

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

RAQUEL DE PAIVA COROTTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES DE BRAGG  
GRAVADAS EM FIBRA MULTIMODO E APLICADAS AO SETOR DE  
BIOCOMBUSTÍVEIS**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2015

RAQUEL DE PAIVA COROTTI

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES DE BRAGG  
GRAVADAS EM FIBRA MULTIMODO E APLICADAS AO SETOR DE  
BIOCOMBUSTÍVEIS**

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi

CURITIBA

2015

---

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

C822p Corotti, Raquel de Paiva  
2015 Produção e caracterização de redes de bragg gravadas  
em fibra multimodo e aplicadas ao setor de biocombustíveis  
/ Raquel de Paiva Corotti.-- 2015.  
63 f.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em inglês.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica  
Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Elétrica e Informática Industrial, Curitiba, 2015.  
Bibliografia: f. 55-63.

1. Transdutores ópticos. 2. Redes de Bragg. 3. Detectores  
químicos. 4. Refração - Índices. 5. Biodiesel - Análise.  
6. Biocombustíveis - Controle de qualidade. 7. Engenharia  
elétrica - Dissertações. I. Kamikawachi, Ricardo Canute,  
orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e  
Informática Industrial. III. Título.

CDD 22 -- 621.3

---

**Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba**

*Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial*

Título da Dissertação N°. 681

## **Produção E Caracterização De Redes De Bragg Gravadas Em Fibra Multimodo E Aplicações Ao Setor De Biocombustíveis.**

por

**Raquel de Paiva Corotti**

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi

Esta dissertação foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Fotônica em Engenharia do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, às 14h do dia 24 de março de 2015. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos professores doutores:

---

Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi  
(Presidente – UTFPR)

---

Prof. Dr. Cyro Ketzer Saul  
(UFPR)

---

Prof. Dr. Hypólito José Kalinowski  
(UTFPR)

Visto da coordenação:

---

Prof. Emilio Carlos Gomes Wille, Dr.  
(Coordenador do CPGEI)

*"A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Pós Graduação de Engenharia Elétrica e Informática Industrial."*

Aos meus pais Aparecido e Maria Aparecida, irmãos André e Vitor e namorado Diogo, que a todo momento me incentivam na busca de meus sonhos e objetivos e me impulsionam em direção às vitórias dos meus desafios, fazendo a vida valer muito mais a pena.

## **AGRADECIMENTOS**

Certamente estes parágrafos não irão atender à todas as pessoas que fizeram parte dessa importante fase de minha vida, mas podem estar certas que fazem parte de minha gratidão.

À Deus e Nossa Senhora, por me concederem coragem para acreditar, força para não desistir, proteção para me amparar e sabedoria nas escolhas dos melhores caminhos.

À minha família pelo amor, confiança, motivação e apoio incondicional.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

À UTFPR e ao CPGEI pelas instalações e equipamentos oferecidos os quais possibilitaram a realização deste trabalho.

Ao CPGEI e seus professores pelo apoio durante o curso contribuindo em minha formação.

Aos colegas de curso e laboratório pela colaboração em todos os momentos.

À colega Marina Weber que ajudou nas correções do inglês.

Aos professores da banca examinadora pela atenção e contribuição.

Um agradecimento especial ao meu professor orientador Ricardo Canute Kamikawachi por possuir o dom do ensino. Por partilhar seus conhecimentos com muita paciência e dedicação.

## RESUMO

COROTTI, Raquel de Paiva. Produção e caracterização de redes de Bragg gravadas em fibra multimodo e aplicadas ao setor de biocombustíveis. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

Neste trabalho é descrito um sensor de índice de refração baseado em redes de Bragg em fibra multimodo para o setor de combustíveis líquidos. A utilização dos dispositivos propostos visa superar as desvantagens associadas com a monitoração de amostras de índice de refração elevados. A sensibilidade do transdutor pode ser adaptada, ajustando o diâmetro final da fibra na qual a rede de Bragg é gravada. Devido à relação entre a razão sinal-ruído e a sensibilidade, os parâmetros do sensor devem ser otimizados para obter uma faixa dinâmica de índice de refração adequada para aplicações específicas. As características metrológicas do sensor são determinadas, resultando em resoluções entre 5,6% v/v e 0,4% v/v para os índices de refração variando entre 1,4562 e 1,4729. Os resultados mostram o potencial do dispositivo em aplicações específicas relativas à avaliação da qualidade do biodiesel e análise de conformidade de misturas diesel-biodiesel.

Palavras chave – Transdutor de fibra ótica. Sensor químico. Sensor refratométrico. Análise do biodiesel.

## ABSTRACT

COROTTI, Raquel de Paiva. Etched FBG written in multimode fibers sensing characteristics and applications in the liquid fuels sector. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

In this work, a multimode fiber Bragg refractive sensor for the liquid fuel sector is described. The use of etched devices is proposed to overcome the drawbacks associated with sensing high refractive index samples employing fiber transducers. The transducer sensitivity can be tailored by adjusting the final diameter of the etched Bragg grating. Due to a trade between the signal-to-noise ratio and the sensitivity, operational parameters of the sensor must be designed to match the expected refractive index dynamic range for specific applications. Metrological properties of the sensor are determined, resulting in resolution from 5.6% v/v to 0.4% v/v for refractive indexes ranging from 1.4562 to 1.4729. Specific applications regarding the quality assessment of biodiesel and conformity analysis of diesel-biodiesel blends are discussed.

Keywords— Optical fiber transducer. Chemical sensor. Refractometric sensor. Biodiesel analysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Desenho esquemático do princípio de funcionamento de uma FBG. ....	25
Figura 2 - Reação de transesterificação para produção do biodiesel (MOTA et al., 2009). ....	31
Figura 3 - Montagem experimental utilizada para gravar as redes de Bragg. ....	365
Figura 4 - Sistema de interrogação das redes de Bragg. ....	37
Figura 5 - Montagem experimental para suporte dos tubos de ensaio. ....	398
Figura 6 - Foto da montagem experimental para suporte dos tubos de ensaio. ....	39
Figura 7 - Foto da garra em anel que serve de suporte para o tubo de ensaio. ....	40
Figura 8 - Espectro de reflexão das redes de Bragg gravadas nas fibras multimodo (a) padrão de telecomunicações e (b) na fibra da ABCXTal. ....	42
Figura 9 - Variação do comprimento de onda normalizado em função do tempo de corrosão. ....	43
Figura 10 - Variação da intensidade do pico de reflexão da FBG durante o processo de corrosão. ....	44
Figura 11 - Micrografias das fibras com as redes de Bragg corroídas em HF com diâmetros de (a) 32 $\mu\text{m}$ , (b) 12 $\mu\text{m}$ e (c) 7 $\mu\text{m}$ . ....	45
Figura 12 - Variação do índice de refração da mistura água glicerina em função da concentração de glicerina. ....	454
Figura 13 - Comprimento de onda em função do índice de refração do meio externo e sensibilidade das redes com (a) 32 $\mu\text{m}$ , (b) 12 $\mu\text{m}$ e (c) 7 $\mu\text{m}$ de diâmetro. ....	47
Figura 14 - (a) Variação da intensidade do espectro de reflexão da rede com 7 $\mu\text{m}$ em função do índice de refração do meio externo. Espectros de reflexão das redes com (b) 12 $\mu\text{m}$ e (c) 7 $\mu\text{m}$ quando o meio externo apresenta um índice de refração de 1,4512. ....	49
Figura 15 - Variação do índice de refração da mistura água glicerina em função da concentração de glicerina. ....	49
Figura 16 - (a) Curva de resposta e de calibração do sensor e (b) curva de sensibilidade e de resolução. ....	510

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros obtidos com ajuste numérico sobre os dados obtidos da resposta da rede à variação do índice de refração do meio externo. ....	46
Tabela 2 - Características metrológicas do sensor proposto.....	52

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

ANP	Agência Nacional de Petróleo
ArF	Fluoreto de Argônio
ASE	<i>Amplified spontaneous emission</i> (Emissão espontânea amplificada)
BX	Mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual de biodiesel
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> (Rede de Bragg)
HF	Ácido Fluorídrico
LED	<i>Light Emission Diode</i> (Diodo emissor de luz)
LPG	<i>Long Period Grating</i> (Rede de período longo)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NaOH	Hidróxido de Sódio
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer</i> (Analisador de espectro ótico)
PNPB	Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel
PVC	Poli cloreto de vinila
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício (Sílica)
SPR	<i>Surface Plasmons Resonance</i> (Ressonância de superfície de plasma)
UIR	Unidade de Índice de Refração
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
% v/v	Porcentagem de volume/volume

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	11
1.2 ESTADO DA ARTE .....	14
1.2.1 REDES DE BRAGG CORROÍDAS .....	14
1.2.2 BIODIESEL .....	17
1.3 OBJETIVOS .....	19
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	19
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
2.1 FIBRAS ÓTICAS .....	21
2.2 REDES DE BRAGG .....	23
2.3 BIODIESEL .....	29
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
3.1 FABRICAÇÃO DAS REDES DE BRAGG .....	33
3.2 CORROSÃO DAS FIBRAS .....	35
3.3 CARACTERIZAÇÃO .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>40</b>
4.1 REDES DE BRAGG CORROÍDAS .....	40
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SENSIBILIDADE AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA FBG CORROÍDA .....	44
<b>5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>52</b>
5.1 CONCLUSÕES .....	52
5.2 TRABALHOS FUTUROS .....	53
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>55</b>

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Este capítulo está dividido em quatro seções. A primeira trata as considerações iniciais onde são abordadas as motivações do presente trabalho. Na segunda seção, encontra-se o estado da arte, relatando estudos relacionados às redes de Bragg corroídas e seu uso em sensoriamento; e relacionados ao biodiesel, bem como sua produção e controle de qualidade. Na seção seguinte são abordados os objetivos de deste trabalho, buscando estudar a aplicabilidade de sensores em fibras óticas baseados em redes de Bragg corroídas, na avaliação de combustíveis líquidos. A última seção trata da estrutura da dissertação, exibindo o que será tratado no decorrer do trabalho.

#### 1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Ao longo dos últimos anos, pode-se observar um aumento por parte do governo brasileiro nas ações de incentivo à pesquisa e desenvolvimento no setor de energias renováveis. Dentro deste cenário o biodiesel tem ocupado um importante papel, visto que este biocombustível pode substituir ou ser adicionado ao diesel, combustível mais produzido, vendido e consumido no Brasil (NOGUEIRA e PIKMAN, 2002; ANP, 2012). Além de ser uma fonte de energia renovável, a combustão do biodiesel traz menor impacto ao meio ambiente do que o uso de outros combustíveis fósseis. Com intuito de suprir uma demanda energética criada pela provável escassez de petróleo num futuro próximo, vem sendo incentivada, em escala mundial, a produção deste biocombustível (SHAHID e JAMAL, 2008; HILL *et al.*, 2006).

A produção de biodiesel no país foi retomada nos últimos anos. A Lei número 11.097, de janeiro de 2005, dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz

energética brasileira e a criação do programa nacional de produção e uso de biodiesel (PNPB), cujos objetivos são garantir suporte de biodiesel e desenvolvimento de regiões carentes. Além disso, a adição de biodiesel no diesel tornou-se obrigatória e o percentual de biodiesel na mistura diesel-biodiesel tem aumentado no decorrer dos anos. De acordo com a lei brasileira número 13.033, de setembro de 2014, espera-se chegar à um limite de 27,5% para o percentual de biodiesel na mistura diesel-biodiesel comercializado no Brasil. Por se tratar de uma tecnologia recente, o setor de produção e monitoração da qualidade e conformidade do biodiesel ainda apresenta poucos métodos e instrumentos para avaliar os parâmetros do produto durante a sua produção e comercialização (GUARIEIRO *et al.*, 2005; FARIA *et al.*, 2007; FAGUNDES *et al.*, 2007).

O biodiesel é produzido por uma reação química conhecida como transesterificação, na qual, em meio alcoólico e na presença de um catalizador, um ácido graxo é convertido em um éster tendo a glicerina como subproduto. Para ser considerado um produto de boa qualidade, o biodiesel deve possuir algumas propriedades físico-químicas referentes àquelas previstas em normas técnicas. Um importante parâmetro de verificação de sua qualidade é a determinação do teor de ácidos graxos presente em sua composição (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009).

Algumas técnicas de controle de qualidade do biodiesel são reportadas na literatura, entretanto caracterizam-se por elevado tempo e/ou custo a cada ensaio realizado, além de exigir mão de obra especializada. Dentre elas a cromatografia líquida e gasosa, cromatografia líquida de alta performance, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e espectroscopia na faixa próxima ao infravermelho (KNOTHE, 2001). Os Sensores intrínsecos à fibra ótica possuem características tais como baixo tempo de respostas, não-reatividade química e reduzidas dimensões físicas (FALATE *et al.*, 2007). Dentre esses sensores destacam-se, devido ao seu alto desempenho, aqueles baseados em redes de Bragg em fibra ótica, também denominada FBG (*FBG - Fiber Bragg Grating*). A rede de Bragg é formada por uma estrutura de passo micrométrica no núcleo da fibra.

Alguns autores (XIE e LI, 2006; FALATE *et al.*, 2007) mostraram que é possível avaliar a conversão em éster por meio da determinação do índice de refração da amostra. Tal possibilidade instigou estudos para avaliar o desempenho

das redes de período longo (LPG – *Long Period Gratings*) e de interferômetros em fibra utilizando LPG na caracterização da qualidade e conformidade do biodiesel e combinação diesel-biodiesel, não só ao longo da produção, mas também durante a fase de comercialização (FALATE *et al.*, 2007; KAWANO *et al.*, 2012; POSSETTI *et al.*, 2013).

O princípio fundamental de operação destes sensores está baseado na alteração que a presença do óleo ou do óleo diesel ocasiona no índice de refração da sua mistura com o biodiesel, ou seja, a operação deste tipo de sensor conta com a medição do índice de refração da amostra, o que pode indicar a presença de ambos os produtos restantes da reação de transesterificação em amostras de biodiesel ou a porcentagem de biodiesel na mistura diesel-biodiesel. Um revés importante que limita a aplicação dessa tecnologia de sensoriamento é o valor do índice de refração da casca da fibra, pois quando o meio externo à fibra é mais refrativo do que a casca, o transdutor ótico de LPG apresenta baixa sensibilidade e os sensores interferométricos param de funcionar corretamente.

Soluções para tal inconveniente foram propostas fazendo uso do efeito termo-ótico das amostras, empregando adição de solvente de índice de refração menor que o da casca e imergindo o dispositivo transdutor parcialmente no combustível (KAWANO *et al.*, 2012). Uma solução alternativa, ainda não explorada, é a utilização de redes de Bragg cuja casca da fibra foi removida, pois o índice de refração do núcleo é maior que o índice de refração da casca da fibra, o que possibilita que o sensor atue em amostras com o índice de refração maior que o índice de refração da casca da fibra.

