



# Sistema Sensor em Fibra Ótica para Detecção de Gás

PROJETO DE MESTRADO

**Carlos Duarte Rodrigues Viveiros**

MESTRADO EM ENGENHARIA DE TELECOMUNICAÇÕES  
E REDES DE ENERGIA



UNIVERSIDADE da MADEIRA

*A Nossa Universidade*

[www.uma.pt](http://www.uma.pt)

novembro | 2013

Ma  
s

# Sistema Sensor em Fibra Ótica para Detecção de Gás

PROJETO DE MESTRADO

**Carlos Duarte Rodrigues Viveiros**

MESTRADO EM ENGENHARIA DE TELECOMUNICAÇÕES  
E REDES DE ENERGIA

ORIENTAÇÃO

José Manuel Rocha Teixeira Baptista



# **Sistema Sensor em Fibra Ótica para Detecção de Gás**

Carlos Duarte Rodrigues Viveiros

Dissertação realizada sob a supervisão do

*Professor Doutor José Manuel Rocha Teixeira Baptista*

Professor Associado do

Centro de Competência de Ciências Exatas e da Engenharia da

*Universidade da Madeira*



*Para os meus pais...*

“Põe quanto és no mínimo que fazes”

*Odes de Ricardo Reis, Fernando Pessoa*



## Resumo

O presente trabalho descreve duas técnicas de deteção de gás baseadas em fibra ótica e apresenta dois sistemas sensores testados em ambiente laboratorial, usando técnicas de processamento de sinal usualmente associadas à espectroscopia de absorção.

O estudo inicial do estado da arte dos sensores baseados em fibra ótica para a deteção de gases apresenta soluções com elevada seletividade, sensibilidade e resolução que permitem tempos de resposta curtos e esquemas de multiplexagem versáteis.

A técnica de espectroscopia de absorção direta (DAS) permite a deteção de gases de forma simples e com alguma eficácia, mas com uma baixa relação-sinal-ruído. A espectroscopia por modulação de comprimento de onda (WMS) é uma técnica muito eficaz e de elevada sensibilidade para a deteção de gases, dado que a deteção é deslocada para frequências afastadas do ruído base, melhorando significativamente a relação-sinal-ruído. Estas técnicas foram escolhidas para a implementação de dois sistemas optoeletrónicos, totalmente controlados pelas respetivas aplicações em LabVIEW<sup>®</sup> para a deteção e monitorização de amónia (NH<sub>3</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>).

O trabalho é finalizado com a caracterização laboratorial dos sistemas e avaliação do desempenho, permitindo a otimização dos sistemas e técnicas implementados.

De referir que o trabalho realizado nas instalações da Unidade de Optoeletrónica e Sistemas Eletrónicos (UOSE) do Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores (INESC), Tecnologia e Ciência (TEC), laboratório associado coordenado pelo INESC Porto, permitiu, excelentes condições de trabalho, essenciais para implementar de forma prática os diversos conceitos estudados, bem como testar e caracterizar todos os sistemas desenvolvidos em ambiente laboratorial. O trabalho desenvolvido enquadra-se no âmbito do projeto europeu ECOAL-MGT (Gestão ecológica de pilhas de resíduos de carvão), que será implementado para monitorização remota de parâmetros fundamentais de uma escombreira de carvão em auto-combustão em S. Pedro da Cova, Portugal.

### Palavras-chave:

Sensores em fibra ótica; Espectroscopia por modulação do comprimento de onda; Espectroscopia de absorção direta; Risca de absorção; Células de fluxo óticas.



## Abstract

The present work describes two gas sensing techniques based on optical fiber sensors, and presents two sensing systems, tested in the laboratory, using signal processing techniques usually associated with absorption spectroscopy.

The initial study of the state of the art of sensors based on fiber optics for gas sensing presents solutions with high selectivity, sensitivity, and resolution, that allow short response times and versatile multiplexing schemes.

The Direct Absorption Spectroscopy (DAS) technique allows gas detection in a simple way, with some efficiency but with low signal-to-noise ratio. Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS) is a very powerful and sensitive technique, largely used for gas detection, given that detection is shifted to frequencies far from base-band noise, which improves significantly the signal-to-noise ratio. These techniques were therefore selected for the implementation of two optoelectronic setups, entirely controlled by LabVIEW<sup>®</sup> applications, for the detection and monitoring of ammonia (NH<sub>3</sub>), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>).

The work is completed with the laboratorial characterization of the systems and performance evaluation, enabling the optimization of the systems and implemented techniques.

It is worth mentioning that the work performed in the facilities of the Optoelectronics and Electronic Systems Unit (UOSE) of the Institute for Systems and Computer Engineering (INESC), Technology and Science (TEC), an associate laboratory coordinated by INESC Porto, allowed excellent working conditions which were essential to implement in a practical way the various studied concepts, as well as to test and characterize all systems developed in the laboratory. The developed work fits in the context of the European project ECOAL-MGT (Ecological Management of Coal Waste Piles), which will be implemented to monitor remotely fundamental parameters in a coal waste pile in self-combustion in S. Pedro da Cova, Portugal.

### Keywords:

Optical fiber sensors; Wavelength Modulation Spectroscopy; Direct Absorption Spectroscopy; Absorption line; Optical flow cells.



## Agradecimentos

Seguem-se os meus mais humildes e sinceros agradecimentos.

Primeiro que tudo, ao Sr. Professor José Manuel Baptista, pela oportunidade que me proporcionou de trabalhar no INESC Porto e no projeto Europeu ECOAL-MGT, mas sobretudo pelo seu apoio, compreensão, entusiasmo, dedicação e disponibilidade durante todo este percurso.

Ao Sr. Professor José Luís Santos, por me ter acolhido na Unidade de Optoeletrónica e Sistemas Eletrónicos (UOSE) do INESC Porto e pela oportunidade que me deu de participar e conhecer outros projetos da UOSE, mas sobretudo pelo seu entusiasmo e apoio demonstrado nas reuniões.

À Sra. Professora Deolinda Flores do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto pela oportunidade no âmbito do projeto ECOAL-MGT de conhecer uma nova área.

À Dra. Joana do Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pela sua amizade, apoio, entusiasmo e partilha de conhecimento e experiência.

Ao Dr. João Ferreira, por me ter acolhido na UOSE e pela oportunidade que me proporcionou de conhecer empresas e pessoas, mas sobretudo à sua grande paciência, conhecimento, dedicação, talento, entusiasmo, disponibilidade, apoio e pelo seu bom humor inesgotável. Estou-lhe eternamente grato pelas suas capacidades e energia.

À Luísa Mendonça, uma pessoa muito querida que tive a felicidade de conhecer, pelo seu apoio, entusiasmo, disponibilidade e incentivo, mas sobretudo pelo seu bom humor inesgotável e aos mimos que me deu, que reduziram as saudades e a distância de casa.

Ao grande grupo de colegas e responsáveis do INESC Porto que me acolheram da melhor maneira, pela amizade, apoio, compreensão, colaboração, partilha de conhecimento e experiência.

À Universidade da Madeira pela formação, pessoal e académica, proporcionada ao longo destes cinco anos. Um especial agradecimento a todos os Professores que tive oportunidade de conhecer, mas sobretudo ao Sr. Professor Amândio Azevedo, ao Sr. Professor Luís Gomes, ao Sr. Professor Dionísio Barros e ao Sr. Professor Gabriel Lira Gomes, pelo rigor e empenho na qualidade do ensino prestado.

A todos os meus amigos e colegas que tive oportunidade de conhecer e trabalhar ao longo destes anos, em especial aos meus amigos mais chegados, que sabem quem o são, pela amizade, apoio, cumplicidade, compreensão e entusiasmo que contribuíram para a fácil adaptação ao Porto e realização dos meus sonhos.

Aos meus pais pelo seu apoio, compreensão e constante empenho e esforço na minha educação e formação.



# Índice

Resumo .....	vii
Abstract.....	ix
Agradecimentos .....	xi
Lista de Acrónimos .....	xxiii
Lista de Símbolos.....	xxv
1. Introdução .....	1
1.1. Objetivos .....	1
1.2. Organização da tese .....	2
1.3. Outros trabalhos.....	3
2. Sensores para a deteção de gás .....	5
2.1. Sensores em fibra ótica .....	7
2.1.1. Sensores Intrínsecos .....	8
2.1.2. Sensores Extrínsecos .....	12
2.2. Células de fluxo óticas .....	18
2.3. Fontes laser para espectroscopia .....	20
2.4. Comparação das técnicas óticas para deteção de gás.....	21
3. Espectroscopia de absorção.....	25
3.1. Lei de Beer-Lambert .....	26
3.1.1. Limitações da Lei de Beer-Lambert.....	29
3.2. Espectroscopia de absorção direta.....	30
3.3. Espectroscopia por modulação de comprimento de onda.....	31
3.4. Características dos gases a detetar.....	34
4. Caracterização espectral das células de gás e técnicas de controlo dos lasers. ....	37
4.1. Riscas de absorção dos gases.....	37
4.2. LabVIEW® .....	41
4.2.1. Equipamento utilizado nos sistemas .....	42
4.3. Caracterização das células de gás de referência .....	42
4.3.1. Caracterização com a BraggMETER.....	43
4.3.2. Caracterização com um laser sintonizável (Santec 210V) .....	46

4.4. Seleção dos lasers DFB para cada gás .....	51
4.5. Caraterização dos lasers DFB .....	53
4.5.1. Desenvolvimento do sistema de caraterização .....	54
4.5.2. Funcionamento do programa .....	55
4.5.3. Apresentação e análise dos resultados.....	59
5. Sistemas sensores em fibra ótica para a deteção de gases .....	69
5.1. Sistema de deteção de gases com a técnica DAS .....	70
5.1.1. Funcionamento do programa .....	71
5.2. Sistema de deteção de gases com a técnica WMS .....	74
5.2.1. Funcionamento do programa .....	76
5.3. Apresentação e análise dos resultados .....	81
5.3.1. Metano (CH <sub>4</sub> ).....	81
5.3.2. Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).....	88
5.3.3. Amónia (NH <sub>3</sub> ).....	91
6. Conclusões e trabalhos futuros .....	95
Referências.....	99
Anexos .....	105
Anexo A – Monitorização da temperatura de combustão na escombreira de S. Pedro da Cova.....	105
Anexo B – Vareta de temperatura para a medição em profundidade com base numa rede de Bragg em fibra ótica.....	109
Anexo C – Estrutura de recolha de dados a instalar na escombreira de S. Pedro da Cova.....	111
Anexo D – Apresentação realizada na segunda reunião do projeto Europeu ECOAL-Mgt.....	116
Anexo E – Comparação das técnicas óticas para deteção de NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> ...	126
Anexo F – Programa para caraterização de células de gás de referência com laser Santec (sintonizável) .....	127
Anexo G – Programa para caraterização de células de gás de referência e lasers DFB.....	131
Anexo H – Explicação da construção dos espelhos de Titânio .....	144
Anexo I – Sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica DAS.....	145

Anexo J – Sistema sensor em fibra ótica para a detecção de gases com a técnica WMS utilizando um <i>lock-in</i> real.....	146
Anexo K – Sistema sensor em fibra ótica para a detecção de gases com a técnica WMS utilizando o <i>lock-in</i> virtual .....	150

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Sistema de aquisição de dados.....	7
Figura 2.2 – Sensor de fibra ótica: (a) intrínseco; (b) extrínseco. ....	7
Figura 2.3 – Técnicas para a interação entre a luz guiada dentro da fibra ótica (FO) e um mensurando gasoso externo: campo evanescente em (a) região cônica ( <i>taper</i> ); (b) região recortada ( <i>etched</i> ), (c) região lateralmente polida ou (d) redes de período longo (LPG); (e) redes de período longo (LPG) com deposição de um polímero na bainha; (f) difusão de alguns gases no núcleo da FO [3]. ....	9
Figura 2.4 – Secção transversal da fibra D com núcleo: (a) interno, (b) externo e (c) à superfície [5].....	10
Figura 2.5 – MOF para a detecção de gás: (a) Núcleo oco, (b) Fibra de núcleo suspenso ASC-HF ( <i>air suspended core – holey fiber</i> ), (c) ASC-HF com ranhura para melhor difusão do gás (d) Núcleo oco realizado numa fibra ótica de calcogenato [3].....	11
Figura 2.6 – Sensor em FO extrínseco com uma configuração em transmissão [3].....	12
Figura 2.7 – Esquema típico de um sensor de gás que utiliza a técnica NDIR [3].....	12
Figura 2.8 – Exemplo da Espetroscopia de correlação utilizando um LED ultravioleta como fonte, ilustrando o espectro de emissão da fonte, espectro da absorção do gás alvo e espectro da luz recebida nos detetores [3]. ....	14
Figura 2.9 – Detecção do efeito foto-acústico numa célula de gás fechada [3].....	14
Figura 2.10 – Esquema da CRDS. ....	15
Figura 2.11 – Configuração convencional para TDLS com um diodo laser, com os sinais detetados em função do comprimento de onda para (a) DAS e (b) WMS [3]. ....	17
Figura 2.12 – Comparação do desempenho de diferentes técnicas de detecção de gás em função do percurso ótico: (a) NEA, (b) $\alpha_{\min}$ . Legenda: BB-CEAS - <i>broadband cavity-enhanced spectroscopy</i> , CRDS - <i>cavity ringdown spectroscopy</i> , DAS - <i>direct absorption spectroscopy</i> , DOAS - <i>differential optical absorption spectroscopy</i> , WMS - <i>wavelength modulation spectroscopy</i> , ICOS - <i>integrated cavity output spectroscopy</i> , OA-ICOS - <i>off-axis ICOS</i> , OF-CEAS - <i>optical feedback CEAS</i> , NDIR - <i>non-dispersive infrared</i> , NICE-OHMS - <i>noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne spectroscopy</i> , PAS - <i>photoacoustic spectroscopy</i> [3].....	21
Figura 3.1 – Espectros de absorção de sete gases na região do infravermelho [5]. ....	26
Figura 3.2 – Ilustração da Lei de Beer-Lambert.....	27
Figura 3.3 – Comparação entre os perfis de Doppler, Voigt e Lorentz [16].....	28
Figura 3.4 – Esquema da técnica de espectroscopia de absorção direta, DAS. ....	30
Figura 3.5 – Risca de absorção normalizada de um determinado gás. ....	31
Figura 3.6 – Diagrama de blocos da WMS, detecção com <i>lock-in</i> . ....	33
Figura 4.1 – Comparação do espectro de absorção do NH <sub>3</sub> obtido na base de dados do HITRAN, [22] com o do PNNL, [25].....	38

Figura 4.2 – Espectros de absorção na região dos 1500 a 1700 nm (base de dados do HITRAN) [22].	38
Figura 4.3 – Comparação do espectro de absorção do CH <sub>4</sub> para diferentes percursos óticos [22].	39
Figura 4.4 – Espectros de absorção de CO e CO <sub>2</sub> na região dos 1560 nm a 1600 nm [22].	40
Figura 4.5 – Espectro de absorção do CO <sub>2</sub> para diferentes temperaturas [22].	40
Figura 4.6 – Espectro de absorção do NH <sub>3</sub> para diferentes pressões [22].	41
Figura 4.7 – Células de gás de referência da <i>Wavelength References Inc</i> : (a) NH <sub>3</sub> , (b) CO <sub>2</sub> e (c) CH <sub>4</sub> .	43
Figura 4.8 – Diagrama do sistema para caracterização das células de gás de referência com a unidade BraggMETER.	43
Figura 4.9 – Interface gráfica do software SpectralMONITOR na secção de visualização gráfica OSA.	44
Figura 4.10 – Espectro de absorção do NH <sub>3</sub> dos 1500 a 1532 nm medido com a BraggMETER.	45
Figura 4.11 – Espectro de absorção do CO <sub>2</sub> dos 1569 nm a 1585 nm medido com a BraggMETER.	45
Figura 4.12 – Diagrama do sistema para caracterização das células de gás de referência com o laser sintonizável (Santec 210V).	46
Figura 4.13 – Fluxograma do programa ( <i>LASER Santec Characterization Program</i> ) desenvolvido para a caracterização das células de gás de referência.	47
Figura 4.14 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Santec Characterization Program</i> ) na secção do controlo das configurações.	48
Figura 4.15 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Santec Characterization Program</i> ) na secção dos dados (DATA).	49
Figura 4.16 – Imagem do sistema montado em laboratório para caracterização das células de gás de referência com o laser sintonizável (Santec 210V).	50
Figura 4.17 – Espectro de absorção do NH <sub>3</sub> de 1500 nm a 1532 nm medido com o laser sintonizável (Santec 210V).	50
Figura 4.18 – Espectro de absorção do CO <sub>2</sub> dos 1569 a 1585 nm medido com o laser sintonizável (Santec 210V).	51
Figura 4.19 – Comparação dos espectros de absorção do NH <sub>3</sub> com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente.	51
Figura 4.20 – Comparação dos espectros de absorção de CO <sub>2</sub> com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente.	52
Figura 4.21 – Comparação do espectro de absorção do CH <sub>4</sub> com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente.	53
Figura 4.22 – Diagrama do sistema de caracterização dos lasers DFB e células de gás de referência.	55
Figura 4.23 – Fluxograma do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) desenvolvido para caracterização dos lasers DFB e das células de gás de referência.	56
Figura 4.24 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) na secção do controlo das configurações.	57

Figura 4.25 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) na secção dos dados 1 (DATA 1).....	58
Figura 4.26 – Imagem do sistema montado em laboratório para caraterização dos lasers DFB e das células de gás de referência. ....	59
Figura 4.27 – Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetiva risca de absorção do NH <sub>3</sub> detetada pelo varrimento. ....	60
Figura 4.28 – Variação do comprimento de onda (DFB 1512 nm) em função da corrente para uma temperatura de 21,86 °C.....	60
Figura 4.29 – Variação do comprimento de onda (DFB 1512 nm) em função da temperatura para uma corrente de 60 mA. ....	61
Figura 4.30 – Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetivas riscas de absorção do CO <sub>2</sub> detetadas pelo varrimento.....	62
Figura 4.31 – Variação do comprimento de onda (DFB 1572 nm) em função da corrente para uma temperatura de 33,33 °C.....	62
Figura 4.32 – Variação do comprimento de onda (DFB 1572 nm) em função da temperatura para uma corrente de 100 mA. ....	63
Figura 4.33 – Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetiva risca de absorção do CH <sub>4</sub> detetada pelo varrimento. ....	64
Figura 4.34 – Variação do comprimento de onda (DFB 1653,72 nm) em função da corrente para uma temperatura de 21,40 °C. ....	64
Figura 4.35 – Variação do comprimento de onda (DFB 1653,72 nm) em função da temperatura para uma corrente de 65 mA. ....	65
Figura 4.36 – Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetivas riscas de absorção do CH <sub>4</sub> detetadas pelo varrimento.....	66
Figura 4.37 – Variação do comprimento de onda (DFB 1666 nm) em função da corrente para uma temperatura de 23,73 °C.....	66
Figura 4.38 – Variação do comprimento de onda (DFB 1666 nm) em função da temperatura para uma corrente de 65 mA. ....	67
Figura 5.1 – Células de fluxo óticas de: (a) múltiplas passagens da <i>Wavelength References</i> e (b) percurso aberto em reflexão. ....	69
Figura 5.2 – Câmara de gás: (a) Diagrama do processo de diluição de gases e (b) com manómetro digital ( <i>Keller ECO 1</i> ) utilizada em laboratório.....	70
Figura 5.3 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica DAS.....	71
Figura 5.4 – Fluxograma do programa desenvolvido em LabVIEW <sup>®</sup> para o sistema sensor em fibra ótica para deteção de gases com a técnica DAS. ....	72
Figura 5.5 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW <sup>®</sup> para o sistema de deteção de gases com a técnica DAS, na secção de configuração. ....	73
Figura 5.6 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW <sup>®</sup> para o sistema de deteção de gases com a técnica DAS, na secção principal de medida (gasMETER). 74	

Figura 5.7 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a detecção de gases com a técnica WMS. ....	75
Figura 5.8 – Fluxograma do programa desenvolvido em LabVIEW <sup>®</sup> para o sistema sensor em fibra ótica para a detecção de gases com a técnica WMS. ....	77
Figura 5.9 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW <sup>®</sup> para o sistema de detecção de gases com a técnica WMS, na secção de configuração dos controlos. ....	78
Figura 5.10 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW <sup>®</sup> para a configuração dos estados no sistema de detecção de gases, com a técnica WMS. ....	79
Figura 5.11 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW <sup>®</sup> para o sistema de detecção de gases, com a técnica WMS, na secção principal de medida (gasMETER). ....	80
Figura 5.12 – Imagem do sistema montado em laboratório para a detecção de gases com a técnica WMS. ....	80
Figura 5.13 – Resposta do sistema DAS em função da variação da concentração de CH <sub>4</sub> para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm). ....	82
Figura 5.14 - Variação da resposta do sistema ( $S_{DAS}$ ) em função da concentração de CH <sub>4</sub> para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm). ....	82
Figura 5.15 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de CH <sub>4</sub> para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm). ....	83
Figura 5.16 – Variação da resposta dos sistemas $S_{WMS}$ e $S_{DAS}$ em função da concentração de CH <sub>4</sub> para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm). ....	84
Figura 5.17 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de CH <sub>4</sub> para um percurso ótico de: (a) 80 cm de interação e (b) 16 cm de interação (DFB de 1653,72 nm). ....	84
Figura 5.18 – Variação da resposta do sistema $S_{WMS}$ em função da concentração de CH <sub>4</sub> para diferentes percursos óticos de interação (DFB de 1653,72 nm). ....	86
Figura 5.19 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de CH <sub>4</sub> para um percurso ótico de: (a) 160 cm de interação e (b) 16 cm de interação (DFB de 1665,46 nm). ....	86
Figura 5.20 – Variação da resposta do sistema $S_{WMS}$ , em função da concentração de CH <sub>4</sub> , para os diferentes percursos óticos de interação e diferentes lasers DFB. ....	87
Figura 5.21– Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de CO <sub>2</sub> para um percurso ótico de: (a) 160 cm de interação e (b) 80 cm de interação. ....	89
Figura 5.22 – Variação da resposta do sistema ( $S_{WMS}$ ) em função da concentração de CO <sub>2</sub> para 160 cm e 80 cm de interação. ....	90
Figura 5.23 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração do NH <sub>3</sub> para um percurso ótico de: (a) 160 cm de interação e (b) 16 cm de interação. ....	91
Figura 5.24 – Variação da resposta do sistema $S_{WMS}$ em função da concentração de NH <sub>3</sub> , para os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação. ....	93
Figura A.1 – Visão geral da área A em autocombustão. ....	105
Figura A.2 – Medição com a câmara termográfica da área A: (a) distribuição da temperatura (21,7 °C – 50,6 °C) e (b) zonas com temperatura superior a 50 °C. ....	106
Figura A.3 – Visão geral da área B em autocombustão. ....	106
Figura A.4 – Medição com a câmara termográfica da área B: (a) distribuição da temperatura (24,8 °C – 88,8 °C) e (b) zona com temperatura superior a 50 °C. ....	106

Figura A.5 – Visão geral da área C em autocombustão.....	108
Figura A.6 – Medição com a câmara termográfica da área C: (a) distribuição da temperatura (21,6 °C – 43,8 °C) e (b) zona com temperatura superior a 40 °C.....	108
Figura A.7 – Sistema utilizado para verificar a variação do comprimento de onda da resposta espectral em função da temperatura: (a) todos os equipamentos e (b) interior do forno (ESCO <i>Isotherm, Forced Convection Laboratory Incubator</i> ) com o sensor de Bragg em fibra ótica.....	109
Figura A.8 – Variação do comprimento de onda de Bragg (1516,5 nm) em função da temperatura.....	110
Figura A.9 – Variação do comprimento de onda (1534 nm) de Bragg em função da temperatura.....	110
Figura A.10 – Variação do comprimento de onda (1542,5 nm) de Bragg em função da temperatura.....	111
Figura A.11 – Variação do comprimento de onda (1550 nm) de Bragg em função da temperatura.....	111
Figura A.12 – Peça exterior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova.....	112
Figura A.13 – Peça interior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova: (a) parte 1 e (b) parte 2.....	112
Figura A.14 – Cone interior para a entrada de gás na cabeça sensora.....	113
Figura A.15 – Componentes da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova: (a) célula de fluxo de múltiplas passagens (b), vareta sensora de temperatura e (c) medidor de fluxo.....	113
Figura A.16 – Peça (parte 1) interior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova com os componentes.....	113
Figura A.17 – Apresentação de todas as peças da estrutura final de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova antes da junção.....	114
Figura A.18 – Peça interior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova.....	114
Figura A.19 – Estrutura final de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova.....	115
Figura A.20 – Componentes da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova com todas as dimensões.....	115
Figura A.21 – Ficheiro guardado com os dados da caracterização com o laser sintonizável (Santec 210V) da célula de gás de referência (CO <sub>2</sub> ).....	127
Figura A. 22 – Ficheiro guardado com o espectro de absorção da célula de gás de referência (CO <sub>2</sub> ).....	128
Figura A.23 – Diagrama de blocos do sub-VI <i>HP_8153.vi</i> (configuração da leitura dos canais do multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A)).....	128
Figura A.24 – Diagrama de blocos do VI principal do programa ( <i>LASER Santec Characterization Program</i> ) desenvolvido em LabVIEW®: ciclo de leitura dos dados.....	129
Figura A.25 – Diagrama de blocos do VI principal do programa ( <i>LASER Santec Characterization Program</i> ) desenvolvido em LabVIEW®: ciclo para guardar os dados.....	130

Figura A.26 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) na secção do controlo das configurações, OSA (start & stop).....	131
Figura A.27 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) na secção do controlo das configurações, OSA (Center Point Value). ....	132
Figura A.28 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) na secção dos dados 1 (DATA 1).....	132
Figura A.29 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) na secção dos dados 2 (DATA 2).....	133
Figura A.30 – Interface gráfica do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) na secção dos dados 3 (DATA 3).....	133
Figura A.31 – Ficheiro guardado com os dados da caraterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH <sub>4</sub> ), equação de regressão linear da variação da corrente em função do comprimento de onda.....	134
Figura A.32 – Ficheiro guardado com os dados da caraterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH <sub>4</sub> ), variação da corrente em função do comprimento de onda.....	134
Figura A.33 – Ficheiro guardado com os dados da caraterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH <sub>4</sub> ), leitura da potência do multímetro ótico.....	135
Figura A.34 – Ficheiro guardado com os dados da caraterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH <sub>4</sub> ), potência emitida. ....	135
Figura A.35 – Ficheiro guardado com os dados da caraterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH <sub>4</sub> ), comprimento de onda de emissão. ....	136
Figura A.36 – Diagrama de blocos para definir as funções do analisador de espectros (OSA, Optical Spectrum Analyzer (Advantest, modelo Q8384)). ....	136
Figura A.37 – Diagrama de blocos do sub-VI OSA_ECOAL_DV_AVQ8384.vi (controlo do analisador de espectros (OSA, Optical Spectrum Analyzer (Advantest, modelo Q8384)))......	137
Figura A.38 – Diagrama de blocos do sub-VI AVQ8384_initialize.vi (configuração de arranque do analisador de espectros (OSA, Optical Spectrum Analyzer (Advantest, modelo Q8384)))......	137
Figura A.39 – Diagrama de blocos do sub-VI AVQ8384_meas_exempl.vi (configuração de acesso aos menus do analisador de espectros (OSA, Optical Spectrum Analyzer (Advantest, modelo Q8384)))......	138
Figura A.40 – Diagrama de blocos do sub-VI ITC_510.vi (configuração do controlador de laser <i>Thorlabs</i> , modelo ITC 510).....	139
Figura A.41 – Diagrama de blocos para representar o gráfico da variação da corrente em função do comprimento de onda e respetiva equação de regressão. ....	140
Figura A.42 – Diagrama de blocos do sub-VI eqn_string.vi (escreve a equação consoante o tipo de regressão escolhido pelo utilizador).....	140
Figura A.43 – Diagrama de blocos do sub-VI Batch_Config.vi com os comandos de configuração do multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A).....	141
Figura A.44 – Diagrama de blocos para calcular o valor da temperatura correspondente à resistência introduzida no controlador do laser. ....	142

Figura A.45 – Diagrama de blocos para normalização dos dados lidos no multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A).....	142
Figura A.46 – Diagrama de blocos para escrever o cabeçalho e guardar os dados nos ficheiros.....	142
Figura A.47 – Diagrama de blocos do VI principal do programa ( <i>LASER Characterization Program</i> ) desenvolvido em LabVIEW® para caraterização dos lasers DFB e das células de gás de referência.....	143
Figura A.48 – Estrutura utilizada para a produção de espelhos na ponta da fibra ótica: (a) todos os equipamentos e (b) ampliação da camara de alto vácuo.....	144
Figura A.49 – Diagrama de blocos do VI principal do programa desenvolvido em LabVIEW® para deteção de gases com a técnica DAS.....	145
Figura A.50 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS (célula de fluxo com um percurso de interação ótico aberto de 16 cm). 146	
Figura A.51 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS (célula de fluxo de múltiplas passagens com 80 cm de interação). .....	147
Figura A.52 – Imagem do ficheiro com os dados guardados pelo programa.....	147
Figura A.53 – Diagrama de blocos do VI principal do programa com o código em LabVIEW® para guardar os dados da deteção de gás com a técnica WMS utilizando o <i>lock-in</i> real.....	148
Figura A.54 – Diagrama de blocos do VI principal do programa desenvolvido em LabVIEW® para a deteção de gases com a técnica WMS utilizando o <i>lock-in</i> real....	149
Figura A.55 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS através da célula de fluxo de múltiplas passagens com 160 cm de interação, <i>lock-in</i> virtual.....	150
Figura A.56 – Fluxograma do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS, <i>lock-in</i> virtual....	151
Figura A.57 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, <i>lock-in</i> virtual na secção de configuração dos controlos.....	152
Figura A.58 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, <i>lock-in</i> virtual na secção de configuração do <i>lock-in</i> .....	152
Figura A.59 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, <i>lock-in</i> virtual na secção de configuração dos estados.....	153
Figura A.60 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, <i>lock-in</i> virtual na secção principal de medida (gasMETER). .....	153
Figura A.61 – Diagrama de blocos do VI principal do programa desenvolvido em LabVIEW® para deteção de gases com a técnica WMS utilizando o <i>lock-in</i> virtual..	154

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Especificações [1, 2]. .....	5
Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de diferentes métodos de deteção de gás [5]. ....	6

Tabela 2.3 – Comparação dos diferentes modelos de células de fluxo utilizadas em TDLS [3, 17, 18 e 19]. .....	19
Tabela 2.4 – Composição e respetivo comprimento de onda dos díodos laser [6]......	20
Tabela 3.1 – Origem do espectro de absorção em diferentes regiões do espectro eletromagnético [3]. .....	25
Tabela 3.2 – Propriedades dos gases a detetar [30]. .....	34
Tabela 4.1 – Parâmetros especificados na base de dados do HITRAN e do PNNL.....	37
Tabela 4.2 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o NH <sub>3</sub> .....	59
Tabela 4.3 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o CO <sub>2</sub> .....	61
Tabela 4.4 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o CH <sub>4</sub> .....	63
Tabela 4.5 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o CH <sub>4</sub> .....	65
Tabela 4.6 – Resumo dos parâmetros selecionados para as riscas de absorção dos gases. ....	67
Tabela 5.1 – Resposta do sistema DAS à variação da concentração de CH <sub>4</sub> (160 cm de interação).....	82
Tabela 5.2 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de CH <sub>4</sub> (160 cm de interação).....	83
Tabela 5.3 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de CH <sub>4</sub> . .....	85
Tabela 5.4 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de CH <sub>4</sub> . .....	87
Tabela 5.5 – Resumo das especificações obtidas com os sistemas sensores na deteção de CH <sub>4</sub> .....	88
Tabela 5.6 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de CO <sub>2</sub> . .....	90
Tabela 5.7 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de NH <sub>3</sub> . .....	92
Tabela A.1 – Valores mínimos e máximos de temperatura nas áreas em monitorização. ....	107
Tabela A.2 – Comparação das técnicas óticas para deteção de gases (NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> ) [3, 7, 12, 13, 19]......	126

## Lista de Acrónimos

APC	<i>Angled Physical Contact</i> (Contacto físico em angulo);
ASC-HF	<i>Air suspended core - holey fiber</i> (Fibra de núcleo oco suspenso);
BB-CEAS	<i>Broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy</i> ;
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i> ;
CEAS	<i>Cavity-enhanced absorption spectroscopy</i> (Espetroscopia de absorção de cavidade melhorada);
DAQ	<i>Data Acquisition</i> (Aquisição de dados);
DAS	<i>Direct absorption spectroscopy</i> (Espetroscopia de absorção direta);
DBR	<i>Distributed Bragg reflector</i> (Laser com refletor de <i>Bragg</i> distribuído);
DFB	<i>Distributed feedback laser</i> (Lasers com realimentação distribuída);
DOAS	<i>Differential optical absorption spectroscopy</i> (Espetroscopia de absorção diferencial);
ECDL	<i>External cavity diode laser</i> (Díodo laser com cavidade externa);
EMI	<i>Electromagnetic interference</i> (Interferências eletromagnéticas);
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> (Redes de Bragg em fibra);
FC	<i>Fiber Connector</i> (Conector de Fibra);
FMS	<i>Frequency modulation spectroscopy</i> (Espetroscopia por modulação de frequência);
FO	Fibra Ótica;
FWHM	<i>Full width at half maximum</i> (Largura total a meia altura);
HITRAN	<i>High resolution transmission molecular absorption database</i> ;
ICOS	<i>Integrated cavity output spectroscopy</i> ;
LED	<i>Light-emitting diode</i> (Díodo emissor de luz);
IR	<i>Infrared</i> (Infravermelho);
LabVIEW	<i>Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench</i> ;
LIA	<i>Lock-in amplifier</i> ( Amplificador <i>lock-in</i> );
LPG	<i>Long Period Grating</i> (Redes de período longo);
MOF	<i>Microstructured optical fiber</i> (Fibra ótica microestruturada);
NA	<i>Numerical aperture</i> (Abertura numérica);
NDIR	<i>Non-dispersive infrared</i> (Infra-vermelhos não dispersivos);
NEA	<i>Noise equivalente absorbance</i> (Mínima absorvência detetável);

NI	<i>National Instruments;</i>
NICE-OHMS	<i>Noise-immunecavity-enhanced optical heterodyne spectroscopy;</i>
OA-ICOS	<i>Off-axis - integrated cavity output spectroscopy;</i>
OF-CEAS	<i>Optical feedback - cavity-enhanced absorption spectroscopy;</i>
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer (Analisador de espectros ótico);</i>
PAS	<i>Photoacoustic spectroscopy (Espetroscopia fotoacústica);</i>
PBG	<i>Photonic band gap (Band-gap fotônico);</i>
PCF	<i>Photonic crystal fibers (Fibra de cristais fotônicos);</i>
PNNL	<i>Pacific Northwest National Laboratory;</i>
RAM	<i>Residual amplitude modulation (Modulação de amplitude residual);</i>
RFI	<i>Radio-frequency interference (Interferências de rádio frequência);</i>
SFO	Sensor de Fibra ótica;
SMF	<i>Single-Mode Optical Fiber (Fibra ótica monomodo);</i>
SNR	<i>Signal-to-noise ratio (Relação sinal ruído);</i>
SU	Sem Unidades;
GPIB	<i>General Purpose Interface Bus;</i>
TDLS	<i>Tunable diode laser spectroscopy (Espetroscopia de laser sintonizável);</i>
TIR	<i>Total internal reflection (Reflexão interna total);</i>
UA	Unidades Arbitrárias;
UPC	<i>Ultra Physical Contact;</i>
UV	Ultra violeta;
VI	<i>Virtual instruments (Instrumentos virtuais);</i>
VPL	<i>Virtual Planetary Laboratory;</i>
WMS	<i>Wavelength modulation spectroscopy (Espetroscopia por Modulação de Comprimento de Onda).</i>

## Lista de Símbolos

$\alpha$	Coeficiente de temperatura do termístor;
$\alpha_{min}$	Mínimo coeficiente de absorção detetável;
$A(\lambda)$	Absorvência em função do comprimento de onda;
$B_{val}$	Constante de energia do termístor;
$y_i$	Coeficiente de expansão da pressão;
$\Delta E$	Varição no nível de energia;
$\Delta\lambda$	Largura total a meia altura (FWHM) da risca de absorção;
$\Delta\lambda_D$	Largura total a meia altura (FWHM) da distribuição de Doppler;
$\Delta\lambda_L$	Largura total a meia altura (FWHM) da distribuição de Lorentz;
$H_n(\bar{\lambda}, \lambda_m)$	Coeficiente de Fourier das $n$ -ésimas ( $n^{th}$ ) harmónicas;
$h$	Constante de <i>Planck</i> ;
$n$	Responsividade do detetor;
$n_i$	Coeficiente de dependência da temperatura da espécie de gás;
$i_0$	Amplitude linear da modulação da intensidade do laser;
$i_2$	Amplitude não linear da modulação da intensidade do laser;
$I_0(\lambda)$	Intensidade de luz incidente a um determinado comprimento de onda;
$\bar{I}_0$	Intensidade média do laser;
$I_t(\lambda)$	Intensidade de luz transmitida a um determinado comprimento de onda;
$k$	Constante de Boltzmann;
$k_\lambda$	Coeficiente de absorção espectral;
$k_D$	Fator numérico de acordo com o nível de confiança desejado;
$\lambda$	Comprimento de onda da luz;
$\bar{\lambda}$	Média do comprimento de onda central do laser;
$\lambda(t)$	Comprimento de onda de saída em função do tempo;
$\lambda_m$	Amplitude de modulação;
$\mu_b$	Média do parâmetro $S$ medido para 0 % de concentração;
$M$	Peso molecular da espécie de gás;
$N$	Número da densidade das moléculas no gás;
$P$	Pressão;
$\sigma_b$	Desvio padrão do parâmetro $S$ medido para 0 % de concentração;

$\sigma(\lambda)$	Secção transversal de absorção de um determinado gás em função do comprimento de onda;
$\sigma_{máx}$	Máximo desvio padrão de entre todos os parâmetros $S$ medidos;
$T$	Temperatura;
$T(\lambda)$	Fator de transmissão em função do comprimento de onda;
$T_0$	Temperatura de referência;
$\phi_V$	Perfil de Voigt;
$\phi_{\lambda i}(\Delta\lambda, \lambda)$	Função da forma de onda, perfil;
$\varphi_1$	Deslocamento de fase linear entre a intensidade de modulação do laser e a modulação de frequência;
$\varphi_2$	Deslocamentos de fase não linear entre a intensidade de modulação do laser e a modulação de frequência;
$x_i$	Fração molar dos componentes da mistura de gás;
$\omega$	Frequência angular;
$c$	Velocidade de propagação da luz no vazio;
$C$	Concentração;
$f$	Frequência;
$G$	Ganho eletro-ótico do detetor;
$L$	Comprimento do percurso da luz que atravessa o gás;
$S$	Parâmetro proporcional à concentração de gás;
$S_s$	Sensibilidade do sistema;
$S_i(T)$	Intensidade da linha de absorção;
$R$	Resistência;
$R_0$	Resistência nominal do termistor;
$V(a, b)$	Parâmetro de Voigt.

