

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial**

---

**TESE DE DOUTORADO**

apresentada à UTFPR  
como requisito parcial para obtenção do título de

**DOUTOR EM CIÊNCIAS**

por

**ROSANE FALATE**

---

**REDES DE PERÍODO LONGO FABRICADAS COM ARCO ELÉTRICO  
COMO SENSORES DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS**

---

Banca examinadora:

Orientador:

Prof. Dr. JOSÉ LUÍS FABRIS

UTFPR

Examinadores:

Prof. Dr. MAXIMO SIU LI

USP/SP

Prof. Dr. CARLOS ITSUO YAMAMOTO

UFPR

Prof. Dr. SERGEI ANATOLYEVICH PASCHUK

UTFPR

Prof. Dr. MÁRCIA MÜLLER

UTFPR

**Curitiba, 20 de junho de 2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**ROSANE FALATE**

**REDES DE PERÍODO LONGO FABRICADAS COM ARCO ELÉTRICO  
COMO SENSORES DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de "Doutor em Ciências" - Área de Concentração: Informática Industrial.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Co-orientador: Prof. Dr. Márcia Müller

Co-orientador: Prof. Dr. José Luís Santos

Curitiba

2006

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da UTFPR – Campus Curitiba

F621r Falate, Rosane

Redes de período longo fabricadas com arco elétrico como sensores de parâmetros Físico-químicos / Rosane Falate. Curitiba. UTFPR. 2006  
XXII, 151 p. : il. ; 30 cm

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Tese (Doutorado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Curitiba, 2006  
Bibliografia: p. 139-151

1. Fibras óticas. 2. Redes de longa distância. 3. Sensores. 4. Arco elétrico.  
I. Fabris, José Luís, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. III. Título.

CDD: 621.3692

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luiz e Eliane,  
minhas irmãs, Simone e Cristiane.



## AGRADECIMENTOS

À Deus, que me deu a oportunidade de viver e que sempre está presente em cada passo de minha vida.

À CAPES, pela concessão das bolsas no Brasil e no exterior e apoio financeiro a este projeto. Às agências de fomento: CAPES, CNPq, INESC Porto, CT-PETRO, ANP, Fundação Araucária, LITs/TECPAR, REPAR e LACAUT-UFPR.

Aos meus pais, Luiz e Eliane, cada um com seu jeito ímpar de ser, presentes em todos os fatos que marcaram a minha vida. Obrigada pelo amor, compreensão, força, ensinamentos e de sempre estarem presente quando eu mais precisei. Obrigada pelo tempo de suas vidas dedicadas a mim. Às minhas irmãs, Simone e Cristiane, pelas ajudas e apoio quando eu precisei e pela compreensão das vezes que eu não pude estar presente.

Ao meu orientador de doutorado, prof. José Luís Fabris e à prof<sup>a</sup> Márcia Müller (co-orientadora), pelo conhecimento adquirido de suas experiências, pela paciência, ajuda, e colaboração para a finalização deste trabalho. Ao prof. Hypolito José Kalinowski, pelo incentivo, pela ajuda, paciência, e conhecimentos fornecidos sem exaustão e restrição. Ao meu orientador de doutorado sanduíche no INESC Porto e co-orientador prof. José Luís Santos, e aos professores, colegas e amigos de Portugal, em especial Gaspar, Orlando, Luísa, Pedro Jorge e Paulo Caldas, pela oportunidade oferecida em conhecer e participar de seus trabalhos, pelas experiências profissionais e de vida trocadas.

Aos professores Lívia Mari Assis e Pedro Ramos da Costa Neto, pelo auxílio na parte deste trabalho relacionado à química. Aos amigos da graduação e da pós-graduação, em especial o Eduardo, por ter participado de maneira ímpar nas medidas na primeira metade do trabalho, Ricardo e Jean, pelas inúmeras discussões e apontamentos para a finalização deste projeto e sobre os próximos passos profissionais, e Rodrigo, pelo apoio ímpar para a finalização deste trabalho, além de todos aqueles que estiveram envolvidos direta e indiretamente neste trabalho. Ao prof. Carlos Itsuo Yamamoto e a técnica e colega Lílian Cristina Côcco pelo fornecimento das amostras de gasolina e análises. Aos professores e funcionários da UTFPR, do INESC Porto e da Universidade do Porto que me apoiaram durante o curso.

À UTFPR, à Universidade do Porto e ao INESC Porto, pelas instalações oferecidas para realização deste trabalho.





## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE SIGLAS.....</b>	<b>XVII</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XIX</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XXI</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO..... 1</b>
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS ..... 1
1.2	ESTADO DA ARTE DAS REDES EM FIBRA ..... 3
1.2.1	Surgimento e evolução das técnicas de escrita de redes de Bragg ..... 3
1.2.2	O surgimento das LPG..... 5
1.2.2.1	Técnicas de fabricação das LPG ..... 5
1.2.3	Controle do perfil espectral de transmissão da LPG..... 8
1.2.4	LPG como sensor de índice de refração ..... 11
1.2.5	LPG em outras aplicações..... 13
1.2.6	LPG para sensoriamento de múltiplos parâmetros ..... 17
1.2.7	Sistemas de interrogação em intensidade ..... 19
1.2.8	Outros trabalhos com LPG..... 21
1.3	JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS ..... 22
1.4	ESTRUTURA DA TESE..... 24
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 25</b>
2.1	PROPAGAÇÃO DE ONDAS ..... 25
2.2	MODOS DE PROPAGAÇÃO EM FIBRAS..... 26
2.3	PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS REDES EM FIBRAS ..... 27
2.4	REDES DE PERÍODO LONGO COM FASE DESLOCADA ..... 30
2.5	SENSIBILIDADE DAS LPG AO MEIO EXTERNO ..... 31
2.6	TÉCNICAS DE ESCRITA DAS LPG ..... 35
2.6.1	Técnicas de fabricação com laser UV..... 36
2.6.2	Técnicas de fabricação com laser de CO <sub>2</sub> e com arco elétrico ..... 37

2.7	GASOLINA: COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS.....	39
2.7.1	Determinação da porcentagem de álcool anidro na gasolina – Método da proveta.....	40
2.8	BIODIESEL: COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS.....	41
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>45</b>
3.1	O INESC PORTO/UOSE .....	45
3.2	SISTEMAS DE LEITURA DE REDES DE PERÍODO LONGO .....	46
3.2.1	Sistema de leitura da UTFPR.....	46
3.2.2	Sistema de leitura do INESC Porto/UOSE .....	47
3.3	O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE LPG COM ARCO ELÉTRICO.....	47
3.3.1	Sistema de gravação de LPG do INESC Porto/UOSE.....	47
3.3.2	Sistema de gravação de LPG da UTFPR .....	49
3.4	APLICAÇÃO DAS LPG COMO SENSOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO ...	50
3.4.1	Sensor de qualidade de combustíveis .....	50
3.4.2	Sensor de qualidade de combustíveis – Identificação da conformidade.....	55
3.4.3	Sensor de qualidade de combustíveis – Teor de álcool anidro constante .....	56
3.4.4	Operação das LPG nas regiões de elevada sensibilidade.....	57
3.4.5	Sensor de qualidade de combustíveis – Medida de densidade .....	58
3.4.6	Determinação da pureza do biodiesel .....	60
3.5	APLICAÇÃO DA PS-LPG COMO SENSOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO	62
3.6	SENSIBILIDADE DAS PS-LPG A OUTROS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	66
3.6.1	Efeito da temperatura.....	67
3.6.2	Efeito da deformação longitudinal.....	67
3.6.3	Efeito da curvatura.....	68
3.6.4	Efeito da torção .....	69
3.6.5	Efeito da carga transversal .....	70
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>71</b>
4.1	SISTEMAS DE LEITURA DA UTFPR E DO INESC PORTO/UOSE .....	71
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA LPG.....	73
4.3	LPG COMO SENSOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO .....	75
4.3.1	Sensor da qualidade de combustíveis .....	75

4.3.2	Sensor de qualidade de combustíveis - Identificação da conformidade .....	78
4.3.3	Sensor de qualidade de combustíveis - Teor de álcool anidro constante.....	79
4.3.4	Operação das LPG na região de elevada sensibilidade.....	83
4.3.5	O método otimizado de análise de qualidade de combustíveis.....	89
4.3.6	Sensor de qualidade de combustíveis – Medida de densidade .....	91
4.3.7	Determinação da pureza do biodiesel .....	95
4.4	REDES COM FASE DESLOCADA.....	97
4.4.1	Medidas de índice de refração .....	97
4.4.2	Resolução do sistema.....	98
4.4.3	Medida de salinidade .....	102
4.4.4	Melhorias do sistema de interrogação.....	103
4.5	SENSIBILIDADE DAS PS-LPG A OUTROS PARÂMETROS FÍSICO- QUÍMICOS.....	104
4.5.1	Efeito da temperatura.....	104
4.5.2	Efeito da deformação longitudinal.....	106
4.5.3	Efeito da curvatura.....	108
4.5.4	Efeito da torção .....	110
4.5.5	Efeito da carga transversal .....	112
4.6	TRABALHOS EM CO-AUTORIA COM O INESC PORTO/UOSE .....	113
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>115</b>
5.1	A CONFIGURAÇÃO CONVENCIONAL DE DETECÇÃO .....	115
5.1.1	Influência da função de transferência do sensor .....	119
5.1.2	Influência do sistema de leitura do sensor .....	119
5.1.3	Efeito de outros parâmetros físico-químicos na PS-LPG .....	120
5.2	TRABALHOS FUTUROS .....	121
	<b>ANEXO A.....</b>	<b>125</b>
	SISTEMA DE LEITURA COM MONOCROMADOR .....	125
	<b>ANEXO B.....</b>	<b>127</b>
	MANUTENÇÃO DO SISTEMA DE GRAVAÇÃO DE LPG DA UTFPR.....	127
	<b>ANEXO C.....</b>	<b>129</b>
	SENSOR DE QUALIDADE DA GASOLINA: LEITURA COM MONOCROMADOR ....	129
	<b>ANEXO D.....</b>	<b>133</b>

SITUAÇÃO REAL PARA A ANÁLISE DE CONFORMIDADE .....	133
<b>PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTA TESE .....</b>	<b>137</b>
ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS .....	137
TRABALHOS COMPLETOS EM ANAIS DE EVENTOS.....	137
PRODUTOS TECNOLÓGICOS COM REGISTRO OU PATENTE .....	138
TRABALHOS EM CO-AUTORIA .....	138
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>139</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Secção transversal e perfil de índice de refração degrau de uma fibra óptica.....	1
Figura 2 - Diagrama esquemático de um sensor híbrido FBG/LPG para medida simultânea de temperatura e deformação longitudinal [124]. .....	19
Figura 3 - (a) Espectro de reflexão e de transmissão das FBG e LPG e (b) montagem experimental para sensoriamento de deformação longitudinal usando uma LPG interrogando um sensor FBG [129]......	20
Figura 4 - Diagramas que ilustram as condições de casamento de fase necessárias para ocorrer ressonância entre dois modos por um período da rede de $\Lambda$ . As figuras de (a)-(e) e (g)-(h) foram retiradas de [146]. .....	29
Figura 5 - Espectros de transmissão para uma LPG (linha pontilhada) e para uma PS-LPG (linha contínua)......	30
Figura 6 - Montagem experimental de fabricação de LPG, alternável entre o método ponto-a-ponto e máscara de amplitude [155]......	36
Figura 7 - Montagem experimental para gravação de LPG com laser de CO <sub>2</sub> [157]......	38
Figura 8 - Diagrama esquemático da montagem para a fabricação de redes de período longo usando descarga de arco elétrico (figura retirada da referência [39]). .....	38
Figura 9 - Dependência das glicerinas totais e da conversão em éster com relação à proporção em massa de óleo de soja da amostra [174]......	43
Figura 10 - Relação entre (a) viscosidade dinâmica e densidade e (b) glicerinas totais e índice de refração com a proporção em massa de óleo de soja nas amostras de biodiesel [174]. .....	44
Figura 11 - Montagem experimental usada na caracterização de gasolinas [183]. .....	52
Figura 12 - Simulação da análise de conformidade quando a amostra está não conforme porque sua densidade não é similar à da gasolina C conforme ( $\Delta$ ) ou o índice de refração não é similar ( $\blacksquare$ ). .....	59

Figura 13 - Montagem experimental para medida de índice de refração usando (a) os espectros de transmissão da PS-LPG e (b) os espectros de reflexão da PS-LPG.....	63
Figura 14 - Comparação entre o espectro de transmissão (curva pontilhada) e o espectro de reflexão (curva contínua) de uma PS-LPG.....	64
Figura 15 - Sistema experimental para a medida do grau de salinidade na água do mar por meio da medida de potência óptica numa região espectral predeterminada. A posição relativa da linha laser em relação à função de transferência da PS-LPG também está mostrada para uma das situações de medida. ....	66
Figura 16 - Montagem experimental para medida da sensibilidade a temperatura da PS-LPG. ....	67
Figura 17 - Montagem experimental para medida da sensibilidade a deformação longitudinal ( $\Delta L < 0$ ) e curvatura da PS-LPG ( $\Delta L > 0$ ).....	68
Figura 18 - Montagem experimental para medida da sensibilidade a torção da PS-LPG. ....	69
Figura 19 - Montagem experimental para medida da sensibilidade a carga transversal da PS-LPG.....	70
Figura 20 - Espectro de transmissão com ampla faixa espectral obtido no INESC Porto/UOSE para uma fibra óptica antes (curva pontilhada) e após a fabricação de uma LPG (curva contínua). ....	72
Figura 21 - Exemplo de aquisição temporal do espectro de transmissão da LPG.....	72
Figura 22 - Posição do vale de atenuação no espectro de transmissão de uma LPG ( $\Lambda = 649$ nm, 53 pontos) como função do índice de refração do meio externo a 20 °C (a linha pontilhada é um guia visual). As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [182]. ....	74
Figura 23 - Sensibilidade da rede a mudanças do índice de refração do meio externo. Os pontos experimentais estão de acordo com a curva analítica dada pela equação (13). As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [183]. ....	74
Figura 24 - Sensibilidade da LPG quando diferentes concentrações de álcool eram adicionadas na gasolina A e na gasolina comercial. As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [183]. ....	76

Figura 25 - Resposta da LPG quando quatro tipos de solventes foram misturados na gasolina A. As linhas que passam pelos dados experimentais são somente guias visuais. As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [183].	77
Figura 26 - Resposta da rede de período longo para diferentes solventes quando álcool anidro é adicionado à gasolina. As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [195].	79
Figura 27 - Sensibilidades para a rede de período longo com período de 649 $\mu\text{m}$ e 53 pontos quando a concentração de álcool anidro é modificada em amostras diferentes de gasolina, mas que possuem a mesma proporção inicial de álcool anidro.	80
Figura 28 - Sensibilidades para a rede de período longo com período de 595 $\mu\text{m}$ e 60 pontos quando a concentração de álcool anidro é modificada em amostras diferentes de gasolina, mas que possuem a mesma proporção inicial de álcool anidro [196].	81
Figura 29 - Evolução temporal da LPG quando ela estava imersa no álcool anidro após fazer a correção em comprimento de onda para o fluido de referência, conforme seção 3.4.3.	85
Figura 30 - Evolução temporal da LPG quando ela estava imersa em diferentes amostras de gasolina sem tiner. O deslocamento máximo do vale de atenuação é de aproximadamente 0,06 nm para a amostra que contém aguarrás.	86
Figura 31 - Evolução temporal da LPG quando ela estava imersa em diferentes subamostras de gasolina com tiner. O deslocamento máximo do vale de atenuação é de aproximadamente 1,52 nm para a amostra de gasolina comercial contendo 90,9 % de tiner.	87
Figura 32 - Evolução temporal da LPG na presença das substâncias usadas nos experimentos de medida de índice de refração. Os deslocamentos do vale com a utilização das substâncias da coluna da esquerda são menores do que 0,10 nm, enquanto que com as substâncias da coluna da direita são maiores do que 0,16 nm.	88
Figura 33 - Evolução temporal da LPG quando ela é imersa na gasolina comercial e numa mistura contendo 50 % de gasolina comercial e 50 % de óleo de soja.	90
Figura 34 - Determinação da conformidade da gasolina usando como substância de referência o óleo de soja.	90



Figura 35 - Sensibilidade da LPG ao índice de refração. ....	92
Figura 36 - Índice de refração e densidade para as amostras de gasolina A, gasolina C, álcool anidro, aguarrás, querosene e misturas. ....	94
Figura 37 - Resposta da LPG com a densidade. ....	94
Figura 38 - Resposta da rede de período longo e da análise por RMN <sup>1</sup> H em função da proporção de biodiesel. ....	96
Figura 39 - Espectro de transmissão da PS-LPG01. ....	97
Figura 40 - Resposta em comprimento de onda da PS-LPG01 quando o índice de refração circunvizinho à rede é alterado. Os espectros usados para a obtenção dessa resposta são aqueles obtidos na configuração convencional de leitura de LPG. ....	98
Figura 41 - Variação da potência óptica em 1552,8 nm como função da mudança do índice de refração do meio externo para as medidas de espectro na transmissão e na reflexão. ....	99
Figura 42 - Estabilidade em comprimento de onda obtida durante as medidas de índice de refração quando as configurações de leitura de espectro (a) na transmissão e (b) na reflexão são usadas. ....	101
Figura 43 - Sensibilidades em comprimento de onda, obtidas a partir do espectro de reflexão, para as três ressonâncias da PS-LPG para a faixa de índices de refração entre 1,3327 e 1,3409. ....	102
Figura 44 - Variação da potência óptica detectada com o laser em 1550 nm quando o índice de refração da água do mar é alterado. ....	103
Figura 45 - Variação da potência óptica normalizada $[(P1-P2)/(P1+P2)]$ em função do índice de refração (P1→ corresponde a potência óptica detectada em 1537,8 nm; P2→ corresponde a potência óptica detectada em 1552,8 nm). ....	104
Figura 46 - Evolução espectral da PS-LPG quando a temperatura do forno é aumentada. ....	105
Figura 47 - Mudanças das ressonâncias da PS-LPG (a) em comprimento de onda e (b) em amplitude quando a temperatura externa é aumentada. ....	105
Figura 48 - Evolução espectral da PS-LPG quando ela é submetida à deformação longitudinal. ....	107

Figura 49 - Mudanças das ressonâncias da PS-LPG (a) em comprimento de onda e (b) em amplitude quando diferentes deformações longitudinais são aplicadas à fibra.....	107
Figura 50 - Evolução espectral da PS-LPG03 quando a rede está colocada no centro dos pontos de curvatura ou pontos de fixação. ....	109
Figura 51 - Sensibilidade da PS-LPG em comprimento de onda e em amplitude quando a rede é submetida a diferentes curvaturas. A rede está posicionada no centro de curvatura...	109
Figura 52 - Evolução espectral da PS-LPG03 quando a rede é submetida à diferentes torções. ....	110
Figura 53 - Resposta da PS-LPG em (a) comprimento de onda e (b) amplitude devido à torção aplicada.....	111
Figura 54 - Evolução espectral da PS-LPG03 quando a rede é submetida a diferentes cargas transversais. ....	112
Figura 55 - Sistema de leitura de espectros no infravermelho com monocromador [180]. ...	125
Figura 56 - Espectros de transmissão de uma fibra óptica da ABCXTal para diferentes resoluções feitos com o sistema de aquisição do laboratório. Na figura superior mostra-se a diminuição da relação sinal/ruído com a melhora da resolução do sistema [180]. ....	126
Figura 57 - Espectros de transmissão para redes de período longo com parâmetros de arco de 13 mA e 0,5 s: (a) redes com período de 614 $\mu\text{m}$ e máquina de emendas ajustada, (b) redes com período de 610 $\mu\text{m}$ e máquina de emendas sem manutenção. ....	128
Figura 58 - Esquema da montagem experimental usada para verificar a resposta da rede com a mudança de índice de refração. ....	129
Figura 59 - Variação da posição do pico de maior atenuação da LPG com $\Lambda= 649 \mu\text{m}$ e 53 pontos de interação, para concentrações de álcool na gasolina variando entre 24 e 100 %. No detalhe está indicada a região de maior sensibilidade da rede, entre 24 e 50 %, aonde a sua variação é aproximadamente linear. O coeficiente angular dessa reta é de $(0,17 \pm 0,02) \text{ nm}/\%$ [194]. ....	130
Figura 60 - Relação entre o índice de refração das amostras de gasolina obtidas em postos de revenda e a resposta da rede. ....	135

Figura 61 - Determinação da conformidade da gasolina com o auxílio da densidade e da LPG.  
..... 135

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Redes de período longo com fase deslocada usadas para medidas de sensibilidades. .....	49
Tabela 2. Solventes puros e composição das gasolinas usadas nos experimentos. Os índices de refração foram medidos entre 20,1 e 20,4 °C. Os valores calculados estão indicados com * .....	54
Tabela 3. Cálculo das concentrações de álcool na gasolina comercial quando é adicionado solvente.....	55
Tabela 4. Resultados de índice de refração e densidade para os solventes puros e as gasolinas compostas usadas nos experimentos. ....	93
Tabela 5. Sensibilidade da PS-LPG02 à variação de temperatura. ....	106
Tabela 6 – Relação das amostras de gasolina comercial usadas nos experimentos de análise de conformidade e algumas de suas características para a análise de conformidade com LPG.....	134



## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
A.O.C.S.	<i>American Oil Chemists' Society</i>
BBOS	<i>Broadband Optical Source</i> – Fonte óptica de banda larga
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
DSC	<i>Dual Shaped Core</i> – Duplo perfil de índice de refração do núcleo
ELSD	<i>Evaporative Light Scattering Detection</i> – Detecção do espalhamento da luz por um evaporado
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> – Rede de Bragg em fibra
HF	Ácido fluorídrico
IAD	Índice Antidetonante
INESC Porto	Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores do Porto
LACAUT	Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos da UFPR
LED	<i>Ligth Emitting Diode</i> – Diodo emissor de luz
LPG	<i>Long Period Grating</i> – Rede de Período Longo
MON	<i>Motor Octane Number</i> – Número de octano motor
OPM	<i>Optical Power Meter</i> – Medidor de potência óptica
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer</i> – Analisador de espectros ópticos
OTDR	<i>Optical Time Domain Reflectometer</i> – Reflectômetro óptico no domínio do tempo
PA	Para Análise
PDL	<i>Polarization Dependent Loss</i> – Perda dependente da polarização
PS-LPG	<i>Phase-Shifted LPG</i> – Rede de período longo com fase deslocada
PV	Pressão de Vapor
RIU	<i>Refractive Index Unit</i> – Unidade de índice de refração
RON	<i>Research Octane Number</i> – Número de octano pesquisa
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
SPG	<i>Short Period Grating</i> – Rede de Período Curto

TMS	Trimetil-silano
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UOSE	<i>Unidade de Optoelectrónica e Sistemas Electrónicos do Porto</i>
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	<i>Ultraviolet</i> – Ultravioleta
WDM	<i>Wavelength Division Multiplexing</i> – Multiplexação por Divisão de Comprimento de Onda

## RESUMO

Neste trabalho são estudadas as potencialidades da utilização de redes de período longo em fibras ópticas como sensores de índice de refração na faixa entre 1,0000 e 1,4742. Como a leitura do dispositivo pode ser realizada tanto em comprimento de onda quanto em intensidade, são abordadas configurações experimentais alternativas buscando a obtenção de um detector com características adequadas às diversas aplicações. A melhor sensibilidade obtida foi de  $5 \times 10^{-4}$  RIU/nm (unidades de índice de refração por nanometro), o que corresponde a uma resolução de  $5 \times 10^{-5}$  para utilização do sistema como refratômetro, com o emprego de um instrumento de medida com um mínimo desvio em comprimento de onda detectável de 10 pm. Foi mostrada a possibilidade da utilização do dispositivo na análise de combustíveis, em particular quanto à pureza do biodiesel e na verificação da conformidade da gasolina comercial. As técnicas propostas foram comparadas com métodos já estabelecidos de análise de combustíveis. Também é mostrada a possibilidade de utilização dos dispositivos como detectores de salinidade, onde os níveis de concentração analisados correspondem à faixa de índice de refração entre 1,3327 e 1,3409. As sensibilidades cruzadas do dispositivo à temperatura, deformação longitudinal, curvatura, torção e carga transversal são analisadas. Influências significativas na resposta em comprimento de onda foram encontradas apenas para temperatura e curvatura, dentro das faixas de grandezas empregadas. Foram obtidos deslocamentos de aproximadamente 14 nm para mudanças de temperatura entre 24 e 200 °C e em torno de 2 nm para curvaturas variando entre 0,31 e 1,09 m<sup>-1</sup>.





## ABSTRACT

*This work shows the prospects of using long-period gratings written in optical fibers as sensors of refractive indices ranging from 1.0000 to 1.4742. Due to the fact that the sensor response can be either wavelength or intensity encoded, different experimental arrangements are studied in order to design a detector with adequate characteristics for different applications. The best obtained sensitivity was  $5 \times 10^{-4}$  RIU/nm (refractive index units per nanometer), which relates to a resolution of  $5 \times 10^{-5}$  when the proposed system is used as a refractometer, by using a measuring instrument with a minimum detectable wavelength shift of 10 pm. It was shown the possibility of using such device for fuel analysis, in particular concerning the evaluation of biodiesel purity and gasoline blend conformity. The proposed techniques are compared with the well established techniques of fuel analysis. It is also shown the possibility of using these devices as salinity level detectors, where the analyzed concentration levels correspond to the refractive index range between 1.3327 and 1.3409. The device cross-sensitivities are also analyzed for temperature, strain, curvature, torsion, and load. Significant influences on the wavelength sensor response were found only for temperature and curvature changes, considering the parameters range employed. While a wavelength shift close to 14 nm was obtained for temperature changes between 24 and 200 °C, about 2 nm was obtain for curvatures from 0.31 to  $1.09 \text{ m}^{-1}$ .*



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Em sua forma mais simples, uma fibra óptica consiste em um núcleo cilíndrico de sílica envolvido por uma casca cujo índice de refração é menor do que aquele do núcleo [1]. Existem vários tipos de perfis de índice de refração que podem ser usados em fibra. No entanto, o mais simples é o perfil de índice degrau, cujo nome é por causa da abrupta mudança no índice de refração na interface núcleo-casca [1]. A figura 1 mostra esquematicamente o perfil de índice de refração e a secção transversal desse tipo de fibra, onde  $a$  e  $b$  respectivamente correspondem ao raio do núcleo e o raio da casca da fibra óptica e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são os índices de refração do núcleo, da casca e do meio externo, respectivamente.

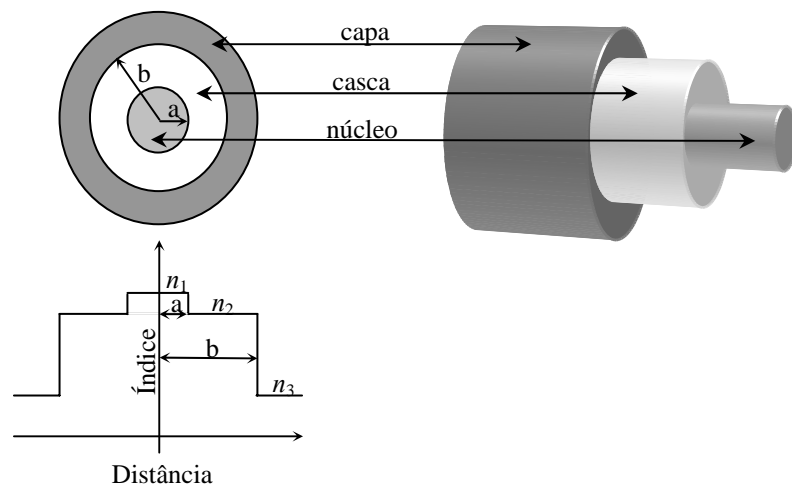


Figura 1 - Secção transversal e perfil de índice de refração degrau de uma fibra óptica.

Os valores típicos para as dimensões das fibras ópticas utilizadas em telecomunicações são  $a = 4,0 \mu\text{m}$  e  $b = 62,5 \mu\text{m}$ , enquanto que os valores de índice de refração são  $n_1 = 1,4500$  e  $n_2 = 1,4446$  para operação em comprimentos de onda próximos a  $1550 \text{ nm}$ . Em função das dimensões reduzidas, a fibra é uma estrutura relativamente frágil. Para proteger a fibra e aumentar sua rigidez mecânica é geralmente utilizada uma terceira camada chamada capa feita de acrilato.

Na fibra óptica, é possível promover alterações localizadas em alguns de seus parâmetros com a finalidade de produzir dispositivos para sensores ou telecomunicações. Por exemplo, quando uma perturbação com periodicidade  $\Lambda$  no índice de refração é realizada ao longo de seu comprimento, produz-se um dispositivo chamado rede. Essa perturbação pode ser produzida, *e.g.*, por técnicas ópticas, químicas, térmicas ou mecânicas.

Para uma compreensão inicial do que é uma rede em fibra óptica, pode-se fazer uma analogia entre um sistema mecânico com uma frequência de ressonância definida e a rede. Por causa da perturbação periódica, assim como o sistema mecânico, a fibra possui pelo menos uma frequência de ressonância, ditada por  $\Lambda$ , com modos de oscilação que podem trocar energia entre si. Essa troca de energia é geralmente traduzida no espectro de transmissão da fibra como uma ausência de luz em um ou mais comprimentos de onda, que correspondem àqueles que ressonaram com a rede fabricada.

A descoberta das redes em fibras tem revolucionado os campos das telecomunicações e da tecnologia de sensores a fibra. Grande parte desse avanço é devida às características únicas apresentadas por esses sensores, tais como operação eletricamente passiva, imunidade eletromagnética, baixa atenuação, elevado ponto de fusão, baixo peso e dimensão reduzida, e a facilidade de integração aos enlaces ópticos. Ao lado dessas características, pode-se ainda considerar algumas aplicações especiais desses dispositivos, como por exemplo, o monitoramento em ambientes hostis, fornos industriais, linhas de transmissão e ambientes inflamáveis. Alguns exemplos de parâmetros medidos com as redes em fibra são: curvatura, deformação longitudinal, temperatura, pressão e índice de refração. A monitoração desses parâmetros encontra grande aplicabilidade no acompanhamento de processos químicos e industriais, na monitoração ambiental, na monitoração de estruturas e na indústria petrolífera ou de combustíveis.

De fato, a indústria de combustíveis é um campo importante a ser considerado para o uso de sensores de índice de refração. A não conformidade de combustíveis causa prejuízos e problemas ao consumidor e ao Estado. O primeiro gasta na manutenção do automóvel como, por exemplo, retirada do combustível não conforme, limpeza dos bicos, troca do catalisador ou sistema de injeção. O segundo, por sua vez, perde com a arrecadação de impostos, por meio da sonegação fiscal. Como exemplo de sonegação fiscal está a aquisição de solventes ilegais para a produção de gasolinas não conformes, uma vez que eles são taxados com impostos inferiores porque eles teriam finalidades diferentes do uso como combustíveis.

## 1.2 ESTADO DA ARTE DAS REDES EM FIBRA

Existem duas classes de redes em fibras: as redes de reflexão que podem ser tanto as redes de Bragg (FBG – *Fiber Bragg Grating*) como as redes de período curto (SPG – *Short Period Grating*), e as redes de transmissão que englobam as redes de período longo (LPG – *Long Period Grating*) e os filtros de Rocking.

### 1.2.1 Surgimento e evolução das técnicas de escrita de redes de Bragg

A formação de redes permanentes em uma fibra óptica foi primeiramente demonstrada por HILL *et al* em 1978 [2], durante um experimento utilizando fibras de sílica dopadas com Germânio para estudo de efeitos não-lineares. A radiação de um laser de  $\text{Ar}^+$  (488 nm) era acoplada no interior de uma fibra e, depois de um prolongado tempo de exposição, era verificado um incremento na atenuação desta luz na saída da fibra. Após essa observação, foi também verificado que a intensidade da luz refletida que retornava da fibra aumentava significativamente com o tempo de exposição. Esse incremento na refletividade era o resultado de uma rede permanente formada no interior da fibra por meio da modulação fotoinduzida no índice de refração do material. Esse efeito não-linear fotorrefrativo nas fibras ópticas foi chamado de fotossensibilidade. A grande limitação das redes obtidas naquele experimento era que elas operavam no comprimento de onda de escrita (na região visível do espectro eletromagnético), o que impedia a sua aplicação nas telecomunicações que fazem uso de comprimentos de onda situados no infravermelho próximo. Além disso, para a produção de

dispositivos que operam na reflexão seriam necessários sistemas que produzissem a perturbação no índice de refração com periodicidades de aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  e  $1,0 \mu\text{m}$  para as SPG e as FBG, respectivamente.

Pesquisas esporádicas com relação a fotossensibilidade foram feitas até 1981, quando LAM e GARSIDE [3] mostraram que a magnitude da modulação fotoinduzida do índice de refração mudava com uma dependência quadrática com a potência da fonte de escrita (um laser de  $\text{Ar}^+$  em 488 nm). Isso sugeriu um processo de absorção de dois fótons como possível mecanismo responsável pela mudança do índice de refração. Até aquele momento, a falta de interesse internacional na fotossensibilidade das fibras foi atribuída ao fato do fenômeno estar presente somente naquelas fibras especiais. As fibras utilizadas possuíam um pequeno diâmetro ( $\sim 2,2 \mu\text{m}$ ) e forte dopagem de Germânio ( $> 10 \text{ mol } \%$ ) no núcleo [4]. Aproximadamente uma década depois, STONE [4] observou que a fotossensibilidade ocorria em diversos tipos de fibras, desde que elas contivessem uma elevada concentração de Germânio (maior que  $8 \text{ mol } \%$ ).

Um interesse renovado surgiu somente com a demonstração de uma nova técnica de escrita por MELTZ *et al* [5], cerca de 10 anos depois. A partir dessa descoberta, grupos de pesquisa do mundo inteiro têm buscado métodos de escrita óptica direta, visando obter redes com características adequadas a cada aplicação.

Por exemplo, LEMAIRE *et al* [6] desenvolveram uma técnica para aumentar a fotossensibilidade em fibras, permitindo a gravação de redes de Bragg em fibras óticas com grande profundidade de modulação. A técnica consiste basicamente em difundir moléculas de Hidrogênio para o núcleo da fibra de modo a aumentar a troca fotoinduzida no índice de refração do núcleo da fibra óptica quando da exposição da fibra à luz ultravioleta.

Redes gravadas em fibras hidrogenadas são instáveis, tanto em comprimento de onda quanto em amplitude, até a difusão completa, para fora da fibra, do Hidrogênio que não contribuiu para a mudança de índice de refração [7]. Para acelerar essa difusão, são empregadas técnicas de recozimento da fibra, o que corresponde a um tratamento extra e obrigatório em toda a fibra que é submetida ao processo de hidrogenação [8]-[9]. Contudo, excluindo os problemas de difusão do Hidrogênio, as fibras hidrogenadas têm mudanças estruturais provocadas pela exposição ao UV (*Ultraviolet* – Ultravioleta) e, conseqüentemente, a mudança induzida no índice de refração é maior do que aquela obtida

para fibras fotossensíveis comerciais [10], vantagem peculiar e importante para os dispositivos baseados em redes em fibra óptica. Várias técnicas de gravação por meio da exposição da fibra à luz ultravioleta têm sido usadas para gravar as redes de Bragg, por exemplo, a interferométrica, a com máscara de fase direta, e a ponto-a-ponto [9].

### 1.2.2 O surgimento das LPG

Em 1996, VENGSARKAR *et al* [11] demonstraram um novo tipo de rede foto-induzida em que o período da rede está na faixa entre 100 e 700  $\mu\text{m}$ , atualmente conhecidas como redes de período longo. Essas redes eram escritas em fibras dopadas com Germânio sensibilizadas numa atmosfera de Hidrogênio utilizando um laser de KrF com comprimento de onda em 248 nm e uma máscara de amplitude. Após a gravação da rede, a fibra era recozida por 4 horas numa temperatura de 150  $^{\circ}\text{C}$  para estabilizar as propriedades ópticas. As redes produzidas mostraram-se mais sensíveis a variações de parâmetros externos do que as FBG, com valores de sensibilidade variando entre  $-0,7$  e  $1,5$  nm/m $\epsilon$  (nanômetros por milistrain) para a deformação longitudinal e de  $0,04$  a  $0,05$  nm/ $^{\circ}\text{C}$  para a temperatura. Os valores esperados de sensibilidade para as FBG com comprimento de onda de ressonância em 1550 nm são de aproximadamente  $1,2$  nm/m $\epsilon$  e  $0,0137$  nm/ $^{\circ}\text{C}$ , para deformação longitudinal e temperatura, respectivamente.

As LPG foram inicialmente desenvolvidas para serem usadas como filtros de rejeição de banda [11] e como equalizador de ganho de um amplificador a fibra dopada com Érbio [12]-[13]. Porém, as LPG apresentam algumas características ímpares como sensores a fibra óptica. Os comprimentos de onda de ressonância da LPG são criticamente dependentes da diferença entre o índice de refração efetivo do núcleo e da casca. Desse modo, qualquer variação causada por temperatura, deformação longitudinal ou alterações no índice de refração externo pode causar grandes deslocamentos do comprimento de onda na ressonância.

#### 1.2.2.1 Técnicas de fabricação das LPG

Uma vez que a rede de período longo possui períodos da rede da ordem de centenas de micrometros, vários métodos de escrita podem ser desenvolvidos para a sua fabricação. Além



daquele convencional usando máscara de amplitude e laser UV [11], os outros métodos de gravação de LPG utilizam: a corrosão controlada de estruturas periódicas (*etched corrugation structure*) [14], o uso de exposição à radiação próxima ao UV [15], à radiação com pulsos com duração de femtossegundos [16], o uso de um elemento holográfico [17], o de difusão de dopantes no núcleo [18]-[19], o de indução mecânica [20]-[21], o de relaxação de tensões mecânicas [22], o de exposição à radiação de um laser de CO<sub>2</sub> [23]-[24], o de exposição à radiação de um laser de CO<sub>2</sub> pulsado em alta frequência [25]-[26], e o de aplicação ponto-a-ponto de um arco elétrico [27]-[28], [29]. Entretanto, dessa variedade de métodos, somente três têm sido freqüentemente empregados na fabricação e nos experimentos envolvendo LPG: o com uso do laser UV, o com uso do laser de CO<sub>2</sub>, e o de aplicação ponto-a-ponto de um arco elétrico.

Embora a técnica de gravação de LPG com radiação UV esteja bem estabelecida, esta apresenta problemas com relação à manutenção das características e de estabilidade do espectro de transmissão [30]-[31], limitando a habilidade de fabricar redes com espectros definidos. Um dos problemas é que a birrefringência foto-induzida pode atuar nas características de acoplamento da rede, podendo induzir divisões das bandas de atenuação das LPG, mesmo usando fibras com baixa birrefringência [32]. Outro problema, analisado mais detalhadamente por JANG *et al* [31], é que as fibras hidrogenadas usadas na fabricação de redes possuem uma componente do índice de refração foto-induzido temporalmente instável, causando mudanças significativas nos comprimentos de onda central das bandas de atenuação e nas eficiências de acoplamento [31], [33]. Essa componente pode ser removida usando o recozimento, mas utilizar este processo implica em projetar e fabricar a rede prevendo as mudanças que ocorrerão no espectro de transmissão.

Diferentemente das redes fabricadas com UV, que exigem fibras especiais ou técnicas para torná-las sensíveis à radiação UV, aquelas fabricadas com laser de CO<sub>2</sub> ou o arco elétrico podem ser produzidas sem o uso de fibras especiais ou que se tornaram especiais com a hidrogenação.

As redes fabricadas com laser de CO<sub>2</sub> são feitas pelo método de exposição da fibra ponto-a-ponto à radiação laser e têm a vantagem de apresentar tamanho reduzido, devido a elevada mudança de índice induzido na fibra, deixando mais fácil o encapsulamento, além de não ser preciso o uso de fibras especiais [24], [34]. Outro destaque para as redes feitas com

laser de CO<sub>2</sub> é a resistência térmica da rede em comparação com as redes convencionais fabricadas com a exposição ao UV e fibra dopada com Germânio. As redes termo-induzidas são estáveis a temperaturas maiores que 1200 °C, enquanto que as redes convencionais apresentam uma queda de 3 dB em aproximadamente 600 °C [18].

A gravação de redes em qualquer tipo fibra e pelo método da exposição ponto-a-ponto não é somente característica da técnica de gravação com laser de CO<sub>2</sub>. A fabricação de LPG com arco elétrico também possui essas atribuições, além de ser a de menor custo. Essa justificativa tem por base a disponibilidade do equipamento usado para a produção da modulação periódica do índice de refração, que é uma máquina de emendas, um acessório facilmente encontrado em laboratórios que trabalham com fibras ópticas. O laser, em contrapartida, além de seu custo elevado exige a aquisição dos elementos ópticos discretos a ele associados como lentes e espelhos. Alguns trabalhos usando a fabricação com arco elétrico aplicado a fibras diferentes estão descritos a seguir.

ENOMOTO *et al* [35] mostraram uma rede formada em fibra com núcleo de sílica pura e com relaxação residual de deformação, enquanto KARPOV *et al* fabricaram as redes em fibras com núcleo dopado com Nitrogênio [36]. Rego *et al* estudando as fibras com esse dopante verificaram que as redes aumentam sua eficiência de 4 dB para aproximadamente 25 dB quando um tratamento térmico é realizado antes da gravação da LPG por arco elétrico. Isso porque nas condições do pré-tratamento (recozimento a 1030 °C por 30 minutos) eliminam-se as diferenças de tensões induzidas durante o processo de fabricação [37], produzindo redes com mudanças de índices mais uniformes.

No entanto, as redes formadas em fibras para telecomunicações [29] são as de maior interesse porque com elas o meio de propagação permanece o mesmo e as emendas são fáceis de efetuar, uma vez que se trata do mesmo tipo de fibra em cada extremidade. A rede apresentada por aquele grupo possuía 20 períodos de interação e 19 dB de atenuação, não sofrendo degradação espectral aparente para aquecimento até 500 °C.

A caracterização e a simulação de redes de período longo fabricadas usando arco elétrico podem ser encontradas nas referências [38]-[39]. Em 2005, REGO *et al* publicaram um artigo que descreve em detalhes o estado da arte desta técnica de fabricação de redes de período longo usando o arco elétrico [40].

As redes fabricadas com laser de CO<sub>2</sub> pulsado em alta frequência possuem características diferentes das fabricadas com outros métodos de escrita e podem assim ser aplicadas de maneira diferente em sensoriamento [25] e na equalização de ganho [26]. Embora o processo de mudança de índice de refração seja o mesmo, os pulsos de alta frequência do laser de CO<sub>2</sub> geram um choque térmico na matriz de sílica alterando o índice de refração; a forte absorção da sílica em 10,6 μm gera um enfraquecimento gradual da intensidade ao longo da direção incidente. Dessa maneira, uma mudança de índice de refração assimétrica é feita ao longo da secção transversal da fibra, o que pode resultar em LPG com sensibilidades dependentes da orientação da fibra.

### 1.2.3 Controle do perfil espectral de transmissão da LPG

Obter um perfil desejado no espectro de transmissão de uma LPG pode ser difícil quando se dispõe de um número limitado de máscaras de amplitude para a gravação ou mesmo usando a técnica proposta por MIZUNAMI *et al* [41], na qual as máscaras são inclinadas relativamente ao eixo longitudinal da fibra. Outro problema é o deslocamento em comprimento de onda dos picos de atenuação da rede durante o processo de escrita. No entanto, muitas vezes o controle de perfil é necessário, como no caso de filtros para WDM (*Wavelength Division Multiplexing*, multiplexação por divisão de comprimento de onda) e equalização de ganho de amplificadores. Para contornar tais problemas, foram propostos alguns métodos de sintonia pós-fabricação [42]-[43], onde é possível realizar a sintonia dos picos de atenuação pela redução do diâmetro da casca, mergulhando a fibra em ácido fluorídrico (HF). Esse método tem a vantagem de apresentar uma razoável independência entre a posição do pico e intensidade, mudança espectral induzida permanente, e sintonia dos picos controlada (pela mudança da concentração do HF), e a desvantagem de aumentar a sensibilidade em comprimento de onda para variações do índice externo [44]. Assim, sistemas que requerem elementos insensíveis às mudanças do meio externo devem averiguar se o emprego deste método de sintonia é o mais adequado. YIN *et al* [45] mostraram uma LPG com a casca reduzida a aproximadamente 32 μm que apresentou uma larga faixa espectral livre com um único pico de ressonância entre 700 e 1700 nm.

Outra maneira de controlar o perfil de redes de período longo em cascata é pelo uso de um mecanismo atuador piezolétrico independente para cada rede. Esse mecanismo faz um controle preciso da deformação da curvatura na rede, alterando de maneira desejada o espectro de transmissão tanto na largura de banda e atenuação quanto no perfil espectral [46]. A sintonia e a modulação dos picos de ressonância da rede podem também ser obtidas pelo recobrimento da rede com uma camada de metal. Esse recobrimento permite que a sintonia da rede seja feita eletricamente, por meio do aquecimento localizado da fibra, e a deixa insensível ao meio externo. Um deslocamento de 11 nm foi obtido com uma eficiência de sintonia de 16,4 nm/W e com poucas mudanças no perfil espectral da rede, e com um tempo de resposta de 2 s para um filme de Ti/Pt [47]-[48]. Para o cobre, foi verificado um deslocamento no pico de ressonância de aproximadamente 4 nm e potência no resistor próxima de 0,5 W [49].

QUIAN e CHEN mostraram que o perfil do espectro de transmissão da LPG poderia ser controlado pela introdução de um deslocamento de fase na rede, obtido adicionando-se um comprimento de fibra sem perturbação no meio da rede, e aplicaram o método para equalizar uma fonte a fibra superfluorescente de sílica dopada com Érbio [50]. CHEN [51] mostrou numericamente que as mudanças de fase induzidas podem ser sintonizadas por meio do controle de uma porção de descontinuidade. Tal descontinuidade pode ser, por exemplo, uma variação localizada de temperatura, levando ao mesmo efeito que uma mudança de fase discreta. A vantagem desse método é ter um controle contínuo do deslocamento de fase. A mudança de fase também pode ser conseguida usando a técnica de gravação ponto-a-ponto com arco elétrico [52]-[53]. Filtros passa-bandas com bandas de rejeição laterais de até 20 dB foram obtidos com larguras de banda variando entre 9,0 e 19,5 nm. Na literatura são encontradas análises mais detalhadas de como simples [54] e múltiplos deslocamentos de fase [55] gerados em várias localizações ao longo da LPG interferem no espectro de transmissão das redes de período longo.

GUAN *et al* alteraram o espectro de transmissão da LPG fazendo um perfil degrau na modulação de índice de uma rede com período constante [56] e analisaram teoricamente as mudanças provocadas [57]. Para isso, primeiramente eles gravam a rede usando todo o comprimento da máscara de amplitude e, na segunda etapa da gravação, eles selecionam uma região da rede que teria a segunda exposição. Mudanças espectrais ocasionadas tanto pelo número quanto pela amplitude das bandas de ressonância podem ser obtidas com o controle

da diferença de índice entre a parte exposta e não exposta e o comprimento da região duplamente irradiada.

Usando a técnica de gravação ponto-a-ponto com arco elétrico, REGO *et al* também mostraram ser possível o controle do espectro de transmissão da rede pela modificação da corrente de arco e da tensão longitudinal aplicada à fibra [58] ou somente pela mudança da corrente de arco [59] após um determinado número de pontos. Nesses casos o período da rede,  $\Lambda$ , foi mantido o mesmo, 540  $\mu\text{m}$ . SOHN *et al* usaram LPG por indução mecânica para conseguir uma equalização de ganho com largura de banda de 33 nm para uma variação menor que 1 dB na amplitude [60].

Múltiplas LPG escritas em série ao longo de uma fibra foram usadas para produzir uma série de filtros corta-faixa de grande finesse [61]. O espectro de transmissão é controlado pela mudança da distância entre as redes e/ou a mudança no número total de redes em cascata. O espectro de transmissão de três LPG em cascata, com separações de 10 e 20 cm, apresentou 3,6 nm de faixa espectral livre e uma finesse de aproximadamente 5.

LEE e NISHII [62] também conseguiram um espectro de transmissão senoidal com uma rede LPG que apresentava auto-interferência. Para fazer isso, ao invés de duas redes colocadas em série, eles utilizaram uma LPG e um refletor. Assim, a radiação passa duas vezes através da rede, sendo posteriormente medida. A separação das franjas foi de 4,4 nm e a sensibilidade à temperatura dessa LPG foi de aproximadamente 0,055 nm/ $^{\circ}\text{C}$ , para a faixa entre 75 e 145  $^{\circ}\text{C}$ . Outra proposta de filtros de isolamento para WDM usa redes de período longo com gorjeio ou varredura de período (*chirp*) concatenadas [63].

GRUBSKY *et al* [64] estudaram o espectro de transmissão da LPG e perceberam que freqüentemente este era contaminado por ressonâncias não esperadas. Eles descobriram que algumas dessas ressonâncias adicionais eram causadas por harmônicos indesejados do período do modo fundamental, devido à grande quantidade de harmônicos contidos no perfil quase sempre retangular da modulação de índice de refração.

Outro estudo feito com relação ao espectro de transmissão de LPG em cascata foi apresentado por HARUMOTO *et al* [65]. Eles verificaram que, para fazer uma associação em série de LPG a fim de formar um espectro de transmissão final que seja o produto dos espectros de transmissão de cada rede, deve-se ter o cuidado de não as escrever muito próximas umas das outras, para não haver interação entre as redes. No caso de várias redes em

pedaços de fibra que são emendados, a situação de produto dos espectros de transmissão é satisfeita porque o modo de casca gerado perde potência na emenda.

STARODUBOV *et al* [66] sugeriram a associação de redes de período longo para formar um espectro de transmissão contendo picos, ao invés de vales, nos comprimentos de onda de ressonância da rede. Nesse experimento, eles utilizaram duas LPG, uma para acoplar a luz do núcleo para a casca da fibra e a outra para acoplar a radiação de casca novamente para o núcleo. Entre as duas redes foi usado um bloqueador de passagem de luz pelo núcleo, de modo que somente a luz que sofreu acoplamento para a casca passasse para a outra rede. Assim, somente aqueles comprimentos de ressonância em comum com as duas redes podem ser visualizados.

Bloqueadores de modo de núcleo feitos pelo dano local na região do núcleo da fibra óptica podem induzir perdas significativas por espalhamento e dificilmente terão reprodutibilidade para a produção em massa. Devido a isso, CHOI *et al* [67] propuseram e usaram uma fibra óptica com núcleo de ar como bloqueador da passagem de luz pelo núcleo. Como resultado desse sistema, os autores conseguiram mais de 20 dB (99 %) de supressão dos modos de núcleo não ressonantes e uma perda de inserção entre 3 e 4 dB. Outro modo de produzir um filtro passa-bandas, proposto e analisado teoricamente por LAM *et al*, é escrever duas LPG em anti-fase nos dois núcleos de um acoplador monomodo [68].

#### 1.2.4 LPG como sensor de índice de refração

Uma das características ímpares da LPG no campo dos sensores é a sua possibilidade em atuar como sensor de índice de refração ou concentração de impurezas em fluidos [69]-[70] com a vantagem adicional da manutenção da rigidez e integridade da fibra, o que não acontece quando se trabalha com dispositivos cuja casca é reduzida por corrosão para se ter acesso ao campo evanescente do modo guiado propagante [71], como é o caso das redes de Bragg. Essa sensibilidade e vantagens são possíveis porque quando o índice de refração é o único parâmetro alterado no experimento, a resposta da rede é somente ditada pela a mudança no índice efetivo do modo de casca, que depende dos índices de refração do núcleo, da casca e do meio externo.

A sensibilidade ao índice de refração do meio externo levou o uso da LPG em diversos trabalhos, sejam eles para medida de concentração ou de índice de refração [72], ou detecção de espécie química específica [73]. SHU *et al*, por exemplo, usaram a LPG como sensor de concentração de álcool na água [74] e cana de açúcar na água [75]. ALLSOP *et al* [76], buscando a detecção de pequenas mudanças em fluidos binários para aplicação em refinarias de óleos, utilizaram o sensor de LPG para detectar pequenas variações na concentração de um composto aromático orgânico numa solução de parafina. O mínimo de mudança detectável na concentração volumétrica de um fluido binário foi de 0,4 %.

A sensibilidade à variação do meio pode ser também utilizada para detectar a presença ou não de um material. O uso dessa resposta binária foi empregado para verificar se um molde estava sendo corretamente preenchido ou não [77]. A importância de se usar uma rede em fibra nesses experimentos reside no fato dela fornecer um meio não invasivo de obter informação em tempo real do preenchimento do molde, abrindo a possibilidade de tomada de decisão da continuidade ou não do processo, evitando muitas vezes desperdício de material ou sobras.