Em um trabalho recente TSIGARIDAS *et al.* (2014), demonstraram que o índice efetivo de uma fibra monomodo corroída quimicamente torna-se mais sensível ao índice de refração do meio externo, quando o raio da fibra diminui. Esse aumento na sensibilidade é perceptível quando o processo de corrosão evolui para além do limite da interface casca-núcleo, no entanto há perdas na capacidade de guiamento da luz e na integridade física da fibra.

Em 2013, Shivananju e colaboradores (SHIVANANJU *et al.*, 2013) mostraram que redes de Bragg corroídas podem oferecer maior eficácia quando comparada com técnicas baseadas em ressonância de plasma de superfície (SPR –

*Surface Plasmons Resonance*), desde que o processo de corrosão resulte em uma fibra com 2  $\mu\text{m}$  ou menos de raio. Estes trabalhos sugerem que o uso de fibras multimodo pode apresentar um melhor desempenho permitindo a sua operação numa região de índice de refração superior ao da casca da fibra sem o auxílio de uma técnica auxiliar além de preservar a robustez da fibra, quando aplicadas como sensores refratométricos.

As FBG podem atuar como sensores refratométricos, desde que o diâmetro da casca da fibra ótica seja reduzido a ponto de o campo evanescente interagir com o índice de refração que envolve o sensor, alterando o índice efetivo do modo de núcleo e, conseqüentemente, o comprimento de onda (SCHROEDER *et al.*, 2001).

Neste trabalho é estudado o uso de uma rede de Bragg gravada em fibra multimodo para avaliar a concentração de óleo na mistura óleo-biodiesel sem a utilização de técnicas auxiliares. São estudadas as características metrológicas do sensor proposto e demonstrados para aplicação na área de combustíveis líquidos.

## 1.2 ESTADO DA ARTE

### 1.2.1 Redes de Bragg Corroídas

O uso de fibras óticas no propósito de sensoriamento aparece por volta dos anos 70, o que vem incentivando o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de fibras com novas características, além de estudos em técnicas de produção, interrogação e aplicações desses sensores. Estimativas recentes indicam que o mercado internacional de sensores em fibra ótica deverá movimentar em 2018 em torno de 3,2 bilhões de dólares (GLOBAL, 2012). Sendo assim, no decorrer dos anos, essa tecnologia deve atingir grandes escalas de produção e comercialização. As limitações nos métodos convencionais de avaliação de combustíveis líquidos incentivam o uso desses sensores, sobretudo os sensíveis ao índice de refração, como é o caso da FBG.



Esses dispositivos sensores podem ser classificados em extrínsecos, quando o elemento sensor é externo à fibra e intrínsecos, tendo o elemento sensor inserido na própria fibra. Os sensores intrínsecos despertam interesse devido suas características de baixa perda por inserção, conservação da integridade da fibra, tamanho e peso reduzidos. Dentre eles, se destacam as redes em fibra, elementos sensores que codificam a informação em comprimento de onda.

A partir da descoberta da fotossensibilidade em fibras óticas em 1978 por Hill e colaboradores, possibilitou-se demonstrar a gravação interna de estruturas permanentes em fibra, denominadas redes de Bragg as quais foram inicialmente chamadas de redes de Hill. O objetivo era realizar a análise de efeitos não-lineares em uma fibra ótica dopada com germânio e um laser de argônio. Foi observado que após o lançamento de uma intensa radiação do laser no interior da fibra, com o passar do tempo, a intensidade da luz refletida aumentava (HILL e MELTZ, 1997).

Em 1989, Meltz *et al.* mostraram a formação de redes gravadas por intermédio de uma interferência de dois feixes de luz ultravioleta incidindo na lateral da fibra. Utilizou-se um laser operando em 244 nm, com auxílio de um cristal dobrador de frequência, sendo o passo ajustado pelo ângulo entre os feixes interferentes coerentes, e pelo comprimento de onda do UV. A inscrição de redes externamente à fibra é possível devido à propriedade da casca ser transparente à radiação UV enquanto que o núcleo é altamente absorvedor. Essa técnica, denominada holográfica transversa, produziu as primeiras FBG aplicáveis em telecomunicações e sensores óticos, com passos da ordem de micrometros (HILL e MELTZ, 1997).

Na década de 90, Hill propôs um método de gravação de redes de Bragg no qual a fibra é exposta ao padrão de interferência produzido pela iluminação direta de uma máscara de fase. O método apresenta simplicidade para alinhamento e estabilidade do padrão, sendo capaz de produzir redes com boa reprodutibilidade. No entanto, o passo da FBG gravada depende do passo da máscara (HILL *et al.*, 1993).

Nos últimos anos, trabalhos envolvendo as redes de Bragg têm mostrado aplicações na área de sensoriamento. Medidas de temperatura, deformações e medidas simultâneas de ambos os parâmetros, além de técnicas de interrogação

alternativas são estudos encontrados na literatura (CAUCHETEUR *et al.*, 2005; PATERNO *et al.*, 2006). Outra característica estudada é a sensibilidade ao índice de refração do meio externo (SCHOROEDER *et al.*, 2001; OTHONOS, 1997). Para que as FBG tornem-se sensíveis a este parâmetro, realiza-se a redução do diâmetro da casca da fibra, fazendo com que o índice efetivo do modo fundamental seja influenciado pelo índice de refração do meio externo. Sensores químicos (SANG *et al.*, 2007 e PEREIRA *et al.*, 2004) e bioquímicos (CHRYSSIS *et al.*, 2005) têm sido propostos utilizando da sensibilidade ao índice de refração. Chryssis e colaboradores, também mostram que o uso de modos de alta ordem de fibras corroídas com diâmetros iguais ou menores que o núcleo pode aumentar a sensibilidade de rede em até seis vezes (CHRYSSIS *et al.*, 2006). Cusano e colaboradores, mostraram a relação entre o índice de refração efetivo do modo de núcleo e o índice de refração do meio externo para fibras com diversos diâmetros de casca, comprovando que a sensibilidade da rede a este parâmetro aumenta com a redução do diâmetro da casca, devido a uma maior interação do campo evanescente do modo de núcleo com o meio externo (CUSANO *et al.*, 2005).

Em 2010, Coradin e colaboradores avaliaram o desempenho de redes de Bragg corroídas como sensores refratométricos para analisar a concentração de água em etanol na faixa de 0,0 a 100,0% v/v (CORADIN *et al.*, 2010). Utilizando duas FBG operando em diferentes comprimentos de onda, a  $(25,0 \pm 0,5)$  °C, eles obtiveram sensibilidades de  $(6,5 \pm 0,2)$  nm/UIR (Unidade de Índice de Refração) para a FBG operando a 1300 nm e  $(2,9 \pm 0,2)$  nm/UIR para a FBG operando a 1500 nm. Quatro configurações para o sensor refratométrico foram estudadas a fim de resolver o problema de ambiguidade do índice de refração, por volta do valor crítico de 80,0% v/v de concentração de etanol. Os melhores resultados mostraram que o sensor pode ser utilizado para medir a concentração de etanol em água com uma incerteza combinada de 2,8% v/v para a faixa acima de 80,0% v/v e 7,0% v/v para a faixa abaixo de 80,0% v/v de concentração de etanol para o modo de operação em um único comprimento de onda, a duas temperaturas diferentes.

Variações de temperatura devem ter uma atenção especial quando estudos relacionam medidas de índice de refração com sensores à fibra. Isso se deve ao efeito termo-ótico, que devido à variações de temperatura altera o índice de refração do meio. Por esse motivo, estudos têm sido realizados com medidas simultâneas de

temperatura e índice de refração, onde algumas técnicas para esse tipo de medida são propostas. Iadicicco e colaboradores elaboraram uma FBG microestruturada, onde o espectro de reflexão apresenta novas características que podem ser utilizadas para medidas simultâneas (IADICICCO *et al.*, 2006). Pereira e colaboradores estudaram a utilização de duas redes, uma corroída e outra não corroída, neste sistema apenas a rede corroída apresentou sensibilidade à temperatura e ao índice de refração, enquanto a não corroída foi sensível apenas à temperatura (PEREIRA *et al.*, 2004).

Sang e colaboradores, elaboraram uma técnica semelhante, na qual utilizou-se uma FBG parcialmente corroída, onde apenas a região corroída mostrou-se sensível à temperatura e ao índice de refração (SANG *et al.*, 2007). Ao contrário da parte não corroída que foi sensível apenas à temperatura. Outras técnicas que fazem uso do mesmo princípio foram reportadas, nelas a fibra foi corroída em apenas um sentido radial formando uma geometria em D, além de utilizarem redes gravadas em fibras multimodo (ZHOU *et al.*, 2006a) e (CHEN *et al.*, 2005). Kamikawachi e colaboradores (KAMIKAWACHI *et al.*, 2007) demonstraram a influência do meio circunvizinho com diferentes índices de refração na sensibilidade térmica de uma FBG corroída.

Muitos trabalhos vêm estudando redes inclinadas na aplicação de medidas de índice de refração. Redes de pequena (ZHAO *et al.*, 2006b) ou alta (ZHOU *et al.*, 2006) inclinação, mostram-se sensíveis ao índice de refração do meio externo. A inclinação faz com que a luz seja acoplada para modos de casca ou para fora da fibra. A eficiência do acoplamento entre núcleo e casca será determinado pelo ângulo de inclinação e intensidade da variação do índice de refração da rede e é uma função das três coordenadas cartesianas (KASHYAP, 1999). Além disso, os modos de propagação apresentam baixa sensibilidade à temperatura, o que é desejado em refratometria.

### 1.2.2 Biodiesel

Tecnicamente o biodiesel pode ser definido como uma mistura de monoalquil ésteres derivados de ácidos graxos de cadeia longa representados, sobretudo, por triglicerídeos, os quais são oriundos de recursos naturais renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais (KNOTHE *et al.*, 2005; NREL, 2009). Em 1949, Feuge e Grose (FEUGE e GROSE, 1949) iniciaram os estudos desse combustível. Por meio de reações químicas, produziram o biodiesel modificando as propriedades físico-químicas do óleo de amendoim. A partir desse momento, deu-se partida à novos estudos quanto às reações de esterificação de óleos vegetais (FORMO, 1954; ECKEY, 1956; FREEDMAN *et al.*, 1984), bem como com relação às tecnologias de produção, caracterização e qualidade do biodiesel.

Em 1986, Freedman publicou um trabalho a respeito da produção de biodiesel a partir do óleo de soja (FREEDMAN *et al.*, 1986). Diferentes matérias primas para a produção do biodiesel são encontradas na literatura, como óleo residual de fritura e óleo de girassol (NYE *et al.*, 1983; ALCÂNTARA *et al.*, 2000; COSTA NETO *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2003). Na década de 80, outros trabalhos demonstraram a obtenção desse produto a partir de reações de transesterificação dos óleos vegetais (BARTHOLOMEW, 1981; PRYDE, 1983; FREEDMAN *et al.*, 1984), dentre eles o óleo de soja (ADAMS *et al.*, 1983), óleo de canola (STRAYER *et al.*, 1983) e óleo de girassol (ZIEJEWSKI e KAUFMAN, 1983). Óleos residuais de frituras também foram estudados (NYE *et al.*, 1983).

Uma revisão geral dos métodos de transesterificação de óleos para a produção de biodiesel bem como estudo de novas técnicas de produção também foram estudadas visando aprimorar o processo e a qualidade do produto (FUKUDA *et al.*, 2001; VAN GERPEN, 2005). Momuro e colaboradores (MOMURO *et al.*, 2001) publicaram um trabalho sobre a produção do biodiesel por meio de um processo catalítico enzimático. Em seguida, Antolin e colaboradores (ANTOLIN *et al.*, 2002) realizaram estudos sobre a otimização do processo de produção do biodiesel a partir do óleo de girassol, fazendo controle de temperatura, umidade e outros parâmetros importantes durante o processo de transesterificação. Zheng e colaboradores descreveram a produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura utilizando ácidos como meio catalítico do processo, com intuito de obter um produto de boa qualidade, aprimorando as técnicas de purificação (ZHENG *et al.*, 2006).

Em 1998 Somavilla (SOMAVILLA, 1998), visando testar a eficiência do biodiesel proveniente de óleos de fritura em motores diesel, utilizou uma mistura de 20% de biodiesel e 80% de óleo diesel em ônibus de transporte coletivo. Verificou-se um consumo de 2,1 km/L do biocombustível, considerado normal para veículos desse porte, e redução média de 41,5% na emissão de fumaça, além do não-comprometimento da ignição do combustível e partida do motor.

O estudo de técnicas e métodos de controle de qualidade do biodiesel durante o processo de fabricação e do produto final são de grande valia, uma vez que os métodos utilizados apresentam alto custo, complexidade, morosidade e mão de obra especializada. Por esse motivo, Falate e colaboradores (FALATE *et al.*, 2007) propuseram uma técnica alternativa para o controle de qualidade do biodiesel utilizando-se um sensor à fibra ótica.

### 1.3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a aplicabilidade de sensores em fibra ótica baseados em redes de Bragg corroída como ferramentas para avaliar a qualidade ou conformidade de combustíveis líquidos. Para viabilizar a realização deste trabalho, inicialmente é estudado o processo de corrosão da fibra e a caracterização da sensibilidade do dispositivo ao índice de refração do meio externo em função do diâmetro da casca. Numa etapa seguinte, foi estudada a aplicação da FBG como sensor para determinar a concentração de óleo na mistura óleo-biodiesel.

### 1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação é constituída de cinco capítulos. No primeiro capítulo apresenta-se uma breve introdução com considerações iniciais e objetivos. Além do estado da arte em que se encontram os estudos relacionados à redes de Bragg

corroídas utilizadas em sensoriamento e ao biodiesel. Apresenta-se a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas para análise da qualidade do biodiesel.

Para compreensão e desenvolvimento do trabalho é apresentado no capítulo dois a fundamentação teórica, que abrange os conceitos básicos a respeito do funcionamento das fibras óticas, das redes de Bragg, da influência que temperatura e deformação mecânica exercem sob as redes, da sensibilidade ao índice de refração das FBG corroídas, e ainda uma breve explicação a respeito da composição e produção do biodiesel.

A metodologia proposta, onde são descritos os procedimentos experimentais, assim como os resultados obtidos estão detalhados no capítulo três. No quarto capítulo os resultados e discussões deste trabalho são expostos. Finalmente, no último capítulo são relacionadas as conclusões e sugestões à trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo está dividido em três seções. A primeira trata das fibras óticas, meio no qual os dispositivos sensores são gravados. Na seção seguinte são abordados os princípios fundamentais das redes em fibra e as características que permitem a sua utilização como elementos transdutores. A última seção trata do Biodiesel, combustível utilizado para avaliar o desempenho do dispositivo como sensor de qualidade e conformidade.