## 1. Introdução

Conhecer o mundo que nos rodeia e compreender os fenómenos que nele acontecem sempre foi um dos grandes objetivos da Humanidade. Num mundo cada vez mais tecnológico, o desenvolvimento de novas soluções e tecnologias na área dos sensores em fibra ótica para a deteção de gases é relevante para a monitorização e prevenção da emissão atmosférica de poluentes e para a segurança de locais e pessoas.

Entre os principais poluentes da atmosfera encontram-se o dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , e o metano,  $\text{CH}_4$ , considerados gases com efeito de estufa, e a amónia,  $\text{NH}_3$ . A emissão destes gases pode ser de origem natural (atividade vulcânica, incêndios florestais, decomposição de matéria orgânica, etc.) ou de origem antropogénica, consequência da atividade humana (atividade industrial, agrícola e pecuária, incêndios florestais, desflorestação, tráfego de veículos, navios e aviões, armazenamento e distribuição de combustíveis fósseis, etc.).

A inalação deste tipo de gases representa um risco para a saúde e pode provocar danos graves ou mesmo a morte consoante o tempo de exposição a estes compostos, pelo que a deteção atempada da sua presença em concentrações perigosas pode contribuir para evitar acidentes.

Os sensores em fibra ótica para a deteção de gases provenientes das diversas fontes de emissão são mais atrativos do que os denominados sensores convencionais, de base elétrica, devido às suas características, tais como: transmissão dos sinais a longa distância, elevada capacidade para multiplexagem, seletividade, natureza não-invasiva e imunidade a interferências eletromagnéticas, tornando-os assim numa referência para a deteção de gás.

Atualmente existe um conjunto de sensores de fibra ótica para a deteção de vários tipos de gás [1 – 7]. Contudo, a deteção de mais do que um tipo de gás é fundamental para a evolução desta tecnologia, como também para a proteção ambiental e segurança das pessoas e locais.

Assim, o objetivo principal deste projeto foi o estudo e desenvolvimento de um sistema sensor, baseado em fibra ótica para a deteção de três diferentes gases ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ), usando técnicas de processamento de sinal associadas à espectroscopia de absorção.

### 1.1. Objetivos

Com base nas potencialidades inerentes à deteção de gás por fibra ótica, torna-se evidente a necessidade de desenvolver mais trabalho em sistemas sensores que permitam detetar mais do que um gás de forma prática, precisa, seletiva e com elevada sensibilidade. Assim, os objetivos deste trabalho eram:

- estudo dos sensores para deteção de gás, em especial sensores em fibra ótica utilizando a espectroscopia de absorção;

- caracterização das assinaturas espectrais dos gases a monitorizar (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) utilizando para o efeito células de gás de referência;
- desenvolvimento de duas aplicações em LabVIEW<sup>®</sup> para melhorar todo o processo de caracterização das assinaturas espectrais consoante o tipo de laser utilizado;
- estudo e otimização das técnicas de espectroscopia de absorção direta (DAS - *Direct absorption spectroscopy*) e por modulação de comprimento de onda (WMS - *Wavelength modulation spectroscopy*);
- desenvolvimento de duas aplicações em LabVIEW<sup>®</sup> para o sistema sensor de deteção de gás baseado em fibra ótica: utilizando a técnica de espectroscopia de absorção direta (DAS - *Direct absorption spectroscopy*) e a técnica de espectroscopia por modulação de comprimento de onda (WMS - *Wavelength modulation spectroscopy*);
- avaliação das aplicações desenvolvidas para monitorização em laboratório e em tempo real dos gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) comparando o desempenho das aplicações em termos de resolução e sensibilidade.

## 1.2. Organização da tese

A tese está organizada nos seguintes seis capítulos: Introdução, Sensores para deteção de gás, Espectroscopia de absorção, Caracterização espectral das células de gás e Técnicas de controlo dos lasers, Sistemas sensores em fibra ótica para deteção de gases e Conclusões e trabalhos futuros.

No capítulo introdutório, apresenta-se o tema desenvolvido na tese, os objetivos, a organização da tese e outros trabalhos desenvolvidos.

O segundo capítulo inclui uma introdução geral sobre os sensores para deteção de gás, as suas vantagens e desvantagens, com maior ênfase nos sensores em fibra ótica, técnicas de deteção, bem como o estudo das células de gás de fluxo e das fontes de laser associadas à espectroscopia de absorção.

Ao longo do terceiro capítulo explicam-se alguns conceitos necessários à compreensão dos trabalhos e resultados apresentados neste projeto, bem como as características dos gases a detetar (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>).

No quarto capítulo é efetuada a análise e caracterização das assinaturas espectrais dos gases a monitorizar (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) (teórica e experimental), apresentando-se as aplicações desenvolvidas em LabVIEW<sup>®</sup> e as técnicas de controlo do laser.

O quinto capítulo inclui as aplicações desenvolvidas em LabVIEW<sup>®</sup> para deteção de gases utilizando as técnicas de espectroscopia direta e por modulação de comprimento de onda. Os resultados obtidos nas medições dos gases para diferentes concentrações e avaliação do desempenho das aplicações são também apresentados.

No sexto capítulo são apresentadas as conclusões e os trabalhos futuros.

### 1.3. Outros trabalhos

O trabalho desenvolvido na tese enquadrou-se no âmbito do projeto europeu ECOAL-MGT (Gestão ecológica de pilhas de resíduos de carvão), tendo-se desenvolvido outros trabalhos em paralelo.

A monitorização da temperatura de combustão na escombreira (constituída por estéreis e rejeitados, resultantes da exploração mineira de carvão; o processo de autocombustão nesta escombreira, causa da emissão de gases para atmosfera) em S. Pedro da Cova, apresentada no Anexo A, contribuiu para a compreensão das condições do terreno e influência destas nas medições dos gases. Esta análise levou ao desenvolvimento de uma vareta de temperatura, apresentada no Anexo B, para a medição em profundidade da temperatura do local, onde será instalada a estrutura de recolha de dados, apresentada no Anexo C, possibilitando a aplicação no terreno dos sistemas desenvolvidos em laboratório.

No Anexo D encontra-se a apresentação realizada na segunda reunião do projeto, sobre a técnica de espectroscopia por modulação de comprimento de onda, desempenho das células de fluxo adotadas e a estrutura de recolha de dados desenvolvida.

O desenvolvimento, caracterização e avaliação do desempenho da aplicação em LabVIEW<sup>®</sup> para a deteção de gases utilizando a técnica de espectroscopia por modulação de comprimento de onda em ambiente laboratorial, serve de base para a futura conceção de um protótipo, no âmbito do projeto europeu ECOAL-MGT, que será implementado na escombreira de carvão em autocombustão (S. Pedro da Cova, Portugal).



## 2. Sensores para a deteção de gás

Um sensor é, genericamente, definido como um dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo. Esta é uma definição muito geral, porque se limita a considerar todas as propriedades de um sensor, como o que ele mede (estímulo), as suas especificações, o fenómeno físico a que é sensível, o mecanismo de conversão adotado, o material de fabrico e o campo de aplicação [1, 2].

Na Tabela 2.1, apresentam-se algumas das especificações que os sensores possuem [1, 2].

**Tabela 2.1 – Especificações [1, 2].**

Sensibilidade	Gama dinâmica
Estabilidade (a curto e longo prazo)	Resolução
Erro e Exatidão	Seletividade
Tempo de resposta	Caraterísticas ambientais
Histerese	Linearidade
Limiar de deteção	Banda morta
Durabilidade	Preço, Tamanho e Peso

Os sensores para deteção de gás utilizam-se para identificar e quantificar um determinado gás, destacando-se para o efeito, de entre todas as especificações, a resolução, a sensibilidade e a seletividade [1, 2].

A resolução descreve as concentrações mínimas e variações de concentração que se podem detetar sucessiva e repetidamente com o sensor, enquanto a sensibilidade é o quociente da variação da resposta do sensor pela variação correspondente da concentração de gás. É desejável que a sensibilidade seja a maior possível, e constante. A seletividade descreve o nível com que o sensor responde a um determinado gás alvo, com pouca ou nenhuma interferência de outros parâmetros [1, 2].

As aplicações para detetar gás conseguem cobrir uma ampla gama de concentrações. A concentração é expressa tipicamente como uma percentagem de gás por volume, % vol (% por volume), bem como em ppm (*parts per million* por volume; 1 parte em  $10^6$ ), ppb (*parts per billion* por volume; 1 parte em  $10^9$ ) ou ppt (*parts per trillion* por volume; 1 parte em  $10^{12}$ ) [3].

Os métodos de deteção de gás podem ser classificados consoante o princípio físico utilizado, ou seja, com base na variação das propriedades elétricas, através de materiais como o semicondutor de óxido metálico, polímeros, nanotubos de carbono ou materiais absorventes ou noutras propriedades presentes nos métodos óticos, acústicos, piezoelétricos, cromatográficos e calorimétricos (p. ex. o sensor *Pellistor*) [4].

Na Tabela 2.2, apresentam-se as vantagens e desvantagens de diferentes métodos de deteção de gás [5].

**Tabela 2.2 – Vantagens e desvantagens de diferentes métodos de detecção de gás [5].**

<b>Métodos</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Combustão catalítica induzida e medição da variação de calor (Sensor de gás <i>Pellistor</i> )	Custo reduzido; Detecção da presença de gases inflamáveis de forma prática.	Propício a saturação; Leituras erradas na presença de outro gás inflamável; Problemas de sensibilidade na presença de outros gases.
Cromatografia gasosa	Detecção das concentrações de gás de forma precisa e muito seletiva; Elevada sensibilidade.	Utilização difícil em tempo real e em locais fora do laboratório; Necessária uma amostra de gás.
Sensores que envolvem a interação com a superfície de um semicondutor, camada cerâmica, ou sensores eletroquímicos	Custo reduzido; Medição da exposição total do reagente com o gás ao longo do tempo, se utilizada uma reação reversível.	O sensor facilmente satura; Comportamento não reversível; Consumo da substância a analisar.
Espetrometria de massa	Detecção de forma precisa e muito seletiva das concentrações de gás, com abundância de isótopos; Elevada sensibilidade.	Equipamento volumoso e relativamente caro com atuação lenta; Utilização difícil em tempo real e em locais fora do laboratório; Necessária uma amostra de gás.
Interação com um indicador químico	Medição da exposição total do reagente com o gás ao longo do tempo (dosímetro), se utilizada uma reação reversível.	O sensor facilmente satura; Comportamento não reversível; Necessário vapor de água que atua como catalisador se “seco”.
Óticos, espectroscopia ótica através da medição da absorção, emissão ou dispersão ótica	Sensibilidade, seletividade e estabilidade boas; Longa durabilidade; Medição de gases de forma direta e rápida.	O gás a medir necessita de uma absorção, emissão ou dispersão significativa numa determinada zona do espectro ótico.

Os métodos óticos apresentam muitas outras vantagens em relação aos métodos convencionais, como a capacidade de detecção remota, imunidade às interferências eletromagnéticas (EMI) e de rádio frequência (RFI), natureza não-invasiva das medições, versatilidade nas formas de detecção com múltiplas topologias, diversidade na multiplexagem do sistema, facilidade de amostragem, elevado potencial de miniaturização, tempos de resposta muito curtos e reduzido consumo de energia [5].

A maioria dos sensores óticos para detecção de gás utiliza um método de transdução que mede diretamente as propriedades físicas das moléculas (absorção da luz num comprimento de onda específico), com a determinação da intensidade de luz incidente, permitindo medições autorreferenciadas, o que os torna inerentemente fiáveis e sem necessidade constante de calibração [3].

A detecção de gás através dos métodos óticos preenche uma lacuna importante entre os sensores de baixo custo com fraco desempenho e os equipamentos de laboratório de última geração [3].

O sensor é apenas um componente de um sistema de aquisição de dados e controlo, que recolhe a informação (concentração, temperatura, etc.) relativa a um determinado fenómeno ou processo (emissão de gás, reação química, etc.). Na Figura 2.1 apresenta-se o esquema com os principais componentes de um sistema de aquisição de dados para a detecção de gás [8].

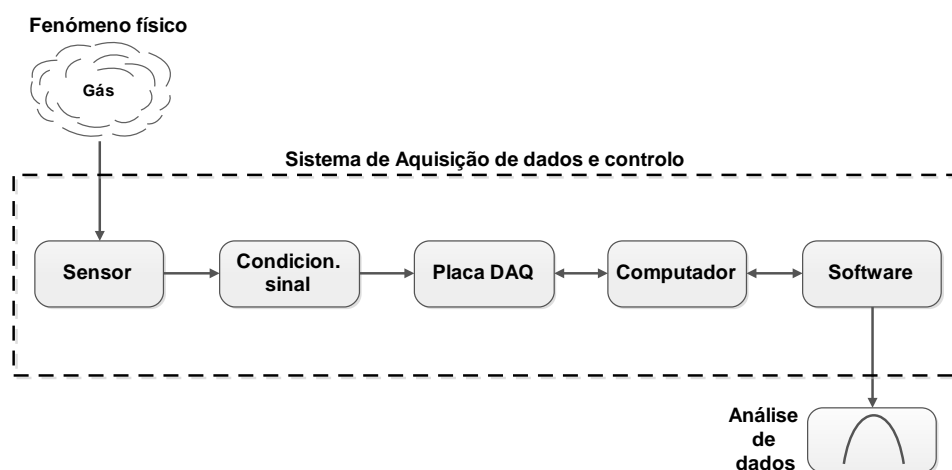


Figura 2.1 – Sistema de aquisição de dados.

Como se pode observar na Figura 2.1, um sistema de aquisição de dados (DAQ – *Data Acquisition*) incorpora dispositivos eletrónicos (condicionamento de sinal e placa de aquisição de dados) que ligam o sensor ou sensores a uma unidade que processa e armazena a informação (p. ex. um computador). O software é a ferramenta que permite tratar o sinal, calcular o resultado, controlar o sistema e construir a interface para mostrar os dados recolhidos ao operador para análise [8].

## 2.1. Sensores em fibra ótica

Os sensores em fibra ótica (SFO) podem ser classificados de diversas formas, mas geralmente agrupam-se em duas categorias principais: sensores intrínsecos e sensores extrínsecos, dependendo do local onde ocorre a interação entre a luz e a grandeza a medir, como se pode observar na Figura 2.2 [9].

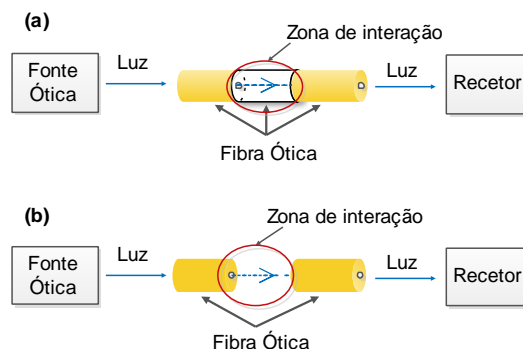


Figura 2.2 – Sensor de fibra ótica: (a) intrínseco; (b) extrínseco.

Os componentes básicos de um sensor em fibra ótica são uma fonte ótica, um transdutor, que se encontra na zona de interação, e um recetor, como apresentado na Figura 2.2. As fontes óticas normalmente utilizadas são lasers, díodos e/ou LEDs (*Light-emitting diodes*). Fibras óticas mono ou multimodo, fibras especiais, e/ou estruturas de ótica discreta são empregues como transdutores. Na saída do sistema sensor, utiliza-se um foto-detetor para detetar a variação no sinal ótico causada pela perturbação física no sistema [10].

Os sensores em fibra ótica não contaminam o ambiente, não estão sujeitos à corrosão e podem ser ligados a sistemas de comunicação de dados [10].

A interação entre a luz e o mensurando no caso dos sensores intrínsecos ocorre na fibra, Figura 2.2 (a). Ou seja, o elemento sensor é a própria fibra, que pode ser alterada na sua estrutura ou através da deposição de um material sensível ao mensurando [11].

Nos sensores extrínsecos, a fibra ótica é usada como canal ótico de transporte de radiação, até uma zona de interação externa à fibra onde ocorre a transdução da luz com a grandeza a medir, Figura 2.2 (b) [11]. Na zona de interação externa também pode ser colocado um substrato dopado com um material sensível ao mensurando a ser detetado (usando-se o sinal transmitido ou refletido). A informação proveniente do mensurando é depois enviada de novo para a mesma ou para outra fibra para processamento [10].

Nos sistemas de SFO, os parâmetros óticos que podem ser modulados são a amplitude, fase, comprimento de onda e o estado de polarização. Por exemplo, uma alteração na amplitude está relacionada com a transmissão, absorção, reflexão, ou dispersão do sinal ótico. A mudança de fase está associada às variações de frequência ou de comprimento de onda óticos [10].

As técnicas de espectrometria são utilizadas pelos sensores em fibra ótica para detecção de gás. Cada composto químico tem riscas espectrais de absorção específicas: o material absorve a radiação eletromagnética em determinados comprimentos de onda. Assim, cada um dos compostos pode ser identificado através da sua “impressão digital” formada pelas suas riscas espectrais. Quando uma das riscas está na faixa de transmissão da fibra ótica, o gás pode ser detetado através de um feixe de luz centrado no comprimento de onda de absorção. Se o gás de interesse estiver presente, irá absorver uma parte do sinal ótico diminuindo a potência acoplada ao recetor, caso contrário, o sinal vai preservar o seu nível de potência [10].

### **2.1.1. Sensores Intrínsecos**

Nos sensores em fibra ótica intrínsecos a interação entre a luz guiada pela fibra e o mensurando consegue-se através de uma variedade de técnicas, como as apresentadas na Figura 2.3 [3].

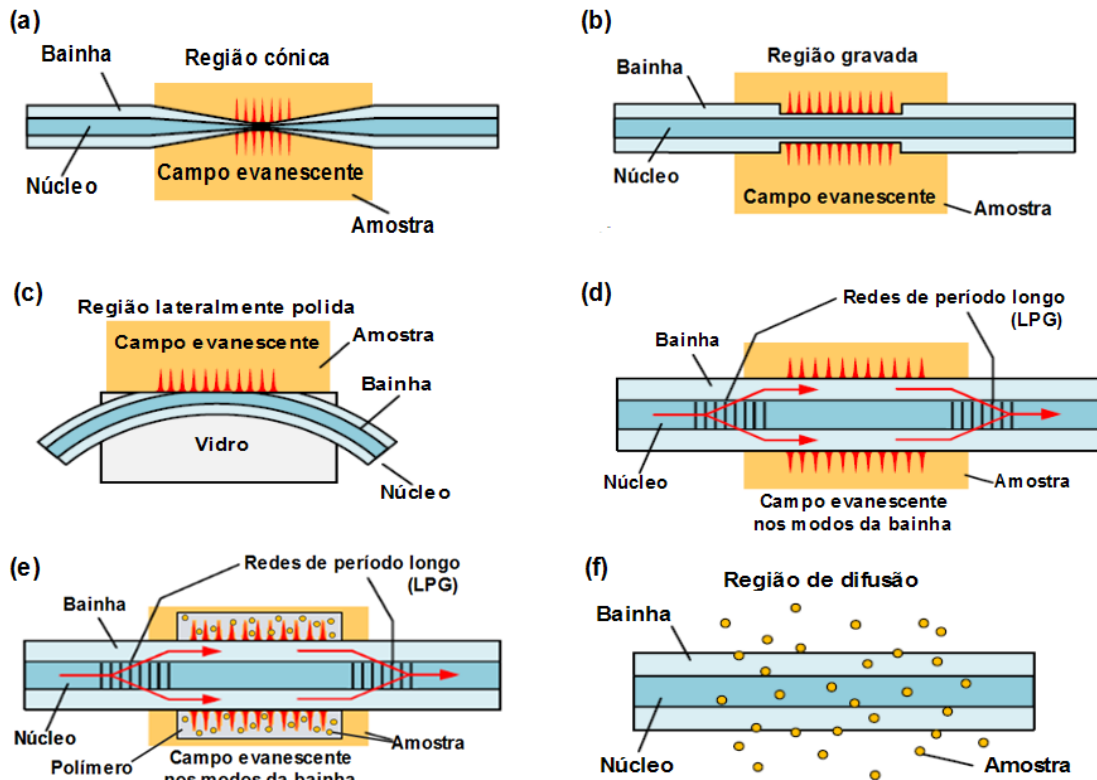


Figura 2.3 – Técnicas para a interação entre a luz guiada dentro da fibra ótica (FO) e um mensurando gasoso externo: campo evanescente em (a) região cônica (*taper*); (b) região recortada (*etched*), (c) região lateralmente polida ou (d) redes de período longo (LPG); (e) redes de período longo (LPG) com deposição de um polímero na bainha; (f) difusão de alguns gases no núcleo da FO [3].

As técnicas apresentadas na Figura 2.3 para a interação entre a luz guiada dentro da FO e um mensurando gasoso externo, encontram-se numa configuração em transmissão.

A fixação de um material de deteção (p. ex. material luminescente, onde a emissão varia na presença do mensurando) no final da FO é outra forma de interação entre a luz guiada dentro da FO e um mensurando externo. Assim, a luz que se propaga ao longo do núcleo da FO atinge o fim do percurso e interage com o material depositado, com parte do sinal a ser refletido consoante a concentração de gás. Na interação, o sinal refletido sofrerá uma variação, dependendo do índice de refração, espessura e mudanças de absorção ótica da camada de deteção, consoante o mensurando [10].

Como apresentado na Figura 2.3 (f), os gases com moléculas reduzidas, como o hidrogénio ( $H_2$ ), difundem-se para a FO causando absorção que pode ser monitorizada, [3].

### Campo evanescente

Nos sensores de fibra ótica baseados no campo evanescente, como os apresentados nas Figura 2.3 (a - e), a luz viaja ao longo do núcleo da FO, com uma pequena parte da energia a penetrar no exterior da fibra ótica, sob a forma de uma onda

evanescente, com a intensidade a decair exponencialmente com a distância a partir da interface entre a bainha e o ambiente circundante. Tipicamente, a profundidade de penetração da onda evanescente no ambiente circundante ronda as centenas de nanómetros. A concentração de gás detetado é determinada através da perda de energia associada ao campo evanescente [12].

A remoção da bainha da FO permite uma maior exposição do campo evanescente, pelo que remove-se a bainha parcialmente, formando um guia de onda ótico, plano ou cilíndrico, permitindo maior acesso à região do campo eletromagnético para maior interação com o mensurando. A atenuação resultante no campo é utilizada para determinar as propriedades de absorção da amostra (gás) [10].

Outra forma de aceder ao campo evanescente passa por substituir uma parte da bainha por uma camada de sol-gel. A porosidade e o índice de refração do sol-gel, ligeiramente menor do que o índice de refração da sílica, dependem dos materiais compósitos do gel. A deteção ocorre quando a fluorescência do sol-gel ou o espectro de absorção se alteram em contato com o mensurando [10].

Uma rede de período longo (LPG - *Long Period Grating*) é uma estrutura ressonante que possibilita o acoplamento de luz entre o modo fundamental e os modos da bainha. A sensibilidade de um LPG aos parâmetros exteriores à fibra está relacionada com o seu período, pela ordem do modo da bainha, que determina o modo de ressonância, e pela própria composição da fibra [10]. Através de um par de LPGs consegue-se acoplar a luz do modo fundamental do núcleo para os modos da bainha, e em seguida, de volta para o núcleo, como apresentado na Figura 2.3 (d). Entre os dois LPG a luz viaja na bainha, com a onda evanescente a interagir com o gás a detetar [10].

Como apresentado na Figura 2.3 (e), o LPG pode ser revestido com um polímero que proporcione maior sensibilidade e seletividade nas medições. O polímero altera o seu índice de refração por absorção do gás [9, 10].

Os sensores de fibra ótica LPG apresentam diferentes valores de sensibilidade para vários comprimentos de onda, por alteração do período da rede ou do tipo de fibra utilizada. Assim, conseguem-se sensores que operam com a mesma fonte espectral e têm respostas diferentes às variações do meio externo [13].

As fibras D têm, como o próprio nome indica, a forma de um D (secção transversal) obtida através do polimento de uma secção plana da bainha para maior exposição do campo evanescente. Os parâmetros mais importantes nas fibras D são a distância do núcleo à parte plana e a diferença de índice de refração entre o núcleo e a bainha. Os três tipos de fibra D podem ser designados de interno, externo e à superfície, consoante a posição do núcleo em relação à secção plana da FO, como apresentado na Figura 2.4 [5, 10].

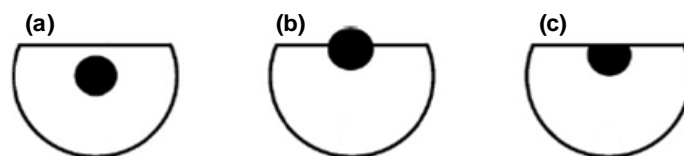


Figura 2.4 – Secção transversal da fibra D com núcleo: (a) interno, (b) externo e (c) à superfície [5].

Na fibra D com núcleo interno, o núcleo situa-se por baixo da secção plana a uma distância específica; com núcleo externo, o núcleo fica acima da superfície plana e, na secção transversal à superfície, o núcleo é cortado transversalmente ficando exposto [5].

### Fibras óticas microestruturadas de núcleo oco

As fibras óticas microestruturadas (MOF - *microstructured optical fibers*) ou fibras de cristais fotónicos (PCF - *photonic crystal fibers*) são novos tipos de FO cuja geometria da secção transversal é desenhada à nano- ou microescala. Nas MOF, a luz propaga-se através do efeito de reflexão interna total modificado ou pelo efeito de *bandgap* fotónico (PBG - *photonic bandgap*). Para que o efeito de *bandgap* fotónico ocorra, é necessária uma geometria com uma periodicidade espacial para aprisionar a luz com determinados comprimentos de onda, um fenómeno presente nos cristais fotónicos [3].

Com as MOFs, consegue-se um maior controlo da dispersão e não linearidade, ou guiar luz num núcleo oco. Quando o espaçamento da rede e o tamanho dos furos se encontram bem definidos permitem o funcionamento monomodo da fibra ao longo da gama de transmissão [3].

Os furos nas MOF ou fibras de núcleo oco podem atuar como repositórios para gases, e com um elevado grau de sobreposição entre a luz e os gases, consegue-se uma forte interação entre ambos, potencializando a sua utilização na detecção de gás [5].

Na Figura 2.5 apresentam-se exemplos de MOF utilizadas na detecção de gás [3].

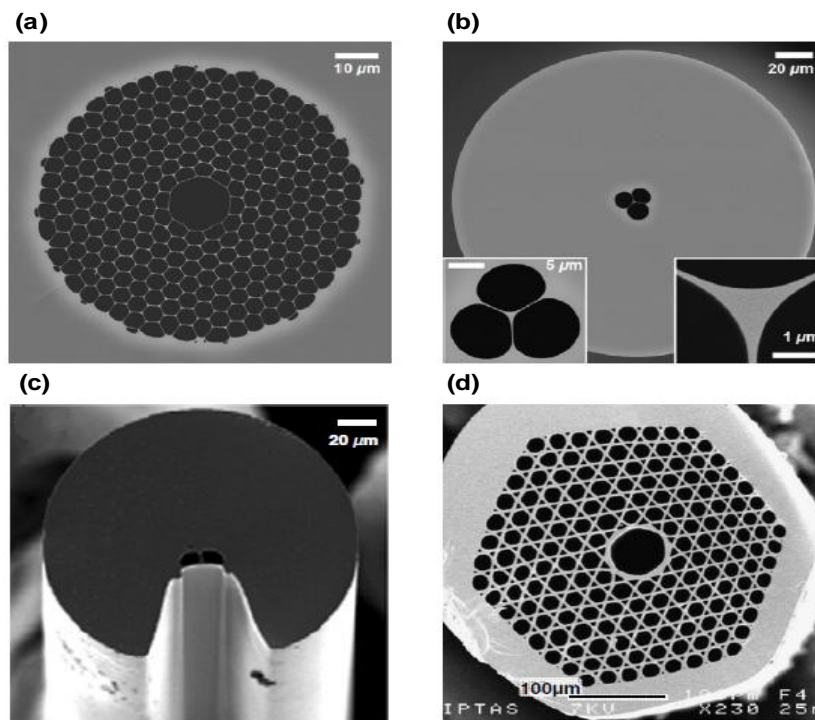


Figura 2.5 – MOF para a detecção de gás: (a) Núcleo oco, (b) Fibra de núcleo suspenso ASC-HF (*air suspended core – holey fiber*), (c) ASC-HF com ranhura para melhor difusão do gás (d) Núcleo oco realizado numa fibra ótica de calcogenato [3].

As fibras de núcleo sólido constituídas por um núcleo pequeno, permitindo que o modo guiado se estenda ao meio circundante vazio, idealmente com estruturas de suporte muito finas, denominam-se de fibras núcleo suspenso, Figura 2.5 (b, c), em que o nível de sobreposição do modo/ar é pequeno para a detecção de gás. Com fibras de núcleo oco, Figura 2.5 (a, d), consegue-se uma melhor sobreposição entre a luz e o gás do que com fibras de núcleo suspenso [3 , 5].

### 2.1.2. Sensores Extrínsecos

Os sensores de fibra ótica extrínsecos para detecção de gás podem utilizar diversas técnicas baseadas na medição da absorção ótica em comprimentos de onda específicos, operando em transmissão e reflexão [3].

Um exemplo típico de um sensor em fibra ótica extrínseco numa configuração em transmissão apresenta-se na Figura 2.6.

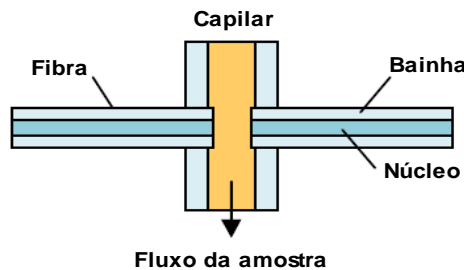


Figura 2.6 – Sensor em FO extrínseco com uma configuração em transmissão [3].

Como se pode observar na Figura 2.6, a técnica utiliza uma configuração em transmissão, em que a luz se propaga na FO e interage através de um capilar com o mensurando, entrando depois noutra FO [10].

As principais técnicas utilizadas pelos sensores em fibra ótica extrínsecos para detecção de gás baseadas na medição da absorção ótica em comprimentos de onda específicos, são: infra-vermelhos não dispersivos (NDIR - *non-dispersive infrared*), espectroscopia de correlação, espectroscopia foto-acústica (PAS - *photoacoustic spectroscopy*), a técnica de cavidade melhorada e a espectroscopia de laser sintonizável (TDLS - *tunable diode laser spectroscopy*) [3 ,5].

### Infra-vermelhos não dispersivos (NDIR - *Non-Dispersive Infrared*)

Os sensores de gás com a técnica NDIR são constituídos tipicamente, por uma fonte de espectro largo, um percurso ótico e dois detetores com filtros, como apresentado na Figura 2.7 [3].

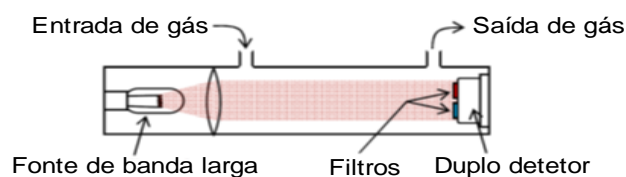


Figura 2.7 – Esquema típico de um sensor de gás que utiliza a técnica NDIR [3].

O princípio de funcionamento do sensor apresentado na Figura 2.7 tem como base a monitorização da emissão a partir de uma fonte de espectro largo que passa por dois filtros, um que cobre toda a banda de absorção do gás alvo (no canal sensor) e outro cobrindo a região vizinha sem absorção (canal de referência). Ambos os filtros têm que ser cuidadosamente escolhidos para assegurar que, de preferência, nenhuma outra espécie de gás apresente absorção dentro das janelas de transmissão. O canal de referência é utilizado para compensar as mudanças dos parâmetros de emissão da fonte, que afetam de forma igual os comprimentos de onda do canal de referência e do canal sensor [3].

A técnica NDIR de banda larga é considerada uma das mais simples e com elevada comercialização, para uma zona com pouca interferência espectral de outras espécies. Medições de banda larga semelhantes podem ser feitas a meio do espectro infravermelho (NDIR tradicional), nas proximidades do infravermelho e nas regiões ultravioleta/visível do espectro. Os sensores são compactos e, recentemente têm uma forma padrão cilíndrica com 16 mm de comprimento e 20 mm de diâmetro [3].

### **Espetroscopia de correlação**

A espectroscopia de correlação pode ser considerada uma evolução da técnica NDIR, em que o filtro de banda larga é substituído por uma célula de referência com uma quantidade conhecida do gás alvo. Com um coeficiente de absorção suficientemente elevado na célula de referência, apenas se deteta a luz com comprimentos de onda que não são absorvidos pelo gás alvo [3].

O sistema é constituído pelo canal de referência onde a luz passa através da célula de referência e pelo canal sensor sem célula de referência, em que a luz é detetada diretamente. Normalizando as duas intensidades e subtraindo-as, consegue-se calcular o nível de luz absorvida no comprimento de onda do gás alvo.

Como se pode observar na Figura 2.8, na presença do gás de interesse, a amplitude do sinal detetado diminui. A quantidade de potência perdida no sinal detetado está relacionada com a concentração do gás alvo. Portanto, através da espectroscopia de correlação consegue-se seletividade ao gás alvo, com um equipamento relativamente simples, utilizando o próprio gás como um filtro adaptado de alta resolução [3].

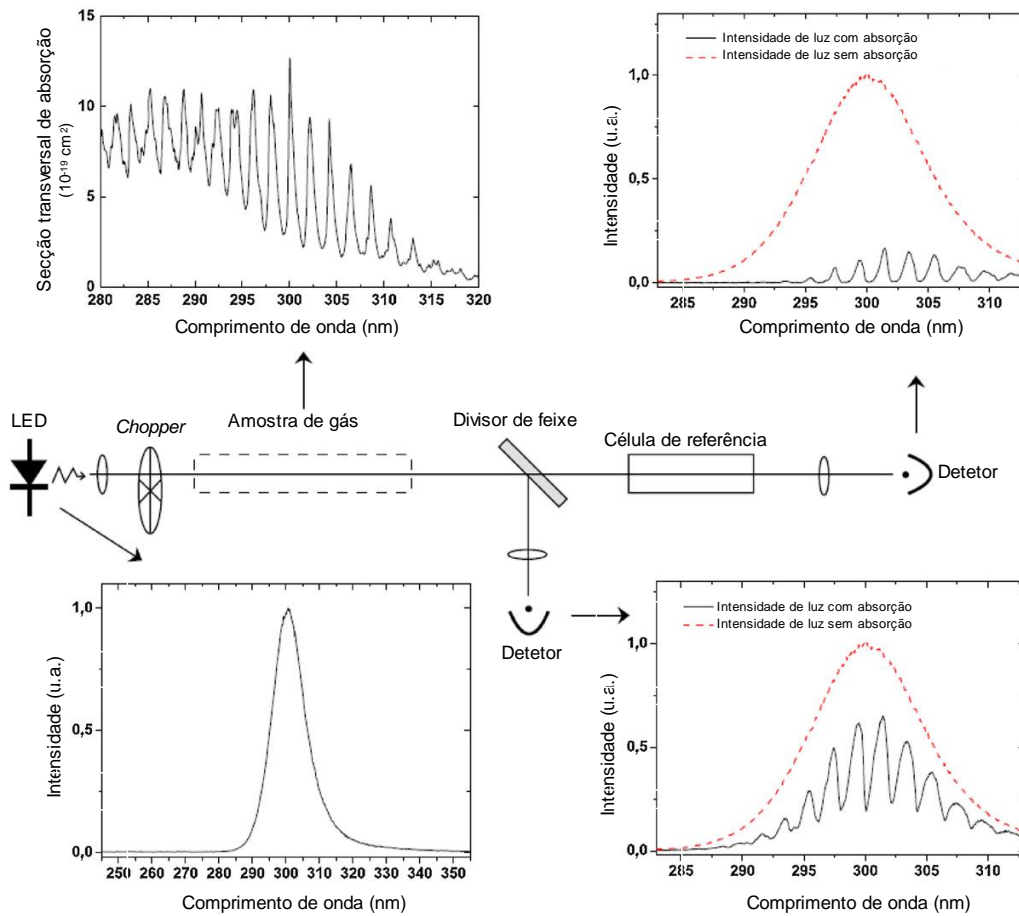


Figura 2.8 – Exemplo da Espetroscopia de correlação utilizando um LED ultravioleta como fonte, ilustrando o espectro de emissão da fonte, espectro da absorção do gás alvo e espectro da luz recebida nos detectores [3].

### Espetroscopia foto-acústica (PAS - Photoacoustic Spectroscopy)

Os sensores de espectroscopia foto-acústica diferem na forma como a luz absorvida é detetada. Nos tradicionais sensores de gás em transmissão, monitoriza-se o nível de luz absorvida na presença e ausência de absorção de gás [3]. Nos sensores de gás foto-acústicos a luz absorvida é medida diretamente, como se pode observar na Figura 2.9 [3].

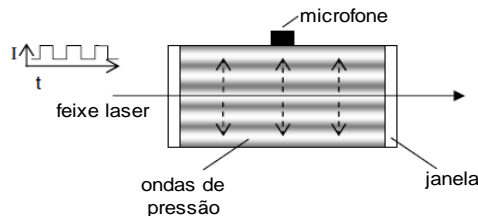


Figura 2.9 – Detecção do efeito foto-acústico numa célula de gás fechada [3].

A energia da luz absorvida pela substância a analisar é convertida em calor. Para os gases, isto ocorre geralmente através das colisões moleculares induzidas com relaxamento dos estados excitados não radiativos, logo, o aumento da temperatura faz com que a substância a analisar (neste caso o gás) se expanda. Portanto se a luz for

modulada ou *chopped*, a expansão produz ondas de pressão que se podem detetar com um microfone [3].

A deteção foto-acústica pode ser aplicada em conjunto com outras técnicas espectroscópicas, conseguindo-se melhorias no limite de deteção [3].

Os sistemas foto-acústicos são altamente sensíveis aos ruídos e às vibrações acústicas de fundo, revelando-se muito desvantajosos para uma aplicação no terreno [3].

### Técnica de cavidade melhorada

Nas técnicas NDIR e TDLS, explicada em seguida, pode-se utilizar a técnica de cavidade melhorada, sendo que nesse caso as cavidades são construídas com comprimentos de interação longos, utilizando espelhos altamente refletivos, obtidos através da deposição de camadas dielétricas ou camadas “compósitas” dielétrico/metal.

As camadas dielétricas são revestimentos constituídos por várias camadas de materiais isolantes, utilizando-se as propriedades de interferência que resultam de um conjunto de materiais com índices de refração distintos para refletir diferentes bandas de comprimento de onda. Para manter o desempenho da cavidade é necessário manter os espelhos limpos evitando a redução da refletividade,  $R$ , que contribuiria para o aumento das perdas óticas [3].

A espectroscopia de cavidade *ringdown* (CRDS – *cavity ringdown spectroscopy*) é uma técnica de cavidade melhorada, e tem a vantagem de ser relativamente insensível às flutuações de potência, uma vez que o tempo de *ringdown* é determinado pela medição do decaimento da intensidade relativa. Na Figura 2.10 apresenta-se um exemplo de CRDS com os principais espectros [3].