A sensibilidade da LPG à mudança do índice de refração do meio externo também possibilitou usar este tipo de rede para medida de nível de líquido [78]. Quando o nível está abaixo (acima) da posição da LPG, o comprimento de onda de ressonância corresponde àquele obtido para a rede imersa no ar (líquido). Ao adicionar um volume que cobre parcialmente a rede, o espectro de transmissão resultante será composto de duas bandas, uma na mesma posição da rede no ar, correspondendo a parte da rede fora do líquido, e outra localizada num comprimento de onda obtido para a rede imersa no líquido. Outras possibilidades de medida de índice de refração usando LPG podem ser realizadas com duas LPG em série fabricadas em fibra com casca dupla [79]; com uma fibra óptica multimodo [80]; ou então usando uma LPG em auto-interferência [81].

O uso de LPG para formar um interferômetro Mach-Zehnder, e a verificação de seu comportamento com relação à variação do índice para o caso de guiamento fraco foi mostrado por DUHEM *et al* [82]. O artigo faz um estudo teórico e experimental, mostrando que o interferômetro aumenta a sensibilidade ao índice de refração externo, seja ele maior ou menor que o da sílica. Isso porque o deslocamento em comprimento de onda será feito nas franjas de interferência, que surgem da diferença de fase entre o modo de núcleo que permaneceu na

fibra e o modo de casca reacoplado para o núcleo, e não naquele deslocamento em comprimento de onda ocasionado pela diferença entre os índices efetivos dos modos de núcleo e de casca.

Depositar uma camada fina de filme de material orgânico pode aumentar a sensibilidade da LPG ao meio externo [83]-[84], sendo que a resposta da rede altera de acordo com o índice de refração e a espessura do filme. Uma camada com índice de refração igual a 1,57, por exemplo, aumenta a sensibilidade da rede aos índices menores e, caso a espessura do filme fosse incrementada, a sensibilidade para menores índices de refração, que está diretamente relacionada com a espessura desse filme, seria ainda maior. Além das características apresentadas para índices de refração menores que da casca da fibra, a presença do filme também altera a resposta da rede para índices maiores que o da casca. JAMES *et al* [85] também verificaram que há uma mudança na sensibilidade da rede à temperatura quando o índice de refração do meio externo é alterado.

A LPG como sensor de meio circunvizinho também pode ser usada na indústria aeroespacial [86]. Nesse caso as redes são usadas para evitar a corrosão, pela detecção da presença de cátions e da entrada e saída da água nas aeronaves. Com esse procedimento pode-se reduzir os custos de manutenção das aeronaves, uma vez que a corrosão é detectada antes da integridade estrutural estar comprometida.

Por outro aspecto, alguns modos podem ser insensíveis tanto ao índice de refração do meio externo quanto aos danos mecânicos causados na superfície da fibra. Isso acontece, por exemplo, em LPG fabricadas em fibras com dispersão deslocada e com duplo perfil de índice de refração no núcleo (DSC – *Dual Shaped Core*) [87]. Redes de período longo insensíveis ao meio externo são interessantes para as telecomunicações, onde não deve haver mudanças nos comprimentos de onda dos filtros ou estas mudanças devem ser controladas.

### 1.2.5 LPG em outras aplicações

As LPG são sensíveis a parâmetros que alteram direta e indiretamente os índices efetivos de modo de núcleo e de modo de casca e o período da rede. Na seção anterior, foi visto que a sensibilidade da LPG ao índice de refração do meio externo é devida à dependência do índice de refração efetivo do modo de casca a este parâmetro e como esta



sensibilidade das LPG está sendo explorada na comunidade científica e nos vários campos de aplicação. Nesta seção são vistos outros parâmetros que podem alterar tanto o período quanto os índices efetivos dos modos de casca e de núcleo, caracterizando a sensibilidade da LPG também a estes parâmetros. Adicionalmente, é visto como as fibras auxiliam no controle da sensibilidade da LPG.

Como a sensibilidade depende do modo de casca, uma característica interessante e única das LPG é a possibilidade de se conseguir valores de sensibilidade diferentes para um mesmo comprimento de onda, tanto para temperatura como para deformação longitudinal, por meio da alteração do período da rede e/ou do tipo de fibra. Isso possibilita a fabricação de sensores com respostas diferenciadas às variações do meio externo, mas que operam com a mesma fonte espectral. As respostas à temperatura e à deformação longitudinal podem ser tanto positivas como negativas, dependendo da resposta diferencial do núcleo e da casca [88].

Outra característica das LPG, obtida quando se trabalha com modos de casca de ordens superiores, é a de ter no espectro de transmissão vales de ressonância em dois comprimentos de onda diferentes para o mesmo modo de casca [89]. Nesse caso, uma alteração da condição de casamento de fase irá ocasionar deslocamentos em comprimento de onda dos vales em sentido opostos, possibilitando medir sensibilidades aos parâmetros externos através da separação entre eles, o que pode resultar em sensibilidades superiores ao de sistemas convencionais com LPG.

Ng *et al* [90] fizeram uma análise detalhada teórica e experimental dos efeitos térmicos no espectro de transmissão das redes de período longo e indicaram os principais mecanismos físicos envolvidos. Para a análise teórica, eles consideraram a dispersão modal, ou seja, que os índices de refração efetivos são dependentes do comprimento de onda, e que o coeficiente de expansão térmica da fibra é muito menor que o coeficiente relacionado ao efeito termo-óptico, sendo estes últimos independentes da temperatura. Com isso, foi verificado que a sensibilidade da rede em comprimento de onda a mudanças de temperatura pode ser tanto positiva quanto negativa, e que esta depende da dispersão da fibra e do coeficiente termo-óptico do núcleo que pode ser maior ou menor que o da casca. Nesse trabalho os autores também identificaram que os parâmetros responsáveis pela alteração da eficiência da rede com a mudança de temperatura são a sensibilidade desta à temperatura

tanto em comprimento de onda quanto ao valor resultante da integral de sobreposição dos modos envolvidos.

Assim, a resposta da LPG à mudança de temperatura pode variar de  $0,0007 \text{ nm}^\circ\text{C}$  [91] até  $2,25 \text{ nm}^\circ\text{C}$  [92], para redes projetadas para serem insensíveis e sensíveis a variação deste parâmetro, respectivamente. Alguns valores e técnicas para reduzir e aumentar a sensibilidade à temperatura são:  $0,0045 \text{ nm}^\circ\text{C}$ , usando fibras com perfil de índice de refração especialmente traçado [88];  $0,005 \text{ nm}^\circ\text{C}$ , em fibras com núcleo co-dopado com boro [93];  $-0,0018 \text{ nm}^\circ\text{C}$  pelo uso de redes de período mais curto ( $\Lambda = 40 \mu\text{m}$ ) numa fibra padrão [94];  $0,0007 \text{ nm}^\circ\text{C}$ , usando polímero [91];  $0,60 \text{ nm}^\circ\text{C}$ , em fibra com núcleo dopado com Germânio e recoberta com o polímero de acrilato [95];  $1,6 \text{ nm}^\circ\text{C}$  [96] e  $1,44$  e  $2,25 \text{ nm}^\circ\text{C}$  [92], usando um modo de ressonância apropriado e fibras co-dopadas com Boro e Germânio.

A compensação da temperatura pode também ser feita por curvatura [97], fixando a fibra sobre um material com coeficiente de dilatação térmica escolhido de modo que a curvatura gerada venha a compensar o deslocamento de temperatura do pico de ressonância da LPG. A sensibilidade obtida foi de aproximadamente  $0,008 \text{ nm}^\circ\text{C}$  e uma aplicação da rede como sensor de salinidade insensível à variação de temperatura foi mostrada.

JAMES *et al* [98] investigaram que a resposta de uma LPG fabricada em fibra dopada com Germânio e Boro para temperaturas variando entre  $4,2$  e  $280 \text{ K}$  é aproximadamente linear até  $77 \text{ K}$  e tem a sensibilidade reduzida até  $20 \text{ K}$ . Para temperaturas menores que  $20 \text{ K}$  a rede não apresenta sensibilidade. Entretanto, esse limite de sensibilidade é melhor que aquele obtido para as redes de Bragg ( $100 \text{ K}$ ) [98]-[99], e é justificado pela dependência que o comprimento de onda de acoplamento das LPG possui com a diferença entre o índice de refração do núcleo e o da casca.

LIU *et al* [100] utilizaram uma LPG como sensor de carga mecânica, baseado na medida da birrefringência induzida por pressão transversal. Quando a pressão foi aplicada à LPG, cada pico de ressonância original se dividiu em dois sub-picos correspondendo aos estados de polarização ortogonais, sendo que houve um acréscimo na separação com o aumento da carga. Assim, a medida da separação espectral dos sub-picos de cada ressonância fornece uma medida óptica da carga transversal aplicada. A sensibilidade obtida foi de  $500 \text{ nm}\cdot\text{mm}/\text{kg}$ . Até aquele momento o valor obtido para a sensibilidade era 800 vezes maior que aquele obtido com as FBG. Em outra medida feita por esse grupo [101], a separação da

divisão de um modo de ressonância da LPG foi usada para medir a curvatura. Um valor de sensibilidade à curvatura de  $14 \text{ nm/m}^{-1}$  foi conseguido.

Medidas de curvatura e de seu sentido usando LPG com fase deslocada foram apresentadas por HAN *et al* [102]. Para fazer o deslocamento de fase eles primeiramente fizeram a gravação da LPG e então, deixando passar o feixe UV somente numa parte da rede, provocaram uma segunda mudança de índice de refração nesta região. O resultado do aumento de índice na região duplamente exposta é uma mudança de fase acumulada e então a formação de uma LPG com deslocamento de fase. Todo o processo de gravação é acompanhado com um analisador de espectros ópticos para que sua interrupção seja realizada quando se obtém um espectro de transmissão desejado. As sensibilidades das redes fabricadas com laser  $\text{CO}_2$  pulsado em alta frequência à curvatura e à carga transversal dependem da orientação do dispositivo. Para a curvatura [25], [103], na orientação de menor e maior sensibilidade obteve-se respectivamente valores de  $0,016 \text{ nm/m}^{-1}$  e  $-7 \text{ nm/m}^{-1}$ . Para a carga, as sensibilidades apresentadas variaram desde valores negativos até positivos, com o valor máximo obtido de  $\pm 0,03 \text{ nm/(g.mm}^{-1})$ .

Medidas da taxa de torção aplicada à fibra e das direções de torção foram mostradas por IN *et al* [104] com redes fabricadas com arco, e por RAO *et al* [25] com redes utilizando laser de  $\text{CO}_2$  pulsado de alta frequência. Para LPG fabricadas com microcurvaturas, IVANOV [105] mostrou que as torções provocam alterações no espectro tanto pelo deslocamento quanto pela divisão das bandas de ressonância.

No caso da deformação longitudinal, as respostas observadas para as LPG estão na faixa de  $-0,45 \text{ nm/m}\epsilon$  [25], para redes gravadas com laser de  $\text{CO}_2$  pulsado em alta frequência, a  $1,5 \text{ nm/m}\epsilon$  [11].

Com base na idéia de associar uma fusão desalinhada e uma LPG para a formação de um interferômetro de Mach-Zehnder [106], FRAZÃO *et al* concatenaram uma fibra afilada (*tapered fiber*) com uma LPG para a formação desse tipo de interferômetro e usaram o dispositivo resultante para medir ângulos relativos entre os dois dispositivos, sendo que o primeiro está fixo e o segundo é móvel [107].

LEE *et al* [108]-[109] utilizaram uma LPG fabricada em fibra Panda para auxiliar na medida da corrente elétrica. LPG gravadas em fibras birrefringentes atuam como polarizadores para um determinado comprimento de onda. Desse modo, usando uma fonte de

luz monocromática, um fio de cobre no qual foram enroladas 500 voltas de fibra óptica monomodo padrão, e a LPG como analisador, pode-se medir a mudança do estado de polarização da espira, ocasionada pelo efeito Faraday, pela detecção da alteração da intensidade na saída da LPG. Uma resposta linear foi obtida para correntes variando entre 0 e 600 A, com um valor mínimo de detecção de  $\sim 1,3 \text{ mA/Hz}^{1/2}$ .

A fibra micro-estruturada, contendo estruturas ocas dentro da casca, é outro tipo de fibra usada para formar LPG [110]-[111]. Essas estruturas podem ser preenchidas com um polímero adequado para aumentar a sensibilidade da rede à temperatura, e como elas estão posicionadas internamente à casca há uma maior proteção do polímero, evitando, por exemplo, que a umidade possa alterar suas propriedades. Uma comparação da sensibilidade para uma fibra com dispersão deslocada sem e com recobrimento de polímero sobre a casca e para uma fibra micro-estruturada com ar ou polímero no anel interno, mostra que para a primeira, as sensibilidades foram de 0,05 e 0,80  $\text{nm}/^\circ\text{C}$ , e para a segunda, 0,03 e 0,74  $\text{nm}/^\circ\text{C}$ , para o ar e o polímero, respectivamente [110]. A fibra micro-estruturada é praticamente insensível à variação do índice externo quando o anel interno está preenchido com ar [112]. Isso possibilita o recobrimento da LPG sem alteração do espectro de transmissão, o que pode facilitar nos procedimentos de encapsulamento desse dispositivo.

Outros exemplos de fibras para a construção de sensores a LPG são: fibras afiladas [111]; fibra com casca plana e com quatro núcleos, para medir e identificar a orientação de curvaturas, obtendo sensibilidades de 13,2  $\text{nm}/\text{m}^{-1}$  e  $-14,9 \text{ nm}/\text{m}^{-1}$  [113]; fibras com perfil em D, para medida de curvaturas [114]; fibras com dois núcleos concêntricos, que são insensíveis ao índice de refração do meio externo e possibilita isolar os modos de casca acoplados [115]; fibras com núcleo excêntrico, para medir e identificar a orientação da curvatura [116]; fibras de cristais fotônicos, onde as LPG são produzidas por meio da fusão periódica dos buracos da fibra usando um laser de  $\text{CO}_2$  [117]; e os guias de onda poliméricos [118]-[119], com uma sintonia à mudança de temperatura de até 9  $\text{nm}/^\circ\text{C}$  [120].

#### 1.2.6 LPG para sensoriamento de múltiplos parâmetros

Pesquisas envolvendo LPG em sensoriamento não são restritas a experimentos com alteração de um único parâmetro. Na verdade, porque duas ressonâncias distintas de uma

única LPG possuem sensibilidades diferentes a parâmetros externos distintos, um sensor para múltiplos parâmetros é possível com o uso de uma única LPG [121]. Assim sendo, um sensor para dois parâmetros pode usar um único elemento transdutor composto por duas ressonâncias de uma mesma LPG, ou dois ou mais elementos associando LPG com redes de Bragg.

ALLSOP *et al* [122] sugeriram o uso das duas ordens de difração das LPG para separar as mudanças de temperatura e de deformação longitudinal. Nesse caso, além das sensibilidades diferentes aos parâmetros citados, a primeira e a segunda ordem de difração tinham ressonâncias respectivamente no infravermelho e no visível. HAN *et al* também sugeriram uma montagem para distinguir essas duas grandezas, mas associando duas LPG que possuíam a mesma sensibilidade à deformação longitudinal, mas diferentes sensibilidades para a temperatura [123]. Assim, ao variar somente a deformação longitudinal os vales de ressonância em estudo deslocavam-se simultaneamente, e mudando a temperatura estes se separavam. O controle da sensibilidade para a mudança de temperatura para as redes utilizadas foi obtido usando diferentes concentrações de dopantes no núcleo. Nos dois exemplos citados, [122]-[123], não foram apresentadas medidas alterando simultaneamente as duas grandezas.

Um exemplo de configuração para a determinação simultânea de temperatura e de deformação longitudinal e que considera os resultados quando estas duas grandezas variam é o sensor híbrido FBG-LPG [124], mostrado na figura 2. O sensor consiste de três redes, uma LPG e duas FBG. A configuração do sensor usa as reflexões das duas FBG, com os comprimentos de onda centrais dados por  $\lambda_{B1}$  e  $\lambda_{B2}$ , para descobrir o deslocamento em comprimento de onda apresentado pela ressonância da LPG. O princípio de funcionamento é baseado na medida do deslocamento em comprimento de onda de uma FBG e na mudança de intensidade de  $R_1$  e  $R_2$ , que são monitorados usando um analisador de espectro óptico.

Uma vez que o sensor tenha sido calibrado, quaisquer deformações longitudinais e temperaturas aplicadas podem ser simultaneamente determinadas pela medida de  $R_1$ ,  $R_2$ , do valor de  $\lambda_{B2}$ , e usando as calibrações conhecidas para resolver a deformação longitudinal e temperaturas requeridas. No sistema apresentado [124], o deslocamento observado no comprimento de onda da LPG foi sete vezes maior que o das FBG, enquanto que a resposta para a deformação longitudinal foi cerca da metade daquela das FBG.

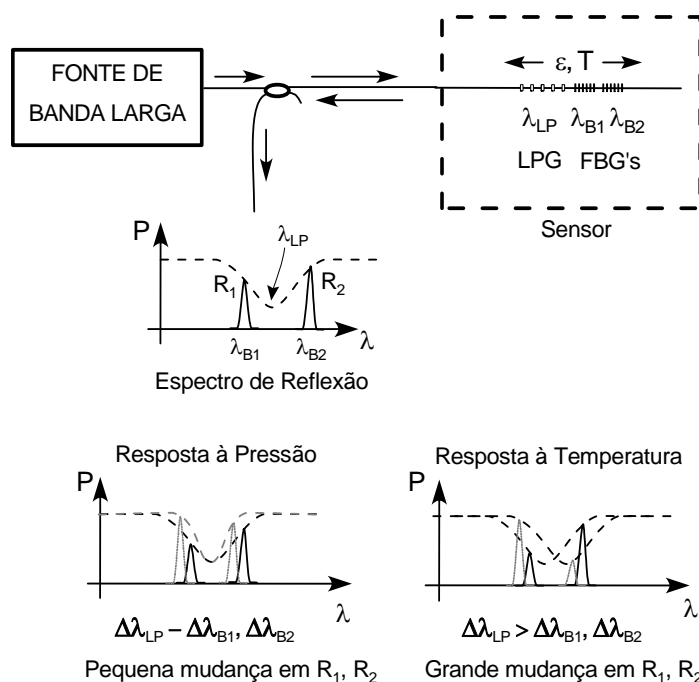


Figura 2 - Diagrama esquemático de um sensor híbrido FBG/LPG para medida simultânea de temperatura e deformação longitudinal [124].

GUAN *et al* utilizaram uma FBG superestruturada (FBG dispostas em série a fim de obter mais de um pico no espectro de reflexão) e uma LPG para a medida simultânea de temperatura e deformação longitudinal [125], enquanto que FRAZÃO *et al* [126], para a medida destas grandezas, usaram redes de Bragg amostradas (FBG superposta espacialmente com uma LPG), ao invés de FBG superestruturada, e uma LPG. Ainda com relação à detecção simultânea de grandezas, GWANDU *et al* [127] mediram a deformação longitudinal (FBG) e a curvatura (LPG), com pequena sensibilidade cruzada e com compensação de temperatura, usando uma única rede de Bragg superestruturada em fibra e uma LPG. Outras técnicas diferentes para separar medidas cruzadas e com diferentes tipos de redes podem ser encontradas em [128].

### 1.2.7 Sistemas de interrogação em intensidade

Além da procura de aplicações das LPG para sensoriamento de um ou de múltiplos parâmetros, outro aspecto importante para a consolidação do uso de LPG como filtros e como sensores é a busca de sistemas de baixo custo que usem a função de transferência da LPG ou

que interpretem a sensibilidade espectral da LPG, isto é, a procura de sistemas que não empreguem o analisador de espectros ópticos para determinar as mudanças espectrais de uma FBG ou LPG quando algum parâmetro físico-químico externo é alterado.

Zhang *et al* sugeriram um sistema daquele tipo, usando uma rede de período longo interrogando um sensor de deformação longitudinal de rede de Bragg, e o aplicaram para a medida de deformação longitudinal [129]. As figuras 3(a) e 3(b) mostram os espectros de reflexão e de transmissão da FBG e LPG usadas no experimento, e a montagem experimental utilizada, respectivamente.

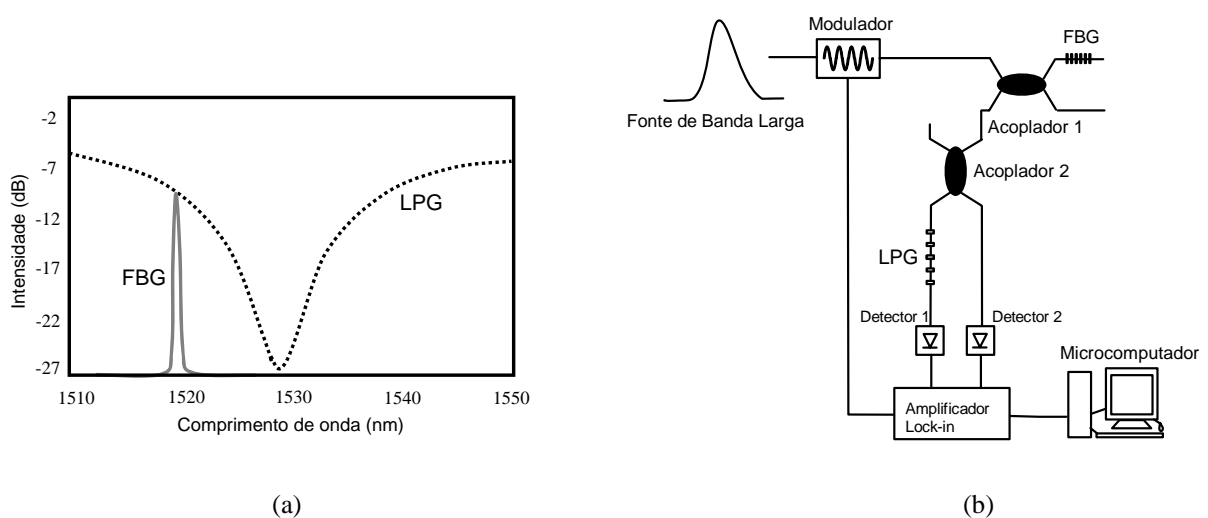


Figura 3 - (a) Espectro de reflexão e de transmissão das FBG e LPG e (b) montagem experimental para sensoriamento de deformação longitudinal usando uma LPG interrogando um sensor FBG [129].

A luz refletida pela FBG é transmitida pela rede de período longo. A intensidade da luz transmitida diminui (ou aumenta, dependendo de qual lado da rede de período longo está na filtragem) com o deslocamento em comprimento de onda da FBG pela variação de temperatura ou deformação longitudinal. Resultados com e sem modulação da luz são apresentados, sendo o maior valor de sensibilidade (variação de potência pela variação longitudinal de comprimento) obtido para o caso de detecção com sinal modulado.

FRAZÃO *et al* [130] mostraram um sistema de interrogação de LPG, que foi utilizado para a medida da curvatura, e que é insensível à temperatura. Para isso eles usaram um OTDR (*Optical Time Domain Reflectometer*, reflectômetro óptico no domínio do tempo) para efetuar a leitura da atenuação induzida na fibra quando diferentes curvaturas são aplicadas, obtendo uma sensibilidade de  $(2,16 \pm 0,02) \text{ dB/m}^{-1}$ . A insensibilidade à temperatura ocorre devido às

mudanças espectrais da LPG serem em comprimento de onda e praticamente desprezíveis em amplitude. Flutuações menores que 0,22 dB foram encontradas para a temperatura variando entre 20 °C e 100 °C quando uma curvatura constante e igual a  $2,8 \text{ m}^{-1}$  estava aplicada à rede. Medidas de curvaturas com LPG mas sem utilizar o analisador de espectros ópticos foram também mostradas por ALLSOP *et al* [131].

### 1.2.8 Outros trabalhos com LPG

SHU *et al* [132] mostraram a fabricação de redes de período ultralongo, acima de vários milímetros, gravadas com radiação UV. A característica dessas redes é que o espectro de transmissão mostra os acoplamentos do modo de núcleo para o modo de casca fundamental, mais as ordens harmônicas. O grande período deixa a fabricação dessas redes mais fácil, com uma conseqüente redução no custo. Além disso, elas oferecem funcionalidades adicionais no processamento de sinal óptico e sensoriamento por causa dos modos harmônicos. Por exemplo, pode-se usar picos ressonantes de diferentes ordens de difração para realizar medidas simultâneas de dois parâmetros [122], [132]. A caracterização para a temperatura foi efetuada e mostra que, para o mesmo modo de casca  $LP_{01}$  e diferentes ordens de difração, a faixa de variação para a sensibilidade de temperatura está entre  $-0,303$  e  $-0,298 \text{ nm}^\circ\text{C}$  [132].

Um novo tipo de dispositivo feito a partir da associação de uma LPG com uma FBG foi proposto por ZHANG *et al* [133]. Ele consiste basicamente em acoplar o modo de casca difratado pela LPG numa FBG, que o re-acopla para o modo de núcleo. No espectro de reflexão resultante apareceram duas estruturas: uma relativa à reflexão da FBG e outra provocada pelo acoplamento das redes híbridas. A principal vantagem dessa estrutura é a obtenção de uma banda estreita que retém as características do modo de casca, que pode ser explorada em sensoriamento.

Paralelamente ao desenvolvimento das técnicas de monitoramento, foram sugeridas várias aplicações para as LPG. Um dos locais de utilização das redes como sensor de carga [134] e curvatura [135] é no controle e análise estrutural. Outra aplicação é a realização de acoplamento entre fibras monomodo usando uma fibra com a extremidade em formato de lente e uma LPG logo em seguida a esta lente [136]. Esse esquema permite uma maior



eficiência de acoplamento sobre distâncias de trabalho longas do que aquela obtida sem o uso de LPG, além da grande tolerância transversal. A vantagem desse dispositivo está na simplificação do processo de encapsulamento e a redução da reflexão óptica na extremidade da fibra.

O uso de uma ou associações de LPG pode auxiliar na medida de alguns parâmetros das fibras ópticas. Com um par de LPG em cascata pode-se obter o deslocamento de fase (ou a mudança de índice de refração) fotoinduzido numa fibra co-dopada com  $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  pelo monitoramento do deslocamento das franjas de interferência [137]-[138]; e com o uso de duas e três LPG em cascata pode-se medir a fotossensibilidade de uma fibra óptica [139]. ISHII *et al* usaram o espectro de transmissão e o espectro de PDL (*Polarization Dependent Loss*, perda dependente da polarização) de uma LPG para determinar a birrefringência da fibra óptica [140].

As LPG podem também atuar como compensadores de dispersão [141] ou na medida de dispersão [142]. Como compensador, foi mostrado que as redes podem atuar com valores de dispersão altos com razoável razão de compreensão de pulso e pequena ondulação de atraso. Além da característica mostrada, outro destaque é que o filtro proposto trabalha na transmissão, evitando o uso de circuladores ópticos de elevado custo e a complexidade das redes com gorjeio ou com varredura no período (*chirp*), facilitando sua implementação em enlaces de comunicação óptica.

As características físicas e as características de sensibilidade da LPG podem ser estimadas de maneiras indiretas. THYAGARAJAN *et al* [143] usaram o padrão de difração de redes de período longo gravadas com arco elétrico para determinar o período de gravação e o comprimento de fibra em que o arco elétrico atua. BESLEY *et al* mostraram que as sensibilidades das LPG podem ser previstas medindo as sensibilidades dos modos de casca contrapropagantes de uma FBG [144].

### 1.3 JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Conforme visto anteriormente, as LPG oferecem um número de vantagens adicionais como sensor de índice de refração em comparação com as redes de Bragg. As redes de período longo possuem baixa perda de inserção, baixo nível de reflexão, alta sensibilidade à

temperatura e sensibilidade à variação de índice de refração do meio externo sem a necessidade de acesso ao campo evanescente como no caso das FBG. Além disso, as LPG podem ser escritas com lasers UV utilizando uma máscara de amplitude, tornando sua fabricação mais fácil e barata quando comparado com a técnica de escrita com máscara de fase, usada para a gravação das FBG.

A possibilidade de utilizar diversos elementos sensores codificados em comprimento de onda num mesmo enlace óptico também é interessante porque permite não apenas a monitoração de parâmetros físico-químicos em locais remotos ou de difícil acesso aos sensores convencionais, mas também a determinação quase-distribuída de um mesmo parâmetro ao longo deste enlace. Dessa forma, evita-se a utilização de equipamentos que dificilmente poderiam ser agregados a uma linha de produção (como cromatógrafos ou espectrômetros), possibilitando o acompanhamento em tempo real dos parâmetros envolvidos.

No entanto, a rede de período longo possui a desvantagem de necessitar duas pontas de acesso para a obtenção do espectro de transmissão, uma para a inserção da luz dentro da fibra e outra para a leitura da luz transmitida pela fibra com a rede. Assim, o desenvolvimento de uma configuração que elimine essa restrição, obtendo um sensor cuja entrada e saída do sinal seja feita por uma única ponta da fibra mostra-se atraente e amplia o campo de aplicação das LPG.

Outro modo de ampliar as potencialidades de exploração das redes de período longo é com o uso de outras funções de transferência para este dispositivo. De fato, alterações na função de transferência podem resultar em sensores cujas sensibilidades são diferentes daquelas obtidas para as LPG convencionais.

Portanto, o objetivo geral deste trabalho é identificar, desenvolver e ampliar as potencialidades das redes de período longo como sensor de parâmetros físico-químicos. Para a realização desse objetivo geral, quatro objetivos específicos foram estabelecidos:

- Avaliar a configuração convencional de detecção;
- Investigar os impactos da mudança da função de transferência da LPG na determinação do índice de refração;
- Estudar o desempenho de diferentes sistemas de detecção usando a LPG;

- Investigar a sensibilidade da LPG a outros parâmetros físico-químicos a fim de avaliar como estes parâmetros podem interferir na medida do índice de refração devido à sensibilidade cruzada do dispositivo.

#### 1.4 ESTRUTURA DA TESE

No capítulo 1 é feita uma introdução onde são abordados aspectos relativos ao estado da arte das redes em fibra, relacionando-os com as motivações, justificativas e objetivos deste trabalho. No segundo capítulo está a fundamentação teórica, onde inicialmente são abordados os conceitos básicos para a compreensão do princípio de funcionamento das LPG. Em seguida é feita uma análise da operação deste dispositivo e de sua sensibilidade a parâmetros externos e, por último, são expostos alguns aspectos importantes das substâncias analisadas. O capítulo 3 descreve a metodologia utilizada para o desenvolvimento deste trabalho por meio da descrição e da comparação dos sistemas de leitura e de gravação de redes de período longo, além dos diferentes equipamentos e montagens empregados. O capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos, relacionando-os com os diferentes aspectos de utilização das LPG. Finalmente, as conclusões e as propostas de trabalhos futuros são encontradas no capítulo 5.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 PROPAGAÇÃO DE ONDAS

Como qualquer fenômeno eletromagnético, a propagação do campo óptico em fibras é governada pelas equações de Maxwell. Para um meio homogêneo, isotrópico, não condutor e sem cargas livres, essas equações tomam a forma [1]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (4)$$

onde  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente, e  $\vec{D}$  e  $\vec{B}$  são as correspondentes densidades de fluxo. Para esse caso,  $\vec{D}$  e  $\vec{B}$  são dados por [145]:

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} \quad (5)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_r \mu_0} \quad (6)$$

onde  $\epsilon_r$  e  $\epsilon_0$  são a permissividade relativa do material e a permissividade do espaço livre, e  $\mu_r$  e  $\mu_0$  são a permeabilidade relativa do material e a permeabilidade do espaço livre, respectivamente. Resolvendo a equação para uma única variável,  $\vec{E}$  ou  $\vec{H}$ , e fazendo  $\psi$  representar uma destas variáveis, chega-se à seguinte equação de onda em coordenadas cilíndricas  $(r, \phi, z)$ , para uma onda propagando-se ao longo do eixo  $z$  [145]:

$$\nabla^2 \psi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (7)$$

Nessa equação,  $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$  é a velocidade da luz no vácuo, e  $n = (\epsilon_r \mu_r)^{1/2}$  é o índice de refração do material.

## 2.2 MODOS DE PROPAGAÇÃO EM FIBRAS

O conceito de modo é um conceito geral na óptica. Um modo óptico refere-se a uma solução específica da equação de onda (7), que satisfaz as condições de contorno adequadas, e tem a propriedade de possuir uma distribuição espacial que não é alterada com a propagação [1].

Resolvendo a equação de onda para a fibra óptica de índice degrau, chega-se a seis componentes de campo para a região do núcleo e seis para a região da casca. Essas componentes são  $E_z, H_z, E_r, H_r, E_\phi$  e  $H_\phi$ , sendo que as quatro últimas componentes podem ser expressas em termo das duas primeiras, para as duas regiões. Ao aplicar as condições de contorno apropriadas para a interface núcleo-casca, obtém-se a seguinte equação de autovalor [1]:

$$\left[ \frac{J'_\nu(\kappa a)}{\kappa J_\nu(\kappa a)} + \frac{K'_\nu(\gamma a)}{\gamma K_\nu(\gamma a)} \right] \left[ \frac{J'_\nu(\kappa a)}{\kappa J_\nu(\kappa a)} + \frac{n_2^2}{n_1^2} \frac{K'_\nu(\gamma a)}{\gamma K_\nu(\gamma a)} \right] = \left[ \frac{2\nu\beta(n_1 - n_2)}{a\kappa^2\gamma^2} \right]^2 \quad (8)$$

onde  $J_\nu$  e  $K_\nu$  são respectivamente as funções de Bessel e de Hankel modificada [145],  $\nu$  é um número inteiro,  $\beta$  é a constante de propagação,  $a$  é o raio do núcleo,  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do núcleo e da casca, respectivamente. Os termos com o símbolo “ ‘ ” indicam a diferenciação com respeito ao argumento, e as constantes  $\kappa, \gamma$  são dadas por:

$$\kappa^2 = n_1^2 k_0^2 - \beta^2 \quad e \quad \gamma^2 = \beta^2 - n_2^2 k_0^2 \quad (9)$$

onde,  $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$ , é o número de onda no espaço livre, e  $\lambda$  é o comprimento de onda no vácuo do campo óptico oscilando na frequência  $\omega$ .

Para um dado conjunto de parâmetros  $k_0, a, n_1$  e  $n_2$ , a equação de autovalor (8) pode ser resolvida numericamente para determinar a constante de propagação  $\beta$ . Em geral, essa equação pode ter múltiplas soluções para cada valor inteiro de  $\nu$ . Desse modo, é costume

enumerar essas soluções em ordem decendente e denominá-las por  $\beta_{v\eta}$  para um dado  $v$  ( $\eta = 1, 2, \dots$ ). Cada valor de  $\beta_{v\eta}$  corresponde a um modo possível de propagação, tendo a distribuição de campo dada pelas equações de  $E_z, H_z, E_r, H_r, E_\phi$  e  $H_\phi$ .

Geralmente tanto  $E_z$  como  $H_z$  são diferentes de zero (exceto para  $v = 0$ ), portanto, os modos de fibras são referenciados como modos híbridos e são denotados por  $\text{HE}_{v\eta}$  ou  $\text{EH}_{v\eta}$ , dependendo se é  $H_z$  ou  $E_z$  o termo dominante nos campos transversais. No caso especial em que  $v = 0$ ,  $\text{HE}_{0\eta}$  e  $\text{EH}_{0\eta}$  são também descritos por  $\text{TE}_{0\eta}$  e  $\text{TM}_{0\eta}$ , respectivamente, uma vez que eles correspondem aos modos de propagação transversal elétrico ( $E_z = 0$ ) e transversal magnético ( $H_z = 0$ ). Uma notação diferente,  $\text{LP}_{v\eta}$ , é também usada na aproximação de guiamento fraco  $n_1 - n_2 \ll n_1$ , em que tanto  $E_z$  quanto  $H_z$  são próximos de zero [1]. Nesse caso,  $\text{LP}_{v\eta}$  denota os modos linearmente polarizados que são as soluções aproximadas de (7), e nesta notação o modo  $\text{HE}_{1\eta}$  corresponde ao  $\text{LP}_{0\eta}$  [145].

### 2.3 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DAS REDES EM FIBRAS

Uma rede em fibra é uma modulação periódica no índice de refração do núcleo de uma fibra óptica que satisfaz uma condição de casamento de fase entre um modo guiado e os outros modos, sejam eles de núcleo, de casca ou de radiação. Essa condição de casamento de fase é dependente do comprimento de onda e é dada por [12]:

$$\beta_1 - \beta_2 = \Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (10)$$

onde  $\Lambda$  é o período da rede,  $\beta_1$  e  $\beta_2$  são as constantes de propagação dos modos que estão sendo acoplados, e  $\Delta\beta$  é a diferença entre as constantes de propagação. Para as redes de reflexão ou redes de Bragg convencionais o modo  $\text{LP}_{01}$  co-propagante ( $\beta_1 = \beta_{01}$ ) acopla para o modo  $\text{LP}_{01}$  contra-propagante ( $\beta_2 = -\beta_{01}$ ). Nesse caso, uma vez que  $\Delta\beta$  é grande, o período da rede é pequeno, tipicamente menor que  $1 \mu\text{m}$ . As redes de período longo acoplam o modo fundamental do núcleo para modos de casca co-propagantes discretos e circularmente simétricos de ordem  $m$  ( $\beta_2 = \beta_{cl}^{(m)} > 0$ ), resultando em períodos para a formação da rede na faixa de dezenas a centenas de micrometros. O comprimento de onda de ressonância aumenta com  $m$ .

Os modos considerados para  $\beta_2$  nas LPG, para simplificação das equações, são aqueles azimutalmente simétricos. Admite-se que a rede possui uma modulação de índice puramente retangular ao longo da fibra e uma estrutura periódica de índice de refração que é perpendicular ao eixo da fibra, isto é, redes sem inclinações. Assim, como um resultado das condições de superposição modal, é verificado que o modo guiado fundamental pode somente acoplar para aqueles modos de casca que são simétricos com relação ao eixo-z e apresentam máxima amplitude de campo no centro da fibra,  $r = 0$  [11]-[12].

Outra forma de escrever a condição de casamento de fase de uma rede em fibra, de modo a relacionar índices efetivos do núcleo e da casca ao invés das constantes de propagação, é pela substituição na equação (10) dos valores de  $\beta_1$  e  $\beta_2$  por  $2\pi n_{eff\_co}/\lambda$  e  $2\pi n_{eff\_cl}^m/\lambda$  [11], chegando-se à seguinte equação [12]:

$$\lambda_m = [n_{eff\_co} - n_{eff\_cl}^m] \Lambda \quad (11)$$

onde  $\lambda_m$  é o comprimento de onda de ressonância correspondente ao  $m$ -ésimo modo de casca, e  $n_{eff\_co}$  e  $n_{eff\_cl}^m$  são os índices de refração efetivos do modo de núcleo e do  $m$ -ésimo modo de casca, respectivamente. O índice de refração efetivo é dado por  $\beta/k$  e define o índice de refração para cada modo de propagação, onde  $\beta$  é a constante de propagação do  $m$ -ésimo modo e  $k=2\pi/\lambda_m$ .

A figura 4 mostra alguns diagramas que ilustram a condição de casamento de fase necessária para o acoplamento ressonante entre dois modos de uma rede com período  $\Lambda$ . O eixo horizontal faz referência à constante de propagação ( $\beta$ ), sendo que o lado esquerdo do eixo ( $-\beta$ ) implica em modos viajando no sentido negativo de  $z$ , o eixo de propagação. No eixo vertical está a variação em comprimento de onda, indicado pela seta lateral. Os símbolos fechados representam os modos de núcleo, com  $n_2 < n_{eff} < n_1$ ; os símbolos abertos representam os modos de casca, com  $n_3 < n_{eff} < n_2$ , onde  $n_3$  representa o índice de refração do material externo à casca; as regiões retangulares preenchidas representam os modos de radiação contínuos com  $n_{eff} < n_3$ . Nesse caso, foi adotada a notação  $n_{eff}$  para o índice efetivo de qualquer tipo de modo. Os eixos de (a) a (d) exemplificam o funcionamento de uma rede de reflexão. Os dois superiores, (a) e (b), representam o acoplamento do modo de núcleo de menor ordem co-propagante para o modo de núcleo de mesma ordem contra-propagante, e para o modo de núcleo de maior ordem contra-propagante, respectivamente. Os dois eixos

inferiores, (c) e (d), mostram o acoplamento do modo de núcleo de menor ordem co-propagante para o modo de casca contra-propagante, e para os modos de radiação, respectivamente. Os eixos de (e) a (g) mostram os acoplamentos co-propagantes entre o modo de núcleo de menor ordem e os modos de radiação (eixo (e)); o modo de núcleo de menor ordem e o de casca de maior ordem (eixo (f)); e o modo de núcleo de menor ordem e o de casca de menor ordem (eixo (g)). O eixo (h) mostra o acoplamento do modo de núcleo de menor ordem para o modo de núcleo de maior ordem. Nota-se que essas interações são casamentos de fase para modos com comprimentos de onda sucessivamente menores, confirmando que o comprimento de onda de ressonância aumenta com o aumento da ordem do modo de casca [146].

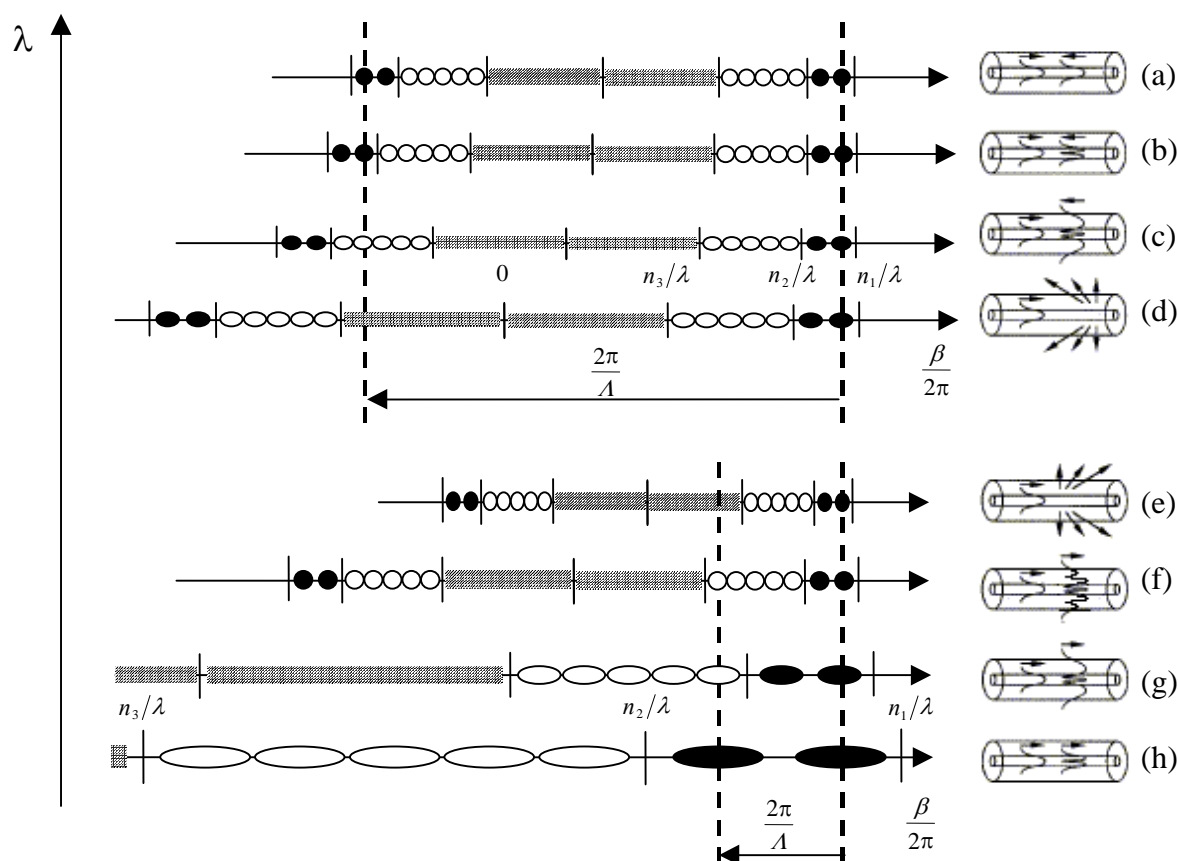


Figura 4 - Diagramas que ilustram as condições de casamento de fase necessárias para ocorrer ressonância entre dois modos por um período da rede de  $\Lambda$ . As figuras de (a)-(e) e (g)-(h) foram retiradas de [146].

A existência de um conjunto de picos de atenuação em diferentes comprimentos de onda no espectro de transmissão das redes de período longo está associada com a representação mostrada nos eixos (f) e (g) da figura 4. Esses eixos mostram, de maneira



simples, que de acordo com a característica de dispersão do material da fibra e periodicidade  $\Lambda$ , pode-se induzir o acoplamento modal entre um modo guiado fundamental e diferentes modos de casca. Uma vez na casca a luz decai rapidamente devido às perdas na interface casca–meio externo e às curvaturas na fibra, deixando uma série de bandas de atenuação ou ressonâncias no modo guiado, que podem ser visualizadas no espectro de transmissão na saída da fibra [134].

#### 2.4 REDES DE PERÍODO LONGO COM FASE DESLOCADA

As características espectrais das redes de período longo podem ser alteradas quando duas ou mais LPG com o mesmo período ( $\Lambda$ ) são colocadas em série, separadas por uma distância  $L_p$ . Considerando o caso de duas LPG somente, quando essa separação física entre as redes  $L_p$  está em fibra desencapada, o dispositivo resultante é ou um interferômetro de Mach-Zehnder, quando  $L_p > \Lambda$ ; ou uma rede de período longo com fase deslocada (PS-LPG, *Phase-Shifted Long-Period Grating*), quando  $L_p < \Lambda$ .

As diferenças entre espectros de transmissão para uma rede de período longo convencional e para uma rede de período longo com fase deslocada estão mostradas na figura 5.

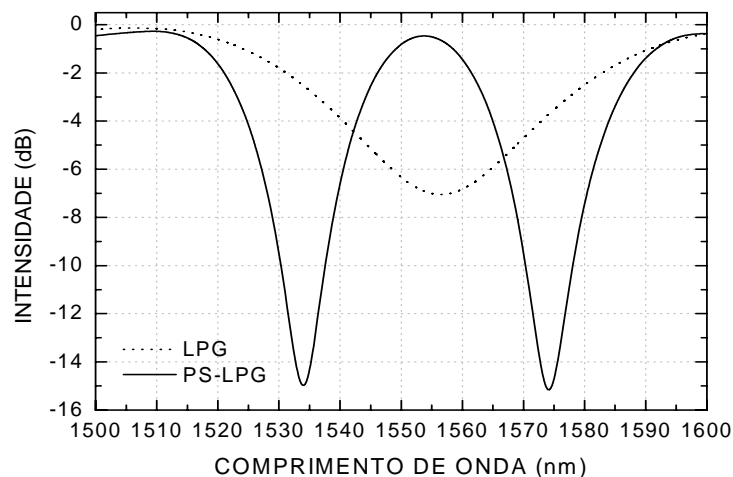


Figura 5 - Espectros de transmissão para uma LPG (linha pontilhada) e para uma PS-LPG (linha contínua).

Enquanto no espectro de transmissão da fibra contendo uma LPG convencional há uma banda de atenuação centrada em um comprimento de onda específico (~1555 nm), no espectro de transmissão para a rede com fase deslocada esta banda de atenuação torna-se uma banda passante, que aqui é denominada PS-PEAK, e que é agora circunvizinha a duas bandas de rejeição ou bandas de atenuação laterais. A banda de rejeição à esquerda de PS-PEAK é neste trabalho denominada de LOSS 1 e aquela à direita de PS-PEAK é aqui denominada LOSS 2.

A análise de redes de período longo com fase deslocada foi desenvolvida por KE *et al* [55] e experimentalmente explorada por HUMBERT e MALKI para redes de período longo que usam a técnica de escrita ponto-a-ponto para as suas fabricações [52]. Esse artigo apresenta – além de uma detalhada descrição dos procedimentos experimentais para a produção de redes de período longo com fase deslocada, com elevadas bandas de rejeição, usando o arco elétrico – uma fórmula para o deslocamento de fase quando uma distância  $L_p$  é deixada entre as LPG:

$$\Delta\phi = 2\pi L_p / \Lambda, \quad (12)$$

onde  $\Delta\phi$  é o deslocamento de fase desejado em radianos.

## 2.5 SENSIBILIDADE DAS LPG AO MEIO EXTERNO

As mudanças no espectro de transmissão de uma LPG, como resultado de alterações no meio externo, podem ser entendidas considerando a condição de casamento de fase e o coeficiente de acoplamento entre os modos envolvidos.

Da condição de casamento de fase, equação (11), consegue-se justificar os deslocamentos em comprimento de onda da rede quando o meio externo é modificado. Um desvio em comprimento de onda ocorre porque o meio externo ou induziu uma mudança diferencial entre os índices efetivos do modo de núcleo e do modo de casca em análise, ou alterou o período da rede, ou ambos.

Mudanças na amplitude das ressonâncias são resultantes da alteração da constante de acoplamento [146]. A constante de acoplamento é diretamente proporcional à integral de sobreposição dos campos dos modos em análise e à modulação no índice de refração da fibra

[146]. Para uma modulação de índice constante, a situação mais comum para aplicações em sensores, quanto maior a integral de sobreposição maior será a eficiência da rede. Logo, mudanças no meio externo, que deformem a configuração de campo inicial seja ele do núcleo, da casca, ou de ambos, resultam em mudanças espectrais na amplitude de ressonância.

O valor de  $n_{eff\_co}$  é dependente dos índices de refração do núcleo e da casca, enquanto que  $n_{eff\_cl}^m$  é dependente dos índices do núcleo, da casca e do meio externo [147]. Nessas condições, uma aplicação direta da LPG em sensores é como sensor de índice de refração ou de concentração de fluidos. Uma alteração no índice de refração do meio externo produz uma mudança no  $n_{eff\_cl}^m$ , enquanto que o  $n_{eff\_co}$  permanece constante. Como acontece uma variação na diferença entre índices efetivos, e considerando que não houve mudança no período da rede, o comprimento de onda de ressonância é alterado, para novamente satisfazer a condição de casamento de fase. Assim, a evolução do pico de ressonância da rede com a variação do índice de refração do meio circunvizinho à fibra possibilita a utilização de LPG em sensoriamento.

Bandas de atenuação que correspondem ao acoplamento para modos de casca de menores ordens, mais confinados na casca, são menos sensíveis às variações de índice de refração do meio externo à fibra, tanto para índices de refração menores que o do vidro quanto para valores maiores. Por outro lado, uma maior sensibilidade ocorre para bandas de atenuação provenientes dos modos de casca de ordens maiores e também acontece quando o índice de refração do meio externo aproxima-se do índice de refração da casca [70]. Para índices de refração maiores que esse valor, entretanto, as bandas de atenuação da LPG apresentam uma sensibilidade reduzida, mas provocam mudanças no formato do espectro de transmissão devido à alteração de suas eficiências [148]. A presença das bandas de atenuação nessa situação, onde a casca não atua como guia de onda, é atribuída a existência de modos de casca vazantes (*leaky cladding modes*) que surgem da reflexão de Fresnel, ao invés da reflexão interna total da interface casca-ar [148].

CHIANG *et al* [44] apresentaram expressões analíticas do deslocamento em comprimento de onda das bandas de atenuação das LPG quando a casca da fibra é corroída ou quando o índice de refração do meio externo é modificado. Nesse caso, quando o índice de refração circunvizinho varia de  $\bar{n}_3$  até  $n_3$ , o deslocamento em comprimento de onda  $\delta\lambda_0$  é [44]:

$$\delta\lambda_0 \approx \frac{u_\infty^2 \lambda_0^3 A}{8\pi^3 n_2 b^3} \left[ \frac{1}{(n_2^2 - \bar{n}_3^2)^{1/2}} - \frac{1}{(n_2^2 - n_3^2)^{1/2}} \right] \quad (13)$$

onde  $u_\infty$  é a  $m$ -ésima raiz da função de Bessel  $J_0$  [149]-[150],  $\lambda_0$  é o comprimento de onda de ressonância quando o índice de refração do meio circunvizinho a fibra é o ar,  $n_2$  é o índice de refração da casca,  $A$  é o período da rede, e  $b$  é o raio da casca. A equação (13) confirma que a operação da LPG e a sua sensibilidade são dependentes do período da rede e da ordem do modo de casca, sendo que uma maior sensibilidade ocorre quando  $u_\infty$  aumenta [147]. Na hipótese da deposição de uma película externa sobre a casca da fibra, a alteração nas condições de contorno para os campos propagantes será modificada na interface casca-meio externo, resultando numa resposta diferenciada para o dispositivo.