#### 2.1 FIBRAS ÓTICAS

As fibras óticas são capilares formados por materiais dielétricos cristalinos e homogêneos que, em sistemas de comunicações e sensoriamento ótico, podem ser utilizadas como guias de ondas nas regiões do visível e infravermelho. Possuem dimensões físicas microscópicas, análogas às de um fio de cabelo. As mais utilizadas são compostas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) pura ou dopada. A dopagem altera algumas propriedades do vidro, como a viscosidade e o ponto de fusão, mudando conseqüentemente, o índice de refração do núcleo.

A estrutura mais simplificada de uma fibra ótica consiste em três camadas concêntricas com diâmetros, índices de refração e funções distintas. A região central ou núcleo é envolto por uma casca com índice de refração menor, sendo esta diferença de índice de refração em torno de 1%. Como o índice de refração do núcleo é maior do que o da casca, um feixe de luz acoplado ao guia de onda é confinado em seu núcleo por reflexão interna total, conforme a Lei de Snell-Descartes da ótica geométrica. Ao redor da casca, há ainda uma camada, denominada capa, a qual tem por objetivo proteção e isolamento, agregando vigor e

flexibilidade à fibra (HECHT, 1990; CHERIN, 1983; GOWAR, 1984; AGRAWAL, 1977).

A classificação das fibras óticas pode ser feita quanto ao perfil do índice de refração e quanto à quantidade de modos propagantes no guia, podendo ser monomodo, quando apenas um modo é conduzido, ou multimodo, quando há condução de vários modos. Quanto ao perfil de índice de refração as fibras podem ser classificadas como de índice degrau ou de índice gradual. A fibra de índice degrau apresenta uma variação abrupta do índice de refração da interface núcleo-casca, sendo que o índice de refração é constante ao longo da seção reta do núcleo. Na fibra de índice gradual o índice de refração do núcleo diminui gradativamente a partir do eixo centro da fibra até a interface núcleo-casca (AGRAWAL, 1997).

A luz acoplada à fibra é guiada através do núcleo e, devido a baixas perdas de intensidade, pode percorrer grandes distâncias ao longo do guia. Nas fibras compostas principalmente por sílica e dopantes semicondutores, existem regiões espectrais nas quais a atenuação é mínima, as chamadas janelas de transmissão em torno de 850 nm, 1300 nm e 1550 nm (GIOZZA; CONFORT; WALDMAN, 1991).

A propagação das ondas eletromagnéticas em uma fibra ótica, assim como em quaisquer guias de onda, é descrita pelas equações de Maxwell,

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

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2)$$

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

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

em que,  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico,  $\vec{H}$  é o vetor campo magnético,  $\vec{D}$  é o vetor densidade de fluxo elétrico,  $\vec{B}$  é o vetor densidade de fluxo magnético e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Os vetores  $\vec{D}$  e  $\vec{B}$ , nesse caso são dados por (GOWAR, 1984; HECHT, 1990; AGRAWAL, 1997):

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



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

em que,  $\epsilon_r$  é a permissividade elétrica relativa do material,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no espaço livre,  $\mu_r$  é a permeabilidade magnética relativa e  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo. Essas equações, devidamente arranjadas, dão origem à equação de onda (GOWAR, 1984; HETCH, 1990; AGRAWAL, 1997):

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

com  $\Psi$  representando o vetor campo elétrico ou o vetor campo magnético,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $n$  o índice de refração do material.

Aplicando as condições de contorno da fibra, a solução da equação 7 leva à soluções finitas. Assim, a luz acoplada a uma fibra ótica é propagada com distribuições de campo que satisfazem as equações de Maxwell e que correspondem aos modos de propagação de onda do guia. Dessa maneira, os modos consistem nas diferentes formas de distribuição espacial do campo eletromagnético no interior do guia de onda, as quais não são alteradas com a propagação (AGRAWAL, 1997; GOWAR, 1984).

## 2.2 REDES DE BRAGG

As redes em fibra são estruturas periódicas de modulação do índice de refração produzidas no núcleo e/ou casca de uma fibra ótica ao longo do eixo de propagação. Essa modulação atua como uma rede periódica para a luz guiada no núcleo da fibra (ERDORGAN, 1997). A rede de Bragg opera como um filtro espectral reflexivo que seleciona uma estreita faixa de comprimento de onda de uma fonte de banda larga em comprimento de onda.

Esses dispositivos podem utilizar técnicas óticas, químicas, térmicas ou mecânicas para induzir a modulação periódica no índice de refração de um segmento de fibra ótica ao longo de seu comprimento (IVANOV *et al.*, 2006; HILL *et al.*, 1978; KASHYAP, 1999; OTHONOS, 1999). Para melhor eficiência nas

alterações do núcleo, geralmente é removida a capa da fibra ótica. Com isso, facilita-se o processo de gravação desses dispositivos permitindo o contato direto da casca com o agente físico ou químico que irá alterar o índice de refração.

O princípio de funcionamento das redes de Bragg pode ser descrito em termos das interações dos modos de propagação da luz no interior da fibra com a alteração periódica de índice de refração. Um feixe de luz guiado pelo núcleo da fibra será espalhado por cada plano da rede e se satisfeita a condição de Bragg, a luz será acoplada para um modo de núcleo contra-propagante. O resultado desse acoplamento é a formação de um pico de reflexão com comprimento de onda central específico, definido pelos parâmetros da rede e do guia. Se a condição de Bragg não for satisfeita, a luz espalhada por cada plano subsequente da rede torna-se progressivamente fora de fase, resultando em uma interferência destrutiva total (OTHONOS, 1997).

A figura 1 representa uma rede de Bragg sendo iluminada por uma fonte de luz de banda larga. Uma faixa estreita do espectro de luz, centrada no comprimento de onda de Bragg  $\lambda_B$ , é refletida, e o restante do espectro é transmitido.

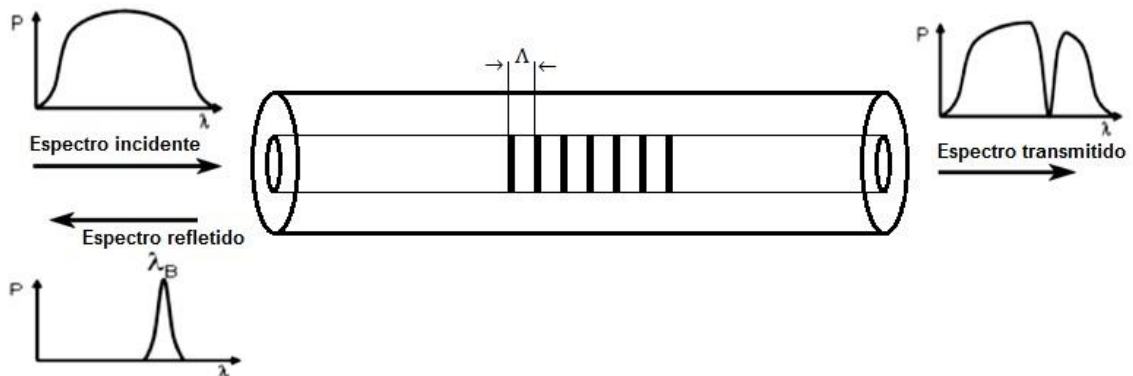


Figura 1 - Desenho esquemático do princípio de funcionamento de uma FBG.

O comprimento de onda de luz refletido pela rede de Bragg, chamado de comprimento de onda de ressonância de Bragg, depende do índice de refração efetivo do modo e do passo de rede. Tanto o índice de refração efetivo como o passo da rede serão afetados por mudanças na tensão mecânica e na temperatura às quais a rede for submetida. Qualquer efeito induzido nas propriedades da fibra

ótica por deformações mecânicas ou variações térmicas acarretará em mudanças na posição relativa do espectro de reflexão da rede de Bragg. Estas alterações são decorrentes de variações na geometria e no índice de refração da fibra compelindo variações de fase, intensidade e polarização da onda luminosa propagante. Esta dependência permite que as FBG sejam aplicadas como elementos sensores destas grandezas. Sensores de tensões e temperatura baseados em redes de Bragg fazem o uso do deslocamento do comprimento de onda de Bragg para monitorar a variação destes parâmetros.

O acoplamento entre os modos somente ocorre quando a condição de casamento de fase é satisfeita, ou seja, quando ocorre sincronismo de fase e superposição suficiente dos modos na região onde estão as redes periódicas. A condição de casamento de fase, que garante uma troca coerente de energia entre modos é dada por (HILL; MELTZ, 1997).

$$\eta_{eff} - \frac{\lambda_B}{\Lambda_Z} = \eta'_{eff} \quad (8)$$

em que,  $\eta_{eff}$  é o índice de refração modal efetivo da onda incidente,  $\eta'_{eff}$  é o índice de refração efetivo do modo para o qual a energia é acoplada na rede,  $\lambda_B$  é o comprimento de onda de ressonância e  $\Lambda_Z$  é o passo espacial da modulação do índice de refração ao longo da fibra. Para as redes Bragg o índice efetivo é o índice do modo fundamental, portanto,  $\eta_{eff}$  e  $\eta'_{eff}$  apresentam mesmas magnitudes, porém com sinais contrários, assim pode-se determinar o comprimento de onda ressonante do acoplamento. A expressão geral da condição de Bragg de primeira ordem é dada então pela relação:

$$\lambda_B = 2\eta_{eff}\Lambda \quad (9)$$

em que o comprimento de onda central do espectro refletido,  $\lambda_B$  está relacionado com o passo espacial da modulação do índice de refração,  $\Lambda$  e com o índice de refração efetivo do núcleo,  $\eta_{eff}$ .

Mudanças nas características de uma rede são de importância primordial para várias aplicações. Qualquer mudança nas propriedades da fibra, tais como deformação mecânica ou variações de temperatura, que altere o índice de refração

do material da fibra ou o passo da rede, mudará o comprimento de onda de Bragg e, portanto, o comprimento de onda refletido.

O índice de refração efetivo, assim como o passo entre os planos da rede podem ser afetados por deformações mecânicas ou variações térmicas, mudando assim, a posição relativa do espectro de reflexão da rede de Bragg. Este fenômeno faz com que a FBG possa ser utilizada como elemento sensor de deformação e temperatura. Diferenciando a condição de Bragg, equação 9, em relação à temperatura (T) e a deformação (l), chega-se à expressão matemática que fornece o deslocamento do comprimento de onda ressonante de Bragg devido às variações térmicas e deformações mecânicas (OTHONOS, 1997).

$$\Delta\lambda_B = 2 \left( \Lambda \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial l} + \eta_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial l} \right) \Delta l + 2 \left( \Lambda \frac{\partial \eta_{eff}}{\partial T} + \eta_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T \quad (10)$$

em que, l é a deformação e T é a temperatura. A primeira parcela do lado direito da equação reflete as propriedades elasto-ópticas da fibra (variação de índice de refração induzido por efeitos de deformação). Enquanto a terceira parcela reflete o efeito da temperatura, relacionado às propriedades termo-ópticas (mudança de índice de refração devido à temperatura), as segunda e quarta parcelas da equação estão associadas às deformações mecânicas e a expansão térmica da sílica, resultando em uma variação do passo da rede. Pode-se determinar assim que uma variação em  $\Delta\lambda_B$  é consequência da soma das perturbações térmicas e mecânicas, não distinguindo qual a contribuição de cada efeito que está acontecendo sobre a rede de Bragg. Um modo simples para resolver este problema de sensibilidade cruzada é utilizar dois elementos sensores diferentes, em que um deles é isolado de variações de deformação e experimenta somente a temperatura e o segundo está sujeito a deformações mecânicas e a variação de temperatura.

A variação do comprimento de onda de Bragg devido à deformação longitudinal, ou seja, dilatação ou compressão, é expressa quantitativamente por (HILL; MELTZ, 1997):

$$\frac{\delta\lambda_B}{\lambda_B} = \varepsilon_l - \left( \frac{n_{eff}^2}{2} \right) [p_{11}\varepsilon_t + p_{12}(\varepsilon_l + \varepsilon_t)] \quad (11)$$

em que estão relacionadas às componentes do tensor elasto-ótico ( $\rho_{ij}$ ) para sílica, as deformações longitudinais e transversais ( $\varepsilon_l$  e  $\varepsilon_t$ ) respectivamente, o comprimento de onda de Bragg ( $\lambda_B$ ) e o índice de refração efetivo do núcleo da fibra ótica ( $n_{eff}$ ). Se a tensão é homogênea e isotrópica, então a equação 8 pode ser simplificada para uma forma mais simples:

$$\frac{\delta\lambda_B}{\lambda_B} = [1 - p_e]\varepsilon \approx 0,78\varepsilon \quad (12)$$

em que se incorporam as contribuições elasto-óticas ( $p_e$ ), definidas por:

$$p_e = \left(\frac{\eta_{eff}^2}{2}\right)[p_{12} - \nu(p_{11} + p_{12})] \quad (13)$$

em termos do coeficiente de Poisson ( $\nu$ ).

Para o caso da aplicação de tração na fibra, uma variação positiva do comprimento de onda de ressonância será obtida como consequência dos efeitos combinados das variações de índice de refração efetivo (propriedade elasto-ótica) e do distanciamento dos planos da rede de Bragg. Quando a fibra está sujeita à compressão, a variação do comprimento de onda será para menores valores, devido ao efeito direto, resultado da compressão sobre a rede de Bragg.

A cinética da rede de Bragg segue o mesmo comportamento em relação à variação de temperatura. Com o aumento da temperatura, o deslocamento no comprimento de onda de Bragg se dará para maiores comprimentos de onda, devido aos efeitos combinados das variações de índice de refração efetivo (propriedade termo-ótica) e da expansão térmica. Quando há uma diminuição na temperatura, ocorrem deslocamentos para menores comprimentos de onda.

A variação do comprimento de onda de Bragg devido às variações de temperatura pode ser expressa de uma forma mais compacta, dada por (OTHONOS, 1997):

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B(\alpha_\Lambda + \alpha_n)\Delta T \quad (14)$$

em que  $\alpha_\Lambda = \left(\frac{1}{\Lambda}\right)\left(\frac{\partial\Lambda}{\partial T}\right)$  é o coeficiente de expansão térmica, aproximadamente  $0,55 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para sílica e a quantidade  $\alpha_n = \left(\frac{1}{\eta_{eff}}\right)\left(\frac{\partial\eta_{eff}}{\partial T}\right)$  representa o coeficiente

termo-ótico que possui valor aproximado de  $8,3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para fibras de sílica com o núcleo dopado com germânio. Claramente se observa que a variação do índice de refração é dominada pelo efeito termo-ótico, sendo o principal responsável pelo deslocamento no comprimento de onda de ressonância.