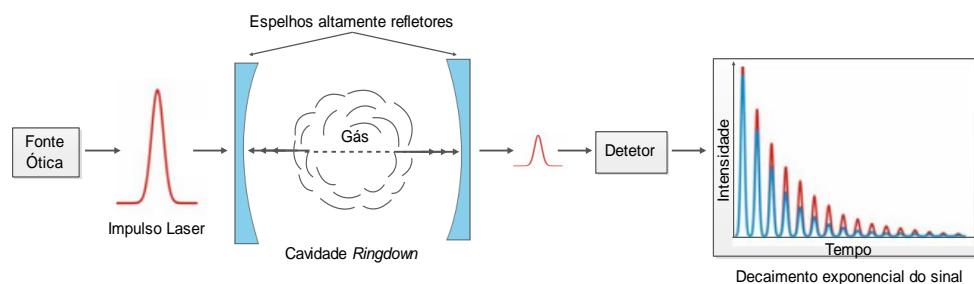


Figura 2.10 – Esquema da CRDS.

Como se pode observar na Figura 2.10, a luz acoplada na cavidade acumula-se e decai de forma exponencial à medida que a fonte é ligada e desligada. As medidas de absorção do gás efetuam-se através da determinação do tempo de decaimento exponencial, desde que em cada reflexão, uma pequena fração da luz seja acoplada para fora da cavidade, com as perdas na cavidade a resultarem numa redução do tempo de decaimento. Considerando que as perdas globais são reduzidas, o tempo de decaimento pode ser medido utilizando detetores de alta sensibilidade que operam com larguras de banda na ordem dos MHz. A energia mínima dos impulsos é de 1 mJ e as perdas na cavidade incluem o facto dos espelhos terem refletividades inferiores a 100%, o efeito da dispersão e imperfeições no alinhamento [3].

A CRDS é uma técnica adequada para fontes que operam num modo pulsado, no entanto a variação da intensidade, de impulso para impulso, apresenta-se como uma fonte de ruído [3].

Na espectroscopia de absorção de cavidade melhorada (CEAS – *Cavity-enhanced absorption spectroscopy*), a intensidade da luz que sai da cavidade é medida e integrada por períodos de tempo maiores do que o tempo de *ringdown*, permitindo a utilização de eletrónica mais simples, mantendo-se as cavidades de elevada sensibilidade com longos percursos. A banda de deteção requerida para CEAS situa-se na região dos 10-200 kHz, comparativamente com valores superiores a 1 MHz para a CRDS, dependendo da sensibilidade da cavidade [3].

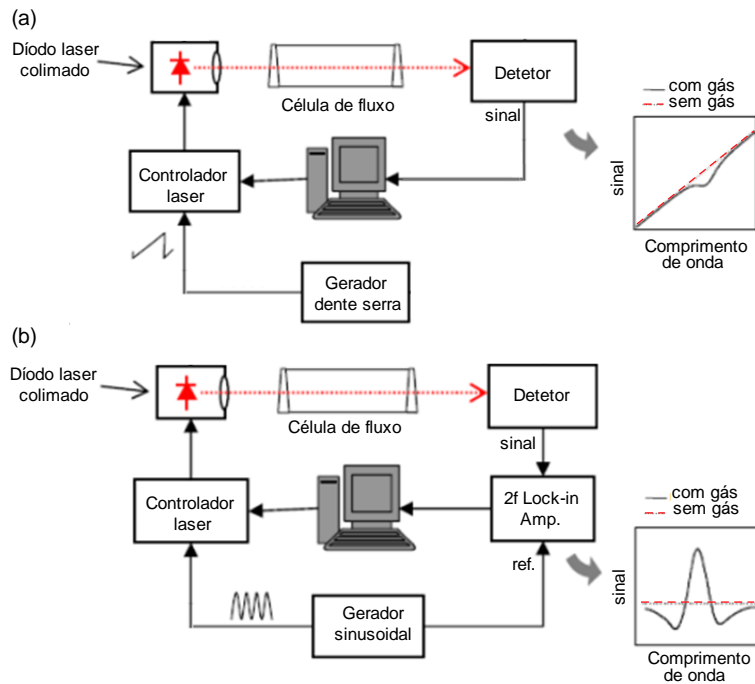
### **Espectroscopia de laser sintonizável (TDLS - *Tunable Diode Laser Spectroscopy*)**

A TDLS tem sido utilizada para medir concentrações de gás em aplicações que requerem uma elevada resolução, sensibilidade e precisão.

Com a TDLS o comprimento de onda de emissão do díodo laser com um espectro estreito varre a linha de absorção individual do gás alvo. A medição é autorreferenciada, quando se compara a absorção no pico central da risca com a absorção nas pendentes da risca. Trabalhar com uma elevada relação sinal ruído (SNR - *Signal-to-noise ratio*) possibilita as seguintes vantagens [3]:

- Resolução elevada, devido às riscas de emissão estreitas com potência elevada dos laser;
- Elevado grau de especificidade dos gases alvo, desde que numa região as linhas de absorção do gás alvo, não sofram de sobreposição com linhas de potenciais interferentes;
- Operação rápida, o comprimento de onda de alguns díodos laser pode ser modulado com frequências até aos MHz.

Na TDLS com células de gás de fluxo existem duas técnicas simples: a espectroscopia de absorção direta (DAS - *Direct absorption spectroscopy*) e a espectroscopia por modulação de comprimento de onda (WMS - *Wavelength modulation spectroscopy*). Na Figura 2.11 apresenta-se um esquema com as duas técnicas [3, 14].



**Figura 2.11 – Configuração convencional para TDLS com um diodo laser, com os sinais detetados em função do comprimento de onda para (a) DAS e (b) WMS [3].**

O comprimento de onda de emissão dos lasers DFB é sintonizado para o comprimento de onda de absorção do gás alvo, através do ajuste da temperatura (ajuste grosso) e da corrente (ajuste fino) de funcionamento do laser.

Na técnica DAS, o comprimento de onda do laser DFB é sintonizado com o comprimento de onda de absorção do gás alvo, fixando-se a temperatura de funcionamento do laser e aplicando na corrente de condução do laser uma modulação de baixa frequência ( $< 100$  Hz) em forma de dente de serra, como apresentado na Figura 2.11 (a), para varrer a região em torno do comprimento de onda de absorção do gás, permitindo um ajuste fino do comprimento de onda de emissão do laser [3]. A sintonização também pode ser feita através do ajuste para valores conhecidos da temperatura e da corrente de funcionamento do laser que permitam a sintonização do comprimento de onda de emissão do laser DFB com o comprimento de onda de absorção do gás.

Com o comprimento de onda do laser sintonizado e na presença de gás verifica-se no detector uma diminuição do sinal, Figura 2.11 (a), que corresponde à quantidade de luz absorvida pela risca de absorção do gás, que pela lei de Beer-Lambert é proporcional à concentração de gás. O sinal de absorção do gás é afetado pela modulação do laser (a intensidade de saída do laser aumenta com a corrente de condução), fundo ascendente conhecido como modulação de amplitude residual (RAM – *Residual amplitude modulation*), indesejável na medição de gás, uma vez que reduz a relação-sinal-ruído (SNR) do sinal detetado [3].

Qualquer ruído introduzido pela fonte de luz ou sistema ótico deteriora a detetabilidade da DAS devido à sua baixa sensibilidade. Assim, esta técnica não é utilizada no seu modo simples, mas em conjunto com técnicas avançadas de processamento de sinal que reduzem o ruído introduzido. Outra possibilidade é a

utilização em conjunto com técnicas de cavidade melhorada que permitem aumentar a interação da luz com o gás, aperfeiçoando os limites de detecção [3].

Na técnica WMS, o comprimento de onda da fonte laser, sintonizado com a risca de absorção do gás, é modulado a uma determinada frequência (*dithering*) com uma forma de onda sinusoidal, varrendo a risca de absorção do gás. Com este método a largura de banda de detecção é deslocada para frequências mais elevadas onde a intensidade do ruído do laser é reduzida, melhorando, assim, a SNR. Utilizando um amplificador *lock-in*, pode-se gerar uma saída proporcional à concentração de gás e obter a informação referente à absorção. Estabilizando o comprimento de onda da emissão no pico da risca de absorção, obtém-se um sinal com amplitude dependente da concentração de gás, como se pode observar na Figura 2.11 (b), e com uma frequência dupla ( $2f$ ) da frequência de *dithering* [3].

Os amplificadores *lock-in* apresentam uma grande gama dinâmica, com possibilidade de medir sinais com níveis elevados de ruído e interferência. Para WMS, muitos dos amplificadores *lock-in* comerciais estão limitados a uma frequência de operação máxima na ordem das centenas de kHz, o que determina a frequência máxima de recuperação da harmónica [3, 15].

A espectroscopia por modulação de frequência (FMS - *Frequency modulation spectroscopy*) difere da WMS, simplesmente porque utiliza modulações de rádio frequência, tipicamente nas centenas de MHz. Para a implementação da FMS são necessários detetores de elevada largura de banda e geradores de funções capazes de gerar altas frequências, o que aumenta o custo de implementação desta técnica [5].

A sensibilidade de detecção em TDLS é muitas vezes limitada por fenómenos indesejáveis de interferência ótica, resultantes das reflexões ou dispersão em superfícies como espelhos, lentes, extremidades das faces da fibra, detetores, semicondutores e em componentes das células de fluxo [3].

## 2.2. Células de fluxo óticas

O comprimento de interação entre a luz do sensor e o gás é um parâmetro importante nas várias técnicas de espectroscopia laser que têm sido utilizadas com sucesso para detetar gás. Normalmente classificam-se as medidas em percurso ótico aberto e em células de fluxo óticas.

A sensibilidade de um espectrómetro laser é proporcional à SNR dos dados recolhidos. O sinal é determinado pela concentração de gás e pelo percurso de absorção. Como não se consegue aumentar facilmente a concentração de gás para atingir um nível de sinal mais elevado e detetável, utilizam-se células de fluxo óticas que permitem aumentar o comprimento de interação e assim a absorção da luz pelo gás [3].

Com as células de absorção de múltiplas passagens do feixe de luz, conseguem-se comprimentos elevados de interação, que permitem um aumento do sinal a detetar proporcional às riscas de absorção do gás [3].

Vários modelos de células de fluxo com elevadas sensibilidades têm sido desenvolvidos, apresentando múltiplas passagens que proporcionam percursos de

interação longos. As células de fluxo são utilizadas mais frequentemente em conjunto com as técnicas NDIR e TDLS [3, 16].

Na Tabela 2.3 apresenta-se um conjunto de células de fluxo óticas utilizadas na técnica TDLS.

**Tabela 2.3 – Comparação dos diferentes modelos de células de fluxo utilizadas em TDLS [3, 17, 18 e 19].**

Modelos	Vantagem	Percurso (m)	Número de passagens
Célula <i>Herriott</i>	Opto-mecanicamente estável; Mudanças de percurso simples.	30	74
Célula <i>Herriott</i> astigmática	Percursos óticos longos; Volume pequeno; Sem franjas, se bem alinhados.	36	182
Célula <i>White</i>	Aceita feixes de elevada abertura numérica (NA - <i>numerical aperture</i> ).	7,5	12
Célula <i>White</i> com recirculações	Aceita feixes de elevada NA; Proporciona percursos óticos longos.	5984	272
Célula <i>Chernin</i>	Feixes de elevada NA; Compacta; Possibilita alterações do percurso.	~1500	~500
Combinação de células com três espelhos	Utiliza espelhos padrão; Estável; Configuração simples.	140	130
Espelhos cilíndricos ajustados	Alteração do percurso através do ajuste dos ângulos dos espelhos.	58	49
Célula circular de múltiplas reflexões	Alteração do percurso ótico a partir do exterior da célula; Percurso cilíndrico ótico muito simples.	1,04	17,5
Esfera integradora	Alinhamento simples; Tolerante a desalinhamento.	4,4	65
Fibra de núcleo oco	Volume de amostragem muito pequeno.	27	1
Célula de fluxo de múltiplas passagens, <i>Wavelength References</i>	Compacta e de múltipla passagem, detecção de baixas concentrações ou linhas de absorção fracas; Opera com uma gama ampla de comprimentos de onda.	0,80	5
Célula de fluxo em reflexão de percurso aberto	Fácil interação com o gás alvo, permite elevada difusão da amostra.	0,08	2
Célula de gás ultracompacta, <i>Sentinel Photonics</i>	Célula de múltiplos percursos compacta e com diferentes comprimentos de percurso.	57,6	450

Analisando-se os modelos apresentados na Tabela 2.3, verifica-se que a célula de fluxo com maior percurso de interação é a *White* com recirculações e a com maior número de passagens é a *Chernin*, aceitando ambas feixes de elevada NA.

Os modelos apresentados, para além do percurso de interação e do número de passagens, têm diferentes especificações que necessitam de ser tidas em conta no momento da escolha. A gama de comprimentos de onda de funcionamento, a temperatura e pressão de operação, o volume da célula, os tipos de conetores e fibras óticas, as perdas associadas às ligações, a estrutura, o material de fabrico e o custo são algumas das especificações mais relevantes [3, 16].

Após uma análise mais detalhada de todas as especificações referidas, destaca-se a célula de fluxo de múltiplas passagens da *Wavelength References*, uma estrutura compacta de dimensão reduzida que opera com uma gama elevada de comprimentos de onda (1260 – 2300 nm), temperaturas entre os -20 e 70 °C e um percurso ótico de 80 cm com margem de evolução [18].

### 2.3. Fontes laser para espectroscopia

Os lasers semicondutores têm diferentes gamas espectrais consoante o composto utilizado na construção da sua estrutura, como se pode observar nos exemplos da Tabela 2.4 [6].

Tabela 2.4 – Composição e respetivo comprimento de onda dos díodos laser [6].

Composto	Comprimento de onda (nm)
GaAs	904
InGaAs	980
InGaAsP	1100 – 1650
InGaAsSb	1700 – 4400
PbEuSeTe	3300 – 5800

Os díodos laser semicondutores são muito utilizados em aplicações que envolvam espectroscopia de absorção, proporcionando sintonização rápida do comprimento de onda do laser, tempos de resposta curtos, elevada resolução e eliminação de grande parte do ruído, proporcionando análises de gás com elevada sensibilidade. Contudo, trabalhar com comprimentos de onda elevados a temperatura ambiente é muito difícil, devido ao aumento das perdas óticas. Na transmissão em fibra ótica fora da banda C (1530 a 1565 nm) das telecomunicações as perdas óticas são maiores [5, 20].

Com a introdução na cavidade do laser de mecanismos de realimentação distribuída, foram desenvolvidos dois tipos de laser: laser DFB e lasers com refletor de Bragg distribuído (DBR). Nestes tipos de lasers, apenas os comprimentos de onda desejados são emitidos, sendo todos os outros atenuados. A seleção faz-se através do período da rede de Bragg, sendo que o resultado é a emissão de um só modo (monomodo) [5, 20].

Nos lasers DFB, o tamanho da cavidade ótica do laser é definido através da impressão de uma rugosidade ao longo do dispositivo, produzindo uma variação periódica no índice de refração (rede de Bragg) que origina pequenas reflexões, as quais reforçam a realimentação numa banda estreita de comprimento de onda [5, 20].

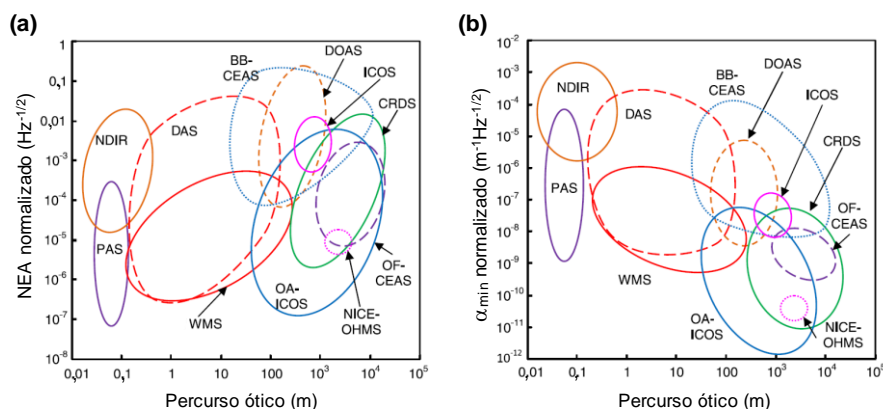
Quando o guia de onda periódico de *Bragg* é impresso fora da região ativa da cavidade do laser, isto é, na zona passiva (onde já não existe injeção de portadores), o laser é designado por laser DBR [5, 20].

As características estáticas e dinâmicas destes dois tipos de laser são semelhantes, com estruturas monolíticas, o que conduz a uma excelente robustez mecânica. No entanto, como nos lasers DBR as regiões da cavidade ótica do laser responsáveis pelo ganho e pela seletividade na frequência são distintas, torna-se possível controlar o seu processo de fabricação de forma independente, conseguindo-se otimizar a seletividade na frequência do laser, o que permite obter características espectrais, um pouco superiores às dos lasers DFB. A necessidade de acoplamento quase perfeito entre os guias de onda, formados pela região ativa e a rugosidade impressa na região passiva, torna o processo de fabrico dos lasers DBR mais caro e complexo, em comparação com os lasers DFB. Assim, os lasers DFB são os eleitos, hoje em dia, em termos comerciais, com uma largura espectral de 2 a 3 nm e potências de saída na gama dos mW, para operação a temperatura ambiente [5, 20].

## 2.4. Comparação das técnicas óticas para detecção de gás

Os parâmetros de comparação das técnicas de detecção de gás mais usuais são a resolução, sensibilidade e limite de detecção. Os limites de detecção podem ser quantificados como a mínima absorvência detetável (NEA – *Noise equivalente absorbance*, em UA) ou o mínimo coeficiente de absorção detetável ( $\alpha_{\min}$ , em  $\text{m}^{-1}$ ), normalizados pela largura de banda de medição em  $\text{Hz}^{1/2}$ , permitindo comparar as técnicas óticas utilizadas pelos sensores FO extrínsecos, sem referência ao gás de interesse [3].

Na Figura 2.12 apresentam-se os valores da mínima absorvência detetável e do mínimo coeficiente de absorção detetável, em função do percurso ótico para as diferentes técnicas óticas utilizadas pelos sensores FO extrínsecos [3].



**Figura 2.12 – Comparação do desempenho de diferentes técnicas de detecção de gás em função do percurso ótico: (a) NEA, (b)  $\alpha_{\min}$ . Legenda: BB-CEAS - *broadband cavity-enhanced spectroscopy*, CRDS - *cavity ringdown spectroscopy*, DAS - *direct absorption spectroscopy*, DOAS - *differential optical absorption spectroscopy*, WMS - *wavelength modulation spectroscopy*, ICOS - *integrated cavity output spectroscopy*, OA-ICOS - *off-axis ICOS*, OF-CEAS - *optical feedback CEAS*, NDIR - *non-dispersive infrared*, NICE-OHMS - *noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne spectroscopy*, PAS - *photoacoustic spectroscopy* [3].**

Analisando a Figura 2.12 pode-se concluir que as medidas de banda larga (NDIR, BB-CEAS) têm piores SNR do que as técnicas equivalentes de banda estreita e, a DOAS, com percursos longos de detecção, apresenta um desempenho entre as medições de banda larga e aquelas com resolução elevada, TDLS (DAS e WMS) [3].

As técnicas com menor  $\alpha_{\min}$ , capazes de detetar concentrações de gás mais baixas, são aquelas para as quais os comprimentos longos de detecção ( $> 1$  km) podem ser estabelecidos, ou seja as que utilizam um laser sintonizável com base em técnicas de cavidade melhoradas [3].

No caso das técnicas que utilizam sistemas óticos complexos, que permitem percursos longos de detecção, era esperada uma deterioração da NEA (pois estes sistemas são propícios a apresentar franjas elevadas de interferência), mas na realidade não é o que se verifica porque os limites de desempenho são determinados para medições durante intervalos de tempo curtos. O efeito das franjas só causará desvios do sinal ao fim de um grande intervalo de tempo [3].

Para comprimentos óticos de detecção curtos, a técnica PAS revela um bom desempenho em comparação com outras técnicas, contudo é altamente sensível ao ruído e às vibrações de fundo [3].

Nas técnicas de TDLS, para valores baixos de NEA e  $\alpha_{\min}$ , o desempenho é semelhante, quando utilizadas com sistemas de detecção equilibrados, que compensam as flutuações da intensidade do laser e determinados tipos de interferências. Sem sistemas de detecção com processamento adicional, consegue-se melhor desempenho na técnica de WMS do que na DAS, porque a intensidade de ruído do laser é reduzida, o que permite uma melhor SNR e uma maior precisão na detecção do gás [3].

A TDLS é uma técnica versátil de detecção, porque permite utilizar diferentes comprimentos de onda laser para todas as espécies de gás com riscas de absorção na região do infravermelho, sem necessidade de alterar o equipamento. Diferentes gases podem simultaneamente ser detetados através das técnicas de multiplexagem que combinam várias saídas laser e usam uma célula de fluxo para a interação da luz com o gás [3].

No Anexo E, encontra-se uma tabela com a comparação das técnicas óticas para detecção de gás ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) para os comprimentos de onda na zona do espectro próxima do infravermelho [3].

Escolher entre todas as técnicas apresentadas é um desafio e a melhor maneira de selecionar uma é pensar nos requisitos da aplicação final e verificar qual a que se adequa melhor. A espectroscopia de laser sintonizável (TDLS – *Tunable Diode Laser Spectroscopy*) foi escolhida porque permite medir concentrações de gás com elevada resolução, sensibilidade e precisão. Por outro lado, a possibilidade de utilização de lasers DFB com comprimentos de onda na região do espectro das telecomunicações permite minimizar as perdas de transmissão na fibra ótica [3].

A espectroscopia por modulação de comprimento de onda (WMS - *Wavelength modulation spectroscopy*) e a espectroscopia de absorção direta (DAS - *Direct absorption spectroscopy*) pertencentes ao grupo da TDLS podem utilizar células de

fluxo com diferentes comprimentos de interação, permitindo a detecção de baixas concentrações de gás [3]. A técnica DAS permite a detecção de gás de forma simples mas com baixa sensibilidade e resolução, por outro lado a WMS é uma técnica muito eficaz e de elevada sensibilidade, largamente usada na detecção de gases, dado que a detecção é deslocada para frequências afastadas do ruído base, melhorando, assim, significativamente a relação-sinal-ruído [3]. Tendo em conta as diferenças entre estas duas opções, decidiu-se implementar as técnicas WMS e DAS para o trabalho que a seguir se apresenta.



### 3. Espectroscopia de absorção

O conceito de espectroscopia refere-se ao estudo da interação entre a substância (isto é, átomos, iões e moléculas) e a radiação eletromagnética como uma função do comprimento de onda da radiação. Quando a luz passa através de um meio, uma parte da energia da luz pode ser absorvida, refletida ou dispersa. Sempre que uma parte da luz é absorvida por um átomo ou molécula, existe uma variação no nível de energia,  $\Delta E$  (J·s·Hz), dada por [21]:

$$\Delta E = hf; \quad (3.1)$$

onde  $h$  ( $6,626 \times 10^{-34}$  J·s) é a constante de *Planck* e  $f$  (Hz) a frequência do fóton. A variação de energia depende da frequência, que pode ser descrita através do comprimento de onda da luz,  $\lambda$  (m) e da velocidade da luz no vácuo,  $c$  ( $3 \times 10^8$  m/s) [21]:

$$f = \frac{c}{\lambda}; \quad (3.2)$$

o que permite utilizar os termos indistintamente em espectroscopia. Os espectros de absorção podem ser de três tipos: riscas bem definidas de largura finita, conjuntos de riscas denominadas de bandas espectrais e espectros contínuos que se estendem por um longo intervalo de comprimentos de onda. As riscas ou bandas de absorção são específicas para cada espécie de gás, tornando-se a base para a sua deteção e medição. O espectro de absorção nos diferentes comprimentos de onda apresenta distintas características, como ilustrado na Tabela 3.1 [3, 21].

**Tabela 3.1 – Origem do espectro de absorção em diferentes regiões do espectro eletromagnético [3].**

Região espectral	Causa de absorção	Caraterísticas
UV - Ultra violeta (200 – 400 nm)	Transições eletrónicas	Absorção forte, riscas de espectro largo
IR - Infravermelho próximo (700 – 2500 nm)	Vibrações e rotações moleculares	Absorção fraca (~1/100), riscas de espectro estreito
IR - Infravermelho central (2500 – 14000 nm)	Vibrações e rotações moleculares	Absorção forte, riscas de espectro estreito

Como se pode observar na Tabela 3.1, na região próxima do infravermelho, as riscas de absorção são mais fracas, dificultando as medições. Contudo, a disponibilidade de fontes e detetores de elevada qualidade para essa zona do espectro, derivados da área das telecomunicações, permite medições do sinal com boa qualidade e resolução e SNR elevada [3].

Os espectros de absorção de diferentes materiais encontram-se em várias bases de dados de espectroscopia, sendo a HITRAN (*High resolution transmission molecular absorption database*) [22 – 24] a mais utilizada, porque disponibiliza um vasto conjunto de dados para as várias zonas do espectro e possibilita a seleção de algumas características principais das riscas de absorção. Outras bases de dados que incluem alguns compostos

orgânicos são a PNNL (*Pacific Northwest National Laboratory*) [23, 25, 26], com espectros baseados em dados experimentais (acesso pago) e a VPL (*Virtual Planetary Laboratory*) [27], que é uma base de dados de espectroscopia molecular que contém um conjunto de gráficos associados aos espectros de absorção dos gases com base no HITRAN e PNNL.

Na Figura 3.1, apresentam-se os espectros de absorção de sete gases na região espectral do infravermelho, obtidos através da base de dados do HITRAN [5].

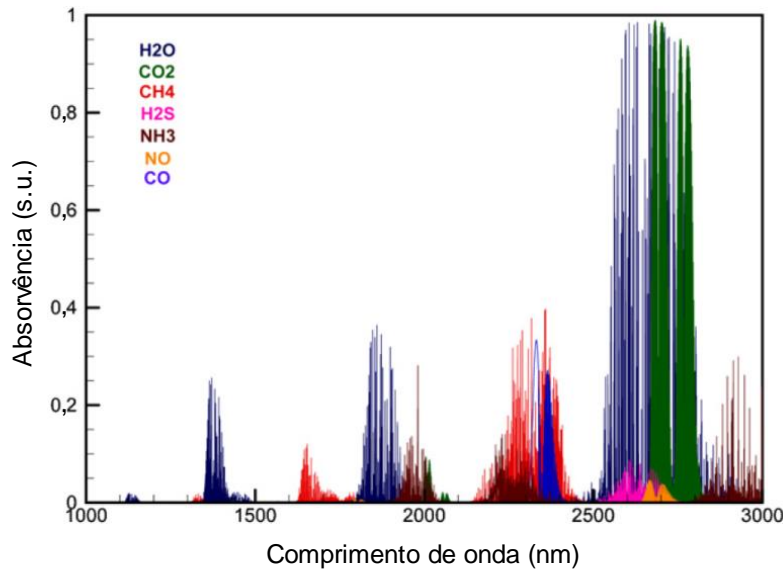


Figura 3.1 – Espectros de absorção de sete gases na região do infravermelho [5].

Como se pode observar na Figura 3.1, a região espectral entre os 1000 nm e os 2500 nm, designada por infravermelho próximo, apresenta riscas de absorção mais fracas em comparação com a região espectral entre os 2500 nm e os 3000 nm, designada por infravermelho central. A sobreposição dos espectros das riscas de absorção dos diferentes gases é outro ponto a destacar. No entanto, em alguns casos os seus comprimentos de onda estão separados por pm, não estando realmente sobrepostos.

A necessidade de trabalhar em torno dos 1550 nm, região em que as perdas óticas nas fibras são menores e onde existe uma grande variedade de equipamentos na área das telecomunicações, de reduzido custo, dificulta a deteção devido à inexistência de riscas de absorção de determinados gases nessa região e das riscas existentes apresentarem reduzida absorção.

### 3.1.Lei de Beer-Lambert

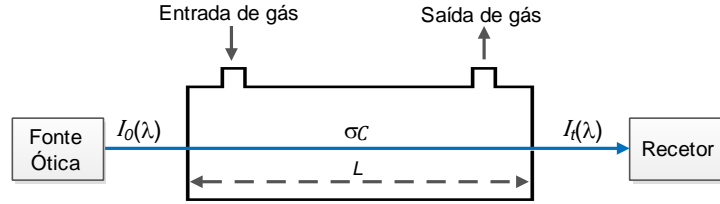
A absorção da luz por um gás a um determinado comprimento de onda,  $\lambda$  (m), está relacionada com as propriedades do gás atravessado pelo feixe de luz, através da lei de Beer-Lambert [20, 28, 29]:

$$I_t(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\sigma(\lambda)CL}; \quad (3.3)$$

onde  $I_t(\lambda)$  e  $I_0(\lambda)$  representam a intensidade de luz, (W), transmitida e incidente, respetivamente, em função do comprimento de onda  $\lambda$  (m) e  $L$  (m) é o comprimento do percurso da luz que atravessa o gás. O produto da secção transversal de absorção de um

determinado gás em função do comprimento de onda,  $\sigma(\lambda)$  ( $\text{m}^2/\text{Molecula}$ ), pela concentração do gás,  $C$  (%), é designado de coeficiente de absorção espectral,  $k_\lambda$  ( $\text{m}^{-1}$ ) [20, 28, 29].

Na Figura 3.2, apresenta-se a ilustração da lei de Beer-Lambert.



**Figura 3.2 – Ilustração da Lei de Beer-Lambert.**

O fator de transmissão ou transmitância,  $T(\lambda)$ , do meio onde viaja a luz em função do comprimento de onda, é dado pela razão entre a intensidade da luz transmitida e incidente [20, 28, 29]:

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}; \quad (3.4)$$

reduzindo de forma exponencial ao longo do comprimento do percurso de interação. A absorvência,  $A(\lambda)$ , é o logaritmo negativo do fator de transmissão [20, 28, 29]:

$$A(\lambda) = -\ln(T(\lambda)); \quad (3.5)$$

sendo uma medida sem unidades, que quando representada em função do comprimento do percurso de interação apresenta uma relação linear. A absorvência máxima coincide com o mínimo fator de transmissão, ou de outra forma, quando toda a radiação é transmitida,  $T = 1$ , a absorvência é nula. Assim, a relação entre a absorvência e a lei de Beer-Lambert, equação (3.3), é dada por [20, 28, 29]:

$$k_\lambda L = -\ln(T(\lambda)); \quad (3.6)$$

o que a torna proporcional à concentração de gás, em que o coeficiente de absorção espectral,  $k_\lambda$  ( $\text{m}^{-1}$ ), é determinado por [20, 28, 29]:

$$k_\lambda = \sum_{i=1}^j N S_i(T) \phi_{\lambda i}(\Delta\lambda, \lambda); \quad (3.7)$$

onde  $j$  é o número de transições,  $S_i(T)$  a intensidade da linha ( $\text{m}^{-2} \text{atm}^{-1}$ ) da transição  $i$ , à temperatura  $T$  (K), e  $\phi_{\lambda i}(\Delta\lambda, \lambda)$  (m) representa a função da forma de onda para a transição  $i$ , sendo  $\Delta\lambda$  a largura a meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) da risca de absorção. O número da densidade das moléculas no gás,  $N$ , é determinado pela lei dos gases ideais [30 – 32]:

$$N = C \frac{P}{kT}; \quad (3.8)$$

em que  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,3806 \times 10^{-23}$  J/K),  $C$  a concentração (%),  $P$  a pressão (Pa), e  $T$  a temperatura do gás (K). As transições com a função da forma de

onda  $\phi_{\lambda_i}(\Delta\lambda, \lambda)$  (m) são definidas pela distribuição de Voigt no caso dos efeitos de temperatura e pressão. O Perfil de Voigt é dado por [20, 28, 29]:

$$\phi_V = \frac{2}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} V(a, b); \quad (3.9)$$

com  $V(a, b)$  a representar o parâmetro de Voigt [20, 28, 29]:

$$V(a, b) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (b + y)^2} dy; \quad (3.10)$$

que fornece a relação entre os pesos das distribuições de tipo Lorentziana (alargamento natural e colisional) e de Doppler, estimado através das variáveis  $a$  e  $b$  [20, 28, 29]:

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D}, b = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda_D}; \quad (3.11)$$

definindo a contribuição relativa de cada um dos mecanismos de alargamento. Quanto maiores os parâmetros, maior é a importância relativa da distribuição de Lorentz e menor a de Doppler. Os parâmetros  $\Delta\lambda_D$  e  $\Delta\lambda_L$  representam respectivamente as larguras a meia altura das distribuições de Doppler e Lorentz, dadas por [20, 28, 29]:

$$\Delta\lambda_D = 7,1623 \times 10^{-7} \lambda_0 \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}; \quad (3.12)$$

$$\Delta\lambda_L = P \sum_i x_i y_i^{T_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_i}; \quad (3.13)$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de onda central da risca (m),  $T$  a temperatura (K),  $M$  o peso molecular (g/mol) da espécie de gás,  $P$ , é a pressão (Pa) da espécie absorvida,  $x_i$ , é a fração molar dos componentes da mistura de gás,  $y_i$ , representa o coeficiente de expansão da pressão a uma temperatura de referência,  $T_0$ , e  $n_i$  é o coeficiente de dependência da temperatura da espécie de gás [20, 28, 29].

Na Figura 3.3, apresenta-se uma comparação entre as formas de onda dos três perfis para os mesmos valores de intensidade e largura a meia altura da risca [16].

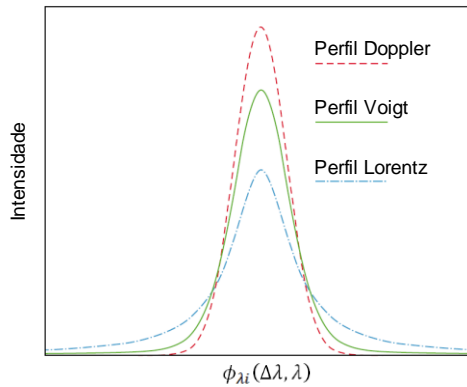


Figura 3.3 – Comparação entre os perfis de Doppler, Voigt e Lorentz [16].

Analisando a Figura 3.3, verifica-se que o perfil de Voigt apresenta uma forma intermédia. As diferenças encontram-se na intensidade, maior no perfil de Doppler e menor no Lorentziano, e nas pendentes do perfil de Doppler, que tende para zero mais rapidamente do que nos perfis Voigt e Lorentz [16].

Quando se trabalha com pressões elevadas, o perfil de Doppler é reduzido em comparação com o perfil de Lorentz. Nessas condições, o perfil Voigt é o mesmo que o perfil de Lorentz. No caso de pressões baixas, o comportamento do perfil Voigt é mais complexo, uma espécie de risca híbrida, com a mesma posição central do perfil de Doppler e com as pendentes a tenderem para zero da mesma forma que no perfil Lorentz [16].

As variáveis temperatura e pressão são dois aspetos muito importantes na definição da risca de absorção, porque com o aumento da temperatura, a intensidade da risca de absorção reduz-se e, com o aumento da pressão, a risca alarga, provocando incertezas na medição da concentração do gás quando a temperatura e pressão não são tidas em conta [16].

Os três principais fatores que definem uma risca de absorção são: a posição central da risca (representada por  $\lambda$  (m)), a intensidade da risca ( $S_i(T)$  ( $\text{m}^{-2} \text{atm}^{-1}$ )) e a função da forma ou perfil da risca  $\phi_{\lambda i}(\Delta\lambda, \lambda)$  (m) [6, 16, 20].

### 3.1.1. Limitações da Lei de Beer-Lambert

A lei de Beer-Lambert indica uma relação linear entre a absorvência da luz e a concentração do meio absorvente. Contudo esta relação é limitada por fatores instrumentais e químicos [32 – 34].

As causas de não linearidade incluem [32 – 34]:

- desvios nos coeficientes de absorção para concentrações elevadas, devido às interações eletrostáticas entre moléculas muito próximas;
- dispersão da luz devido a partículas na amostra;
- fluorescência da amostra;
- alterações no índice de refração para elevadas concentrações da substância a analisar.

Para que a lei de Beer-Lambert seja válida, é necessária a existência das seguintes condições [32 – 34]:

- os absorventes devem atuar de forma independente uns dos outros;
- o meio absorvente tem que estar homogeneamente distribuído no volume de interação e não deve dispersar a radiação;
- a radiação incidente deve ser constituída por raios paralelos, todas percorrendo o mesmo comprimento no meio de absorção;
- a radiação incidente deve ser de preferência monocromática, ou pelo menos com uma largura mais estreita do que a transição absorvente;
- o fluxo incidente não deve influenciar os átomos ou moléculas, atuando de forma não invasiva.

Se qualquer uma destas condições não for cumprida, haverá desvios em relação à lei de Beer-Lambert [32 – 34].

### 3.2. Espectroscopia de absorção direta

A espectroscopia de absorção direta é uma técnica que possibilita a detecção de um gás de uma forma simples e direta, como o próprio nome indica, após a interação da luz com o gás alvo. O comprimento de onda de emissão não modulado do laser é sintonizado para a região espectral de interesse e o sinal transmitido é detetado através de um foto-detetor. Na Figura 3.4, apresenta-se o esquema utilizado na detecção do gás através da técnica de espectroscopia de absorção direta [16, 35].

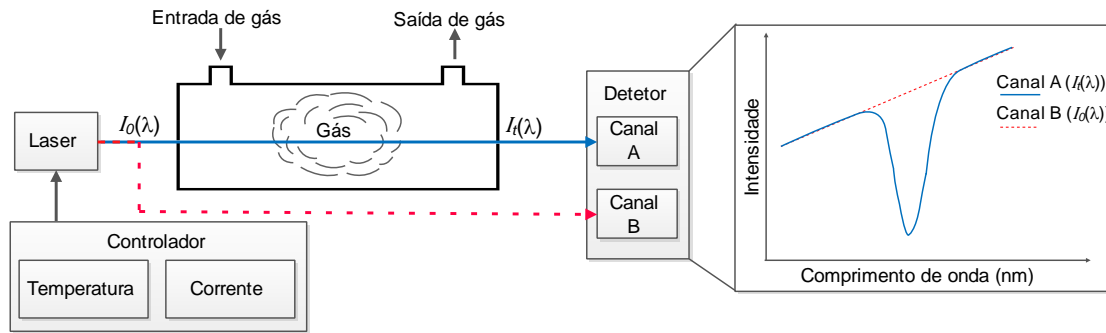


Figura 3.4 – Esquema da técnica de espectroscopia de absorção direta, DAS.

Como se pode observar na Figura 3.4 o comprimento de onda de emissão do laser é sintonizado com o comprimento de onda de absorção do gás através do ajuste da temperatura e corrente no controlador.

Com o comprimento de onda do laser sintonizado com o da risca de absorção, e na presença de gás, verifica-se no detetor uma diminuição da intensidade do sinal, que corresponde à quantidade de luz absorvida pela risca de absorção do gás. O sinal de absorção do gás é afetado pela modulação do laser (a intensidade de saída do laser aumenta com a corrente de condução), criando um fundo ascendente conhecido como modulação de amplitude residual (RAM – *Residual amplitude modulation*), indesejável na medição de gases uma vez que reduz a relação-sinal-ruído (SNR) do sinal detetado, limitando a sensibilidade máxima alcançada com esta técnica [16, 35].