A análise da sensibilidade da rede à variação de temperatura é feita diferenciando-se a equação (11) com respeito à temperatura  $T$ . A relação para a dependência do pico de ressonância com a temperatura é dada por [147]:

$$\frac{d\lambda_m}{dT} = A \left[ \frac{d(n_{eff\_co} - n_{eff\_cl}^m)}{dT} \right] + (n_{eff\_co} - n_{eff\_cl}^m) \left( \frac{dA}{dT} \right) \quad (14)$$

Da equação (14), verifica-se dois fatores que afetam a sensibilidade da rede, deslocando o comprimento de onda com a variação da temperatura. O primeiro é produzido pela mudança nos índices efetivos devido à dependência do índice de refração do material com a temperatura (relacionado ao efeito termo-óptico), e o segundo é a alteração na periodicidade da rede devido ao coeficiente de expansão térmica da fibra. Os coeficientes de expansão térmica  $\alpha_{Term}$  e o coeficiente termo-óptico  $\alpha_{TO}$  são dados por [151]:

$$\alpha_{Term} = \frac{1}{A} \frac{dA}{dT} \quad (15)$$

$$\alpha_{TO} = \frac{1}{n_{eff\_co} - n_{eff\_cl}^m} \frac{d(n_{eff\_co} - n_{eff\_cl}^m)}{dT} \quad (16)$$

O coeficiente termo-óptico da fibra não é uma constante. Ele depende da composição da fibra e está relacionado com o período da rede e a ordem do modo de casca acoplado [151]. O coeficiente termo-óptico domina nos acoplamentos para modos de casca de menor ordem (obtidos usando períodos  $A > 100 \mu\text{m}$ ) e pode ser desprezado nos acoplamentos para os modos de casca de ordem superior (acessados utilizando períodos  $A < 100 \mu\text{m}$ ) [30]. Seu

valor geralmente está entre  $2,0$  e  $4,0 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para redes escritas em fibras monomodo padrão (Corning SMF-28) [151].

O coeficiente de expansão térmica  $\alpha_{Term}$  da sílica fundida é muito pequeno (aproximadamente  $0,5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) [152] em relação ao termo-óptico, e pode geralmente ser ignorado. No entanto, a magnitude e o sinal desse coeficiente também dependem da ordem do modo de casca. Em acoplamentos para modos de casca de ordens menores ele será positivo, enquanto que para os modos de casca de ordens maiores ele será negativo [30].

Como resultado, as redes de período longo podem ser projetadas para responder de uma maneira particular quanto às mudanças de temperatura. Isso pode ser feito alterando o período da rede, para equilibrar as duas contribuições e assim obter bandas de atenuação insensíveis às mudanças de temperatura, ou então privilegiando um dos coeficientes, de maneira a conseguir bandas com sensibilidades positivas ou negativas. Adicionalmente, o controle da sensibilidade às variações de temperatura também pode ser feito mudando a composição da fibra [90] ou o meio externo à fibra [85]. A resposta da LPG imersa no ar para temperaturas diferentes e próximas à ambiente é linear [153], mas em temperaturas criogênicas, abaixo de 77 K, ela torna-se não linear [98].

As alterações na periodicidade espacial  $\Lambda$  podem também ocorrer por deformações mecânicas, acarretando mudanças no comprimento de onda de ressonância,  $\lambda_m$ . Essas mudanças são obtidas pela diferenciação da equação (11) com respeito à deformação,  $l$ :

$$\frac{d\lambda_m}{dl} = \Lambda \left[ \frac{d(n_{eff-co}^m - n_{eff-cl}^m)}{dl} \right] + (n_{eff-co}^m - n_{eff-cl}^m) \left( \frac{d\Lambda}{dl} \right) \quad (17)$$

onde o primeiro termo da equação é a mudança induzida no índice de refração pela deformação da fibra (efeito foto-elástico), e o segundo termo é a alteração da periodicidade da rede como resultado da deformação elástica da fibra [154]. Para redes com  $\Lambda > 100 \text{ } \mu\text{m}$ , a contribuição relacionada ao efeito foto-elástico é negativa, enquanto que o termo relacionado com a deformação elástica é positivo. Isso indica novamente que a escolha apropriada do período da rede e da composição da fibra permite obter bandas de atenuação que são insensíveis à deformação elástica e bandas que possuem tanto sensibilidades positivas quanto negativas a este parâmetro [30]. No caso de redes escritas em fibras monomodo padrão (Corning), o coeficiente de pressão  $(1+p)$ , onde  $p$  é dado por:

$$p = \frac{1}{n_{eff\_co} - n_{eff\_cl}^m} \frac{d(n_{eff\_co} - n_{eff\_cl}^m)}{dl} \quad (18)$$

é negativo e tem uma pequena variação (cerca de  $-0,5$  a  $-0,7$ ) com o período da rede e a ordem do modo de casca acoplado [151].

A capacidade de definir o desempenho da LPG por meio de seu período possibilita a fabricação de redes praticamente insensíveis (i) à deformação mecânica ( $\Delta > 100 \mu\text{m}$ ) e (ii) à mudanças de temperatura ( $\Delta < 100 \mu\text{m}$ ), oferecendo um método conveniente para isolar a resposta da rede a um ou outro parâmetro, uma vez que os períodos para (i) correspondem à alta sensibilidade às alterações de temperatura e para (ii) correspondem à alta sensibilidade às deformações mecânicas [30]. Contudo, quando não é possível isolar a resposta da rede aos parâmetros mencionados, a medida de cada um deles só pode ser realizada utilizando simultaneamente dois sensores a fibra cujas repostas aos efeitos são diferentes [9], ou então usar dois comprimentos de ressonância de uma mesma LPG com respostas diferentes às grandezas que estão sendo medidas. REGO *et al* mostraram que alterar os parâmetros de arco durante a fabricação da rede de período longo produz um espectro de transmissão similar ao de redes com fase deslocada, entretanto, com ressonâncias cujas sensibilidades são diferentes e dependentes dos parâmetros de gravação [58].

## 2.6 TÉCNICAS DE ESCRITA DAS LPG

Embora numerosas e interessantes técnicas tenham sido relatadas na literatura (ver seção 1.2.2.1) para a fabricação das LPG, os métodos de escrita direta por bombeamento UV ponto-a-ponto e com o uso da máscara de amplitude são os mais amplamente usados devido à confiabilidade. No entanto, esses métodos de gravação necessitam geralmente de fibras que se tornaram sensíveis à radiação UV devido à adição de dopantes em sua composição, ou de fibras que sofreram algum processo de sensibilização, como por exemplo, a hidrogenação.

A fabricação de LPG em qualquer tipo de fibra, entretanto, ocorre principalmente com outras duas fontes de escrita: o laser de  $\text{CO}_2$  e o arco elétrico. Essas duas fontes de escrita somente utilizam a técnica de gravação pela exposição da fibra ponto-a-ponto.

### 2.6.1 Técnicas de fabricação com laser UV

Um diagrama esquemático da montagem experimental para a fabricação de LPG usando um feixe UV é mostrado na figura 6. A montagem pode ser alternada entre o método ponto-a-ponto e o método com a máscara de amplitude. No primeiro é usado um obturador controlado por computador, e um sistema composto por um telescópio e uma lente objetiva, que é responsável pela redução do diâmetro do feixe. Para o segundo método, somente uma máscara de amplitude é colocada na frente da fibra, sem a presença da lente objetiva e da óptica para a redução do diâmetro do feixe (telescópio) [155].

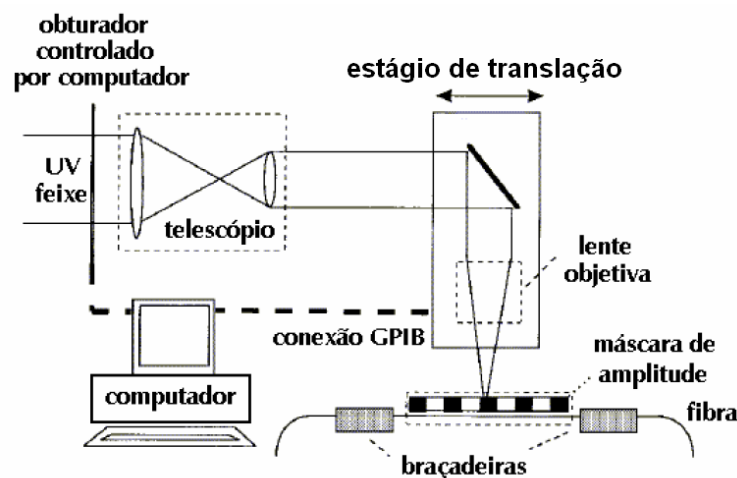


Figura 6 - Montagem experimental de fabricação de LPG, alternável entre o método ponto-a-ponto e máscara de amplitude [155].

No processo de escrita ponto-a-ponto, o feixe UV é focalizado, tendo um diâmetro da ordem de décimos de micrometro, para garantir uma alta resolução espacial. A exposição periódica é realizada pelo obturador controlado por computador, acionado com frequência adequada para o período e perfil espectral desejados. O mesmo computador realiza o deslocamento do estágio de translação por um período,  $\Lambda$ , após cada exposição. Uma característica atraente dessa técnica é a grande flexibilidade que ela oferece, uma vez que uma rede com período e comprimento arbitrários pode ser facilmente escrita pelo ajuste adequado do obturador e do estágio de translação [155]. Essa técnica exige um sistema preciso de translação da fibra, além de um tempo maior de fabricação. Além disso, deve-se ter um sistema que controle os erros no espaçamento da rede devido a efeitos térmicos ou a deformações mecânicas na fibra [156].

O processo de escrita realizado com máscara de amplitude consiste na reprodução direta do padrão da máscara na fibra óptica. Isso é obtido atravessando um feixe UV colimado pela máscara e projetando o feixe resultante na fibra óptica que se deseja gravar a LPG. Como há uma reprodução da máscara, o período da LPG é o mesmo da máscara de amplitude. Apesar da necessidade de máscaras diferentes para a produção de LPG com períodos diferentes, essa técnica oferece maior precisão na resposta espectral quando comparado com o método ponto-a-ponto, o que é um fator crítico para a fabricação de alguns dispositivos, como por exemplo, LPG em série [155].

### 2.6.2 Técnicas de fabricação com laser de CO<sub>2</sub> e com arco elétrico

As técnicas de fabricação com laser de CO<sub>2</sub> [23] e com arco elétrico [27] são variações da técnica de escrita ponto-a-ponto com o emprego de laser UV. Entretanto, os mecanismos de formação da rede são diferentes. Isso porque o efeito fotorrefrativo, causado pela ação da luz UV sobre os elementos dopantes fotossensíveis contidos no material da fibra, não ocorre quando se utiliza radiação infravermelha ou arco elétrico. Existem diversas propostas para explicar as alterações de índice de refração nas redes feitas com o uso de laser de CO<sub>2</sub> e do arco elétrico [38]. Para o caso do arco elétrico, em especial, são as seguintes [40]: a difusão de dopantes, a relaxação da tensão residual induzida na fibra durante a sua fabricação, a relaxação da visco-elasticidade permanente da fibra, a mudança na geometria da fibra, e uma mudança das propriedades do vidro pelo processo de rápido aquecimento e resfriamento local.

O sistema experimental usado para a gravação de LPG com o uso de um laser de CO<sub>2</sub> é semelhante ao utilizado na técnica ponto-a-ponto com laser UV, figura 7. O feixe do laser de CO<sub>2</sub> é focalizado para aquecer a fibra com núcleo de sílica pura até a temperatura na qual há uma relaxação da tensão residual do núcleo. A fibra óptica é presa ao estágio motorizado por meio de braçadeiras e, após exposição da fibra, um controlador faz o deslocamento do estágio motorizado por um valor igual ao do período  $\Lambda$  da rede [23], [157].

Para o caso de gravação com arco elétrico [27], o processo de fabricação consiste em posicionar uma fibra sem capa entre os eletrodos de uma máquina de emendas. Uma das extremidades da fibra é presa num estágio de translação de precisão controlado por computador e à outra extremidade é fixada uma massa para manter a fibra sob tensão



longitudinal constante. Uma descarga elétrica é então produzida com corrente e duração temporal adequadas, e em seguida a fibra é deslocada por um comprimento igual ao período da rede. Esse procedimento é repetido várias vezes, originando perturbações periódicas ao longo da fibra resultantes do aquecimento da fibra em cada local exposto ao arco elétrico. Um esquema de montagem para esse método de gravação está mostrado na figura 8.

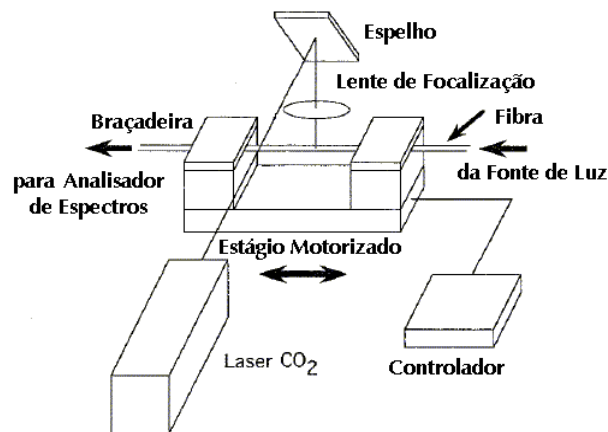


Figura 7 - Montagem experimental para gravação de LPG com laser de CO<sub>2</sub> [157].

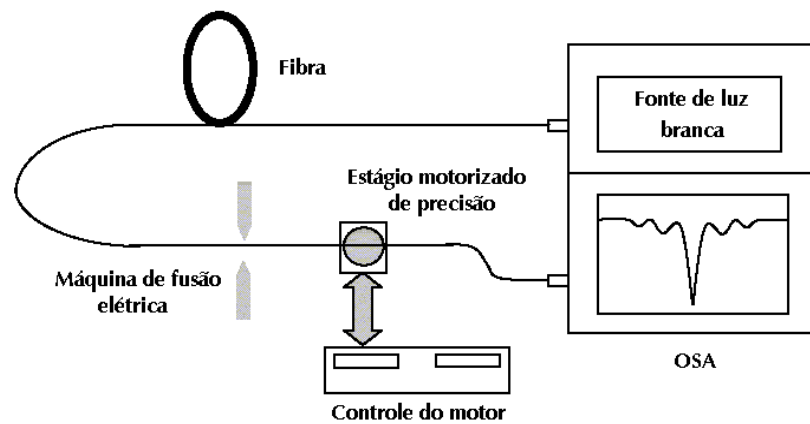


Figura 8 - Diagrama esquemático da montagem para a fabricação de redes de período longo usando descarga de arco elétrico (figura retirada da referência [39]).

Em 2005, os principais modelos que buscam explicar as mudanças de índice de refração nessas redes foram revisados por REGO *et al* [40]. Para eles, embora não possam ser totalmente excluídos, o modelo de difusão de dopantes para fora do núcleo da fibra [18], [27], [39] e o modelo da relaxação residual da força induzida na fabricação da fibra [35] pouco contribuem para a formação da rede. Para confirmar essas hipóteses é apresentado um cálculo

para a contribuição da difusão de Germânio na mudança do índice de refração da fibra, bem como é relatada a fabricação de redes com eficiências similares, mas em fibras produzidas com diferentes tensões durante a fabricação. O modelo da visco-elasticidade, por ser relativamente recente [158], não foi abordado pelos autores, restando dois modelos para a análise: a mudança na geometria da fibra, e uma mudança das propriedades do vidro pelo processo de rápido aquecimento e resfriamento local.

Buscando investigar o efeito da mudança do diâmetro da fibra nas alterações de índice de refração das redes [27], foi observado que um aumento na eficiência da rede era conseguido quando maiores reduções do diâmetro da fibra eram realizadas. Essa redução gradual do diâmetro da fibra, por sua vez, é obtida aumentando a tensão axial da fibra em cada gravação [28]. No entanto, redes de alta qualidade foram feitas mesmo quando uma pequena tensão era aplicada, indicando que a mudança geométrica da fibra não era o único fator determinante para a mudança de índice de refração. Desse modo, acredita-se que o rápido aquecimento e resfriamento local seja o fator mais importante na escrita. Esse processo recoze periodicamente o material, relaxando as forças residuais, cria novos pontos de tensão na fibra, e resulta numa mudança de índice de refração. Além disso, desde que o processo tenha mais que 1000 °C/s de taxa de resfriamento, ele deve resultar numa mudança de temperatura fictícia  $T_f$  [159], [160] e [161] do vidro na região da fibra exposta ao arco. A mudança em  $T_f$  resulta, por sua vez, numa mudança da densidade do vidro, viscosidade, índice de refração e espalhamento Rayleigh. Assim, essas possíveis mudanças nas propriedades do vidro, criadas pelo rápido e local aquecimento e resfriamento da fibra, seriam as principais razões para as mudanças de índice de refração em tais redes.

## 2.7 GASOLINA: COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis derivados do petróleo e seu uso é para a combustão interna de motores [162]. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são aqueles compostos por quatro a doze carbonos em sua estrutura molecular, em geral, parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos, e possuem uma faixa de temperatura de ebulição entre 30 e 220 °C [163]. No Brasil a gasolina sem o acréscimo de

álcool anidro é denominada de gasolina A, enquanto que aquela com a adição de álcool anidro em quantidade regulamentada é denominada de gasolina C conforme.

Um parâmetro importante para qualificar a gasolina é a octanagem, que indica qual a resistência deste combustível à auto-ignição [164]. Ela é determinada pelos métodos RON (*Research Octane Number* – Número de Octano Pesquisa), MON (*Motor Octane Number* - Número de Octano Motor), e IAD (Índice Antidetonante). O primeiro avalia a resistência do combustível à detonação quando o motor trabalha com carga total em baixa rotação. O método MON avalia a resistência da gasolina à detonação com carga total em alta rotação. IAD é a média dos valores anteriores [164]. Gasolinas podem possuir a mesma octanagem mesmo tendo composições diferentes devido não somente à constituição química mas também à estrutura molecular dos constituintes [162].

A gasolina produzida pelas técnicas de refino passa por um estágio de mistura de cargas de refino e petroquímicas para ser utilizada. A seleção de componentes e suas proporções são os maiores problemas numa refinaria quando se executa esse estágio, pois muitas correntes de hidrocarbonetos diferentes devem necessariamente ser misturados na formulação da gasolina para produzir uma gasolina de qualidade [162], [165]. No entanto, cada propriedade de cada componente é uma variável, sendo que o efeito resultante pode ser percebido no produto final. O problema complica-se ponderando as variações de processamento, resultando em alterações das propriedades nos compostos derivados.

Por causa das variações nas composições da gasolina a ANP determina uma série de medidas para verificar se uma amostra de gasolina está dentro dos padrões estabelecidos. As principais medidas são: destilação, octanagem e massa específica [166].

### 2.7.1 Determinação da porcentagem de álcool anidro na gasolina – Método da proveta

A adição de álcool anidro na gasolina sem a preservação da porcentagem regulamentada resulta num tipo de não conformidade habitual e de fácil detecção. O método para a detecção desse tipo de não conformidade é conhecido como o método da determinação do teor de álcool na gasolina ou o método da proveta. Esse procedimento está descrito na Portaria da ANP n.º. 248 de 31 de outubro 2000 [167].

Para realizar o teste da proveta são necessárias uma proveta de vidro de 100 ml graduada em subdivisões de 1 ml com boca esmerilhada e tampa, uma solução aquosa de cloreto de sódio a 10 % massa (100g de sal para cada litro de água) e a amostra de gasolina a ser analisada.

A determinação do teor de álcool consiste em adicionar 50 ml da amostra na proveta previamente limpa, desengordurada e seca (os volumes deverão ser ajustados pelo menisco inferior). Em seguida, adiciona-se a solução de cloreto de sódio até completar o volume de 100 ml. Então, mistura-se a fase de água com a da amostra por meio de 10 inversões sucessivas da proveta, evitando a agitação enérgica. Após esse procedimento, deixa-se a mistura obtida em repouso por 15 minutos, a fim de permitir a separação completa das duas fases, uma apolar, referente à gasolina A, e outra polar, referente à mistura de álcool com a solução de NaCl. Por fim, anota-se o aumento da camada aquosa em mililitros. O cálculo do volume de álcool na gasolina é dado pela fórmula:

$$V = 2 \cdot A + 1 \quad (19)$$

onde  $V$  é o teor de álcool anidro na gasolina, e  $A$  é o aumento em volume da camada aquosa (álcool e água). O último fator no lado direito da equação (19) é inserido para compensar a redução de volume resultante da mistura entre a gasolina C e a solução aquosa de cloreto de sódio. A porcentagem de álcool na gasolina,  $V_{\%}$ , é dada por:

$$V_{\%} = 100 \cdot V \quad (20)$$

Essa mesma portaria determina que o posto é obrigado a fazer, sempre que solicitado pelo consumidor, o teste para apurar o nível de álcool presente na gasolina e a verificação visual de impurezas e da coloração do combustível.

## 2.8 BIODIESEL: COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

O biodiesel é uma fonte de energia renovável produzida tanto com óleo animal quanto com óleo vegetal. Embora a produção do biodiesel possa ser feita com óleos vegetais virgens, o elevado custo deste óleo é o maior obstáculo para o comércio dessa fonte de energia. Devido a isso, óleos usados de cozinha ou de fritura são empregados como matéria-prima para

a fabricação do biodiesel, reduzindo o custo e auxiliando a resolver o problema de depósitos deste tipo de óleo [168].

O principal componente encontrado no biodiesel é o mono-álquil éster de ácidos graxos [169]. Ele é o resultado do produto final da transesterificação ou alcoólise, o processo mais comum para produzir esse combustível. A transesterificação consiste numa reação química envolvendo óleo (vegetal ou animal) e um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador ácido (ácido clorídrico) ou básico (hidróxido de sódio), para formar glicerina e um éster metílico ou etílico (biodiesel), dependendo do álcool usado. O resultado final dessa reação é a ocorrência de duas fases imiscíveis, sendo distribuído entre elas o excesso de álcool e catalisador [170].

Uma vez que a conversão dos compostos envolvidos na transesterificação sempre é incompleta, o biodiesel resultante tem em sua composição parcelas de compostos do óleo original não convertido. Isso pode causar problemas no motor e resultar num aumento na produção de resíduos perigosos [171]. Para evitar que esse problema ocorra, métodos analíticos confiáveis e sensíveis devem ser utilizados para monitorar a composição resultante da reação de transesterificação e principalmente do processo de purificação.

Um dos modos de analisar a quantidade de óleo presente no biodiesel é pela medida da porcentagem de gliceras totais, que é a soma da glicerina livre e das gliceras ligadas a mono-, di-, ou triglicerídios, é obtida seguindo o método Ca 14-56 da *American Oil Chemists' Society (A.O.C.S.)*. Esse método também é conhecido como o método da glicerina total, livre e combinada (*Total, free and combined glycerol*) [172].

A conversão de óleo para éster (*EC*) é calculada subtraindo a glicerina total medida do éster lavado usando o método Ca 14-56 (*bg*) daquela quantidade de glicerina total medida para o óleo original (*og*). Essa diferença é então colocada como uma porcentagem da quantidade de glicerina contida no óleo original. A seguinte equação ilustra o procedimento [173]:

$$EC = \frac{og - bg}{og} \cdot 100 \quad (21)$$

A equação (21) indica que amostras de biodiesel pura ou totalmente convertidas,  $EC = 100\%$ , não devem possuir em sua composição gliceras totais ( $bg = 0$ ). Isso também pode ser verificado na figura 9 [174], que mostra a utilização da medida de gliceras totais

em diferentes amostras de biodiesel para a identificação da presença de óleo nestas amostras. Como pode ser verificado, neste exemplo o biodiesel puro possui aproximadamente 0,2 % de glicerinas totais em sua composição, um valor pequeno quando comparado com aquele obtido para o óleo usado para a fabricação do biodiesel, 11,4 %. Contudo, aquele valor é diferente de zero, o que resultou numa conversão de 98,2 %.

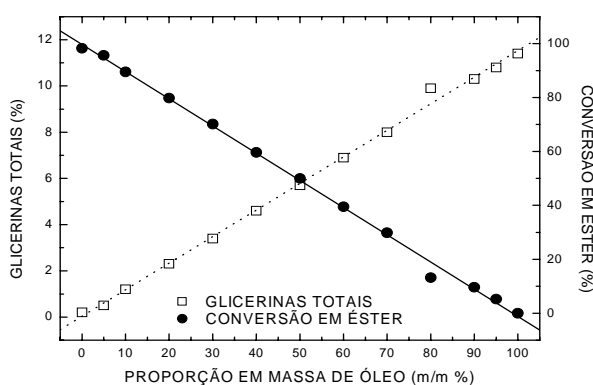


Figura 9 - Dependência das glicerinas totais e da conversão em éster com relação à proporção em massa de óleo de soja da amostra [174].

Além da medida de glicerinas totais ou de óleo residual, que pode ser obtida pelo método Ca 14-56, outros parâmetros podem ser utilizados para identificar a completa conversão de óleo em éster (ou biodiesel) como a viscosidade dinâmica, a densidade, e o índice de refração [174], utilizando sensores previamente calibrados. Isso porque após o óleo de soja ter sido transesterificado e o produto desta reação ter sido purificado, é verificada uma diminuição na viscosidade dinâmica, na densidade, nas glicerinas totais, e no índice de refração [174]. Essa afirmação pode também ser verificada em outras publicações para ésteres etílicos [175], [176] e na figura 10.

Conforme pode ser observado na figura 10 existe uma relação entre as grandezas citadas (a viscosidade dinâmica, a densidade, a quantidade de glicerinas totais e o índice de refração) e a proporção em massa do óleo utilizado nas amostras de biodiesel. É interessante ainda ressaltar que todos os parâmetros apresentados têm seus valores aumentados quando o biodiesel é gradualmente contaminado com o óleo em questão. Da figura 10(b) foi determinada, para a faixa de proporções em massa de óleo em biodiesel entre 10 e 90 %, uma dependência linear para a relação entre a quantidade de glicerinas totais e o índice de refração. Essa dependência linear teve um coeficiente de correlação igual a 0,9985 [174].

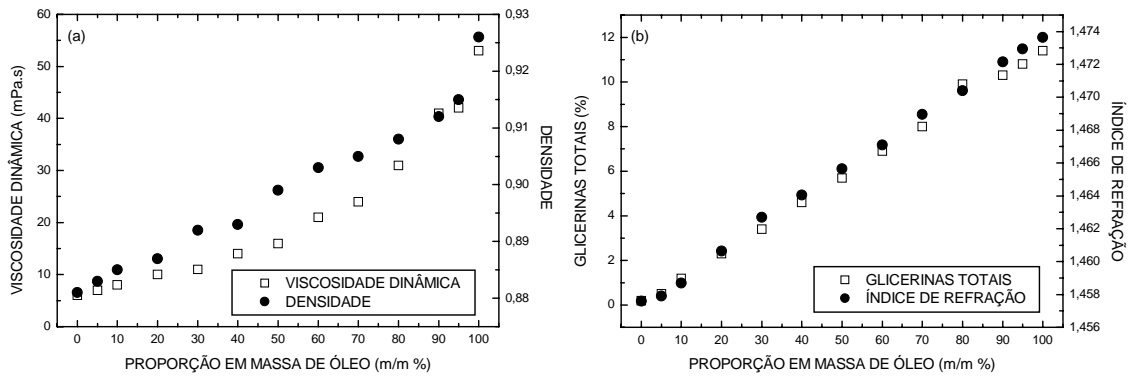


Figura 10 - Relação entre (a) viscosidade dinâmica e densidade e (b) glicerinas totais e índice de refração com a proporção em massa de óleo de soja nas amostras de biodiesel [174].

É importante notar que, além dos métodos e parâmetros citados acima, outros procedimentos analíticos são utilizados para monitorar a composição resultante da reação de transesterificação. Alguns exemplos desses procedimentos são o da cromatografia gasosa, para a determinação dos triglicerídios e da glicerina residual no biodiesel após sua produção, o da detecção do espalhamento da luz por um evaporado (*Evaporative Light Scattering Detection* - ELSD), e os da determinação da densidade, de resíduo de carbono, de índice de acidez e de índice de iodo [169], [171].

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

Neste trabalho, o qual foi desenvolvido em duas instituições – a UTFPR (Universidade Tecnológica Federal do Paraná) e o INESC Porto/UOSE (*Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores do Porto – Unidade de Optoelectrónica e Sistemas Electrónicos*, Porto, Portugal), – são apresentados as montagens, os procedimentos ou métodos, os resultados, e as análises efetuadas para os diferentes parâmetros físico-químicos aplicados às redes de período longo.

#### 3.1 O INESC PORTO/UOSE

O estágio de doutorado no exterior foi realizado no INESC Porto/UOSE com uma bolsa para esta finalidade concedida pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). O contato com a unidade de optoeletrônica e de sistemas eletrônicos do INESC Porto (UOSE) foi realizado por meio de trabalhos de cooperação anteriores entre a UTFPR e instituições de Portugal tanto na cidade de Aveiro quanto no Porto.

Trabalhando há mais de 15 anos na área das comunicações ópticas, a UOSE do INESC Porto tem, dentre seus membros, pesquisadores com reconhecimento internacional, e atualmente possui um elevado número de publicações com relevância internacional [177]. Adicionalmente, como resultado da experiência consolidada nesta linha de pesquisa, seus trabalhos inspiram outros grupos a seguir sua linha de trabalho.

De fato, o sistema de escrita de LPG da UTFPR foi montado com base no sistema de escrita do INESC Porto/UOSE. Assim sendo, realizar o estágio no exterior com esse grupo de



pesquisa é, no mínimo, interessante, para se conseguir uma comparação de procedimentos e de métodos de análise entre os dois grupos de pesquisa.

### 3.2 SISTEMAS DE LEITURA DE REDES DE PERÍODO LONGO

A resposta espectral das redes de período longo é muito sensível aos parâmetros geométricos e constituintes da fibra, ao processo de fabricação e às condições ambientais, tanto durante a fabricação quanto durante o seu uso. Como muitos dos parâmetros da fibra, necessários para se fazer uma simulação ou um cálculo aproximado dessa resposta espectral, são de difícil obtenção, e o processo de fabricação pode sofrer modificações durante sua execução, o primeiro requisito para a fabricação de redes em fibra é obter um sistema de leitura da rede capaz de trabalhar em uma faixa espectral ampla, facilitando a sua detecção em comparação com um sistema com uma faixa estreita de leitura.

Na UTFPR, sistemas de leitura com uma faixa espectral ampla são disponíveis em duas formas: com uma fonte de luz branca e um monocromador [178], anexo A, ou então com um analisador de espectros ópticos (OSA - *Optical Spectrum Analyzer*) e dois LED (*Light Emitting Diode*, diodo emissor de luz) associados com faixas diferentes de emissão.

#### 3.2.1 Sistema de leitura da UTFPR

O sistema de leitura de espectros de transmissão da UTFPR consistiu de um LED como fonte de luz a ser acoplada na LPG, de um analisador de espectros ópticos como detector da radiação proveniente da fibra óptica contendo a LPG, e de um microcomputador como dispositivo de armazenamento dos espectros provenientes do OSA e como dispositivo monitor da evolução espectral da rede durante os experimentos.

Enquanto o mesmo OSA, modelo MS9710B da Anritsu, foi utilizado em todos os experimentos, os LED usados foram de dois tipos: um LED da *MRV Communications* (comprimento de onda central em 1530,3 nm e largura de banda de 52,0 nm) e um LED superluminescente da *Superlum* (comprimento de onda central em 1547,1 nm e largura de banda de 54,8 nm). O OSA opera na faixa de 600 a 1750 nm com resoluções de 0,07; 0,1; 0,2;

0,5 e 1,0 nm, apresenta uma precisão em comprimento de onda de  $\pm 0,05$  nm para a faixa de operação de 1530 a 1570 nm, e possui uma estabilidade em comprimento de onda de  $\pm 5$  pm. A automatização do sistema foi feita com um microcomputador conectado ao OSA. O microcomputador, por sua vez, utilizou o programa LabView™ para a captura, a monitoração e a determinação do comprimento de onda central das ressonâncias dos espectros lidos pelo OSA.

### 3.2.2 Sistema de leitura do INESC Porto/UOSE

Para a obtenção dos espectros de transmissão de fibras no INESC Porto/UOSE usou-se como fonte de luz uma lâmpada halógena, quando foi realizada a gravação da LPG, e um amplificador a fibra dopada com Érbio modelo FIBREAMP-BT 1400 da Photonetics (comprimento de onda central de 1550 nm e largura de banda de 100 nm), como fonte de banda larga (BBOS, *Broadband Optical Source*), quando foram feitas medidas de sensibilidade ou de caracterização das LPG. A coleta dos espectros para posterior análise foi feita manualmente, por solicitação direta ao OSA (ANDO modelo AQ-6315B). Esse OSA opera na faixa de 350 a 1750 nm com resoluções de 0,05 a 10 nm, apresenta uma precisão em comprimento de onda de  $\pm 0,05$  nm para a faixa de operação de 1510 a 1570 nm, e possui uma estabilidade em comprimento de onda de  $\pm 5$  pm (para aquisições feitas dentro de 1 minuto). Alguns experimentos ainda utilizaram um laser sintonizável (TSL-210 da Santec) como fonte de luz e um circulador óptico para coleta do espectro da fibra na reflexão.

## 3.3 O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE LPG COM ARCO ELÉTRICO

### 3.3.1 Sistema de gravação de LPG do INESC Porto/UOSE

Para produzir as redes de período longo foi usada a técnica de gravação ponto-a-ponto com um arco elétrico aprimorada por REGO *et al* [38], com a leitura do espectro de transmissão da rede feita com o sistema de leitura descrito na seção 3.2.2.

O processo de fabricação consistiu em posicionar uma fibra monomodo padrão (Corning SMF-28) sem a capa entre os eletrodos de uma máquina de emendas (modelo BICC AFS3100). Uma das extremidades da fibra foi fixada a um estágio de translação controlado por computador com uma resolução linear de  $0,1 \mu\text{m}$ , e uma pequena massa (entre  $1,1 \text{ g}$  e  $22,8 \text{ g}$ ) foi presa à outra ponta da fibra para mantê-la sob uma tensão longitudinal constante. Os valores utilizados para a massa são decorrentes da disponibilidade de objetos que possam ser facilmente presos à fibra como, por exemplo, conectores ópticos. Uma descarga elétrica foi então produzida na máquina de emendas, com uma duração entre  $0,5 \text{ s}$  e  $2,0 \text{ s}$  e uma corrente na faixa entre  $8,5 \text{ mA}$  e  $10,0 \text{ mA}$ . Após a exposição da fibra ao arco elétrico, esta era deslocada longitudinalmente por uma distância que correspondia ao período de rede, e repetia-se o processo de gravação ponto-a-ponto até a obtenção do espectro de transmissão desejado. Usando esse procedimento, redes de período longo foram produzidas com períodos entre  $240 \mu\text{m}$  e  $540 \mu\text{m}$ .

As redes de período longo com fase deslocada foram produzidas com os seguintes parâmetros de escrita: período de  $540 \mu\text{m}$ , massa de  $5,1 \text{ g}$ , corrente de arco de  $9,5 \text{ mA}$  e tempo de duração do arco de  $1,0 \text{ s}$ . A primeira seção da rede foi fabricada até atingir uma atenuação de  $6,9 \text{ dB}$  para o acoplamento modal em análise. Nesse ponto, ao invés de deslocar o estágio de translação de  $540 \mu\text{m}$ , este foi deslocado de  $L_p = 118 \mu\text{m}$  de tal forma a gerar o deslocamento de fase desejado. Em seguida, o processo de escrita era retomado, com os mesmos parâmetros usados na primeira seção, até a obtenção do espectro de transmissão desejado. Com o número total de pontos na estrutura  $N_p$  pode-se calcular o comprimento do dispositivo por:

$$L_{PS-LPG} = (N_p - 2) \cdot \Lambda + L_p \quad (22).$$

A tabela 1 mostra as redes de período longo com fase deslocada usadas nesta tese e os parâmetros medidos com cada uma delas.

Embora não exista um limite superior para o período das redes de período longo fabricadas no INESC Porto/UOSE, há um limite mínimo de  $240 \mu\text{m}$  para ele. Essa restrição é devida à região de atuação do arco elétrico, que é entre  $150 \mu\text{m}$  e  $200 \mu\text{m}$ , para uma corrente de  $9,0 \text{ mA}$  e tempo de  $1,0 \text{ s}$ . Logo, períodos inferiores a  $240 \mu\text{m}$  impedem a modulação periódica do índice de refração da fibra e, com isso, a formação da rede de período longo [40].

Tabela 1. Redes de período longo com fase deslocada usadas para medidas de sensibilidades.

Nome	Número de pontos ( $N_p$ ) (antes+deslocamento de fase+depois)	Parâmetro medido
PS-LPG01	35+1+35	Índice de refração
PS-LPG02	32+1+32	Temperatura e deformação longitudinal
PS-LPG03	28+1+28	Deformação longitudinal, curvatura, torção e carga transversal

Ainda com relação ao sistema de gravação do INESC Porto/UOSE, os eletrodos usados na máquina de emendas eram polidos de forma a possuírem um ângulo na extremidade entre 20° e 40° e a distância entre eles quando instalados na máquina de emendas devia estar entre 0,9 mm e 1,0 mm. A verificação final do alinhamento do sistema era feita produzindo uma rede de período longo com parâmetros preestabelecidos (corrente de 9,0 mA, tempo de 1,0 s, período da rede de 540  $\mu\text{m}$ , 40 pontos e massa de 5,1 g) e comparando o perfil do espectro de transmissão obtido com aquele característico do sistema alinhado.

Antes de gravar a rede de período longo, os eletrodos, os guias em ‘v’ (*v-grooves*) – elementos que garantem o deslocamento da fibra em somente uma direção durante a gravação, – e a fibra óptica eram limpos. Tais procedimentos tiveram como o objetivo tirar as partículas de pó depositadas sobre os eletrodos, nos guias e na fibra, que poderiam alterar o valor de intensidade do arco elétrico aplicado à fibra. Para a limpeza dos eletrodos e dos guias em ‘v’ foi usado álcool isopropílico ou álcool etílico absoluto PA (Para Análise) e para a limpeza da fibra foi usada acetona PA, que empiricamente mostrou melhores resultados na remoção das partículas citadas anteriormente e dos resíduos de capa que ainda permaneceram aderidos à fibra após esta ter sido desencapada. Maiores detalhes sobre o sistema de gravação do INESC Porto/UOSE e sobre os resultados obtidos podem ser encontrados em [40].

### 3.3.2 Sistema de gravação de LPG da UTFPR

O sistema de gravação de LPG da UTFPR adotou a mesma técnica descrita em [38], que é similar à referenciada na seção anterior, com as mudanças descritas a seguir. A fibra monomodo padrão usada para gravar as LPG era a do tipo SMD da ABCXtal. A máquina de emendas era o modelo S46999-M7-A71 da Siemens, e o estágio de translação

computadorizado era aquele desenvolvido no laboratório de Laser da UTFPR, com uma resolução linear de 5  $\mu\text{m}$  [179].

Com tais diferenças na fibra e nos equipamentos empregados, a faixa de valores dos parâmetros para a formação das redes de período longo foi um pouco alterada. A massa pequena presa à fibra possuía valores entre 9,47 e 17,52 g, a descarga elétrica aplicada à fibra possuía uma duração fixa de 0,5 s, e uma corrente que podia ser ajustada entre 12 e 14 mA. Redes de período longo com períodos entre 450 e 670  $\mu\text{m}$  foram comumente produzidas com este sistema [180] e a região de atuação do arco esteve em torno de 158  $\mu\text{m}$  [181], valor obtido para o conjunto de parâmetros de arco elétrico listada acima e medido usando a técnica de difração proposta por [143].

Na UTFPR a limpeza da fibra óptica era feita com o uso de álcool isopropílico ou álcool etílico absoluto PA e a leitura do espectro de transmissão da rede era feita ou com o sistema de leitura com monocromador [178], anexo A, ou com o sistema de leitura descrito na seção 3.2.1. Como no sistema do INESC Porto/UOSE, a máquina de emendas e seus eletrodos precisaram ser trocados e alinhados algumas vezes para a continuidade da fabricação de LPG. Detalhes de como foi feita a manutenção do sistema da UTFPR podem ser encontrados no anexo B.

Os espectros de transmissão podem ter sua escala de intensidade em valores relativos lineares ou em dB. A fórmula para a conversão da eficiência  $\Gamma$  da rede dada em porcentagem para eficiência em dB é:

$$\Gamma[\text{dB}] = 10 \cdot \log \left[ 1 - \frac{\Gamma}{100} \right] \quad (23).$$

### 3.4 APLICAÇÃO DAS LPG COMO SENSOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

#### 3.4.1 Sensor de qualidade de combustíveis

Em 2002 foram realizadas as primeiras medidas para verificar a viabilidade de uso das LPG como sensores para a determinação da qualidade da gasolina [182], anexo C. Os

espectros usados naquela análise, embora indicassem a sensibilidade da LPG quando diferentes concentrações de álcool anidro estavam presentes na gasolina, também apresentaram uma incerteza em comprimento de onda de aproximadamente 1 nm, correspondendo a um erro de  $\pm 2,94\%$  no valor da concentração de álcool para a faixa de maior sensibilidade (24–50%). Entretanto, esse valor é elevado para a incerteza da concentração de álcool, considerando que a ANP aceita como gasolina comercial conforme aquelas amostras que apresentam uma variação máxima de 1 %, para mais ou para menos, na concentração de álcool anidro estabelecida. A principal fonte de erro dessa medida foi o uso do sistema de leitura com monocromador, que fornece espectros de transmissão com baixa relação sinal/ruído. Outras fontes de erro significativas foram os longos tempos de leitura do espectro de transmissão, uma característica intrínseca do método de leitura escolhido, e a evaporação não controlada das amostras sobre a rede durante o tempo de obtenção deste espectro, que ocorria devido ao pequeno volume de gasolina em que a rede estava submersa.

Portanto, para uma avaliação mais confiável do índice de refração das amostras de gasolina e de solventes isolados com o auxílio de uma LPG, foram estudadas outras montagens experimentais envolvendo redes de período longo, recipientes para a inserção de gasolina, e materiais para a fixação desses elementos. As mudanças no arranjo experimental visaram controlar a elevada sensibilidade da rede de período longo às deformações mecânicas e a elevada taxa de evaporação das amostras de gasolina. Além disso, as alterações na montagem também ocorreram por causa da capacidade desse tipo de combustível de corroer e de dissolver materiais usados para a fixação.

Um dos principais sistemas experimentais usados para a caracterização de combustíveis está esquematizado na figura 11 [183]. Ele consistiu de um recipiente de vidro, feito na vidraria do departamento de Química da UFPR (Universidade Federal do Paraná), com quatro acessos, dois deles para a inserção da fibra e os outros dois para adicionar e retirar o fluido em análise. O recipiente foi confeccionado a partir de um cilindro oco com ~14 mm de diâmetro externo cortado de forma que o comprimento final do recipiente fosse de ~110 mm. Em seguida, em cada uma das extremidades desse cilindro foi soldado um cilindro oco com diâmetro de ~7 mm, formando os acessos de entrada e saída da fibra. Para a confecção dos acessos de entrada e saída dos fluidos, a lateral do cilindro foi perfurada em dois pontos simetricamente opostos localizados a 30 mm das extremidades, aos quais também foram soldados cilindros com diâmetros de ~7 mm. A vedação dos acessos da fibra foi feita

usando borrachas sintéticas (rolhas do êmbolo de seringas de 3 ml da Becton Dickinson) traspassadas por agulhas de aço cirúrgico inoxidável temperado (provenientes de seringas descartáveis para insulina de capacidade de 1 ml da Becton Dickinson). Para a instalação do sensor, inicialmente foi traspassado através do recipiente um pedaço de fibra com capa, grande o suficiente para que posteriormente uma de suas extremidades fosse emendada com a fibra contendo o sensor. Em seguida, as agulhas preparadas anteriormente foram traspassadas pelas extremidades dessa fibra e fixadas nos acessos do recipiente por meio das borrachas. Os diâmetros similares da fibra e interno das agulhas permitiam que a fibra pudesse deslizar por dentro da agulha, sem no entanto permitir vazamentos significativos dos fluidos.

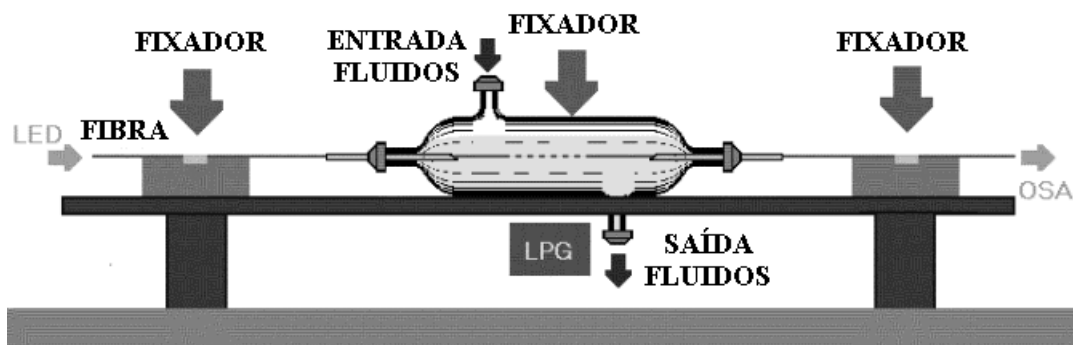


Figura 11 - Montagem experimental usada na caracterização de gasolinas [183].

O controle das deformações mecânicas foi feito deixando a rede presa nas laterais sob tensão longitudinal constante e o recipiente de vidro imobilizado sobre a mesa, enquanto que a monitoração da temperatura foi feita usando um termômetro de bulbo com Mercúrio submerso num recipiente com água que ficava próximo à montagem de caracterização. A fixação da fibra foi feita usando adesivo termoplástico ou “cola quente” e a do recipiente de vidro usando resina epóxi. A utilização do adesivo termoplástico facilitava a remoção da fibra contendo o sensor, quando esse procedimento era necessário. Por outro lado, a resina epóxi foi empregada por não apresentar, a curto prazo, degradação quando em contato com a gasolina, álcool anidro e os solventes usados nos experimentos.

A primeira vantagem dessa montagem foi a de manter a interface entre o fluido e o ar distante da região onde estava a LPG, evitando desta forma que a elevada taxa de evaporação das substâncias inseridas no recipiente pudesse resultar em grandes incertezas nas medidas do índice de refração. A segunda vantagem foi a possibilidade de trocar a LPG sem precisar

retirar a ampola e os componentes envolvidos na montagem, como os suportes para a fixação da fibra e do vidro. Isso porque as trocas do sensor podiam ser feitas usando a fibra encapada como guia.

Embora a medida da variação espectral em comprimento de onda seja um parâmetro necessário para a determinação do índice de refração do meio circunvizinho à rede, ela não é suficiente quando são desejadas medidas de índice de refração absolutas. Isso acontece porque a LPG não somente mede a mudança do índice de refração do meio externo, mas também outros parâmetros, como temperatura e deformação longitudinal, que podem alterar os índices de refração efetivos do núcleo ou da casca ou ambos. Além disso, a temperatura também altera o índice de refração do meio externo em análise, o que gera um erro extra na medida. Diante dessas considerações são necessários métodos que permitam evitar ou corrigir os erros nas medidas de índice de refração causados pela variação de outros por parâmetros externos.

Para tentar contornar esses problemas, durante os experimentos envolvendo medidas de índice de refração, a temperatura ambiente foi monitorada e controlada para assegurar que as mudanças neste parâmetro fossem pequenas o suficiente para não comprometer os resultados das medidas. Sistemas diretos ou automáticos para compensação ou correção das variações da temperatura durante os experimentos não foram implementados porque não há uma relação direta de compensação entre as mudanças de índice de refração e de temperatura, conforme KAMIKAWACHI *et al* [184].

Entretanto, um método de compensação da variação da temperatura que se mostrou satisfatório, e que foi desenvolvido durante os experimentos, foi o de monitorar, juntamente com a temperatura, a resposta da rede de período longo em comprimento de onda para um fluido de referência simples – fluido que tem em sua composição somente uma substância simples como, por exemplo, o álcool anidro. Assim, durante os experimentos, a temperatura, o índice de refração do fluido e o comprimento de onda central da ressonância da rede na presença deste fluido foram registrados. Quando a análise dos resultados era realizada, a resposta da rede era corrigida: o comprimento de onda medido para uma dada substância em contato com a rede era subtraído do comprimento de onda medido quando o fluido de referência estava em contato com a LPG. A tabela 2 apresenta os índices de refração das substâncias analisadas com a LPG ao longo deste trabalho.



Tabela 2. Solventes puros e composição das gasolinas usadas nos experimentos. Os índices de refração foram medidos entre 20,1 e 20,4 °C. Os valores calculados estão indicados com \*.

Amostra	Gasolina A (ml)	Álcool anidro (ml)	Solvente	Volume de solvente (ml)	Proporção de álcool (%)	Proporção de solvente (%)	Índice de refração @589 nm
-	-	100	álcool	-	100	-	1,3626
-	-	-	nafta	-	-	-	1,4015
-	-	-	aguarrás	-	-	-	1,4384
-	-	-	querosene	-	-	-	1,4524
-	100	0	-	-	0,0	-	1,4267
1	300	100	-	-	25,0	-	1,4105
2	240	95	querosene	45	25,0	11,8	1,4142
3	240	95	aguarrás	45	25,0	11,8	1,4124
4	300	110	aguarrás	30	25,0	6,8	1,4121
5	300	110	querosene	30	25,0	6,8	1,4125*
6	300	110	nafta	30	25,0	6,8	1,4090*
7	270	120	querosene	32	25,0	6,7	1,4144
			aguarrás	58		12,1	
8	270	120	querosene	58	25,0	12,1	1,4153
			aguarrás	32		6,7	

As análises foram realizadas tanto com fluidos isolados como com amostras obtidas por meio da mistura destes. Os valores de índice de refração calculados e medidos foram obtidos a partir das proporções em volume das substâncias envolvidas nas amostras e dos índices de refração tanto para os solventes puros quanto para a gasolina A. O aparelho utilizado para a medida de índice de refração era um refratômetro de Abbe da Bausch & Lomb (número de catálogo 33.46.10), com uma resolução de  $\pm 0,0001$ . Os índices de refração são medidos com o comprimento de onda de 589 nm, com um erro experimental de  $\pm 0,0003$  obtido a partir do desvio da média de uma série de medidas.

Enquanto todas as amostras de gasolina A foram obtidas com a REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas, em Araucária), as amostras de álcool anidro ou foram conseguidas deste mesmo local ou compradas em um estabelecimento comercial especializado em

produtos químicos. Os solventes foram adquiridos em estabelecimentos comerciais especializados em tintas e solventes.

Usando a montagem da figura 11, com a rede de período longo, foram estudados métodos diferentes para a análise ou para a determinação da presença de adulterantes na gasolina. Inicialmente foi obtida a sensibilidade da rede em comprimento de onda com relação à mudança do índice de refração do meio externo. Após essa caracterização, buscou-se confirmar a capacidade da rede em determinar a presença de álcool anidro na gasolina considerando somente o acréscimo ilegal deste fluido a gasolina. Em seguida, a partir da gasolina comercial, foi verificada a sensibilidade da LPG com o acréscimo de outros solventes nesta gasolina de forma isolada.

### 3.4.2 Sensor de qualidade de combustíveis – Identificação da conformidade

A tabela 3 mostra matematicamente o que ocorre quando da adição de um solvente na gasolina sem a preocupação da correção em volume da quantidade de álcool anidro.

Tabela 3. Cálculo das concentrações de álcool na gasolina comercial quando é adicionado solvente.

Gasolina comercial (ml)	Álcool anidro (ml)	Solvente (ml)	Gasolina final (ml)	Concentração (%)
<i>GC</i>	<i>AN</i>	<i>SO</i>	<i>GC+SO</i>	<i>AN/(GC+SO)</i>
6,0	1,2	0,0	6,0	20,0
6,0	1,2	0,5	6,5	18,5
6,0	1,2	1,0	7,0	17,1
6,0	1,2	1,5	7,5	16,0
6,0	1,2	2,0	8,0	15,0
0,0	0,0	100,0	100,0	0,0

Seja uma amostra de gasolina comercial com composições de álcool e gasolina inicialmente definidas e que tenha sua composição adulterada por um solvente. Ao acrescentar um solvente na gasolina, aumenta-se a fase apolar da amostra e, conseqüentemente, é reduzida a fase polar ou a concentração de álcool anidro. Logo, com base nos resultados da tabela 3, é de se esperar que um sensor que esteja calibrado para a

determinação da concentração de álcool na gasolina conforme possa identificar a presença ou não de adulterantes.