Estes deslocamentos dependem das características da fibra ótica, porém valores médios encontrados na literatura para estes deslocamentos são de 1,2 pm quando a rede é submetida a uma deformação relativa de  $1 \mu\epsilon$  e 10 pm quando a variação de temperatura é de  $1^\circ \text{C}$ . Estes valores de sensibilidade são considerados para redes cujos comprimentos de onda de ressonância estão próximos de 1550 nm.

Como se pode observar, efeitos de temperatura e deformação mecânica alteram o valor do comprimento de onda de Bragg. Estas variações podem ser correlacionadas com as alterações destes parâmetros, tornando-os excelentes dispositivos sensores, e o monitoramento destas variações é o princípio de operação comumente utilizados em sistemas de sensoriamento que utilizam FBG.

Devido ao fato da potência ótica estar confinada no interior da fibra próxima ao núcleo, as FBG não são intrinsecamente sensíveis ao índice de refração do meio externo. Esta sensibilidade pode ser obtida reduzindo-se o diâmetro da casca da fibra até um valor no qual o campo evanescente passe a interagir com o meio externo. Desta forma o índice efetivo do modo de núcleo dependerá do índice de refração do meio externo. Quanto menor o diâmetro da casca maior será a sensibilidade a este parâmetro devido à uma maior interação entre o campo evanescente e o meio. Em 2005 foi demonstrado por Cusano e colaboradores (CUSANO *et al.*, 2005), que cujos diâmetros foram reduzidos a valores inferiores a 20  $\mu\text{m}$  passam a apresentar tal sensibilidade.

Em um trabalho recente foi demonstrado que o índice efetivo de uma fibra monomodo corroída quimicamente com ácido hidrófluorídrico (HF) torna-se mais sensível ao índice de refração do meio externo quando o raio da fibra diminui, além disso, o aumento na sensibilidade é mais significativo quando o processo de corrosão se estende para além do limite da interface casca-núcleo (TSIGARIDAS *et al.*, 2014). A dependência do índice efetivo do modo de núcleo pode ser descrito por uma função exponencial da forma:

$$n_{eff} = n_{eff0} - A_1 e^{-a/a_1} \quad (15)$$

A equação 15 é uma equação empírica onde  $n_{eff0}$  é o índice efetivo da fibra antes da redução do diâmetro,  $a$  é a razão entre o diâmetro da fibra e o diâmetro do núcleo,  $A_1$  e  $a_1$  são parâmetros de ajuste.

Durante o processo de corrosão, o comprimento de onda da FBG sofre alterações que podem ser atribuídas, no início do processo, ao aumento de temperatura devido ao processo de corrosão ser exotérmico e também à redução da espessura da casca da fibra. O deslocamento em comprimento de onda devido a esses dois processos em função do tempo de corrosão pode ser descrito por (TSIGARIDAS *et al.*, 2014):

$$\frac{\Delta\lambda_B(t)}{\lambda_B} \approx (\mu_{nu} + \xi_{nu})\Delta T(t) + \frac{\Delta n_{eff}}{n_{eff0}} \quad (16)$$

onde  $\mu_{nu}$  e  $\xi_{nu}$  são os coeficientes de expansão térmica e termo-ótico, respectivamente,  $\Delta T$  é a variação de temperatura que, devido à complexidade do processo de corrosão, não pode ser facilmente determinada.

## 2.3 BIODIESEL

Tecnicamente o biodiesel pode ser definido como uma mistura de mono alquiléster derivados de ácidos graxos de cadeia longa representados, sobretudo, por triglicerídeos, os quais derivam de fontes renováveis, como óleos vegetais, ou animais (KNOTHE *et al.*, 2005; NREL, 2009). O processo de obtenção mais comum do biodiesel baseia-se tipicamente por meio de uma reação de transesterificação dos ácidos graxos (COSTA NETO *et al.*, 2000, PINTO *et al.*, 2005; FILIPPIS *et al.*, 1995; FRANGUI e HANNA, 1999; MEHER *et al.*, 2006). Esse processo, realizado em meio catalítico básico, ácido ou enzimático, transforma os triglicerídeos (gordura) em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos ao reagir com um álcool de cadeia curta, normalmente o metanol ou etanol, gerando como subproduto o glicerol (FUKUDA *et al.*, 2001), conforme mostra a figura 2.

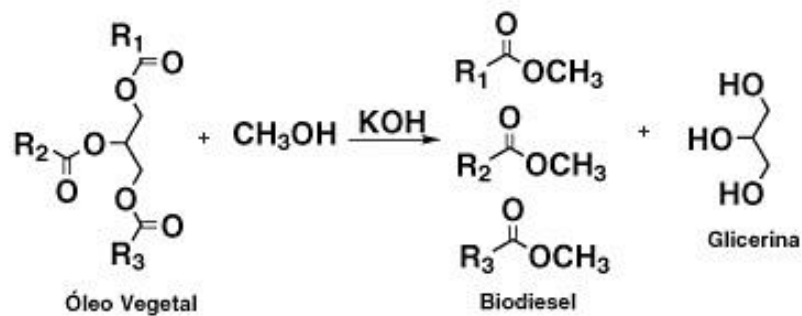


Figura 2 - Reação de transesterificação para produção do biodiesel (MOTA et al., 2009).

O resultado dessa reação orgânica é uma mistura de ésteres de cadeia longa, glicerol, triglicerídeos, álcool e catalizador, sendo que o tipo e a quantidade de cada produto são definidos pela eficiência da reação e pelas propriedades físicas e químicas da matéria-prima renovável utilizada como reagente. Todo o processo é uma sequência de reações reversíveis, no qual o diglicerídeo e monoglicerídeo são produtos intermediários (PINTO *et al.*, 2005).

Os catalizadores, responsáveis pela aceleração do processo de conversão dos triglicerídeos podem ser substâncias alcalis, ácidos ou ainda enzimas capazes de quebrar a molécula de longa cadeia carbônica. A enzima mais utilizada neste processo é a lipase (MOMURO *et al.*, 2001). Em 1986, Freedman e colaboradores demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável que a alcoólise com etanol, principalmente quando este corresponde ao etanol hidratado, cujo teor de água retarda a reação. A reação de síntese do biodiesel, empregada em nível industrial, utiliza uma razão molar de óleo: álcool de 1:6 na presença de 0,4% de hidróxido de sódio ou potássio, pois o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido (COSTA NETO *et al.*, 2000).

O processo de transesterificação é utilizado, principalmente, para diminuir a alta viscosidade dos óleos e gorduras, a qual provoca depósito de carbono em motores, devido à combustão incompleta (MEHER *et al.*, 2006). Os métodos tipicamente empregados na determinação da quantidade de ésteres são laboratoriais, dessa maneira encarecem o processo de produção do biodiesel (FILIPPIS *et al.*, 1995). Sendo assim, alguns métodos e/ou sensores capazes de monitorar em tempo real a reação de transesterificação tem sido propostos com intuito de otimizar tal processo (KNOTHE, 2001; MONTEIRO *et al.*, 2008; NARESH e



ADEWUYI, 2009). Além da etapa de transesterificação, o processo de produção de biodiesel inclui o refino do material cru, a separação e a purificação do produto (ZHANG *et al.*, 2003).

Dentre as fontes originárias dos óleos vegetais, as principais delas são: soja, girassol, canola, algodão, milho, entre outras. Conforme a espécie é encontrada variações na composição química, comprimento da cadeia e grau de insaturação (COSTA NETO *et al.*, 2000). Ácidos graxos saturados ou de cadeias longas dão origem à ésteres com número de cetona maior, ponto de névoa maior e causam entupimento nos motores. Por outro lado, ésteres que contêm muitos ácidos graxos insaturados apresentam número de cetona baixo e sofrem oxidação rapidamente (PINTO *et al.*, 2005).

Da perspectiva de qualidade do ar, estudos apontam que a queima do biodiesel, seja ele puro ou na forma de mistura BX, nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e um percentual de 7% de biodiesel, pode reduzir a emissão de monóxido de carbono, material particulado, hidrocarbonetos totais e compostos de enxofre. Não obstante, a queima do biodiesel produz na emissão de compostos nitrogenados e frações orgânicas solúveis (BAGLEY *et al.*, 1998; DURBIN *et al.*, 2002; KALAM E MASJUKI, 2002).

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel tem significativas vantagens ambientais. Estudos do *National Biodiesel Board*, associação que representa a indústria de biodiesel no Estados Unidos, demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado, que pode penetrar nos pulmões; 67% menos hidrocarbonetos.

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

Um importante problema a ser considerado é a possível adulteração do biodiesel em meio a sua produção (OLIVEIRA *et al.*, 2007; CNT, 2012). Por esta razão, métodos para avaliar a qualidade do biodiesel estão em constante

desenvolvimento (KNOTHE, 2001; MONTEIRO *et al.*, 2008). Métodos tipicamente laboratoriais exigem a preparação das amostras, bem como o levantamento de curvas preliminares de calibração, além dos altos custos de implementação e operação. Medidas de índice de refração (XIE e LI, 2006; SUZUKI *et al.*, 2009) e espectros fluorimétricos (QUINTELLA *et al.*, 2010), além de métodos fototérmicos baseados em espectroscopia de lente térmica e célula fotoacústica aberta (CASTRO *et al.*, 2005) também já foram reportados como técnicas alternativas para avaliar a qualidade do biodiesel. Esses métodos óticos são criticamente dependentes de alinhamentos mecânicos e susceptíveis a interferência da radiação ambiente, além de apresentarem dificuldades para armazenagem das amostras e dificuldades com portabilidade e miniaturização.

Considerando as limitações técnicas inerentes aos métodos de análise até então reportados na literatura, ainda se faz necessário o desenvolvimento de métodos alternativos para avaliação da qualidade do biodiesel. Para isso, os sensores em fibra são ideais, pois são feitos de materiais dielétricos, possuem dimensões físicas reduzidas, além da imunidade eletromagnética, baixo tempo de resposta, alto ponto de fusão e a possibilidade de integração em enlaces óticos codificados em comprimento de onda, podendo ser utilizados em escala laboratorial em ferramentas alternativas de análise da qualidade de combustíveis fósseis e de biocombustíveis em processamento (POSSETTI, 2013). As características metrológicas desses dispositivos podem ser superiores àquelas de sensores convencionais (HIGUERA, 1998), sobretudo no que diz respeito à sensibilidade ao índice de refração.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGIA

Neste capítulo é descrito a metodologia utilizada para produzir as redes de Bragg e para reduzir o diâmetro da casca da fibra, tornando-as sensível ao índice de refração do meio externo. Também são apresentados os métodos para caracterizar a sensibilidade das redes à variação do índice de refração e a sua resposta como sensor na detecção da presença de óleo na mistura óleo e biodiesel.

#### 3.1 FABRICAÇÃO DAS REDES DE BRAGG

As redes de Bragg foram produzidas utilizando um laser exímero ArF (Xantos XS, Coherent) operando em 193 nm por meio da técnica de exposição direta sob a máscara de fase. A máscara utilizada possuía um passo de 1075,5  $\mu\text{m}$  e os parâmetros de gravação utilizados foram: taxa de repetição de 300 Hz, energia por pulso de 0,11 mJ e tempo de exposição de aproximadamente 5 minutos. O tempo de exposição foi determinado observando a taxa de crescimento do espectro da rede, quando sua refletividade deixava de aumentar, o processo de gravação era finalizado.

As fibras utilizadas foram fibras multimodo padrão de telecomunicações de diâmetro de casca de 125  $\mu\text{m}$ , diâmetro de núcleo de 50  $\mu\text{m}$  e perfil de índice de refração gradual no núcleo da fibra. Uma região de aproximadamente 2 cm da fibra teve sua proteção de acrilato removida para a exposição ao laser, e essa foi a região posteriormente atacada quimicamente no processo de corrosão. Apenas um trecho de aproximadamente 30 cm de fibra multimodo foi utilizado. A este trecho foi realizada a emenda de uma extensão ótica monomodo que conectava a rede ao sistema de interrogação da rede. Esse trecho monomodo faz com que a luz guiada

na fibra monomodo ao ser acoplada para a fibra multimodo, excite apenas alguns modos de propagação da fibra multimodo.

Para realizar a emenda entre os trechos de fibra, foi necessário um alicate decapador de fibra ótica. Com ele foi retirado o revestimento secundário (capa) e primário (acrilato), procedimento este que demanda cuidado para que a fibra não seja quebrada. Em seguida, com um lenço e álcool isopropílico, é feita a limpeza da fibra, para que não permaneçam resíduos. Com uma máquina de corte de precisão é feita a clivagem da fibra, ou seja, um corte de 90° perpendicular ao diâmetro da fibra, dando a ela condições de emenda. Por fim, com auxílio de uma máquina de fusão, as fibras posicionadas e fixadas são fundidas e testadas em sua tração automaticamente, por meio da formação de arcos voltaicos que aquecem as fibras à elevadas temperaturas. O alinhamento pode ser acompanhado por um monitor no equipamento.

O sistema de gravação é composto por dois espelhos fixos que direcionam o feixe laser emitido para uma íris, mantendo-o paralelo à mesa de trabalho e na altura desejada. A posição da fibra pode ser ajustada por um parafuso micrométrico que regula a altura do suporte da fibra. A íris possui uma abertura ajustável que controla o diâmetro do feixe e determina o comprimento da rede que será gravada, além de selecionar a região de melhor qualidade espacial do espectro do feixe do laser. Após passar pela íris, o feixe incide em uma lente cilíndrica (50 mm) que focaliza o feixe sobre a fibra. A máscara de fase é posicionada entre a lente e a fibra, a uma distância de 200  $\mu\text{m}$  (espessura da capa de proteção da fibra) da fibra, para formar o padrão de interferência que produz a modulação espacial do índice de refração da fibra. A montagem experimental é esquematizada na figura 3.