No canal A do detetor tem-se a intensidade da risca de absorção do gás, dada por [16, 35]:

$$S_A = n_A G_A I_{t_A}; \quad (3.14)$$

onde  $n$  representa a responsividade do detetor,  $G$  o ganho eletro-ótico do detetor e  $I_{t_A}$  a intensidade de luz transmitida detetada no canal A. Para normalizar-se o sinal detetado e melhorar a SNR do sistema, o sinal do canal A, com a informação do gás detetado é dividido pelo sinal do canal B, dado por [16, 35]:

$$S_B = n_B G_B I_{t_B}; \quad (3.15)$$

em que a intensidade de luz incidente é igual à transmitida, obtendo-se através da lei de Beer-Lambert a relação de proporcionalidade entre a absorção do gás (variação de potência ou intensidade de luz) e a sua concentração [16, 35]:

$$S_{DAS} = \frac{n_A G_A I_{0\_A} e^{-\sigma(\lambda)CL}}{n_B G_B I_{0\_B}}. \quad (3.16)$$

Na Figura 3.5 apresenta-se a risca de absorção normalizada do gás em função do fator de transmissão e comprimento de onda.

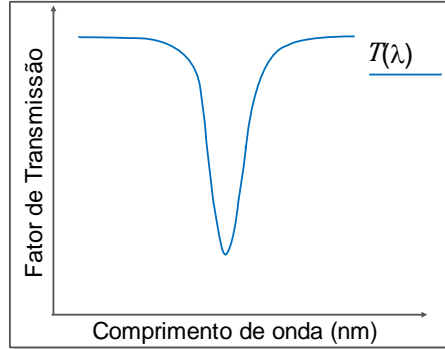


Figura 3.5 – Risca de absorção normalizada de um determinado gás.

O parâmetro,  $S_{DAS}$ , proporcional à concentração de gás sem a influência da modulação de amplitude residual, RAM, é o valor do vale da risca de absorção representada na Figura 3.5, melhorando-se a SNR do sistema [16, 35]. Assim quanto maior o fator de transmissão menos gás se deteta, ou seja menor a absorção do gás. Por outro lado, com a diminuição do fator de transmissão, deteta-se maior concentração de gás, uma vez que existe maior absorção.

### 3.3. Espectroscopia por modulação de comprimento de onda

Na espectroscopia por modulação de comprimento de onda, WMS, o comprimento de onda da fonte laser é modulado a uma determinada frequência (*dithering*),  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ), com uma amplitude inferior à largura a meia altura da risca de absorção (FWHM). Enquanto a fonte percorre lentamente a risca de absorção do gás, a modulação do comprimento de onda é transformada numa modulação de amplitude, apresentando a sua maior amplitude nos pontos de maior declive da risca de absorção [36, 37].

Este método desloca a largura da banda de deteção para frequências mais elevadas, onde a intensidade do ruído do laser é reduzida, melhorando, assim, a relação-sinal-ruído (SNR) [36, 37].

A resposta à modulação baseia-se na deteção da primeira e segunda harmónica, através de um amplificador *lock-in* (LIA – *Lock-in amplifier*). Como as harmónicas são respetivamente a primeira e segunda derivada da risca de absorção do gás, consegue-se determinar a concentração através da lei de Beer-Lambert [36, 37].

O comprimento de onda (ou frequência) de saída em função do tempo,  $\lambda(t)$ , da fonte laser, modulado a uma determinada frequência,  $\omega$ , é dado por [36, 37]:

$$\lambda(t) = \bar{\lambda} + \lambda_m \cos(\omega t); \quad (3.17)$$

em que  $\bar{\lambda}$  (m) representa a média do comprimento de onda central do laser, num determinado instante de tempo,  $t$ , e  $\lambda_m$  (m) a amplitude de modulação. Os parâmetros  $\bar{\lambda}$  e  $\lambda_m$  definem-se de acordo com as especificações de cada laser e procedimentos operacionais utilizados nas medições. A intensidade do laser também é modulada, representando-se a intensidade incidente do laser,  $I_0(t)$ , como [36, 37]:

$$I_0(t) = \bar{I}_0[1 + i_0 \cos(\omega t + \varphi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \varphi_2)]; \quad (3.18)$$

onde  $\bar{I}_0$  é a intensidade média do laser num determinado instante de tempo,  $t$ . Os índices de modulação  $i_0$  e  $i_2$  são as amplitudes linear e não linear da modulação da intensidade do laser (normalizadas por  $\bar{I}_0$ ), e  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  os deslocamentos de fase linear e não linear entre a intensidade de modulação do laser e a modulação de frequência. Os termos não lineares provocam ruído de fundo no sinal da segunda harmónica,  $2f$ , contudo, para modulações com profundidades de modulação pequenas, os termos não lineares são desprezados e assim o ruído também. Os índices de modulação,  $a$ ,  $i_0$ ,  $i_2$  e os deslocamentos de fase,  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ , entre a intensidade de modulação do laser e a modulação de frequência são parâmetros específicos do laser, não estando relacionados com as propriedades de absorção do gás. O fator de transmissão,  $T(\lambda(t))$ , para o feixe laser através do meio de absorção é definido através dos termos da série de Fourier, [36, 37]:

$$T(\lambda(t)) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\bar{\lambda}, \lambda_m) \cos(n\omega t). \quad (3.19)$$

Quando a luz transmitida pelo laser através da célula de fluxo é detetada por um fotodetector, os coeficientes individuais de Fourier,  $H_n(\bar{\lambda}, \lambda_m)$  das  $n$ -ésimas ( $n^{th}$ ) harmónicas da modulação em frequência são adquiridas através de um *lock-in*. O sinal processado é proporcional a [36, 37]:

$$I_0 H_n(\bar{\lambda}, \lambda_m) L, \quad n \geq 1; \quad (3.20)$$

modulando-se o sinal detetado através da multiplicação da intensidade do laser incidente pelo primeiro termo da função de transmissão.

O *lock-in* faz uma deteção sensitiva da fase, que consiste na desmodulação de um sinal AC por intermédio de um circuito controlado por uma forma de onda de referência gerada pelo modulador do sistema. Para o caso ideal, a deteção sensitiva da fase rejeita todos os sinais que apresentem uma frequência que não seja igual à apresentada pelo sinal de referência, funcionando como um filtro passa-banda [36, 37].

Na Figura 3.6 apresenta-se o diagrama de blocos da WMS.

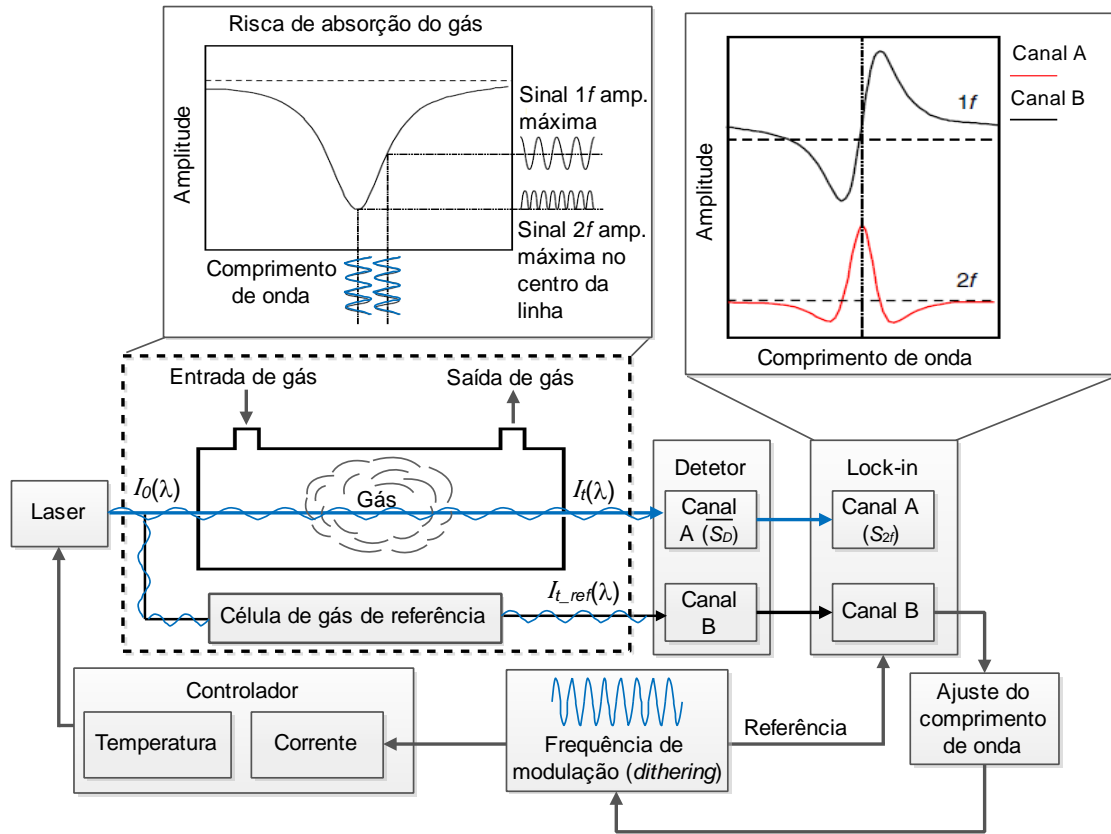


Figura 3.6 – Diagrama de blocos da WMS, detecção com lock-in.

Analisando a Figura 3.6, verifica-se que a resposta obtida pelo amplificador *lock-in*, após ser aplicada a técnica de modulação para a primeira harmónica,  $1f$ , a preto, canal B, é proporcional à primeira derivada da risca de absorção do gás e que é igual a zero quando a emissão se encontra centrada com a risca de absorção. Por outro lado a resposta em frequência da segunda harmónica,  $2f$ , a vermelho, canal A, indica a segunda derivada da risca de absorção e é máxima neste ponto. Quando o comprimento de onda de emissão está sintonizado com o comprimento de onda da risca de absorção, obtém-se um sinal com amplitude dependente da concentração de gás e com frequência dupla da frequência de modulação (*dithering*) [36, 37].

Neste sistema é utilizada uma célula de gás de referência para estabilizar a emissão do laser no centro da risca de absorção, através da detecção de uma primeira harmónica nula.

O sinal da intensidade transmitida,  $I_t(\lambda)$ , entra no *lock-in*, que consiste num multiplicador e num filtro passa-baixo. O sinal detetado é multiplicado por duas sinusoides com fase igual e arbitrária,  $\cos(2\omega t)$  e  $\sin(2\omega t)$  e filtrado por um filtro passa-baixo que idealmente rejeita todas as componentes, exceto a componente DC (frequência da multiplicação do sinal detetado pelo  $\cos(2\omega t)$  igual a 0), proporcional à amplitude da segunda harmónica, obtendo-se as componentes  $X$  e  $Y$  [36, 37]:

$$X_{2f} = \frac{Gn\bar{I}_0}{2} \left[ H_2 + \frac{i_0}{2} (H_1 + H_3) \cos \varphi_1 \right]; \quad (3.21)$$

$$Y_{2f} = -\frac{Gn\bar{I}_0}{2} \left[ \frac{i_0}{2} (H_1 - H_3) \sin \varphi_1 \right]; \quad (3.22)$$

onde  $G$  e  $n$  representam, respetivamente, o ganho eletro-ótico e a responsividade do detetor. O sinal da segunda harmónica é diretamente dependente das harmónicas dominantes,  $H_1$ ,  $H_2$  e  $H_3$  de acordo com a lei de Beer-Lambert apresentada em (3.3). Portanto, qualquer alteração da concentração influencia diretamente as harmónicas dominantes e assim o sinal da segunda harmónica,  $2f$ , calculada através das respetivas componentes  $X$  e  $Y$ , apresentadas em (3.21) e (3.22) [36, 37]:

$$S_{2f} = \sqrt{X_{2f}^2 + Y_{2f}^2}; \quad (3.23)$$

obtendo-se o sinal a partir do canal A do *lock-in*, como ilustrado na Figura 3.6. A média do sinal do canal A do foto-detetor ( $\bar{S}_D$ ) é dada por [16, 35]:

$$\bar{S}_D = nGI_t; \quad (3.24)$$

utilizando-se este valor para normalizar o sinal proporcional à concentração de gás do sistema desenvolvido ( $S_{WMS}$ ) [16, 35]:

$$S_{WMS} = \frac{S_{2f}}{\bar{S}_D}. \quad (3.25)$$

A principal vantagem da normalização do sinal da segunda harmónica,  $S_{2f}$ , pela média do sinal detetado no foto-detetor,  $\bar{S}_D$ , é a eliminação dos efeitos das flutuações de potência e variações de transmissão do laser, bem como do ganho eletro-ótico e da responsividade do detetor.

### 3.4. Caraterísticas dos gases a detetar

A segurança no trabalho é um dos aspetos mais importantes quando se trabalha com gases, nesse sentido, é importante conhecer e compreender os riscos associados aos gases de modo a eliminar possíveis fontes de risco. Na Tabela 3.2 apresentam-se algumas propriedades dos gases em estudo.

**Tabela 3.2 – Propriedades dos gases a detetar [30].**

Gás	Símbolo	Número CAS	Tóxico	Explosivo	Limites inflamáveis /explosivos
Amónia	NH <sub>3</sub>	7664-41-7	Sim	Não	-
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	124-38-9	Sim	Não	0,5 %
Metano	CH <sub>4</sub>	74-82-8	Não	Sim	5 % - 15 %
Azoto	N <sub>2</sub>	7727-37-9	Não	Não	-
Vapor de água	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	Não	Não	-

Analisando-se a Tabela 3.2 verifica-se que todos os gases têm um símbolo correspondente e um número único de registo, CAS (*Chemical Abstracts Service*), permitindo uma fácil identificação.

Apesar do dióxido de carbono estar presente na atmosfera com uma concentração de cerca de 0,03 %, o CO<sub>2</sub> é um gás tóxico com um nível máximo de segurança de 0,5 % como apresentado na Tabela 3.2. Este gás forma-se durante a combustão e em processos de fermentação e é, juntamente com o metano, um dos maiores componentes libertados durante o processo de tratamento de águas, sendo também utilizado em estufas para aumentar o crescimento de plantas e produtos hortícolas.

Os gases, como o dióxido de carbono, apresentam riscos elevados na falta de oxigénio e qualquer alteração da sua concentração poderá não ser detetada pelos sentidos humanos, pois é um gás incolor, inodoro, e de difícil medição para baixas concentrações. Por esse motivo é necessário verificar a existência de fugas através de um teste de redução de pressão do gás temporizado, e ainda um outro teste com a mesma finalidade utilizando um fluído de deteção. Em caso de fuga do dióxido de carbono, os níveis de oxigénio diminuem e os riscos de explosão e toxicidade aumentam [38].

No caso da amónia e do metano, gases inflamáveis, também conhecidos como gases combustíveis, estes ardem quando misturados com um oxidante e são aproximados de uma fonte de ignição. O gás combustível libertado poderá formar uma mistura inflamável em conjunto com o ar circundante, originando um incêndio ou uma explosão. As fugas de alguns gases (p. ex. a amónia) são mais facilmente identificadas através do odor característico que apresentam [38].

O azoto é um gás incolor e inodoro, pouco reativo, pelo que em condições normais não se combina com nenhum outro elemento e é incapaz de entrar em combustão [38].



## 4. Caracterização espectral das células de gás e técnicas de controlo dos lasers

A análise e caracterização das riscas de absorção dos gases a monitorizar ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) são fundamentais (p. ex. seleção dos comprimentos de onda dos lasers) para a implementação dos sistemas, com as técnicas de espectroscopia (DAS e WMS) indicadas. Na comparação e análise das riscas de absorção dos gases foram consideradas as bases de dados do HITRAN [22 – 24] e do PNNL [25, 26], bem como as células de gás de referência da *Wavelength References Inc* [39], com uma concentração fixa de 100 % de gás, a uma pressão de 0,2632 atm (200 torr) e um percurso ótico de 5,5 ou 80 cm.

Assim para uma eficiente e fácil caracterização de todos os parâmetros desenvolveram-se duas aplicações em LabVIEW<sup>®</sup> que permitem controlar os equipamentos utilizados, bem como apresentar e registar em tempo real os dados obtidos no processo de caracterização.

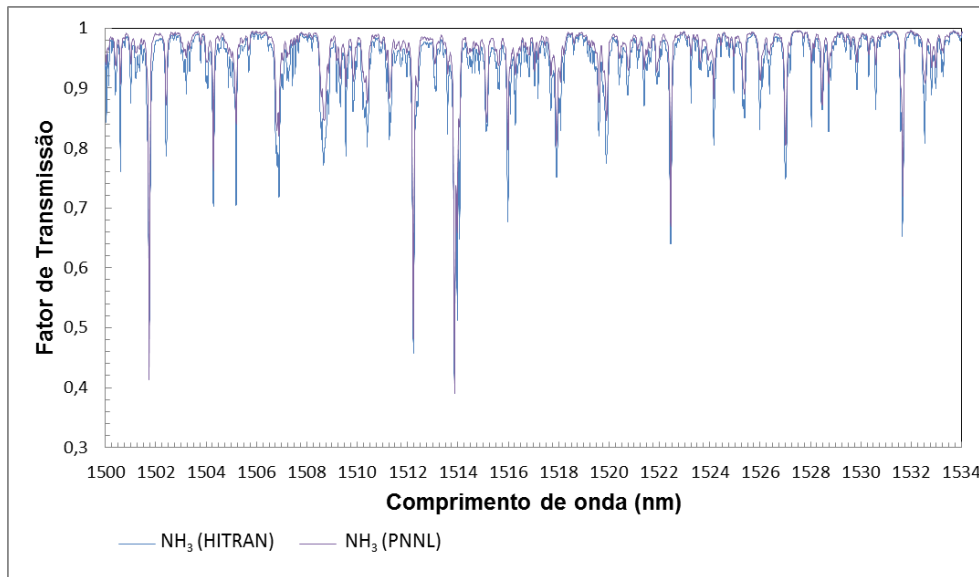
### 4.1. Riscas de absorção dos gases

As bases de dados do HITRAN e do PNNL permitem selecionar os espectros de absorção de alguns gases através da especificação dos parâmetros apresentados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 – Parâmetros especificados na base de dados do HITRAN e do PNNL.**

Parâmetros	Gás selecionado (base de dados)			
	$\text{NH}_3$ (HITRAN e PNNL)	CO (HITRAN)	$\text{CO}_2$ (HITRAN)	$\text{CH}_4$ (HITRAN)
Região espectral	(1500 a 1620) nm	(1558 a 1598) nm	(1550 a 1600) nm	(1610 a 1700) nm
Tipo de espetro	Fator Transmissão			
Concentração	100 %			
Temperatura	298,15 K (25 °C)			
Pressão	0,2632 atm (200 torr)			
Perfil	Voigt			
Percurso ótico	0,1 m	1 m	1 m	0,1 m

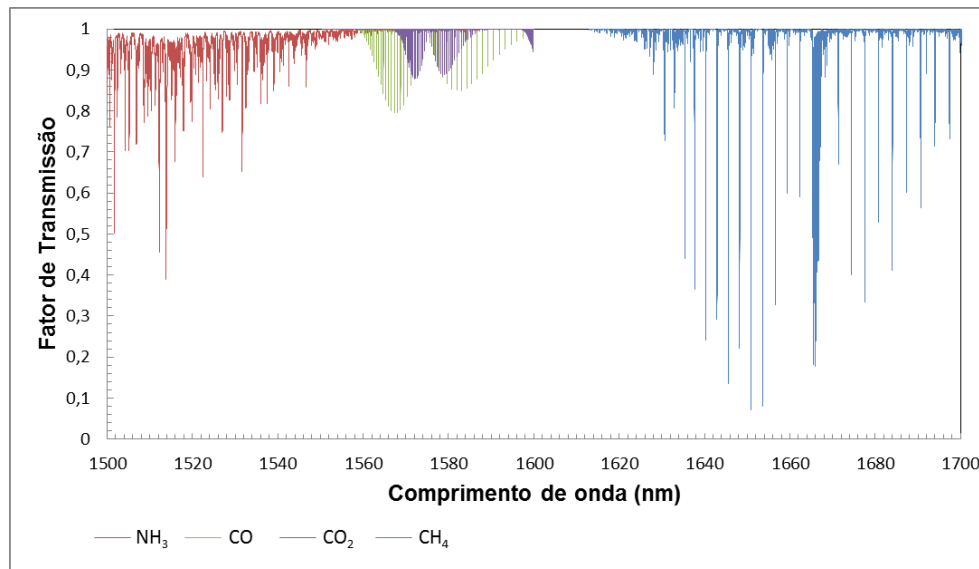
O espetro de absorção do  $\text{NH}_3$  encontra-se disponível na base de dados do HITRAN (baseada numa compilação de parâmetros espectroscópicos que um conjunto de códigos de computador utilizam para prever e simular a transmissão e emissão da luz na atmosfera), após a mais recente atualização (HITRAN 2012 disponível a 11 de Junho de 2013 [22]). No entanto utilizou-se também a base de dados do PNNL baseada em dados experimentais para se obter o espetro de absorção do  $\text{NH}_3$ . Com os parâmetros apresentados na Tabela 4.1, especificados em ambas as bases de dados, obtiveram-se os espetros de absorção de  $\text{NH}_3$  representados na Figura 4.1.



**Figura 4.1 – Comparação do espectro de absorção do  $\text{NH}_3$  obtido na base de dados do HITRAN, [22] com o do PNNL, [25].**

Analisando a Figura 4.1 observa-se que na região espectral de 1500 a 1534 nm existem três riscas de maior absorção, nos comprimentos de onda de 1501,7 nm, 1512,2 nm e 1513,9 nm, para um percurso ótico de interação da luz com o gás de 0,1 m. Os espectros de absorção das duas bases de dados são semelhantes porque apresentam as riscas de absorção nos mesmos comprimentos de onda mas com intensidades diferentes no caso das riscas com menor absorção, devendo-se ao fato dos dados do PNNL serem experimentais.

Os espectros de absorção dos gases ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) obtidos na base de dados do HITRAN apresentam-se na Figura 4.2.



**Figura 4.2 – Espectros de absorção na região dos 1500 a 1700 nm (base de dados do HITRAN) [22].**

Como apresentado na Tabela 4.1, os espectros de absorção do  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_4$  foram obtidos para um percurso ótico de interação da luz com o gás de 0,1 m e os espectros de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  para um percurso ótico de 1 m. Assim, observando-se a Figura 4.2 verifica-se

que mesmo para um percurso de interação inferior, os espectros de absorção do  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_4$  apresentam maior absorção do que os espectros do  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ , demonstrando-se que para conseguir detetar o  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  é necessário utilizar um percurso ótico maior, e que para concentrações de gás mais baixas pode tornar-se difícil a sua deteção. Por outro lado, no caso do  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_4$  o efeito é contrário, ou seja para concentrações elevadas o percurso ótico deve ser inferior porque de outro modo o gás absorve toda a luz, não sendo possível a sua deteção (fator de transmissão igual a 0). Na Figura 4.3 apresenta-se a comparação dos espectros de absorção do  $\text{CH}_4$  para um percurso ótico de 1 m e de 0,1 m.

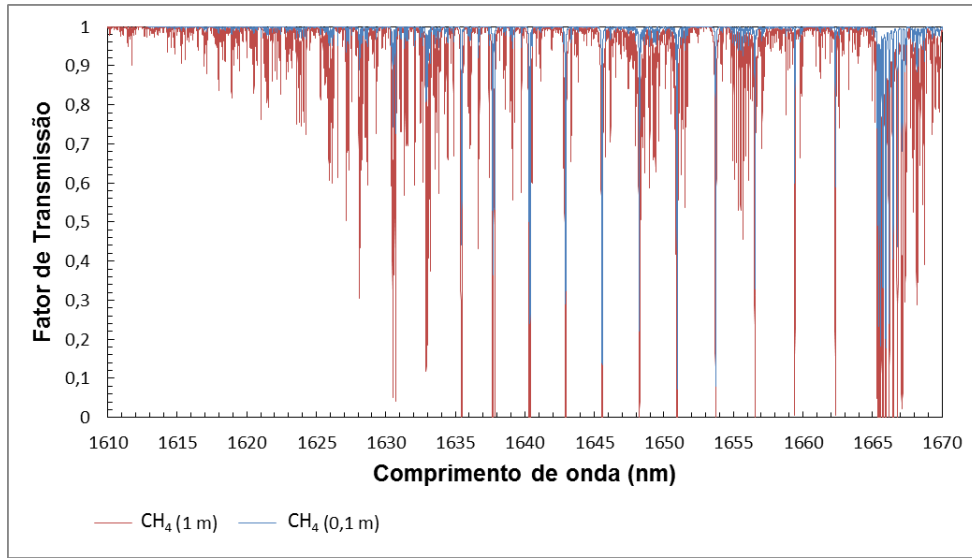


Figura 4.3 – Comparação do espectro de absorção do  $\text{CH}_4$  para diferentes percursos óticos [22].

O  $\text{CH}_4$  é utilizado como exemplo, porque é o gás com o espectro de absorção mais forte, conseguindo-se visualizar na Figura 4.3 que mesmo as riscas de absorção mais fracas, para um percurso ótico de 1 m tornam-se maiores, e que nesse caso as riscas com elevada absorção absorvem toda a luz. Na deteção deste gás é necessário escolher uma região do espectro que tenha uma risca de absorção intermédia, para se poderem utilizar percursos de interação maiores na deteção de concentrações elevadas. A deteção de 100 % de  $\text{CH}_4$ , por exemplo através da risca de absorção com o comprimento de onda de 1635,5 nm, com um percurso de interação de 1 m não é possível, porque a luz é totalmente absorvida, ou seja o fator de transmissão é nulo.

A sobreposição dos espectros de absorção do  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  limita as riscas de absorção utilizadas para a deteção de  $\text{CO}_2$  sem a interferência do  $\text{CO}$ . Na Figura 4.4 apresentam-se os espectros de absorção do  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  na região espectral dos 1560 nm a 1600 nm.

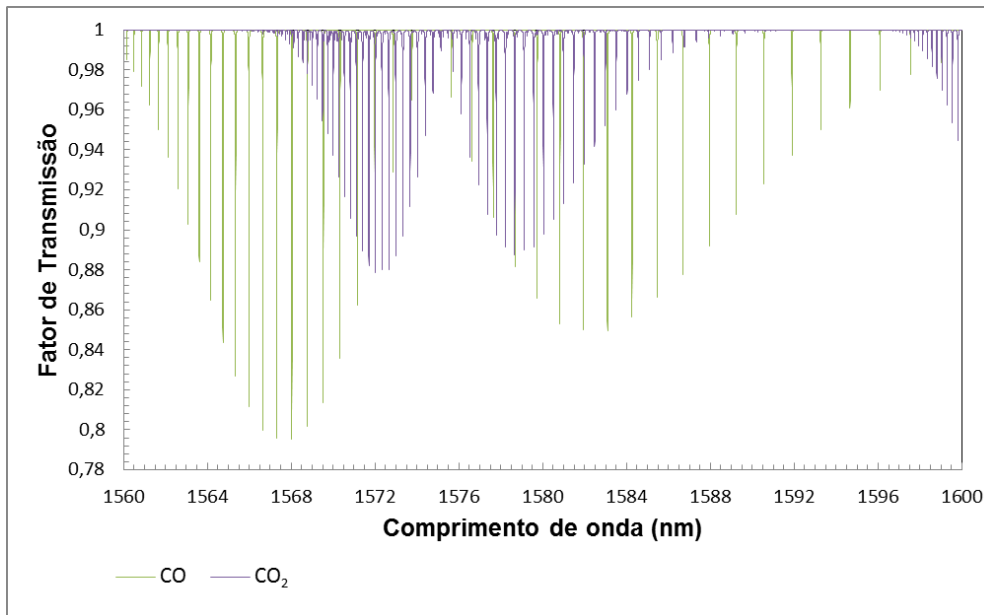


Figura 4.4 – Espectros de absorção de CO e CO<sub>2</sub> na região dos 1560 nm a 1600 nm [22].

Pode-se verificar na Figura 4.4 que as riscas de absorção do CO são mais fortes do que as do CO<sub>2</sub> conseguindo-se detetar com mais facilidade o CO. Contudo o gás que se pretendeu detetar era o CO<sub>2</sub>, o que faz com que a região espectral de interesse seja dos 1571 nm a 1573 nm. Esta região espectral apresenta as riscas de absorção mais fortes e sem sobreposição das riscas de absorção do CO, quando comparada com a região dos 1576 nm a 1580 nm.

O comprimento do percurso de interação da luz com o gás influencia a intensidade das riscas de absorção dos gases, contudo a temperatura é outro fator que também tem influência na intensidade das riscas de absorção, como se pode observar no exemplo do espectro do CO<sub>2</sub>, representado na Figura 4.5.

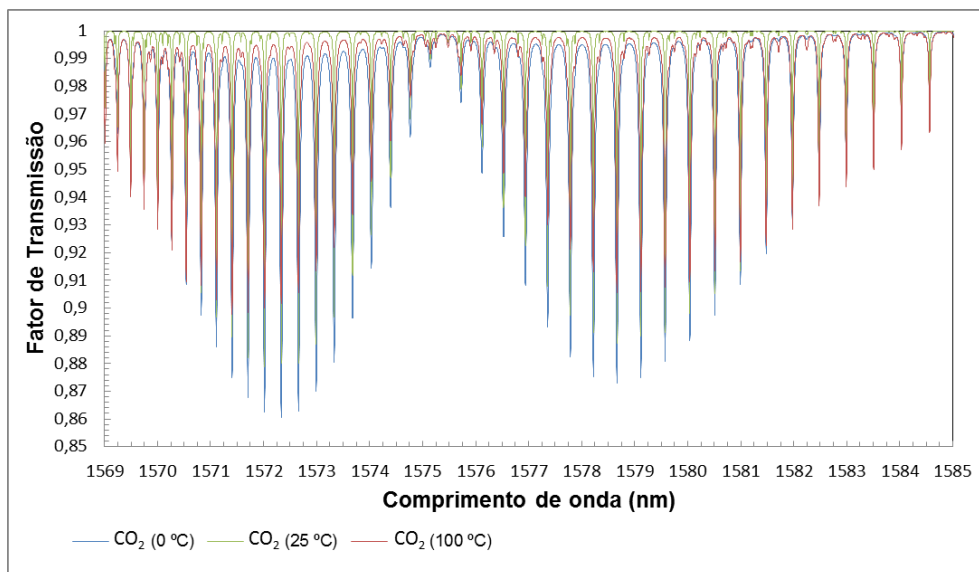


Figura 4.5– Espectro de absorção do CO<sub>2</sub> para diferentes temperaturas [22].

Analisando a Figura 4.5 verifica-se que com o aumento da temperatura a intensidade da risca de absorção diminui, dificultando a deteção de concentrações

reduzidas deste gás, porque o espectro de absorção do CO<sub>2</sub> apresenta riscas com pouca absorção em comparação com os outros gases.

A pressão é também um parâmetro importante na deteção de gás porque influencia a forma da risca de absorção, assim na Figura 4.6 apresenta-se o espectro de absorção do NH<sub>3</sub> para diferentes pressões.

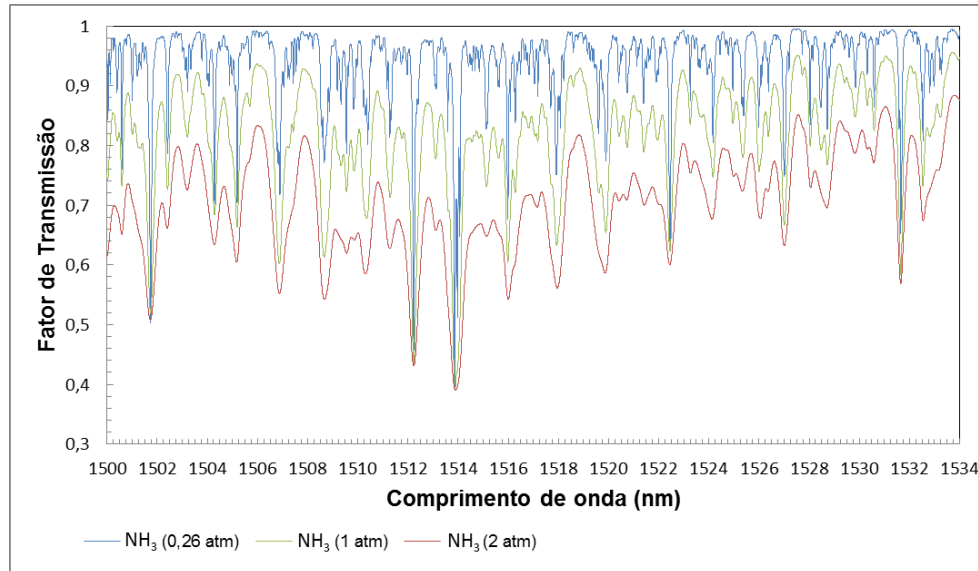


Figura 4.6 – Espectro de absorção do NH<sub>3</sub> para diferentes pressões [22].

Como se pode observar na Figura 4.6, a forma da risca de absorção deixa de estar bem definida à medida que a pressão aumenta, ou seja esta alarga verificando-se um aumento da largura a meia altura do máximo da risca e uma diminuição do nível base.

Assim é conveniente verificar a pressão, temperatura e comprimento do percurso ótico em todas as medições, porque estes são parâmetros que afetam diretamente a deteção da concentração de gás.

## 4.2. LabVIEW®

O LabVIEW® (*Laboratory Virtual Instrumentation Engineering Workbench*) é um software de instrumentação virtual desenvolvido pela *National Instruments*, NI, com base numa linguagem de programação gráfica, designada G, que permite a criação de aplicações, na forma de diagramas de blocos [40].

Os programas desenvolvidos em LabVIEW® são denominados de instrumentos virtuais (VI - *virtual instruments*) porque apresentam uma aparência e modo de funcionamento idêntico aos instrumentos reais, sendo constituídos por um painel principal e um diagrama de blocos. No painel principal cria-se a interface que permite ao utilizador interagir com o programa através de: botões, gráficos, leds e outros controlos e indicadores. O diagrama de blocos contém o programa desenvolvido em linguagem G, que constitui o código fonte do VI, com as ligações entre blocos de forma a estabelecer o fluxo de dados. Os VI são modulares e hierárquicos, conseguindo-se

programar em alto nível ou até implementar um VI dentro de outro, como uma subrotina, denominando-se de subVI [40].

A capacidade de integração do LabVIEW<sup>®</sup> com o hardware e o elevado número de bibliotecas e controladores (*drivers*) de instrumentos que possui, permite a ligação de vários instrumentos ou sensores e dispositivos *plug-and-play* (USB, PCI, PXI, Wi-Fi, Ethernet, GPIB) disponibilizados pela National Instruments [41].

A versatilidade do LabVIEW<sup>®</sup> possibilita a construção do mais variado tipo de aplicações, desde a aquisição, apresentação e armazenamento de dados, até ao processamento, sistemas de teste, de controlo e monitorização de instrumentos [41].

#### 4.2.1. Equipamento utilizado nos sistemas

Nos sistemas desenvolvidos em LabVIEW<sup>®</sup> utilizou-se a placa de aquisição de dados interna (*plug-in*) NI PCI-6040E [42], inserida diretamente numa *slot* da placa-mãe do computador com o software LabVIEW<sup>®</sup> instalado. Para efetuar a ligação entre a placa e o bloco terminal externo onde eram ligados os sinais de entrada e saída utilizou-se o cabo NI SHC68-68-EPM [43]. O bloco terminal externo adotado, NI BNC-2110 [44] é blindado com conetores de entrada e saída BNC identificados.

As especificações da placa DAQ (NI PCI-6040E) são importantes para os sistemas de aquisição de dados e controlo desenvolvidos, assim algumas das suas especificações principais são [42]:

- Taxa de amostragem –  $250 \text{ kS}\cdot\text{s}^{-1}$ ;
- Resolução – 12 bits;
- Entradas analógicas – 16 de terminação única ou 8 diferenciais;
- Saídas analógicas – 2;
- Gama máxima de tensão – [-10 V; 10V].

#### 4.3. Caracterização das células de gás de referência

A caracterização das células de gás de referência da *Wavelength References Inc* realizou-se através de dois sistemas. O primeiro sistema teve como base a unidade de medida BraggMETER (FS2200SA, FiberSensing) [45], constituída por uma fonte laser sintonizável para uma gama de comprimentos de onda de 100 nm (1500 a 1600 nm) e pelo software SpectralMONITOR. No segundo sistema utilizou-se um laser sintonizável (Santec 210V) [46], com uma gama sintonizável de comprimento de onda de 120 nm (1500 a 1620 nm) e o programa *LASER Santec Characterization Program* desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>, que efetua o controlo de todos os equipamentos constituintes do sistema, bem como a aquisição, processamento e apresentação dos dados.

Como as fontes laser sintonizáveis disponíveis não conseguiam cobrir a região do espectro acima dos 1620 nm, as riscas de absorção do CH<sub>4</sub> (a região espectral com riscas de absorção mais próxima vai dos 1630 nm a 1730 nm) não eram detetadas, o que limitava a caracterização às células de gás de referência de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. Na Figura 4.7 apresentam-se as células de gás de referência da *Wavelength References Inc*.

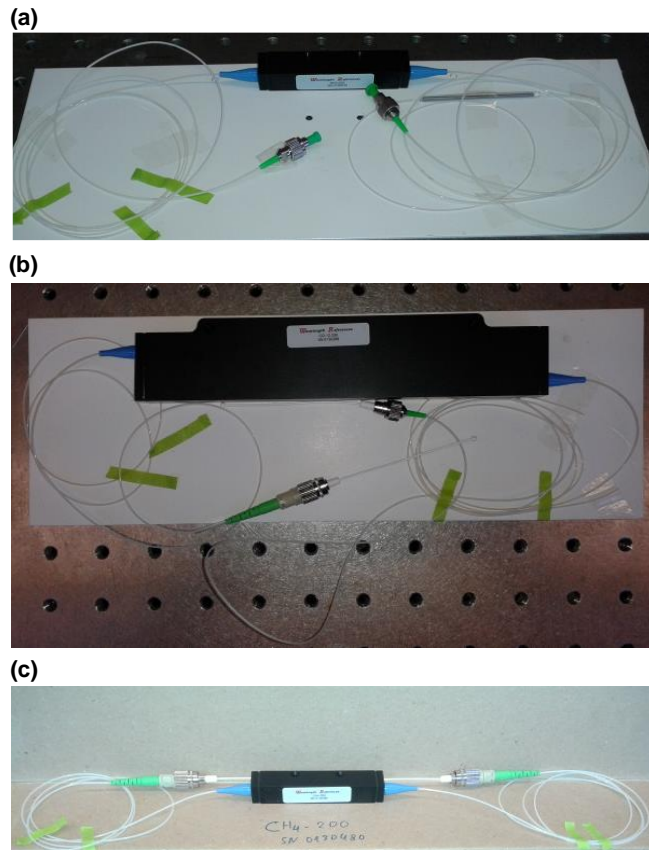


Figura 4.7 – Células de gás de referência da *Wavelength References Inc*: (a)  $\text{NH}_3$ , (b)  $\text{CO}_2$  e (c)  $\text{CH}_4$ .

As células de gás de referência têm uma concentração de 100 % de gás a uma pressão de 0,26316 atm, com um percurso ótico de interação de 5,5 cm para os casos do  $\text{NH}_3$  e  $\text{CH}_4$  e de 80 cm para o  $\text{CO}_2$ , refletindo-se no tamanho da célula.

#### 4.3.1. Caracterização com a BraggMETER

A BraggMETER é uma unidade de medida específica que utiliza uma tecnologia de varrimento contínuo do laser para caracterizar a resposta espectral de dispositivos óticos, com elevada resolução, através de dois canais em reflexão (canal 0 e 1) e dois em transmissão (canal 2 e 3). O software SpectralMONITOR disponibilizado com a unidade de medida BraggMETER permite a visualização em tempo real dos dados e o seu armazenamento. Assim, para a caracterização das células de gás de referência com a unidade BraggMETER montou-se o sistema apresentado na Figura 4.8.