### 3.4.3 Sensor de qualidade de combustíveis – Teor de álcool anidro constante

Para investigar se a LPG poderia ser usada para verificar a qualidade de amostras com o conteúdo de álcool de acordo com a legislação (25 %), foram feitas oito amostras de gasolina, sendo uma delas de gasolina comercial conforme e as outras de gasolinas não conforme. Essas gasolinas não conforme possuíam como solventes a aguarrás, o querosene e a nafta nas proporções de 6,8 e 11,8 % do volume total. Todas as amostras usadas neste estudo e suas composições estão listadas na tabela 2. Como a adição irregular de solventes na gasolina resulta em amostras com índices de refração diferentes, uma LPG imersa nestas amostras vai indicar diferentes comprimentos de onda do vale de ressonância para cada uma delas. Neste trabalho, misturas derivadas dessas amostras foram chamadas subamostras.

Para as amostras com teor de álcool anidro constante, a identificação da conformidade ou não de uma amostra foi feita pela medida dos deslocamentos do vale ressonância em relação ao comprimento de onda da LPG imersa num fluido de referência simples. Esse procedimento foi usado para reduzir a influência da temperatura nas medidas feitas em diferentes condições que pode ocasionar desvios adicionais em comprimento de onda. Além disso, como o fluido de referência escolhido foi o álcool anidro, o procedimento descrito provocava a limpeza da superfície da LPG, removendo as moléculas de hidrocarbonetos que poderiam ter sido adsorvidos ou aderidos na fibra óptica.

Um controle para que as subamostras analisadas não apresentassem alterações na sua composição devido à evaporação foi obtido preparando-se as subamostras até dois minutos antes delas serem colocadas na ampola ou recipiente de vidro. A fim de evitar a contaminação, foi também adotado o procedimento de lavar o frasco antes de cada medida ao menos uma vez com a subamostra a ser analisada. Outro procedimento adotado foi o de realizar de três a seis leituras do espectro de transmissão da rede antes de retirar a subamostra, e anotar a posição dos vales de atenuação a cada três leituras. Cada leitura levava aproximadamente treze segundos. Terminado o processo anterior, a mesma subamostra era reinserida no tubo e então uma nova leitura da resposta da rede era feita. Caso a rede não

apresentasse a mesma resposta espectral para a mesma subamostra reinserida, e o desvio em comprimento de onda ultrapassasse o limite máximo de desvio em comprimento de onda estabelecido empiricamente (0,1 nm), os dois últimos procedimentos eram repetidos. Esse valor limite de desvio está relacionado à sensibilidade da LPG a parâmetros externos, flutuações imprevisíveis do sistema de leitura, e aos erros associados ao preparo das amostras e subamostras. Esse limite também foi considerado porque conexões entre LED–LPG–OSA também podem ocasionar flutuações imprevisíveis em intensidade e em comprimento de onda e de difícil controle. Por fim, ao término do estudo de cada amostra de gasolina, foi refeita a leitura do espectro para o álcool anidro ou para um fluido de referência.

#### 3.4.4 Operação das LPG nas regiões de elevada sensibilidade

Chiang *et al* [44] e Patrick *et al* [70] mostraram que quando se trabalha com materiais cujos índices de refração estão próximos do índice de refração da casca da fibra, consegue-se obter grandes deslocamentos em comprimento de onda mesmo para pequenas mudanças no índice de refração [44], [70]. Assim sendo, trabalhar nessa região significa poder diferenciar materiais que tenham índices de refração muito próximos e com isso melhorar a resolução do sensor.

O deslocamento dos valores de índice de refração das amostras para a região de maior sensibilidade da LPG ao índice de refração pode ser obtido adicionando-se quantidades controladas de um fluido padrão e adequado às amostras.

Para o caso da análise de amostras de gasolina, foi necessário escolher um fluido de referência com um índice de refração maior que o da gasolina e que, no entanto, não existisse na gasolina ou então pudesse ter a sua concentração inicial na amostra conhecida por meio de uma análise laboratorial. Esse procedimento é importante para garantir que o índice de refração da amostra não tenha sido previamente alterado por esse fluido, comprometendo assim o método de medida.

Ainda, trabalhar numa região de elevada sensibilidade da LPG pode implicar na medida de fenômenos antes imperceptíveis como, por exemplo, a evaporação de componentes da amostra quando ela é retirada e novamente inserida no recipiente, o que levaria a uma

pequena mudança de índice de refração da amostra e resultaria em grandes deslocamentos em comprimento de onda.

Devido à possibilidade de detecção de fenômenos antes imperceptíveis, foram realizadas medidas temporais da resposta da rede com os diferentes fluidos utilizados e com as novas subamostras preparadas a partir da substância de referência. Vale reforçar que o cuidado para controlar a influência da temperatura na resposta da rede também foi tomado para as medidas de índice na região de elevada sensibilidade. O álcool anidro foi o fluido usado para correção da temperatura e de instabilidades do sistema. A temperatura durante as medidas temporais foi mantida a  $17,3 \pm 0,3$  °C com o auxílio de um condicionador de ar.

#### 3.4.5 Sensor de qualidade de combustíveis – Medida de densidade

Um dos parâmetros medidos segundo as normas da ANP para a avaliação da conformidade da gasolina comercial é a densidade. Entretanto, a medida da densidade é questionada tanto nos locais de venda de combustíveis quanto nos laboratórios especializados da ANP. Nos locais de venda de combustíveis esse questionamento surge da possibilidade de modificação não autorizada do densímetro para favorecer os donos do local e da dependência da densidade com a temperatura. Nos laboratórios da ANP, a medida de densidade por si só não é confiável porque amostras de gasolina não conforme (com mais de 28 % de solventes) podem possuir valores de densidade similares à da gasolina comercial conforme [185]-[186].

No entanto, as medidas de densidade associadas com o índice de refração podem restringir o número de solventes que poderiam ser adicionados na gasolina com fins de adulteração porque este solvente ou o conjunto de solventes teriam de comprometer tanto a análise de índice de refração, feita pela LPG, quanto a análise de densidade. Além disso, a medida de densidade pode contribuir para uma melhora na confiabilidade do sensor.

Conforme a tabela internacional de dados numéricos para as áreas de física, química e tecnologia (*International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*) [187], a relação entre índice de refração e densidade nem sempre obedece a uma relação proporcional em volume para cada uma das substâncias envolvidas. Algumas vezes essa relação é polinomial de segunda ordem ou então dada pela fórmula de Pulfrich [187].

A figura 12 mostra como a medida simultânea de densidade e de índice de refração de uma amostra poderia auxiliar na detecção de adulterantes na gasolina e o que ocorreria na relação entre densidade e índice de refração, aqui traduzido em comprimento de onda, quando a adulteração fosse feita na gasolina de forma a manter a mesma densidade (representada pelo símbolo ■) ou então mantendo o mesmo índice de refração (representada pelo símbolo △). A resposta da LPG para a gasolina C conforme está representada por ●.

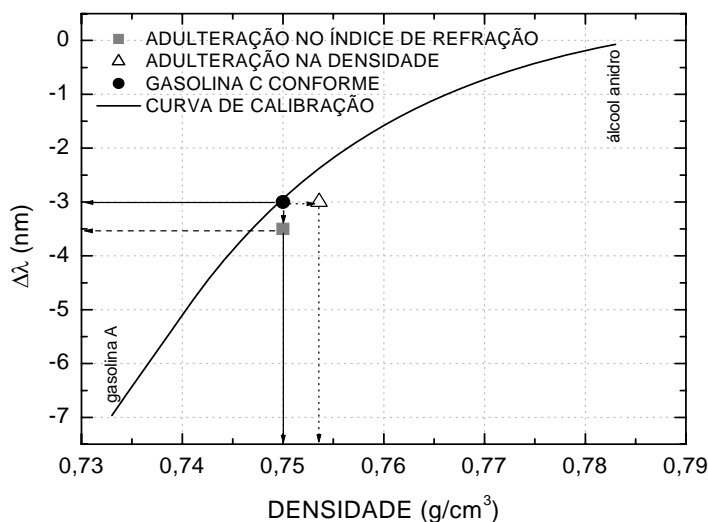


Figura 12 - Simulação da análise de conformidade quando a amostra está não conforme porque sua densidade não é similar à da gasolina C conforme (△) ou o índice de refração não é similar (■).

Verifica-se na figura 12 que para a amostra não conforme que mantivesse a densidade similar à da gasolina C conforme (■), mas que possuísse índice de refração diferente desta (●), a detecção seria feita em comprimento de onda pela LPG. Por outro lado, para a amostra não conforme com um índice de refração similar à da gasolina C conforme (△) a detecção seria feita pela medida simultânea de índice de refração e densidade, onde o ponto correspondente ao da amostra estaria localizado fora do ponto determinado para a gasolina A conforme com 25 % de álcool anidro (●).

Outro exemplo de adulteração, aquele feito somente com a adição de álcool anidro na gasolina A, também está ilustrado na figura 12 pela curva em linha contínua que vai desde a gasolina A ao álcool anidro. O único ponto da curva para o qual o índice de refração e a densidade estão de acordo com a conformidade é quando a amostra de gasolina A contém 25 % de álcool anidro ou a amostra é a gasolina C conforme. Pontos sob a curva, mas fora

daquele determinado para a gasolina conforme, correspondem a amostras com volumes de álcool diferentes daquele regulamentado e são indicadas como irregulares pelo método.

A medida de densidade de fluidos pode ser feita tanto com um densímetro quanto pela relação entre a massa da amostra em análise e massa da água, quando estas têm o mesmo volume. Para este trabalho, foi utilizado um densímetro disponível no laboratório com precisão na terceira casa decimal, embora os laboratórios da ANP usem densímetros com precisão na quarta casa decimal.

Para garantir que o comprimento de onda fornecido pela LPG, a densidade, e o índice de refração para as diferentes amostras fossem medidos sob mesmas condições ambientais, foi elaborado o seguinte procedimento. Primeiro, a amostra era retirada do recipiente em volume suficiente para medir a densidade. Parte desse volume era então colocado na ampola de vidro contendo a LPG para que este sensor medisse o índice de refração convertido em comprimento de onda. Após a obtenção do índice de refração traduzido em comprimento de onda, o fluido era então retirado da ampola e tinha seu índice de refração também medido com o refratômetro de Abbe. Após esse procedimento, a temperatura ambiente era anotada.

Álcool anidro, querosene, aguarrás, gasolina A, gasolinas preparadas de acordo com a tabela 2 e amostras de gasolina A com diferentes proporções de álcool foram os fluidos usados para este experimento. Como esses fluidos foram obtidos cerca de dois anos após a avaliação das propriedades descrita na tabela 2, espera-se que, com exceção do álcool anidro, as suas composições sejam diferentes, com os valores de índice de refração também distintos.

#### 3.4.6 Determinação da pureza do biodiesel

Outro tipo de combustível no qual a LPG foi usada para determinação de qualidade, mais precisamente, a determinação da pureza ou da presença de óleo, é o biodiesel. Para verificar a viabilidade desse tipo de análise, a LPG foi imersa em treze amostras de laboratório contendo misturas de óleo vegetal virgem e biodiesel em proporções de 0 a 100 %.

A produção e a caracterização química do biodiesel ou éster foi feita no Departamento de Química e Biologia da UTFPR. Para a produção desse combustível foi utilizado o mesmo procedimento de FREEDMAN [188], com algumas adaptações [169]. O óleo de soja

empregado, Soya™, foi adquirido em estabelecimento comercial, e exibia um número iodométrico de 129 (wijs) e uma acidez de 0,049 % (oléico). O álcool e o catalisador escolhidos para a reação de transesterificação foram o álcool anidro etílico e o hidróxido de potássio, respectivamente.

As amostras obtidas pela mistura de óleo vegetal e biodiesel tinham previamente os seguintes parâmetros determinados (seção 2.8): a densidade, o índice de refração (refratômetro de Abbe, citado na seção 3.4.1), a viscosidade dinâmica (Viscometer modelo LVDVIIIICP (CP 42) da Brookfield) [175], o RMN <sup>1</sup>H (Espectrômetro 200 MHz da Bruker Advance, usando CdCl<sub>3</sub> como solvente e TMS (Trimetil-silano) como padrão interno), e a porcentagem de glicerinas combinadas, livres e totais. Com base nesse conjunto de parâmetros, relações entre a resposta da rede em fibra e aqueles parâmetros foram buscados. A rede usada nos experimentos possuía um período de 595 μm, 65 pontos de gravação, corrente do arco de 12,0 mA, e tempo de duração do arco de 0,5 s.

A proporção em massa de óleo para cada amostra foi determinada pela razão entre a massa do óleo de soja colocada na amostra e a massa total resultante. Assim, o biodiesel puro e o óleo de soja puro tinham respectivamente 0,0 m/m % e 100,0 m/m % para a porcentagem em massa de óleo. Valores intermediários para essa porcentagem correspondiam a misturas entre o óleo de soja e o biodiesel.

Diferentemente dos experimentos com gasolina, nesta análise as amostras possuíam índices de refração maiores do que o da casca da fibra, variando desde 1,4576 para o biodiesel puro até 1,4742 para o óleo puro. Nessa faixa de leitura, quando o índice de refração é alterado, as ressonâncias da LPG apresentam pequenos deslocamentos em comprimento de onda e grandes mudanças em amplitude [70], [148], o que implica em alterar o parâmetro de medida para intensidade numa determinada faixa espectral ao invés de comprimento de onda. Contudo, para evitar erros de medida devido às variações em intensidade da fonte, é necessário um controle rígido destas variações além do controle da temperatura e da deformação longitudinal. O procedimento adotado para prevenir tais erros está descrito a seguir.

Para obter a resposta da rede em função da proporção de óleo de soja em biodiesel, primeiramente foram verificadas quais as regiões do espectro da rede apresentavam mudanças de intensidade na presença das amostras com diferentes porcentagens deste óleo. Isso serviu



para determinar uma região do espectro que poderia, por meio da mudança de intensidade  $I_C$ , indicar a porcentagem de óleo de soja na amostra de biodiesel. Em seguida, foi eleito um fluido de referência, para obter uma intensidade de referência  $I_R$ . A necessidade de  $I_R$  se deve ao fato da intensidade da fonte variar durante o experimento e a cada dia de experimento, devido às atenuações provenientes de emendas e de junções dos conectores ópticos. Logo, o uso da razão  $I_C/I_R$  durante as análises efetuou as correções da resposta da rede devido a essas variações na intensidade e, por isso,  $I_R$  foi determinado mais de uma vez durante os experimentos e a razão  $I_C/I_R$  foi feita sempre com o último valor obtido para  $I_R$ . Por fim, levantou-se a curva de resposta da rede com relação à porcentagem em massa de óleo nas amostras. Essa é a curva de calibração do sistema.

### 3.5 APLICAÇÃO DA PS-LPG COMO SENSOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Uma importante aplicação de sensores de índice de refração distribuídos e com elevada resolução é na medida do grau de salinidade da água. Usualmente este parâmetro é determinado usando técnicas de condutividade elétrica devido à presença de íons de cloro na solução aquosa [189]. Porém, o grau de salinidade pode também ser obtido por meio da medida do índice de refração porque uma equação empírica relacionando o grau de salinidade da água do mar e o índice de refração está bem estabelecida [189]-[190].

Diferentemente das medidas anteriores realizadas com amostras de gasolina e de biodiesel, a faixa de índice de refração para as medidas do nível de salinidade da água do mar é bastante reduzida, de 1,3327 a 1,3409. Isso significa que técnicas de medida de índice de refração com melhores resoluções devem ser preferidas para as medidas do grau de salinidade.

A montagem experimental usada para trabalhar com a PS-LPG01 na transmissão está mostrada na figura 13(a), onde os equipamentos empregados para a leitura espectral são aqueles descritos na seção 3.2.2. Na tentativa de repetir a montagem existente na UTFPR para as medidas de índice de refração foi construído com polipropileno transparente (seringas descartáveis de 15 ml da Injex) um recipiente similar àquele de vidro descrito anteriormente. O polipropileno foi escolhido devido a facilidade de aquisição de recipientes ou seringas deste tipo de material e porque ele pode ser facilmente cortado, furado

etc. Além disso, as medidas envolviam basicamente meios aquosos, os quais não apresentavam riscos de corrosão ou depreciação do material. Para a junção de elementos feitos de polipropileno e a fixação tanto do recipiente construído na bancada como da válvula instalada para a saída do fluido foi usado adesivo instantâneo à base de cianoacrilato ou Super Bonder<sup>®</sup>.

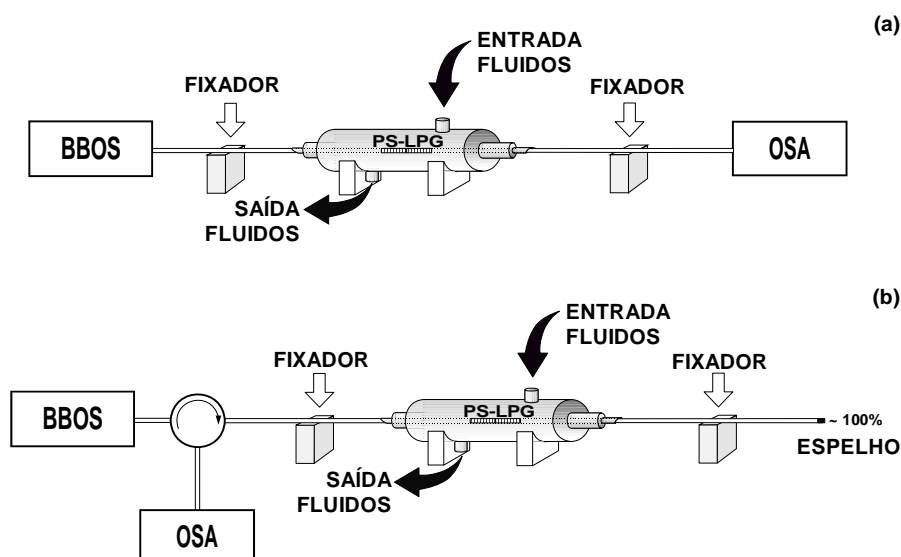


Figura 13 - Montagem experimental para medida de índice de refração usando (a) os espectros de transmissão da PS-LPG e (b) os espectros de reflexão da PS-LPG.

Tal qual no sistema da UTFPR, o recipiente foi imobilizado e a fibra com a rede, após passar pelo recipiente, teve suas extremidades fixadas, para evitar os efeitos de curvatura, de deformação longitudinal e de torção na resposta do sensor. Os experimentos iniciais foram feitos a uma temperatura ambiente (controlada durante os experimentos) de aproximadamente 19 °C.

A montagem experimental para as medidas na reflexão usando PS-LPG está esquematizada na figura 13(b). Comparada com a montagem experimental na transmissão, figura 13(a), um circulador óptico foi incluído para a leitura do espectro na reflexão e, na outra extremidade da fibra, uma camada de prata foi depositada cuja reflexão resultante era de aproximadamente 100 %. Quando a luz propaga pela primeira vez através da LPG, as bandas espectrais de atenuação são parcialmente acopladas para o modo de casca, enquanto que para regiões fora destas bandas a luz continua viajando no núcleo da fibra em direção ao espelho situado na sua extremidade clivada da fibra. A luz que propaga na casca em direção ao

espelho é perdida porque a capa da fibra está mantida entre a PS-LPG e o espelho. Quando ocorre a reflexão no espelho, a luz presente no núcleo refaz o seu caminho em direção à PS-LPG. Na rede, parte da luz do núcleo é acoplada novamente para os modos de casca e que é, pela segunda vez, perdida pela interface casca-meio externo. Portanto, nas regiões espectrais onde ocorre o acoplamento para os modos de casca, a intensidade da luz inicialmente presente no núcleo da fibra sofre uma perda dupla. Fora dessas regiões a amplitude não é alterada uma vez que a luz sempre permaneceu no núcleo, figura 14.

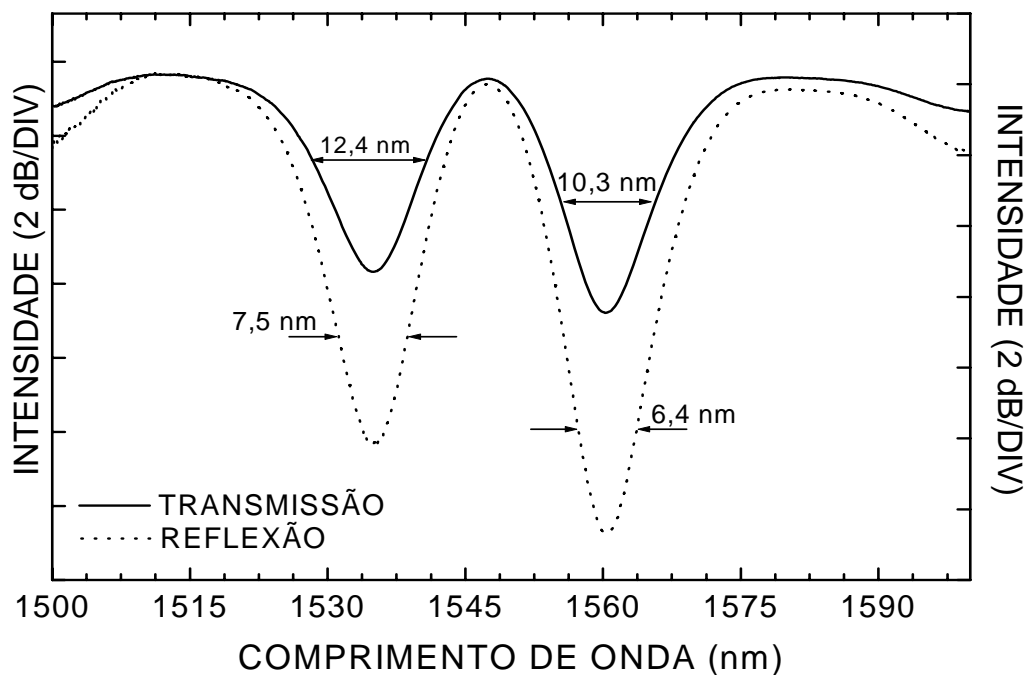


Figura 14 - Comparação entre o espectro de transmissão (curva pontilhada) e o espectro de reflexão (curva contínua) de uma PS-LPG.

Para os experimentos na transmissão e na reflexão as amostras estudadas possuíam índices de refração variando entre 1,3329 e 1,4283. Esses índices de refração foram medidos com um refratômetro de Abbe com comprimento de onda de operação em 589 nm logo após as amostras terem sido retiradas do recipiente de plástico. A equação de *Cauchy* pode ser empregada para obter os índices de refração destas amostras na região espectral de operação da PS-LPG (1550 nm) [191].

Com a configuração que realizava medidas na reflexão, duas grandezas espectrais foram exploradas: o deslocamento em comprimento de onda das ressonâncias da PS-LPG e a mudança da potência óptica num comprimento de onda específico.

Vale novamente lembrar que, embora as medidas da variação espectral em comprimento de onda ou de potência sejam parâmetros necessários para a medida de índice, eles não são suficientes quando medidas de índice de refração absolutas são desejadas. Logo, nas medidas de salinidade também foram tomados os cuidados citados na seção 3.4.1. Ou seja, durante os experimentos envolvendo medidas de índice de refração na faixa de salinidade, a temperatura ambiente foi monitorada e controlada para assegurar mudanças de no máximo 0,3 °C, nas medidas de índice de refração por meio do deslocamento em comprimento de onda. Essa variação na temperatura corresponde a um erro na medida em comprimento de onda de  $\pm 11$  pm considerando uma sensibilidade a temperatura da rede de 74 pm/°C [58].

Para as medidas de salinidade, foi também examinada a variação de potência em um determinado comprimento de onda. O sistema de leitura em potência apresenta um custo mais baixo devido ao emprego de detectores no lugar dos equipamentos caros necessários para a decodificação do sinal em comprimento de onda. Por outro lado, a principal desvantagem desse sistema é, conforme visto na seção 3.4.6, sua sensibilidade intrínseca a variações de potência da fonte. Assim, para usar esse tipo de parâmetro para a medida da resposta do sensor é preciso ter um sistema de leitura de potência que realize as devidas correções, seguindo uma das diversas sugestões presentes na literatura.

Na figura 15 está esquematizado o sistema experimental para a leitura em potência. Comparando com a figura 13(b) duas modificações foram feitas: a fonte de banda larga foi substituída por um laser sintonizável, e a porta de saída do circulador que antes era conectada ao OSA agora passa a ser conectada a um medidor de potência óptica (OPM – *Optical Power Meter*) por meio de um acoplador.

O laser sintonizável foi usado para flexibilizar as medidas, entretanto, numa situação em que se busca uma redução de custos com o sistema de interrogação, ele poderia ser trocado por um diodo laser semiconductor.

O acoplador foi usado para auxiliar nas medidas de modo a ser possível acompanhar simultaneamente a evolução espectral no OSA e a medida no OPM. Entretanto, num caso de contenção de despesas, a montagem poderia novamente ser simplificada a um simples bloco de fotodetecção e um estágio amplificador como OPM. A figura 15 também ilustra a posição da linha laser em relação à função de transferência da PS-LPG numa das situações de medida.

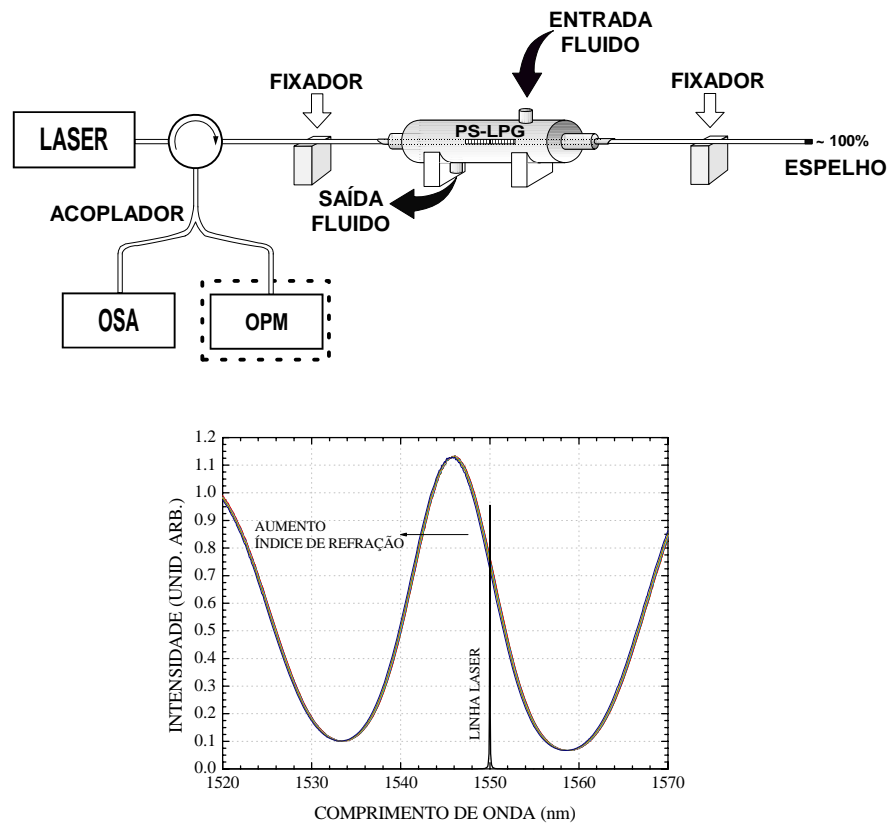


Figura 15 - Sistema experimental para a medição do grau de salinidade na água do mar por meio da medida de potência óptica numa região espectral predeterminada. A posição relativa da linha laser em relação à função de transferência da PS-LPG também está mostrada para uma das situações de medição.

### 3.6 SENSIBILIDADE DAS PS-LPG A OUTROS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

As redes de período longo com fase deslocada foram também usadas para medir outros parâmetros além do índice de refração. A tabela 1, seção 3.3.1, mostra as três diferentes redes usadas neste trabalho e a quais parâmetros cada uma delas foi submetida. Como há uma descontinuidade na formação desse tipo de sensor, devido ao deslocamento de fase produzido, respostas diferentes daquelas obtidas para LPG convencionais podem ser conseguidas. Assim sendo, uma investigação interessante usando PS-LPG é o estudo da sensibilidade desse dispositivo a diferentes parâmetros físico-químicos.

A seguir estão apresentadas as montagens experimentais realizadas para a medir a resposta da PS-LPG quando a rede é submetida a mudanças de temperatura, de deformação longitudinal, de curvatura, de torção e de carga.

### 3.6.1 Efeito da temperatura

A conduta térmica do espectro de transmissão da PS-LPG foi investigada usando a rede PS-LPG02 e o esquema experimental mostrado na figura 16. Após a PS-LPG02 ter sido posicionada dentro e no centro de um forno cilíndrico com programação de temperatura, uma das extremidades da fibra foi fixada, e na outra extremidade foi presa uma pequena massa (5,1 g). A temperatura foi monitorada constantemente durante todo o processo de tratamento térmico em um mostrador digital do próprio equipamento. Os procedimentos executados para a instalação da fibra óptica garantiram que a tensão longitudinal fosse mantida constante mesmo com a dilatação da fibra óptica e ainda evitaram que outros parâmetros, como por exemplo a torção, interferissem na medida de sensibilidade à temperatura da PS-LPG.

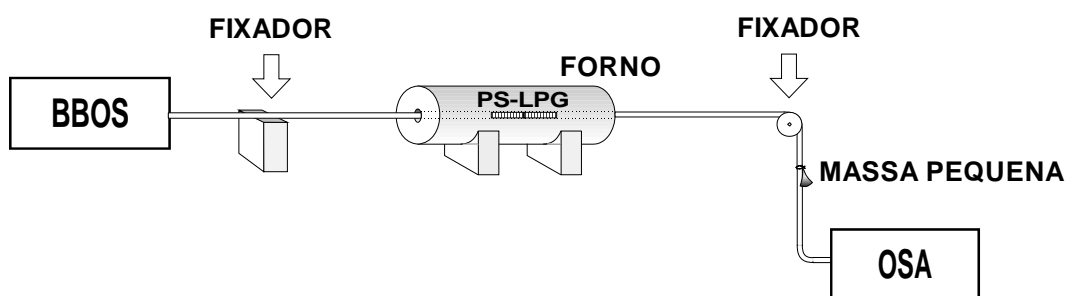


Figura 16 - Montagem experimental para medição da sensibilidade à temperatura da PS-LPG.

A leitura dos espectros de transmissão para cada temperatura foi feita utilizando os mesmos equipamentos listados na seção 3.2.2, com a resolução do OSA ajustada para 0,1 nm. A rede foi submetida a temperaturas compreendidas entre 24 °C (temperatura ambiente) e 200 °C com passos de 10 °C. O tempo entre cada medição de temperatura foi de 20 minutos, para garantir que toda a rede estivesse submetida a uma temperatura uniforme e constante, e prover um mesmo tempo de estabilização de temperatura da fibra para todos os valores estudados.

### 3.6.2 Efeito da deformação longitudinal

As medições de sensibilidade da PS-LPG à variação da deformação longitudinal foram tomadas com a rede PS-LPG02. Para essa medição foi usada a montagem experimental

indicada na figura 17, que é a mesma usada para a medida de curvaturas, conforme será visto na seção 3.6.3. Para a instalação da fibra nessa montagem tomou-se o cuidado de deixar a fibra sem torção e em especial, para o caso da curvatura, a rede foi posicionada no centro dos fixadores, ou no centro de curvatura.

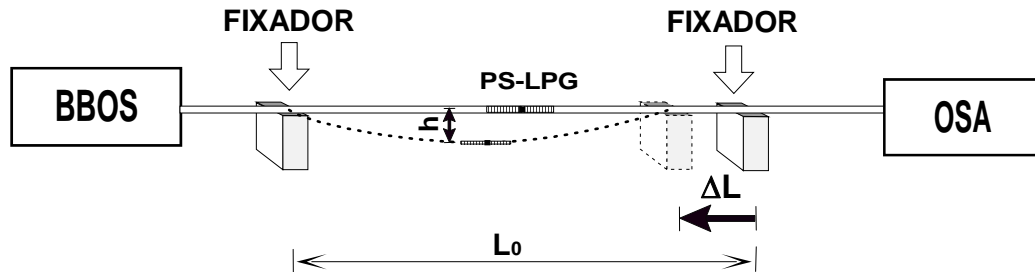


Figura 17 - Montagem experimental para medida da sensibilidade a deformação longitudinal ( $\Delta L < 0$ ) e curvatura da PS-LPG ( $\Delta L > 0$ ).

A principal diferença entre essa montagem e aquela usada para as medidas de temperatura era que a extremidade da fibra antes livre e com uma massa pequena afixada estava agora presa a uma base engastada a um parafuso micrométrico (Starrrett® com resolução espacial de 10  $\mu\text{m}$ ) para prover o deslocamento longitudinal de  $-\Delta L$ . Além dessa diferença, o OSA foi ajustado para uma resolução de 0,05 nm devido à baixa sensibilidade da rede a este parâmetro.

A distância inicial entre os dois fixadores, isto é, o comprimento de fibra efetivamente submetido a diferentes deformações longitudinais foi de  $L_0 = 250$  mm (medido com uma precisão de ordem milimétrica), e a faixa de deformação longitudinal aplicada ( $\Delta L/L_0$ ) foi escolhida entre 0  $\mu\epsilon$  e 1400  $\mu\epsilon$  com incrementos de 200  $\mu\epsilon$ . A temperatura ambiente foi mantida constante durante todo o experimento.

### 3.6.3 Efeito da curvatura

Para a medida da sensibilidade da PS-LPG à mudança da curvatura foi utilizada a mesma montagem experimental descrita para as medidas de deformação longitudinal (figura 17). A distância  $L_0$  entre os suportes foi de 400 mm, e o OSA foi ajustado para realizar leituras espectrais com uma resolução de 0,1 nm.

A curvatura  $C$  aplicada na fibra pode ser obtida pela seguinte equação, onde  $h$  é o deslocamento vertical da fibra da sua posição esticada (raio de curvatura infinito) até a situação de curvatura em questão, e  $L_0$  é o comprimento efetivo de fibra onde ocorre a curvatura [192]:

$$C = \frac{2h}{h^2 + (L_0/2)^2} \quad (24)$$

O raio de curvatura é obtido por  $1/C$ . Tanto  $h$  como  $L_0$  foram medidos com uma precisão de ordem milimétrica.

### 3.6.4 Efeito da torção

A capacidade da PS-LPG em detectar diferentes torções as quais a fibra estava sendo submetida foi também verificada. O sistema experimental está esquematizado na figura 18, onde a principal mudança com relação ao sistema da figura 17, foi a troca do estágio de translação linear por um estágio de rotação, indicado como um disco na figura. A mesma rede usada para a medida de sensibilidade da PS-LPG a curvatura, PS-LPG03, foi empregada nesse experimento.

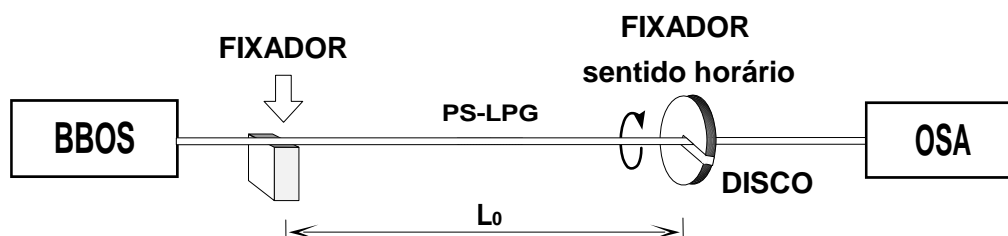


Figura 18 - Montagem experimental para medição da sensibilidade à torção da PS-LPG.

A torção induzida na fibra óptica pode ser tanto no sentido horário quanto no sentido anti-horário e o cálculo desta torção induzida  $\sigma$  é dado por [193]:

$$\sigma = \frac{2\pi\Omega}{360L_0} \quad (25)$$



onde  $\Omega$  é o ângulo total induzido na fibra em graus, obtido por meio de um elemento circular graduado em graus com resolução angular de 15 graus, e  $L_0$  é o comprimento efetivo de fibra submetida à torção, medido com precisão de ordem milimétrica.

### 3.6.5 Efeito da carga transversal

O último experimento feito buscou investigar a conduta espectral da PS-LPG sob a aplicação de diferentes cargas transversais aplicadas. Conforme pode ser verificada na figura 19, a montagem anterior (figura 18) precisou de algumas alterações para que fosse feito o estudo do comportamento da PS-LPG a este parâmetro.

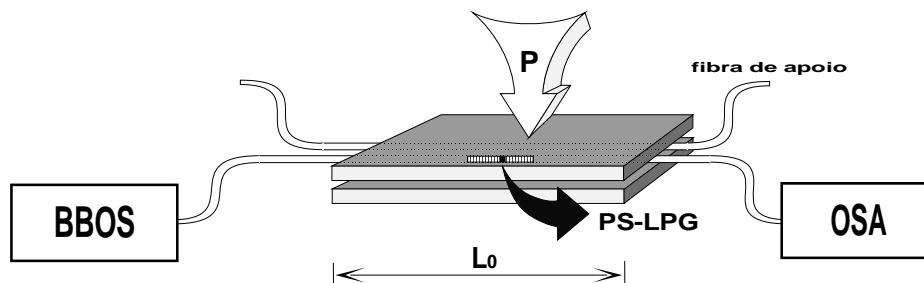


Figura 19 - Montagem experimental para medida da sensibilidade a carga transversal da PS-LPG.

A primeira modificação foi a retirada da rede PS-LPG03 dos fixadores e a sua colocação sobre uma placa de alumínio plana juntamente com outra fibra de apoio. Uma vez esticadas as fibras, uma outra placa, com características semelhantes a anterior, foi colocada sobre elas para que as cargas adicionais pudessem ter seu peso distribuído uniformemente pelas duas fibras e fosse obtido um valor uniforme de carga transversal. A fórmula para a carga transversal  $\delta$  é dada por [25]:

$$\delta = \frac{P + x}{2L_0} \quad (26)$$

onde  $x$  é a massa da placa colocada sobre as fibras,  $P$  é a massa adicional colocada sobre a placa para incrementar a carga transversal, e  $L_0$  é o comprimento das placas em milímetros. As massas, medidas em gramas, foram coletadas com uma balança digital (Lab300 da WEDO) com precisão na segunda casa decimal.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 SISTEMAS DE LEITURA DA UTFPR E DO INESC PORTO/UOSE

Os sistemas de leitura da UTFPR e do INESC Porto/UOSE eram bastante similares, conforme visto nas seções 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Uma fonte de luz era acoplada na fibra da qual se deseja obter o espectro de transmissão e na saída desta fibra era conectado um analisador de espectros ópticos para a obtenção e coleta deste espectro. Entretanto algumas características próprias de cada sistema mostraram-se importantes para a coleta e a análise de dados.

O sistema do INESC Porto/UOSE, por exemplo, possuía a flexibilidade de leituras de espectros tanto em faixa espectral larga quanto em estreita. Por exemplo, na figura 20 estão os espectros de transmissão da fibra óptica antes (curva pontilhada) e após a gravação de uma rede de período longo com um período de 405  $\mu\text{m}$  e 60 pontos (curva contínua) usando como fonte de luz uma lâmpada halógena. A corrente, a duração do arco e a massa utilizadas foram respectivamente de 9,0 mA, 1,0 s e 5,1 g. Esses parâmetros de escrita produziram as LPG que apresentaram menores perdas de inserção.

Uma das razões para a obtenção de espectros em ampla faixa espectral era a capacidade do OSA em medir sinais tão baixos quanto  $-85$  dBm. Isso permitia, conforme ilustrado na figura 20, o registro de espectros de transmissão desde 750 nm a 1750 nm, obtidos a partir de uma lâmpada halógena, o que era bastante conveniente para os trabalhos envolvendo redes de período longo, principalmente naqueles que envolviam o estudo de duas ou mais ressonâncias da LPG. Isso não ocorria com o sistema de leitura da UTFPR, que estava limitado na largura de banda dos LED disponíveis, obtendo com a associação deles uma faixa espectral de leitura entre 1300 nm e 1650 nm.

Na UTFPR, porém, o sistema de leitura apresentava a vantagem de automatização da aquisição de dados espectrais. Um exemplo dessa facilidade está mostrado na figura 21, onde estão ilustradas duas medidas de resposta temporal para uma mesma LPG em dois dias diferentes, DIA 1 e DIA 2, quando esta estava imersa em álcool anidro durante 4200 s (70 minutos).

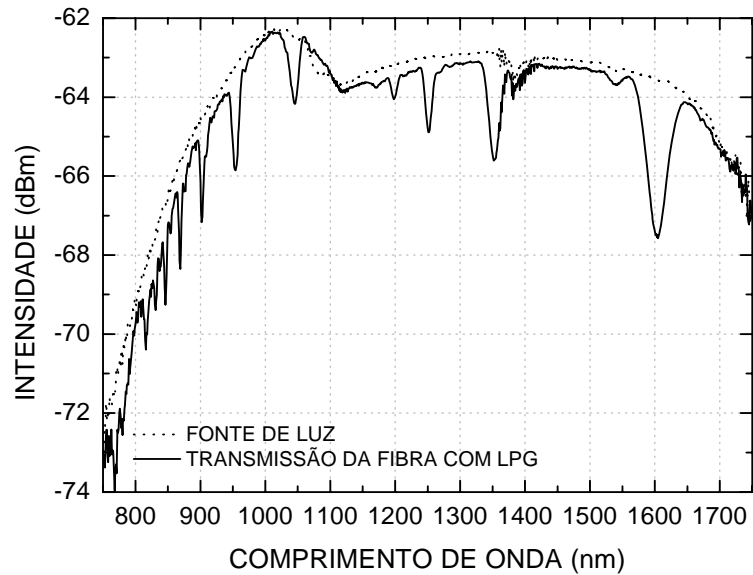


Figura 20 - Espectro de transmissão com ampla faixa espectral obtido no INESC Porto/UOSE para uma fibra óptica antes (curva pontilhada) e após a fabricação de uma LPG (curva contínua).

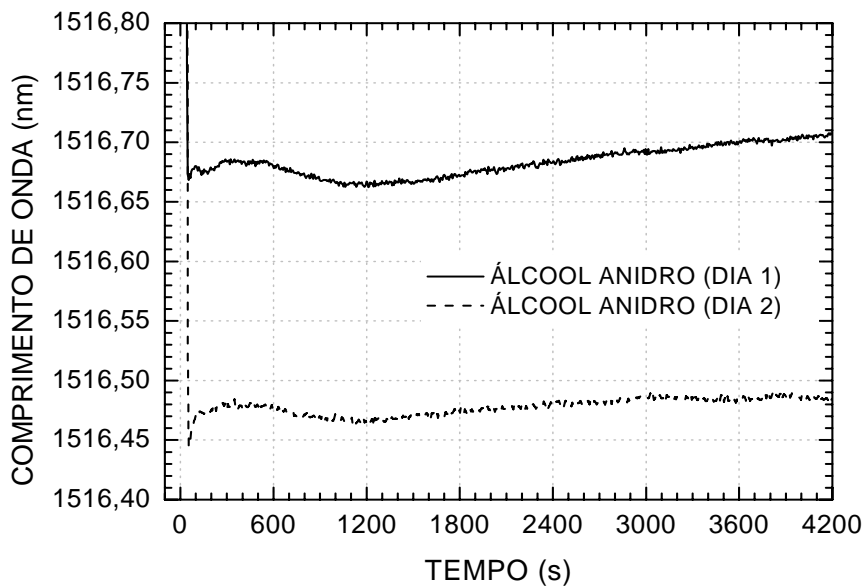


Figura 21 - Exemplo de aquisição temporal do espectro de transmissão da LPG.

Como pode ser observada da figura 21, a automatização da aquisição de dados do OSA pode fornecer informações adicionais e importantes do sistema como, por exemplo, a máxima flutuação em comprimento de onda do vale de atenuação da LPG quando ela está imersa em álcool anidro por 70 minutos e sujeita a variações de temperatura de  $\pm 0,3$  °C.

Para que o sistema fosse automatizado, um programa em LabView™ foi elaborado de maneira que o microcomputador controlava e trocava informações com o OSA. Para o caso mostrado acima, o que esse programa fazia era acompanhar temporalmente a posição do vale (ou do pico) no espectro normalizado e mostrar esta tarefa no monitor. Caso fosse desejado guardar essa evolução temporal, o programa permitia esta opção em qualquer momento ou então ele fazia isso automaticamente no término do tempo estipulado para a aquisição. Adicionalmente, esse programa permitia que os espectros obtidos pelo OSA pudessem ser salvos diretamente no microcomputador, forma mais rápida e confiável de armazenamento de espectros quando comparado com o armazenamento feito em disquete.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LPG

A determinação da resposta da LPG para diferentes fluidos puros e quando a concentração de álcool era variada na gasolina foi inicialmente realizada com o sistema de leitura com monocromador [194]. Posteriormente, aquelas e outras medidas foram feitas com o sistema de leitura com OSA [183], para a obtenção de resultados com maior resolução [182], [195]-[196].

A montagem experimental da figura 11 foi usada para avaliar a sensibilidade da LPG quando fluidos puros [182] e suas misturas [195] eram colocadas em contato com a LPG, figura 22 e figura 23, respectivamente (a linha pontilhada ligando os pontos é apenas uma referência para visualização da curva). O ponto situado fora da curva contínua (figura 23), e conectado a esta por uma linha tracejada, corresponde a uma amostra com índice de refração maior que o da casca da fibra e, portanto, com um comportamento dissimilar ao das outras amostras. A rede usada possuía um período de interação de  $649 \mu\text{m}$  e 53 pontos e tinha como parâmetros de arco uma corrente de 12 mA e uma duração de 0,5 s. As incertezas dos pontos experimentais dessas figuras foram obtidas a partir do ajuste da ressonância da LPG com uma Gaussiana (função que melhor se ajustou ao espectro de transmissão da rede).

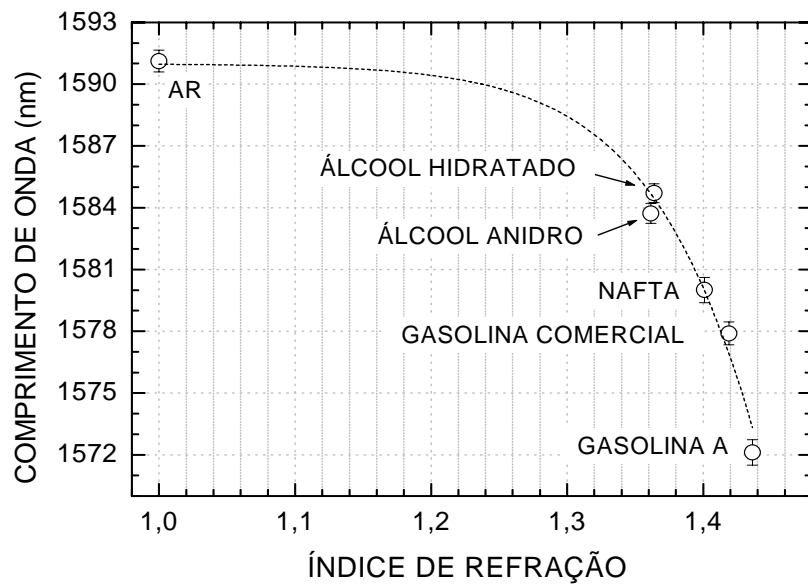


Figura 22 - Posição do vale de atenuação no espectro de transmissão de uma LPG ( $\Lambda = 649$  nm, 53 pontos) como função do índice de refração do meio externo a 20 °C (a linha pontilhada é um guia visual). As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [182].

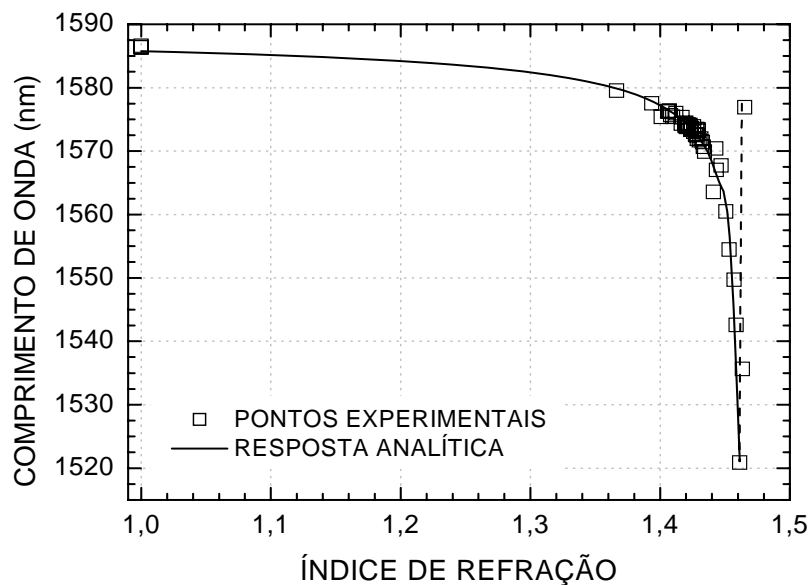


Figura 23 - Sensibilidade da rede a mudanças do índice de refração do meio externo. Os pontos experimentais estão de acordo com a curva analítica dada pela equação (13). As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [183].

As evoluções espectrais da LPG mostradas nas figura 22 e na figura 23 são similares às observadas nas LPG produzidas por fotoexposição [70] e revelam o deslocamento característico das ressonâncias da LPG para menores comprimentos de onda quando o índice

circunvizinho à fibra aproxima-se do índice de refração da casca da fibra óptica ( $n_2 \approx 1,457$ , para fibras de sílica).

Verifica-se ainda o aumento da sensibilidade da rede à mudança de índice de refração quando o índice do meio externo aproxima-se daquele da casca [69]-[70]. Da figura 22, por exemplo, para uma variação do índice de refração do meio externo entre 1,3615 e 1,4363 foi obtido um deslocamento espectral de 11,5 nm, correspondendo a uma sensibilidade média de 0,0065 *RIU/nm* (*Refractive Index Unit* - unidade de índice de refração, por nanometro).

A partir da curva de sensibilidade da figura 23 novamente se determinou a sensibilidade da rede. O valor obtido foi de 0,0005 *RIU/nm*. Adicionalmente, com os parâmetros de fibra e de gravação da rede foi possível ainda caracterizar a ressonância da rede de período longo com o seu modo de casca de ordem  $m$  e determinar o índice de refração da casca da fibra.

A linha contínua na figura 23 mostra o resultado dessa caracterização a partir dos resultados experimentais e da curva analítica descrita pela equação (13) quando o índice de refração do meio circunvizinho à LPG era menor que o índice de refração da casca da fibra. Os parâmetros usados para o ajuste foram: (a) parâmetros fixos:  $A = 649 \mu\text{m}$ ,  $\bar{n}_3 = 1,0000$  (ar),  $b = 62,5 \mu\text{m}$ , (b)  $n_2 = 1,4640 \pm 0,0007$ ,  $u_\infty = 14,46 \pm 0,38$ , e  $\lambda_0 = (1585,8 \pm 0,5) \text{ nm}$ , como parâmetros variáveis, onde  $b$  corresponde ao raio da casca e  $u_\infty$  corresponde a  $m$ -ésima raiz da função de Bessel. O melhor valor para  $u_\infty$ , dentre as raízes da função de Bessel, foi de 14,93, levando em conta o erro estimado, indicando que a ordem do modo considerado era 5 [150].

### 4.3 LPG COMO SENSOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

#### 4.3.1 Sensor da qualidade de combustíveis

A figura 24 mostra a resposta da LPG para adição controlada de álcool anidro ( $\Delta$ ) em amostras de gasolina A (0% de concentração inicial de álcool anidro) e de gasolina comercial ou gasolina C (20% de concentração inicial de álcool anidro).

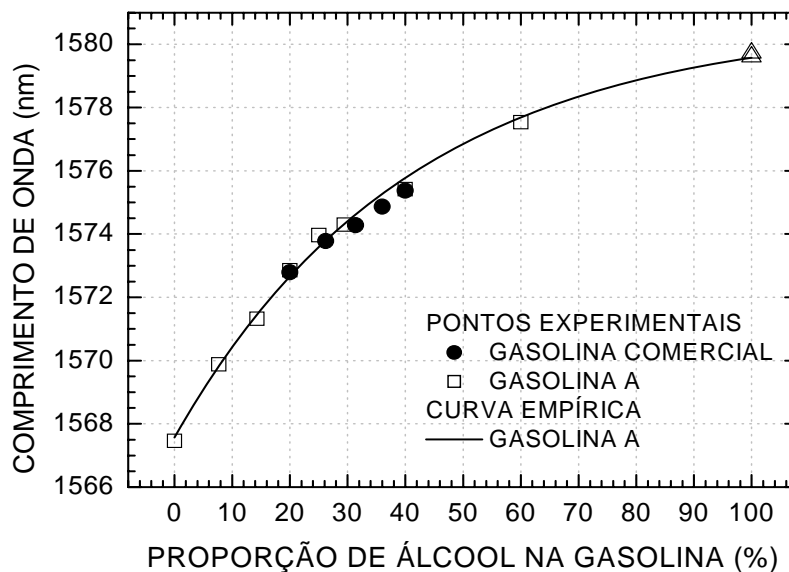


Figura 24 - Sensibilidade da LPG quando diferentes concentrações de álcool eram adicionadas na gasolina A e na gasolina comercial. As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [183].