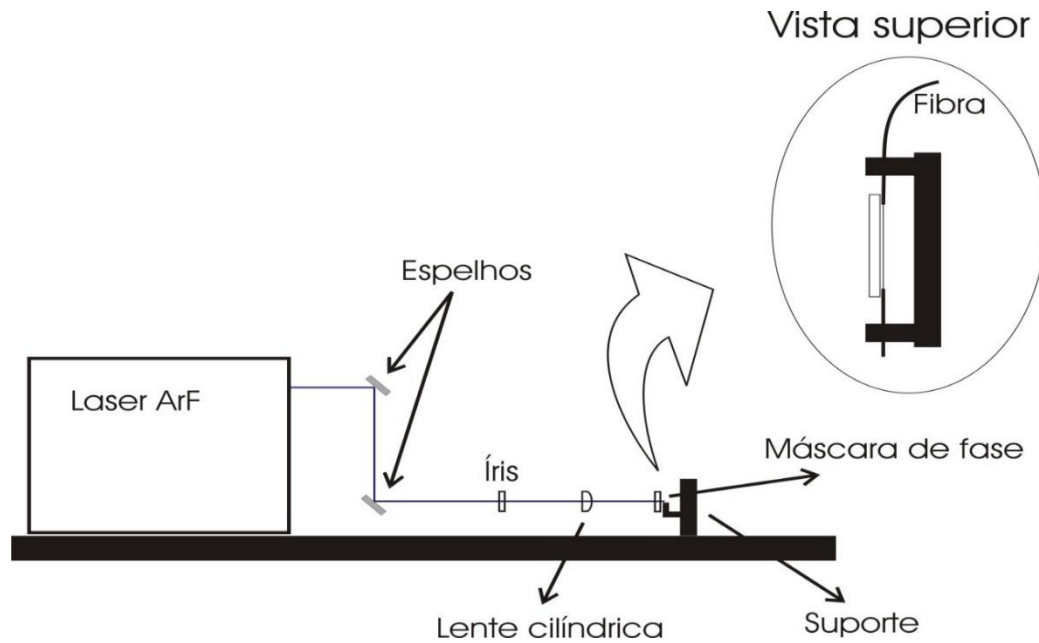


Figura 3 - Montagem experimental utilizada para gravar as redes de Bragg.

As redes de Bragg gravadas apresentavam um comprimento estimado de 3 mm, esse parâmetro foi determinado a partir da abertura da íris. O processo de gravação das redes foi monitorado por um interrogador SM 125 (*Optical Sensing Interrogator – sm125, Micron Optics*, com estabilidade em comprimento de onda de 5 pm), ligado a um computador.

### 3.2 CORROSÃO DAS FIBRAS

O processo de corrosão da fibra consiste em imergi-la em um recipiente contendo ácido fluorídrico (HF) à 40% e em seguida neutralizar a corrosão imergindo-a em outro recipiente contendo uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). Quando o diâmetro da fibra é bastante reduzido ela torna-se muito frágil e para diminuir o risco de quebra a fibra foi posicionada em um suporte de PVC com dimensões de 18 cm de comprimento e 1 cm de largura. O processo de corrosão foi realizado dentro de uma capela localizada no laboratório de Fotônica.

Durante a corrosão da fibra, o espectro da rede de Bragg foi monitorado utilizando um analisador de espectros óticos (*Optical Spectrum Analyzer – OSA*,

Yokogawa AQ6375, com resolução de 0,1 nm e estabilidade de comprimento de onda de  $\pm 5$  pm), uma fonte ASE (*Amplified spontaneous emission*) e um circulador ótico, onde os cordões óticos que ligam o circulador ao OSA e à ASE são monomodos. A posição do comprimento de onda do espectro de reflexão da rede foi monitorado a cada 10 minutos nos primeiros 20 minutos, entre 20 e 60 minutos o intervalo de monitoração foi de 5 minutos e a partir de 60 minutos de corrosão o comprimento de onda foi monitorado a cada 1 minuto. Este mesmo sistema de interrogação foi utilizado na caracterização das redes e a figura 4 mostra um diagrama esquemático da montagem. O parâmetro utilizado para encerrar o processo de corrosão foi a intensidade do espectro de reflexão da rede. Após 72 minutos a intensidade do espectro de reflexão começou a diminuir e então o processo de corrosão foi interrompido.

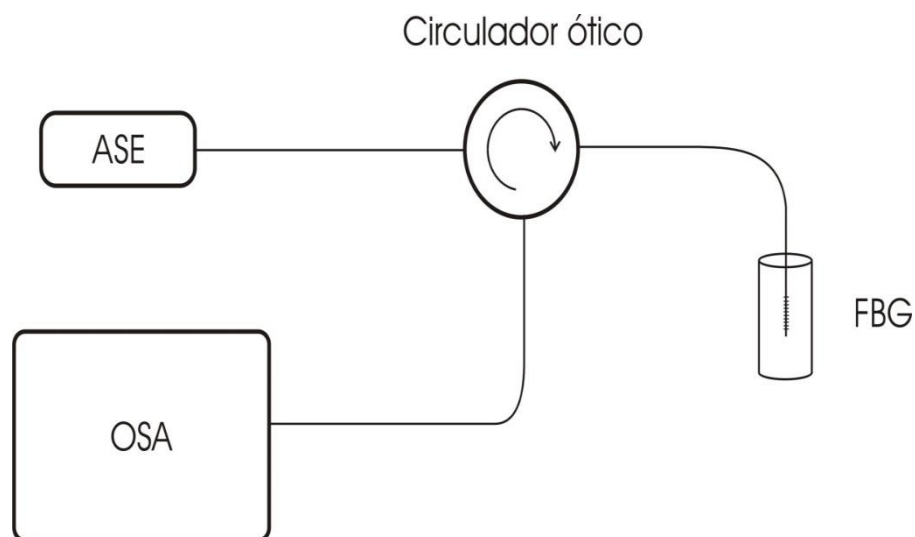


Figura 4 - Sistema de interrogação das redes de Bragg.

Outras três redes foram submetidas ao processo de corrosão, sendo estas submetidas a tempos de corrosão menores com o objetivo de comparar as respostas dos dispositivos com diâmetros de casca diferentes. Durante 70, 65 e 55 minutos após o início da corrosão, nos primeiros minutos, registrava-se a intensidade do sinal a cada 5 minutos, depois disso, com intervalos menores, de 2 e 1 minutos, até o sinal deixar de existir. Após a caracterização das redes, os diâmetros finais foram medidos utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM – EVO MA 15, Carl Zeiss Microscopy).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização da sensibilidade das redes ao índice de refração, foram preparadas amostras de misturas de água e glicerina com concentrações de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100% de glicerina (com uma incerteza de 0,1% v/v). O índice de refração de todas as amostras foi mensurado com um refratômetro Abbe (Atago, DR-A1 com precisão de  $\pm 2 \times 10^{-4}$  operando na linha D do sódio 543,5 nm) e com auxílio do banho termostático (Lauda – EcolineStaredition E200, com resolução de 0,01 °C) a temperatura foi mantida em  $(22,0 \pm 0,1)$  °C. As amostras foram inseridas em tubos de ensaio e para transferência das amostras ao refratômetro, foram utilizados conta-gotas. A resposta da rede foi medida colocando as redes em contato com as amostras à uma temperatura de  $(22,0 \pm 0,1)$  °C.

A montagem experimental durante o processo de caracterização é composta por um suporte universal, estrutura metálica usada para segurar instrumentos durante experimentos de laboratório, como mostram as figuras 5 e 6. Este sistema compõem-se de duas hastes, uma com base para apoio sob a mesa, e outra presa à esta por meio de uma garra, onde é fixado o suporte de PVC com a fibra. Também presa por uma garra na haste com base, encontra-se uma garra em anel, onde fica o tubo de ensaio com a amostra, visto na figura 7. Dentro do tubo de ensaio era inserido o suporte de PVC com a fibra fixada com fita adesiva. Para cada amostra foi utilizado um tubo de ensaio diferente. A troca desses tubos para caracterização era realizada manualmente. Abria-se a garra em anel, retirava-se o tubo de ensaio com a amostra já analisada e colocava-se outro tubo de ensaio, este com a substância para limpeza da fibra. Depois de limpa e seca, seguia-se para a próxima amostra a analisar.

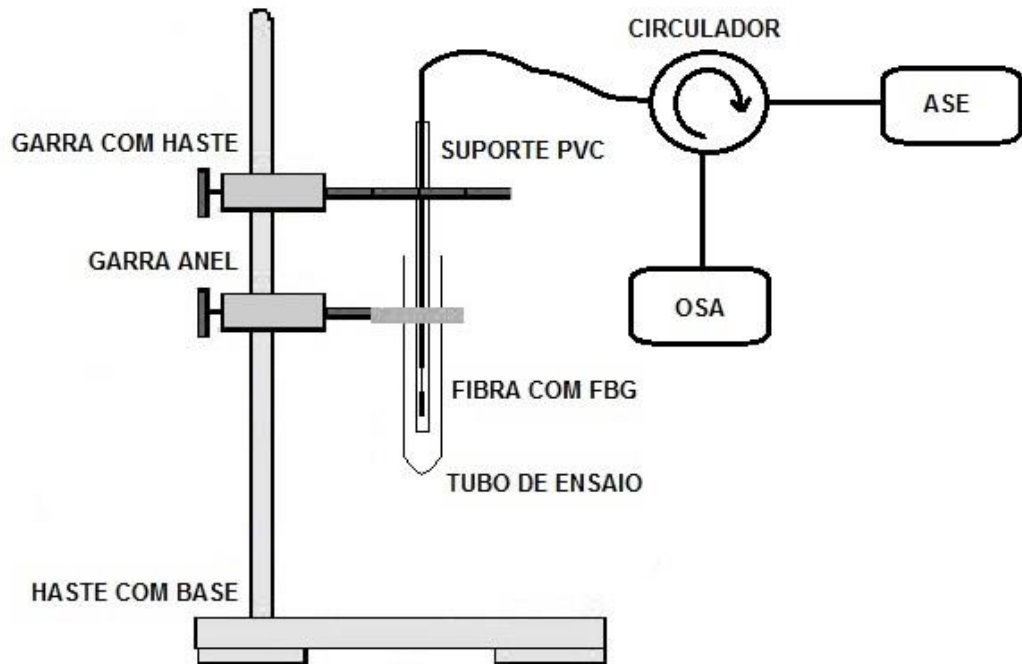


Figura 5 - Montagem experimental para suporte dos tubos de ensaio.



Figura 6 - Foto da montagem experimental para suporte dos tubos de ensaio.





Figura 7 - Foto da garra em anel que serve de suporte para o tubo de ensaio.

Ao mergulhar a fibra na amostra era esperado o espectro estabilizar, para assim analisar a resposta espectral da rede. Entre as medidas, a rede foi submetida a um processo de limpeza por meio de imersão em água, o que foi acompanhado através do deslocamento do espectro da rede. Após a limpeza a fibra era submetida a um processo de secagem com um ventilador. A resposta da rede foi medida sob condições de reprodutibilidade em cinco ciclos. Durante o processo de caracterização a temperatura foi monitorada e manteve-se constante em  $(22,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ .

Para estudar a aplicação das redes na quantificação de óleo na mistura óleo biodiesel também foram preparadas amostras da mistura óleo de soja e biodiesel produzido a partir de óleo de soja com concentrações de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100% de óleo (com uma incerteza de 0,1% v/v). O índice de refração dessas amostras também foi medido utilizando o refratômetro Abbe. O processo de caracterização da resposta da rede na presença de óleo na mistura, foi semelhante àquele utilizado na caracterização da sensibilidade ao índice, exceto pelo fato de que a substância utilizada para realizar o processo de limpeza foi álcool isopropílico. A rede utilizada nesta caracterização foi aquela submetida ao processo de corrosão por 72 minutos, que apresentou o maior diâmetro.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo da produção das redes de Bragg em fibras multimodo, na caracterização de sua sensibilidade ao índice de refração e na sua aplicação com elemento transdutor na avaliação da qualidade do biodiesel.

#### 4.1 REDES DE BRAGG CORROÍDAS

Por meio da técnica de iluminação direta da máscara de fase, descrito anteriormente, foram produzidas redes de Bragg em fibra multimodo para utilização no sensoriamento de índice de refração. A figura 8 mostra o espectro característico das redes de Bragg gravadas neste tipo de fibra. É possível observar no espectro de reflexão, três modos bem distintos para a rede gravada na fibra padrão de telecomunicações retirada de um cabo ótico e apenas dois modos na fibra da ABCXTal. A presença de poucos modos no espectro de reflexão se deve ao fato de que, tanto a extensão ótica utilizada para conectar a rede ao circulador ótico quanto os cordões óticos que ligam o LED ao circulador e o circulador ao OSA, são de fibra monomodo. Quando a radiação no infravermelho emitida pelo LED é acoplada para uma fibra ótica multimodo a partir de uma fibra monomodo, a luz é acoplada apenas para modos de menor ordem (MIZUNAMI *et al.*, 2000).

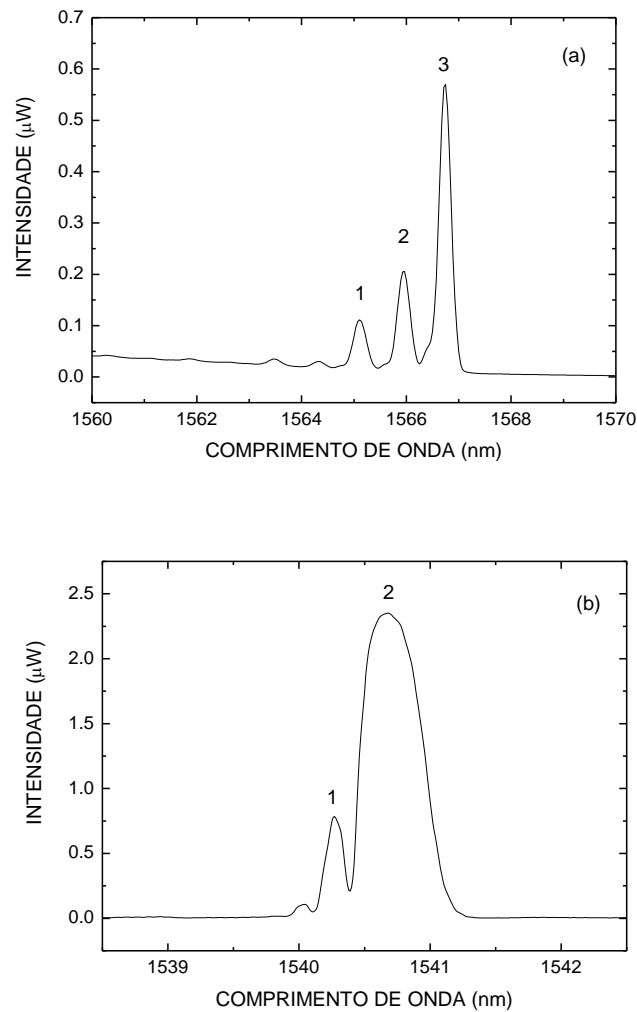


Figura 8 - Espectro de reflexão das redes de Bragg gravadas nas fibras multimodo (a) padrão de telecomunicações e (b) na fibra da ABCXTal.

A largura de banda dos picos de reflexão mostrados na figura 8 (a) são de 0,25 nm para o pico indicado por 1, 0,23 nm para o pico indicado por 2 e 0,23 nm para o pico indicado por 3. Para a rede gravada na fibra da ABCXTal, a largura de banda do espectro da figura 8 (b) é de 0,15 nm para o pico 1 e de 0,40 nm para o pico 2.