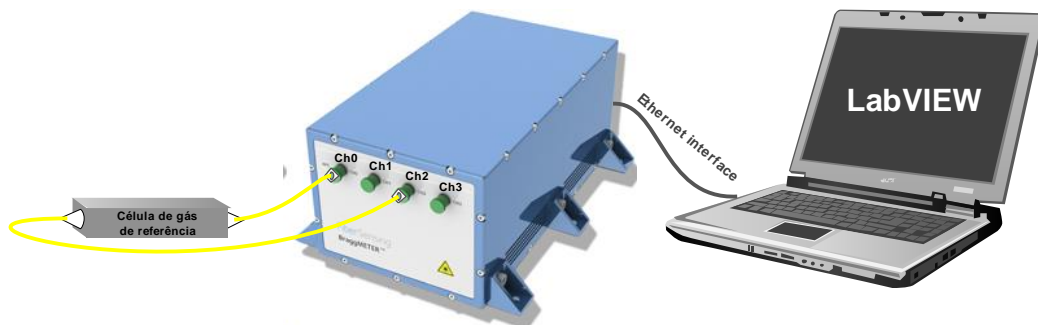


Figura 4.8 – Diagrama do sistema para caracterização das células de gás de referência com a unidade BraggMETER.

O sistema apresentado na Figura 4.8 é constituído por um computador com o software SpectralMONITOR que comunica com a BraggMETER através de uma interface Ethernet. A caracterização da resposta espectral da célula de gás de referência é feita em transmissão, ligando-se o conector FC/APC de uma das extremidades da célula no canal 0 da unidade e o da outra extremidade no canal 2. Esta unidade possibilita a caracterização em simultâneo de outra célula de gás de referência através dos canais 1 e 3.

A resposta espectral da célula de gás pode ser visualizada através da interface gráfica do software SpectralMONITOR, como é apresentado na Figura 4.9.

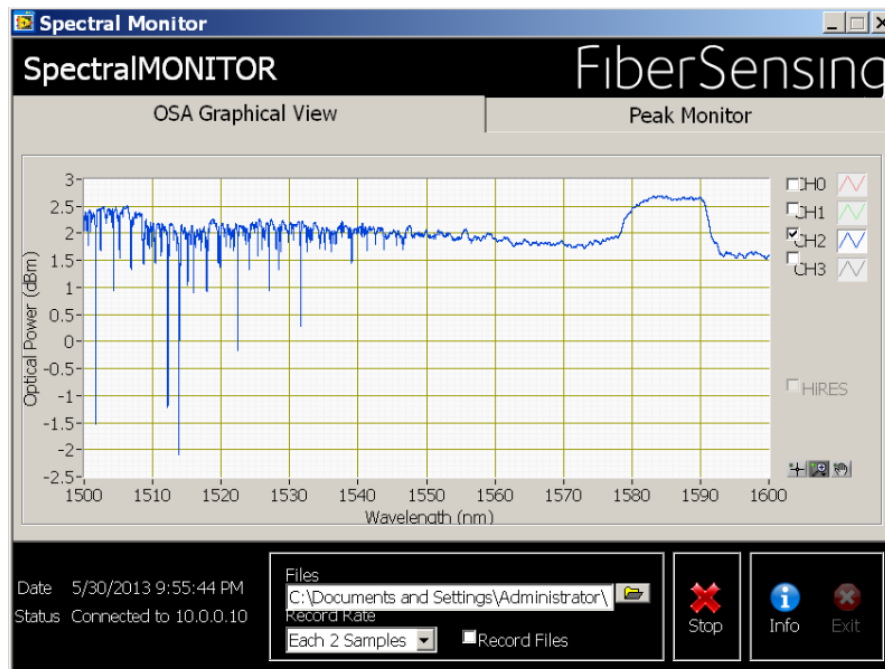
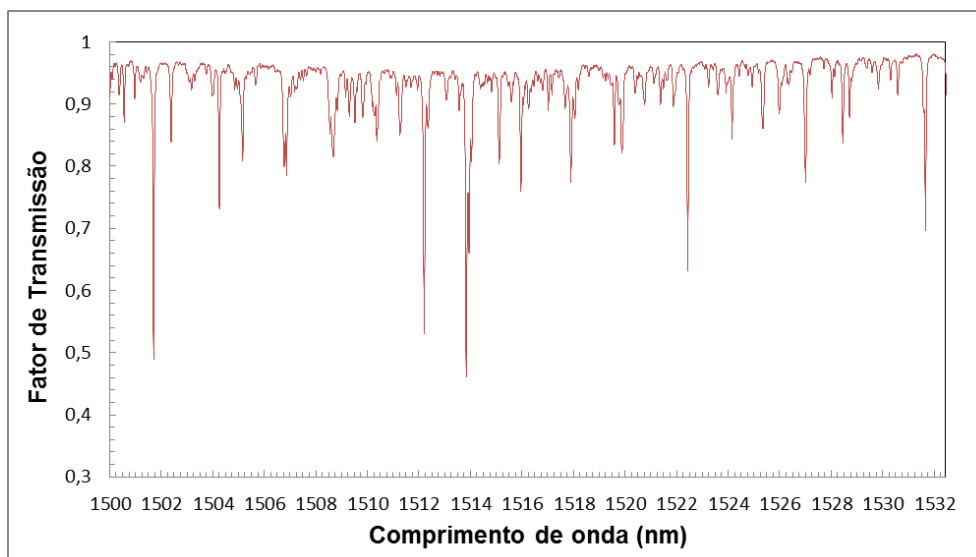


Figura 4.9 – Interface gráfica do software SpectralMONITOR na secção de visualização gráfica OSA.

Este software permite guardar os dados do espectro em tempo real sendo necessário seleccionar o local de destino do ficheiro e a opção “Record Files”. Na Figura 4.9 pode-se observar que a resposta espectral da célula de gás de referência de  $\text{NH}_3$  encontra-se na região dos 1500 a 1535 nm.

### Apresentação e análise dos resultados

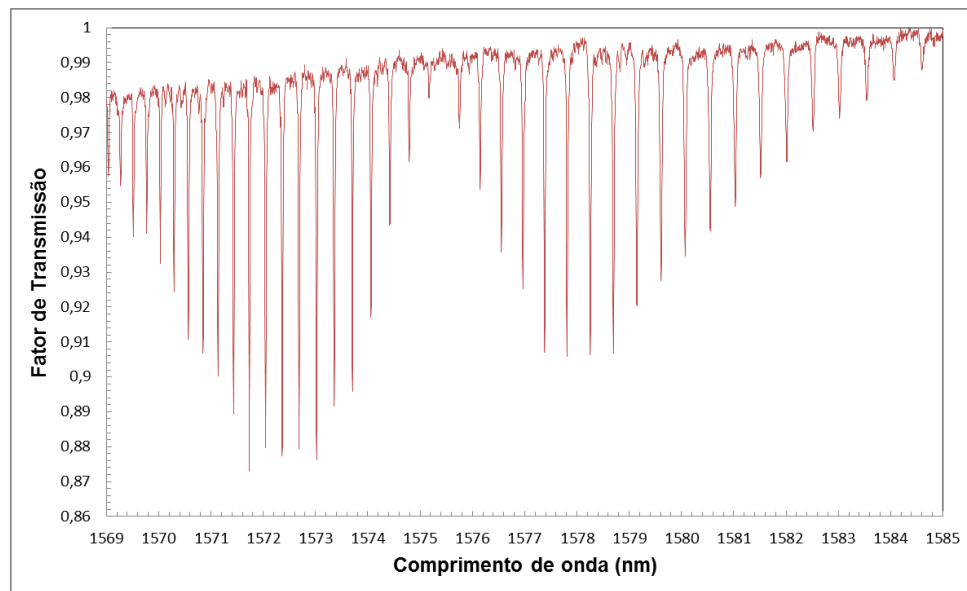
A resposta espectral da célula de gás de referência de  $\text{NH}_3$  obtida através da unidade BraggMETER apresenta-se na Figura 4.10.



**Figura 4.10 – Espectro de absorção do NH<sub>3</sub> dos 1500 a 1532 nm medido com a BragMETER.**

O espectro de absorção do NH<sub>3</sub> na região dos 1500 a 1532 nm apresenta riscas de absorção estreitas, como era esperado por causa da pressão a que o gás está contido na célula. Como se pode observar na Figura 4.10 existem três riscas de maior absorção, para os comprimentos de onda de 1501,7 nm, 1512,2 nm e 1513,9 nm, que estão de acordo com o espectro obtido através das bases de dados do HITRAN e do PNNL.

Na caracterização da célula de gás de referência de CO<sub>2</sub> obteve-se a resposta espectral apresentada na Figura 4.11.



**Figura 4.11 – Espectro de absorção do CO<sub>2</sub> dos 1569 nm a 1585 nm medido com a BragMETER.**

Na região espectral apresentada na Figura 4.11 encontram-se muitas riscas de absorção para o CO<sub>2</sub>, contudo como verificado anteriormente nos espectros de absorção obtidos da base de dados do HITRAN, a maioria destas riscas encontram-se muito próximas das riscas de absorção do CO, o que limita a seleção da risca de absorção para a deteção deste gás. Como era esperado, as riscas de absorção apresentam menor absorção do que as do NH<sub>3</sub>, mesmo para um comprimento de interação maior.

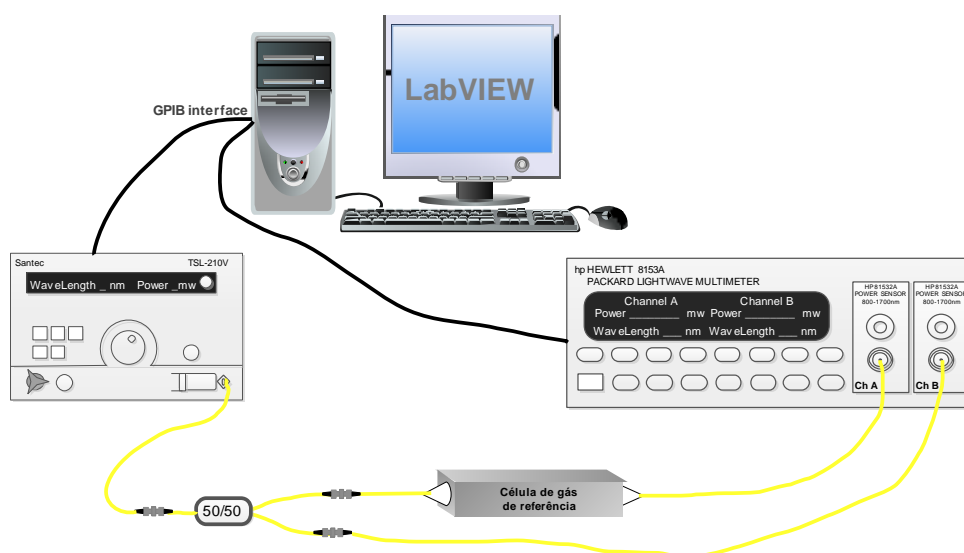
### 4.3.2. Caracterização com um laser sintonizável (Santec 210V)

A caracterização com o laser sintonizável (Santec 210V) teve como objetivo verificar a resposta espectral das células de gás de referência da *Wavelength References Inc*, para depois se compararem com os espectros de absorção obtidos na caracterização com a BraggMETER e nas bases de dados do HITRAN e do PNNL.

Assim desenvolveu-se um sistema que facilitasse todo o processo de caracterização com um laser sintonizável (Santec 210V), automatizando-se o processamento e registo dos dados, como no caso da unidade de medida BraggMETER. A utilização de mais do que um sistema para verificação dos espectros de absorção permitiu aferir o funcionamento da BraggMETER.

#### Desenvolvimento do sistema

O sistema de caracterização das células de gás de referência é constituído pelo laser sintonizável (Santec 210V), por um multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A) [47] e por um computador com um programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>, que realizava o controlo dos componentes (através de uma ligação GPIB, *General Purpose Interface Bus*) e o tratamento dos dados, como apresentado na Figura 4.12.



**Figura 4.12 – Diagrama do sistema para caracterização das células de gás de referência com o laser sintonizável (Santec 210V).**

As ligações entre o laser sintonizável (Santec 210V), o acoplador com uma relação (50/50 %), a célula de gás de referência da *Wavelength References Inc* e o multímetro ótico apresentados na Figura 4.12 efetuaram-se através de fibras óticas monomodo SMF-28 (*Single-Mode Optical Fiber*) com conectores FC (*Fiber Connector*) /APC (*Angled Physical Contact*).

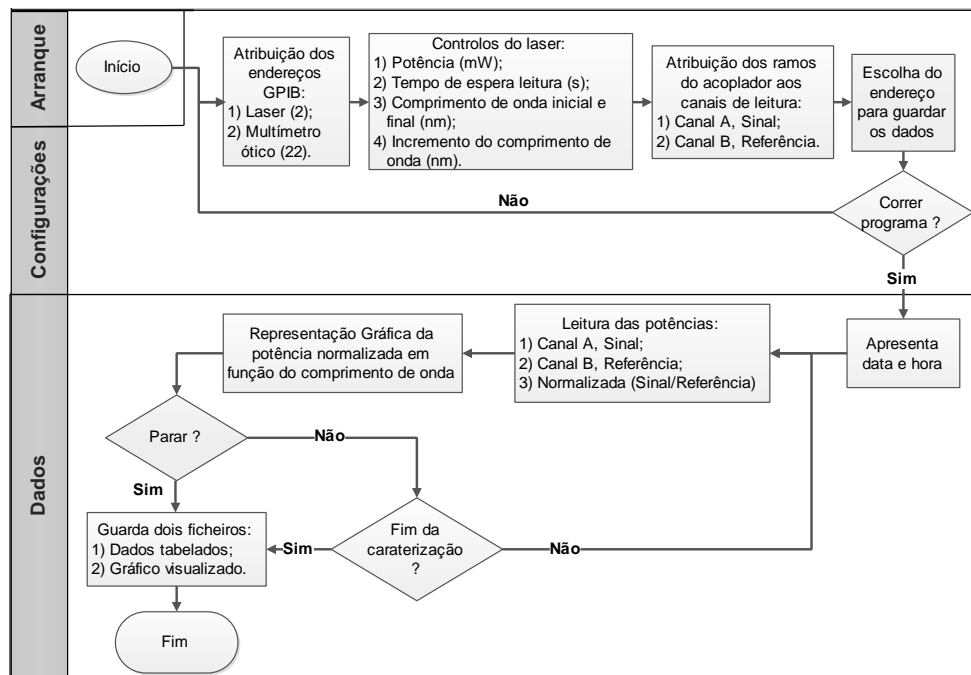
A luz que saía do laser sintonizável era dividida com uma relação de 50 % para a célula de gás de referência, entrando depois no canal A do multímetro ótico, e os restantes 50 % do acoplador entravam no canal B do multímetro ótico. O sinal detetado no canal B através da ligação direta, sem passar pela célula de referência, permitia

normalizar o sinal detetado no canal A, tornando as medidas independentes das flutuações de potência de emissão do laser.

Ao variar o comprimento de onda do laser sintonizável (Santec 210V), obtém-se a resposta espectral das células de gás de referência. Assim, para otimizar o controlo de todo o sistema e efetuar o processamento do sinal e o registo dos dados em tempo real, desenvolveu-se o programa *LASER Santec Characterization Program* em LabVIEW®.

### Funcionamento do programa

O programa *LASER Santec Characterization Program* desenvolvido em LabVIEW® tem como base o fluxograma apresentado na Figura 4.13.



**Figura 4.13 – Fluxograma do programa (*LASER Santec Characterization Program*) desenvolvido para a caracterização das células de gás de referência.**

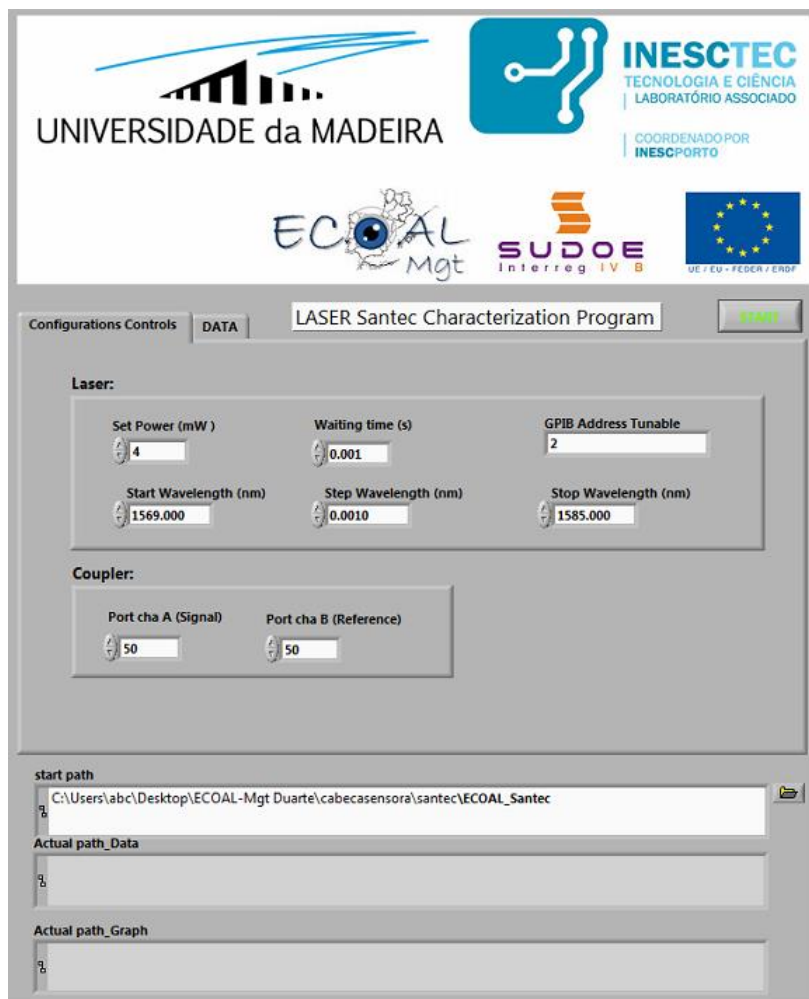
No arranque do programa é inicializada a interface desenvolvida em LabVIEW®, com os endereços GPIB configurados nos componentes (laser sintonizável: 2 e multímetro ótico: 22).

O controlo do laser sintonizável (Santec 210V) efetua-se através da parametrização da potência de emissão do laser, do comprimento de onda inicial e final e da variação do comprimento de onda, com a possibilidade de se definir o tempo entre cada variação.

A relação do acoplador também pode ser alterada pelo utilizador para uma relação diferente de 50 % / 50 %, caso o acoplador utilizado não tenha esta relação, inserindo a relação real do acoplador.

O utilizador após a parametrização das configurações de controlo define o endereço onde pretende guardar os dados, e assim o programa de caracterização pode ser inicializado.

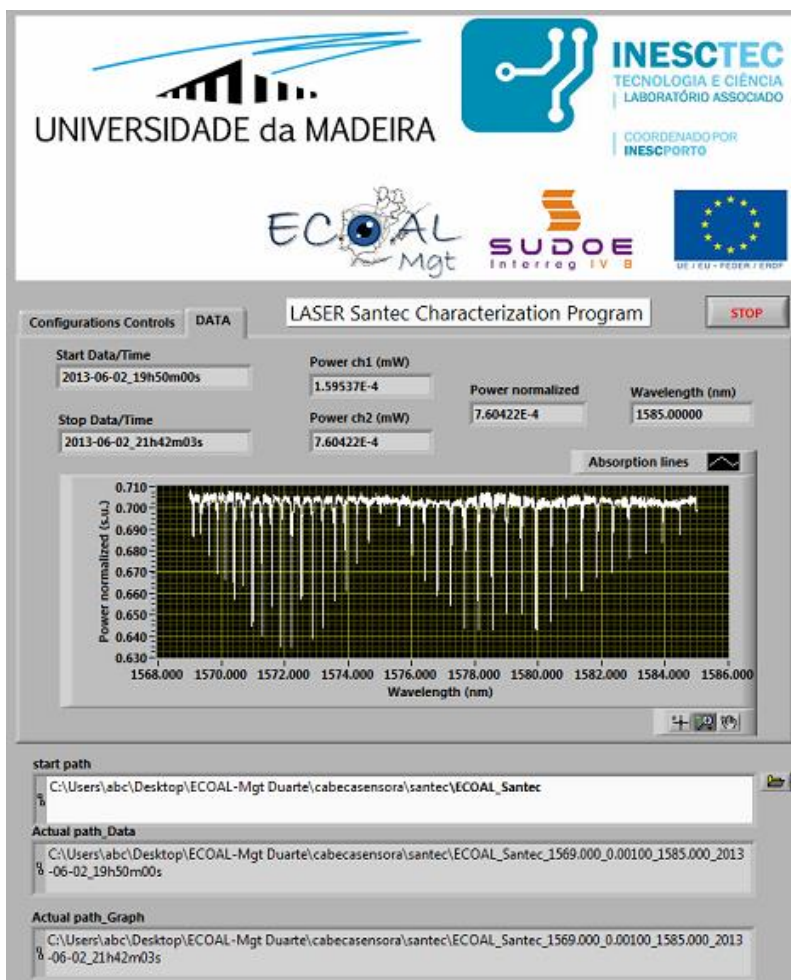
A interface gráfica do programa *LASER Santec Characterization Program* na secção de controlo das configurações apresenta-se na Figura 4.14.



**Figura 4.14** – Interface gráfica do programa (*LASER Santec Characterization Program*) na secção do controlo das configurações.

Como se pode observar na Figura 4.14, a interface gráfica do programa na secção de controlo das configurações encontra-se parametrizada para a caracterização da célula de gás de referência de CO<sub>2</sub>. Assim a potência de emissão do laser é de 4 mW, o varrimento do comprimento de onda do laser efetua-se entre os 1569 e 1585 nm com um incremento de 0,001 nm e um tempo de espera após a medição para o incremento do comprimento de onda do laser de 0,001 s.

Após a parametrização estar efetuada o utilizador só tem que carregar no botão START para efetuar a caracterização da célula de gás de referência. Os resultados da caracterização são apresentados na secção DATA da interface do programa, como representado na Figura 4.15.



**Figura 4.15 – Interface gráfica do programa (*LASER Santec Characterization Program*) na secção dos dados (DATA).**

Na Figura 4.15 pode-se visualizar a data e a hora inicial e final do varrimento da célula de gás de referência de CO<sub>2</sub>, bem como o comprimento de onda de emissão do laser e a leitura dos canais do multímetro ótico e a respetiva normalização. O espectro de absorção da célula de gás de referência é representado através da potência normalizada em função do comprimento de onda.

Os dados, gerados durante o funcionamento do programa de caracterização, são guardados nos endereços especificados pelo utilizador, em dois ficheiros, com as devidas identificações, de forma a facilitar a interpretação dos dados. No Anexo F encontra-se o código do programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> e um exemplo dos dados guardados pelo sistema.

Na Figura 4.16, apresenta-se uma imagem do sistema para caracterização das células de gás de referência implementado em laboratório.

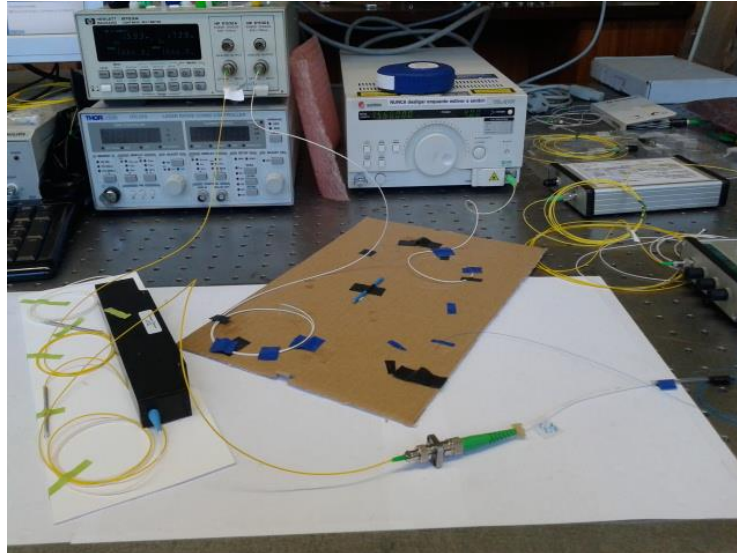


Figura 4.16 – Imagem do sistema montado em laboratório para caracterização das células de gás de referência com o laser sintonizável (Santec 210V).

### Apresentação e análise dos resultados

A resposta espectral da célula de gás de referência de  $\text{NH}_3$ , obtida através da caracterização com o laser sintonizável (Santec 210V), apresenta-se na Figura 4.17.

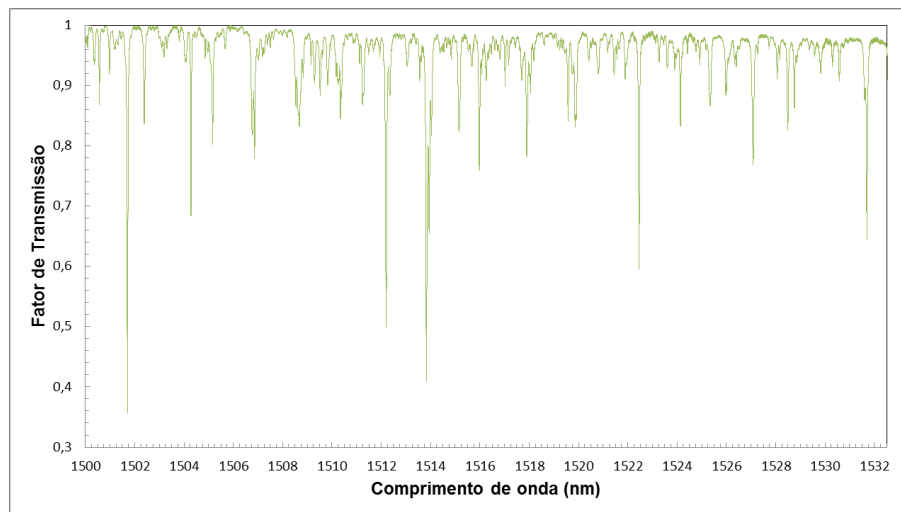
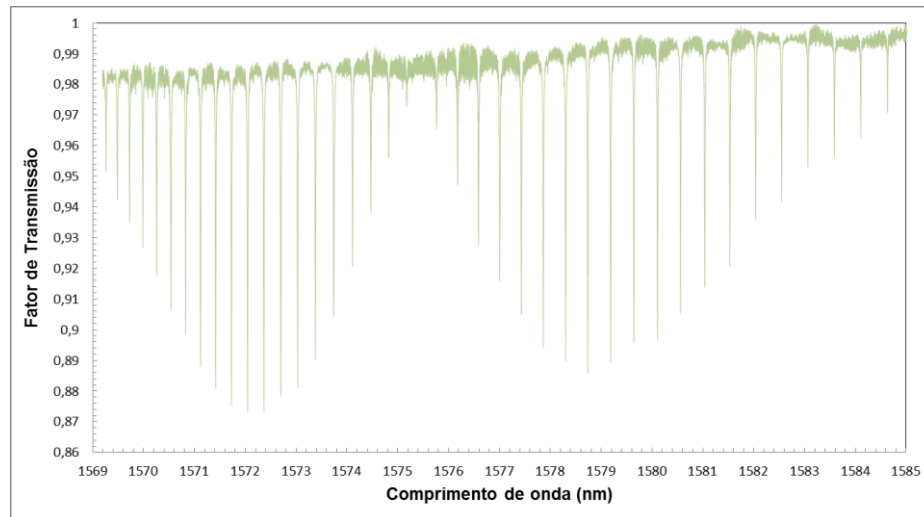


Figura 4.17 – Espectro de absorção do  $\text{NH}_3$  de 1500 nm a 1532 nm medido com o laser sintonizável (Santec 210V).

Ao analisar-se o espectro de absorção do  $\text{NH}_3$ , apresentado na Figura 4.17, verifica-se que é semelhante ao obtido na caracterização com a BraggMETER, apresentando as mesmas três riscas com maior absorção para os comprimentos de onda de 1501,7 nm, 1512,2 nm e 1513,9 nm.

Na caracterização da célula de gás de referência de  $\text{CO}_2$  obteve-se a resposta espectral apresentada na Figura 4.18.



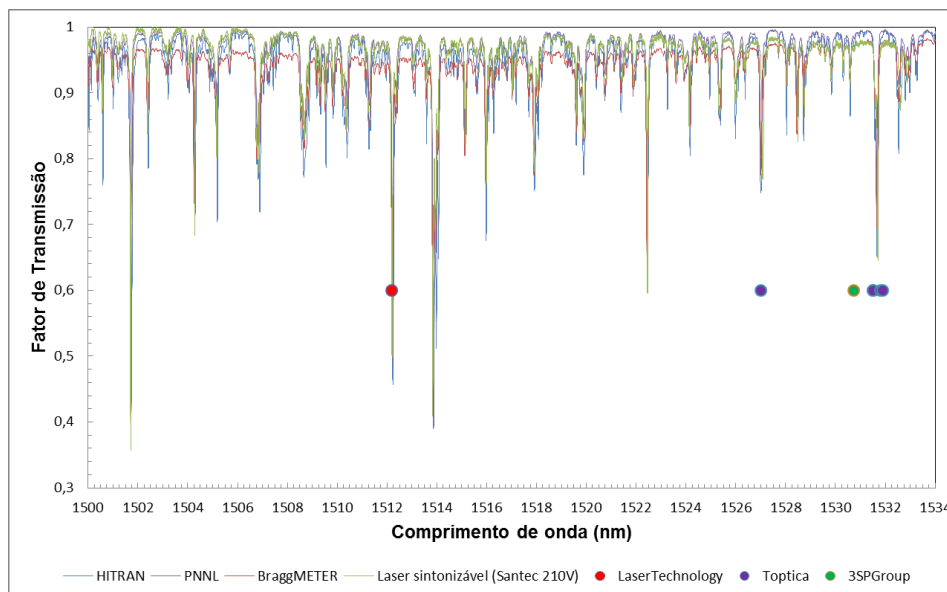
**Figura 4.18 –** Espectro de absorção do CO<sub>2</sub> dos 1569 a 1585 nm medido com o laser sintonizável (Santec 210V).

As riscas de maior absorção do CO<sub>2</sub> encontram-se na região espectral entre os 1571 e 1573 nm, como se pode observar na Figura 4.18. Contudo estas riscas apresentam menor absorção do que as riscas de NH<sub>3</sub>, como se verificou na caracterização com a BraggMETER.

#### 4.4. Seleção dos lasers DFB para cada gás

Para a seleção dos lasers DFB para cada gás (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) compararam-se os espectros de absorção obtidos nas bases de dados do HITRAN e do PNNL, bem como os das caracterizações com a BraggMETER e com o laser sintonizável (Santec 210V), com os comprimentos de onda dos lasers DFB disponíveis comercialmente.

A comparação dos espectros de absorção do NH<sub>3</sub> com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente é apresentada na Figura 4.19.



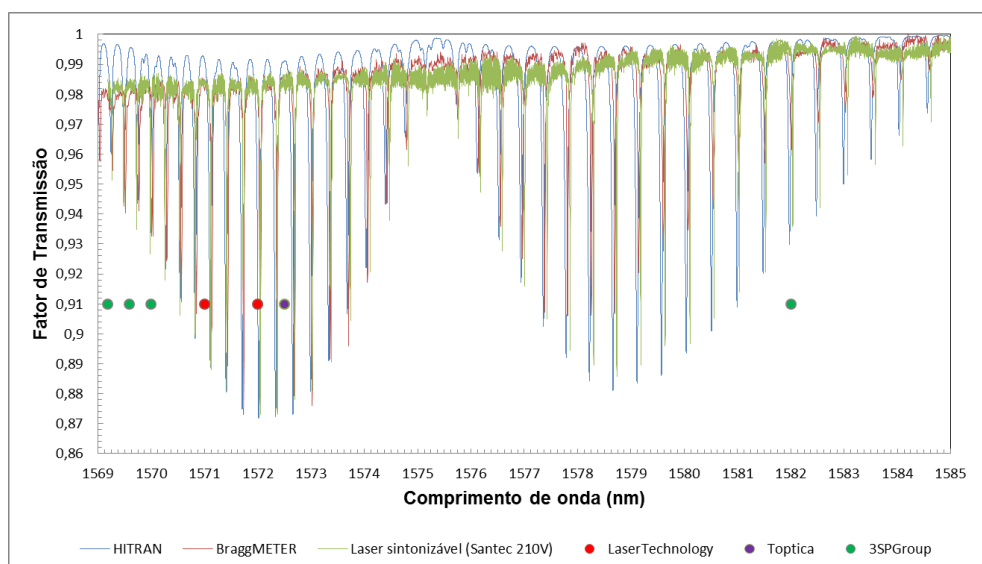
**Figura 4.19 –** Comparação dos espectros de absorção do NH<sub>3</sub> com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente.

Analisando os espectros de absorção do  $\text{NH}_3$  obtidos através dos vários métodos, apresentados na Figura 4.19, verifica-se que os comprimentos de onda das riscas de absorção coincidem e que as riscas com maior absorção encontram-se efetivamente nos comprimentos de onda de 1501,7 nm, 1512,2 nm e 1513,9 nm.

Os lasers comerciais para a detecção de  $\text{NH}_3$  encontram-se nas regiões do espectro ótico conhecidas como banda S (1460 a 1530 nm) e C (1530 a 1565 nm) das telecomunicações. Na banda C das telecomunicações, onde a transmissão em fibra ótica apresenta menores perdas, existem três lasers disponíveis, contudo a risca de absorção do gás nessa região é fraca, o que limita a detecção deste gás.

Como o laser DFB da empresa LaserTechnology apresenta um comprimento de onda central igual ao da risca de absorção, com um comprimento de onda de 1512,2 nm, acabou-se por escolher este laser para a detecção de  $\text{NH}_3$ .

Para o  $\text{CO}_2$  também se compararam os espectros de absorção obtidos nos sistemas de caracterização e na base de dados do HITRAN, com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente, como representado na Figura 4.20.

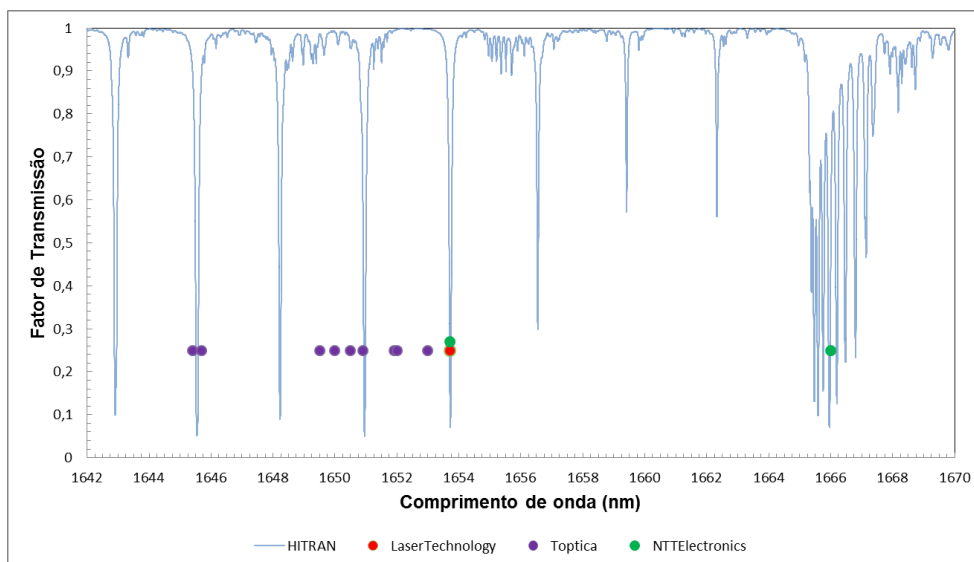


**Figura 4.20 – Comparação dos espectros de absorção de  $\text{CO}_2$  com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente.**

Na região espectral apresentada na Figura 4.20 encontram-se muitas riscas de absorção para o  $\text{CO}_2$ , contudo para evitar as riscas de absorção próximas do  $\text{CO}$ , escolheu-se a região espectral entre os 1571 e os 1573 nm.

Assim os lasers comerciais para a detecção de  $\text{CO}_2$  encontram-se na chamada banda L das telecomunicações, tendo sido escolhido o laser DFB da empresa LaserTechnology com um comprimento de onda central igual ao da risca de absorção com o comprimento de onda de 1572 nm.

A comparação do espectro de absorção do  $\text{CH}_4$  obtido na base de dados do HITRAN com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente apresenta-se na Figura 4.21.



**Figura 4.21 – Comparação do espectro de absorção do CH<sub>4</sub> com os comprimentos de onda centrais dos lasers DFB disponíveis comercialmente.**

As riscas de absorção mais favoráveis para a deteção deste gás apresentam os comprimentos de onda de 1645,7 nm e 1651 nm, como se pode observar na Figura 4.21. Contudo os lasers com comprimentos de onda próximos dos comprimentos de onda destas riscas têm um custo mais elevado do que os lasers com comprimento de onda central igual ao da risca de absorção nos 1653,72 nm. Assim para a deteção do CH<sub>4</sub> selecionaram-se os lasers DFB da empresa NTTElectronics, com os comprimentos de onda centrais de 1653,7 nm e 1666 nm na banda U das telecomunicações.

A seleção de dois comprimentos de onda para a deteção do CH<sub>4</sub> deve-se ao facto das riscas de absorção serem mais fortes do que no caso dos outros gases e porque na zona dos 1666 nm existem outras riscas com menor absorção, o que pode ser vantajoso na deteção de concentrações elevadas de gás com comprimentos de interação superiores a 0,8 m.

Assim ao utilizar-se o laser DFB com um comprimento de onda central de 1666 nm conseguem-se alcançar as riscas de absorção do CH<sub>4</sub> mais fracas, através da respetiva sintonização em comprimento de onda, permitindo a escolha de mais do que um comprimento de onda para absorção do gás. No entanto a risca de absorção nos 1653,7 nm apresenta uma forma mais bem definida e com maior absorção sendo a principal opção na deteção deste gás.

#### 4.5. Caracterização dos lasers DFB

A caracterização dos lasers DFB selecionados na secção 4.4 é importante para a determinação da temperatura e corrente de funcionamento, a inserir no controlador, de modo a sintonizar o comprimento de onda do laser com o da risca de absorção. Com esta caracterização também é possível analisar a gama de comprimentos de onda de funcionamento de cada laser e obter a resposta espectral das células de gás de referência.

O processo utilizado na caracterização dos lasers consiste em variar a corrente e a temperatura no controlador do laser. A temperatura é variada através da alteração do

valor da resistência do termistor do controlador do laser (*Thorlabs*, modelo ITC 510) [48]. Para esta análise, regista-se, o comprimento de onda, a potência do laser, a reta de linearização da corrente em função do comprimento de onda e a risca de absorção do gás.