A curva para a gasolina A (linha contínua) pode ser obtida a partir da equação empírica:

$$y = a_g - b_g \cdot g^z \quad (27)$$

onde  $a_g$ ,  $b_g$  e  $g$  são constantes e  $z$  é a proporção de álcool na gasolina A. Nesse caso, por se tratar de dissolução de amostras de gasolina, a sensibilidade foi baseada na dependência do índice de refração de um fluido com as concentrações em volume das substâncias envolvidas na amostra [197].

Pode ser ainda verificado pela figura 24 que a LPG apresentou melhor sensibilidade para a faixa de proporções em volume de álcool anidro mais comumente encontrada na gasolina, entre 0 e 50 %. Característica essa válida desde que as amostras de gasolina não tivessem outro tipo de fraude além do acréscimo de álcool em sua composição [183].

Enriquecendo a figura 24 em que somente a concentração de álcool foi variada na gasolina, a figura 25 mostra, além da curva já obtida para o álcool, o comportamento da LPG quando diferentes solventes (nafta, aguarrás e tiner) em proporções variadas foram adicionados isoladamente à gasolina comercial. As incertezas dos pontos experimentais dessas figuras foram obtidas a partir do ajuste da ressonância da LPG com uma Gaussiana (função que melhor se ajustou ao espectro de transmissão da rede).

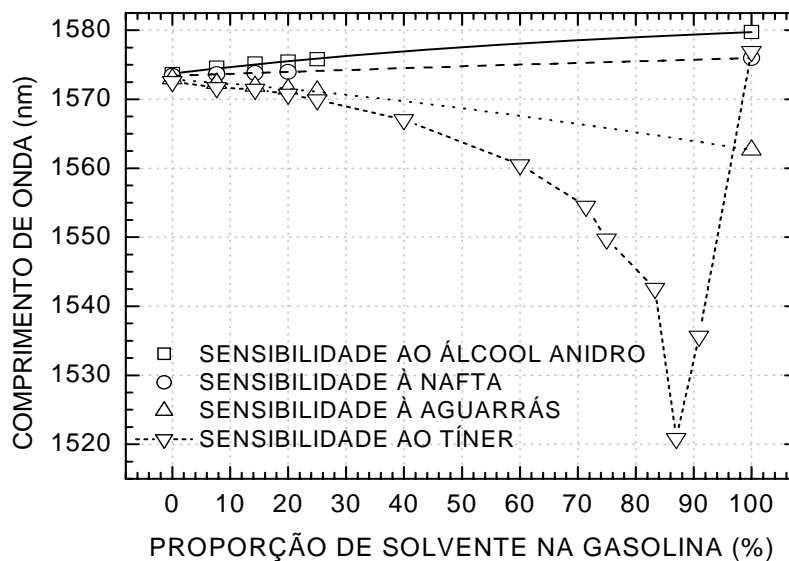


Figura 25 - Resposta da LPG quando quatro tipos de solventes foram misturados na gasolina A. As linhas que passam pelos dados experimentais são somente guias visuais. As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [183].

O comportamento observado para o deslocamento em comprimento de onda do vale de ressonância com a adição de tíner a gasolina comercial, indica que este solvente tem um índice de refração maior do que o da casca da fibra. O índice de refração resultante de uma diluição pode ser calculado a partir das proporções em volume das substâncias envolvidas na diluição e de seus índices de refração [197], e quando o índice de refração da amostra se aproxima do da casca da fibra ocorre o comportamento não monotônico observado.

Pode ainda ser visto da figura 25 que o índice de refração inicial para a gasolina A era menor que o da casca da fibra, porque o acréscimo de tíner inicialmente provocou um deslocamento monotônico quando as subamostras da gasolina com tíner eram colocadas em contato com a rede. É verificado também que esses deslocamentos foram para os menores comprimentos de onda, indicando que os acréscimos de tíner na gasolina causaram o aumento do índice de refração das misturas resultantes. Logo, espera-se um índice de refração para o tíner maior que o da casca quando da ocorrência de um deslocamento em comprimento de onda não monotônico devido ao sucessivo aumento da proporção de tíner na gasolina A.

Com base na análise anterior e na figura 25, verifica-se que amostras com até 85 % daquele tíner em sua composição possuem índices de refração menores que o da casca da fibra, conforme caracterizado pelo grande desvio do vale de atenuação para menores comprimentos de onda quando o índice de refração aumenta. Para essas amostras o desvio



pode ser ajustado pela equação (13). Após aquele valor de concentração, os deslocamentos do vale trocam de sentido, indicando que a equação (13) não pode ser ajustada para estes pontos, portanto, os índices de refração dessas amostras são maiores que o da casca da fibra.

Nota-se também da figura 25 que para o álcool e para a nafta o comprimento de onda do vale de atenuação da rede desloca-se para maiores comprimentos de onda, indicando reduções do índice de refração das amostras quando estes solventes são gradativamente misturados na gasolina comercial, enquanto que para a aguarrás ocorre um deslocamento contrário, para menores comprimentos de onda, ocasionado pelo aumento do índice de refração das amostras.

Verifica-se ainda que os solventes que possuem o menor/maior índice de refração com relação à gasolina comercial (tabela 2, seção 3.4.1) são aqueles que provocam os maiores deslocamentos no sentido de maiores/menores comprimentos de onda; assim, os seus acréscimos numa amostra de gasolina comercial seriam os de detecção mais fácil. Adicionalmente, para os solventes utilizados, a rede responde de maneira ímpar para cada um destes compostos.

#### 4.3.2 Sensor de qualidade de combustíveis - Identificação da conformidade

Embora os resultados da figura 25 indiquem que a adição de solvente na gasolina altera o índice de refração e que redes de período longo são capazes de determinar os acréscimos de solventes numa amostra de gasolina, eles não identificam se a amostra está conforme ou não. Entretanto, sabendo-se que a gasolina comercial possui uma composição média de hidrocarbonetos e então um índice de refração médio, e que a adulteração caracteriza-se por uma menor quantidade de gasolina A na amostra, um sensor que esteja calibrado para a gasolina conforme levando em conta a concentração de uma substância de referência, o álcool anidro, por exemplo, pode identificar a presença ou não de adulterantes.

A tabela 3, seção 3.4.2, mostra o procedimento adotado para encontrar os valores de concentração de álcool em algumas das amostras usadas no levantamento do gráfico da figura 25. O resultado desse cálculo pode ser visto na figura 26 [195], onde é apresentado o deslocamento do vale de ressonância da LPG em função da concentração de álcool anidro para amostras de gasolina que tiveram suas composições alteradas com a adição de solventes

diferentes. As incertezas dos pontos experimentais dessa figura foram obtidas a partir do ajuste da ressonância da LPG com uma Gaussiana (função que melhor se ajustou ao espectro de transmissão da rede).

A figura 26 comprova o método de análise escolhido, isto é, o de efetuar uma correlação entre o índice de refração traduzido para comprimento de onda pela LPG com a concentração da substância de referência, neste caso, o álcool anidro. Isso porque a rede responde de maneira diferente para cada solvente e somente para uma amostra conforme de gasolina comercial a curva de acréscimo de álcool irá sobrepor-se à curva de calibração.

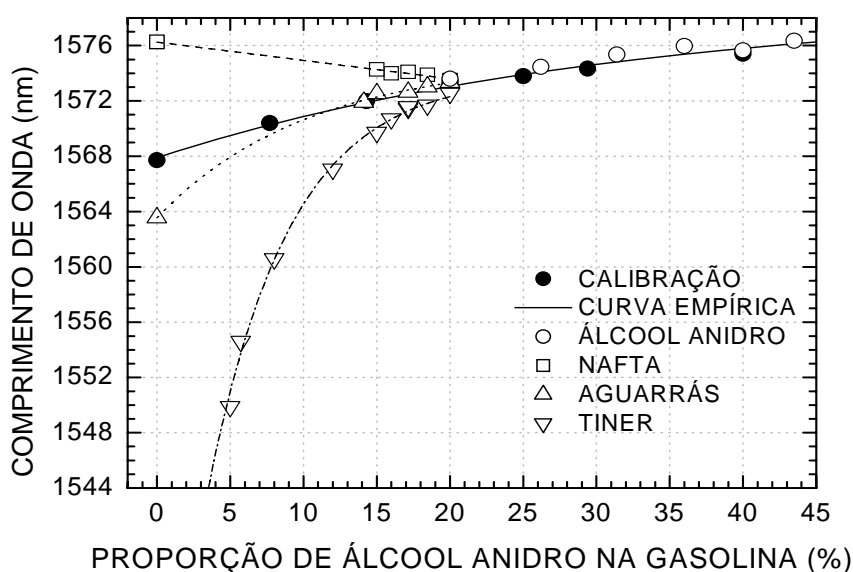


Figura 26 - Resposta da rede de período longo para diferentes solventes quando álcool anidro é adicionado à gasolina. As incertezas nos pontos medidos são menores que o tamanho do símbolo [195].

De fato, é devido à facilidade em separar o álcool, que é uma substância polar, dos solventes, que são apolares, que se adota como primeira análise para a determinação da qualidade da gasolina o método da proveta cujo procedimento está descrito em [167] e na seção 2.7.1.

#### 4.3.3 Sensor de qualidade de combustíveis - Teor de álcool anidro constante

Se por um lado existe a adulteração corriqueira e de fácil detecção, por outro lado também existe a adulteração cuidadosa ou sofisticada, aquela que compensa o acréscimo de

solvente na gasolina comercial com um volume adicional de álcool anidro para obter como produto final uma amostra de gasolina cuja concentração de álcool esteja conforme a portaria da ANP.

Diante daquele problema oito amostras de gasolina foram preparadas com diferentes proporções de solventes, mas que ainda continham a concentração de álcool dentro da conformidade (25 %), tabela 2, e estas foram colocadas em contato com o sensor óptico, para verificar sua resposta à esses tipos de amostras. Nesses experimentos foram usados dois tipos de redes, aquela empregada na caracterização da LPG e nas análises feitas até o momento, com um período de 649  $\mu\text{m}$  e 53 pontos, e outra com um período de 595  $\mu\text{m}$  e 60 pontos. Os parâmetros de arco para a gravação foram os mesmos. As misturas derivadas dessas oito amostras de gasolina, conforme citado anteriormente, são chamadas de subamostras.

A figura 27 mostra as respostas da LPG obtidas na região de índice de refração próxima a 1,41, quando a concentração de álcool anidro é alterada na amostras, e com a rede cujo período é igual a 649  $\mu\text{m}$ . A partir desta seção, as incertezas nos pontos experimentais são resultantes da realização de uma série de medidas.

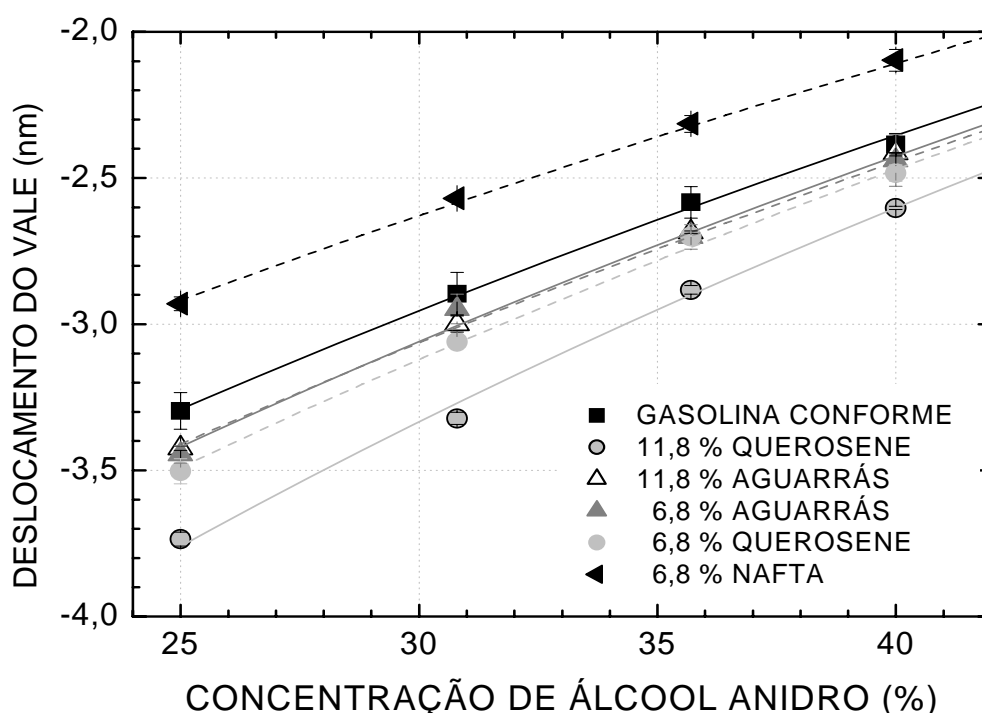


Figura 27 - Sensibilidades para a rede de período longo com período de 649  $\mu\text{m}$  e 53 pontos quando a concentração de álcool anidro é modificada em amostras diferentes de gasolina, mas que possuem a mesma proporção inicial de álcool anidro.

Da figura 27 pode-se observar que, para a concentração de álcool igual a 25 %, todas as amostras analisadas são distinguidas da amostra de gasolina comercial conforme (■), uma vez que a presença ilegal de solventes nas amostras resulta em deslocamentos em comprimentos de onda que podem ser medidos. Entretanto, a pequena diferença entre os deslocamentos em comprimentos de onda obtida para as amostras contendo aguarrás (0,04 nm), representadas por  $\triangle$  e  $\blacktriangle$ , indica que é difícil a distinção entre elas, mesmo para o caso em que a proporção de aguarrás numa amostra é aproximadamente o dobro da outra.

Repetindo as medidas para uma rede com período de 595  $\mu\text{m}$  e 60 pontos e outro lote de gasolina A foram obtidas as curvas da figura 28 [196]. Novamente, todas as amostras analisadas para a concentração de álcool igual a 25 % foram distinguidas da amostra de gasolina comercial conforme (■), sendo que, nesse caso, as amostras contendo aguarrás ( $\triangle$  e  $\blacktriangle$ ) apresentaram um maior desvio em comprimento de onda (0,09 nm). Verifica-se ainda uma conduta de deslocamento semelhante para as amostras preparadas quando comparada com a figura 27, com exceção da amostra com 11,8 % de aguarrás ( $\triangle$ ), que teve um deslocamento relativo da curva de resposta superior ao daquele obtido para a rede anterior.

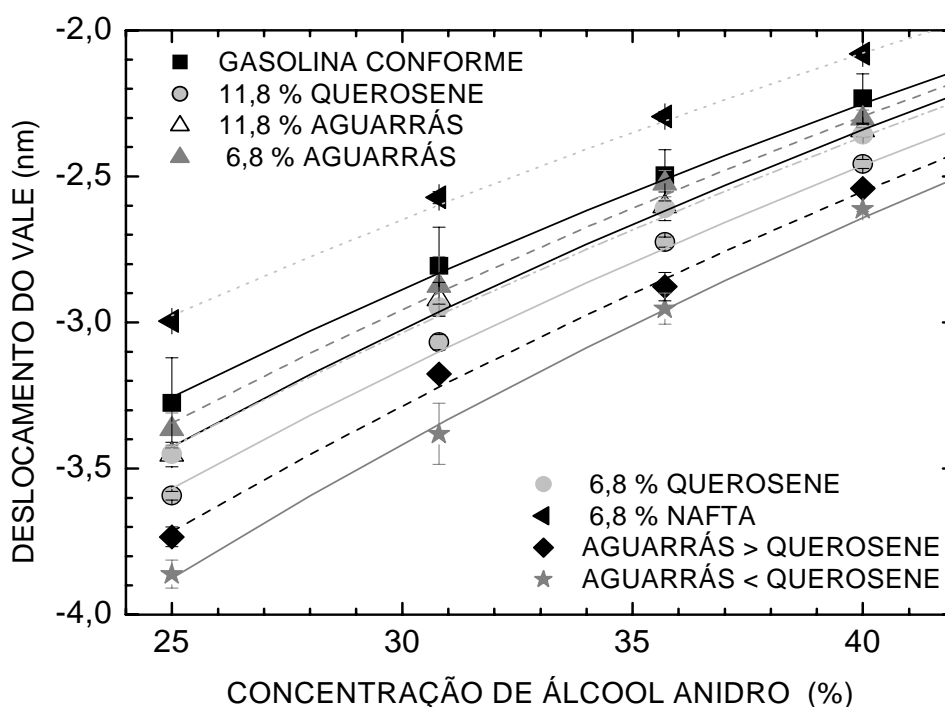


Figura 28 - Sensibilidades para a rede de período longo com período de 595  $\mu\text{m}$  e 60 pontos quando a concentração de álcool anidro é modificada em amostras diferentes de gasolina, mas que possuem a mesma proporção inicial de álcool anidro [196].

A diferença nos resultados pode ser devida a uma melhor resolução obtida com a rede com período de 595  $\mu\text{m}$  em relação à rede com período é igual a 649  $\mu\text{m}$ , ou a uma alteração na composição das amostras contendo aguarrás. Isso pode ter ocorrido, por exemplo, por um mau acondicionamento da gasolina no frasco (figura 27), ocasionando uma alteração dos resultados provenientes das séries de medidas realizadas com um intervalo de vinte dias. Ao comparar as figuras 27 e 28 verifica-se pela figura 28 que as amostras de gasolina contendo 11,8 % de solvente em sua composição provocam um desvio em comprimento de onda da LPG, com relação àquele da gasolina conforme, quase que duas vezes maior que aqueles desvios obtidos para as amostras de gasolina contendo 6,8 % de solvente, conforme esperado.

Entretanto, tais deslocamentos proporcionais não ocorreram na figura 27 para as amostras de gasolina contendo aguarrás, onde praticamente um mesmo desvio ou deslocamento em comprimento de onda foi obtido. De fato, como houve um desvio em comprimento de onda detectável e maior que 0,1 nm para a amostra de gasolina que continha 11,8 % de aguarrás ( $\Delta$ ) em relação à gasolina conforme ( $\blacksquare$ ), era esperado que a rede também respondesse com a presença da amostra que continha 6,8 % deste solvente ( $\blacktriangle$ ), mas agora com um desvio em comprimento de onda localizado entre aquele obtido para a amostra de gasolina conforme ( $\blacksquare$ ) e para a amostra de gasolina que continha 11,8 % de aguarrás ( $\Delta$ ).

Contudo, o deslocamento medido está próximo do limite máximo estabelecido para o desvio em comprimento de onda, que é igual a 0,1 nm, permitindo que esse resultado seja possível. Mesmo assim, os resultados encontrados para a rede com período de 595  $\mu\text{m}$  (figura 28) mostram-se mais coerentes ou porque são mais resolvidos ou porque as amostras não sofreram modificações detectáveis pelo sensor. Adicionalmente, eles indicam a possibilidade de detecção da adulteração com o uso de LPG quando diferentes solventes estiverem presentes na gasolina comercial mesmo com a concentração de álcool anidro de acordo com a regulamentação.

Dependendo de onde se localiza o comprimento de onda do vale de ressonância em relação àquele obtido para a gasolina comercial conforme ( $\blacksquare$ ) é também possível identificar quais os solventes são usados na adulteração. Solventes com índices de refração menores que o da gasolina A conforme têm suas curvas acima à da gasolina comercial conforme. Por outro lado, solventes com índices de refração maiores que a da gasolina A conforme têm suas curvas abaixo daquela obtida para a gasolina comercial conforme [196].

A figura 28 também mostra a resposta da LPG quando múltiplos solventes (aguarrás e querosene), são simultaneamente adicionados na gasolina [196], amostra 7 (◆) e amostra 8 (★), tabela 2. Pode-se verificar que os comprimentos de onda do vale de ressonância para a concentração de álcool igual a 25 % estão ainda mais distantes daquele para a gasolina comercial conforme. Isso porque os dois solventes usados nessas amostras aumentam o índice de refração, deslocando a resposta da rede para menores comprimentos de onda. Outro resultado esperado é que a resposta da LPG para a amostra contendo mais querosene (★) esteja mais afastada que àquela contendo mais aguarrás (◆), pois o índice de refração do primeiro é maior que o do segundo solvente.

Os resultados obtidos com a LPG com período de 595  $\mu\text{m}$ , embora sejam melhores que para a rede com período de 649  $\mu\text{m}$ , são ainda pouco resolvidos considerando as amostras utilizadas, deixando algumas respostas desta rede para estas amostras muito próximas umas das outras. No entanto, esses resultados dependem da sensibilidade da LPG a um solvente particular, e também da magnitude da mudança de índice de refração obtida quando é colocado um fluido na amostra em estudo para alterar o índice de refração.

Nota-se, por exemplo, que adicionar álcool anidro nas amostras de gasolina em análise pouco contribui para a melhora na resolução, isto é, a separação entre as amostras diminui com a concentração de álcool anidro, figuras 27 e 28. Isso porque o acréscimo de álcool anidro resulta numa diminuição do índice de refração da amostra e, com isso, a LPG é levada a operar numa região aonde ela apresenta menor sensibilidade.

Apesar das restrições discutidas no parágrafo anterior, as LPG usadas mostram que elas poderiam ser empregadas para detectar amostras não conforme com elevadas concentrações de solventes, sendo estes os valores de concentrações mais comuns para quem busca obter uma boa margem de lucro com a adulteração de combustíveis.

#### 4.3.4 Operação das LPG na região de elevada sensibilidade

Como indicado no item 4.3.3, uma das maneiras de aumentar a resolução da medida do índice de refração do meio externo é pela transformação deste índice de refração em um outro que pertença à região de elevada sensibilidade da LPG.

Na figura 25 foi visto que diferentes concentrações de tíner na gasolina A, entre 60 e 80 %, provocaram mudanças suficientes no índice de refração da amostra original para que a subamostra resultante estivesse com um índice de refração deslocado para a região maior sensibilidade da LPG. Assim sendo, o fluido de referência inicialmente utilizado para as medidas de índice de refração na região de maior sensibilidade da LPG foi o tíner.

Entretanto, é importante notar que tanto o tíner quanto a gasolina comercial têm o tolueno em suas composições, o que provoca uma inconsistência com a condição descrita na seção 3.4.4, a de que a substância de referência não deveria conter em sua composição compostos presentes na gasolina porque isso comprometeria o método de medida. Contudo, essa escolha foi mantida por se estar trabalhando com amostras de laboratório, em que a concentração de tolueno podia ser estabelecida como zero.

Porém, a busca de uma região de maior sensibilidade da rede trouxe instabilidades nas medidas do vale de atenuação. Isso foi verificado ao efetuar o procedimento de tirar uma subamostra contendo tíner da ampola e de recolocá-la para repetir a medida. Observou-se que o vale da rede deslocava-se gradativamente após a realização de tal procedimento. Diante disso, na busca de identificar a causa desses deslocamentos adicionais, foram feitas medidas de aquisição temporal da resposta da rede aos diferentes fluidos utilizados seguindo os procedimentos também citados na seção 3.4.4. Essas medidas permitiram escolher os fluidos que mantinham o desvio em comprimento de onda da rede igual ou menor que aquele preestabelecido, mesmo para índices de refração próximos a região de elevada sensibilidade da LPG, obtendo como resultado final um sistema de medida de índice de refração com melhor resolução.

A figura 21 mostra as evoluções temporais obtidas em dois dias diferentes, DIA 1 e DIA 2, para a mesma rede imersa no álcool anidro. A mesma resposta temporal, mas com a realização da correção do desvio em comprimento de onda para a substância de referência está mostrada na figura 29. Nesse caso, ao invés de utilizar o valor do comprimento de onda para o álcool anidro no fim da medida, para a correção, foi utilizado o valor médio do comprimento de onda obtido em cada evolução.

Além da semelhança entre as curvas, pode-se verificar que a máxima variação em comprimento de onda para um tempo de 4200 s (70 minutos) foi menor que 0,05 nm. Assim, medidas feitas com álcool anidro não necessitam de um tempo de espera para a leitura da

resposta da LPG, considerando que o limite máximo estabelecido para o desvio em comprimento de onda quando uma mesma amostra ou subamostra era recolocada na ampola de vidro foi mantido o mesmo das medidas anteriores (0,1 nm). O deslocamento para maiores comprimentos de onda é devido a um aumento na temperatura ambiente de aproximadamente 0,4 °C durante a aquisição. Os grandes desvios observados no início da medida correspondem a grande variação do índice de refração do meio externo quando da inserção do fluido que seria usado na medida de evolução temporal.

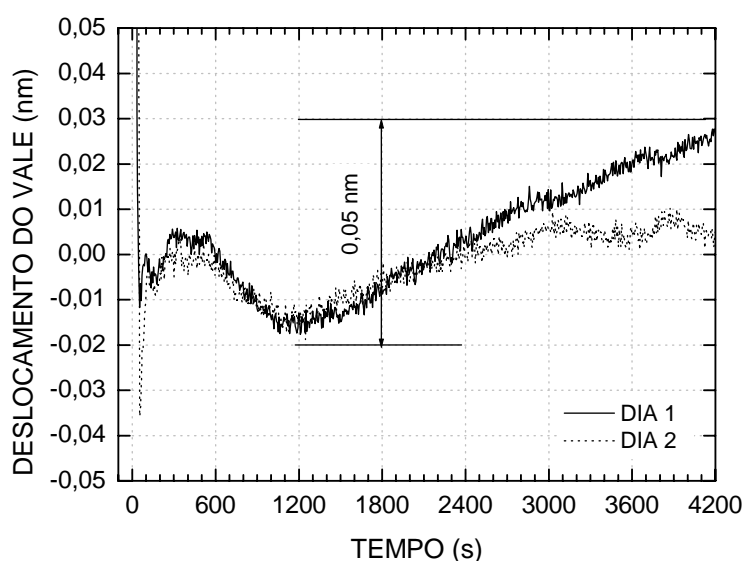


Figura 29 - Evolução temporal da LPG quando ela estava imersa no álcool anidro após fazer a correção em comprimento de onda para o fluido de referência, conforme seção 3.4.3.

Nota-se também pela figura 29 que a incerteza na determinação do comprimento de onda pelo sistema de medida é cerca de  $\pm 5$  pm, sendo principalmente limitado pelo equipamento de medida (OSA).

As evoluções temporais das amostras de gasolina comercial e daquelas contendo aguarrás com 6,8 % (amostra 4) e querosene com 6,8 % (amostra 5), estão mostradas na figura 30. O fluido de referência usado para essas medidas foi o álcool anidro, sendo que o valor do comprimento de onda para este fluido foi obtido após a aquisição temporal da subamostra em análise.

Como pode ser verificado pela figura 30, as variações nas posições do vale de atenuação ou de ressonância da rede ainda são menores que o limite máximo estabelecido para o desvio em comprimento de onda, sendo que o maior deslocamento em comprimento de



onda encontrado é de 0,06 nm para a amostra que contém aguarrás. Logo, essas amostras também permitem que a resposta da LPG possa ser medida logo após as suas inserções na ampola de vidro.

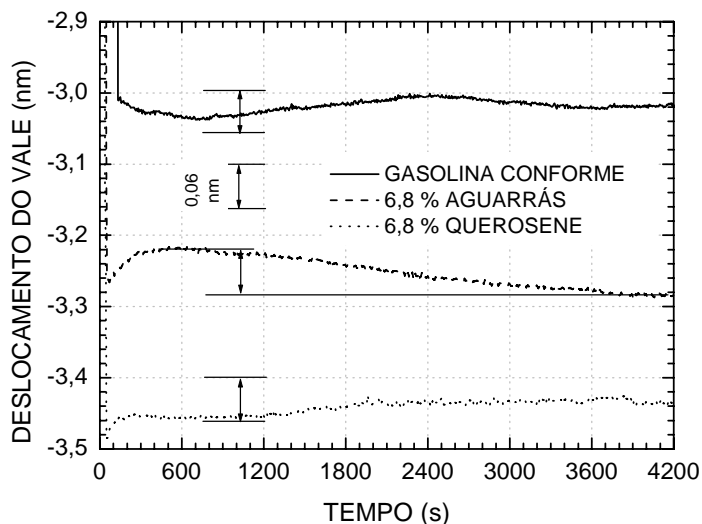


Figura 30 - Evolução temporal da LPG quando ela estava imersa em diferentes amostras de gasolina sem tiner. O deslocamento máximo do vale de atenuação é de aproximadamente 0,06 nm para a amostra que contém aguarrás.

Deslocamentos do vale de atenuação maiores que o limite máximo estabelecido para o desvio em comprimento de onda foram obtidos para as amostras citadas anteriormente, mas com 90,9 % de tiner em sua composição, figura 31. Essas subamostras foram feitas para simular o procedimento de deslocar os índices de refração das amostras para a região de maior sensibilidade, ou seja, para índices de refração próximos ao da casca da fibra. Variações de 1,52; 0,25; e 0,38 nm, foram obtidas, respectivamente, para a gasolina comercial conforme, e gasolinas com aguarrás e com querosene, que continham 90,9 % de tiner.

O deslocamento do vale de ressonância quatro vezes maior para a gasolina comercial com relação àquela com querosene teria ocorrido não somente por causa da composição da amostra, mas porque o volume da amostra com gasolina comercial conforme quase não foi o suficiente para cobrir a rede. Esse resultado comprova a importância de se ter um tubo de vidro especialmente projetado e dedicado para ser utilizado com amostras de gasolina. Assim, a rede fica imersa num volume grande de fluido e não suscetível a evaporação da amostra em estudo. Aqueles resultados mostram também que a evolução temporal da resposta da LPG de um sistema de leitura e de caracterização pode ser útil tanto para projetar quanto para

determinar a resolução do sistema ou otimizar uma montagem usando as redes de período longo como sensor de índice de refração.

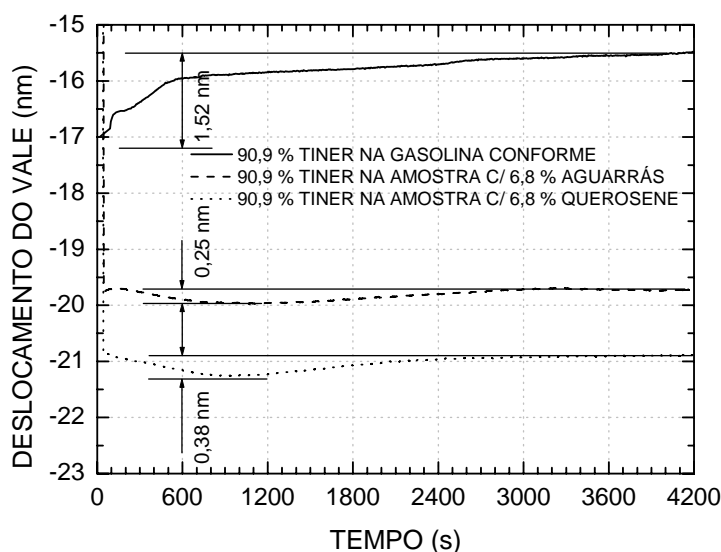


Figura 31 - Evolução temporal da LPG quando ela estava imersa em diferentes subamostras de gasolina com tiner. O deslocamento máximo do vale de atenuação é de aproximadamente 1,52 nm para a amostra de gasolina comercial contendo 90,9 % de tiner.

Constata-se também da figura 31 que a adição de tiner causou instabilidades na resposta da rede. Devido a isso, para uma mesma rede, investigou-se quais eram suas respostas temporais quando ela estava imersa em cada uma das substâncias usadas até o momento nos experimentos (nafta, gasolina comercial, aguarrás, querosene, óleo de soja e tiner) a fim de isolar as prováveis substâncias que poderiam causar esse tipo de problema, figura 32. O óleo de soja foi incluído nas medidas por ser um hidrocarboneto solúvel na gasolina e apresentar um índice de refração elevado, podendo levar os índices de refração das amostras de gasolina para a região de maior sensibilidade da rede quando usado como fluido de referência.

Para analisar os resultados de evolução temporal dos fluidos isolados, eles foram separados em duas colunas, sendo que aqueles que provocaram deslocamentos do vale menores que 0,1 nm ficaram na coluna da esquerda, indicando uma resposta temporal da LPG mais estável na presença destes fluidos do que na presença dos fluidos da coluna da direita. As flutuações da posição dos vales foram de aproximadamente 0,05 nm para a nafta e para a gasolina, de 0,09 nm para a aguarrás, e de 1,0; 0,16 e maior que 2,5 nm para o querosene, o óleo de soja, e o tiner, respectivamente.

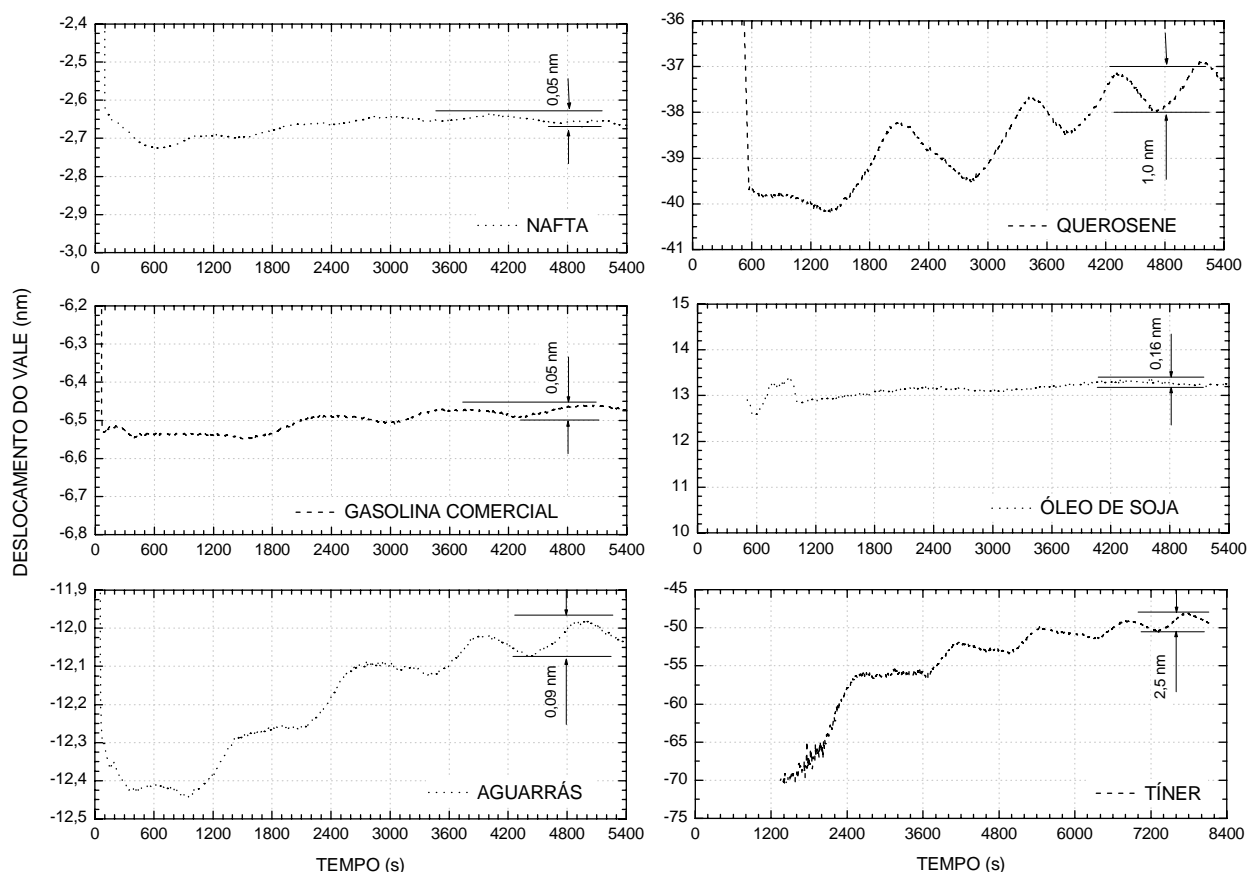


Figura 32 - Evolução temporal da LPG na presença das substâncias usadas nos experimentos de medida de índice de refração. Os deslocamentos do vale com a utilização das substâncias da coluna da esquerda são menores do que 0,10 nm, enquanto que com as substâncias da coluna da direita são maiores do que 0,16 nm.

Ao comparar as flutuações da figura 32 com as evoluções temporais anteriores verifica-se que embora o querosene se apresente como um fluido que poderia causar instabilidades na resposta da rede, em pequenas proporções (menores ou iguais a 11,8 %) ele não causa este tipo de problema (figura 30).

Por outro lado, ao se tentar usar em proporções elevadas os fluidos que provocam grandes oscilações na resposta da rede, em relação ao desvio em comprimento de onda estabelecido, pode-se obter respostas instáveis como aquelas observadas na figura 31, deixando inviável o experimento de análise de materiais envolvendo redes de período longo. Para a nafta e a gasolina as oscilações são semelhantes às do álcool anidro, determinando que as amostras contendo estes compostos não precisam de um tempo de espera para a leitura da resposta da LPG. As flutuações periódicas na posição do vale de atenuação são devidas à atuação periódica do condicionador de ar.

Os resultados obtidos para a evolução temporal ainda revelam que os fluidos que possuem índices de refração maiores que 1,4524 (querosene), e menores que o índice de refração da casca da fibra óptica, causam instabilidades na resposta de LPG. Isso porque na região em que o índice de refração da subamostra é muito próxima ao do índice de refração da casca da fibra óptica quaisquer variações no índice, seja por temperatura, por deformação longitudinal ou por erros no preparo das proporções para produzir as subamostras, poderiam ocasionar grandes deslocamentos em comprimento de onda do vale de atenuação.

O óleo de soja possui um índice de refração elevado (1,4742) e maior que o da casca da fibra. Por isso, sua resposta temporal é diferente dos outros fluidos utilizados e não pode ser comparada com a deles.

#### 4.3.5 O método otimizado de análise de qualidade de combustíveis

Sabendo que o tiner usado em nossos experimentos (thinner 2000 da Farben) não é adequado para auxiliar na análise de qualidade da gasolina, optou-se em usar o óleo de soja, que possui um índice de refração elevado (1,4742) e não existe nas amostras de gasolina, o que garante que esta substância de referência possui uma concentração inicial na amostra igual a zero e segue as condições citadas na seção 3.4.4.

Para garantir que as proporções de óleo de soja usadas nas amostras não ocasionariam grandes instabilidades na resposta da rede, antes de se realizar as medidas de qualidade da gasolina, foi primeiramente efetuada uma medida de evolução temporal para uma das amostras deste experimento com uma proporção intermediária (50 % de óleo de soja e 50 % de gasolina comercial). A figura 33 compara as evoluções temporais da LPG na presença desta amostra e na presença de gasolina comercial. Pode-se verificar que a oscilação do vale de atenuação é menor que 0,10 nm, o limite máximo estabelecido para o desvio em comprimento de onda para as medidas com uma única subamostra. Logo, essa conduta é satisfatória para a continuidade das medidas de determinação de qualidade de combustíveis.

Após a escolha do óleo de soja como substância de referência, foram repetidas as medidas para as amostras de gasolina comercial conforme (■) e aquelas contendo aguarrás nas proporções de 6,8 % (amostra 4, ▲) e 11,8 % (amostra 3, △). Entretanto, o deslocamento relativo do vale de ressonância foi feito com relação ao comprimento de onda obtido para o

álcool anidro. Esse procedimento foi adotado porque o óleo de soja é muito viscoso, tornando difícil sua inserção na ampola de vidro. A figura 34 mostra as respostas da LPG obtidas quando o óleo de soja é usado como substância de referência.

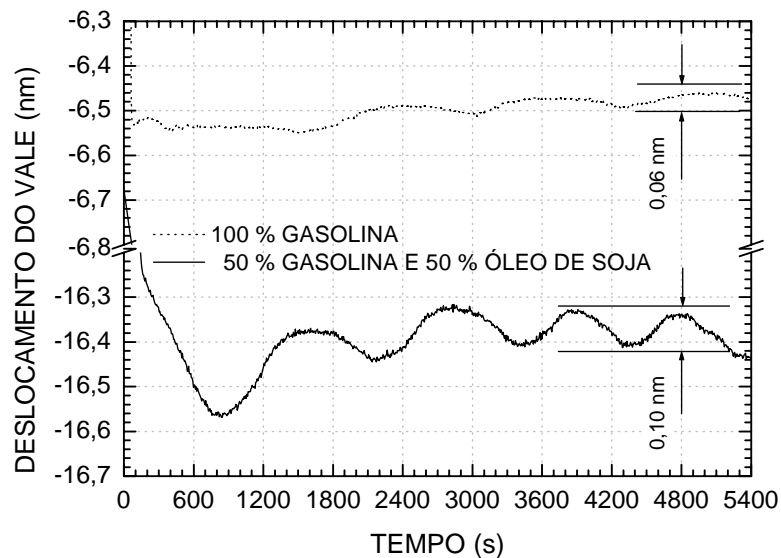


Figura 33 - Evolução temporal da LPG quando ela é imersa na gasolina comercial e numa mistura contendo 50 % de gasolina comercial e 50 % de óleo de soja.

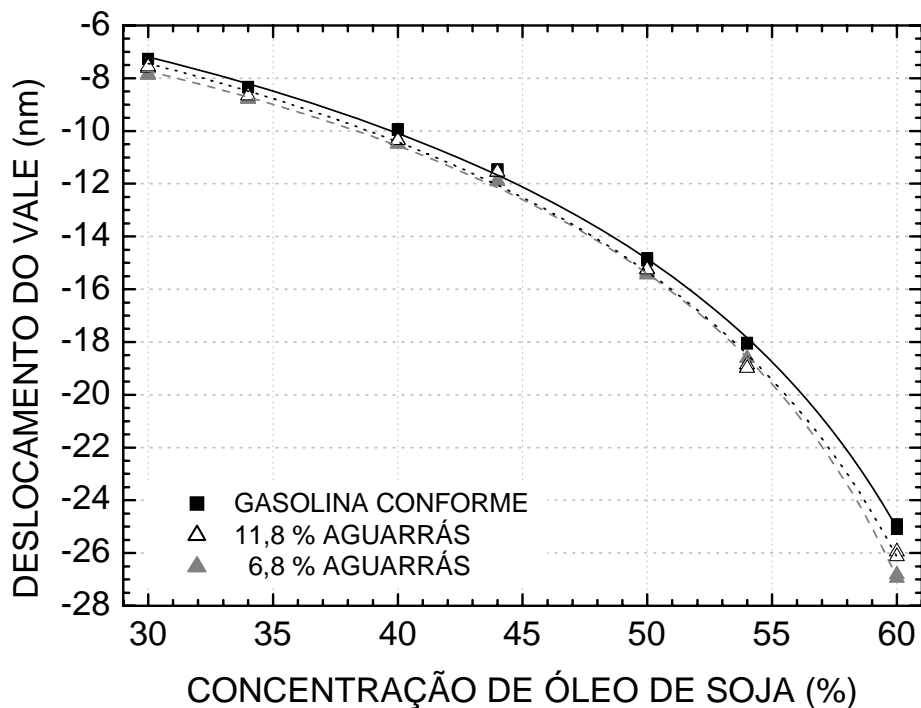


Figura 34 - Determinação da conformidade da gasolina usando como substância de referência o óleo de soja.

Comparando-se os resultados dessa figura com os da figura 28, onde o melhor valor obtido para a separação entre as amostras contendo aguarrás foi de 0,09 nm usando como substância de referência o álcool anidro, observa-se que a adição controlada de óleo de soja tornou mais fácil distinguir estas duas amostras tanto nas concentrações de óleo de soja entre 30 e 40 % quanto entre 55 e 60 %, obtendo-se uma diferença média entre os deslocamentos em comprimento de onda para estas faixas de concentração de 0,23 nm e 0,36 nm, respectivamente.

Para concentrações de óleo entre 40 e 55 % as curvas das amostras contendo aguarrás aproximam-se de modo que é difícil identificar as amostras individualmente e, portanto, esta faixa de concentrações deve ser evitada.

#### 4.3.6 Sensor de qualidade de combustíveis – Medida de densidade

Até o momento as medidas e as análises envolvendo gasolina e LPG foram feitas por uma relação entre o índice de refração, traduzido para deslocamentos em comprimento de onda pela LPG, e a concentração em volume de uma substância de referência. No entanto, o índice de refração não pertence ao conjunto de parâmetros para a determinação da conformidade da gasolina listados pela Agência Nacional de Petróleo. Logo, os resultados apresentados até esta seção, embora indicassem que a LPG pode detectar mudanças provocadas na gasolina pela inserção de fluidos diferentes, não podem ser comparados com aqueles já preestabelecidos pela ANP, e uma correlação entre comprimento de onda (ou índice de refração) com um daqueles parâmetros se faz necessária.

A figura 35 mostra a resposta da LPG para amostras de gasolina, de solventes, do álcool anidro e de misturas entre estes fluidos quando o índice de refração é usado como parâmetro de referência. Os resultados obtidos para dois dias de medida consecutivos usando o álcool anidro, a gasolina A e misturas entre eles estão representados na figura por retângulos (□) e triângulos abertos (△), respectivamente. A gasolina C ou gasolina comercial conforme (25 % de álcool anidro e 75 % de gasolina A) está representada por um círculo sólido e preto (●), e a aguarrás e o querosene estão representados por asteriscos (\*). Amostras de gasolina com 25 % de álcool anidro, mas com algum solvente adicionado à gasolina A de forma intencional, estão identificadas por estrelas (☆).

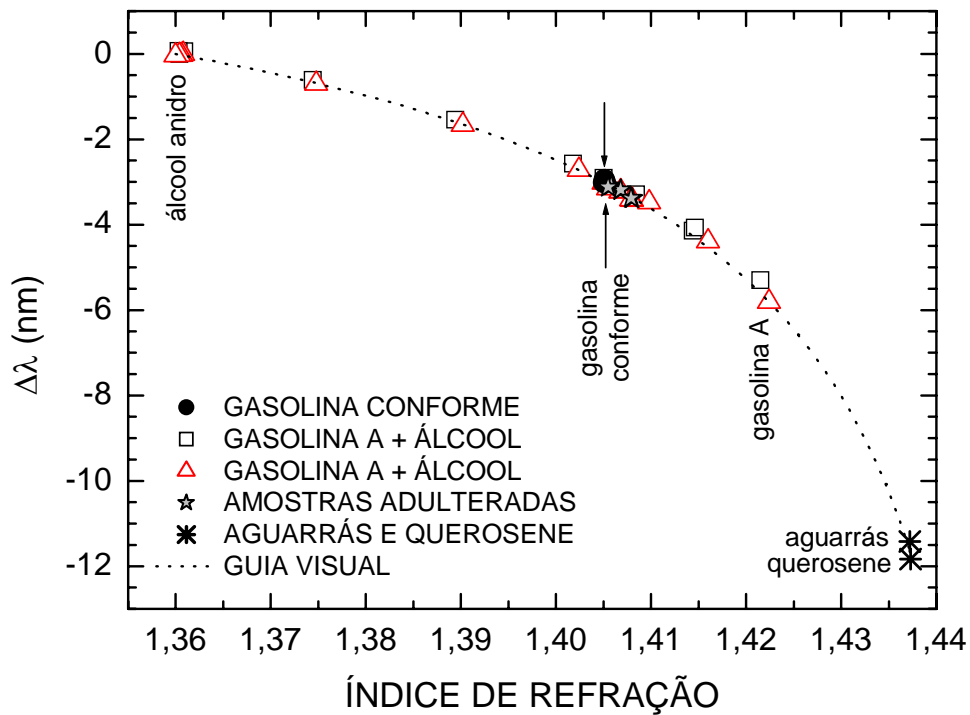


Figura 35 - Sensibilidade da LPG ao índice de refração.

Verifica-se na figura 35 e na tabela 4 que algumas amostras que pertencem ao conjunto de gasolinas não conformes (representadas pelo símbolo  $\star$ ) possuem um índice de refração similar à da gasolina conforme e podem comprometer o método de medida. As incertezas máximas obtidas para a medida de índice de refração foram de  $\pm 0,0006$  e  $\pm 0,0004$  para as amostras G20 e G25, respectivamente, e menores do que  $\pm 0,0002$  para as restantes. Por outro lado, existem também amostras desse conjunto que são detectadas pela LPG como não conformes porque elas estão fora do ponto estabelecido para a gasolina comercial conforme, logo, os comprimentos de onda obtidos para elas não correspondem àquele para a gasolina conforme (●).

A figura 36 e a tabela 4 mostram como a densidade poderia auxiliar na detecção de adulterantes na gasolina. Quando o álcool anidro é adicionado na gasolina A, são obtidas mudanças proporcionais para a variação de índice de refração e densidade, o que assinala a gasolina conforme com um único valor para o índice de refração e para a densidade considerando este tipo de adulteração. Esse tipo de irregularidade, entretanto, já poderia ser solucionado com o método utilizado para obter a figura 35. Contudo, esse mesmo método pode ficar comprometido quando a porcentagem de álcool é igual ao permitido pela legislação

e a mistura de solventes possui índice de refração similar ao da gasolina A, resultando numa amostra com índice de refração igual ao da gasolina conforme.

Tabela 4. Resultados de índice de refração e densidade para os solventes puros e as gasolinas compostas usadas nos experimentos.

Amostra	Gasolina A (ml)	Álcool anidro (ml)	Solvente	Proporção de álcool (%)	Proporção de solvente (%)	Índice de refração @589 nm	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
-	-	100	álcool	100	-	1,3608	0,785
-	-	-	aguarrásI	-	100	1,4372	0,778
-	-	-	queroseneI	-	100	1,4372	0,783
G00	200	0	-	-	-	1,4224	0,740
G10	180	20	-	10,0	-	1,4060	0,745
G20	160	40	-	20,0	-	1,4098	0,747
G25	150	50	-	25,0	-	1,4052	0,749
G30	140	60	-	30,0	-	1,4024	0,752
G50	100	100	-	50,0	-	1,3902	0,763
G75	50	150	-	75,0	-	1,3748	0,774
amI	300	100	-	25,0	-	1,4050	0,748
amIII	240	95	querosene	25,0	11,8	1,4068	0,753
amV	240	95	aguarrás	25,0	11,8	1,4068	0,752
amVI	300	110	aguarrás	25,0	6,8	1,4055	0,752
amVII	300	110	querosene	25,0	6,8	1,4068	0,750
amIX	270	120	querosene	25,0	6,7	1,4080	0,756
			aguarrás		12,1		
amX	270	120	querosene	25,0	12,1	1,4079	0,756
			aguarrás		6,7		

O método da medida simultânea de índice de refração e de densidade tem o objetivo de eliminar ou amenizar a restrição indicada no parágrafo anterior e, com isso, reduzir as possibilidades de solventes usados pelos fraudadores – porque solventes com índice de refração e densidade iguais a da gasolina A são mais complicados de encontrar. Adicionalmente, esse método utiliza como parâmetro de referência aquele já previamente estabelecido pela ANP, a densidade. A figura 37 mostra os resultados obtidos com a medida



simultânea de índice de refração, traduzido em comprimento de onda, e de densidade para a identificação de conformidade da gasolina.

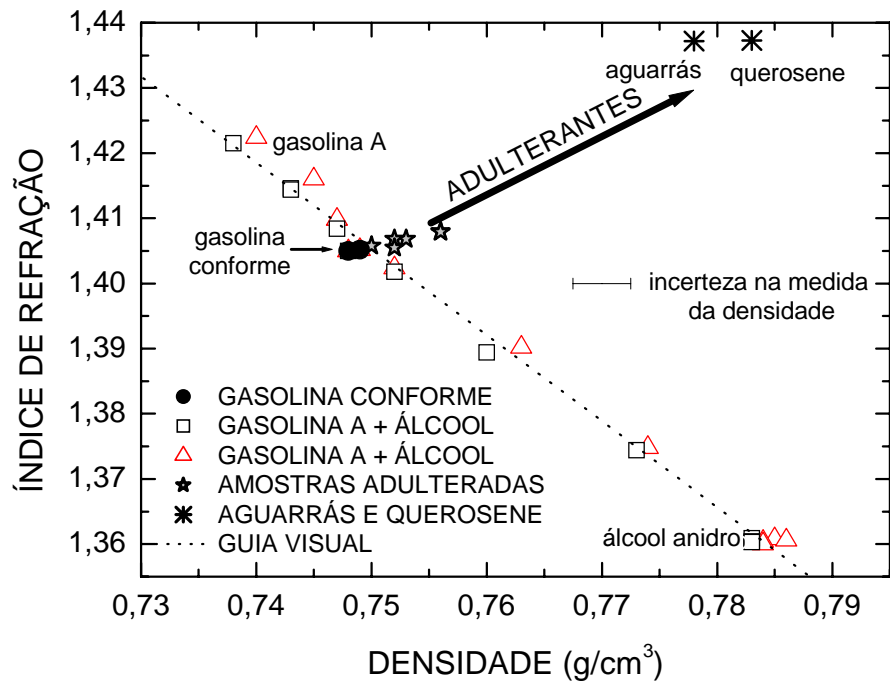


Figura 36 - Índice de refração e densidade para as amostras de gasolina A, gasolina C, álcool anidro, aguarrás, querosene e misturas.