A figura 9 mostra os resultados obtidos na monitoração do comprimento de onda de Bragg durante o tratamento químico com ácido fluorídrico a 40%. Após os 73 minutos iniciais de imersão em HF, o espectro de reflexão desaparece completamente, indicando a corrosão completa da fibra e possibilitando estimar a taxa média de corrosão em 1,71  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

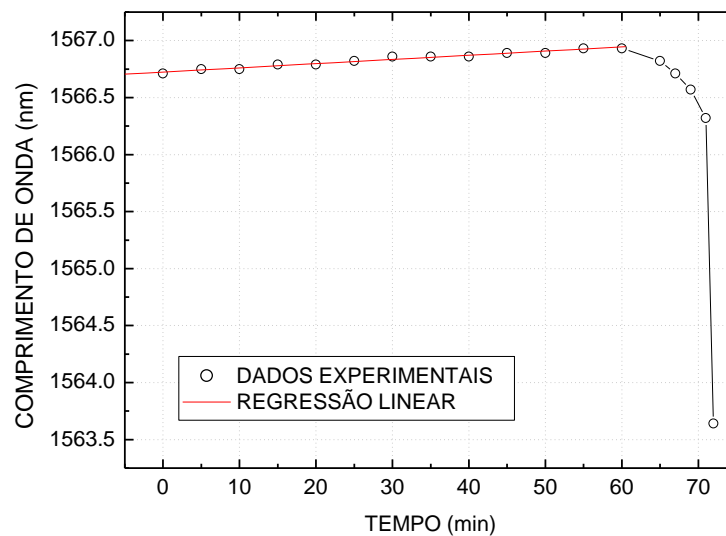


Figura 9 - Variação do comprimento de onda normalizado em função do tempo de corrosão.

A linha em vermelho representa uma regressão linear ajustada sobre os comprimentos de onda entre o instante inicial do processo de corrosão e 55 minutos. O comprimento de onda desloca-se linearmente neste intervalo à uma taxa de  $3,68 \pm 0,22$  pm/min, considerando a sensibilidade à temperatura típica das redes de Bragg encontrada na literatura de  $10$  pm/ $^{\circ}$ C. A temperatura da fibra durante o processo de corrosão sofre um aumento de aproximadamente  $0,4$   $^{\circ}$ C/min. Após 55 minutos, o comprimento de onda desloca-se para menores valores indicando que a redução da casca da fibra começa a permitir que o campo evanescente interaja com o meio externo.

A figura 10 mostra a variação da intensidade normalizada do espectro de reflexão da rede em relação à intensidade no início da corrosão durante todo processo. Pode-se notar que aos 65 minutos, a refletividade começa a aumentar. Após 72 minutos, a refletividade atinge seu máximo valor e em seguida diminui rapidamente até desaparecer em 73 minutos, aproximadamente. A variação tanto da intensidade quanto do comprimento de onda nesta etapa da corrosão é muito rápida e não foi possível determinar com precisão os seus valores, apenas pode-se acompanhar o comportamento dessas grandezas. O aumento na intensidade se deve ao maior confinamento da radiação no núcleo da fibra, pois o índice de refração da solução é menor que o índice de refração da casca da fibra. A queda

abrupta que ocorre após 72 minutos de corrosão, se deve à grande diminuição do diâmetro do núcleo deteriorando as condições de guiamento da fibra.

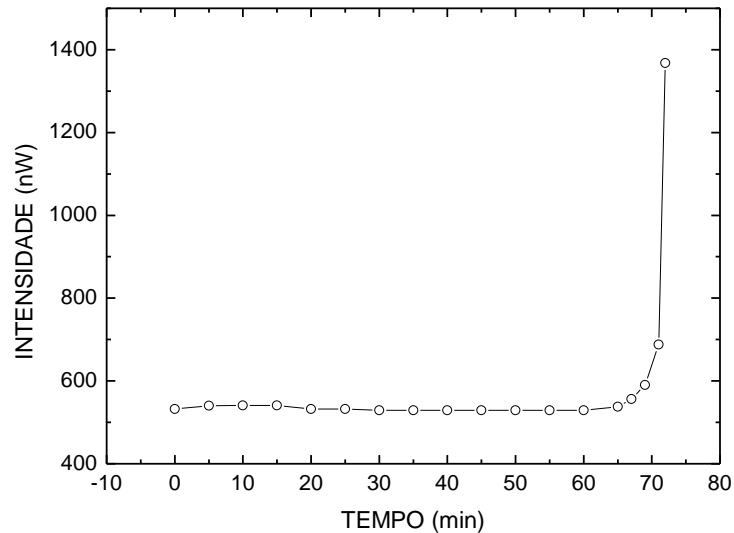
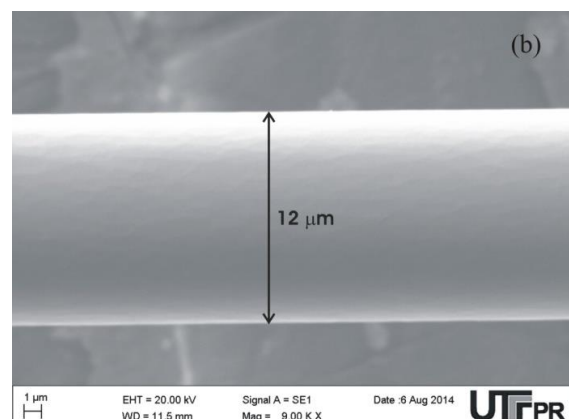
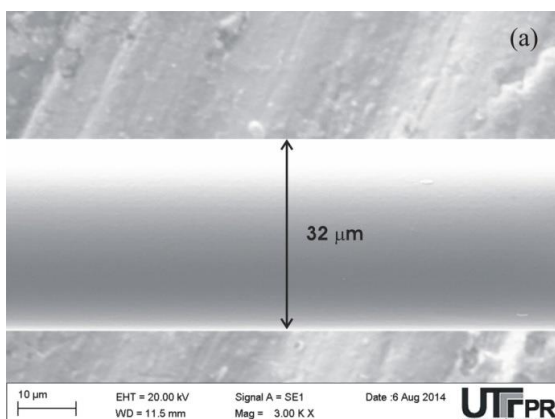


Figura 10 - Variação da intensidade do pico de reflexão da FBG durante o processo de corrosão.

Com base no comportamento observado na intensidade e no comprimento de onda, três redes foram corroídas por aproximadamente 70, 65 e 55 minutos, para estudar a relação entre sensibilidade e intensidade do espectro de reflexão da rede. O diâmetro das três redes corroídas foi determinado através das micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) mostradas nas Figuras 11 (a), (b) e (c). Os respectivos diâmetros mensurados foram de aproximadamente 7  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$  e 32  $\mu\text{m}$ .



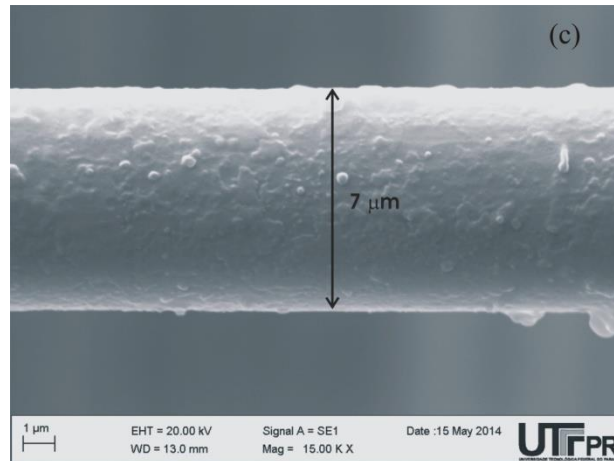


Figura 11 - Micrografias das fibras com as redes de Bragg corroídas em HF com diâmetros e tempo de corrosão de (a) 32  $\mu\text{m}$  em 55 minutos, (b) 12  $\mu\text{m}$  em 65 minutos e (c) 7  $\mu\text{m}$  em 70 minutos.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA SENSIBILIDADE AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA FBG CORROÍDA

Os resultados das medidas de índice de refração das misturas de glicerina e água são mostrados na figura 12. A temperatura das amostras foi monitorada durante as medidas e manteve-se em  $(22,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ . Observa-se que o aumento do índice de refração aumenta linearmente com o aumento da concentração de glicerina na mistura, variando de  $1,3328 \pm 0,0002$  (100% água) até  $1,4656 \pm 0,0013$  (100% glicerina) a uma taxa de  $(1,330 \pm 0,005) \times 10^{-4} \% \text{ v/v}^{-1}$ .

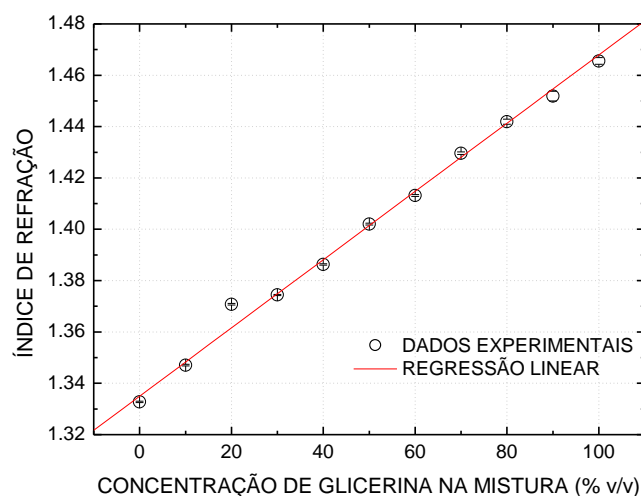


Figura 12 - Variação do índice de refração da mistura água glicerina em função da concentração de glicerina.

As respostas das redes com 32, 12 e 7  $\mu\text{m}$ , quando estão imersas nas amostras da mistura água e glicerina são mostradas na figura 13 (a), (b) e (c), respectivamente. As curvas contínuas apresentadas nesses gráficos são os ajustes numéricos utilizando a equação (17).

$$\lambda = a - \frac{b}{(c-n)} \quad (17)$$

onde os parâmetros de ajuste a, b e c são apresentados na tabela 1. A curva tracejada é a derivada do ajuste numérico e representa a sensibilidade da rede ao índice de refração.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos com ajuste numérico sobre os dados obtidos da resposta da rede à variação do índice de refração do meio externo.

	a (nm)	b (nm)	c
32 $\mu\text{m}$	1545,54 $\pm$ 0,01	-0,003 $\pm$ 0,001	1,5739 $\pm$ 0,0368
12 $\mu\text{m}$	1542,13 $\pm$ 0,19	-0,312 $\pm$ 0,031	1,5075 $\pm$ 0,0035
7 $\mu\text{m}$	1543,05 $\pm$ 0,18	-0,216 $\pm$ 0,018	1.4734 $\pm$ 0,0016

Pode-se notar que quando a rede de 7  $\mu\text{m}$  de diâmetro está imersa na solução com 70%, 80% e 90% de glicerina, a incerteza na posição do comprimento de onda é muito maior do que aquela observada para as outras concentrações ( $\pm 0,18$  nm,  $\pm 0,29$  nm e  $\pm 0,42$  nm, respectivamente) e para a concentração de 100% glicerina o espectro de reflexão da rede não pode ser observado. Para a rede com 12  $\mu\text{m}$  de diâmetro, este aspecto pode ser observado apenas quando a concentração de glicerina é de 100% ( $\pm 0,49$  nm).

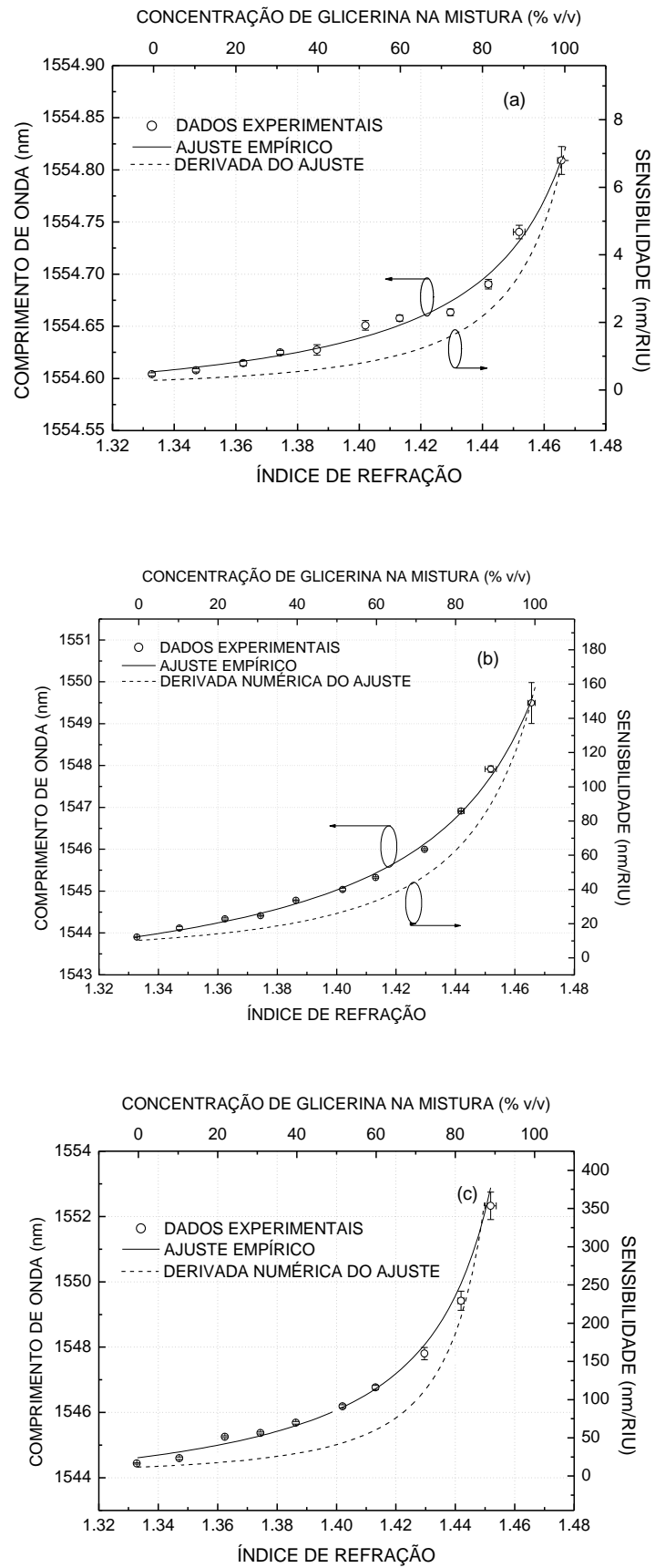
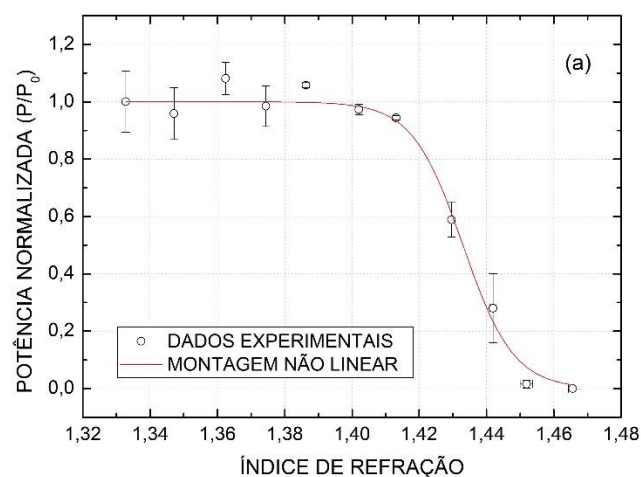


Figura 13 - Comprimento de onda em função do índice de refração do meio externo e sensibilidade das redes com (a) 32  $\mu\text{m}$ , (b) 12  $\mu\text{m}$  e (c) 7  $\mu\text{m}$  de diâmetro.