A resistência  $R$  ( $\Omega$ ) introduzida no controlador do laser é convertida em temperatura  $T(R)$  através da equação dada por [48]:

$$T(R) = \frac{B_{val}T_0}{T_0 \ln\left(\frac{R}{R_0}\right) + B_{val}}; \quad (4.1)$$

onde  $R_0$  (10 k $\Omega$ ) é a resistência nominal do termistor à temperatura nominal  $T_0$  (298,15 K) e  $B_{val}$  (K) corresponde à constante de energia do termistor. A constante de energia do termistor,  $B_{val}$  varia consoante o modelo do laser. Assim o valor de  $B_{val}$  obtido diretamente dos manuais dos lasers DFB (*NEL*, modelo NLK1U5EAAA) com os comprimentos de onda 1653,72 nm e 1666 nm é de 3410 K [49]. Para os lasers DFB fornecidos pela empresa LaserTechnology (*Eblana Photonics*, modelos EP1512 – DM – B01-FM e EP1572 – DM – B01-FM) com os comprimentos de onda 1512 nm e 1572 nm [50, 51], a constante de energia do termistor,  $B_{val}$  é de 3911,31 K obtida através de [52]:

$$B_{val} = -\frac{T_0^2 \alpha}{100}; \quad (4.2)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de temperatura do termistor (-4,4 %/°C) [50, 51]. A conversão da resistência em temperatura apresenta uma relação inversamente proporcional.

Assim para o processo de caracterização desenvolveu-se um sistema que permitiu recolher um conjunto de dados dos lasers e de cada célula de gás de referência de forma automática, para determinar a resistência do termistor do controlador do laser e, conseqüentemente, a temperatura de trabalho do laser que iria fixar o comprimento de onda base.

#### 4.5.1. Desenvolvimento do sistema de caracterização

O sistema de caracterização dos lasers DFB e das células de gás de referência era constituído por um controlador de lasers (*Thorlabs*, modelo ITC 510) [48], um dispositivo para montar os lasers DFB (*Thorlabs*, modelo LM14S2) [53], um analisador de espetros ótico (OSA, *Optical Spectrum Analyzer (Advantest*, modelo Q8384)) [54], um multímetro ótico (*Hewlett Packard*, modelo 8153A) [47] e por um computador com um programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>, que realizava o controlo dos componentes (através de ligações GPIB, *General Purpose Interface Bus*) e o tratamento dos dados, como representado na Figura 4.22.

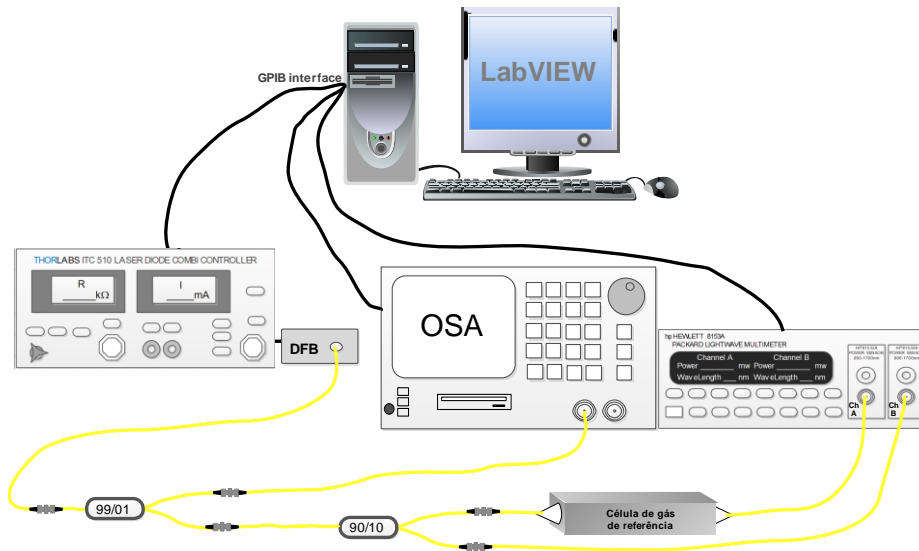


Figura 4.22 – Diagrama do sistema de caracterização dos lasers DFB e células de gás de referência.

Como se pode verificar na Figura 4.22, a parte ótica do sistema era constituída por dois acopladores, o primeiro com uma relação (99/1 %) e o segundo com uma relação de (90/10 %) e por uma célula de gás de referência da *Wavelength References Inc* [39]. O estudo foi realizado para os diferentes lasers adquiridos e respetivas células de gás ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ). Os componentes encontravam-se ligados por fibras óticas monomodo SMF-28 com conetores FC/APC, com a exceção da ligação entre a saída de 99 % do primeiro acoplador e o OSA que era efetuada através de uma fibra monomodo SMF-28 com um conetor FC/APC no lado do acoplador e na extremidade que ligava ao OSA por um conetor FC/UPC (*Ultra Physical Contact*).

A luz que saía do laser DFB era dividida, com uma relação de 99 % para o OSA, onde era detetado o comprimento de onda de emissão do laser e a correspondente potência, e o restante 1 % para o segundo acoplador (90/10 %). A saída de 90 % do segundo acoplador era ligada à célula de gás de referência, com a luz à saída da célula a entrar no canal A do multímetro ótico, enquanto a saída de 10 % do acoplador era ligada diretamente ao canal B do multímetro ótico. A configuração apresentava um percurso direto que terminava no canal B do multímetro ótico (sinal de referência) para normalizar o sinal detetado no canal A e assim tornar as medidas independentes das flutuações de potência de emissão do laser.

No controlador do laser variavam-se os valores da temperatura, através do valor da resistência, e da corrente, para varrer a gama de comprimento de onda do laser DFB e assim obter a resposta espectral da interação com o gás. Para otimizar o controlo de todo o sistema e efetuar o processamento de sinal e registo dos dados em tempo real desenvolveu-se o programa *LASER Characterization Program* em LabVIEW®.

#### 4.5.2. Funcionamento do programa

O princípio de funcionamento do programa *LASER Characterization Program*, desenvolvido em LabVIEW®, tinha como base o fluxograma apresentado na Figura 4.23.

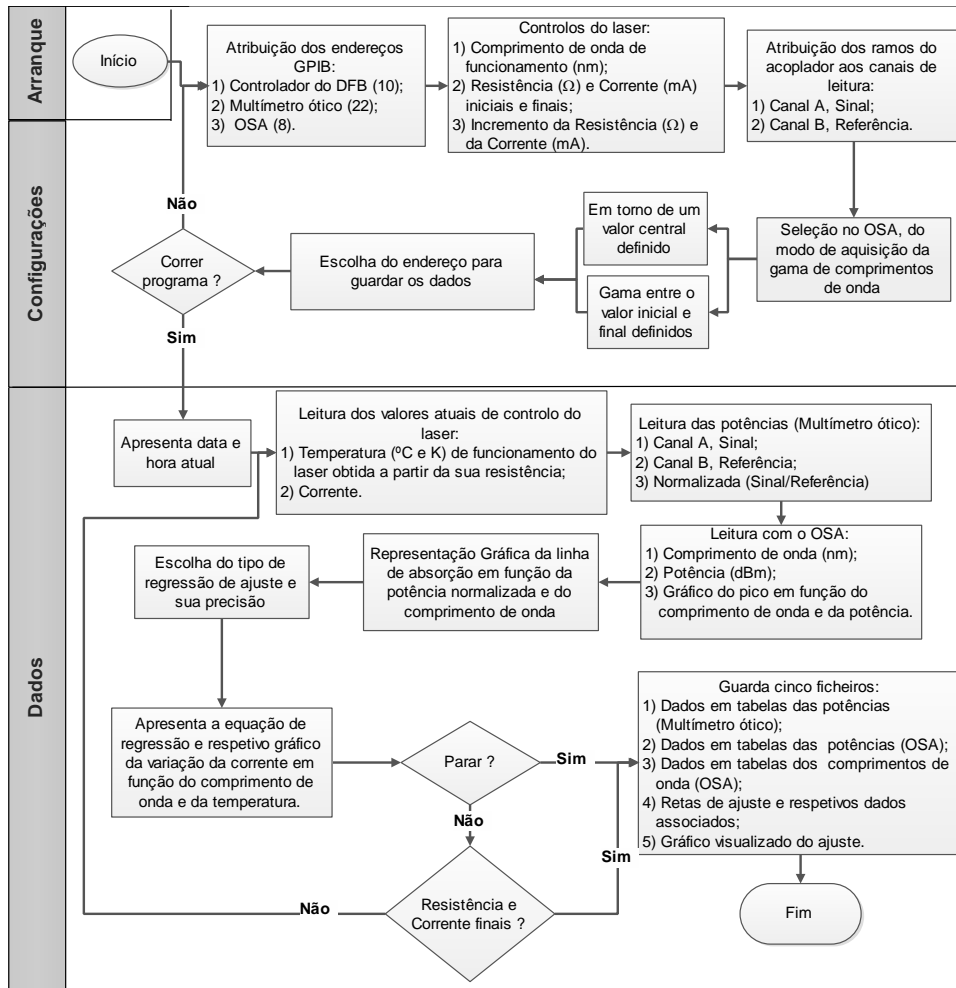
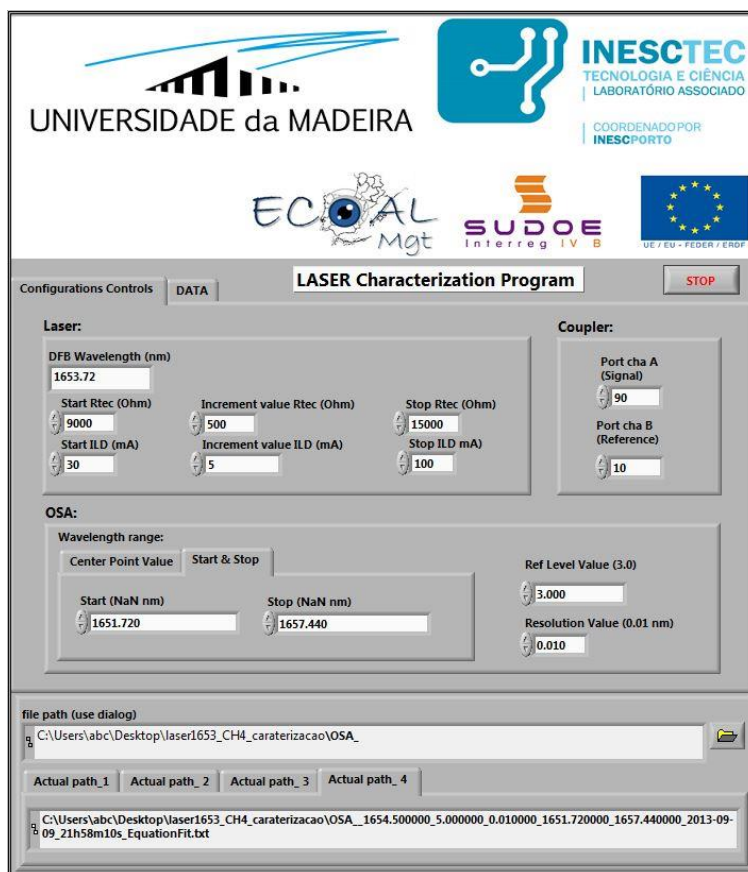


Figura 4.23 – Fluxograma do programa (*LASER Characterization Program*) desenvolvido para caraterização dos lasers DFB e das células de gás de referência.

Como se pode verificar na Figura 4.23, o fluxograma do programa tem três pontos fundamentais: o arranque, as configurações e os dados.

No arranque do programa é inicializada a interface desenvolvida em LabVIEW<sup>®</sup>, com os endereços GPIB configurados nos componentes (controlador de laser – 10, multímetro ótico – 22 e OSA – 8).

Nas configurações do programa o utilizador definia o comprimento de onda de funcionamento do laser, bem como o valor da resistência e da corrente iniciais e finais e respetivos incrementos para o varrimento do espetro. A relação do acoplador que ligava ao multímetro ótico podia ser alterada pelo utilizador para a relação real do acoplador. No OSA podia-se seleccionar o modo de aquisição dos comprimentos de onda: em torno de um comprimento de onda central ou numa gama de comprimentos de onda. Por fim era necessário definir o endereço onde se pretendia guardar os dados e assim o programa de caraterização ficava pronto a iniciar. Na Figura 4.24, apresenta-se a interface gráfica do programa, na secção de controlo das configurações.



**Figura 4.24** – Interface gráfica do programa (*LASER Characterization Program*) na secção do controlo das configurações.

Como ilustrado no exemplo da Figura 4.24, o comprimento de onda do laser era de 1653,72 nm, definido para a deteção de CH<sub>4</sub>. Para a caraterização do laser e da célula de gás de referência (CH<sub>4</sub>), no controlador variou-se a resistência de 9 kΩ a 15 kΩ com um incremento de 0,5 kΩ (corresponde a uma variação de temperatura de 27,41 °C a 16,06 °C com um incremento médio de -0,946 °C) e a corrente de 30 mA a 100 mA com um incremento de 5 mA. O botão STOP estava ativo e os endereços de destino dos dados apresentados, o que significa que o programa terminou e ao seleccionar a secção DATA conseguem-se visualizar os dados guardados em tempo real, como apresentado na Figura 4.25.

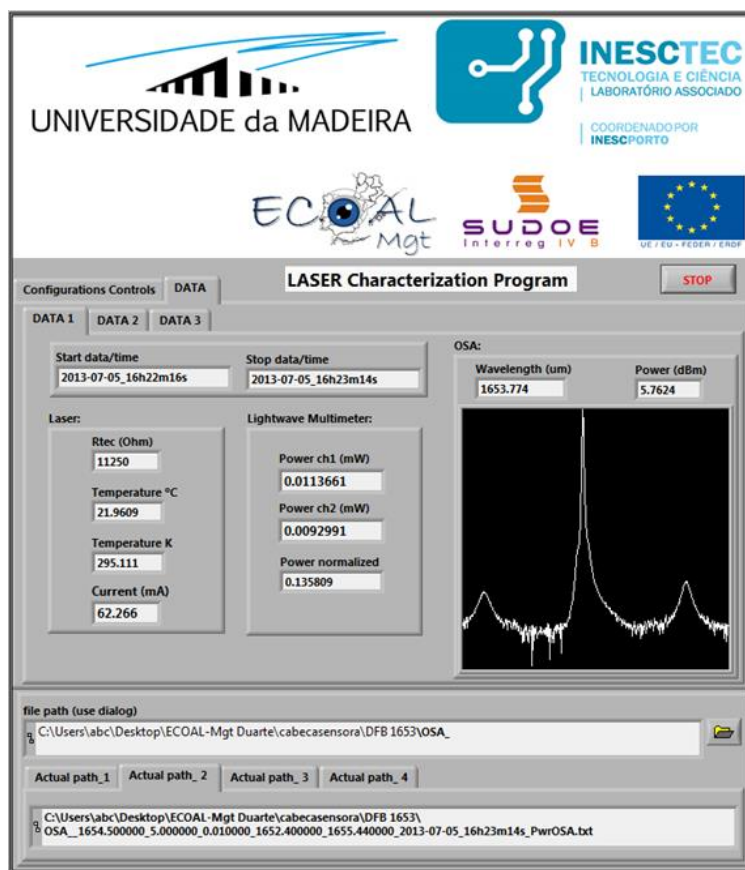


Figura 4.25 – Interface gráfica do programa (*LASER Characterization Program*) na secção dos dados 1 (DATA 1).

Na Figura 4.25 podem-se verificar as condições de varrimento do laser nesse momento, como a temperatura (°C e K) ou resistência de funcionamento e a corrente, que informam o utilizador sobre qual a fase do varrimento em que se encontra, bem como as leituras dos canais do multímetro ótico e a respetiva normalização. O programa permite visualizar o espectro detetado pelo OSA e o respetivo comprimento de onda de pico e potência, bem como outras duas secções de dados (DATA 2 e 3) que apresentam o espectro final do varrimento e a linearização da corrente em função do comprimento de onda para cada valor de temperatura do controlador do laser. As interfaces das secções de dados (DATA 2 e 3) encontram-se no Anexo G, bem como o código do programa desenvolvido em LabVIEW®.

Todos os dados gerados durante o funcionamento do programa de caracterização são guardados em cinco ficheiros, com as devidas identificações, o que permite ao utilizador identificar facilmente os dados.

Na Figura 4.26, apresenta-se uma imagem do sistema para caracterização dos díodos laser DFB e das células de gás de referência implementado em laboratório.



Figura 4.26 – Imagem do sistema montado em laboratório para caracterização dos lasers DFB e das células de gás de referência.

### 4.5.3. Apresentação e análise dos resultados

As caracterizações dos lasers DFB com emissão nos comprimentos de onda de 1512 nm (NH<sub>3</sub>), 1572 nm (CO<sub>2</sub>), 1653,72 nm (CH<sub>4</sub>) e 1666 nm (CH<sub>4</sub>) são apresentadas para cada gás e são escolhidos os valores de temperatura e corrente de funcionamento a parametrizar nos sistemas de deteção de gás com as técnicas DAS e WMS, para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção.

#### Amónia (NH<sub>3</sub>)

Para a caracterização do laser DFB com o comprimento de onda de emissão nos 1512 nm e da célula de gás (NH<sub>3</sub>) de referência, definiram-se na secção de controlo das configurações, do programa (*LASER Characterization Program*) desenvolvido em LabVIEW®, os parâmetros apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o NH<sub>3</sub>.

Controlador Laser	Inicial	Incremento	Final	Acoplador		OSA (Gama de aquisição dos comprimentos de onda (nm))	
				Ramo A		Inicial	
Resistência (kΩ)	9	0,5	15	Ramo A	90		1510,5
Temperatura (°C)	27,41	-0,946	16,06	Ramo B	10	Final	1513,5
Corrente (mA)	0	5	100				

Na Figura 4.27 apresenta-se o resultado do varrimento da corrente em função da gama de comprimentos de onda de emissão do laser DFB (1512 nm) para várias temperaturas, bem como a risca de absorção do NH<sub>3</sub>.

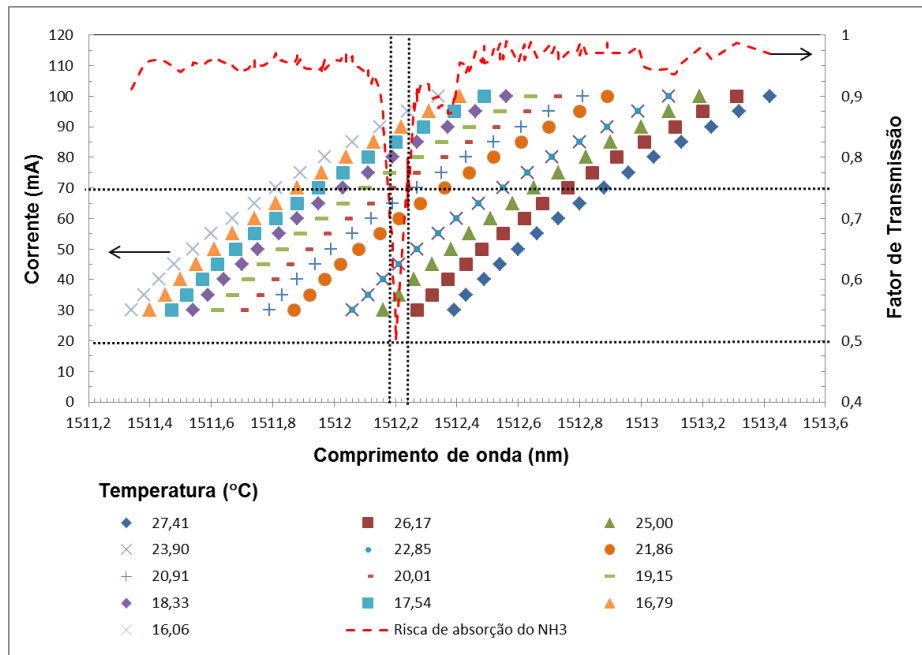


Figura 4.27 – Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetiva risca de absorção do NH<sub>3</sub> detetada pelo varrimento.

Como se pode observar na Figura 4.27, ao variar o comprimento de onda de emissão do laser DFB (eixo das abcissas) em função da corrente (eixo esquerdo das ordenadas) e da temperatura apenas se consegue detetar uma risca de absorção do NH<sub>3</sub>. A risca de absorção do NH<sub>3</sub> apresenta um comprimento de onda central de 1512,21 nm e uma largura a meia altura de 59 pm.

O comprimento de onda de emissão do laser encontrava-se sintonizado com o da risca de absorção na gama de temperaturas de 16,06 °C a 25 °C e de corrente de 30 mA a 95 mA. Para a temperatura de 21,86 °C, representou-se na Figura 4.28 a variação do comprimento de onda em função da corrente.

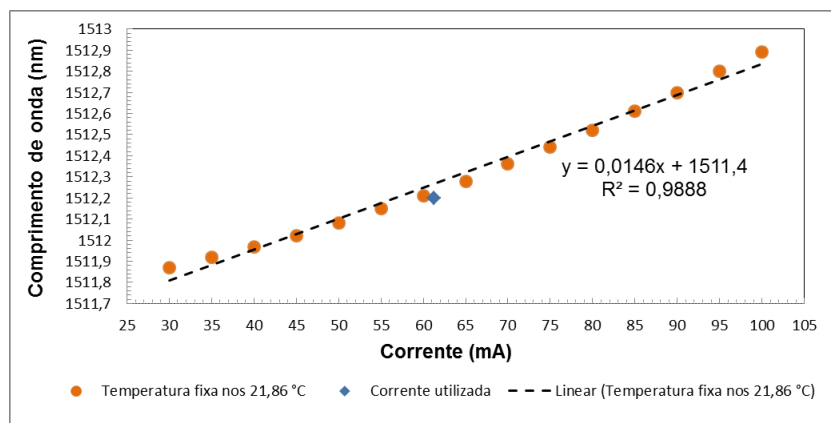
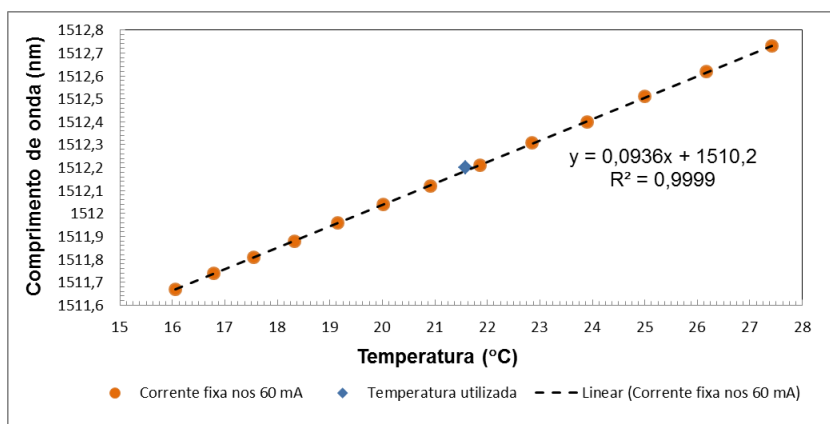


Figura 4.28 – Variação do comprimento de onda (DFB 1512 nm) em função da corrente para uma temperatura de 21,86 °C.

Analisando a Figura 4.28 verifica-se que com a temperatura nos 21,86 °C, o valor de corrente para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1512,21 nm) é de 60 mA, contudo na prática verificou-se a sintonia para o valor de 61,3 mA (ponto azul). Os dados da variação do comprimento de onda

em função da corrente para a temperatura de 21,86 °C apresentaram um coeficiente de ajuste linear de 0,0146 nm/mA.

Com a corrente fixa nos 60 mA procedeu-se ao estudo da variação do comprimento de onda em função da temperatura como apresentado na Figura 4.29.



**Figura 4.29 – Variação do comprimento de onda (DFB 1512 nm) em função da temperatura para uma corrente de 60 mA.**

Na Figura 4.29 verifica-se que a variação do comprimento de onda em função da temperatura para a corrente de 60 mA apresenta um coeficiente de ajuste linear de 0,0936 nm/°C.

Para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1512,21 nm) utilizou-se na prática a temperatura nos 21,58 °C (ponto azul) e realizou-se a sintonização através da corrente, conseguindo-se um ajuste fino o que não é possível com a temperatura.

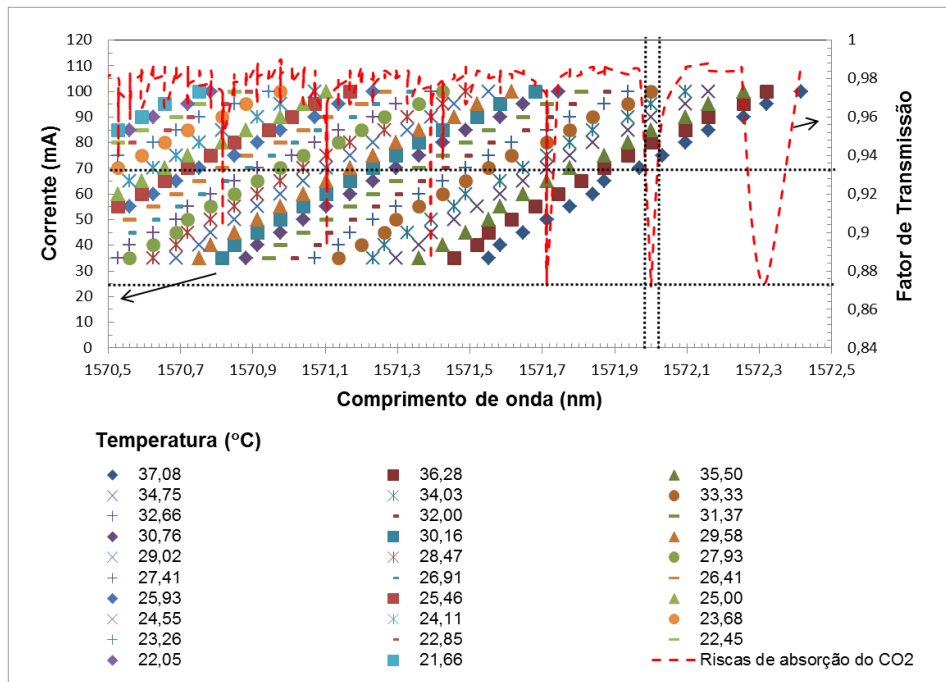
### Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

Para a caracterização do laser DFB com um comprimento de onda de emissão nos 1572 nm e da célula de gás (CO<sub>2</sub>) de referência, definiram-se na secção de controlo das configurações, do programa (*LASER Characterization Program*) desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>, os parâmetros apresentados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o CO<sub>2</sub>.**

Controlador Laser	Inicial	Incremento	Final	Acoplador		OSA (Gama de aquisição dos comprimentos de onda (nm))	
Resistência (kΩ)	6	0,2	11,6	Ramo A	90	Inicial	1569,5
Temperatura (°C)	37,08	-0,5507	21,66	Ramo B	10	Final	1573,5
Corrente (mA)	30	5	100				

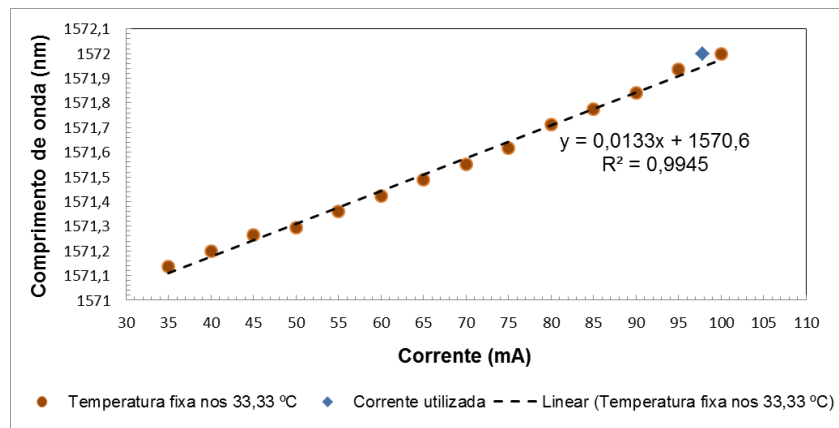
O resultado do comprimento de onda de emissão do laser DFB (1572 nm) em função do varrimento da corrente, para as várias temperaturas e a risca de absorção do CO<sub>2</sub> encontram-se representados na Figura 4.30.



**Figura 4.30 –** Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetivas riscas de absorção do CO<sub>2</sub> detetadas pelo varrimento.

Analisando a Figura 4.30, verifica-se que a variação do comprimento de onda de emissão do laser DFB (eixo das abcissas), em função da corrente (eixo esquerdo das ordenadas) e da temperatura, permitiu detetar um conjunto de riscas de absorção de CO<sub>2</sub> com diferentes fatores de transmissão (eixo direito das ordenadas). Como o comprimento de onda central do laser DFB era de 1572 nm, a risca de absorção escolhida tinha o mesmo comprimento de onda e uma largura a meia altura de 40 pm. Tendo em conta que a gama de comprimentos de onda de emissão do laser DFB consegue abranger mais do que uma risca, torna-se possível, nas técnicas DAS e WMS, utilizar outra risca de absorção para a deteção de CO<sub>2</sub>.

O comprimento de onda de emissão do laser encontra-se sintonizado com o da risca de absorção escolhida na gama de temperaturas de 33,33 °C a 37,08 °C, e de correntes de 70 mA a 100 mA. A variação do comprimento de onda em função da corrente para a temperatura de 33,33 °C encontra-se representada na Figura 4.31.



**Figura 4.31 –** Variação do comprimento de onda (DFB 1572 nm) em função da corrente para uma temperatura de 33,33 °C.

Como se pode observar na Figura 4.31, com a temperatura nos 33,33 °C o valor de corrente para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1572 nm) é de 100 mA, porém, na prática, a sintonização ocorreu para os 97,8 mA (ponto azul). A variação do comprimento de onda em função da corrente para a temperatura de 33,33 °C apresenta um coeficiente de ajuste linear de 0,0133 nm/mA.

Com a corrente fixa nos 100 mA procedeu-se ao estudo da variação do comprimento de onda em função da temperatura como apresentado na Figura 4.32.

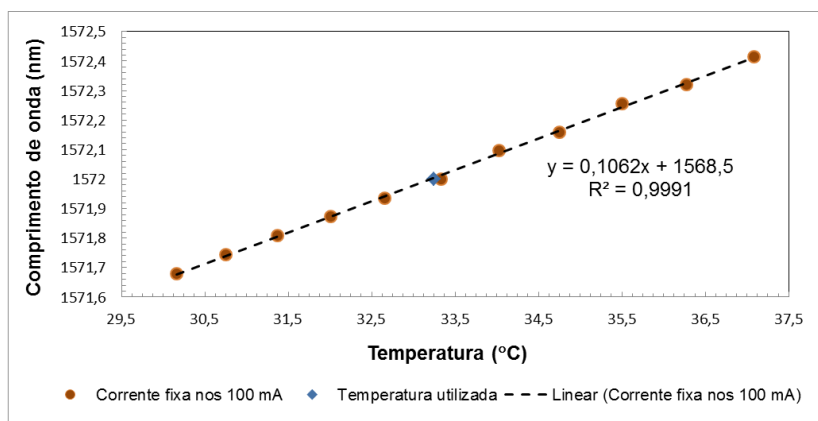


Figura 4.32 – Variação do comprimento de onda (DFB 1572 nm) em função da temperatura para uma corrente de 100 mA.

Analisando a Figura 4.32, verifica-se que a variação do comprimento de onda, em função da temperatura para a corrente de 100 mA, apresenta um coeficiente de ajuste linear de 0,1062 nm/°C. A temperatura utilizada na prática para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1572 nm) foi de 33,24 °C (ponto azul).

### Metano (CH<sub>4</sub>)

Na secção de controlo das configurações do programa (*LASER Characterization Program*) desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> definiram-se os parâmetros apresentados na Tabela 4.4 para a caracterização do laser DFB com um comprimento de onda de emissão nos 1653,72 nm e da célula de gás (CH<sub>4</sub>) de referência.

Tabela 4.4 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o CH<sub>4</sub>.

Controlador Laser	Inicial	Incremento	Final	Acoplador		OSA (Gama de aquisição dos comprimentos de onda (nm))	
						Inicial	Final
Resistência (kΩ)	9	0,5	15	Ramo A	90	Inicial	1651
Temperatura (°C)	27,77	-1,082	14,79	Ramo B	10	Final	1655
Corrente (mA)	30	5	100				

Na Figura 4.33 apresenta-se o resultado do varrimento da gama de comprimentos de onda de emissão do laser DFB (1653,72 nm) em função da corrente para várias temperaturas, bem como a risca de absorção do CH<sub>4</sub>.

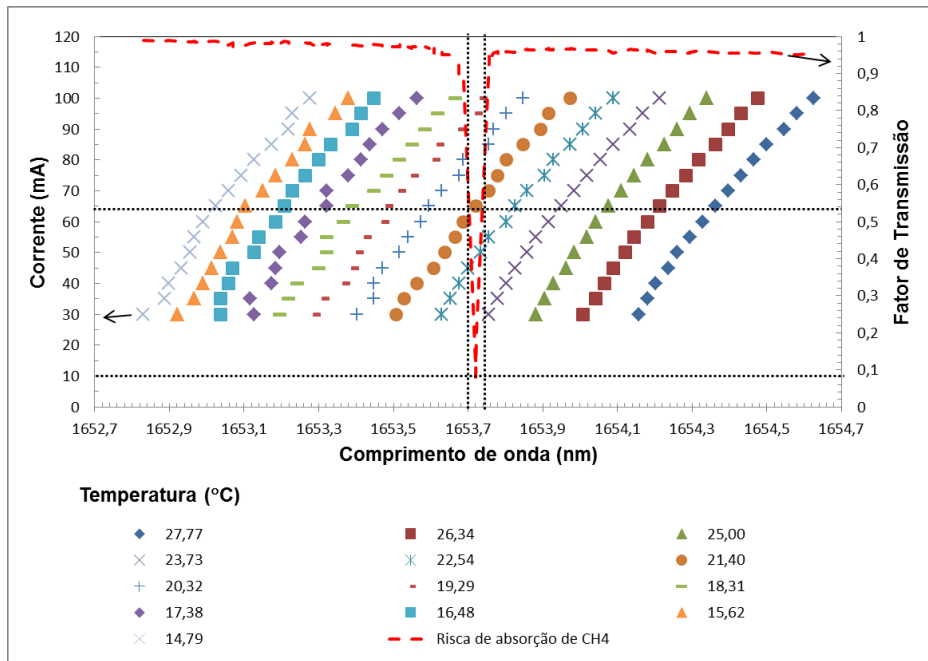


Figura 4.33 – Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetiva risca de absorção do CH<sub>4</sub> detetada pelo varrimento.

Como se pode observar na Figura 4.33, ao variar o comprimento de onda de emissão do laser DFB (eixo das abcissas), em função da corrente (eixo esquerdo das ordenadas) e da temperatura, consegue-se detetar a risca de absorção de CH<sub>4</sub> em função do fator de transmissão (eixo direito das ordenadas), com um comprimento de onda central de 1653,72 nm e uma largura a meia altura de 41 pm.

O comprimento de onda de emissão do laser encontra-se sintonizado com o da risca de absorção na gama de temperaturas de 19,29 °C a 22,54 °C e de correntes de 45 mA a 100 mA.

Para a temperatura de 21,40 °C representou-se na Figura 4.34 a variação do comprimento de onda em função da corrente.

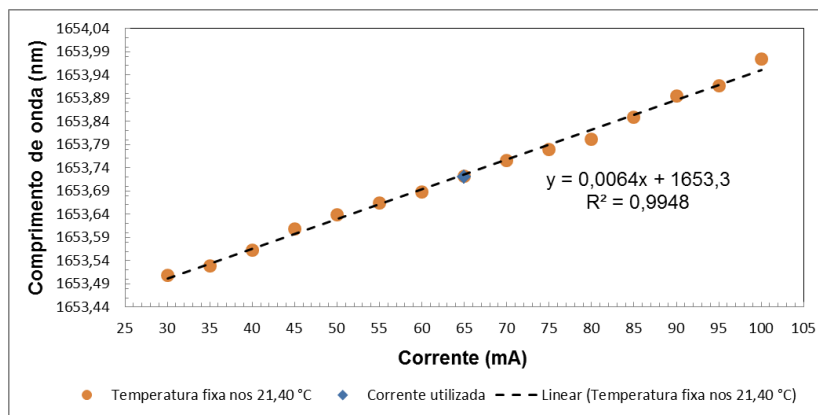


Figura 4.34 – Variação do comprimento de onda (DFB 1653,72 nm) em função da corrente para uma temperatura de 21,40 °C.

Analisando a Figura 4.34, verifica-se que com a temperatura nos 21,40 °C o valor de corrente para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1653,72 nm) era de 65 mA, utilizando-se na prática o mesmo valor (ponto azul). Para a temperatura de 21,40 °C variou-se o comprimento de onda em função da corrente, obtendo-se um coeficiente de ajuste linear de 0,0064 nm/mA.

Com a corrente fixa nos 65 mA procedeu-se ao estudo da variação do comprimento de onda em função da temperatura como apresentado na Figura 4.35.

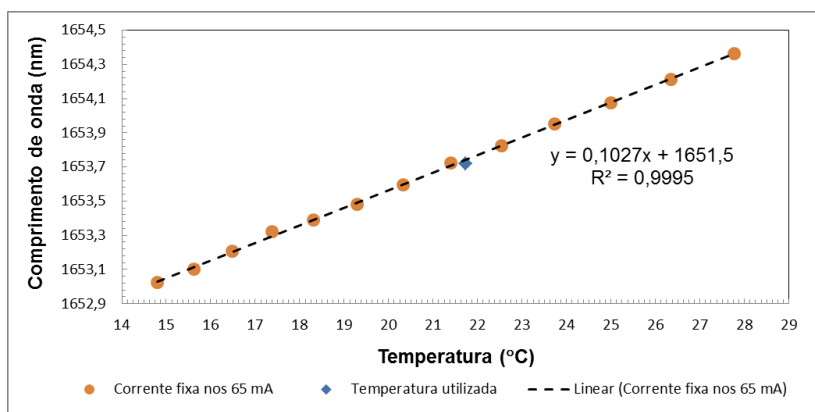


Figura 4.35 – Variação do comprimento de onda (DFB 1653,72 nm) em função da temperatura para uma corrente de 65 mA.

Na Figura 4.35 verifica-se que a variação do comprimento de onda em função da temperatura para a corrente de 65 mA apresenta um coeficiente de ajuste linear de 0,1027 nm/°C. Para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1653,72 nm) utilizou-se na prática a temperatura nos 21,73 °C (ponto azul).

Para a caracterização do laser DFB com um comprimento de onda de emissão nos 1666 nm e da célula de gás (CH<sub>4</sub>) de referência, na secção de controlo das configurações do programa (*LASER Characterization Program*) desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>, definiram-se os parâmetros apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros da secção de controlo das configurações do programa desenvolvido, para o CH<sub>4</sub>.

Controlador Laser	Inicial	Incremento	Final	Acoplador		OSA (Gama de aquisição dos comprimentos de onda (nm))	
						Inicial	Final
Resistência (kΩ)	7	0,25	12	Ramo A	90	Inicial	1664
Temperatura (°C)	34,60	-0,714	20,32	Ramo B	10	Final	1668
Corrente (mA)	30	5	100				

Na Figura 4.36 apresenta-se o resultado do varrimento da gama de comprimentos de onda de emissão do laser DFB (1666 nm) em função da corrente para várias temperaturas, bem como as riscas de absorção do CH<sub>4</sub>.