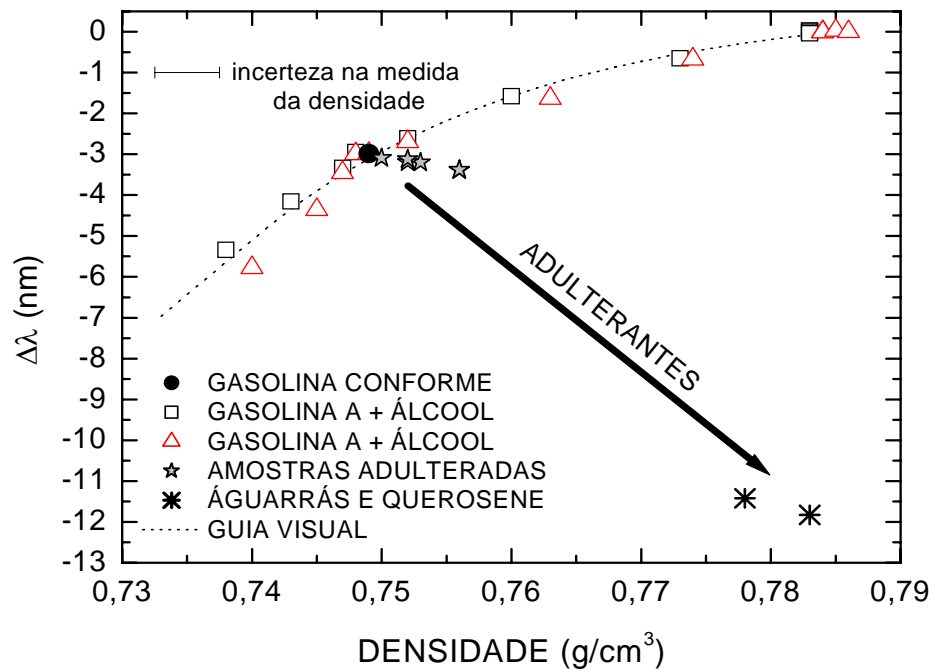


Figura 37 - Resposta da LPG com a densidade.

Como pode ser verificado pelas figuras 36 e 37, para um mesmo índice de refração, que é o equivalente a um mesmo valor para deslocamento em comprimento de onda (figura 37), são obtidos diferentes valores para densidade, solucionando o problema de se analisar amostras de gasolina que apresentavam o mesmo índice de refração da amostra de gasolina C conforme, mas que possuíam adulterantes em sua composição. Além disso, as figuras 36 e 37 mostram que é possível acompanhar o desvio das amostras irregulares em direção aos solventes nelas adicionados, reforçando o emprego deste método de análise de qualidade da gasolina.

Encontram-se no anexo D resultados preliminares da aplicação da técnica proposta para amostras de gasolina analisadas por um dos laboratórios integrados ao Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis da ANP, o LACAUT-UFPR (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos da UFPR). Embora os resultados apontem para a validação da técnica proposta, estudos posteriores são ainda necessários.

#### 4.3.7 Determinação da pureza do biodiesel

A sensibilidade da LPG ao índice de refração do meio externo foi também empregada para medir a presença de óleo de soja no biodiesel. A importância em determinar essa presença pode ser encontrada na literatura [198]-[199], com o seu limite já estabelecido em algumas normas de qualidade do biodiesel [169].

Entretanto, diferentemente das medidas anteriores realizadas com gasolina e solventes nas quais raramente foram medidos índices de refração maiores que o da casca da fibra óptica, este caso tem para as amostras de biodiesel, de óleo de soja e de suas misturas, índices de refração sempre maiores que o índice de refração da casca da fibra. A mudança na faixa de índices de refração exige que as leituras sejam feitas em intensidade, ao invés de comprimento de onda, para a obtenção de maiores resoluções na medida. Assim sendo, a figura 38 mostra a resposta da LPG em intensidade normalizada com relação à intensidade obtida para um fluido de referência escolhido previamente (o álcool anidro) quando o óleo de soja é acrescentado, em proporção em massa, no biodiesel.

A resposta da LPG foi ajustada por uma função exponencial do tipo:

$$I(q) = a_d + b_d \cdot \exp(-c_d \cdot q) \quad (28)$$

onde  $q$  é a proporção de óleo em massa,  $a_d = 0,2660 \pm 0,0027$ ,  $b_d = 0,0822 \pm 0,0024$ , e  $c_d = -0,0198 \pm 0,0015$ , são constantes. O coeficiente de determinação obtido ( $r^2$ ) foi de 0,9968.

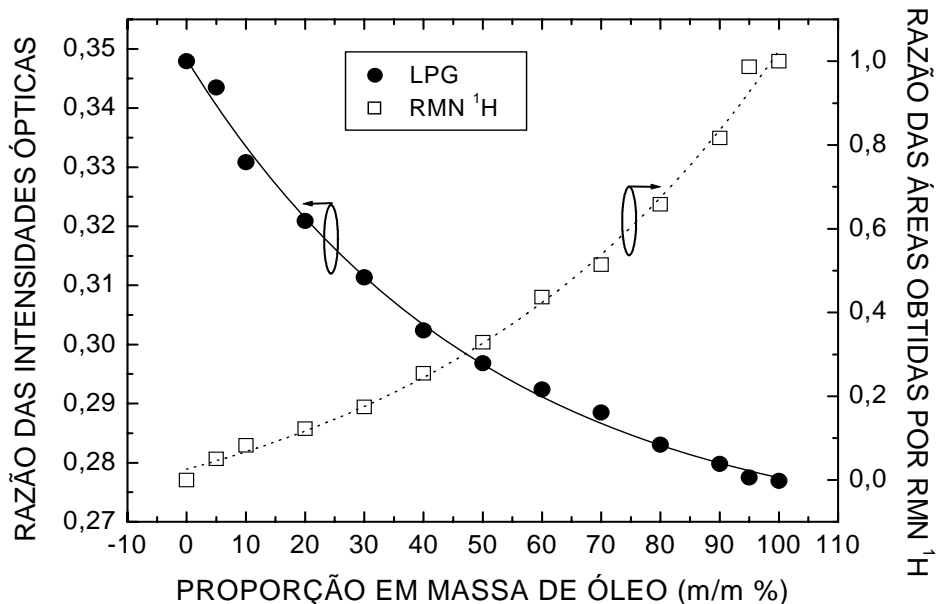


Figura 38 - Resposta da rede de período longo e da análise por RMN <sup>1</sup>H em função da proporção de biodiesel.

A resolução do sistema pode ser obtida usando a função anterior, considerando o pior caso experimental, aquele em que a variação mínima da razão de intensidade óptica foi de 0,0006 para as amostras com proporção de óleo em massa entre 95 % e 100 %. Essa variação em intensidade representa um erro de 0,4 % e 2,6 % para as medidas de concentração de óleo em massa quando o biodiesel puro e o óleo comercial, respectivamente, são colocados em contato com a rede.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H) foi também realizada nas amostras preparadas para evidenciar a presença de óleo de soja nas mesmas [176]. Os resultados estão também mostrados na figura 38.

A resposta obtida com RMN também pôde ser ajustada pela equação (28) e, neste caso, os valores obtidos são:  $a_d = -0,2013 \pm 0,0606$ ,  $b_d = 0,2271 \pm 0,0490$ , e  $c_d = +0,0169 \pm 0,0018$ . O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) é 0,9955.

#### 4.4 REDES COM FASE DESLOCADA

As redes de período longo com fase deslocada foram produzidas no INESC Porto/UOSE. A figura 39 mostra o espectro de transmissão antes da inserção do deslocamento de fase e no fim do processo de gravação para a rede PS-LPG01, uma das redes empregadas nos experimentos descritos a seguir.

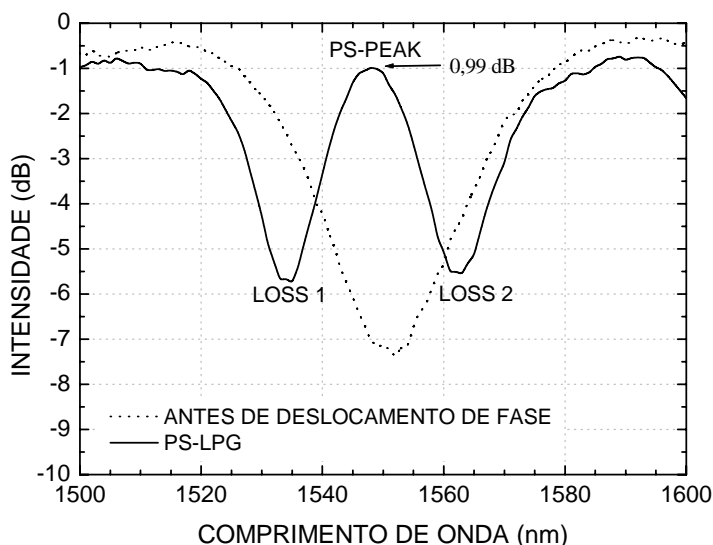


Figura 39 - Espectro de transmissão da PS-LPG01.

Conforme seção 2.4, esse espectro de transmissão para a rede com fase deslocada PS-LPG01 apresenta duas bandas de atenuação, uma em 1534 nm (LOSS 1) e outra em 1562 nm (LOSS 2) e, entre as duas bandas de atenuação, um pico localizado em 1548 nm (PS-PEAK). A largura de banda FWHM (*full-width-half-maximum*) dessa rede é de 18,5 nm com uma perda de inserção de 0,99 dB.

##### 4.4.1 Medidas de índice de refração

As redes de período longo com fase deslocada tiveram sua aplicação inicial na medida de índice de refração de soluções aquosas [200]. Para essa medida, duas configurações foram exploradas: a configuração que permitiu a leitura da PS-LPG01 na transmissão, figura 13(a), ou seja, aquela convencionalmente usada em sistemas com LPG, e a configuração com leitura do espectro de reflexão da PS-LPG01, figura 13(b).

A sensibilidade em comprimento de onda da PS-LPG01 quando o índice de refração do meio externo é alterado está mostrada na figura 40 para as três bandas de ressonância definidas anteriormente: LOSS 1, LOSS 2, e PS-PEAK, onde os deslocamentos em comprimento de onda são relativos as posições das bandas de ressonância quando a rede se encontra imersa na água pura.

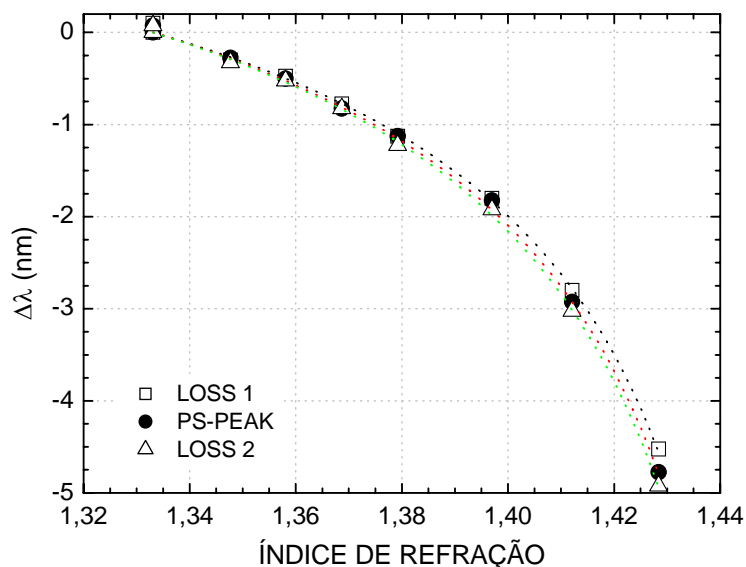


Figura 40 - Resposta em comprimento de onda da PS-LPG01 quando o índice de refração circunvizinho à rede é alterado. Os espectros usados para a obtenção dessa resposta são aqueles obtidos na configuração convencional de leitura de LPG.

Os resultados apresentados na figura 40 estão de acordo com aqueles publicados anteriormente por outros autores, ou seja, quando o índice de refração do meio externo aumenta, porém ainda é menor que o da casca, ocorre um deslocamento das ressonâncias da LPG para menores comprimentos de onda. Verifica-se também que a ressonância LOSS 2 exibe uma sensibilidade um pouco maior comparada com as outras duas ressonâncias devido a sua localização no espectro estar nas regiões de maiores comprimentos de onda em relação as outras duas ressonâncias da PS-LPG01.

#### 4.4.2 Resolução do sistema

A variação da potência óptica em 1552,8 nm como função do índice de refração do líquido externo tanto para medidas na transmissão quanto na reflexão está mostrada na

figura 41. A medida na transmissão foi feita após a medida na reflexão usando o mesmo conjunto de amostras, que eventualmente eram contaminadas com aquelas anteriormente inseridas no recipiente. Por isso, os valores de índice de refração mostrados na figura 41 não foram os mesmos para as duas configurações analisadas.

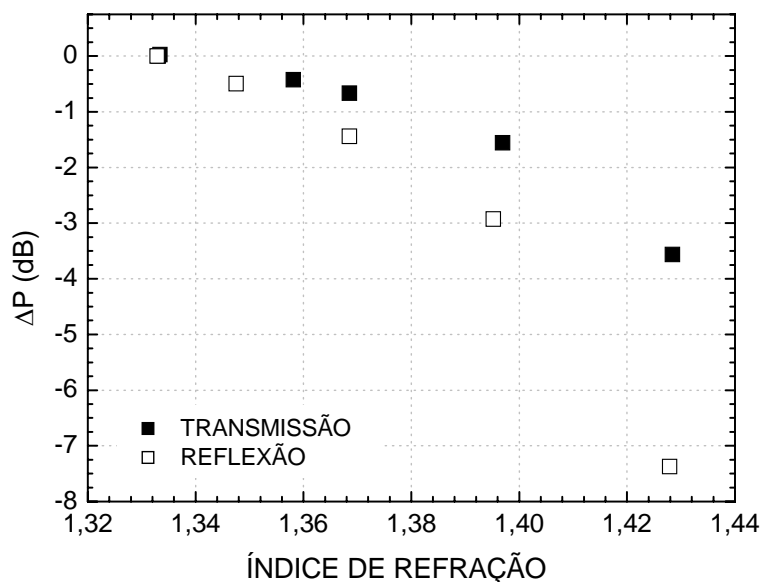


Figura 41 - Variação da potência óptica em 1552,8 nm como função da mudança do índice de refração do meio externo para as medidas de espectro na transmissão e na reflexão.

É interessante notar que a escolha do comprimento de onda em 1552,8 nm, localizado no lado direito do PS-PEAK, não foi arbitrária. Ele foi escolhido depois da análise da evolução do espectro de transmissão da PS-LPG01 para a faixa de índices de refração desejada, entre 1,3333 e 1,4283, à procura de uma região espectral na qual a mudança de potência fosse elevada, mas não máxima. Esse procedimento foi feito para evitar uma mesma medida de potência para índices de refração diferentes em análise. Isso poderia ocorrer quando, num primeiro momento, a leitura de potência fosse feita usando o lado direito da PS-PEAK e após o deslocamento da função de transferência da PS-LPG01 devido ao acréscimo de índice de refração, a segunda leitura de potência fosse feita com o lado esquerdo do PS-PEAK.

Como pode ser observado pela figura 41, a variação de potência causada pela mudança do índice de refração do meio externo aproximadamente dobra para as medidas na reflexão. Esse resultado é esperado devido à dupla passagem da luz presente no núcleo da fibra pela PS-LPG, o que equivale a um dispositivo com comprimento efetivo maior e uma conseqüente

menor largura de banda (figura 14), resultando diretamente em uma redução da largura de banda da função de transferência da PS-LPG. Essa característica tem conseqüências positivas no desempenho do sistema, levando a um aumento na resolução do sistema, uma característica importante quando se trabalha com materiais com índices de refração semelhantes. Por outro lado, as variações em comprimento de onda induzidas no dispositivo pelas mudanças do índice de refração do meio externo são essencialmente as mesmas tanto para as medidas na transmissão quanto para as medidas na reflexão. Isso porque os deslocamentos em comprimento de onda ocorrem por causa da mudança do índice efetivo do modo de casca, que é independente da configuração usada para a medida, figura 40.

A figura 42 apresenta a leitura temporal da posição do vale de atenuação para um mesmo meio externo (amostra fixa), juntamente com variações em degrau do mensurando, ocasionadas pelas mudanças das amostras em análise, para as duas configurações.

Mesmo que a sensibilidade da cabeça sensora ao índice de refração seja a mesma em comprimento de onda para as medidas na transmissão e na reflexão, a resolução é melhor no segundo caso. Essa melhora ocorre porque a resolução do sistema de leitura na reflexão não é somente determinada pela sensibilidade intrínseca da rede ao parâmetro de medida, mas também é determinada pelo nível de sinal/ruído presente nas medidas. A razão sinal/ruído altera a precisão com que um equipamento em particular (o OSA neste caso) determina o valor da posição em comprimento de onda das ressonâncias da PS-LPG. Assim, para um nível de sinal/ruído fixo, as flutuações nos valores medidos em comprimento de onda para as ressonâncias são menores para medidas na reflexão que para medidas na transmissão devido à redução da largura de banda da função de transferência da PS-LPG, isto é, os picos de ressonância são melhores definidos na presença do ruído. De fato, os resultados da figura 42 mostram que as flutuações médias para os valores em comprimento de onda são de 0,066 nm e 0,035 nm, para as medidas na transmissão e na reflexão, respectivamente. Isso indica que a nova configuração proposta fornece uma resolução na medida do índice de refração que é aproximadamente o dobro daquela obtida para a configuração convencional.

A resolução em comprimento de onda obtida para os dois sistemas pode ser convertida em resolução em unidades de índice de refração, embora a sensibilidade da PS-LPG ao índice de refração não seja linear (figura 40). Devido a isso, foram consideradas duas regiões de

índices de refração para essa análise, uma localizada em torno de  $1,3348 \pm 0,0017$  e outra em torno de  $1,4006 \pm 0,0006$ .

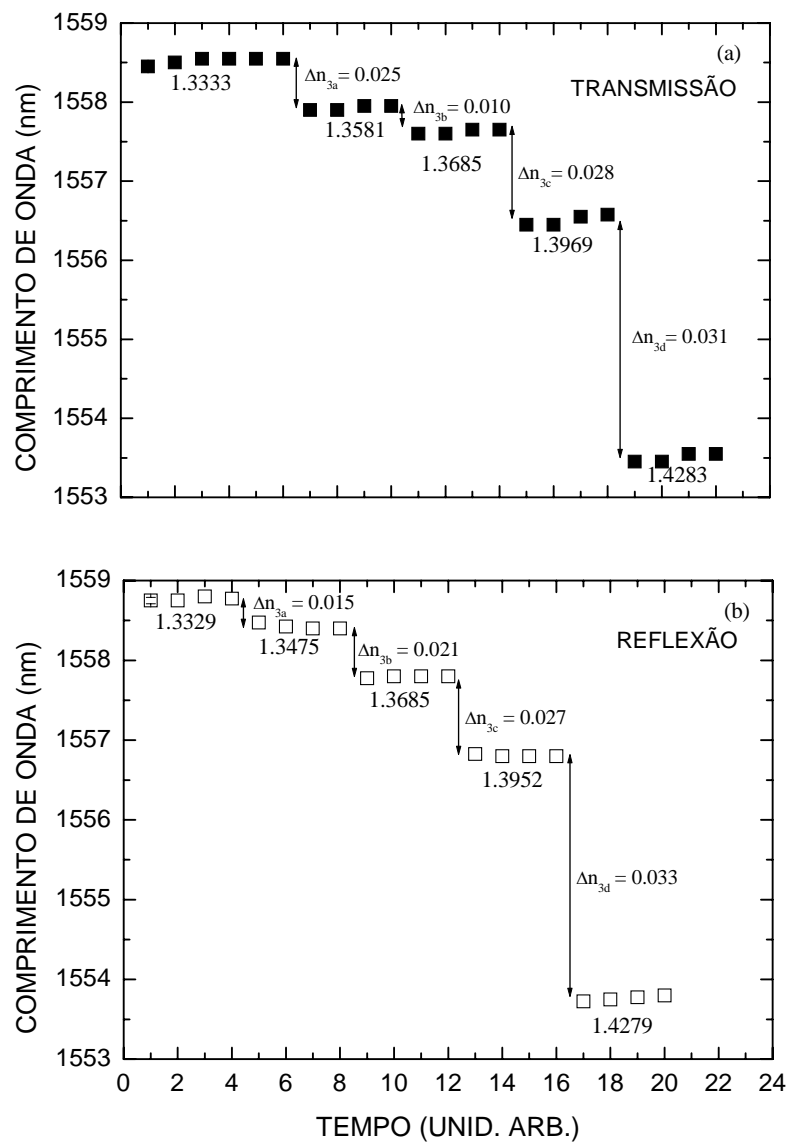


Figura 42 - Estabilidade em comprimento de onda obtida durante as medidas de índice de refração quando as configurações de leitura de espectro (a) na transmissão e (b) na reflexão são usadas.

As resoluções em índice de refração para as duas regiões de índice de refração na transmissão são respectivamente  $2,1 \times 10^{-3} RIU$  e  $1,1 \times 10^{-3} RIU$  e na reflexão são  $1,1 \times 10^{-3} RIU$  e  $0,6 \times 10^{-3} RIU$ , respectivamente.



É ainda interessante notar que a rede sempre esteve imobilizada, mesmo quando da aplicação da camada de prata na extremidade da fibra, uma vez que esta extremidade ficava longe do recipiente de plástico.

#### 4.4.3 Medida de salinidade

A resposta em comprimento de onda para as três ressonâncias da PS-LPG quando o índice de refração varia de 1,3327 a 1,3409 está mostrada na figura 43. Essa faixa corresponde àquela utilizada para a determinação do nível de salinidade na água do mar. Como pode ser visto na figura, para esta faixa de índices de refração a sensibilidade da rede pode ser considerada linear e é igual para as três ressonâncias:  $-19,30 \pm 1,73 \text{ nm/RIU}$  (LOSS 1),  $-19,95 \pm 1,50 \text{ nm/RIU}$  (LOSS 2), e  $-19,00 \pm 1,41 \text{ nm/RIU}$  (PS-PEAK).

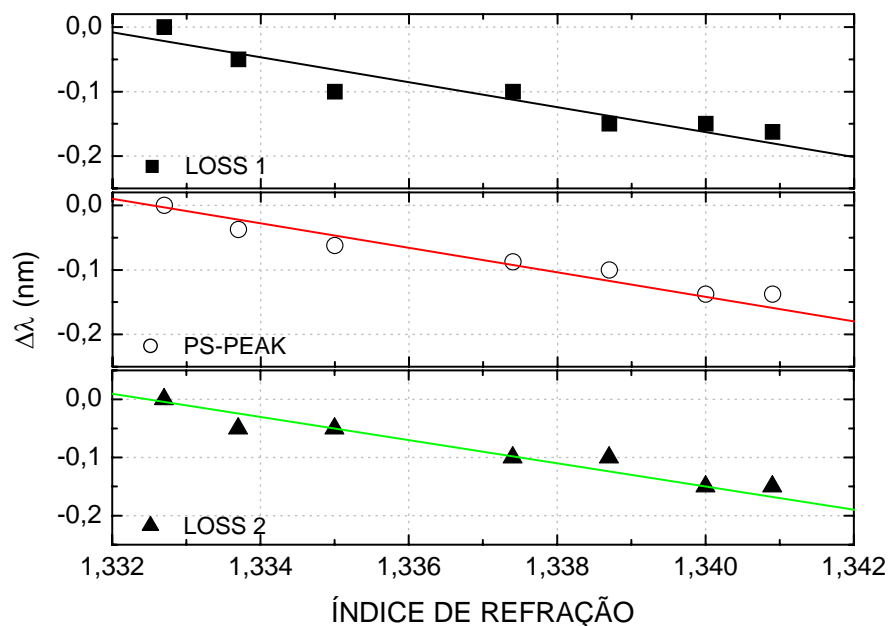


Figura 43 - Sensibilidades em comprimento de onda, obtidas a partir do espectro de reflexão, para as três ressonâncias da PS-LPG para a faixa de índices de refração entre 1,3327 e 1,3409.

A sensibilidade da rede em potência com relação à mudança do índice de refração do meio externo pode ser encontrada na figura 44. Nesse caso, foi usada a linha laser em 1550 nm e a temperatura da sala foi mantida a  $23,4 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

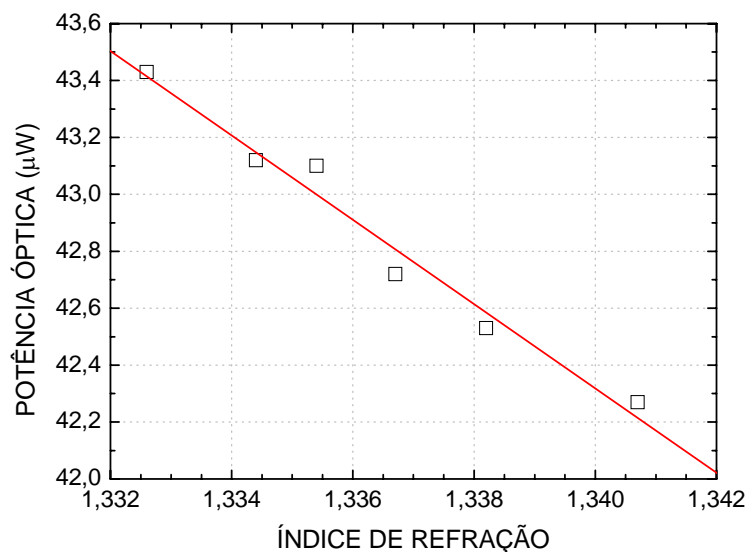


Figura 44 - Variação da potência óptica detectada com o laser em 1550 nm quando o índice de refração da água do mar é alterado.

Como o deslocamento da rede ocorre para menores comprimentos de onda quando o índice de refração do meio externo aumenta, é de se esperar que a leitura da potência óptica seja diminuída para esta variação de índice. Uma sensibilidade de  $-146,14 \pm 7,20 \mu\text{W}/\text{RIU}$  foi obtida.

#### 4.4.4 Melhorias do sistema de interrogação

Outra forma de melhorar a técnica de medida de índice de refração por meio da intensidade é com o uso das duas laterais da ressonância central da PS-LPG. Para verificar isso, dois lasers foram usados, um emitindo em  $\lambda_1 = 1537,8 \text{ nm}$  (gerando P1) e o outro emitindo em  $\lambda_2 = 1552,8 \text{ nm}$  (gerando P2). Conforme o espectro apresentado na figura 15, esses comprimentos de onda estão localizados em lados opostos da função de transferência da PS-LPG. A figura 45 apresenta o resultado desse sistema de interrogação. De fato, tomando a figura 15 como referência e dois lasers, cada um emitindo em cada lado da ressonância central, quando o índice de refração é alterado, esta configuração capta as mudanças de potência em dois comprimentos de onda que, por estarem localizados em cada lado da ressonância central, variam de modo simétrico e oposto, isto é, enquanto de um lado a potência é aumentada, a potência do outro lado é diminuída. Assim, considerando P1 e P2 as potências ópticas detectadas para cada laser, então o cálculo  $[(P1-P2)/(P1+P2)]$

essencialmente dobraria a sensibilidade de leitura do mensurando e, simultaneamente, permitiria a correção das flutuações de potência do sistema.

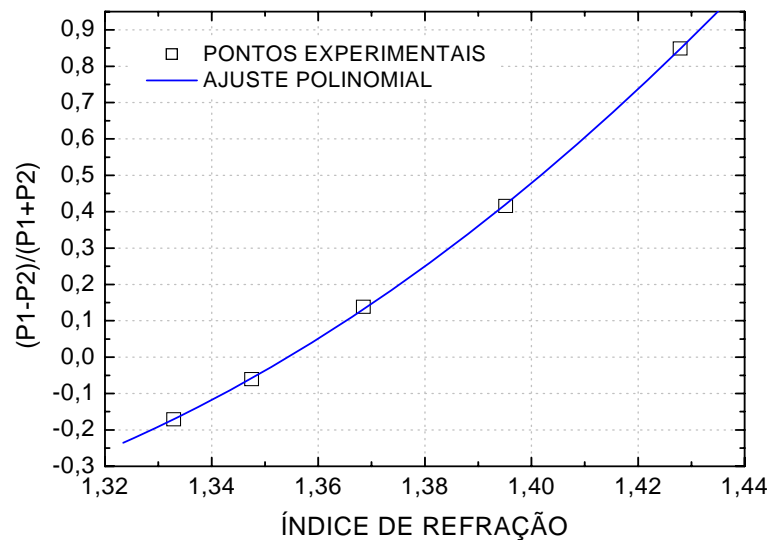


Figura 45 - Variação da potência óptica normalizada  $[(P1-P2)/(P1+P2)]$  em função do índice de refração ( $P1 \rightarrow$  corresponde a potência óptica detectada em 1537,8 nm;  $P2 \rightarrow$  corresponde a potência óptica detectada em 1552,8 nm).

A figura 45 evidencia as mudanças conseguidas para a faixa de índice de refração analisada. Um dos resultados obtidos com a mudança do sistema de interrogação é a curva crescente ao invés de decrescente (figuras 41 e 44) quando o índice de refração aumenta. Tal comportamento é consequência da operação de divisão. Essa característica, contudo, não é preocupante uma vez que ela pode ser corrigida futuramente por processamento de sinais. Numa a solução mais relevante, a função de calibração da figura 45 pode ser modificada pela escolha apropriada das posições de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ .

#### 4.5 SENSIBILIDADE DAS PS-LPG A OUTROS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

##### 4.5.1 Efeito da temperatura

A evolução espectral da PS-LPG02 imersa no ar quando a temperatura do forno é aumentada de 24 para 200 °C está mostrada na figura 46. Como esperado, quando a

temperatura aumenta, as ressonâncias da PS-LPG são deslocadas para maiores comprimentos de onda, uma vez que o coeficiente termo-óptico para a fibra SMF-28 é positivo e o período da rede é maior que  $100 \mu\text{m}$  [30].

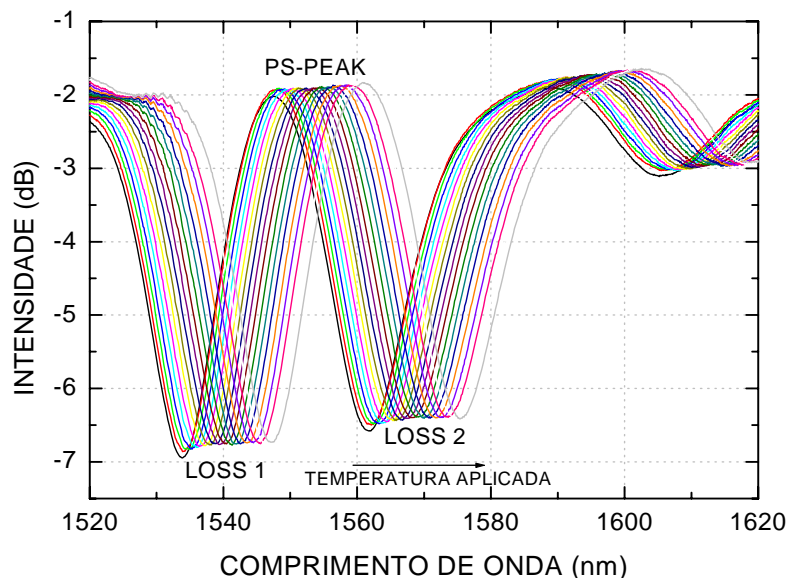


Figura 46 - Evolução espectral da PS-LPG quando a temperatura do forno é aumentada.

Embora a sensibilidade térmica da LPG seja geralmente determinada através de um valor médio, obtido por meio de um ajuste linear [38], na verdade ela é melhor descrita por um polinômio de segunda ordem. Isso pode ser verificado tanto em [38], quanto na figura 47(a), na qual o comprimento de onda de referência é aquele para a rede em temperatura ambiente, e na tabela 5, onde  $r$  é o coeficiente de correlação.

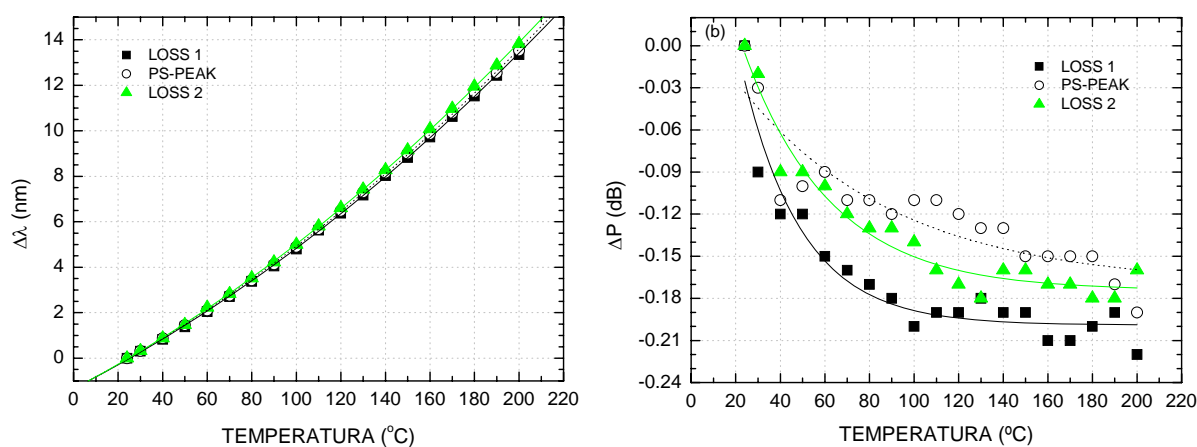


Figura 47 - Mudanças das ressonâncias da PS-LPG (a) em comprimento de onda e (b) em amplitude quando a temperatura externa é aumentada.

Tabela 5. Sensibilidade da PS-LPG02 à variação de temperatura.

Ressonância	Ajuste polinomial
LOSS 1 (nm)	$1532.29+0.0469 \cdot T+1.210 \times 10^{-4} \cdot T^2$ $r = 0.99990$
PS-PEAK (nm)	$1546.41+0.0505 \cdot T+1.205 \times 10^{-4} \cdot T^2$ $r = 0.99990$
LOSS 2 (nm)	$1561.14+0.0510 \cdot T+1.254 \times 10^{-4} \cdot T^2$ $r = 0.99995$

A mudança na amplitude das ressonâncias quando a temperatura é alterada é apresentada na figura 47(b). A variação de potência,  $\Delta P$ , mostrada no gráfico corresponde à diferença entre a amplitude da ressonância na temperatura em análise e a amplitude desta mesma ressonância quando a rede está na temperatura ambiente. As linhas são somente guias visuais. A figura 47(b) mostra ainda que a máxima variação em potência é de 0,22 dB para a ressonância LOSS 1.

O comportamento em comprimento de onda da PS-LPG similar ao da LPG convencional não é surpreendente [90]. Um aumento na temperatura causa um aumento na diferença entre os índices efetivos dos modos envolvidos devido ao coeficiente termo-óptico do núcleo ser maior que o da casca e, com isso, ocorre um desvio em comprimento de onda para maiores valores.

Igualmente para a amplitude, a pequena variação determinada para uma mesma ressonância também depende da mudança dos índices efetivos devido ao aumento da temperatura. Tal fato se deve à integral de sobreposição dos modos que são dependentes desses parâmetros [90]. Por fim, a manutenção do perfil espectral é devida a dilatação uniforme da rede, tanto na parte contendo LPG quanto na separação entre as duas LPG.

#### 4.5.2 Efeito da deformação longitudinal

Quando uma deformação longitudinal é aplicada a PS-LPG02 verifica-se que o espectro de transmissão é pouco alterado, figura 48.

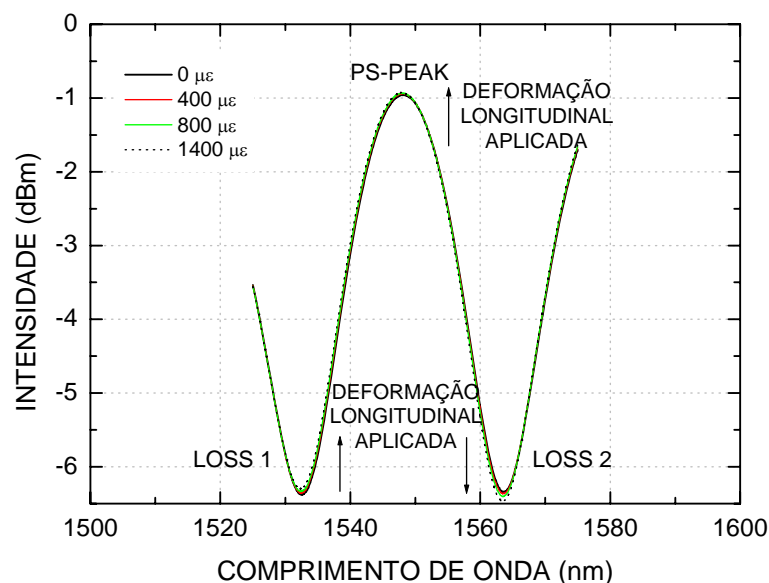


Figura 48 - Evolução espectral da PS-LPG quando ela é submetida à deformação longitudinal.

Para contemplar em detalhes a sensibilidade da rede, tanto em comprimento de onda quanto em intensidade, a figura 49 mostra as mudanças espectrais das três ressonâncias em estudo quando a deformação longitudinal é variada de 0 a 1400 µε. As linhas são somente guias visuais.

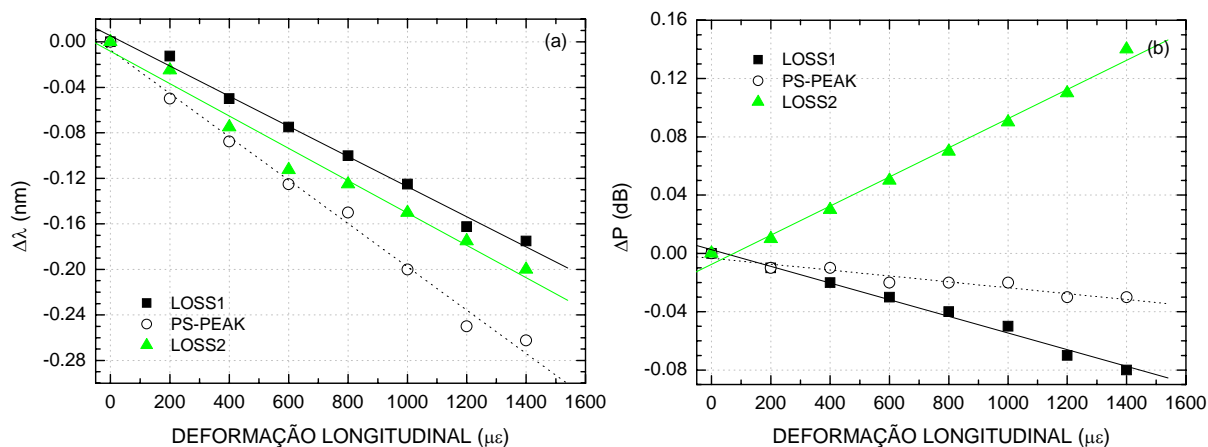


Figura 49 - Mudanças das ressonâncias da PS-LPG (a) em comprimento de onda e (b) em amplitude quando diferentes deformações longitudinais são aplicadas à fibra.

De fato, pela figura 49(a), verifica-se que a variação em comprimento de onda das ressonâncias da PS-LPG quando diferentes deformações longitudinais são aplicadas à fibra óptica são menores que 0,28 nm mesmo para uma deformação longitudinal aplicada de

1400  $\mu\epsilon$ . As sensibilidades obtidas para LOSS 1, PS-PEAK e LOSS 2, quando uma aproximação linear é feita para as respostas mostradas na figura 49(a), são respectivamente  $-0,141 \text{ pm}/\mu\epsilon$ ,  $-0,170 \text{ pm}/\mu\epsilon$ , e  $-0,139 \text{ pm}/\mu\epsilon$ .

Desvios para menores comprimentos de onda, para redes com período acima de 100  $\mu\text{m}$ , são justificados pela dominância da contribuição do material – que é negativa e depende da mudança na dimensão da fibra e do efeito foto-elástico – em relação à contribuição do guia de onda, que é positiva [30], e está dentro da faixa de valores determinada por [59].

A figura 49(b) mostra as mudanças desprezíveis em amplitude das ressonâncias para as diferentes deformações longitudinais. A maior variação obtida é de aproximadamente 0,14 dB para LOSS 2. LOSS 1 e PS-PEAK tiveram variações na amplitude menores que 0,08 dB.

A evolução espectral obtida tanto em comprimento de onda quanto em amplitude é similar àquela apresentada recentemente por Zhu *et al* para redes com fase deslocada gravadas com  $\text{CO}_2$  [201]. Segundo os autores, a oscilação na amplitude da rede com fase deslocada observada na figura 48 é devida ao acoplamento modal controlado por  $\text{sen}^2(\Lambda\kappa)$ , onde  $\kappa$  é o coeficiente de acoplamento.

#### 4.5.3 Efeito da curvatura

A figura 50 mostra as mudanças espectrais da rede PS-LPG03 quando ela está localizada no centro dos pontos de curvatura.

Diferentemente dos parâmetros anteriores, quando a curvatura é aplicada, grandes mudanças espectrais tanto em amplitude quanto em comprimento de onda podem ser observadas, figura 51. Com o aumento da curvatura, a ressonância LOSS 2 responde somente em amplitude, enquanto que a outra ressonância, LOSS 1, praticamente tem sua resposta dada em função de seus deslocamentos espectrais para menores comprimentos de onda. As curvas ligando os pontos experimentais nos gráficos são somente guias visuais.

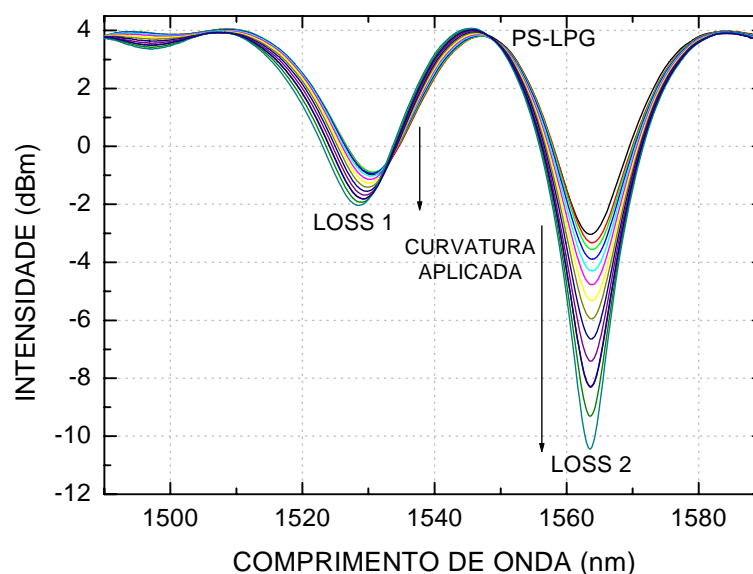


Figura 50 - Evolução espectral da PS-LPG03 quando a rede está colocada no centro dos pontos de curvatura ou pontos de fixação.

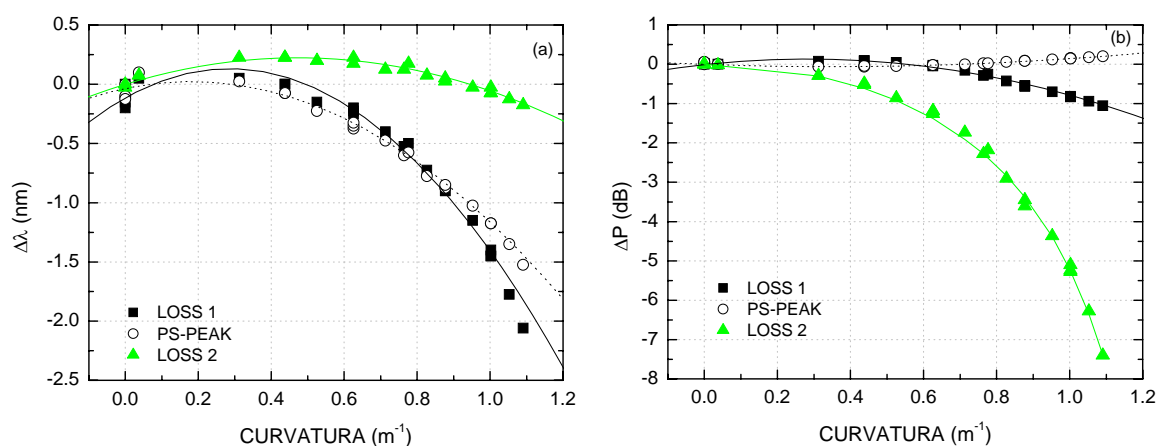


Figura 51 - Sensibilidade da PS-LPG em comprimento de onda e em amplitude quando a rede é submetida a diferentes curvaturas. A rede está posicionada no centro de curvatura.

A resposta espectral das LPG à curvatura ainda não está bem compreendida [202]–[203]. Sabe-se, entretanto, que quando uma curvatura é aplicada à rede, as mudanças em comprimento de onda são devidas à deformação longitudinal, que engloba os efeitos de alterações no período da rede e foto-elástico [204], figura 51(a). As mudanças em amplitude são ocasionadas pela alteração da constante de acoplamento, figura 51(b).

Mudanças na constante de acoplamento ocorrem porque as distribuições de campo dos modos envolvidos são modificadas quando uma curvatura é aplicada à fibra, ocasionando



mudanças na integral de sobreposição [203]. Adicionalmente, BLOCK *et al* [202], LIU *et al* [101], GONZÁLEZ *et al* [203], e HAN *et al* [204], afirmam que a constante de acoplamento diminui quando a curvatura é aplicada à rede, o que implica numa redução da eficiência da rede no espectro de transmissão para redes não sobreacopladas, ou seja, aquelas que não tiveram o reacoplamento do modo de casca para o modo de núcleo, e num aumento da eficiência da rede para redes sobreacopladas, aquelas que tiveram parte da luz presente na casca reacoplada para o núcleo [101].

Outro resultado encontrado para medidas em amplitude e em comprimento de onda, considerando as ressonâncias LOSS 1 e LOSS 2, é que há uma proporcionalidade entre a variação em comprimento de onda para LOSS 2 e a variação em amplitude para LOSS 1 e vice-versa. PS-PEAK tem um comportamento diverso daqueles obtidos para LOSS 1 e LOSS 2.

#### 4.5.4 Efeito da torção

Outra sensibilidade verificada para a PS-LPG é com relação à torção aplicada, figuras 52 e 53, onde as linhas presentes são somente guias visuais.

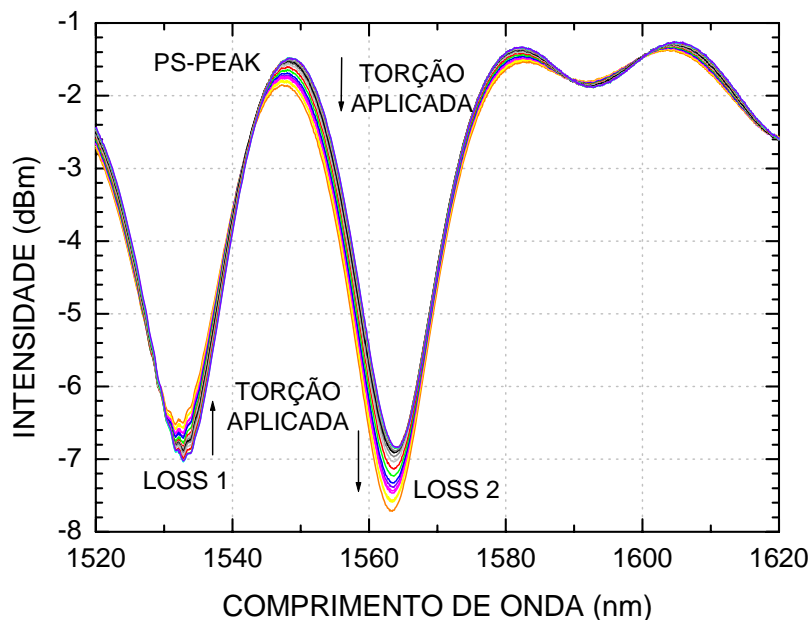


Figura 52 - Evolução espectral da PS-LPG03 quando a rede é submetida à diferentes torções.

Quando torções com sentidos de rotação diferentes foram aplicadas à fibra, respostas em amplitude assimétricas para as ressonâncias LOSS 1 e LOSS 2 foram obtidas, figura 53(a). Embora as respostas para deslocamentos em comprimento de onda sejam pequenas quando comparadas com os resultados obtidos para temperatura, índice de refração e curvatura, as sensibilidades obtidas são importantes porque elas também discriminam o sentido de rotação além da torção aplicada à fibra, figura 53(b).

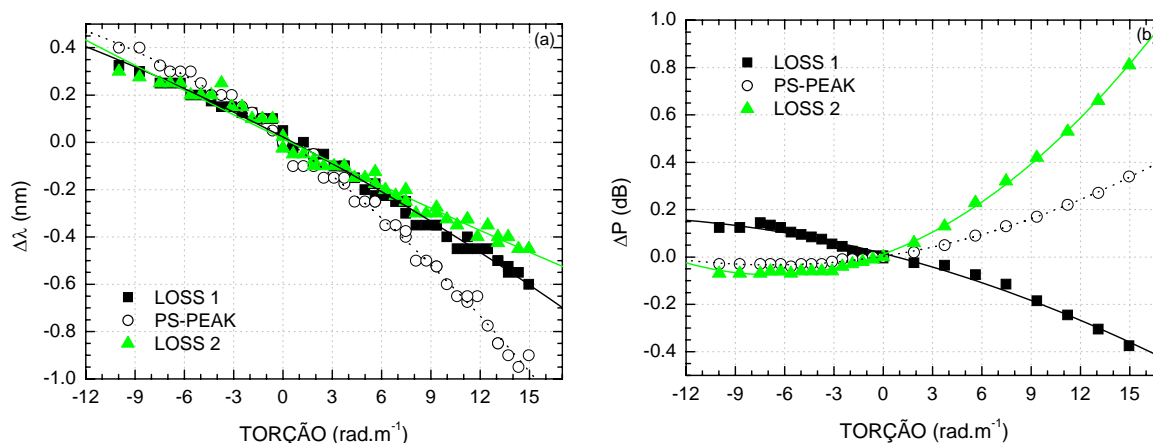


Figura 53 - Resposta da PS-LPG em (a) comprimento de onda e (b) amplitude devido à torção aplicada.

Conforme Wang e Rao [193], redes de período longo gravadas com UV possuem um perfil simétrico de índice de refração nos pontos da fibra exposta à radiação laser, o que leva a uma LPG sem birrefringência induzida pelo processo de gravação. Assim sendo, o sentido da torção pode ser somente obtido a partir de uma birrefringência elíptica na fibra porque o sentido de rotação da elipse pode ser associado com o sentido da torção. Logo, LPG gravadas com UV possuem sensibilidade à torção, mas não ao sentido de rotação.

Os resultados apresentados nas figuras 52 e 53 também mostram que a PS-LPG empregada para medir torção detecta tanto a taxa de torção aplicada à fibra quanto o sentido. Há duas hipóteses para essa ocorrência. A primeira é baseada na mudança de fase induzida na PS-LPG quando o sentido de rotação é alterado. A segunda hipótese é mesma descrita por Wang e Rao [193]. O processo de gravação utilizando o arco elétrico provoca uma birrefringência na fibra, o que resultaria em LPG com birrefringências induzidas durante o processo de gravação. De fato, a fibra resultante da formação de uma rede de período longo

gravada com arco elétrico é anisotrópica, conforme [205], medidas de PDL [206] e de perfil tomográfico da fibra [28].

#### 4.5.5 Efeito da carga transversal

A última análise da tese foi feita com o objetivo de investigar a sensibilidade da PS-LPG quando diferentes cargas transversais são aplicadas à rede, figura 54. Diferentemente do resultado obtido para a torção, quando diferentes cargas transversais são aplicadas à rede, a ressonância LOSS 2 tem para sua sensibilidade em amplitude uma característica monótona enquanto que para a ressonância LOSS 1 essa mesma sensibilidade tem um comportamento não monótono, ver detalhe na figura 54.