O aumento da incerteza na determinação do comprimento de onda é devido ao fato de que o aumento do índice de refração ocasiona uma maior atenuação da intensidade do espectro refletido pela rede. Essa atenuação é maior para redes com um diâmetro menor e causa uma degradação na relação sinal ruído da resposta da rede, aumentando a incerteza na determinação do comprimento de onda. Quando o diâmetro da fibra é reduzido às dimensões próximas às do núcleo de uma fibra monomodo ( $8\ \mu\text{m}$ ), é possível observar uma redução da refletividade da FBG quando o índice de refração aumenta. A variação da intensidade do espectro de reflexão da rede de  $7\ \mu\text{m}$  em função do índice de refração do meio externo é mostrada na figura 14 (a). Isso é devido ao acoplamento do sinal óptico para o exterior da fibra, e faz com que os índices efetivos dos modos de propagação passem a ser influenciados pelo índice de refração do meio externo, alterando o perfil espectral (CHEN *et al.* 2007). Quanto mais a fibra é corroída, maior a sensibilidade, porém há um limitador que impede medidas maiores de índice de refração, isso devido à relação sinal-ruído que aumenta resultando em perda de resolução.

Outro aspecto que pode ser observado quando o meio externo apresenta 90% de glicerina nas redes com  $7\ \mu\text{m}$  e  $12\ \mu\text{m}$ , é o surgimento de outros modos adjacentes, figura 14 (b) e (c).



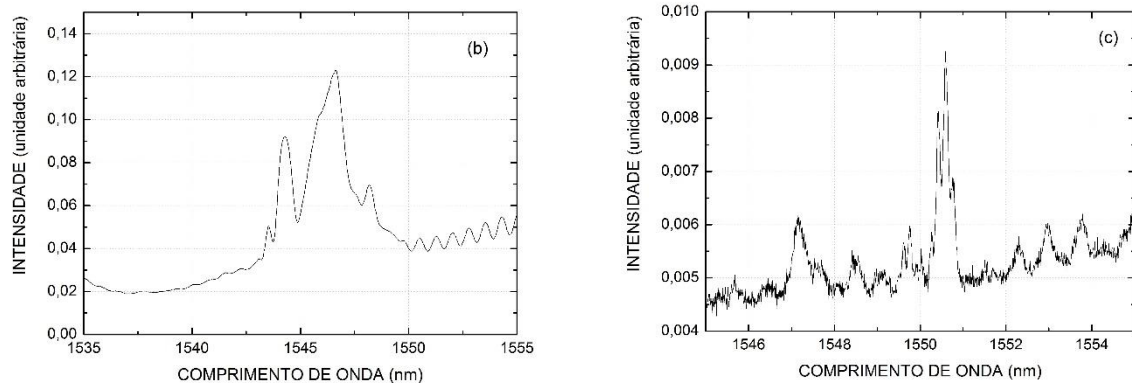


Figura 14 - (a) Variação da intensidade do espectro de reflexão da rede com 7  $\mu\text{m}$  em função do índice de refração do meio externo. Espectros de reflexão das redes com (b) 12  $\mu\text{m}$  e (c) 7  $\mu\text{m}$  quando o meio externo apresenta um índice de refração de 1,4512.

Como esperado a sensibilidade da rede com 7  $\mu\text{m}$  apresentou valores muito superiores aos observados nas redes com diâmetros maiores, essa característica pode ser observada comparando as sensibilidades das redes quando o índice de refração do meio externo é 1,44, a rede com 7  $\mu\text{m}$  apresenta uma sensibilidade de aproximadamente 200 nm/UIR, a rede com 12  $\mu\text{m}$  apresentou uma sensibilidade de 70 nm/UIR e a rede de 32  $\mu\text{m}$  apresentou uma sensibilidade de 2,5 nm/UIR. Além disso, em um trabalho publicado em 2008 (KAMIKAWACHI *et al.*, 2008) foi apresentada uma rede, gravada em fibra monomodo cuja casca foi removida resultando em uma fibra com 8  $\mu\text{m}$  de diâmetro e uma sensibilidade de aproximadamente 70 nm/UIR quando o índice de refração do meio externo é 1,44, sensibilidade esta, aqui alcançada com uma rede em uma fibra com 12  $\mu\text{m}$ , indicando que estas redes apresentam uma sensibilidade maior.

Uma característica interessante observada na rede cuja fibra foi reduzida à um diâmetro de 32  $\mu\text{m}$ , foi que apesar de apresentar uma sensibilidade menor quando comparada com as sensibilidades das redes com 12  $\mu\text{m}$  e 7  $\mu\text{m}$  de diâmetro, o espectro da rede com 32  $\mu\text{m}$  não apresentou atenuação quando a rede estava imersa em qualquer uma das misturas de água e glicerina. Esta é uma característica interessante, pois permite que esta rede possa ser utilizada para medir a concentração de solutos em solventes mesmo que o índice de refração seja maior que 1,4656, como o caso das misturas óleo-biodiesel, sem a necessidade de

aumentar a temperatura da mistura ou inserir uma substância para diminuir o índice de refração.

Para analisar o desempenho do dispositivo como transdutor na determinação da concentração de óleo na mistura óleo-biodiesel a rede foi imersa em amostras dessas misturas. A figura 15 mostra o índice de refração das amostras da mistura de biodiesel e óleo a 22 °C. O índice de refração do biodiesel é igual a 1,4562 e com o aumento da concentração de óleo, o índice da mistura aumenta linearmente até 1,4729 (100% óleo) a uma taxa de  $(1,690 \pm 0,020) \times 10^{-4} \% v/v^{-1}$ . O menor valor de índice da mistura óleo e biodiesel (1,4562 para 100% biodiesel) é maior que o valor de índice da mistura de glicerina com água, na qual a concentração de glicerina é de 90%. Como discutido anteriormente, nesta condição a incerteza na determinação do comprimento de onda para as redes com 7  $\mu\text{m}$  e 12  $\mu\text{m}$  é maior do que para concentrações menores. Portanto a rede escolhida para a análise foi a que possui um diâmetro de 32  $\mu\text{m}$ .

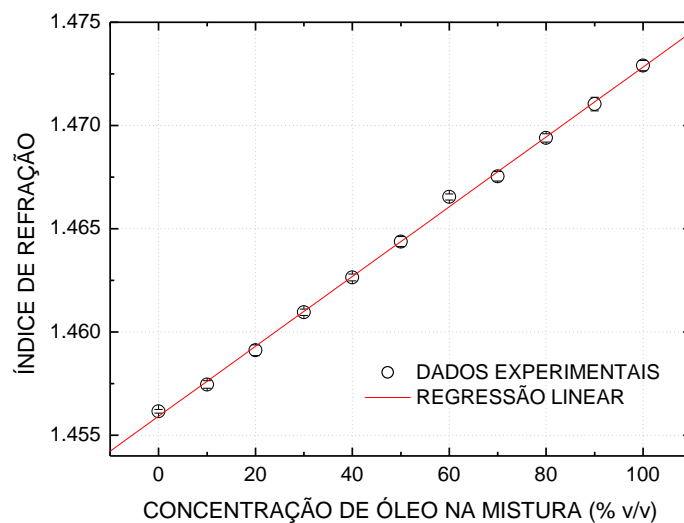


Figura 15 - Variação do índice de refração da mistura água glicerina em função da concentração de glicerina.

A resposta da rede de 32  $\mu\text{m}$  quando esta está imersa nas amostras da mistura biodiesel e óleo é apresentada na figura 16 (a). A linha contínua apresentada neste gráfico é a curva de calibração do sensor, obtida a partir de um ajuste polinomial de segunda ordem. A sensibilidade da rede ao índice de refração é a derivada da curva ajustada e é mostrada na figura 16 (b), juntamente com a curva

de resolução do sensor, obtida a partir da divisão da estabilidade em comprimento de onda do OSA ( $\pm 5$  pm) pela curva de sensibilidade.

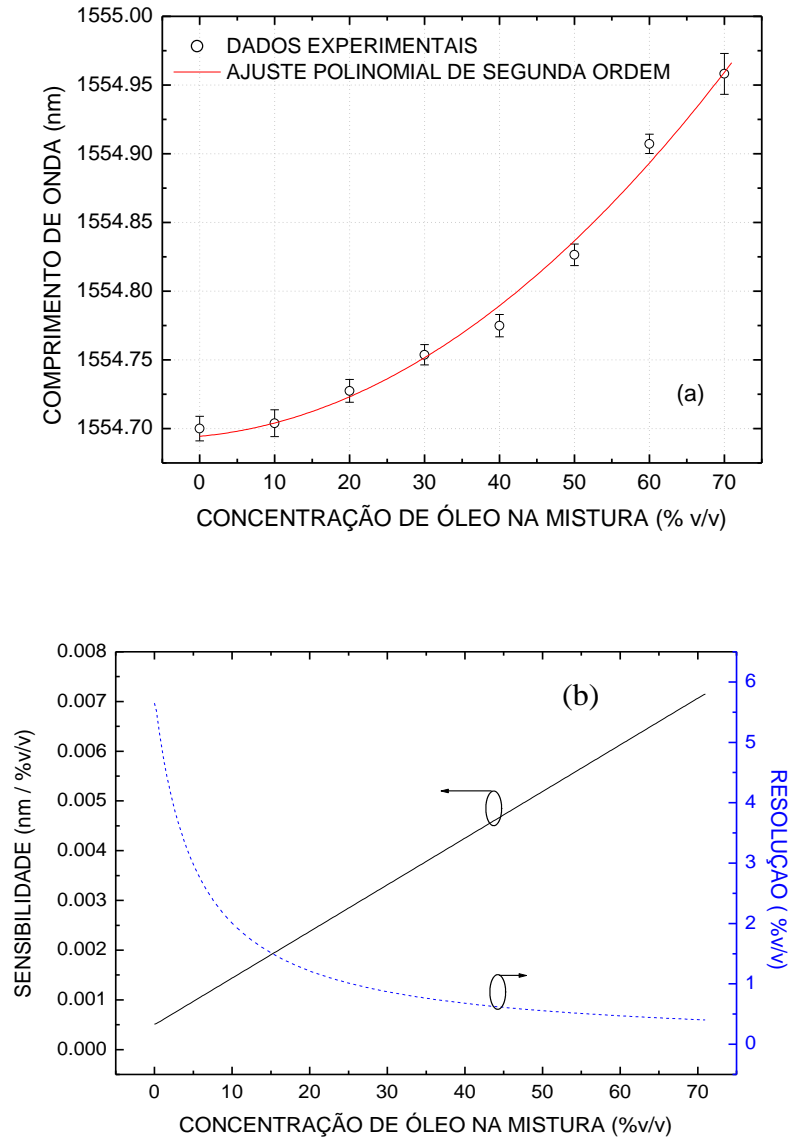


Figura 16 - (a) Curva de resposta e de calibração do sensor e (b) curva de sensibilidade e de resolução.

A curva de resolução do sensor mostra que para concentrações de óleo na mistura menores do que 20%, o dispositivo não consegue distinguir concentrações inferiores a 2%, o que não o torna adequado a aplicações para avaliar a qualidade do biodiesel quando se trata da presença de óleo no produto final. Por outro lado, para concentrações superiores a 60%, a resolução permite que concentrações entre 0,45% (60% de óleo) e 0,39% (70% de óleo) possam ser determinadas, tornando o

dispositivo promissor para outras aplicações, dentre elas a determinação da concentração de biodiesel na mistura biodiesel e diesel derivado de petróleo, como a prevista para o diesel comercializado no Brasil em 2035 (PADULA *et al.*, 2012). As características metrológicas do sensor são mostradas na tabela 2.

Tabela 2 - Características metrológicas do sensor proposto.

	Concentração 60% - 70%
Resolução	0,45 – 0,39 (%v/v)
Reprodutibilidade	1,19 – 2,02 (%v/v)
Conformidade	2,22 – 0,64 (%v/v)
Incerteza combinada	2,56 – 2,15 (%v/v)

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

#### 5.1 CONCLUSÕES

A análise do processo de corrosão e a caracterização das sensibilidades das redes ao índice de refração do meio externo mostraram que as redes gravadas em fibras multimodo apresentaram maior sensibilidade quando comparadas com redes gravadas em fibras monomodo produzidas em trabalhos anteriores. São necessários mais estudos para determinar se a causa desse aumento na sensibilidade está associada à geometria da fibra multimodo ou se está associada às características materiais da fibra.

Outro aspecto interessante observado foi o aumento da faixa de índice de refração, na qual o dispositivo pode operar quando o diâmetro após a corrosão foi de 32  $\mu\text{m}$ . Devido ao fato do núcleo da fibra multimodo ser maior que o núcleo de fibras monomodo, a sensibilidade ao índice de refração do meio externo pode ser alcançada sem a necessidade de uma redução drástica do diâmetro da fibra. Os resultados da caracterização das sensibilidades ao índice de refração do meio externo, mostraram que essa menor redução do diâmetro permite a utilização desses dispositivos em meios com índice de refração maiores que 1,45. Em dispositivos como as redes de período longo, o limite de operação é de aproximadamente 1,45, este valor de índice é próximo ao índice de refração da mistura água e glicerina com uma concentração de 90% de glicerina, os resultados obtidos para a rede de Bragg com 32  $\mu\text{m}$  mostraram que este dispositivo foi capaz de responder mesmo em meios com índice de refração igual a 1,4675. Apesar das redes com maior diâmetro apresentarem menor sensibilidade, os resultados mostraram que estes dispositivos podem ser transdutores efetivos com o limite superior da faixa dinâmica em índice de refração expandida, situação esta obtida até hoje apenas com a utilização de técnicas auxiliares. A sua utilização é mais

adequada para a análise da conformidade de misturas diesel e biodiesel com concentrações acima de 30%.

