LIÃO, L.M., FERREIRA, A.G., Evaluation of biodiesel–diesel blends quality using <sup>1</sup>H NMR and chemometrics. *Talanta* Volume 78, Issue 3, 2009, Pages 660-664, 2009

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

OLIVEIRA, F. C.C., BRANDÃO, C.R.R., RAMALHO, H. F., COSTA, L.A.F., SUAREZ, P.A.Z., RUBIM, J.C., Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* Volume 587, Issue 2, Pages 194-199, 2007.

OTHONOS, A., KALLI, K., *Fiber Bragg Gratings: Fundamental and Applications in Telecommunications and sensing*, Artech House, 1997.

PALAI, P., SATYANARA, M. N., DAS, M. THYAGARAJAN, K., PAL, B. P. Characterization and simulation of long period gratings fabricated using electric discharge. *Optics Communications*, v. 193, p.181-185, 2001.

PATRICK, H. J., CHANG, C. C., VOHRA, S.T. Long period fibre gratings for structural bend sensing. *Electronics Letters*, v. 34, n. 18, p. 1773-1775, 1998.

PLANK, C., LORBEER, E. Simultaneous determination of glycerol and mono-ditriglycerides in vegetable oil methyl esters by capillary GC. *J Chromatogr A*. 697, p.461-8. 1995.

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

POSSETTI, G. R. C. Sensor Inteligente à Fibra Ótica para Análise da Qualidade da Gasolina Brasileira, Dissertação de mestrado, UTFPR, 2009

REGO, G., OKHOTNIKOV, O., DIANOV, E., SULIMOV, V. High-Temperature Stability of Long-Period Fiber Gratings Produced using an Electric Arc. *J. Lightwave Technol.*, v.19, n.10, p.1574-1579, October 2001.

SCHUCHARDDT, U., SERCHEL, R., VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 9, p. 199 – 210, 1998.

SUN, J., CHAN, C.C., TAN, K.M., DONG, X.Y., SHUM P. Application of an artificial neural network for simultaneous measurement of bending curvature and temperature with long period fiber gratings. *Sensors and Actuators A*, v. 137, n. 2, p. 262-267, 2007.

TANG, J.L., WANG, J.N. Measurement of chloride-ion concentration with long-period grating technology. *Smart Materials and Structures*, v. 16, p. 665-672, 2007.

VASIL'EV, S. A., MEDVEDKOV, O. I., KOROLEV, I. G., BOZHKOVA, A. S., KURKOV, A. S., DIANOV, E. M. Fibre gratings and their applications. *Quantum Electron*, v. 35, n. 12, p. 1085-1103, 2005.

VENGSARKAR, A. M., LEMAIRE, P. J., JUDKINS, J. B., BATHIA, V., 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.

VENGSAKAR, A. M., LEMAIRE, P. J., JACOBOVITZ-VESELKA, G., BHATIA, 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.

VENGSAKAR, 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. 1, p. 58-65, 1996a.

VENGSAKAR, 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. 5, p. 336-338, 1996b.