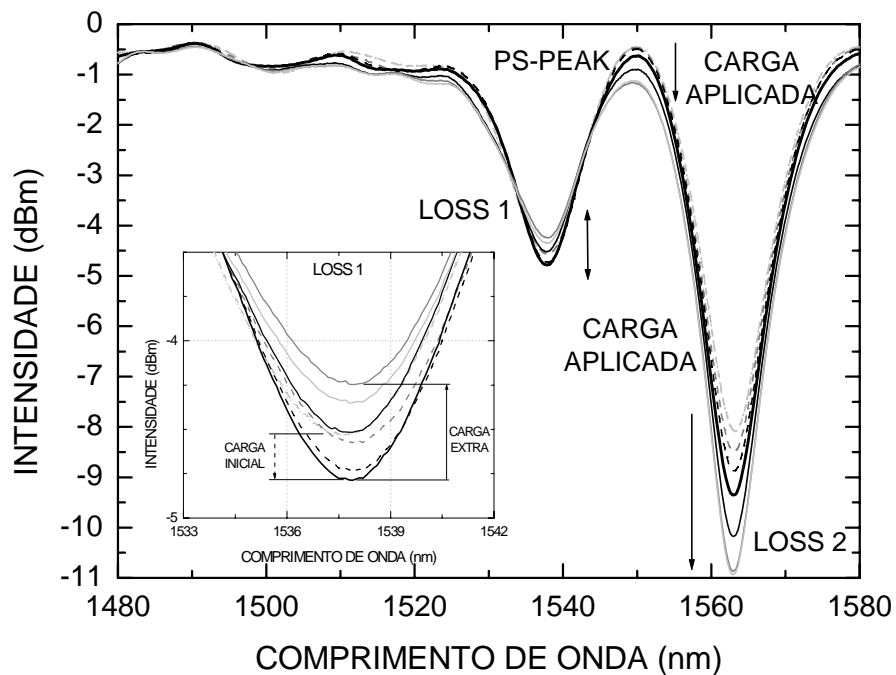


Figura 54 - Evolução espectral da PS-LPG03 quando a rede é submetida a diferentes cargas transversais.

Mudanças em amplitude sem alterações em comprimento de onda levam a caracterizar esse fenômeno com relação à constante de acoplamento. Dentre as causas para as mudanças na constante de acoplamento estão as novas configurações de campo dos modos dentro da PS-LPG devido as diferentes cargas transversais aplicadas à fibra óptica. Essas diferentes cargas

induzem birrefringência, deixando a fibra elíptica, o que resulta em diferentes perfis de campo para os modos de casca e para o modo de núcleo [204].

Assim sendo, mudanças no perfil de campo resultam em diferentes constantes de acoplamento o que é traduzido no espectro de transmissão da PS-LPG em diferentes amplitudes. Mudanças não monótonas para a amplitude de LOSS 1 podem ser atribuídas às mudanças de fase dos modos provocadas pela birrefringência [204], levando a uma mudança efetiva do valor de deslocamento de fase inicialmente estabelecido para a PS-LPG sem perturbações.

#### 4.6 TRABALHOS EM CO-AUTORIA COM O INESC PORTO/UOSE

Conforme visto no estado da arte, outros trabalhos envolvendo LPG foram desenvolvidos em co-autoria no INESC Porto/UOSE e podem ser explorados futuramente pela comunidade científica. Esses trabalhos estão relacionados juntamente com a listagem de publicações resultantes desta tese.



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho apresentou o estudo e a aplicação de redes de período longo para medidas de parâmetros físico-químicos. A otimização da resposta da LPG em comprimento de onda como sensor de índice de refração foi efetivada seguindo uma seqüência de procedimentos inter-relacionados. Inicialmente foi feita a avaliação da configuração convencional de detecção, onde foi identificada a capacidade do detector para analisar alterações nas composições das substâncias. Na seqüência foi identificado o impacto da utilização de diferentes funções de transferência deste sensor na determinação de índice de refração. Por fim, foi determinada a influência dos diferentes sistemas de detecção empregados, bem como da sensibilidade cruzada da LPG a outros parâmetros físico-químicos.

#### 5.1 A CONFIGURAÇÃO CONVENCIONAL DE DETECÇÃO

O uso de uma mesma configuração de leitura, figura 11, e do mesmo parâmetro espectral, o desvio em comprimento de onda, mas com diferentes parâmetros de comparação – índice de refração, concentração de substância de referência, densidade – exibiu diferenças significantes nas respostas da rede. Esse resultado permitiu o discernimento entre amostras de gasolina conforme e não conforme, indicando o uso da LPG em uma importante aplicação prática: a determinação da conformidade da gasolina.

A possibilidade de aplicação prática do sensor foi encontrada a partir dos primeiros resultados apresentados nas figuras 22 e 23, nos quais é evidenciada a sensibilidade da LPG ao índice de refração do meio externo. A resolução obtida para a rede de período longo na região de maior sensibilidade (entre 1,4470 e 1,4570) foi de  $5 \times 10^{-5}$ , considerando a sensibilidade média de 0,0005 RIU/nm e o menor desvio em comprimento de onda detectável pelo sistema de medida (10 pm). Esse valor é uma ordem de grandeza menor que a resolução

do refratômetro de Abbe utilizado. A simples correlação entre comprimento de onda e índice de refração indica a possibilidade do uso de redes de período longo para uma identificação prévia de fluidos. A sensibilidade medida para a LPG mostrou a grande variação em comprimento de onda, para cada um dos compostos, em relação àquele para a gasolina comercial. Portanto, concentrações desses compostos maiores que 5 % em uma amostra padrão de gasolina comercial seriam o suficiente para alterar o índice de refração de forma significativa e para a LPG captar tal adulteração.

Em contraste com os resultados apresentados nas figuras 22 e 23, nos quais a sensibilidade do sensor é caracterizada em função do índice de refração, a figura 24 mostra que a alteração do parâmetro de comparação de índice de refração para concentração de álcool anidro é o suficiente para que o sensor apresente essa capacidade de discernimento e quantifique a concentração de álcool presente nas amostras, desde que este fluido seja o único acrescentado na mistura realizada.

Adicionalmente, quando a concentração de álcool é conhecida, o sensor é capaz de identificar a adição de outros solventes à gasolina, figuras 25 e 26, desde de que seja previamente conhecida a curva de calibração da adição gradual de álcool anidro à gasolina A. O princípio de análise apresentado pode ser comparado com aquele do método da proveta, na qual a adição irregular de solventes isolados sem a correção da concentração de álcool anidro é facilmente detectada pela separação entre as fases polares e apolares da amostra.

A magnitude da sensibilidade ao índice de refração da LPG é crucial para a separação de amostras, conforme apresentado na figura 34. Maiores sensibilidades a esse parâmetro são obtidas quanto mais próximo os índices de refração das amostras estiverem do índice de refração da casca da fibra óptica [44] e [70]. Assim, para que se tirasse proveito dessa característica da LPG, duas amostras com separação crítica apresentadas na figuras 27 e 28 – amostras de gasolina contendo aguarrás – e a gasolina conforme, tiveram seus índices de refração alterados para a região de maior sensibilidade da rede pelo acréscimo de óleo de soja nas amostras. O aumento na separação em comprimento de onda de duas a três vezes, figura 34, quando comparado com a mesma análise feita para o álcool anidro como substância de referência, indica que análises de conformidade feitas na região de maiores sensibilidades apresentam resultados mais resolvidos que aqueles mostrados anteriormente (figuras 27 e 28). Logo, experimentos envolvendo a análise de pureza de substâncias, principalmente aquelas

contendo pequenas concentrações de impurezas, deveriam explorar a região de elevada sensibilidade da LPG para esta finalidade.

Entretanto, a operação das LPG na região de maiores sensibilidades não somente trouxe benefícios, mas também instabilidades, que tiveram de ser contornadas para a obtenção do resultado apresentado na figura 34. Como é esperado, ao se trabalhar nas regiões de maior sensibilidade, a rede, sendo mais sensível ao índice de refração do meio externo, irá captar pequenas alterações neste parâmetro, sejam elas causadas por mudanças na temperatura ou na composição da amostra devido a evaporação de alguns componentes mais voláteis [85], [184]. Assim sendo, para que as instabilidades não comprometessem o método de medida proposto, foi verificado empiricamente (figura 32) que para operar na referida região os índices de refração das amostras devem ser menores que 1,4524 e, as substâncias usadas para alterar estes índices devem ser estáveis (não voláteis) na temperatura da análise, conforme mostram os resultados obtidos para o tiner, fluido instável (figura 31), e para o óleo de soja, fluido estável (figura 33).

Amostras de gasolina C não conformes com índices de refração similar àquelas conformes poderiam ainda não ser discriminadas pela simples relação entre comprimento de onda e índice de refração (ou comprimento de onda e concentração de um fluido de referência) porque a resposta espectral do sensor seria dentro da incerteza das medidas ou da composição da gasolina, figura 35. Na tentativa de contornar o problema mencionado, foram realizadas medidas de densidade das amostras. Os resultados obtidos mostram que a medida simultânea do índice de refração e da densidade da amostra pode solucionar o problema, figura 37. Conforme mostrado pelas figuras 36 e 37, amostras de solvente ou de gasolina que tenham índices de refração próximos, mas diferentes densidades (como aquelas com índices em torno de 1,405 na figura 36); ou amostras com densidades próximas, mas diferentes índices de refração (como o álcool anidro e o querosene, figura 36 ou 37); estariam posicionadas em pontos diferentes daquele para a gasolina conforme, logo, seriam consideradas amostras irregulares. No entanto, deve ser notado que existem solventes que aumentam a densidade da gasolina, bem como solventes que podem diminuí-la, o que permitiria o equilíbrio deste parâmetro pelos fraudadores [207]. Adulterantes com igual índice de refração e densidade da gasolina conforme seriam ainda casos não solucionados por esse método.



Na verdade, quando se trabalha com um combustível de grande complexidade como a gasolina, um único método para a determinação da conformidade dificilmente será capaz de prever todos os tipos de adulterações, uma vez que os solventes utilizados para esta finalidade possuem em sua composição substâncias que também existem na gasolina. Diante disso, trabalhos para identificação da conformidade são desenvolvidos com o intuito de restringir o número de amostras que deverão ser submetidas à cromatografia gasosa [208], uma técnica físico-química de separação de compostos com alto poder de resolução e sensibilidade, mas também demorada e de elevado custo (cerca de duas horas para cada amostra de gasolina). De qualquer modo, a análise de um fluido complexo como a gasolina com todas as suas regras de conformidade foi importante para o desenvolvimento de métodos de análise que permitam determinar a pureza de fluidos e a conformidade de combustíveis usando LPG. Vale salientar que o uso desse tipo de sensor permite ainda o monitoramento constante dos tanques de combustível em postos e em distribuidoras de gasolina, o que reduziria a incidência da adulteração de combustíveis com a adição irregular de solventes.

A LPG também foi empregada na análise de amostras de fluidos com índices de refração maiores do que o da casca da fibra óptica. Para isso, a mesma configuração da figura 11 foi usada mas a resposta da LPG foi lida em intensidade óptica porque a sensibilidade em comprimento de onda da LPG era, conforme esperado [70], [148], consideravelmente reduzida para índices de refração nesta faixa de valores. O fluido empregado para realizar essa análise e, em paralelo, como para o caso da gasolina, mostrar uma aplicação, foi o biodiesel e o contaminante utilizado foi o óleo de soja. O erro de 0,4 % para as medidas de concentração de óleo de soja quando o biodiesel puro é colocado em contato com a rede e a associação estabelecida com outras medidas realizadas para a determinação da qualidade do biodiesel mostram que o sistema proposto poderia ser empregado para detectar a presença deste óleo em biodiesel. Esses resultados também apontam o possível uso da LPG na identificação de amostras adulteradas de biodiesel.

Como a LPG mostrou-se viável para a determinação da presença de óleo de soja no biodiesel, outra possível aplicação deste sensor óptico seria na própria produção deste combustível. Considerando que, num determinado tempo após a finalização da reação de transesterificação, o índice de refração do fluido existente no reator seria constante, um sensor de índice de refração colocado em contato com este fluido poderia ser usado para monitorar a reação e assim indicar a sua evolução e a sua finalização.

Entretanto, estudos temporais da resposta da rede de período longo em sistemas reais de produção do biodiesel ou em campo devem ser previamente realizados. Isso porque durante a reação de transesterificação estão presentes várias substâncias além do óleo de soja adicionado às amostras de laboratório estudadas nesta tese.

#### 5.1.1 Influência da função de transferência do sensor

Medidas da resposta da PS-LPG para diferentes índices de refração em função do comprimento de onda usando a função de transferência original (figura 13(a), configuração de leitura da LPG na transmissão) e usando a função de transferência do sensor modificada (figura 13(b), configuração de leitura da LPG na reflexão) evidenciaram que este último sistema de leitura fornece respostas com menores flutuações temporais.

Os resultados acima confirmam a importância em utilizar uma função de transferência com menor largura de banda porque ela possibilita uma maior resolução do sistema de leitura na medida do índice de refração. Em especial, para o caso em análise, foi obtida uma resolução do sistema para a função de transferência modificada de aproximadamente o dobro daquela obtida para a função de transferência na transmissão, mesmo havendo a mesma sensibilidade em comprimento de onda da LPG para as duas configurações.

Sistemas com melhores resoluções são principalmente indicados para a detecção de variações de índices tão pequenas quanto às necessárias para a medida de mudanças do grau de salinidade da água do mar. De fato, as medidas apresentadas na figura 44 apontam para a utilização da LPG como sensor de salinidade, o que estende o uso deste sensor em fibra também para o controle da qualidade das águas de rios e reservatórios.

#### 5.1.2 Influência do sistema de leitura do sensor

A mudança do sistema de leitura da LPG para uma configuração em reflexão, figura 13(b), permitiu a obtenção de um sensor mais confiável e promissor para aplicações em campo, sem a necessidade de dois locais de acesso para a interrogação do mesmo.

Nessa configuração, a fibra óptica pode ser clivada logo após a LPG reduzindo o tamanho do dispositivo sensor e habilitando montagens experimentais mais simples. Parâmetros externos tais como deformação longitudinal e torção são minimizados, reduzindo a necessidade de procedimentos para compensação.

Duas outras considerações envolvendo LPG como sensor de índice de refração devem ser feitas. A sensibilidade da LPG a este parâmetro pode ainda ser aumentada e melhorada com o uso de outras configurações, conforme o exemplo mostrado na seção 4.4.4, figura 45. Nesse caso, além do aumento da sensibilidade, a leitura em potência normalizada evita que as flutuações da fonte possam perturbar as medidas, o que ocasionaria erros adicionais.

Outro ponto a ser notado é a capacidade desse sensor em detectar alterações não controladas ou abruptas no meio. Caso uma LPG fosse colocada remotamente para monitorar um sistema de medida de índice de refração, qualquer perturbação abrupta neste parâmetro causada, por exemplo, pela mudança na temperatura ou no próprio índice, seria captada pelo sensor. Além disso, estando o equipamento de medida inserido num sistema de supervisão automatizado, essa variação inesperada de índice de refração poderia ser propagada para uma central para informar do fenômeno ocorrido.

### 5.1.3 Efeito de outros parâmetros físico-químicos na PS-LPG

As sensibilidades em comprimento de onda e em amplitude da PS-LPG obtidas para a temperatura foram similares à da LPG. Conforme apresentada pela figura 47, a sensibilidade em comprimento de onda em função da temperatura é grande o suficiente para influenciar nas medidas de índice de refração. A melhor maneira de amenizar este problema é condicionar a leitura de índice de refração para um único valor de temperatura.

A manutenção do perfil espectral com a mudança da temperatura aponta também para sistemas de interrogação independentes da temperatura, desde que eles considerem em suas análises a utilização da intensidade integrada em toda a faixa espectral de trabalho e não os desvios em comprimento de onda das ressonâncias ou a atenuação em um comprimento de onda específico [130].

As pequenas variações espectrais tanto em amplitude quanto em comprimento de onda para a deformação longitudinal (figuras 48 e 49) indicam que – especificamente para o dispositivo empregado nas medidas experimentais – este pode ser usado para medidas de índice de refração com uma reduzida sensibilidade cruzada com a deformação longitudinal. REGO *et al* mostraram que a sensibilidade à deformação longitudinal pode ser controlada alterando os parâmetros de gravação da LPG [59].

Outra capacidade da PS-LPG que pode ser explorada é na sua utilização para medida simultânea de múltiplos parâmetros. Conforme evidenciado na figuras 50 e 51, a sensibilidade de LOSS 2 é somente em amplitude para as mudanças de curvatura, enquanto que na figura 46 a mesma ressonância apresenta somente sensibilidade em comprimento de onda para a temperatura.

O estudo da torção e da carga transversal além de mostrar a capacidade das PS-LPG em medir estes parâmetros, figuras 52 e 54, em especial apontou para capacidade de detecção do sentido de rotação da torção aplicada à fibra, característica esta ainda pouco explorada com as redes de período longo fabricadas com arco elétrico e antes somente atribuída as LPG fabricadas com laser de CO<sub>2</sub> pulsado em alta frequência.

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros, sugere-se o desenvolvimento de outras configurações de medida de índice de refração para analisar a pureza de substâncias com mais de uma fonte de adulteração ou ainda, discernir substâncias puras e com iguais índices de refração. Conforme visto neste trabalho, esse tipo de medida exige que o índice de refração seja relacionado ou variado juntamente com outro parâmetro. A exemplo do que foi feito para a densidade e índice de refração, sugere-se explorar inicialmente a dispersão do material – por meio da medida da sensibilidade de índice de refração para duas harmônicas da LPG [122] – ou à temperatura. Propõe-se para testar essa nova configuração o uso de substâncias simples e com índices de refração similares, como o álcool anidro e a acetona, para depois agregar aos experimentos fluidos complexos, como a gasolina.

Uma continuidade natural desse trabalho para identificação de conformidade da gasolina é ampliar o universo de amostras de gasolinas e que serão submetidas à técnica

proposta na seção 4.3.6 deste trabalho. Adicionalmente, o conjunto de amostras pode ser expandido para fornecer dados relativos à influência da adição de diferentes tipos de corantes inseridos na gasolina.

Outro experimento adicional e importante com relação ao desenvolvimento de sensor de qualidade da gasolina é o de verificar quais mudanças ocorrem nas características espectrais e estruturais das LPG e da própria fibra óptica quando esta é imersa na gasolina por um longo período de tempo. Embora os experimentos no laboratório envolvendo a gasolina tenham usado a mesma rede por mais de cinco meses, este levantamento poderá fornecer informações úteis sobre o quão é confiável este sensor a fibra para a análise de combustíveis, e o tempo necessário para a troca deste elemento sensor.

Com o objetivo de melhorar a resolução da medida de índice de refração se faz necessária a fabricação de redes com larguras de banda mais estreitas e com maior atenuação. Para isso, sugere-se a produção de redes por meio de outros processos de escrita. Essas redes possibilitariam, conforme demonstrado anteriormente, uma detecção mais precisa da variação do comprimento de onda com relação às mudanças do meio externo uma vez que há uma maior relação sinal/ruído ou discernimento do sinal em relação à razão sinal/ruído existente no sistema. Uma opção interessante seria a produção das redes usando laser UV ou de CO<sub>2</sub>. Também para auxiliar no aumento da resolução, sugere-se a fabricação de redes associadas em cascata [79], [138]; ou ainda de estruturas de redes híbridas que efetuam o acoplamento entre o modo de casca e o modo de núcleo [133]; ou de uma rede com deslocamento de fase e inserida numa cavidade para que as múltiplas reflexões reduzam a largura de banda do pico central.

Outro trabalho interessante ainda com redes de período longo fabricadas com arco elétrico é o de efetuar a comparação entre as redes convencionais e as redes com fase deslocada para os parâmetros estudados. Isso evidenciaria as diferenças entre os dois dispositivos e poderia confirmar uma ou mais hipóteses formuladas nesta tese, sendo que a principal delas é a de que o arco causa uma anisotropia na fibra de amplitude suficiente para que o sentido da torção possa ser detectado. Contudo, esse trabalho somente é possível com o uso de sistemas de gravação que produzam redes cujas características espectrais sejam reproduzíveis, dentro dos limites do processo de gravação. Isso porque os parâmetros de

gravação influenciam na sensibilidade da LPG e poderiam alterar os resultados obtidos pela comparação.

Uma das maneiras de evidenciar o efeito da quebra da anisotropia causada pela fabricação de redes de período longo pela técnica do arco elétrico ou pela iluminação ponto a ponto com laser UV seria o desenvolvimento de sistemas que usem diferentes formas de iluminação da fibra. Esse sistema poderia ser, por exemplo, similar ao do reflexicon, onde um conjunto de espelhos adequadamente dispostos proporcionam uma iluminação radialmente uniforme na fibra.

Ainda com relação ao estudo comparativo entre LPG e PS-LPG como sensores de torção, curvatura, e carga mecânica, outro trabalho interessante é o de verificar, como foi feito para as redes fabricadas com laser de CO<sub>2</sub> pulsado em alta frequência, se a LPG fabricada com arco elétrico possui também sensibilidades àqueles parâmetros dependentes da orientação da fibra.

Outro modo de explorar as PS-LPG é pela produção de um laser em anel contendo a PS-LPG com o objetivo de produzir um laser sintonizável pela sensibilidade da PS-LPG ao meio externo.

O desenvolvimento de sistemas de interrogação para LPG também é outra área sugerida e que ainda foi pouco explorada pela comunidade científica.

Ainda com relação a sensores, sugere-se o estudo teórico das redes fabricadas, por meio de simulações, para caracterizar os dispositivos em função dos parâmetros estruturais da fibra e das alterações realizadas durante o processo de gravação. Essa caracterização possibilitaria um estudo mais detalhado do comportamento da rede às mudanças do meio externo, o que permitiria a exploração de novos potenciais dos dispositivos.

Os resultados apresentados nesta tese também podem ser encontrados em cinco trabalhos completos em anais e eventos, em quatro artigos em revistas especializadas na área (três internacionais e uma nacional). Um depósito de propriedade intelectual para a determinação do controle de qualidade de combustíveis usando redes de período longo foi realizado pelo pessoal envolvido neste trabalho e pela UTFPR.



## ANEXO A

### SISTEMA DE LEITURA COM MONOCROMADOR

O sistema desenvolvido na UTFPR para a aquisição de espectros de transmissão das redes em fibra na região espectral do infravermelho está esquematizado na figura 55 [180]. Esse sistema utilizava a luz de uma lâmpada halógena de 50 W, focalizada sobre a fenda de entrada do monocromador (modelo 9050 da Sciencetech). O feixe de luz que atravessava o monocromador era então modulado por um *chopper* e acoplado à fibra com uma lente objetiva de 40x. Após a passagem pela fibra, o feixe de luz era novamente focalizado com uma lente objetiva de 40x num detector de InGaAs (Thorlabs), e o sinal era processado por um amplificador diferencial *lock-in* (modelo SR830 da Stanford Research Systems). Todo o sistema de aquisição era controlado por um microcomputador [179].

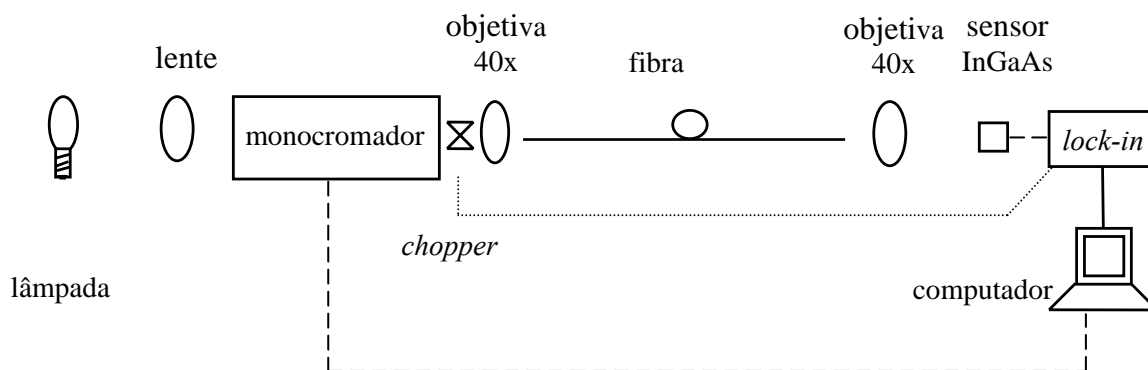


Figura 55 - Sistema de leitura de espectros no infravermelho com monocromador [180].

A figura 56 mostra os espectros de transmissão da fibra monomodo padrão da ABCXTal na faixa de 800 a 1800 nm para resoluções de 4,0 nm, 2,5 nm e 1,0 nm, correspondendo a fendas de entrada e de saída do monocromador de 470 e 600  $\mu\text{m}$ , 300 e 375  $\mu\text{m}$ , e 200 e 250  $\mu\text{m}$ , respectivamente.



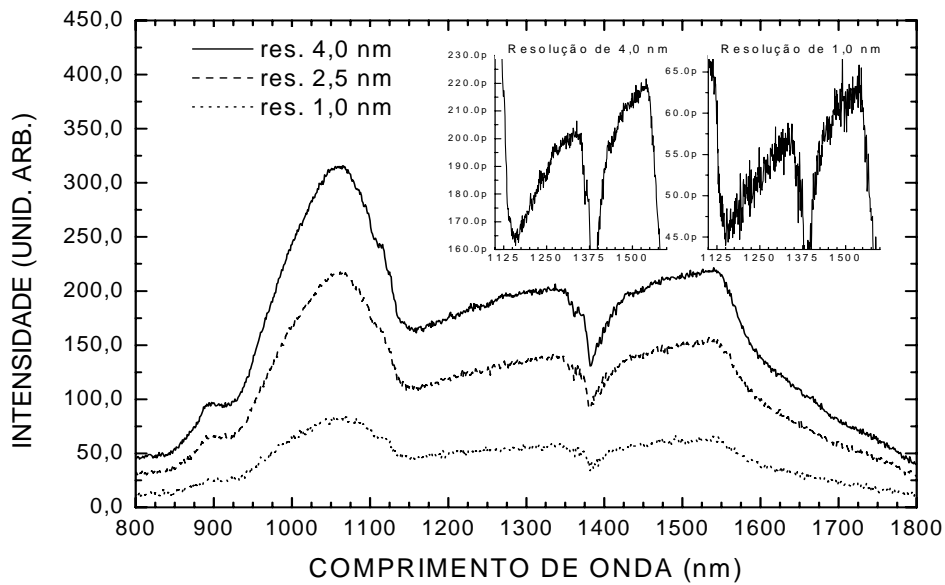


Figura 56 - Espectros de transmissão de uma fibra óptica da ABCXTal para diferentes resoluções feitos com o sistema de aquisição do laboratório. Na figura superior mostra-se a diminuição da relação sinal/ruído com a melhora da resolução do sistema [180].

A partir daqueles espectros pode-se verificar que a largura de banda disponível para a leitura da rede é de aproximadamente 1000 nm (800 a 1800 nm). Essa região do espectro corresponde à faixa de resposta do detector, possibilitando a leitura de redes que possuam comprimentos de onda de ressonância dentro desta banda espectral. Nota-se, em destaque, que na medida em que se melhora a resolução, a relação sinal/ruído diminui, o que indica a necessidade de otimizar o sistema de leitura (menor resolução ou menor razão sinal/ruído) para cada aplicação.

## ANEXO B

### MANUTENÇÃO DO SISTEMA DE GRAVAÇÃO DE LPG DA UTFPR

O método de fabricação de LPG com o uso de arco elétrico proveniente de uma máquina de emendas exige uma manutenção periódica deste equipamento. Esse procedimento era necessário numa das seguintes situações: (i) persistência de ruído de fuga do arco elétrico em cada descarga, (ii) quedas elevadas na eficiência das redes fabricadas mesmo mantendo os parâmetros usados na gravação de redes com eficiências elevadas, (iii) espectros de transmissão da estrutura periódica com atenuação elevada.

Na UTFPR, a manutenção da máquina de emendas para a gravação das LPG consistia em melhorar as características do arco elétrico. Isso era feito limpando e/ou lixando os eletrodos e alinhando-os simetricamente com relação à posição da fibra óptica colocada na máquina de emendas. Em seguida, eram efetuadas várias emendas em fibras de modo a obtê-las robustas e com baixa atenuação. Após essa etapa, iniciava-se a gravação das LPG para que fosse otimizado o valor de corrente de arco para a gravação de LPG.

Outra maneira de efetuar a limpeza dos eletrodos era pela alteração do valor de corrente e do tempo do arco para 18 mA e 8 s, respectivamente, e pela aplicação de um arco, por meio do botão de fusão da máquina de emendas. Esse método de limpeza não apresentou resultados satisfatórios para a melhoria da escrita das redes de período longo.

A figura 57(a) mostra os espectros de transmissão de três redes de período longo produzidas com mesmos parâmetros de arco elétrico (13 mA e 0,5 s) e período (614  $\mu\text{m}$ ) quando a máquina de emendas estava ajustada ou funcionando adequadamente. Nesse caso, os espectros apresentavam atenuações somente em regiões bem definidas, que correspondem aos comprimentos de onda de ressonância dos vales de atenuação das LPG.

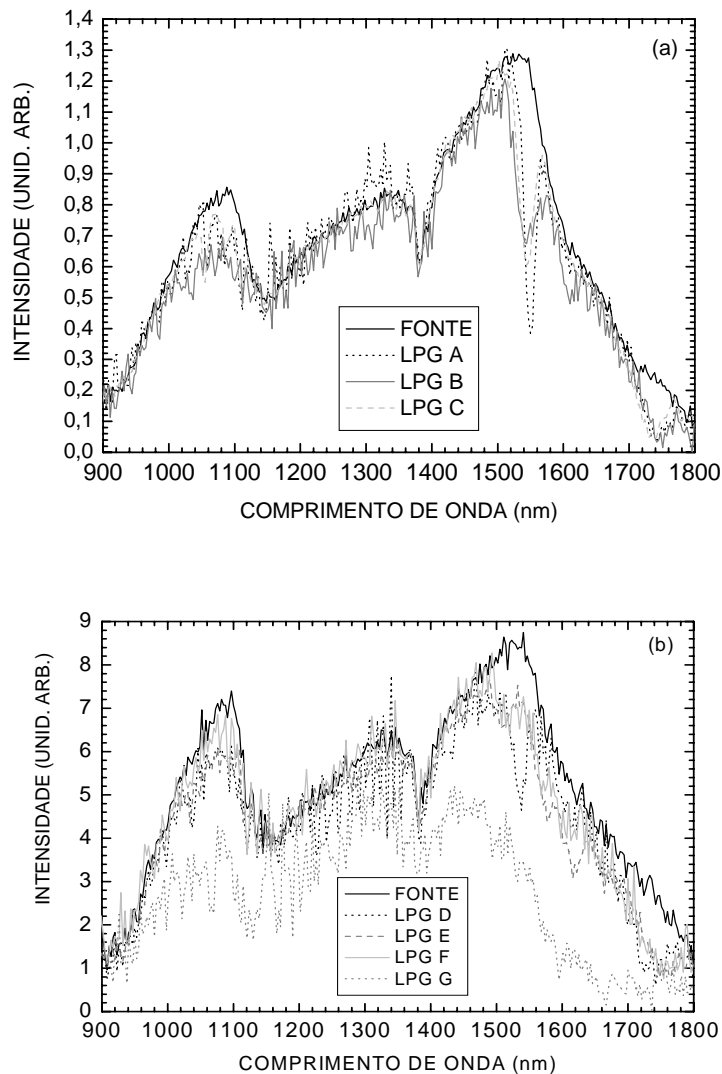


Figura 57 - Espectros de transmissão para redes de período longo com parâmetros de arco de 13 mA e 0,5 s: (a) redes com período de 614 μm e máquina de emendas ajustada, (b) redes com período de 610 μm e máquina de emendas sem manutenção.

Diferente dos espectros de transmissão da figura anterior, a figura 57(b) mostra este tipo de espectro para estruturas periódicas que foram fabricadas como mesmos parâmetros de arco elétrico (13 mA e 0,5 s) e período (610 μm), mas quando a máquina apresentava algumas das características citadas que tornavam necessária a manutenção. Nesse caso, os espectros de transmissão apresentam vales de atenuação com redução de eficiência gradual após cada gravação até o momento em que é observada uma atenuação parcial ou completa do espectro.

## ANEXO C

### SENSOR DE QUALIDADE DA GASOLINA: LEITURA COM MONOCROMADOR

Para caracterizar as LPG como um sensor de índice de refração circunvizinho ( $n_3$ ), foram feitas medidas do espectro de transmissão da rede quando a mesma era mergulhada em fluidos com índices de refração diferentes. Um esquema da vista frontal da montagem utilizada está representado na figura 58(a).

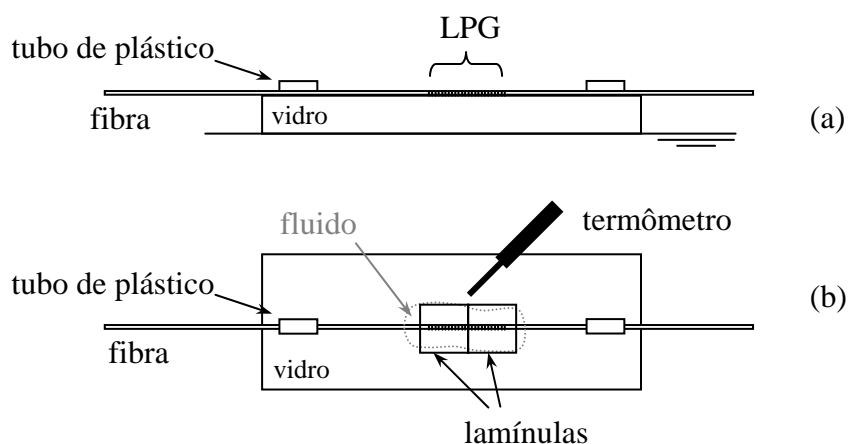


Figura 58 - Esquema da montagem experimental usada para verificar a resposta da rede com a mudança de índice de refração.

Uma LPG imersa num fluido foi apoiada sobre uma placa de vidro, sendo mantida reta e com liberdade de deslocamento longitudinal introduzindo suas extremidades em dois tubos de plástico posicionados em cada um dos lados da rede. Para haver o monitoramento da temperatura ( $\pm 1$  °C), de maneira a evitar que este parâmetro alterasse a caracterização, um termômetro foi deixado fixo sobre o vidro e próximo à LPG. Para garantir que a LPG ficasse imersa no líquido durante as aquisições dos espectros de transmissão, logo após o fluido ser colocado em contato com a rede, esta e o fluido eram cobertos por duas lamínulas em contato, figura 58(b). Desvios em comprimento de onda devidos à deformação da rede foram evitados utilizando os tubos de plástico como guias para manter a fibra sempre em repouso e esticada no suporte de vidro. Além disso, após cada levantamento do espectro para o qual o meio

circunvizinho era um líquido, foi realizada a limpeza da fibra com água destilada e a secagem desta com papel absorvente. Para confirmar a inexistência de resíduos sobre a rede, um novo espectro era adquirido e comparado com aquele obtido inicialmente para a fibra imersa no ar. Todos os espectros para  $n_3 = 1,0000$  apresentaram grande semelhança, o que mostra que o filtro também possui uma histerese pouco significativa para a variação de índice de refração. Os valores de índices de refração foram obtidos usando um refratômetro de Abbe e considerando-se as proporções utilizadas nas misturas. A figura 58(b) mostra ainda a vista superior indicando o local do termômetro, do fluido, das lamínulas e da colocação dos tubos de plástico nas extremidades da fibra.

A figura 59 mostra a sensibilidade da rede (período de  $649 \mu\text{m}$  e 53 pontos de interação) quando a concentração de álcool na gasolina é alterada [194], [209].

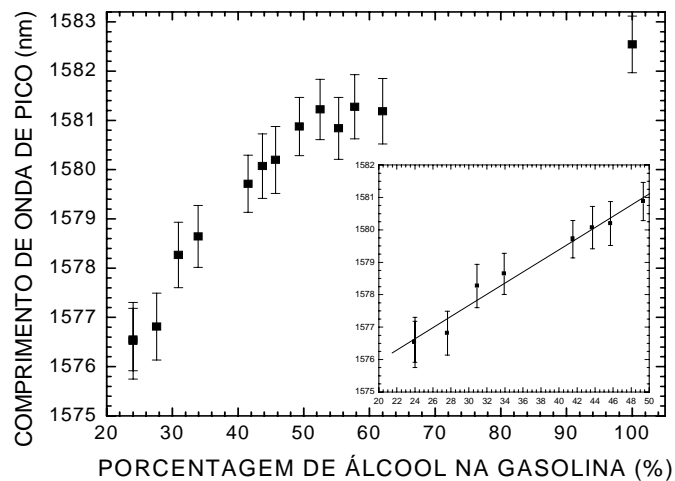


Figura 59 - Variação da posição do pico de maior atenuação da LPG com  $\Lambda = 649 \mu\text{m}$  e 53 pontos de interação, para concentrações de álcool na gasolina variando entre 24 e 100 %. No detalhe está indicada a região de maior sensibilidade da rede, entre 24 e 50 %, aonde a sua variação é aproximadamente linear. O coeficiente angular dessa reta é de  $(0,17 \pm 0,02) \text{ nm}/\%$  [194].

As posições dos vales foram obtidas com ajustes de Gaussianas que, além de auxiliar as medidas de deslocamento do vale de atenuação com a mudança do índice de refração e de determinação da sensibilidade, foram as curvas que melhor se ajustaram ao espectro de transmissão da rede. Nota-se daquela figura que a região de maior interesse, região de concentrações de álcool entre 24 e 49 %, é aquela que possui uma sensibilidade maior e responde de forma linear. Além dessa região, para concentrações de álcool acima de 49 %, a rede ainda percebe os volumes adicionais de álcool na gasolina, mas a resposta deixa de ser

linear. O ajuste linear para essa região é mostrado em destaque e resulta numa sensibilidade média de  $(0,17 \pm 0,02)$  nm/%.



## ANEXO D

### SITUAÇÃO REAL PARA A ANÁLISE DE CONFORMIDADE

Para confirmar a análise de conformidade proposta na seção 3.4.5 foi realizada uma cooperação entre o Grupo de Dispositivos Fotorrefrativos e Aplicações da UTFPR e o LACAUT da UFPR, sendo este último um laboratório integrado ao Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis da ANP, e onde as amostras de combustíveis, advindas de postos de revenda, foram analisadas de acordo os critérios da ANP.

A tabela 6 relaciona o conjunto de amostras exploradas indicando a identificação, o tipo de gasolina, a densidade e o resultado da análise de conformidade, de acordo com o relatório fornecido pelo LACAUT-UFPR. Os índices de refração das amostras foram determinados no Laboratório de Laser da UTFPR, usando o refratômetro de Abbe descrito na seção 3.4.1.

Das 24 amostras analisadas, 3 são conformes, 18 são não conformes e 3 estão indefinidas pela falta de medida da porcentagem de álcool anidro. Para esse conjunto de amostras, todos os valores de índice de refração medidos estão compreendidos entre 1,3935 e 1,4107, o que equivale a um deslocamento em comprimento de onda medido com a LPG de 1,57 nm. A relação entre o índice de refração das amostras e a resposta da rede é apresentada na figura 60, juntamente com o melhor ajuste linear obtido.

Verifica-se na figura 60 que algumas amostras de gasolina conforme ( $\Delta$ ) e não conforme ( $\star$ ) compartilham a mesma faixa de índice de refração, entre 1,4010 e 1,4090, o que indica a necessidade de se considerar um parâmetro adicional para a determinação da conformidade. Deve ser notado ainda que esses índices de refração foram determinados na região visível do espectro eletromagnético. No entanto, uma vez que a LPG opera em torno de 1600 nm, possíveis efeitos de corantes existentes na gasolina não têm impactos significativos sobre os índices de refração determinados com a LPG, considerando que as curvas de



absorção óptica dos corantes são mais pronunciadas na região visível do espectro eletromagnético.

Tabela 6 – Relação das amostras de gasolina comercial usadas nos experimentos de análise de conformidade e algumas de suas características para a análise de conformidade com LPG.

Nº da amostra	Tipo de gasolina	Índice de refração	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Classificação
060205-32	aditivada	1,4074 ± 0,0001	0,7515	Conforme
060205-10	aditivada	1,4078 ± 0,0002	0,7536	Conforme
060205-05	aditivada	1,4075 ± 0,0001	0,7545	Conforme
061201-27	comum	1,4083 ± 0,0002	0,7556	Indeterminada por álcool
051205-29	comum	1,4093 ± 0,0001	0,7559	Não conforme
051209-41	comum	1,4067 ± 0,0003	0,7583	Não conforme
051209-18	comum	1,4060 ± 0,0001	0,7617	Não conforme
051203-31	comum	1,3963 ± 0,0001	0,7597	Não conforme
051207-48	comum	1,4022 ± 0,0001	0,7619	Não conforme
051206-39	comum	1,3980 ± 0,0001	0,7457	Não conforme
051201-K1	comum	1,4010 ± 0,0001	0,7510	Não conforme
051209-14	comum	1,4017 ± 0,0001	0,7458	Indeterminada por PV/álcool
051204-21	comum	1,4107 ± 0,0002	0,7573	Não conforme
051209-12	comum	1,4056 ± 0,0001	0,7570	Indeterminada por álcool
060109-23	comum	1,4092 ± 0,0002	0,7581	Não conforme
090110(2)-52	comum	1,4088 ± 0,0001	0,7583	Não conforme
060110-12	comum	1,4074 ± 0,0001	0,7608	Não conforme
060110(2)-35	comum	1,4082 ± 0,0002	0,7558	Não conforme
060106-11	comum	1,4049 ± 0,0003	0,7412	Não conforme
060106-32	comum	1,4028 ± 0,0002	0,7590	Não conforme
060105-33	comum	1,4033 ± 0,0002	0,7540	Não conforme
060104-03	comum	1,3935 ± 0,0001	0,7397	Não conforme
060107-03	comum	1,4006 ± 0,0001	0,7673	Não conforme
060107-06	comum	1,3980 ± 0,0001	0,7573	Não conforme

Ao relacionar a resposta da LPG com a densidade das amostras, figura 61, a disposição dos pontos no gráfico foi alterada e, com isso, foi possível determinar uma região comum para as gasolinas conformes ( $\Delta$ ), representada na figura pela elipse tracejada. Também estão contidas nessa elipse amostras cuja conformidade não foi plenamente estabelecida. A amostra situada na parte superior esquerda ( $\circ$ ) tem sua pressão de vapor (PV) medida além daquela comumente determinada para as amostras de gasolina conforme. Além disso, a porcentagem de álcool anidro para essa amostra não foi determinada pelo

LACAUT-UFPR, e sua conformidade foi classificada como “indeterminada por PV/ álcool”. De forma semelhante, as amostras (■) também não tiveram a porcentagem de álcool anidro determinada, e sua conformidade foi classificada como “indeterminada por álcool.”

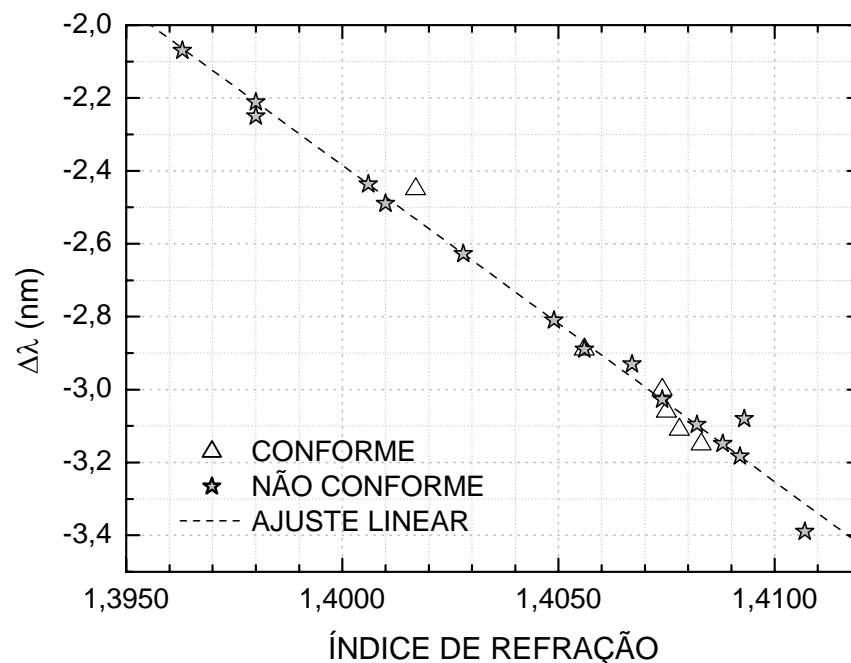


Figura 60 - Relação entre o índice de refração das amostras de gasolina obtidas em postos de revenda e a resposta da rede.

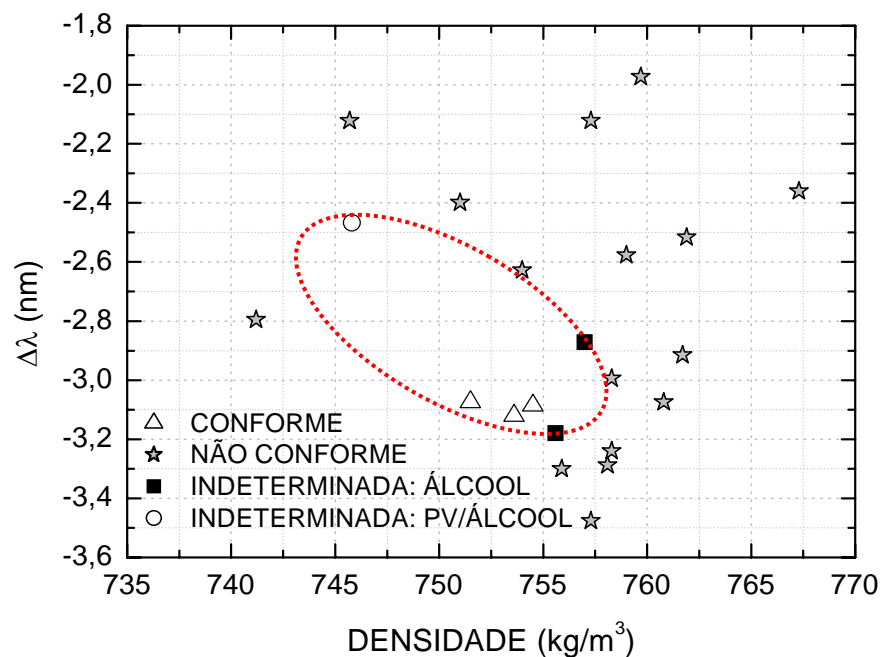


Figura 61 - Determinação da conformidade da gasolina com o auxílio da densidade e da LPG.

Embora preliminares, os resultados apresentados indicam a possibilidade de utilização do método como um procedimento auxiliar na determinação da conformidade das amostras de combustível. Estudos posteriores são necessários para abranger uma maior gama de amostras e estabelecer a região de conformidade com maior exatidão.

## PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTA TESE

### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. FALATE, Rosane; FRAZÃO, Orlando; REGO, Gaspar; FABRIS, José Luís; SANTOS, José Luís. "Refractometric sensor based on a phase-shifted long-period fiber grating," *Applied Optics*, vol. 45, no. 21, p. 5066-5072, 2006.
2. FALATE, Rosane; KAMIKAWACHI, Ricardo Canute; MÜLLER, Márcia; KALINOWSKI, Hypolito José; FABRIS, José Luís. "Fiber Optic Sensors for Hydrocarbon Detection," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 105, no. 2, p. 430-436, 2005.
3. FALATE, Rosane; KAMIKAWACHI, Ricardo Canute; MÜLLER, Márcia; FABRIS, José Luís; KALINOWSKI, Hypolito José. "Fiber Optic Hydrocarbon Sensors Based on Long Period Gratings," *Journal of microwaves and optoelectronics*, vol. 3, no. 5, p. 47-55, 2004.
4. FALATE, Rosane; FABRIS, José Luís; MÜLLER, Márcia; KALINOWSKI, Hypolito José. "Long Period Grating Sensor to monitor Fuel Quality," *Asian Journal Of Physics*, vol. 12, n. 2&3, p. 205-212, 2003.

### TRABALHOS COMPLETOS EM ANAIS DE EVENTOS

1. FALATE, Rosane; FRAZÃO, Orlando; REGO, Gaspar; FABRIS, José Luís; SANTOS, José Luís. "Phase-Shifted Long-Period Fiber Gratings based on Electric-Arc Discharges," in: *III Symposium on Enabling Optical Networks*, 2005, Aveiro. *III Symposium On Enabling Optical Networks*. 2005. vol.1, p. 51-53.
2. FALATE, Rosane; CAÇÃO JÚNIOR, Eduardo; MÜLLER, Márcia; KALINOWSKI, Hypolito José; FABRIS, José Luís. "Optical fiber sensor for gasoline blend quality control," in: *5<sup>th</sup> Iberoamerican Meeting on Optics and 8<sup>th</sup> Latin American Meeting on Optics, Lasers and their Applications*, 2004, Porlamar. *Proceedings of the SPIE on CD-ROM*. 2004. vol. 5622, p. 194-199.
3. FALATE, Rosane; MÜLLER, Márcia; FABRIS, José Luís; KALINOWSKI, Hypolito José. "Long Period Gratings in Standard Telecommunication Optical Fibers for Fuel Quality Control," in: *XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, 2003, Caxambú. *Annals of Optics*. 2003. vol. 5, p.1-4.
4. FALATE, Rosane; KAMIKAWACHI, Ricardo Canute; FABRIS, José Luís; MÜLLER, Márcia; KALINOWSKI, Hypolito José; FERRI, Felipe Augusto Sviaghin; CZELUSNIAK, Lucas Kochmanski.

“Petroleum Hydrocarbon Detection with Long Period Gratings,” in: International Microwave and Optoelectronics Conference - IMOC 2003, 2003, Foz do Iguaçu. Proceedings of the 2003 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference - IMOC 2003. Hypolito J. Kalinowski, Murilo: The Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 2003. vol. 2, p. 907-910.

5. FALATE, Rosane; KALINOWSKI, Hypolito José; FABRIS, José Luís; MÜLLER, Márcia. “Long Period Grating Application for Fuel Quality Control,” in: PHOTONICS 2002 - Sixth International Conference on Optoelectronics, Fiber Optics and Photonics, 2002, Mumbai. Abstract Book. 2002. vol. 1, p. 351-351.

## PRODUTOS TECNOLÓGICOS COM REGISTRO OU PATENTE

FABRIS, José Luís; KALINOWSKI, Hypolito José; MÜLLER, Márcia; FALATE, Rosane. Medidor Ótico de Qualidade de Combustível para Medição Local e Medição Remota. 2002. Nº do Pedido: PI0203712 2.

## TRABALHOS EM CO-AUTORIA

1. REGO, Gaspar; FALATE, Rosane; SANTOS, José Luís; SALGADO, Henrique M.; FABRIS, José Luís; SEMJONOV, Serguei L.; DIANOV, Eugene M. “Arc-Induced Long-Period Gratings in Aluminosilicate Glass Fibers,” Optics Letters, Washington, DC, v. 30, n. 16, p. 2065-2067, 2005.
2. FRAZÃO, Orlando; FALATE, Rosane; BAPTISTA, J. M.; FABRIS, José Luís; SANTOS, José Luís. “Optical bend sensor based on a long-period fiber grating monitored by an OTDR,” Optical Engineering, Bellingham, v. 44, n. 11, p. 110502-1 a 110502-3, 2005.
3. REGO, Gaspar; FALATE, Rosane; KALINOWSKI, Hypolito José; FABRIS, José Luís; MARQUES, P. V. S.; SALGADO, Henrique M.; SANTOS, José Luís. “Simultaneous temperature and strain measurement based on arc-induced long-period fiber gratings,” in: 17TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON OPTICAL FIBRE SENSORS, 2005, Bruges. Proceedings of SPIE. Bellingham, WA: SPIE.