Por outro lado, as redes com menor diâmetro apresentam maior sensibilidade e conseqüentemente são mais adequadas em aplicações que exigem maior resolução e o limite superior de índice de refração seja próximo a 1,45, pois a degradação da relação sinal ruído provocada, principalmente pela forte atenuação do sinal resulta em uma redução da faixa de índices de refração na qual o dispositivo pode operar. Tais condições fazem dessas redes mais adequadas na caracterização da qualidade do biodiesel, já que na avaliação da qualidade procura-se determinar pequenas concentrações de óleo na mistura fazendo com que a faixa dinâmica em índice apresente um limite superior próximo ao valor do índice do biodiesel 1,45. Há uma relação de custo-benefício entre sensibilidade e limite superior da faixa dinâmica que pode ser otimizada para as diferentes aplicações.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que as redes de Bragg escritas em fibra multimodo e corroídas quimicamente apresentam grande potencial para o desenvolvimento de sensores na avaliação da qualidade e/ou da conformidade do biodiesel.

## 5.2 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados da caracterização da sensibilidade das FBG corroídas e gravadas em fibra multimodo mostraram que estas redes apresentam algumas vantagens em relação aquelas gravadas em fibra monomodo. A comparação, por meio de simulações numéricas, entre a sensibilidade ao índice de refração de redes de Bragg em fibras monomodo e multimodo é um importante estudo que pode elucidar a natureza destas diferenças.

A faixa dinâmica de operação do sensor no que se refere ao índice de refração é maior que a faixa dinâmica de sensores baseados em redes de período longo esta faixa pode ainda ser aprimorada e otimizada utilizando filmes finos depositados sob a rede. Esses filmes podem ainda proporcionar ao dispositivo uma

seletividade em relação a um determinado mensurando e portanto este campo de estudo torna-se muito promissor com potenciais aplicações como o desenvolvimento de biosensores utilizando filmes poliméricos e/ou nanopartículas funcionalizadas.



## REFERÊNCIAS

ADAMS, C., PETERS, J. F., RAND, M. C., SCHROER, B. J., ZIEMKE, M. C. Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: endurance tests. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 60, p. 1574-1579, 1983.

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

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

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

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

BAGLEY, S. T., GRATZ, L. D., JOHNSON, J. H., MCDONALD, J. F. Effects of an oxidation catalytic converter and biodiesel fuel on the chemical, mutagenic, and particle size characteristics of emission from an IDI diesel engine. *Environmental Science Technology*, v. 32, p. 1183-1191, 1998.

BARTHOLOMEW, D. Vegetable Oil Fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 58, p. 286-288, 1981.

CASTRO, M. P. P., ANDRADE, A. A., FRANCO, R. W. A., MIRANDA, P. C. M. L., SHEL, M., VARGAS, H., CONSTANTINO, R., BAESSO, M. L. Thermal properties measurements in biodiesel oils using photothermal techniques. *Chemical Physics Letters*, v. 411, p. 18-22, 2005.

CAUCHETEUR, C., MEGRET, P. Demodulation Technique for Weakly Tilted Fiber Bragg Grating Refractometer. *IEEE Photonics Technology Letters*, v. 17, p. 2703-2705, 2005.

CHEN, A., YUN, B., WANG, Y., CUI, Y. Theoretical and experimental study on etched fiber Bragg grating cladding mode resonances for ambient refractive index sensing. *Journal Optical Society of America B*, v. 24, n. 3, p. 439-445, 2007.

CHEN, X., ZHOU, K., ZHANG, L., BENNION, I. Simultaneous measurement of temperature and external refractive index by use of a hybrid grating in D fiber with enhanced sensitivity by HF etching. *Applied Optics*, v. 44, n. 2, p. 178-182, 2005.

CHERIN, A. H. *An Introduction to Optical Fibers*, Bell Telephone Laboratories, 1983.

CHRYSSIS, A. N., SAINI, S. S., LEE, S. M., DAGENAIS, M. Increase Sensitivity and Parametric Discrimination Using Higher Order Modes of Etched-Core Fiber Bragg Grating Sensors. *IEEE Photonics Technology Letters*, v. 18, n. 1, p. 178-180, 2006.

CHRYSSIS, A. N., SAINI, S. S., LEE, S. M., YI, H., BENTLEY, W. E., DAGENAIS, M. Detecting Hybridization of DNA by Highly Sensitive Evanescent Fields Etched Core Fiber Bragg Grating Sensors. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, v. 11, n. 4, p. 864-872, 2005.

CNT, Confederação Nacional do Transporte – Brasil. *Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro*. Brasília; CNT, 2012.

CORADIN, F. K., POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Etched Fiber Bragg Gratings Sensors for Water-Ethanol Mixtures: a Comparative Study. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Eletromagnetic Applications*, v. 9, n. 2, p. 131-143, 2010.

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

CUSANO, A., IADICICCO, A., CAMPOPIANO, S., GIORDANO, M., CUTOLO, A. Thinned and micro-structured fibre Bragg gratings: towards new all-fibre high-sensitivity chemical sensors. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, v. 7, p. 734-741, 2005.

DURBIN, T. D., NORBECK, J. M. The effects of biodiesel blends and ARCO EC-diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Environmental Science Technology*, v. 36, p. 1686-1691, 2002.

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

ERDORGAN, T. Fiber grating spectra. *Journal of Lightwave Technology*, v. 15, n. 8, p. 1277-1294, 1997.

FAGUNDES, F. P., SILVA, A. S., SOUTO, C. R. O., GARCIA, R. B., COSTA, M. Utilização de Técnicas Espectroscópicas na Determinação do Percentual de Biodiesel em Misturas Binárias com o Diesel. *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás*, 4.4.0413, p. 1-9, 2007.

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

FARIA, R. C. M., REZENDE, M. J. C., PINTO, A. C. Quantificação de Misturas Biodiesel:Diesel: Desenvolvimento, Validação e Aplicação de Uma Nova Metodologia Empregando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas. *Anais do 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento de Petróleo de Gás*. 8.4.0057, p. 1-10, 2007.

FEUGE, R. O., GROSE, T. Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *Journal of America Oil Chemical Society*, v. 26, p. 97102, 1949.

FILIPPIS, D. P., GIAVARINI, C., SCARSELLA, M., SORRENTINO, M. Transesterification Processes for Vegetable Oils: A simple Control Method of Methyl Ester Content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n. 11, p. 1399-1404, 1995.

FORMO, M. W. Ester reactions of fatty materials. *Journal of America Oil Chemical Society*, v. 31, p. 548-559, 1954.

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

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

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

FUKUDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GIOZZA, W. F., CONFORT, E., WALDMAN, H. *Fibras Ópticas: Tecnologia e Projeto de Sistemas*, São Paulo, 1991.

GLOBAL, I. A. *Fiber Optic Sensors: A Global Strategic Business Report*. Business Report, MCP-1781, 2012.

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

GUARIEIRO, L. L. N., RIBEIRO, N. M., PINTO, A. C. Desenvolvimento de Metodologia para Quantificação das Misturas Biodiesel:Diesel por infravermelho. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, IBP0250\_05, 2005.

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

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

HILL, J., NELSON, E., TILMAN, D., POLASKY, S., TIFFANY, D. Environmental economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. Proceedings of the National Academy of Sciences, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 2006.

HILL, K. O., FUJII, Y., JOHNSON, D. C., KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. Applied Physics Letters, v. 32, n. 10, p. 647-649, 1978.

HILL, K. O., MALO, B., BILODEAU, F., JOHNSON, D. C., ALBERT, J. Bragg Gratings Fabricated in Monomode Photosensitive Optical Fiber by UV Exposure Through a Phase Mask. Applied Physics Letters, v. 62, n. 10, p. 1035-1037, 1993.

HILL, K. O., MELTZ, G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview. Journal of Lightwave Technology, v. 15, n. 8, p. 1263-176, 1997.

IADICICCO, A., CAMPOPIANO, S., CUTOLO, A., GIORDANO, M., CUSANO, A. Self temperature reference refractive index sensor by non-uniform thinned fiber Bragg gratings. Sensor and Actuators B: Chemical, v. 120, p. 231-237, 2006.

IVANOV, O. V., NIKITOV, S. A., GULYAEV, Y. V. Cladding modes of optical fibers properties and applications. Physics – Uspekhi, v. 49, n. 2, p. 167-191, 2006.

KALAM, M. A., MASJUKI, H. H. Biodiesel from palmoil – an analysis of its properties and potential. Biomass and Bioenergy, v. 23, p. 471-479, 2002.

KAMIKAWACHI, R. C., KALINOWSKI, H. J., MULLER, M., FABRIS, J. L. Thermal behavior of an etched FBG immersed in different surroundings. Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications, v. 6, n. 2, p. 621-625, 2008.

KASHYAP, R. Fiber Bragg Gratings. Academic press, 1999.

KAWANO, M. S., HEIDEMANN, B. R., CARDOSO, T. K. M., POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Tailoring fiber grating sensors for assessment of highly refractive fuels. Applied Optics, v. 51, p. 2015-2022, 2012.

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

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J. The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Champaign, Illinois, 2005.

MEHER, L. C., SAGAR, D. V., NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 10, p. 248-268, 2006.

MIZUNAMI, T., DJAMBOVA, T. V., NIIHO, T., GUPTA, S. Bragg Gratings in Multimode and Few-Mode Optical Fibers. Journal of Lightwave Technology, v. 18, n. 2, p. 230, 2000.

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

MONTEIRO, M. R., AMBROZIN, A. R. P., LIÃO, L. M., FERREIRA, A. A. AG. Critical review on analytical for biodiesel characterization. Talanta, v. 77, p. 593-605, 2008.

MOTA, C. J. A., SILVA, C. X. A., GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção do biodiesel. Química Nova, v. 32, p. 639-648, 2009.

NARESH, N. M., ADEWUYI, Y. G. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel- biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. Energy Fuels, v. 23, p. 3773-3782, 2009.

NOGUEIRA, L. A. H., PIKMAN, B. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade. ANP – Informe Conjuntura & Informação, v. 19, p. 1-4, 2002.

NREL, National Renewable Energy Laboratory, USA. Biodiesel handling and use guidelines, ed. 4, 2009.

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

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

OTHONOS, A. Fiber Bragg Gratings. *Ver. Sci. Instrum.*, v. 68, p. 4309-4341, 1997.

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

PADULA, A. D., SANTOS, M. S., FERREIRA, L., BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. *Energy Policy*, v. 44, p. 395-405, 2012.

PATERNO, A. S., SILVA, J. C. C., MILCZEWSKI, M. S., ARRUDA, L. V. R., KALINOWSKI, H. J. Radial-basis function network for the approximation of FBG sensor spectra with distorted peaks. *Measurement Science and Technology*, v. 17, p. 1039-1045, 2006.

PEREIRA, D. A., FRAZÃO, O., SANTOS, J. L. Fiber Bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature. *Optical Engineering*, v. 43, n. 2, p. 299-304, 2004.

PINTO, A. C., GUARIEIRO, L. L. N., REZENDE, M. J. C., RIBEIRO, N. M., TORRES, E. A., LOPES, W. A., PEREIRA, P. A. P, ANDRADE, J. B. Biodiesel: Na Overview. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 16, p. 1313-1330, 2005.

POSSETTI, G. R. C. *Sensores em Fibra Ótica para Avaliação de Combustíveis Líquidos*. Tese de Doutorado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

POSSETTI, G. R. C., KAMIKAWACHI, R. C., MULLER, M., FABRIS, J. L. Optical fiber sensor temperature coded for concentration measurement of oil-biodiesel blends. *Optical Fiber Technology*, v. 19, p. 543-548, 2013.

PRYDE, E. H. Vegetable oil as diesel fuel: overview. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 60, p. 1557-1558, 1983.

QUINTELA, C. M. A. L. T. M. H., MUSSE, A. P. S., GUIMARÃES, A. K. Quality control method and device for fuel production processes. International Application Published under Patent Cooperation Treaty, WO/2010/081212, 2010.

SANG, X., YU, C., MAYTEEVARUNYOO, T. WANG, K., ZHANG, Q., CHU, P. L. Temperature-insensitive chemical sensor based on a fiber Bragg grating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 120, p. 754-757, 2007.

SCHROEDER, K., ECKE, W., MUELLER, R., WILLSCH, R., ANDREEV, A. A fibre Bragg grating refractometer. *Measurement Science and Technology*, v. 12, p. 757-764, 2001.

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

SHIVANANJU, B. N., RENILKUMAR, M., PRASHANTH, G. R., ASOKAN, S., VARMA, M. M. Detection Limit of Etched Fiber Bragg Grating Sensors. *Journal of Lightwave Technology*, vol. 31, p. 2441-2447, 2013.

SOMAVILLA, C. A. In: *Pesquisa de opinião: passageiros de veículos que utilizam biodiesel*. Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba, 1998.

STRAYER, R. C., BLAKE, J. A., CRAIG, W. K. Canola and high erucic rapessed oil as substitutes for diesel fuel: preliminar tests. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.60, p. 1587-1592, 1983.

SUZUKI, C. K., GUSKEN, E., MERCADO, A. C., FUJIWARA, E., ONO, E. Optical sensing system for liquid fuels. International Application Published under Patent Cooperation Treaty, WO/2009/018638 A1, 2009.



TSIGARIDAS, G., POLYZOS, D., IOANNOU, A., FAKIS, M., PERSEPHONIS, P. Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber Bragg gratings. *Sensors and Actuators A*, vol. 209, p. 9-15, 2014.

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

XIE, W. L., LI, H. T. Hydroxyl content and refractive index determinations on transesterified soybean oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, p. 869-872, 2006.

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

ZHAO, C. L., YANG, X., DEMOKAN, M. S., JIN, W. Simultaneous Temperature and Refractive Index Measurement Using a 3° Slanted Multimode Fiber Bragg Grating. *Journal of Lightwave Technology*, v. 24, n. 2, p. 879-883, 2006.

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

ZHOU, K., CHEN, X., ZHANG, L., BENNION, I. Implementation of optical chemo-sensors based on HF-etched fibre Bragg grating structures. *Measurement Science Technology*, v. 17, p. 1140-1145, 2006a.

KAIMING, L. Z., CHEN X., BENNION, I., Low Thermal Sensitivity Grating Devices Based on ex-45° Tilting Structure Capable of Forward-Propagating Cladding Modes Coupling. *Journal of Lightwave Technology*, v. 24, p. 5087-5094, 2006b.

ZIEJEWSKI, M., KAUFMAN, K. R. Laboratory endurance test of a sunflower oil blend in a diesel engine. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 60, p. 1567-1573, 1983.