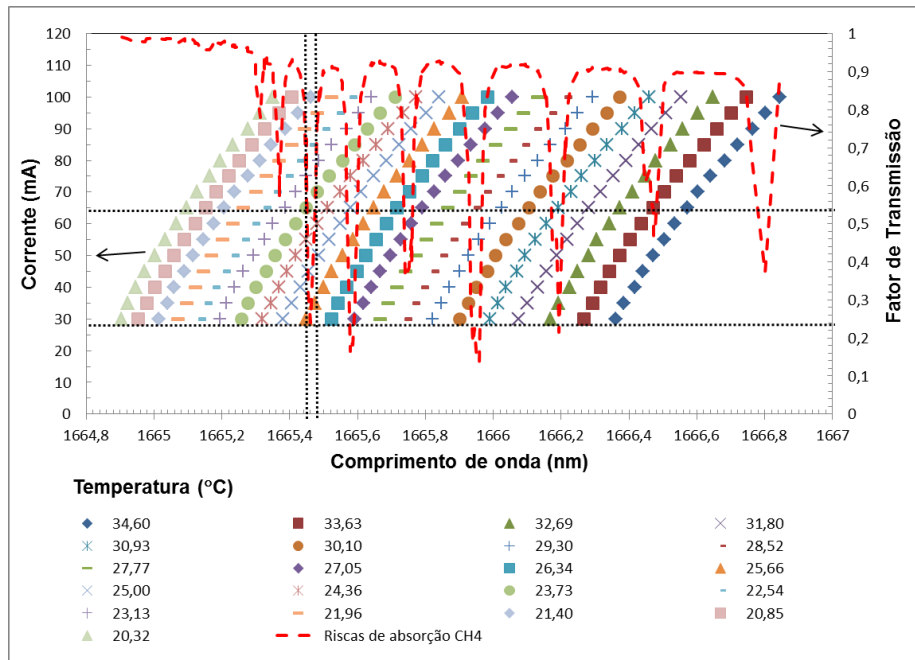


Figura 4.36 – Variação do comprimento de onda de emissão do laser em função da corrente para uma determinada temperatura e respetivas riscas de absorção do CH<sub>4</sub> detetadas pelo varrimento.

Analisando a Figura 4.36 verifica-se que a variação do comprimento de onda de emissão do laser DFB (eixo das abcissas) em função da corrente (eixo esquerdo das ordenadas) e da temperatura permitiu detetar um conjunto de riscas de absorção de CH<sub>4</sub> com diferentes fatores de transmissão (eixo direito das ordenadas).

A risca de absorção com um comprimento de onda de 1665,46 nm e largura a meia altura do máximo de 30 pm foi a escolhida. Contudo, tendo em conta que a gama de comprimentos de onda de emissão do laser DFB consegue abranger mais do que uma risca, este facto possibilita que, nas técnicas DAS e WMS, outra risca de absorção para a deteção de CH<sub>4</sub> seja utilizada.

O comprimento de onda de emissão do laser encontrava-se sintonizado com o da risca de absorção escolhida na gama de temperaturas de 21,40 °C a 25,66 °C e de correntes de 30 mA a 100 mA. A variação do comprimento de onda em função da corrente para a temperatura de 23,73 °C encontra-se representada na Figura 4.37.

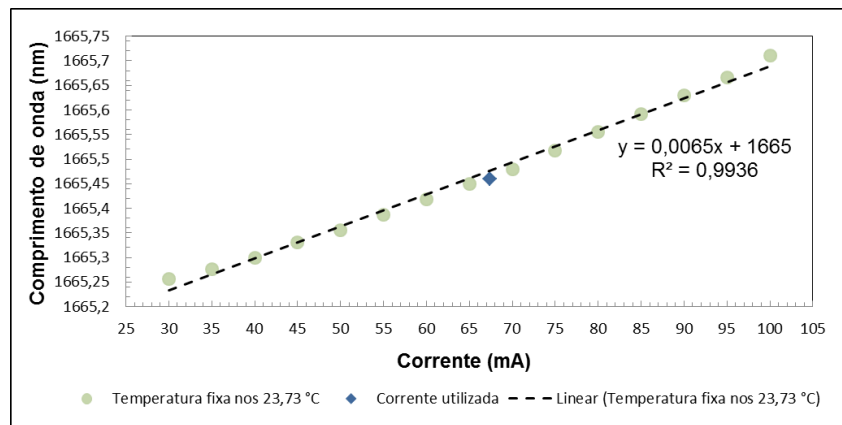
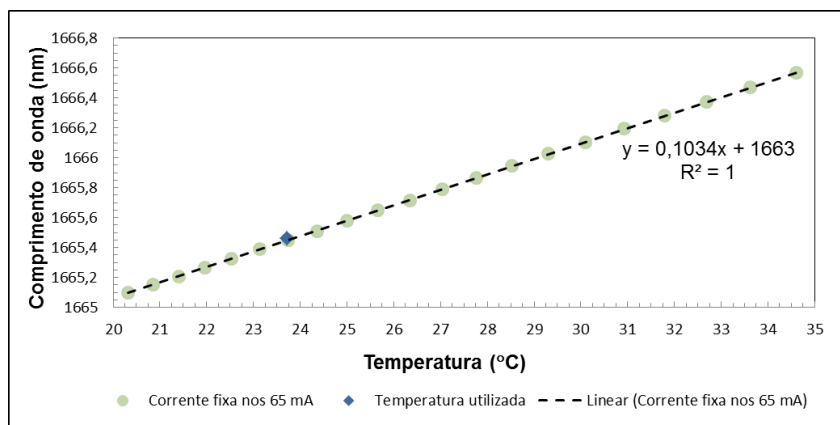


Figura 4.37 – Variação do comprimento de onda (DFB 1666 nm) em função da corrente para uma temperatura de 23,73 °C.

Analisando a Figura 4.37 verifica-se que com a temperatura nos 23,73 °C, o valor de corrente necessário para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1665,46 nm) era de 65 mA, contudo na prática verificou-se a sintonia nos 67,4 mA (ponto azul). Os dados da variação do comprimento de onda em função da corrente para a temperatura de 23,73 °C apresentam um coeficiente de ajuste linear de 0,0065 nm/mA.

Com a corrente fixa nos 65,0 mA procedeu-se ao estudo da variação do comprimento de onda em função da temperatura, como representado na Figura 4.38.



**Figura 4.38 – Variação do comprimento de onda (DFB 1666 nm) em função da temperatura para uma corrente de 65 mA.**

Na Figura 4.38 verifica-se que a variação do comprimento de onda em função da temperatura para a corrente de 65 mA apresenta um coeficiente de ajuste linear de 0,1034 nm/°C.

Para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da risca de absorção (1665,46 nm) utilizou-se na prática a temperatura nos 23,72 °C (ponto azul).

Em resumo, na Tabela 4.6 apresentam-se os parâmetros utilizados para sintonizar o comprimento de onda do laser com o da respetiva risca de absorção do gás, servindo de base para a implementação dos sistemas com as técnicas de espectroscopia (DAS e WMS).

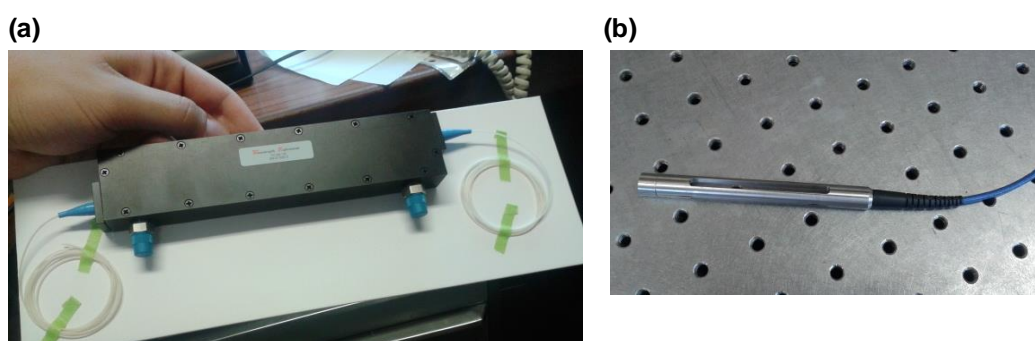
**Tabela 4.6 – Resumo dos parâmetros selecionados para as riscas de absorção dos gases.**

Gás a detetar	Controlador Laser		Comprimento de onda do laser (nm)	Largura a meia altura da risca de absorção (pm)
	Temperatura (°C)	Corrente (mA)		
Amónia (NH <sub>3</sub> )	21,58	61,3	1512,21	59
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	33,24	97,8	1572,00	40
Metano (CH <sub>4</sub> )	21,73	65,0	1653,72	41
	23,72	67,4	1665,46	30



## 5. Sistemas sensores em fibra ótica para a deteção de gases

Os sistemas sensores em fibra ótica para a deteção de gases ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) através das técnicas DAS e WMS eram constituídos por duas aplicações desenvolvidas em LabVIEW<sup>®</sup>, células de gás, duas células de fluxo óticas (como as apresentadas na Figura 5.1), e outros componentes optoeletrónicos para a aquisição dos dados.



**Figura 5.1** – Células de fluxo óticas de: (a) múltiplas passagens da *Wavelength References* e (b) percurso aberto em reflexão.

A célula de fluxo de múltiplas passagens da *Wavelength References*, apresentada na Figura 5.1 (a), tem uma estrutura compacta com duas entradas/saídas para o gás e um percurso ótico de origem de 80 cm, que foi duplicado ao ligar-se uma fibra SMF-28 com um espelho de Titânio numa das pontas (a explicação da construção do espelho de Titânio encontra-se no Anexo H), permitindo, assim, trabalhar em reflexão e aumentar o percurso de interação com o gás.

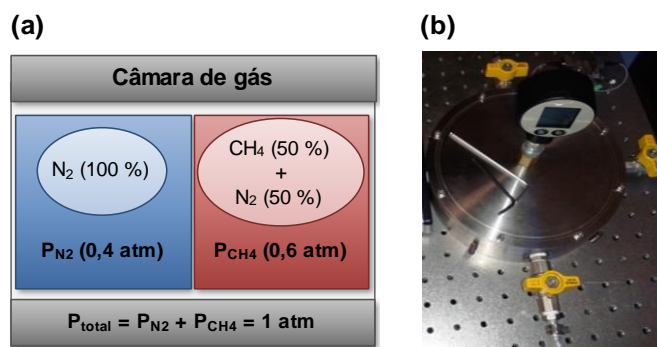
Na Figura 5.1 (b) pode-se observar uma célula de fluxo com um percurso ótico aberto de 16 cm, que funcionam em reflexão, e que permite uma interação mais fácil com o gás, embora não seja muito vantajosa para utilizar em locais com alguns detritos. Outros modelos de células de fluxo óticas podem ser facilmente utilizados com os sistemas desenvolvidos, conseguindo-se um percurso ótico de interação adaptável.

Para testar a resposta dos sistemas sensores em fibra ótica na deteção de gases através das técnicas DAS e WMS utilizaram-se quatro garrafas de gás fornecidas pela Linde AG, com as seguintes misturas de calibração:

- 50 % de  $\text{CH}_4$  em resto de  $\text{N}_2$  (Azoto);
- 100 % de  $\text{CO}_2$  (pureza  $\geq 99,5$  %);
- 100 % de  $\text{N}_2$  (pureza  $\geq 99,9$  %);
- 10 % de  $\text{NH}_3$  em resto de  $\text{N}_2$  (Azoto).

As misturas de calibração dos gases ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) adquiridas foram diluídas com azoto ( $\text{N}_2$ ) para se obterem diferentes concentrações. O processo de diluição teve como base a lei de Dalton, ou lei das pressões parciais, válida para gases ideais, em que a pressão total de uma mistura gasosa é igual à soma das pressões parciais dos gases constituintes dessa mistura [31, 55]. Pode-se considerar um gás ideal ao trabalhar-se com pressões da ordem de 1 atm ou inferiores, situação em que os gases possuem

densidades muito baixas [31, 55]. Assim, na Figura 5.2, apresenta-se o exemplo da diluição de CH<sub>4</sub> para explicar o processo utilizado na diluição dos gases e a câmara de gás com o manómetro digital (*Keller ECO 1*) utilizada em laboratório.



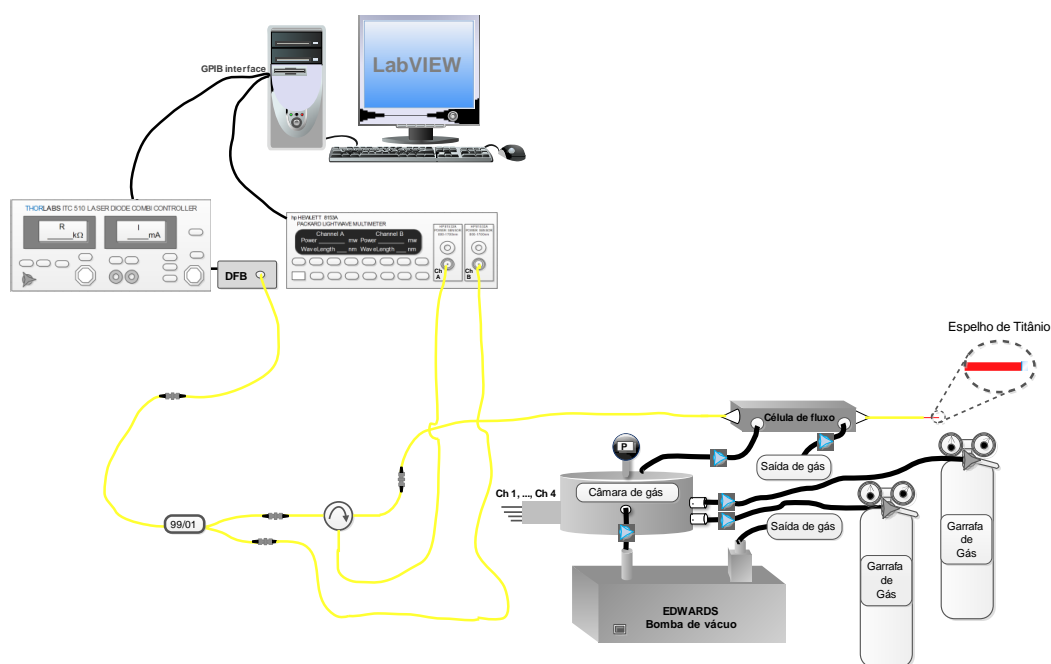
**Figura 5.2 – Câmara de gás: (a) Diagrama do processo de diluição de gases e (b) com manómetro digital (*Keller ECO 1*) utilizada em laboratório.**

O gás ou ar contido na camara era extraído através da bomba de vácuo (*Edwards*) antes de se realizarem as diluições, para colocar a pressão na câmara a 0 atm. Com o volume e temperatura da câmara constantes inseria-se o N<sub>2</sub> até uma dada pressão e de seguida o gás que se queria diluir até à pressão de 1 atm.

Assim, como se pode observar no exemplo apresentado na Figura 5.2 (b), inseriu-se 100 % de N<sub>2</sub> na câmara até esta ficar a uma pressão de 0,4 atm e depois 50 % de CH<sub>4</sub> em resto de N<sub>2</sub> até à pressão de 1 atm, controlando-se a pressão através do manómetro digital (*Keller ECO 1*). A concentração de gás obtida para este exemplo era de 30 % de CH<sub>4</sub> em resto de N<sub>2</sub>, a qual é obtida multiplicando-se a pressão parcial de cada gás pela concentração introduzida de acordo com a equação (3.8) dos gases ideais apresentada no capítulo 3.

## 5.1. Sistema de deteção de gases com a técnica DAS

Para a deteção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) com a técnica DAS (*Direct absorption spectroscopy*) desenvolveu-se um sistema sensor em fibra ótica como o apresentado na Figura 5.3, que integrava um controlador de laser (*Thorlabs*, modelo ITC 510) [48], um dispositivo para montar os lasers DFB (*Thorlabs*, modelo LM14S2) [53], um multímetro ótico (*Hewlett Packard*, modelo 8153A) [47] e um computador com o programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> para controlar os equipamentos e efetuar o processamento, tratamento e apresentação dos dados.



**Figura 5.3 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica DAS.**

Como se pode observar na Figura 5.3, o sinal proveniente do laser DFB entrava num acoplador que permitia retirar 99 % do sinal ótico para a entrada do circulador e o restante 1 % para o canal B do multímetro ótico. O circulador reencaminhava o sinal para a célula de fluxo de múltiplas passagens da *Wavelength References* (160 cm de interação) ligada a uma fibra SMF-28 com um espelho de Titânio numa das pontas que por sua vez refletia o sinal para o canal A do multímetro ótico, através do circulador.

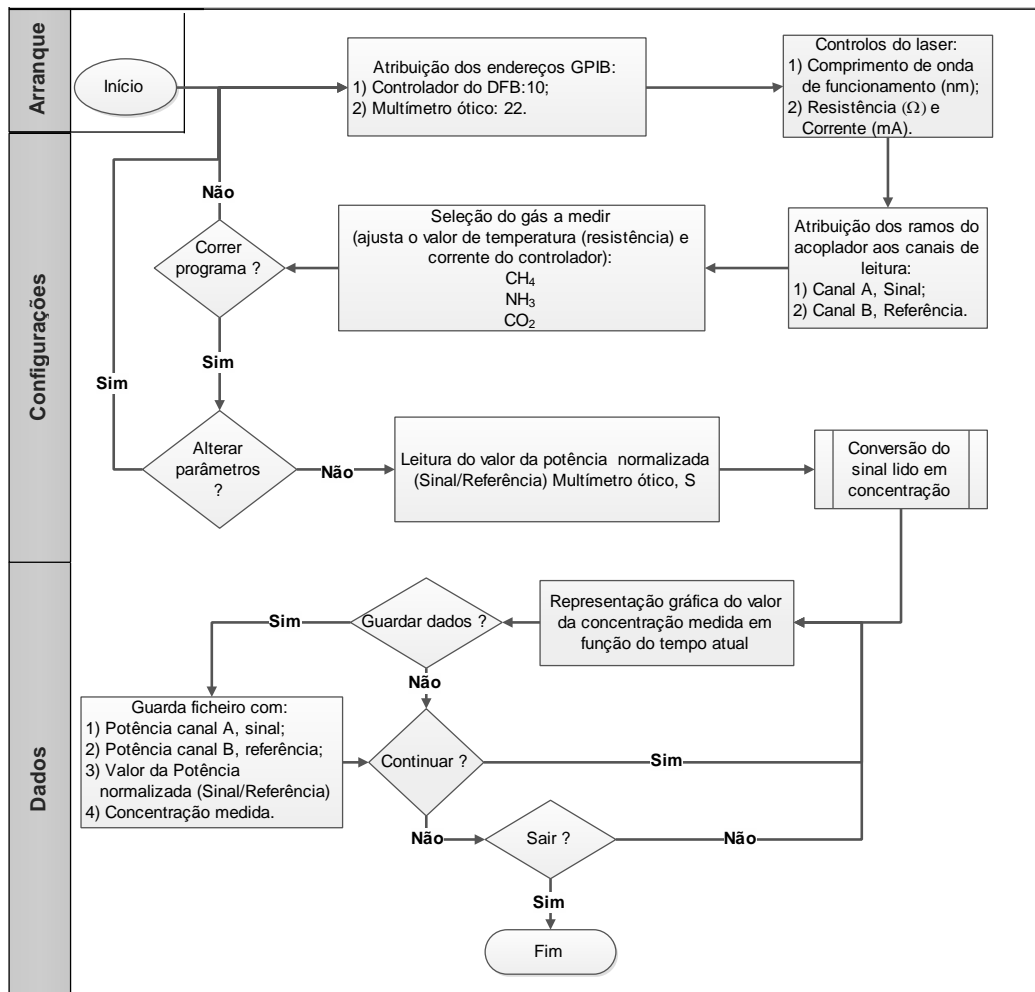
Quando se utilizavam células de fluxo com o percurso ótico aberto, como a apresentada na Figura 5.1 (b), as medidas dos gases realizavam-se no interior da câmara de gás, para que não existisse fuga de gás e fosse possível criar um ambiente de medida seguro.

Os tubos que estabeleciam a ligação entre a câmara, a célula de fluxo, as garrafas de gás e a bomba de vácuo eram feitos de aço inox com um diâmetro de 6 mm o que permitia um fluxo reduzido.

Para extrair o gás ou ar contido na câmara e na célula de fluxo utilizou-se uma bomba de vácuo (*Edwards*), reduzindo a pressão de 1 atm para 0 atm. A válvula entre a ligação da câmara e a célula de fluxo era fechada após a extração do gás, ficando a célula a uma pressão de 0 atm. O gás a ser detetado era introduzido na câmara até esta ficar a uma pressão atmosférica e assim conseguia-se transferir o gás para a célula de fluxo onde se efetuavam as medidas. Para controlar a pressão utilizou-se o manómetro digital (*Keller ECO 1*).

### 5.1.1. Funcionamento do programa

O princípio de funcionamento do programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> para controlar os equipamentos, efetuar o processamento, tratamento e apresentação dos dados encontra-se descrito no fluxograma apresentado na Figura 5.4.



**Figura 5.4 – Fluxograma do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema sensor em fibra ótica para deteção de gases com a técnica DAS.**

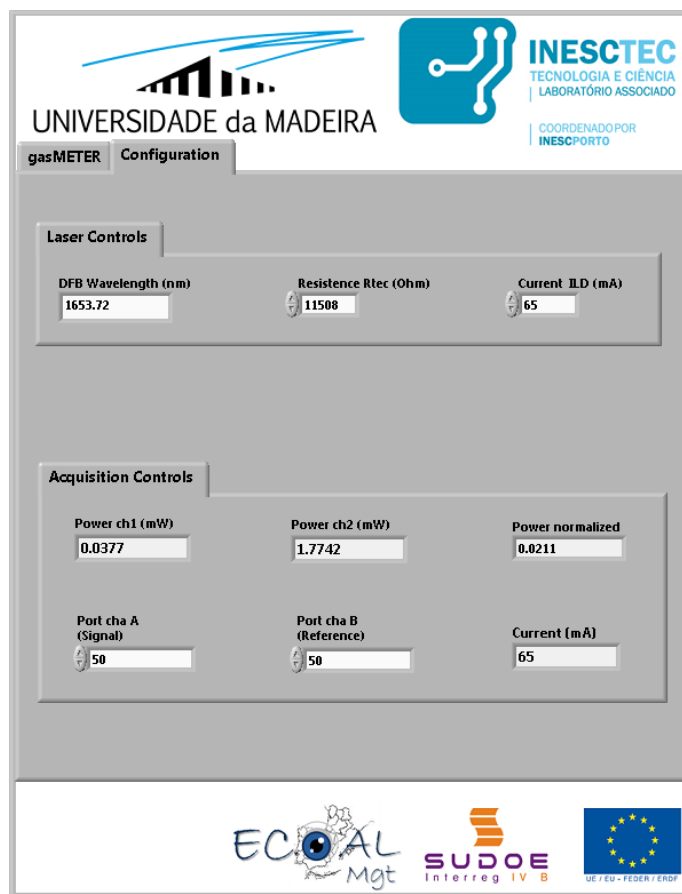
No arranque do programa, a interface desenvolvida em LabVIEW® era inicializada com os endereços GPIB 10 e 22 configurados no controlador do laser e no multímetro ótico, respetivamente.

Ao seleccionar-se no programa o gás que se pretendia medir, atribuía-se automaticamente o valor da temperatura e da corrente para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da respetiva risca de absorção do gás, com base nos dados apresentados na Tabela 4.6. No entanto, a resistência e a corrente de funcionamento do laser, bem como o seu comprimento de onda, podiam ser definidos pelo próprio utilizador.

Outro parâmetro que o programa permitia alterar no sistema, caso se pretendesse reduzir o sinal enviado para a célula de fluxo, era a relação do acoplador, bastando para isso inserir-se a relação real do acoplador.

A normalização realizada no programa, do sinal detetado no canal A do multímetro ótico pelo sinal detetado no canal B, permitia obter uma medida independente das flutuações de potência de emissão do laser.

Na Figura 5.5 apresenta-se a interface gráfica do programa na secção de configuração.



**Figura 5.5 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica DAS, na secção de configuração.**

Como se pode observar na Figura 5.5, o utilizador podia definir a resistência e a corrente, para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser DFB com o da risca de absorção, e também atribuir o comprimento de onda de leitura no multímetro ótico. Neste exemplo, os parâmetros atribuídos na secção de configuração do programa são os indicados para a deteção de CH<sub>4</sub>, apresentando-se a leitura dos canais do multímetro ótico, respetiva normalização e a corrente de funcionamento do laser.

Na Figura 5.6 representa-se a secção principal da interface gráfica do programa, designada de gasMETER.

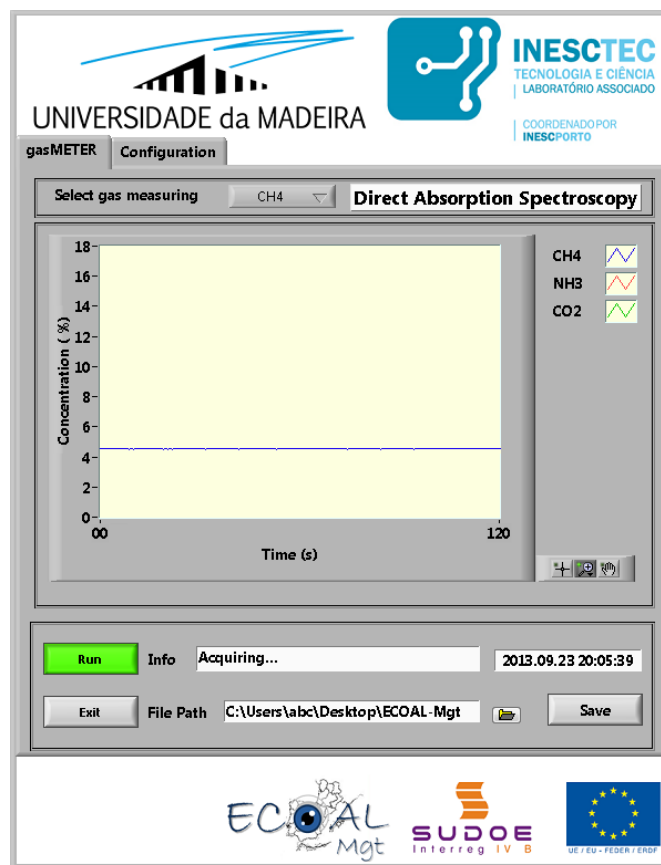


Figura 5.6 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica DAS, na secção principal de medida (gasMETER).

Na interface apresentada na Figura 5.6 pode-se visualizar o botão de seleção do gás a medir (no exemplo está selecionado o CH<sub>4</sub>), bem como o gráfico da concentração do gás detetado em função do tempo.

Quando se inicializava o programa, o botão *Run* fica assinalado a verde e aparecia a informação que se estavam a adquirir dados. A data e o tempo atuais eram apresentados, bem como a pasta de destino onde se pretendia guardar os dados após seleccionar o botão *Save*. O código do programa desenvolvido em LabVIEW® encontra-se no Anexo I.

## 5.2. Sistema de deteção de gases com a técnica WMS

O sistema sensor em fibra ótica desenvolvido para a deteção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) com a técnica WMS integrava:

- um controlador de laser (*Thorlabs*, modelo ITC 510) [48];
- um dispositivo para montar os lasers DFB (*Thorlabs*, modelo LM14S2) [53];
- um multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A) [47];
- dois amplificadores *lock-in* (*Stanford Research*, modelo SR530)[56];
- um bloco de conetores de entrada e saída BNC (NI BNC-2110) [44];
- uma placa de aquisição de dados interna (*plug-in*) NI PCI-6040E [42];

- um computador com o programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> para controlar os equipamentos e realizar o processamento e apresentação dos dados.

A configuração do sistema para detecção de gases com a técnica WMS, através da célula de fluxo de múltiplas passagens em reflexão (160 cm de interação), encontra-se representada na Figura 5.7.

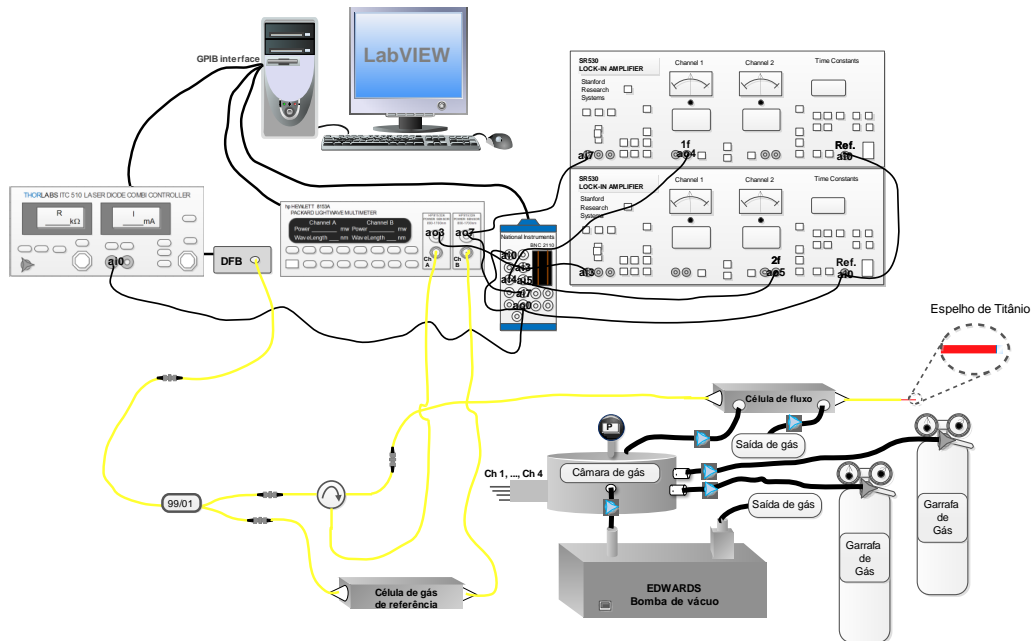


Figura 5.7 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a detecção de gases com a técnica WMS.

Como se pode verificar na Figura 5.7, o sinal proveniente do laser DFB entrava num acoplador que retirava 99 % do sinal ótico para a entrada do circulador e o restante 1 % para a célula de gás de referência da *Wavelength References Inc* [39]. Consoante o laser DFB e o gás ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) a relação de acoplamento podia ser alterada. O circulador reencaminhava o sinal para a célula de fluxo de múltiplas passagens, ligada a uma fibra SMF-28 com um espelho de Titânio numa das pontas (160 cm de interação), que por sua vez refletia o sinal para o canal A do multímetro ótico, através do circulador. No canal B do multímetro ótico entrava o sinal da célula de gás de referência.

As saídas BNC do canal A (ao3) e B (ao7) do multímetro ótico estavam ligadas ao bloco de conetores BNC (NI BNC-2110) e aos amplificadores *lock-in* através de um cabo com conetores BNC nas entradas assinaladas como (ai3) e (ai7). Os sinais à saída dos amplificadores *lock-in* (ao4) e (ao5) estavam ligados por sua vez ao bloco de conetores BNC nas entradas (ai4) e (ai5), para leitura dos sinais da primeira e segunda harmónica, respetivamente. O sinal de modulação gerado no programa em LabVIEW<sup>®</sup> era enviado através da saída (ao0) do bloco de conetores BNC para as entradas assinaladas como (ai0) desse mesmo bloco, do controlador de laser e dos canais de referência dos amplificadores *lock-in*.

As ligações entre a câmara, a célula de fluxo, as garrafas de gás e a bomba de vácuo eram efetuadas através de tubos em aço inox, com um diâmetro de 6 mm, o que permitia a circulação do gás com um fluxo reduzido.

Antes de se realizar qualquer medida, purgava-se a câmara e a célula de fluxo com azoto, e depois através da bomba de vácuo (*Edwards*) extraía-se o gás contido até a pressão reduzir de 1 atm para 0 atm, verificando-se a pressão no manómetro digital (*Keller ECO 1*). Após a extração do gás, a válvula de ligação entre a câmara e a célula de fluxo era fechada, ficando a uma pressão de 0 atm. O gás a detetar era introduzido na câmara até esta ficar à pressão atmosférica e assim conseguia-se transferir o gás para a célula de fluxo onde se efetuavam as medidas.

Para a detecção dos gases com as células de fluxo de percurso ótico aberto em reflexão (16 cm de interação) e de múltiplas passagens em transmissão (80 cm de interação) era necessário alterar a configuração do sistema para a apresentada na Figura A.50 e Figura A.51 do Anexo J.

### 5.2.1. Funcionamento do programa

O programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> para além de controlar os equipamentos e efetuar a aquisição, processamento, tratamento e apresentação dos dados, integrava também um gerador de sinais.

A entrada e saída dos sinais era efetuada pelo bloco BNC (NI BNC-2110) ligado à placa de aquisição de dados interna (*plug-in*) NI PCI-6040E, configurando-se no programa desenvolvido os canais de leitura, a gama de tensão e a taxa de amostragem dos sinais.

Ao selecionar-se o gás a detetar, o programa atribuía o valor da temperatura para sintonizar o comprimento de onda de emissão do laser com o da respetiva risca de absorção do gás, com base nos valores de temperatura apresentados na Tabela 4.6. Para o ajuste da corrente, o utilizador definia um *offset* no sinal modulado que correspondia a dez vezes o valor de corrente apresentado na Tabela 4.6.

A célula de gás de referência, utilizada no sistema, permitia estabilizar a emissão do laser no centro da risca de absorção, através da deteção da primeira harmónica nula. Com a implementação de uma malha de realimentação, conseguia-se reajustar a corrente do laser, verificando se a primeira harmónica continuava dentro dos limites ( $\pm 0,1$ ), caso contrário fazia-se o valor convergir para zero através da multiplicação por um ganho de malha reajustável (0,01), garantindo a sintonização do comprimento de onda do laser DFB com o da risca de absorção.

O princípio de funcionamento do programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> encontra-se descrito no fluxograma apresentado na Figura 5.8.

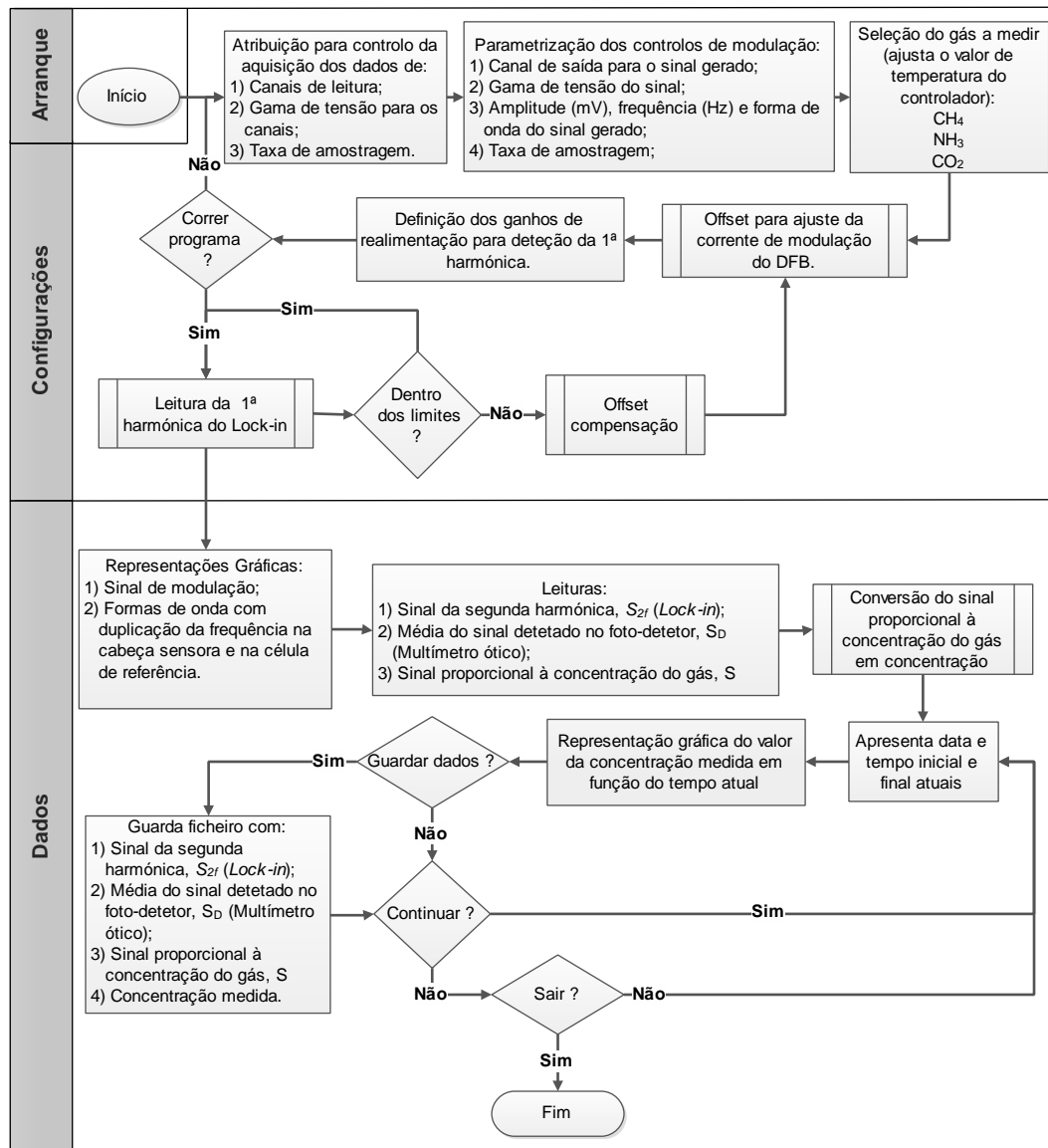
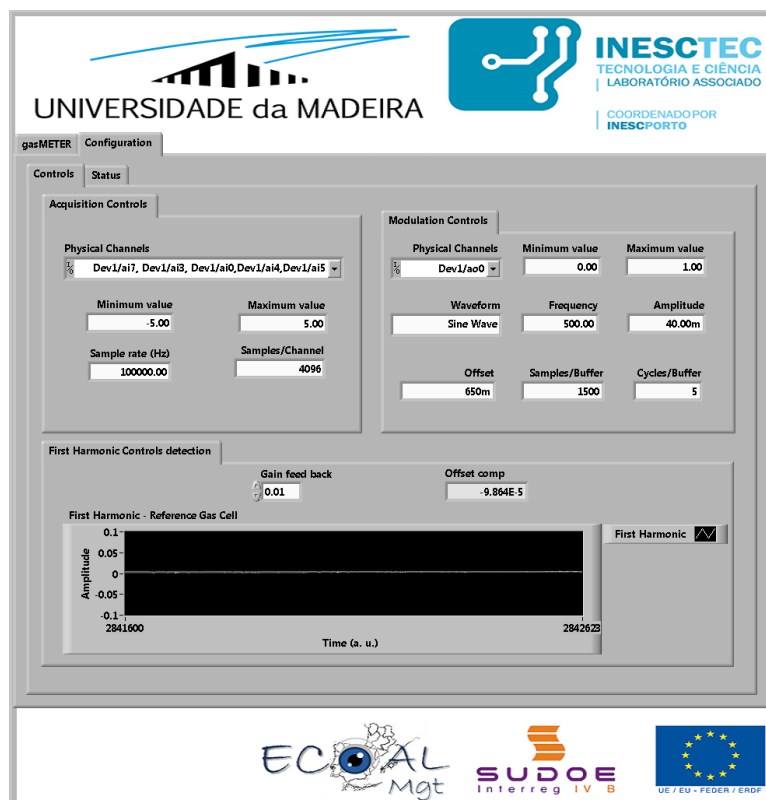


Figura 5.8 – Fluxograma do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS.