## REFERÊNCIAS

---

- 1 AGRAWAL, G. P. "Fiber-Optic Communication Systems". John Wiley & Sons : New York, 2 nd. Edition, 1997, p. 24-34.
- 2 HILL, K. O.; FUJII, Y.; JOHNSON, D. C., and KAWASAKI, B. S. "Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication", Appl. Phys. Lett., vol. 32, no. 10, p. 647-649, May 1978.
- 3 LAM, D. K. W.; GARSIDE, B. K. "Characterization of single-mode optical fiber filters", Appl. Opt., vol. 20, p. 440-445, 1981.
- 4 STONE, J. "Photorefractivity in GeO<sub>2</sub>-doped silica fibers", Journ. Appl. Phys., vol. 62, p. 4371-4374, 1987.
- 5 MELTZ, G.; W. W. MOREY and W. H. GLENN. "Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method", Optics Letters, vol. 14, p. 823-825, 1989.
- 6 LEMAIRE, P. J., ATKINS, R. M., MIZRAHI, V., REED, W. A. "High pressure H<sub>2</sub> loading as a technique for achieving ultrahigh sensitivity in GeO<sub>2</sub> doped optical fibres", Electronics Letters, vol. 29, no. 13, p. 1191-1193, 1993.
- 7 MALO, B., ALBERT, J., HILL, K. O., BILODEAL, F., JOHNSON, D. C. "Effective index drift from molecular hydrogen diffusion in hydrogen-loaded optical fibres and its effect on Bragg grating fabrication", Electronics Letters, vol. 30, p. 442-444, 1994.
- 8 MASUDA, Y., NAKAMURA, M., KOMATSU, C., FUJITA, K., YAMAUCHI, M., KIMURA, M., MIZUTANI, Y., KIMURA, S., SUZAKI, Y., YOCUSHI, T., NAKAGAWA, K., EJIMA, S. "Wavelength evolution of fiber Bragg gratings fabricated from hydrogen-loaded optical fiber during annealing", Journal of Lightwave Technology, vol. 22, no. 3, p. 934-941, 2004.
- 9 OTHONOS, A.; KALLI, K. "Fiber Bragg Gratings: Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing", Artech House : Norwood, 1999.
- 10 CANNING, J., SOMMER, K., ENGLUND, M. "Fibre gratings for high temperature applications", Measurement Science and Technology, vol. 12, p. 824-828, 2001.
- 11 VENGSARKAR, A. M.; LEMAIRE, P. J.; JUDKINS, J. B.; BATHIA, V.; ERDOGAN, T.; and SIPE, J. E. "Long-Period Fiber Gratings as Band-Rejection Filters", Journal of Lightwave Technology, vol. 14, no. 1, p. 58-65, Jan. 1996.
- 12 VENGSARKAR, A. M.; PEDRAZZANI, J. R.; JUDKINS, J. B.; LEMAIRE, P. J.; BERGANO, N. S.; and DAVIDSON, C. R. "Long-period fiber-grating-based gain equalizers", Optics Letters, vol. 21, no. 5, p. 336-338, March 1996.
- 13 WYSOCKI, P. F.; JUDKINS, J. B.; ESPINDOLA, R. P.; ANDREJCO, M.; VENGSARKAR, A. M. "Broad-Band Erbium-Doped Fiber Amplifier Flattened Beyond 40 nm Using Long-Period Grating Filter", IEEE Photonics Technology Letters, vol. 9, no. 10, p. 1343-1345, October 1997.
- 14 LIN, C. Y. and WANG, L. A. "Loss-tunable long period fibre grating made from etched corrugation structure", Electronics Letters, vol. 35, no. 21, p. 1872-1873, October 1999.
- 15 DIANOV, E. M.; STARODUBOV, D. S.; VASILIEV, S. A.; FROLOV, A. A.; MEDVEDKOV, O. I., "Near-UV photosensitivity of germanosilicate glass: application for fiber grating fabrication", in Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting, 1996, LEOS 96, IEEE, vol. 1, p. 374-375.

- 
- 16 KRYUKOV, P. G.; LARIONOV, Y. V.; RYBALTOVSKII, A. A.; ZAGUROL'KO, K. A.; DRAGOMIR, A.; NIKOGOSYAN, D. N.; RUTH, A. A., "Long-period fibre grating fabrication with femtosecond pulse radiation at different wavelengths", *Microelectronic Engineering*, vol. 69, p. 248-255, 2003.
  - 17 KAWANO, H.; MUENTZ, H.; NISHIMAE, J.; SATOH, Y.; SUGITATSU, A. "Effective fabrication of long period fiber grating with high contrast stripe beam by HOE", in *Laser and Electro-Optics, 2001, CLEO/Pacific Rim 2001, The 4<sup>th</sup> Pacific Rim Conference*, vol. 2, p. 450-451, 2001.
  - 18 DIANOV, E. M.; KARPOV, V. I.; GREKOV, M. V.; GOLANT, K. M.; VASILIEV, S. A.; MEDVEDKOV, O. I.; KHRAPKO, R. R. "Thermo-induced long-period fibre gratings", in *11<sup>th</sup> International Conference on Integrated Optics and Optical Fibre Communications, and 23<sup>th</sup> European Conference on Optical Communications (Conf. Publ. no. 448)*, vol. 2, p. 53-56, 1997.
  - 19 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*, vol. 1, p. 395-396, 1998.
  - 20 SAVIN, S.; DIGONNET, M. J. F.; KINO, G. S. and SHAW, H. J. "Tunable mechanically induced long-period fiber gratings", *Optics Letters*, vol. 25, no. 10, p. 710-712, May 2000.
  - 21 REGO, G; FERNANDES, J. R. A.; SANTOS, J. L.; SALGADO, H. M.; MARQUES, P. V. S. "New technique to mechanically induce long-period fibre gratings", *Optics Communications*, vol. 220, p. 111-118, 2003.
  - 22 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*, vol. 185, 337-342, November 2000.
  - 23 NARAYANAN, C.; PRESBY, H. M.; VENGSARKAR, A. M. "Band-rejection fiber filter using periodic core deformation", *Electronics Letters*, vol. 33, no. 4, p. 280-281, February 1997.
  - 24 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 pulses", *Electronics Letters*, vol. 34, no. 3, p. 302-303, February 1998.
  - 25 RAO, Y. J.; WANG, Y. P.; RAN, Z. L.; ZHU, T. "Novel fiber-optic sensors based on long-period fiber gratings written by high-frequency CO<sub>2</sub> laser pulses", *Journal of Lightwave Technology*, vol. 21, no. 5, p. 1320-1327, May 2003.
  - 26 WANG, Y. P.; RAO, Y. J.; RAN, Z. L.; ZHU, T.; HU, A. Z. "A novel tunable gain equalizer based on a long-period fiber grating written by high-frequency CO<sub>2</sub> laser pulses", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 15, no. 2, p. 251-253, February 2003.
  - 27 KOSINSKI, S. G.; VENGSARKAR, A. M. "Splicer-based long-period fiber gratings", in *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, Technical Digest, OFC'98*, p. 278-279, 1998.
  - 28 DÜRR, F.; REGO, G.; MARQUES, P. V. S.; SEMJONOV, S. L.; DIANOV, E. M.; LIMBERGER, H. G.; SALATHÉ, R. P. "Tomographic Stress Profiling of Arc-Induced Long-Period Fiber Gratings", *Journal of Lightwave Technology*, vol. 23, no. 11, p. 3947-3953, November 2005.
  - 29 GODBOUT, N.; DAXHELET, X.; MAURIER, A. and LACROIX, S. "Long-period fiber grating by electrical discharge", in *24<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication, 1998*, vol. 1, p. 397-398.
  - 30 JAMES, S. W.; TATAM, R. P. "Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application", *Measurement Science and Technology*, vol. 14, p. R49-R61, 2003.
  - 31 JANG, J. N.; KIM, H. G.; SHIN, S. G.; KIM, M. S.; LEE, S. B.; KWACK, K. H., "Effects of hydrogen molecule diffusion on LP<sub>0m</sub> mode coupling of long-period gratings", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 259, p. 156-164, 1999.
  - 32 DUHEM, O. and DOUAY, M. "Effect of UV-induced birefringence on long-period-grating coupling characteristics", *Electronics Letters*, vol. 36, no. 5, p. 416-417, March 2000.

- 
- 33 LIU, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, W.; WILLIAMS, J. A. R.; BENNION, I., "Investigation of H<sub>2</sub> in- and out-diffusion impact on long-period grating devices", in Lasers and Electro Optics, 1999, CLEO'99, Summaries of Papers at the Conference, p. 296-297, May 1999.
- 34 DAVIS, D. D.; GAYLORD, T. K.; GLYTSIS, E. N.; METTLER, S. C. "CO<sub>2</sub> laser induced long-period fibre gratings: spectral characteristics, cladding modes and polarization independence", Electronics Letters, vol. 34, no. 14, p. 1416-1417, July 1998.
- 35 ENOMOTO, T.; SHIGEHARA, M.; ISHIKAWA, S.; DANZUKA, T.; KANAMORI, T. "Long-period fiber grating in a pure-silica fiber written by residual stress relaxation", in Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 1998, OFC'98, Technical Digest, 1998, p. 277-278.
- 36 KARPOV, V. I.; GREKOV, M. V.; DIANOV, E. M.; GOLANT, K. M.; VASILIEV, S. A.; MEDVEDKOV, O. I.; KHRAPKO, R. R. "Mode-field converters and long-period gratings fabricated by thermo-diffusion in nitrogen-doped silica-core fibers", in Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 1998, OFC'98, Technical Digest, 1998, p. 279-280.
- 37 REGO, G.; DÜRR, F.; LIMBERGER, H. G.; SEMJONOV, S. L.; SALGADO, H. M.; SANTOS, J. L. "Inscription of long period gratings in nitrogen-doped fibres drawn at different drawing temperatures", in Física 2002, Livro de Resumos, 13<sup>a</sup> Conferência Nacional de Física e 12<sup>o</sup> Encontro Ibérico para o Ensino de Física, p. 506-507, 2002.
- 38 REGO, G.; OKHOTNIKOV, O.; DIANOV, E. and SULIMOV, V. "High-Temperature Stability of Long-Period Fiber Gratings Produced Using an Electric Arc", Journal of Lightwave Technology, vol. 19, no. 10, p. 1574-1579, October 2001.
- 39 PALAI, P.; SATYANARAYAN, M. N.; DAS, M.; THYAGARAJAN, K.; PAL, B. P. "Characterization and simulation of long period gratings fabricated using electric discharge", Optics Communications, vol. 191, p. 181-185, June 2001.
- 40 REGO, G.; MARQUES, P. V. S.; SANTOS, J. L.; SALGADO, H. M. "Arc-Induced Long-Period Gratings", Fiber and Integrated Optics, vol. 24, no. 2-3, 245-259, 2005.
- 41 MIZUNAMI, T.; KAWASHIMA, H.; HAYASHI, A. "A flexible fabrication technique of long-period fiber gratings using a tilted amplitude mask", in Fibre and Optical Passive Components, 2002, Proceedings of 2002 IEEE/LEOS Workshop, p. 92-97, 2002.
- 42 VASILIEV, S. A.; DIANOV, E. M.; VARELAS, D.; LIMBERGER, H. G.; and SALATHÉ, R. P. "Postfabrication resonance peak positioning of long-period cladding-mode-coupled gratings", Optics Letters, vol. 21, no. 22, p. 1830-1832, November 1996.
- 43 ZHOU, K.; LIU, H.; HU, XIONGWEI. "Tuning the resonant wavelength of long period fiber gratings by etching the fiber's cladding", Optics Communications, vol. 197, p. 295-299, 2001.
- 44 CHIANG, K. S.; LIU, Y.; NG, M. N. and DONG, X. "Analysis of etched long-period fibre grating and its response to external refractive index", Electronics Letters, vol. 36, no. 11, 966-967, May 2000.
- 45 YIN, Shizhuo.; LEONOV, O.; CHING, Kun-Wook; KURTZ, P.; REICHARD, K.; LIU, K.; ZHANG, Q. "Wavelength tuning range enhancement single resonant band fiber filter using a long period grating (LPG) with ultra thin cladding layer", in Optical Fiber Communication Conference, 2000, vol. 1, p. 23-25.
- 46 XU, M. G.; MAASKANT, R.; OHN, M. M.; ALAVIE, A. T. "Independent tuning of cascaded long period fibre gratings for spectral shaping", Electronics Letters, vol. 33, no. 22, p. 1893-1894, October 1997.
- 47 COSTANTINI, D. M.; LIMBERGER, H. G.; SALATHE, R. P.; MULLER, C. A. P.; VASILIEV, S. A. "Tunable loss filter based on metal coated long period grating", in 24<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication, 1998, vol. 1, p. 391-392.
- 48 COSTANTINI, D. M.; MULLER, C. A. P.; VASILIEV, H. G.; LIMBERGER, H. G.; SALATHÉ, R. P. "Tunable loss filter based on metal-coated long-period fiber grating", IEEE Photonics Technology Letters, vol. 11, no. 11, p. 1458-1460, November 1999.



- 
- 49 DUHEM, O.; DACOSTA, A.; HENNINOT, J. F. and DOUAY, M. "Long period copper-coated as an electrically tunable wavelength-selective filter", *Electronics Letters*, vol. 35, no. 12, p. 1014-1016, June 1999.
  - 50 QIAN, J. R. and CHEN, H. F. "Gain flattening fibre filters using phase-shifted period fibre gratings", *Electronics Letters*, vol. 34, no. 11, p. 1132-1133, May 1998.
  - 51 CHEN, L. R. "Phase-shifted long-period gratings by refractive index-shifting", *Optics Communications*, vol. 200, p. 187-191, December 2001.
  - 52 HUMBERT, G; MALKI, A. "High performance bandpass filters based on electric arc-induced  $\pi$ -shifted long-period fibre gratings", *Electronics Letters*, vol. 39, no. 21, p. 1506-1507, October 2003.
  - 53 FALATE, R.; FRAZÃO, O.; REGO, G.; FABRIS, J. L.; SANTOS, J. L. "Phase-Shifted Long-Period Fiber Gratings based on Electric-Arc Discharges", in *III Symposium On Enabling Optical Networks*, 2005, Aveiro, v. 1, p. 51-53, 2005.
  - 54 LIU, Y.; WILLIAMS, J. A. R.; ZHANG, L.; BENNION, I. "Phase shifted and cascaded long-period fiber gratings", *Optics Communications*, vol. 164, p. 27-31, June 1999.
  - 55 KE, H.; CHIANG, K. S. and PENG, J. H. "Analysis of Phase-Shifted Long-Period Fiber Gratings", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 10, no. 11, p. 1596-1598, November 1998.
  - 56 GUAN, B. O.; ZHANG, A. P.; TAO, X. M.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L.; TAM, H. Y.; DEMOKAN, M. S. "A novel design of long-period grating filters", *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit*, 2002, OFC2002, p. 674-675, 2002.
  - 57 GUAN, B. O.; ZHANG, A. P.; TAM, H. Y.; CHAN, H. L. W.; CHOY, C. L.; TAO, X. M.; DEMOKAN, M. S. "Step-changed long-period fiber gratings", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 14, no. 5, p. 657-659, May 2002.
  - 58 REGO, G.; FALATE, R.; KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L.; MARQUES, P. V. S.; SALGADO, H. M.; SANTOS, J. L. "Simultaneous temperature and strain measurement based on arc-induced long-period fiber gratings", in *17<sup>th</sup> International Conference on Optical Fibre Sensors*, 2005, Bruges. *Proceedings of SPIE*. Bellingham, WA: SPIE, 2005. vol. 5855, p. 679-682.
  - 59 REGO, G.; MARQUES, P. V. S.; SANTOS, J. L.; SALGADO, H. M. "Simultaneous measurement of temperature and strain based on arc-induced long-period fibre gratings", *Electronics Letters*, vol. 41, no. 2, p. 60-62, 2005.
  - 60 SOHN, I. B.; BAEK, J. G.; LEE, N. K.; KWON, H. W.; SONG, J. W. "Gain flattened and improved EDFA using microbending long-period fibre gratings", *Electronics Letters*, vol. 38, no. 22, p. 1324-1325, October 2002.
  - 61 LEE, B. H.; NISHII, J. "Notch filters based on cascaded multiple long-period fibre gratings", *Electronics Letters*, vol. 34, no. 19, p. 1872-1873, September 1998.
  - 62 LEE, B. H. and NISHII, J. "Self-interference of long-period fibre grating and its application as temperature sensor", *Electronics Letters*, vol. 34, no. 21, p. 2059-2060, October 1998.
  - 63 DAS, M. and THYAGARAJAN, K. "Wavelength-division multiplexing isolation filter using concatenated chirped long period gratings", *Optics Communications*, vol. 197, p. 67-71, September 2001.
  - 64 GRUBSKY, V.; SKORUCAK, A.; STARODOBOV, D. S. and FEINBERG, J. "Fabrication of Long-Period Gratings with No Harmonics", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 11, no. 1, p. 87-89, January 1999.
  - 65 HARUMOTO, M.; SHIGEHARA, M.; KAKUI, M.; KANAMORI, H. and NISHIMURA, M. "Compact long-period grating module with multi-attenuation peaks", *Electronics Letters*, vol. 36, no. 6, p. 512-514, March 2002.
  - 66 STARODUBOV, D. S.; GRUBSKY, V.; and FEINBERG, J. "All-Fiber Bandpass Filter with Adjustable Transmission Using Cladding-Mode Coupling", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 10, no. 11, p. 1590-1592, November 1998.

- 
- 67 CHOI, S.; EOM, T. J.; YU, J. W.; LEE, B. H.; OH, K. "Novel all-fibre bandpass filter based on hollow optical fiber", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 14, no. 12, p. 1701-1703, December 2002.
- 68 LAM, P. K.; STEVENSON, A. J.; LOVE, J. D. "Bandpass spectra of evanescent couplers with long period gratings", *Electronics Letters*, vol. 36, no. 11, p. 967-969, May 2000.
- 69 BHATIA, V.; VENGSARKAR, A. M. "Optical fiber long-period grating sensors", *Optics Letters*, vol. 21, no. 9, p. 692-694, May 1996.
- 70 PATRICK, H. J.; KERSEY, A. D.; BUCHOLTZ, F. "Analysis of the Response of Long Period Fiber Gratings to External Index of Refraction", *Journal of Lightwave Technology*, vol. 16, no. 9, p. 1606-1612, September 1998.
- 71 MELTZ, G.; MOREY, W. W.; HEWLET, S. J.; and LOVE, J. D. "Photosensitivity and Quadratic Nonlinearity in Glass Waveguides: Fundamentals and Applications", *OSA Technical Digest Series, PMB4*, vol. 22, p. 14-17, 1995.
- 72 FALCIAI, R.; MIGNANI, A. G.; VANNINI, A. "Long period gratings as solution concentration sensors", *Sensors and Actuators B*, vol. 74, p. 74-77, 2001.
- 73 DELISA, M. P.; ZHANG, Z.; SHILOACH, M.; PILEVAR, S.; DAVIS, C. C.; SIRKIS, J. S.; BENTLEY, W. E. "Evanescent wave long-period fiber Bragg grating as an immobilized antibody biosensor", *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 13, p. 2895-2900, July 2000.
- 74 SHU, X.; ZHU, X.; JIANG, S.; SHI, W. and HUANG, D. "High sensitivity of dual resonant peaks of long-period fibre grating to surrounding refractive index changes", *Electronics Letters*, vol. 35, no. 18, p. 1580-1581 September 1999.
- 75 SHU, X. and HUANG, D. "High sensitive chemical sensor based on the measurement of separation of dual resonant peaks in a 100- $\mu\text{m}$ -period fiber grating", *Optics Communications*, vol. 171, p. 65-69, November 1999.
- 76 ALLSOP, T.; ZHANG, L.; BENNION, I. "Detection of organic aromatic compound in paraffin by a long-period fiber grating optical sensor with optimized sensitivity", *Optics Communications*, vol. 191, p. 181-190, May 2001.
- 77 KUEH, S. R. M.; PARNAS, R. S.; ADVANI, S. G. "A methodology for using long-period gratings and mold-filling simulations to minimize the intrusives of flow sensors in liquid composite molding", *Composites Science and Technology*, vol. 62, p. 311-327, 2002.
- 78 JAMES, S. W.; KHALIQ, S.; TATAM, R. P. "A long period grating liquid level sensor", in *Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest, 2002, OFS2002*, p. 127-130, 2002.
- 79 GWANDU, B. A. L.; SHU, X.; ALLSOP, T. D. P.; ZHANG, W.; ZHANG, L.; BENNION, I. "Simultaneous refractive index and temperature measurement using a cascaded long-period grating in double-cladding fibre", *Electronics Letters*, vol. 38, no. 14, p. 695-696, July 2002.
- 80 LEE, S. T.; KUMAR, R. D.; KUMAR, P. S.; RADHAKRISHNAN, P.; VALLABHAN, C. P. G.; NAMPOORI, V. P. N. "Long period grating in multimode optical fibers: application in chemical sensing", *Optics Communications*, vol. 224, p. 237-241, 2003.
- 81 SWART, P. L. "A single fibre Michelson interferometric sensor", in *16<sup>th</sup> Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokyo, Japan, IEICE, 2003*, vol. 1, p. 602-605, 2003.
- 82 DUHEM, O.; HENNINOT, J. F.; DOUAY, M. "Study of in fiber Mach-Zehnder interferometer based on two spaced 3-dB long period gratings surrounded by a refractive index higher than of silica", *Optics Communications*, p. 255-262, June 2000.
- 83 JAMES, S. W.; REES, N. D.; TATAM, R. P. "Optical fiber long period gratings with thin film overlays", in *Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest, 2002, OFS2002*, p. 119-122, 2002.
- 84 ISAHQ, I.; QUINTELA, A.; JAMES, S. W.; ASHWELL, G. J.; HIGUERA, J. M. L.; TATAM, R. P. "Modification of the refractive index response of long period gratings using thin film overlays", in *16<sup>th</sup>*

- 
- Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokio, Japan, IEICE, 2003, vol. 1, p. 578-580, 2003.
- 85 JAMES, S. W.; KHALIQ, S.; TATAM, R. P. "Enhanced sensitivity fibre optic long period grating temperature sensor", Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest, 2002, OFS2002, vol. 1, p. 139-142, 2002.
- 86 COOPER, K. R.; ELSTER, J.; JONES, M. and KELLY, R. G. "Optical Fiber-Based Corrosion Sensor Systems for Health Monitoring of Aging Aircraft", AUTOTESTCON Proceedings, 2001, IEEE Systems Readiness Technology Conference, 2001, p. 847-856.
- 87 LEE, B. H.; NISHII, J. "Cladding-surrounding interface insensitive long-period grating", Electronics Letters, vol. 34, no. 11, p. 1129-1130, May 1998.
- 88 KERSEY, A. D.; DAVIS, M. A.; PATRICK, H. J.; LEBLANC, M.; KOO, K. P.; ASKINS, C. G.; M. A. PUTNAM, FRIEBELE, E. J. "Fiber Grating Sensors", Journal of Lightwave Technology, vol. 15, no. 8, p. 1442-1463, August 1997.
- 89 HAN, Y. G.; LEE, B. H.; HAN, W. T.; PAEK, U. C.; CHUNG, Y. "Resonance peak shift and dual peak separation of long-period fiber gratings for sensing applications", IEEE Photonics Technology Letters, vol. 13, no. 7, p. 699-701, July 2001.
- 90 NG, M. N.; CHIANG, K. S. "Thermal effects on the transmission spectra of long-period fiber gratings", Optics Communications, p. 321-327, July 2002.
- 91 JANG, J.-N.; KIM, S. Y.; KIM, S.-W. and KIM, M.-S. "Temperature insensitive long-period fibre gratings", Electronics Letters, vol. 35, no. 24, p. 2134-2136, November 1999.
- 92 SHU, X.; ALLSOP, T.; GWANDU, B.; ZHANG, L. and BENNION, I. "Thermally tunable optical fiber loss filter with wide tuning range", in Summaries of papers presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics, 2001, CLEO 2001, Technical Digest, p. 126-127.
- 93 SHIMA, K.; HIMENO, K. SAKAI, T.; OKUDE, S.; WADA, A.; YAMAUCHI, R. "A novel temperature-insensitive long-period fiber grating using a boron-codoped-germanosilicate-core fiber", in Conference on Optical Fiber Communication, 1997, OFC 97, p. 347-348.
- 94 BHATIA, V.; CAMPBELL, D. K.; D'ALBERTO, T.; EYCK, G. A. T.; SHERR, D.; MURPHY, K. A.; CLAUS, R. O. "Standard optical fiber long-period gratings with reduced temperature sensitivity for strain and refractive index-sensing", in Conference on Optical Fiber Communication, 1997, p. 346-347.
- 95 HE, W.; SHI, W.; CAI, P.; YE, A. "Applications of acrylate-based polymer and silicone resin on LPFG-based devices", Optical Materials, vol. 21, p. 507-510, 2002.
- 96 SHU, X.; ALLSOP, T.; GWANDU, B.; ZHANG, L. and BENNION, I. "Room-temperature operation of widely tunable loss filter", Electronics Letters, vol. 37, no. 4, p. 216-218, February 2001.
- 97 NG, M. N.; CHEN, Z.; CHIANG, K. S. "Temperature Compensation of Long-Period Fiber Grating for Refractive-Index Sensing With Bending Effect", IEEE Photonics Technology Letters, vol. 14, no. 3, p. 361-362, March 2002.
- 98 JAMES, S. W.; TATAM, R. P.; TWIN, A.; BATEMAN, R.; NOONAN, P. "Cryogenic temperature response of fibre optic long period gratings", Measurement Science and Technology, vol. 14, p. 1409-1411, 2003.
- 99 JAMES, S. W.; TATAM, R. P.; TWIN, A.; MORGAN, M.; NOONAN, P. "Strain response of fibre Bragg grating at cryogenic temperatures", Measurement Science and Technology, vol. 13, p. 1535-1539, 2002.
- 100 LIU, Y.; ZHANG, L. and BENNION, I. "Fibre optic clad sensors with high transverse strain sensitivity based on long-period gratings in B/Ge co-doped fibre", Electronics Letters, vol. 35, no. 8, p. 661-663, April 1999.
- 101 LIU, Y.; ZHANG, L.; WILLIAMS, J. A. R. and BENNION, I. "Optical Bend Sensor Based on Measurement of Resonance Mode Splitting of Long-Period Fiber Grating", IEEE Photonics Technology Letters, vol. 12, no. 5, p. 531-533, May 2000.

- 
- 102 HAN, Y. G.; HAN, W. T.; PAEK, U. C.; CHUNG, Y. "Measurement of bending curvature using bandpass filters based on phase-shifted long-period fiber gratings", in Optical Fiber Sensors Conference – OFS 2002, Technical Digest, 2002, p. 143-146.
- 103 WANG, Y. P.; RAO, Y. J.; RAN, Z. L.; ZHU, T.; ZENG, X. K. "Bend-insensitive long-period fiber grating sensors", *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 41, p. 233-239, 2004.
- 104 IN, S.; CHUNG, C.; LEE, H. "The resonance wavelength-tuning characteristic of the arc-induced LPFGs by diameter modulation", in Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest, 2002, OFS2002, vol. 1, p. 131-134, 2002.
- 105 IVANOV, O. V. "Wavelength shift and split of cladding mode resonances in microbend long-period fiber gratings under torsion", *Optics Communications*, vol. 232, p. 159-166, 2004.
- 106 DONG, X.; SU, L.; SHUM, P.; CHUNG, Y.; CHAN, C. C. "Wavelength-selective all-fiber filter based on a single long-period fiber grating and a misaligned splicing point," *Opt. Commun.* 258, p. 159-163 (2006).
- 107 FRAZÃO, O.; FALATE, R.; FABRIS, J. L.; SANTOS, J. L.; FERREIRA, L. A.; ARAUJO, F. M. "Long-period grating combined with a fused taper used as optical inclinometer", 18<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors - OFS2006, 2006 (submitted).
- 108 LEE, Y. W.; LEE, B.; JUNG, J.; PARK, B. S. "Novel interrogation scheme of a fiber-optic current sensor using a long-period fiber grating inscribed on a polarization-maintaining fiber", in 16<sup>th</sup> Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokio, Japan, IEICE, 2003, vol. 1, p. 304-307, 2003.
- 109 LEE, Y. W.; YOON, I.; LEE, B. "A simple fiber-optic current sensor using a long-period fiber grating inscribed on a polarization-maintaining fiber as a sensor demodulator", *Sensors and Actuators A*, vol. 112, p. 308-312, 2004.
- 110 ABRAMOV, A. A.; HALE, A.; WINDELER, R. S. and STRASSER, T. A. "Widely tunable long-period gratings", *Electronics Letters*, vol. 35, no. 1, p. 81-82, January 1999.
- 111 KAKARANTZAS, G.; ROUX, R. L.; BIRKS, T. A. "Transmission filters based on periodically micro-tapered fibers", in Conference on Lasers and Electro-Optics, 2000, CLEO 2000, p. 574-575.
- 112 ESPINDOLA, R. P.; WINDELER, R. S.; ABRAMOV, A. A.; EGGLETON, B. J.; STRASSER, T. A. and DIGIOVANNI, D. J. "External refractive index insensitive air-clad long period fibre grating", *Electronics Letters*, vol. 35, no. 4, p. 327-328, February 1999.
- 113 ZHAO, D.; ZHANG, L.; BENNION, I.; SHU, X. "Implementation of vector bending sensors using long-period gratings UV-inscribed in flat-clad and 4-core fibres", in 16<sup>th</sup> Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokio, Japan, IEICE, 2003, vol. 1, p. 794-797, 2003.
- 114 ALLSOP, T.; MEZENTSEV, V.; GILLOOLY, A.; GOULD, T. E.; NEAL, R.; WEBB, D. J.; BENNION, I. "The spectral characteristics of long period gratings written in D-shaped optical fibre as bend sensors", in 16<sup>th</sup> Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokio, Japan, IEICE, 2003, vol. 1, p. 88-91, 2003.
- 115 HUMBERT, G.; MALIKI, A.; FÉVRIER, S.; ROY, P.; AUGUSTE, J. L.; BLONDY, J. M. "Long period grating filters fabricated with electric arc in dual concentric core fibers", *Optics Communications*, vol. 225, p. 47-53, 2003.
- 116 PATRICK, H. J. "Self-aligning, bipolar bend transducer based on long-period grating written in eccentric core fibre", *Electronics Letters*, vol. 36, no. 21, p. 1763-1763, October 2000.
- 117 KAKARANTZAS, G.; BIRKS, T. A.; RUSSEL, P. S. "Structural long-period gratings in photonic crystal fibers", *Optics Letters*, vol. 27, p. 1013-1015, 2002.
- 118 TSOI, H. C.; WONG, W. H.; PUN, E. Y. B. "Fabrication of long-period waveguide grating (LPWG)", *Lasers and Electro-Optics Society, 2002, LEOS 2002, The 15<sup>th</sup> Annual Meeting of the IEEE*, vol. 2, p. 819-820, 2002.

- 
- 119 TSOI, H. C.; WONG, W. H.; PUN, E. Y. B. "Polymeric long-period waveguide gratings", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 15, no. 5, p. 721-723, May 2003.
- 120 CHIANG, K. S.; LOR, K. P.; CHOW, C. K.; CHAN, H. P.; RASTOGI, V.; CHU, Y. M. "Widely tunable long-period gratings fabricated in polymer-clad ion-exchanged glass waveguides", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 15, no. 8, p. 1094-1096, August 2003.
- 121 BHATIA, V.; BURFORD, M. K.; MURPHY, K. A.; VENGSARKAR, A. M. "Long-period fiber grating sensors", in *Optical Fiber Communications, 1996, OFC'96*, p. 265-266.
- 122 ALLSOP, T.; ZHANG, L.; WEBB, D. J.; BENNION, I. "Discrimination between strain and temperature effects using first and second-order diffraction from a long-period grating", *Optics Communications*, vol. 211, p. 103-108, October 2002.
- 123 HAN, Y. G.; KIM, S. H.; LEE, S. B. "Strain and temperature discrimination by controlling strain and temperature sensitivities of long-period fiber gratings", in *16<sup>th</sup> Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokio, Japan, IEICE, 2003*, vol. 1, p. 54-57.
- 124 PATRICK, H. J.; WILLIAMS, G. M.; KERSEY, A. D.; PEDRAZZANI, J. R.; VENGSARKAR, A. M.; "Hybrid Fiber Bragg Grating/ Long Period Fiber Grating Sensor for Strain/Temperature Discrimination", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 8, no. 9, p. 1223-1225, September 1996.
- 125 GUAN, Bai-Ou; MAN, Wai-Sing; TAM, Hwa-Yaw; TAO, Xiao-Ming; DONG, Xiao-Yi. "Cladding Mode Effect in Superstructure Fiber Bragg Gratings and Its Applications in Simultaneous Strain and Temperature Measurement", *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 2001, OFC 2001*, vol. 3, p. WDD79-WD1-3.
- 126 FRAZÃO, O.; ROMERO, R.; REGO, G; MARQUES, P. V. S.; SALGADO, H. M.; SANTOS, J. L. "Sampled fibre Bragg gratings sensors for simultaneous strain and temperature measurement", *Electronics Letters*, vol. 38, no. 14, p. 693-695, July 2002.
- 127 GWANDU, B. A. L.; SHU, X. W.; LIU, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, L.; BENNION, I. "Simultaneous measurement of strain and curvature using superstructure fibre Bragg gratings", *Sensors and Actuators A*, vol. 96, p. 133-139, 2002.
- 128 ZHANG, L.; SHU, X.; BENNION, I. "Advanced optical sensing techniques using novel fibre gratings", in *Fibre and Optical Passive Components, 2002, Proceedings of 2002 IEEE/LEOS*, p. 65-74, 2002.
- 129 ZHANG, L.; FALLON, R.; EVERALL, L. A.; WILLIAMS, J. A. R.; BENNION, I. "Large-dynamic-range and high-resolution from a strain sensing system using long-period grating interrogating FBG strain sensor", in *24<sup>th</sup> European Conference on Optical Communication, 1998, ECOC 1998*, vol. 1, p. 609-610.
- 130 FRAZÃO, O.; FALATE, R.; BAPTISTA, J. M.; FABRIS, J. L.; SANTOS, J. L. "Optical bend sensor based on a long-period fiber grating monitored by an OTDR", *Optical Engineering Letters, Bellingham*, v. 44, no. 11, p. 1105021-1105023, 2005.
- 131 ALLSOP, T.; GOULD, T. E.; WEBB, D. J.; BENNION, I. "The interrogation and multiplexing of long period gratings curvature sensors using a Bragg grating based, derivative spectroscopy technique", in *16<sup>th</sup> Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokio, Japan, IEICE, 2003*, vol. 1, p. 556-559.
- 132 SHU, X.; ZHANG, L. and BENNION, I. "Fabrication and characterization of ultra-long -period fibre gratings", *Optics Communications*, vol. 203, p. 277-281, March 2002.
- 133 ZHANG, A. P.; CHUNG, W. H.; TAM, H. Y.; TAO, X. M. "Structurized fiber gratings based on mode recouplings for sensing applications", in *16<sup>th</sup> Optical Fiber Sensor Conference, Tech. Digest of the 16<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, Tokio, Japan, IEICE, 2003*, vol. 1, p. 380-383, 2003.
- 134 VRIES, M.; BHATIA, V.; D'ALBERTO, T.; ARYA, V. and CLAUS, R. O. "Photoinduced gratings-based optical fiber sensors for structural analysis and control", *Engineering Structures*, vol. 20, no. 3, p. 205-210, 1998.

- 
- 135 PATRICK, H. J.; CHANG, C. C. and VOHRA, S. T. "Long period fibre gratings for structural bend sensing", *Electronics Letters*, vol. 34, no. 18, p. 1773-1775, September 1998.
- 136 CHEN, W. T. and WANG, L. A. "Optical coupling between singlemode fibres by utilising long-period fibre gratings", *Electronics Letters*, vol. 35, no. 5, p. 421-423, March 1999.
- 137 KIM, Y. H.; LEE, B. H.; CHUNG, Y.; PAEK, U. C.; HAN, W. T. "Measurement of the pump-induced phase change in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  co-doped fibers using a long-period fiber grating pair", *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 2002, OFC2002*, p. 564-565, 2002.
- 138 KIM, Y. H.; PAEK, U. C.; HAN, W. T. "Fiber length dependence of phase change induced by laser-diode pumping in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Al}^{3+}$  co-doped optical fibers", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 14, no. 12, p. 1710-1712, December 2002.
- 139 CHEONG, J.; KIM, Y. J.; PAEK, U. C.; LEE, B. H. "Measurements of the wavelength-dependent photosensitivity by using long-period fiber gratings", in *Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest, 2002, OFS2002*, vol. 1, p. 175-178, 2002.
- 140 ISHII, Y.; SHIMA, K.; OKUDE, S.; HIMENO, K.; NISHIDE, K.; WADA, A. "Precise determination of local birefringence of optical fibers by long-period fiber grating analysis", in *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 2002, OFC2002*, p. 686-688, 2002.
- 141 DAS, M. and THYAGARAJAN, K. "Dispersion compensation in transmission using uniform long period fiber gratings", *Optics Communications*, vol. 190, p. 159-163, April 2001.
- 142 LEE, Byeong Ha; CHUNG, Youngjoo; HAN, Won-Taek, and PAEK, Un-Chul. "Dispersion measurement using fiber gratings", in *Optical Fiber Communication Conference, 2000*, vol. 2, p. 34-36.
- 143 THYAGARAJAN, K.; DAS, M.; SATYANARAYAN, M. N. "A simple and direct method to estimate long period grating parameters", *Optics Communications*, vol. 218, p. 67-72, 2003.
- 144 BESLEY, J. A.; WANG, T.; REEKIE, L. "Fiber cladding mode sensitivity characterization for long-period gratings", *Journal of Lightwave Technology*, vol. 21, no. 3, p. 848-853, March 2003.
- 145 GOWAR, J. "Optical Communication Systems". Prantice Hall International: London, 1984, p. 130 e 534-536.
- 146 ERDOGAN, T. "Cladding-mode resonances in short- and long- period fiber grating filters", *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 14, no. 8, p. 1760-1773, August 1997.
- 147 ABRAMOV, A. A.; EGGLETON, B. J.; ROGERS, J. A.; ESPINDOLA, R. P.; HALE, A.; WINDELER, R. S. and STRASSER, T. A. "Electrically Tunable Efficient Broad-Band Fiber Filter", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 11, no. 4, p. 445-447, April 1999.
- 148 STEGALL, D. B.; ERDOGAN, T. "Leaky cladding mode propagation in long-period fiber grating devices", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 11, no. 3, p. 343-345, March 1999.
- 149 MIYAGI, M.; NISHIDA, S. "An approximate formula for describing dispersion properties of optical dielectric slab and fiber waveguides", *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 69, p. 291-293, 1979.
- 150 SPIEGEL, M. R. "Tabela 39 – Valores para zeros aproximados das funções de Bessel", em *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas, Coleção Shaum, McGraw Hill do Brasil*, 1973, p. 250.
- 151 QIN, L.; WEI, Z. X.; WANG, Q. Y.; LI, H. P.; ZHENG, W.; ZHANG, Y. S.; GAO, D. S. "Compact temperature-compensating package for long-period fiber gratings", *Optical Materials*, vol. 14, p. 239-242, 2000.
- 152 YIN, S.; CHUNG, K.-W., ZHU, X. "A highly sensitive long period grating based tunable filter using a unique double-cladding layer structure", *Optics Communications*, vol. 188, p. 301-305, February 2001.
- 153 BHATIA, V. "Applications of long-period gratings to single and multi-parameter sensing", *Optics Express*, vol. 4, no. 11, p.457-466, May 1999.
- 154 OTHONOS, A. "Fiber Bragg gratings", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, no. 12, p. 4309-4341, December 1997.

- 
- 155 ZHANG, L.; LIU, Y.; EVERALL, L.; WILLIAMS, J. A. R. and BENNION, I. "Design and Realization of Long-Period Grating Devices in Conventional and High Birefringence Fibers and Their Novel Applications as Fiber-Optic Load Sensors", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 5, no. 5, p. 1373-1378, September/October 1999.
- 156 HILL, K.O., MALO, B., BILODEAU, F., JOHNSON, D.C., "Photosensitivity in Optical Fibers", *Ann. Ver. Mater. Sci.*, vol. 23, p. 125-157, 1993.
- 157 AKIYAMA, M.; NISHIDE, K.; SHIMA, K. WADA, A.; YAMAUCHI, R. "A novel long-period fiber grating using periodically released stress of pure-silica core fiber", *Optical Fiber Communication Conference and Exhibit, 1998, OFC'98, Technical Digest, 1998*, p. 276-277.
- 158 YABLON, D.; YAN, M. F.; WISK, P.; DIMARCELLO, F. V.; FLEMING, J. W.; REED, W. A.; MONBERG, E. M.; DIGIOVANNI, D. J.; JASAPARA, J. "Refractive index perturbations in optical fibers resulting from frozen-in viscoelasticity", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 1, p. 19-21, 2004.
- 159 SAKAGUCHI, S. "Evaluation of the critical cooling rate in glass-forming materials based on viscosity", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 185, p. 268-273, 1995.
- 160 SAKAGUCHI, S.; TODOROKI, S.; MURATA, T. "Rayleigh scattering in silica glass with heat treatment", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 220, p. 178-186, 1997.
- 161 SAKAGUCHI, S.; TODOROKI, S. "Viscosity of silica core optical fiber", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 244, p. 232-237, 1999.
- 162 SPEIGHT, J. G., "Products", em *The Chemistry and Technology of Petroleum – Chemical Industries*, vol. 76, Ed. Marcel Dekker Inc., Third Edition, Revised and Expanded, 1999, p. 777-817.
- 163 CAMPOS, A. C. e LEONTSINIS, E., "Petróleo & Derivados: obtenção, especificações, requisitos e desempenho", Editora Técnica Ltda. : São Paulo, 1990.
- 164 Portal BR. Gasolina Petrobrás Podium de A a Z. BR na Mídia. Disponível em: <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/0/41D8569A3E4F8C0403256DAD004CC8DA?OpenDocument&SDuvidas>. Acessado em 12/05/2006.
- 165 REBOUÇAS, M. V., GOMES, A. T., TEIXEIRA, L. S. G., 2003, Avaliação da Qualidade da Gasolina Automotiva Formulada a partir de Diferentes Correntes Petroquímicas, Anais do 2o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Junho 15-18, Rio de Janeiro, vol. 1, [7030.pdf].
- 166 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil), 2001, Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto, Diário oficial da União, Brasília-DF, 28 de Dezembro 2001.
- 167 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil). Portaria nº 248, de 31 de outubro de 2000. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 3/2000 que trata do controle da qualidade do combustível automotivo líquido adquirido pelo Revendedor Varejista para comercialização. Diário oficial da União. Brasília-DF, 1º de novembro de 2000.
- 168 ZHANG, Y., DUBÉ, M.A., McLEAN, D.D., KATES, M., "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment", *Bioresource Tech.*, vol. 89, p. 1-16, 2003.
- 169 FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A., "Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia," *Quimica Nova*, vol. 28, no. 1, p. 19-23, 2005.
- 170 ANTOLÍN, G., TINAUT, F.V., BRICEÑO, Y., CASTAÑO, V., PÉREZ, C., RAMÍREZ, A.I., "Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification", *Bioresource Tech.*, vol. 83, p. 111-114, 2002.
- 171 HOLCAPEK, M., JANDERA, P., FISCHER, J., PROKES, B., "Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods", *J. Chromatogr. A*, vol. 858, p. 13-31, 1999.

- 
- 172 CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. "Biodiesel Production Via Acid Catalysis," *Am. Soc. Of Agric. Eng.*, vol. 42, no. 5, p. 1203-1210, 1999.
- 173 GERPEN, J. V.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G. "Biodiesel Production Technology," Report from National from Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36244, Basics of Biodiesel Production, p. 5, 2004.
- 174 FALATE, R.; NIKE, K.; CAÇÃO JR., E.; FABRIS, J. L.; KALINOWSKI, H. J.; COSTA NETO, P. R. C., MÜLLER, M. "Analysis of biodiesel quality using an optical fibre long-period grating sensor," (comunicação interna).
- 175 FILIPPIS, D. P.; GIAVARINI, C.; SCARSELLA, M.; SORRENTINO, M. "Transesterification Processes for Vegetable Oils: A simple Control Method of Methyl Ester Content," *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 11, p. 1399-1404, 1995.
- 176 TAT, M. E. and GERPEN, J. H. V. "The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 76, no. 12, 1511-1513 (1998).
- 177 INESC Porto - UOSE. Disponível em: <http://opto.inescn.pt>. Acessado em 16/05/2006.
- 178 FALATE, R., FUGIHARA, M. C., MÜLLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L., "Produção e Caracterização de Redes de Longo Período Gravadas com Arco Elétrico", in X Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica, SBMO 2002, Anais do X Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica, volume único, p. 79-82, 2002.
- 179 FABRIS, J. L., GÓES, R. E., FALATE, R. e MÜLLER, M. "Sistema Integrado para Caracterização Ótica de Materiais", *Rev. Fis. Aplic. e Instr.*, vol. 14, no. 2, 38-44, June 1999.
- 180 FALATE, Rosane. "Produção e Caracterização de Redes de Período Longo para Aplicações em Sensoriamento", 2002. Dissertação (Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, (Orientador) JOSE LUÍS FABRIS.
- 181 ROSADO, R. H. G., CZELUSNIAK, L. K., MÜLLER, M., FALATE, R. "Medida do período de redes de período longo usando difração", in Seminário Anual de Iniciação Científica e Tecnológica, 2004.
- 182 FALATE, R., MÜLLER, M., FABRIS, J. L., KALINOWSKI, H. J., "Long Period Gratings in Standard Telecommunication Optical Fibers for Fuel Quality Control", in *Annals of Optics – XXVI ENFMC – Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, vol. 5, 2003.
- 183 FALATE, R., KAMIKAWACHI, R. C., FABRIS, J. L., MÜLLER, M., KALINOWSKI, H. J., FERRI, F. A. S., CZELUSNIAK, L. K., "Petroleum Hydrocarbon Detection with Long Period Gratings", in *Proceeding of the 2003 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference – IMOC 2003*, p. 907-910, 2003.
- 184 KAMIKAWACHI, R. C.; POSSETTI, G. R. C.; MÜLLER, M.; FABRIS, J. L. "Long-period grating thermal-sensitivity dependence on the external medium refractive index", *MOMAG2006*, 2006 (submetido).
- 185 BARBEIRA, P. J. S. "Using Statistical Tools to Detect Gasoline Adulteration," *Engenharia Térmica, Edição Especial*, p. 48-50, 2002.
- 186 MOREIRA, L. S.; D'AVILA, L. A.; AZEVEDO, D. A. "Automotive Gasoline Quality Analysis by Gas Chromatography: Study of Adulteration," *Chromatographia*, vol. 58, no. 7/8, p. 501-505, 2003.
- 187 NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF UNITED STATES OF AMERICA. "International Critical Tables of Numerical Data, Physical, Chemistry and Technology", Knovel : New York, First Electronic Edition, 2003.
- 188 FREEDMAN, B. "Variables affecting of fatty esters from transesterified vegetable oils," *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 10, p. 1638-1643, 1984.
- 189 ESTEBAN, O.; NAVARRETTE, M. C.; CANO, A. G., BERNABEU, E. "Measurement of the degree of salinity of water with a fibre-optic sensor," *Appl. Opt.* vol. 38, p. 5267-5271, 1999.



- 
- 190 QUAN, X.; FRY, E. S. "Empirical equation for the index of refraction of seawater," *Appl. Opt.* vol. 34, p. 3477-3480, 1995.
- 191 PEREIRA, D. A.; FRAZÃO, O.; SANTOS, J. L. "Fibre Bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature," *Opt. Eng.* vol. 43, p. 299-304, 2004.
- 192 DU, W.; TAM, H.; LIU, M.; TAO, X. "Long-period fiber grating bending sensors in laminated composite structure," in *SPIE Conf. Proc. Smart Structures and Materials*, SPIE, San Diego, USA, vol. 3330, p. 284-292, 1998.
- 193 WANG, Y. P.; RAO, Y. J. "Long period fibre grating torsion sensor measuring twist rate and determining twist direction simultaneously," *Electronics Letters*, vol. 40, no. 3, p. 164-165, Feb. 2004.
- 194 FALATE, R., FABRIS, J. L., MÜLLER, M., KALINOWSKI, H. J., "Long Period Grating Sensor to monitor Fuel Quality", *Asian Journal Of Physics*, v.12, n.2&3, p. 205-212, 2003.
- 195 FALATE, R.; KAMIKAWACHI, R. C.; FABRIS, J. L.; MÜLLER, M.; KALINOWSKI, H. J. "Fiber optic sensor for hydrocarbon detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 105, p. 430-436, 2005.
- 196 FALATE, R., CAÇÃO JR., E., MÜLLER, M., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L., "Fiber optic sensor for gasoline blend sensor", in *RIAO/OPTILAS 2004 – 5<sup>th</sup> Iberoamerican Meeting on Optics and 8<sup>th</sup> Latin American Meeting on Optics, Lasers and their Applications*, Porlamar, 2004, *Proceedings of SPIE*. Bellingham, WA: SPIE, 2004. v. 5622, p. 194-199.
- 197 BUENO, W., BOODTS, J. F. C., DEGREVE, L., LEONE, F. A., em *Alguns Conceitos e Soluções em Química Geral*, Eds. McGraw-Hill do Brasil : São Paulo, 1978.
- 198 KNOTHE, G. "Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by Near-infrared Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe," *J. Am. Oil Chem. Soc.* vol. 76, p. 795 – 800, 1999.
- 199 KNOTHE, G. "Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Color Near Infrared Spectroscopy with Correlation to <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," *J. Am. Oil Chem. Soc.* vol.77, no. 5, p. 489-493, 2000.
- 200 FALATE, R.; FRAZÃO, O.; REGO, G.; FABRIS, J. L.; SANTOS, J. L. "Refractometric sensor based on phase-shifted long-period fiber grating," *Applied Optics*, vol. 45, no. 21, July 2006 (em impressão).
- 201 ZHU, Y.; SHUM, P.; CHEN, X.; TAN, C. H.; LU, C. "Resonance-temperature-insensitive phase-shifted long-period fiber gratings induced by surface deformation with anomalous strain characteristics," *Optics Letters*, vol. 30, no. 14, p. 1788-1790, July 2005.
- 202 BLOCK, U. L.; DANGUI, V.; DIGONNET, M. J. F.; FEJER, M. M. "Origin of Apparent Resonance Mode Splitting in Bent Long-Period Fiber Gratings," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 24, no. 2, p. 1027-1034, Feb. 2006.
- 203 GONZÁLEZ, D. A.; ARCE-DIEGO, J. L.; COBO, A.; LÓPEZ-HIGUERA, J. M. "Spectral modelling of curved long-period fibre gratings," *Measurement and Science Technology*, vol. 12, p. 786-792, 2001.
- 204 HAN, Y. G.; LEE, B. H.; HAN, W. T.; PAEK, U. C.; CHUNG, Y. "Fibre-optic sensing applications of a pair of long-period fibre gratings," *Meas. Sci. Technol.* vol. 12, p. 778-781, 2001.
- 205 MALKI, A.; HUMBERT, G.; OUERDANE, Y.; BOUKHENTER, A.; BOUDRIOUA, A. "Investigation of the writing mechanism of electric-arc-induced long-period fiber gratings," *Applied Optics*, vol. 42, no. 19, p. 3776-3779, July 2003.
- 206 REGO, G. M.; SANTOS, J. L., SALGADO, H. M. "Polarization dependent loss of arc-induced long-period fibre gratings," *Optics Communications*, vol. 262, p. 152-156, 2006.
- 207 LANZER, T.; MEIEN, O. F. V.; YAMAMOTO, C. I. "A predictive thermodynamic model for the Brazilian gasoline," *Fuel*, vol. 84, p. 1099-1104, 2005.
- 208 OLIVEIRA, F. S.; TEIXEIRA, L. S. G.; ARAUJO, M. C. U.; KORN, M. "Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves," *Fuel*, vol. 83, p. 917-923, 2004.

- 
- 209 FALATE, R., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L., MÜLLER, M., “Long period grating application for fuel quality control”, in Proc. of Sixth International Conference on Optoelectronics, Fiber Optics and Photonics, Mumbai, 2002, p. 351-354.



## RESUMO:

Neste trabalho são estudadas as potencialidades da utilização de redes de período longo em fibras ópticas como sensores de índice de refração na faixa entre 1,0000 e 1,4742. Como a leitura do dispositivo pode ser realizada tanto em comprimento de onda quanto em intensidade, são abordadas configurações experimentais alternativas buscando a obtenção de um detector com características adequadas às diversas aplicações. A melhor sensibilidade obtida foi de  $5 \times 10^{-4}$  RIU/nm (unidades de índice de refração por nanometro), o que corresponde a uma resolução de  $5 \times 10^{-5}$  para utilização do sistema como refratômetro, com o emprego de um instrumento de medida com um mínimo desvio em comprimento de onda detectável de 10 pm. Foi mostrada a possibilidade da utilização do dispositivo na análise de combustíveis, em particular quanto à pureza do biodiesel e na verificação da conformidade da gasolina comercial. As técnicas propostas foram comparadas com métodos já estabelecidos de análise de combustíveis. Também é mostrada a possibilidade de utilização dos dispositivos como detectores de salinidade, onde os níveis de concentração analisados correspondem à faixa de índice de refração entre 1,3327 e 1,3409. As sensibilidades cruzadas do dispositivo à temperatura, deformação longitudinal, curvatura, torção e carga transversal são analisadas. Influências significativas na resposta em comprimento de onda foram encontradas apenas para temperatura e curvatura, dentro das faixas de grandezas empregadas. Foram obtidos deslocamentos de aproximadamente 14 nm para mudanças de temperatura entre 24 e 200 °C e em torno de 2 nm para curvaturas variando entre 0,31 e  $1,09 \text{ m}^{-1}$ .

## PALAVRAS-CHAVE

Redes de período longo, sensores à fibra óptica, parâmetros físico-químicos, combustíveis, salinidade

## ÁREA/SUB-ÁREA DE CONHECIMENTO

3.04.00.00 – 7 Engenharia Elétrica

3.04.06.01 – 3 Teoria Eletromagnética, Microondas, Propagação de ondas e antenas

3.04.06.00 – 5 Telecomunicações

3.04.02.00 – 0 Medidas elétricas, Magnéticas e Eletrônicas, Instrumentação

2006

Nº: 19

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)