Para normalizar o sinal proporcional à concentração de gás do sistema, divide-se o sinal da segunda harmónica, detetado no amplificador *lock-in*, pela média do sinal detetado no foto-detetor do canal A, do multímetro ótico, permitindo obter uma medida independente das flutuações de potência de emissão do laser, bem como do ganho eletro-ótico e responsividade do detetor.

Na Figura 5.9 apresenta-se a interface gráfica do programa na secção de configuração dos controlos.



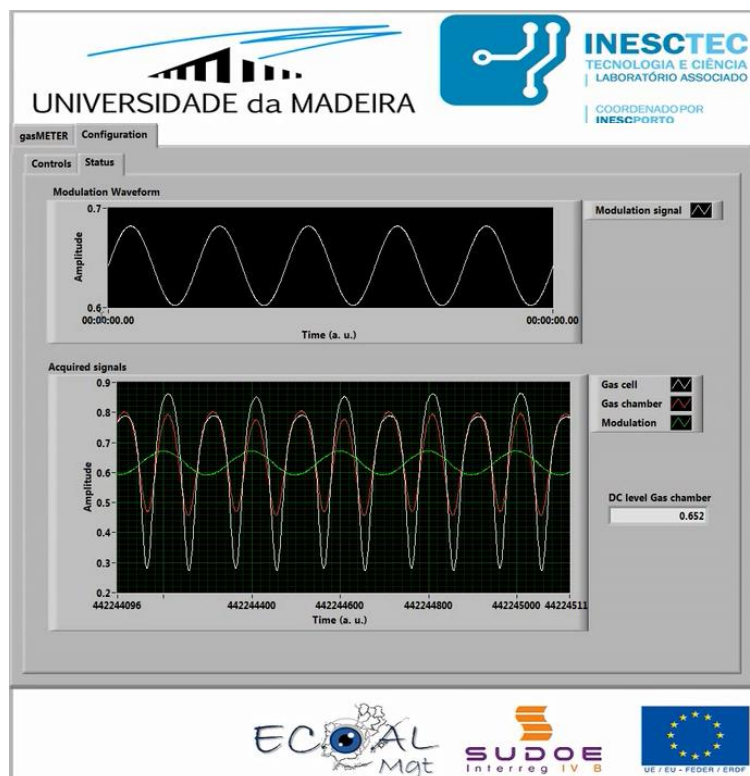
**Figura 5.9 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, na secção de configuração dos controlos.**

Como se pode observar na Figura 5.9, na secção de controlo de aquisição, seleccionavam-se os canais de entrada e definia-se a gama de tensão ( $\pm 5$  V), bem como a taxa de amostragem (100 kHz) e o número de amostras por canal (4096).

Nos controlos de modulação seleccionava-se o canal de saída para a onda de modulação gerada, a gama de tensão de 0 a 1 V, o número de amostras por período de 300, bem como a forma de onda sinusoidal, a uma frequência de 500 Hz e 40 mV de amplitude (correspondente a uma amplitude de modulação de 40 pm em torno do comprimento de onda de emissão do laser). Para o ajuste da corrente, o utilizador definia um *offset* no sinal modulado de acordo com o gás a detetar.

O gráfico, com a primeira harmónica dentro dos limites, bem como os ganhos definidos, para garantir que o comprimento de onda de emissão do laser DFB não deixava de estar sintonizado com o da risca de absorção, encontram-se representados no controlo de deteção da primeira harmónica.

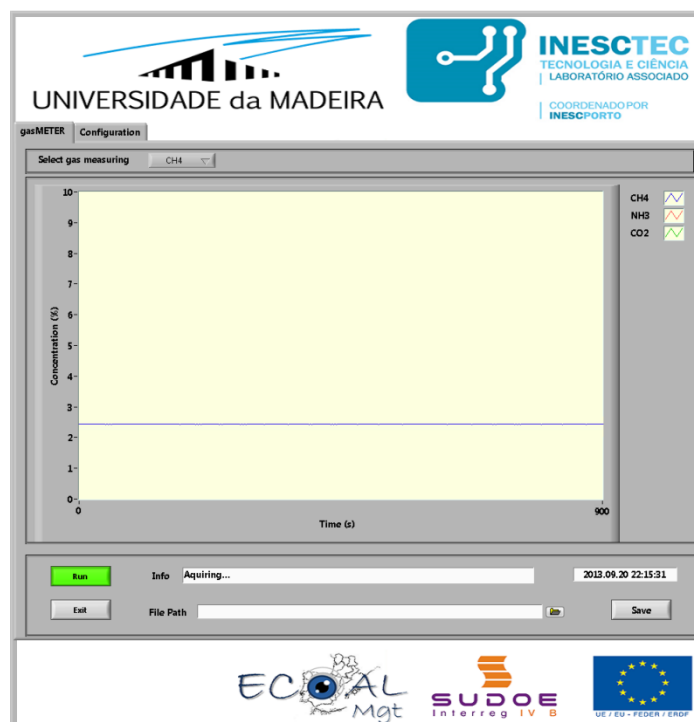
A interface gráfica do programa na secção de configuração dos estados apresenta-se na Figura 5.10.



**Figura 5.10 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para a configuração dos estados no sistema de deteção de gases, com a técnica WMS.**

Como se pode verificar na Figura 5.10 a interface gráfica do programa na secção de configuração dos estados apresentava dois gráficos. No primeiro gráfico encontrava-se representada a forma de onda sinusoidal utilizada para modular o comprimento de onda do laser através da corrente, e que proporcionava um ajuste fino do comprimento de onda de emissão do laser. O segundo gráfico mostrava a verde a forma de onda sinusoidal de modulação, a vermelho a duplicação da frequência de modulação na célula de fluxo e a branco a duplicação da frequência de modulação na célula de referência, garantindo-se que o comprimento de onda de emissão do laser estava sintonizado com o da risca de absorção do gás a detetar, caso contrário não existiria um sinal de duplicação de frequência. A média do sinal detetado no foto-detetor do canal A, do multímetro ótico, também era apresentada.

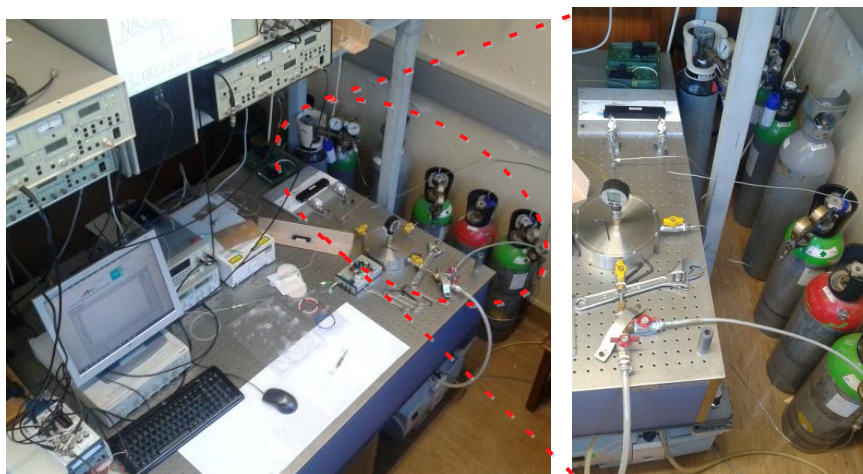
A secção principal da interface gráfica do programa, designada de gasMETER, encontra-se representada na Figura 5.11.



**Figura 5.11 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases, com a técnica WMS, na secção principal de medida (gasMETER).**

Na interface apresentada na Figura 5.11 pode-se visualizar o botão de seleção do gás a medir (no exemplo está selecionado o CH<sub>4</sub>) e o gráfico da concentração do gás detetado em função do tempo. Quando se inicializava o programa, o botão *Run* ficava assinalado a verde, aparecendo a informação que se estava a adquirir dados, bem como a data e a hora atuais. Para guardar os dados era necessário definir a pasta de destino e seleccionar o botão *Save*. O código do programa desenvolvido em LabVIEW® encontra-se no Anexo J.

Na Figura 5.12, apresenta-se uma imagem do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), com a técnica WMS, implementado em laboratório.



**Figura 5.12 – Imagem do sistema montado em laboratório para a deteção de gases com a técnica WMS.**

Um outro sistema sensor em fibra ótica para detecção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) com a técnica WMS foi desenvolvido, utilizando um *lock-in* virtual da NI, contudo não foi possível tornar esse sistema operacional. O problema encontrava-se no programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>, mais concretamente na duplicação do *lock-in* virtual para que este possibilitasse a entrada de mais um sinal (neste caso o sinal lido no canal B do multímetro ótico). Como o *lock-in* virtual disponibilizado pela NI não possibilita o acesso ao código dos blocos, que constituem a aplicação *lock-in* virtual, o contato com a NI foi estabelecido para tentar resolver o problema que se supõe estar na partilha dos dados guardados em memória pelos *lock-in* virtuais. Infelizmente, e até ao momento da escrita deste documento, não tinha havido resposta por parte da NI. No Anexo K encontra-se o diagrama do sistema, o fluxograma e a interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>.

### 5.3. Apresentação e análise dos resultados

Os sensores para detecção de gás utilizam-se para identificar e quantificar um determinado gás. Assim de entre todas as especificações que um sensor deve possuir, avaliaram-se a resolução, a sensibilidade e a linearidade, de forma a quantificar a resposta dos sistemas sensores desenvolvidos na detecção de gás. A resolução do sistema é dada por [57]:

$$Resolução = 2\sigma_{m\acute{a}x}; \quad (5.1)$$

em que  $\sigma_{m\acute{a}x}$  representa o máximo desvio padrão de entre todos os parâmetros  $S$  medidos (consoante a técnica utilizada para a medição toma a denotação de  $S_{DAS}$  ou  $S_{WMS}$ ) proporcionais à concentração de gás. O mínimo valor de concentração detetável (*MVD*) é dado por [58, 59]:

$$MVD = \mu_b + k_D \frac{\sigma_b}{S_s}; \quad (5.2)$$

onde  $\mu_b$  e  $\sigma_b$  representam a média e o desvio padrão do parâmetro  $S$  medido para 0 % de concentração,  $k_D$  representa um fator numérico escolhido de acordo com o nível de confiança desejado (utilizou-se  $k_D$  igual a 3, que corresponde a um nível de confiança de 90 %) e  $S_s$  representa a sensibilidade do sistema.

Na avaliação da resposta dos sistemas sensores em fibra ótica para a detecção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) através das técnicas DAS e WMS efetuaram-se mil medições consecutivas para várias concentrações fixas de cada um dos gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) utilizando as células de fluxo de múltiplas passagens em reflexão (160 cm de interação) e transmissão (80 cm de interação) e de percurso ótico aberto em reflexão (16 cm de interação).

#### 5.3.1. Metano (CH<sub>4</sub>)

Com o sistema sensor em fibra ótica configurado para a detecção de CH<sub>4</sub>, com o laser DFB (1653,72 nm), através da técnica DAS, e utilizando a célula de fluxo de múltiplas passagens em reflexão, com um percurso ótico de 160 cm de interação,

realizaram-se várias medidas consecutivas, com uma duração mínima de dois minutos, para concentrações fixas do gás, como apresentado na Figura 5.13.

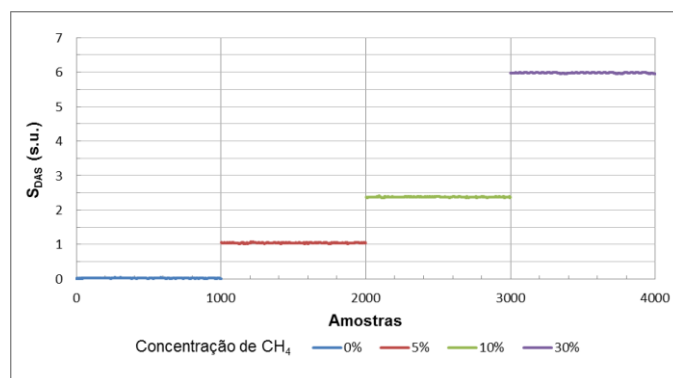


Figura 5.13 – Resposta do sistema DAS em função da variação da concentração de CH<sub>4</sub> para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm).

Como se pode verificar na Figura 5.13, a concentração máxima detetada foi de 30 %. Outras concentrações mais elevadas (35 %, 45 % e 50 %) foram utilizadas, mas devido à elevada absorção da risca, em conjunto com um longo percurso de interação, não foi possível detetar a resposta do sinal. Na Tabela 5.1 representa-se para cada concentração a média, o desvio e erro padrão da resposta do sistema.

Tabela 5.1 – Resposta do sistema DAS à variação da concentração de CH<sub>4</sub> (160 cm de interação).

Concentração de CH <sub>4</sub> (%)	Média ( $S_{DAS}$ )	Desvio padrão ( $S_{DAS}$ )	Erro padrão ( $S_{DAS}$ )
0	0,0216	0,0063	0,0002
5	1,0434	0,0108	0,0003
10	2,3776	0,0095	0,0010
30	5,9935	0,0451	0,0014

Analisando a Tabela 5.1, verifica-se que o desvio padrão máximo é de 0,0451 para a concentração de 30 %, obtendo-se assim uma resolução do sistema de 0,0902 e um mínimo valor de concentração detetável ( $MVD$ ) de 0,1171 %.

Na Figura 5.14 apresenta-se a variação da resposta do sistema ( $S_{DAS}$ ) em função da concentração de CH<sub>4</sub>.

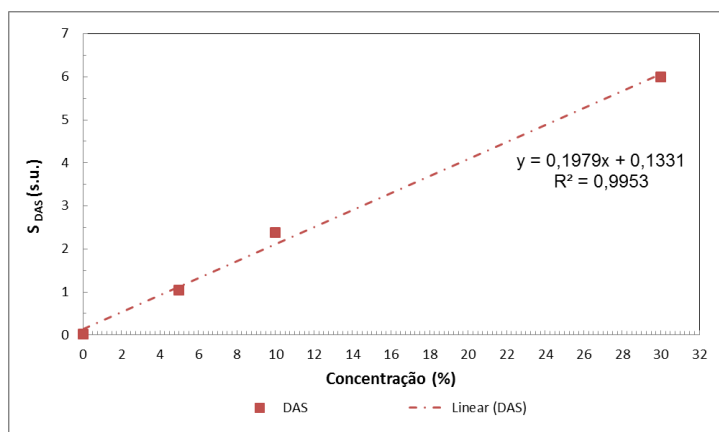


Figura 5.14 - Variação da resposta do sistema ( $S_{DAS}$ ) em função da concentração de CH<sub>4</sub> para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm).

O sistema apresenta uma sensibilidade de 0,1979 /% dada pelo quociente da variação da resposta do sistema ( $S_{DAS}$ ) pela variação da concentração de gás e uma resposta linear ao gás,  $R^2$  igual a 0,9953 onde  $R$  representa o coeficiente de correlação da aproximação linear. Na Figura 5.14 não se conseguem observar as barras de erro das medidas porque o erro padrão é muito pequeno.

Como a técnica DAS apresenta muitas limitações, [3, 6, 14] e um desempenho inferior à técnica WMS, a detecção de  $CH_4$  através da risca de absorção nos 1665,46 nm não foi testada, nem os testes com as outras células de fluxo de menor percurso de interação.

Para a detecção de  $CH_4$ , através da técnica WMS, configurou-se o sistema sensor em fibra ótica com o laser DFB (1653,72 nm) e a célula de fluxo de múltiplas passagens em reflexão com um percurso ótico de 160 cm de interação, apresentando-se na Figura 5.15 as medições realizadas para várias concentrações fixas do gás.

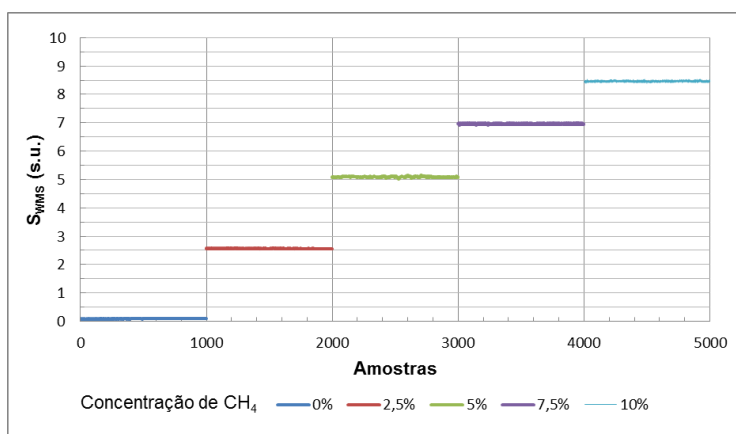


Figura 5.15 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de  $CH_4$  para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm).

Na Figura 5.15 verifica-se que a resposta do sistema ( $S_{WMS}$ ) para cada concentração de  $CH_4$  era estável, apresentando-se na Tabela 5.2 a média da resposta do sistema.

Tabela 5.2 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de  $CH_4$  (160 cm de interação).

Concentração de $CH_4$ (%)	Média ( $S_{WMS}$ )	Desvio padrão ( $S_{WMS}$ )	Erro padrão ( $S_{WMS}$ )
0	0,0845	0,0021	0,0001
2,5	2,5633	0,0041	0,0001
5	5,0907	0,0157	0,0005
7,5	6,9560	0,0181	0,0006
10	8,4609	0,0303	0,0010

O máximo desvio padrão apresentado na Tabela 5.2 era de 0,0303 para a concentração de 10 %, calculando-se uma resolução do sistema de 0,0606 e um mínimo valor de concentração detetável ( $MVD$ ) de 0,0919 %.

A variação da resposta dos sistemas ( $S_{WMS}$  e  $S_{DAS}$ ) em função da concentração de  $CH_4$  encontra-se representada na Figura 5.16.

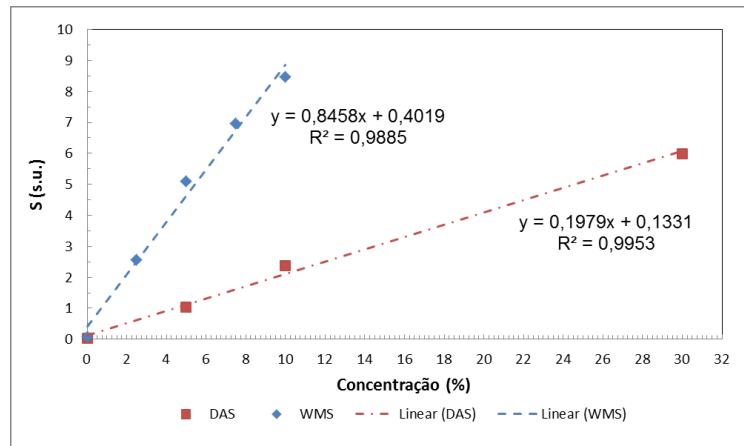


Figura 5.16 – Variação da resposta dos sistemas  $S_{WMS}$  e  $S_{DAS}$  em função da concentração de CH<sub>4</sub> para um percurso ótico de 160 cm de interação (DFB de 1653,72 nm).

Na Figura 5.16 pode-se verificar que o sistema com a técnica WMS apresenta uma sensibilidade de 0,8458 /%, dada pelo quociente da variação da resposta do sistema ( $S_{WMS}$ ) pela variação da concentração de CH<sub>4</sub>, superior à da técnica DAS e um coeficiente de correlação linear de 0,9885.

Para as células de fluxo com percursos óticos de 80 cm e 16 cm de interação efetuaram-se várias medições de concentrações de CH<sub>4</sub>, apresentadas na Figura 5.17.

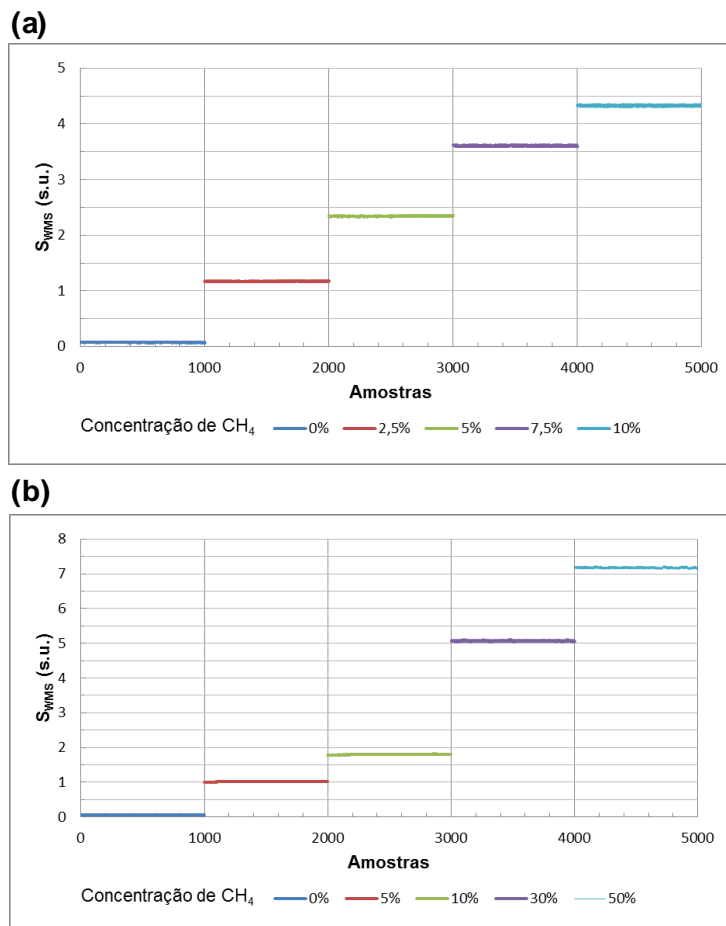


Figura 5.17 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de CH<sub>4</sub> para um percurso ótico de: (a) 80 cm de interação e (b) 16 cm de interação (DFB de 1653,72 nm).

Como se pode observar na Figura 5.17, a resposta do sistema ( $S_{WMS}$ ) para cada concentração de  $CH_4$  era estável, diminuindo com a redução do percurso ótico de interação. Utilizando-se a célula de fluxo de percurso ótico aberto em reflexão conseguiram-se medir concentrações mais elevadas, porque o percurso ótico de 16 cm de interação é menor, permitindo detetar a resposta do sinal mesmo com concentrações superiores.

Na Tabela 5.3 apresenta-se a média, o desvio e o erro padrão da resposta do sistema, para os percursos óticos de 80 cm e 16 cm de interação, respetivamente.

**Tabela 5.3 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de  $CH_4$ .**

Percurso ótico de interação (cm)	Concentração de $CH_4$ (%)	Média ( $S_{WMS}$ )	Desvio padrão ( $S_{WMS}$ )	Erro padrão ( $S_{WMS}$ )
80	0	0,0699	0,0009	0,00003
	2,5	1,1710	0,0027	0,0001
	5	2,3419	0,0053	0,0002
	7,5	3,6071	0,0069	0,0002
	10	4,3285	0,0082	0,0003
16	0	0,0569	0,0004	0,00001
	5	1,0163	0,0054	0,0002
	10	1,7983	0,0079	0,0002
	30	5,0669	0,0117	0,0004
	50	7,1747	0,0285	0,0009

Como se pode observar na Tabela 5.3, para o percurso ótico de 80 cm de interação, o desvio padrão máximo foi de 0,0082 para a concentração de 10 %, obtendo-se assim uma resolução do sistema de 0,0164. O mínimo valor de concentração ( $MVD$ ) que era possível detetar é de 0,0761 %. Para o percurso ótico de 16 cm de interação o máximo desvio padrão foi de 0,0285 para a concentração de 50 %, calculando-se uma resolução do sistema de 0,057, capaz de detetar um mínimo valor de concentração ( $MVD$ ) de 0,0653 %.

A variação da resposta do sistema  $S_{WMS}$ , em função da concentração de  $CH_4$ , para os diferentes percursos de interação encontra-se representada na Figura 5.18.

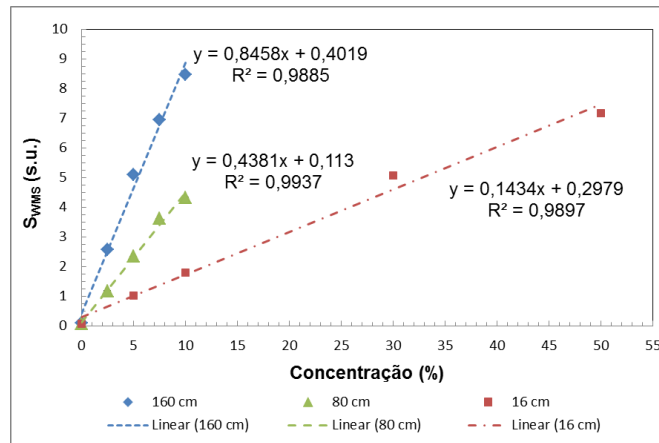


Figura 5.18 – Variação da resposta do sistema  $S_{WMS}$  em função da concentração de  $CH_4$  para diferentes percursos óticos de interação (DFB de 1653,72 nm).

Como se pode observar na Figura 5.18, com o aumento do percurso ótico de interação do sistema, a sensibilidade também aumenta, obtendo-se uma sensibilidade de 0,8458 /% e uma resposta linear de 0,9885 com o percurso ótico de 160 cm de interação. A sensibilidade do sistema com os percursos óticos de 80 cm e 16 cm era de 0,4381 /% e 0,1434 /%, com um coeficiente de correlação linear de 0,9937 e 0,9897, respetivamente.

O laser DFB (1653,72 nm) do sistema sensor em fibra ótica para a detecção de  $CH_4$  através da técnica WMS foi substituído pelo laser DFB (1666 nm) com um comprimento de onda de emissão nos 1665,46 nm, apresentando-se na Figura 5.19 as medições realizadas para várias concentrações fixas de gás, com as células de fluxo com percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação, respetivamente.

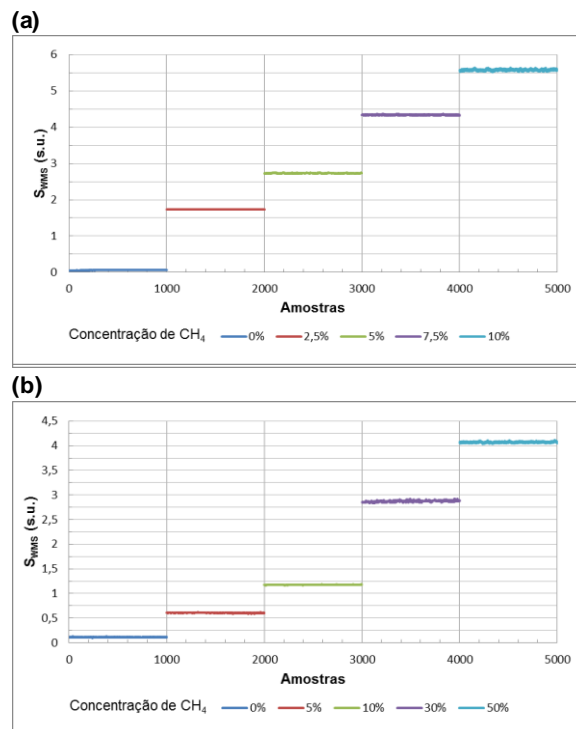


Figura 5.19 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de  $CH_4$  para um percurso ótico de: (a) 160 cm de interação e (b) 16 cm de interação (DFB de 1665,46 nm).

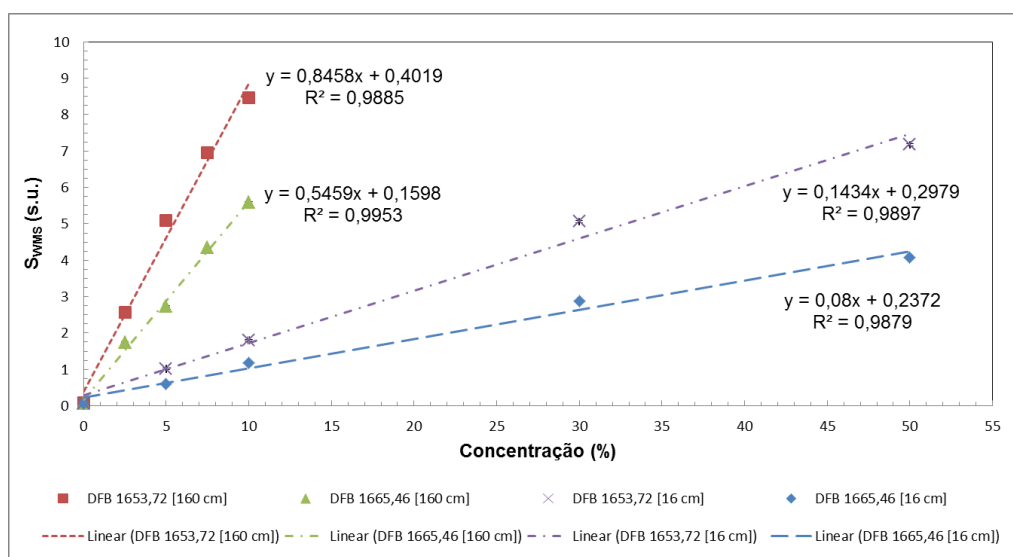
Na Figura 5.19 verifica-se que a resposta do sistema ( $S_{WMS}$ ) com os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação, para o comprimento de onda de 1665,46 nm era estável, diminuindo em comparação com a resposta obtida com o comprimento de onda de 1653,72 nm, porque a risca nos 1665,46 nm apresenta menor absorção. A resposta do sistema encontra-se representada na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de CH<sub>4</sub>.**

Percurso ótico de interação (cm)	Concentração de CH <sub>4</sub> (%)	Média ( $S_{WMS}$ )	Desvio padrão ( $S_{WMS}$ )	Erro padrão ( $S_{WMS}$ )
160	0	0,0583	0,0035	0,0001
	2,5	1,7351	0,0018	0,0001
	5	2,7324	0,0065	0,0002
	7,5	4,3414	0,0107	0,0003
	10	5,5786	0,0224	0,0007
16	0	0,0607	0,0054	0,0002
	5	0,6054	0,0050	0,0002
	10	1,1753	0,0032	0,0001
	30	2,8727	0,0137	0,0004
	50	4,0701	0,0128	0,0004

A resolução do sistema com os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação era de 0,0448 e 0,0274 respetivamente, obtida através do máximo desvio padrão de cada percurso de interação apresentado na Tabela 5.4. O mínimo valor de concentração (*MVD*) que era possível detetar é de 0,0775 % e 0,2632 % para os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação, respetivamente.

A variação da resposta do sistema  $S_{WMS}$ , em função da concentração de CH<sub>4</sub>, encontra-se representada na Figura 5.20.



**Figura 5.20 – Variação da resposta do sistema  $S_{WMS}$ , em função da concentração de CH<sub>4</sub>, para os diferentes percursos óticos de interação e diferentes lasers DFB.**

O sistema com um comprimento de onda de 1665,46 nm, para os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação, apresentou uma sensibilidade de 0,5459 /% e 0,08 /%, como se pode observar na Figura 5.20. O coeficiente de correlação linear do sistema para o percurso ótico de 160 cm de interação foi de 0,9953 e de 0,9879 para o percurso ótico de 16 cm.

Analisando a Figura 5.20, verifica-se que a sensibilidade do sistema com o laser DFB de 1653,72 nm é melhor do que com o laser DFB de 1665,46 nm, para os percursos óticos de 160 e 16 cm de interação.

Com a célula de fluxo de percurso ótico aberto em reflexão conseguiu-se medir concentrações mais elevadas de CH<sub>4</sub>, com ambos os lasers DFB, porque o percurso ótico de 16 cm de interação é pequeno, permitindo detetar a resposta do sinal.

Na Tabela 5.5 apresenta-se um resumo das especificações obtidas com os sistemas sensores em fibra ótica para detecção de CH<sub>4</sub>.

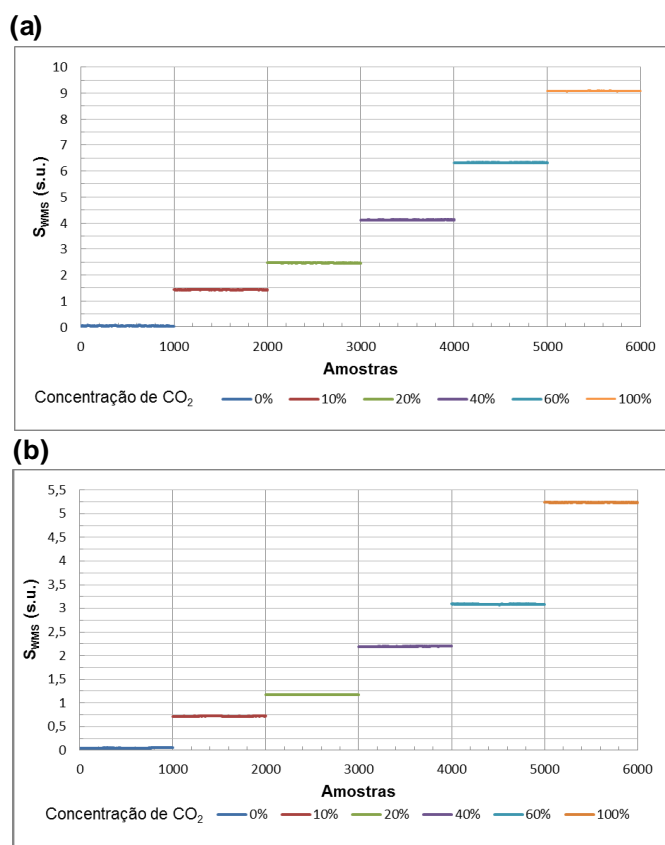
**Tabela 5.5 – Resumo das especificações obtidas com os sistemas sensores na detecção de CH<sub>4</sub>.**

Gás a detetar	Metano (CH <sub>4</sub> )					
	Técnica	DAS	WMS			WMS
Laser DFB (nm)	1653,72	1653,72			1665,46	
Percurso ótico (cm)	160	160	80	16	160	16
Resolução	0,0902	0,0606	0,0164	0,0570	0,0448	0,0274
Sensibilidade (1/%)	0,1979	0,8458	0,4381	0,1434	0,5459	0,0800
MVD (%)	0,1171	0,0919	0,0761	0,0653	0,0775	0,2632
Resposta linear	0,9953	0,9885	0,9937	0,9897	0,9953	0,9879

O sistema com o laser DFB (1653,72 nm) e com a técnica WMS apresentou a melhor resolução (0,0164) e sensibilidade (0,8458 /%) para um percurso ótico de 80 cm e de 160 cm, respetivamente, como se pode verificar na Tabela 5.5. O mínimo valor de concentração (MVD) que é possível detetar foi de 0,0653 %, para o sistema com o laser DFB (1653,72 nm) e um percurso ótico de 16 cm, verificando-se também que a sensibilidade aumenta com o incremento do percurso ótico de interação.

### 5.3.2. Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

Com o sistema sensor em fibra ótica configurado para a detecção de CO<sub>2</sub>, com o laser DFB (1572 nm), através da técnica WMS e utilizando as células de fluxo com os percursos óticos de 160 cm e 80 cm de interação, realizaram-se várias medidas consecutivas para concentrações fixas do gás, como apresentado na Figura 5.21.



**Figura 5.21–** Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração de CO<sub>2</sub> para um percurso ótico de: (a) 160 cm de interação e (b) 80 cm de interação.

Como se pode observar na Figura 5.21, a resposta do sistema  $S_{WMS}$  para cada concentração de CO<sub>2</sub> era estável, diminuindo com a redução do percurso ótico de interação. A risca de absorção do CO<sub>2</sub> apresenta menor absorção do que a risca do CH<sub>4</sub>. Assim, conseguiram-se detetar, com a célula de fluxo com um percurso ótico de 160 cm de interação, concentrações elevadas de CO<sub>2</sub>.

Na Tabela 5.6 apresentam-se a média, o desvio e o erro padrão da resposta do sistema para os percursos óticos de 160 cm e 80 cm de interação, respetivamente.

Tabela 5.6 – Resposta do sistema WMS à variação da concentração de CO<sub>2</sub>.

Percorso ótico de interação (cm)	Concentração de CO <sub>2</sub> (%)	Média ( $S_{WMS}$ )	Desvio padrão ( $S_{WMS}$ )	Erro padrão ( $S_{WMS}$ )
160	0	0,0403	0,0001	0,00001
	10	1,4320	0,0045	0,0001
	20	2,4664	0,0083	0,0003
	40	4,1175	0,0062	0,0002
	60	6,3227	0,0047	0,0002
	100	9,0821	0,0070	0,0002
80	0	0,0474	0,0043	0,0001
	10	0,7099	0,0042	0,0001
	20	1,1617	0,0018	0,0001
	40	2,1959	0,0048	0,0002
	60	3,0889	0,0025	0,0001
	100	5,2377	0,0016	0,0001

Analisando a Tabela 5.6, verifica-se que o máximo desvio padrão apresentado para os percursos óticos de 160 cm e 80 cm de interação foi de 0,0083 e 0,0048 para as concentrações de 20 % e 40 %, respetivamente, calculando-se uma resolução do sistema de 0,0166 e 0,0096. O mínimo valor de concentração (*MVD*) que era possível detetar com os percursos óticos de 160 cm e 80 cm é de 0,044 % e de 0,301 %, respetivamente. A variação da resposta do sistema ( $S_{WMS}$ ) em função da concentração de CO<sub>2</sub> encontra-se representada na Figura 5.22.

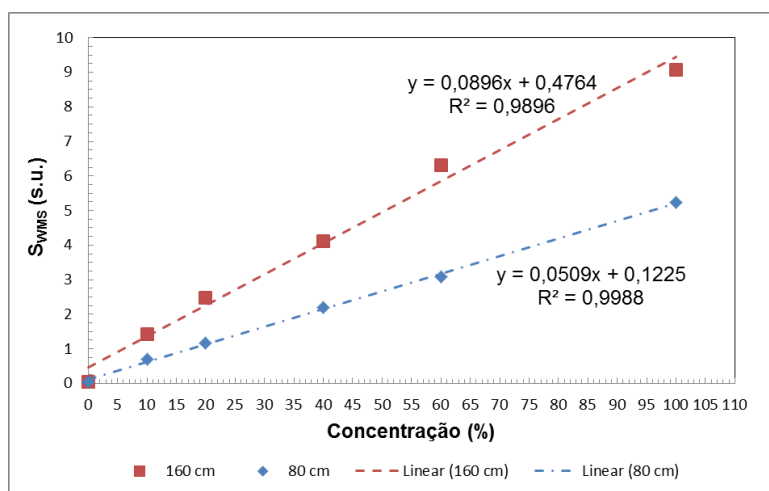


Figura 5.22 – Variação da resposta do sistema ( $S_{WMS}$ ) em função da concentração de CO<sub>2</sub> para 160 cm e 80 cm de interação.

Como se pode verificar na Figura 5.22, a sensibilidade do sistema com um percurso ótico de 160 cm de interação é de 0,0896 /% e o coeficiente de correlação linear de 0,9896. Para o percurso ótico de 80 cm de interação a sensibilidade do sistema é de 0,0509 /% e o coeficiente de correlação linear de 0,9988.

Assim, para a detecção de CO<sub>2</sub> com a técnica WMS verificou-se que o sistema com a célula de fluxo de múltiplas passagens em reflexão com um percurso ótico de 160 cm de interação apresentava melhor sensibilidade e pior resolução e resposta linear do que o sistema em transmissão, com um percurso ótico de 80 cm de interação.

A detecção de CO<sub>2</sub> com a técnica WMS, utilizando a célula de fluxo de percurso ótico aberto em reflexão (com 16 cm de interação) não foi possível, porque o comprimento de interação ótico era muito pequeno e a risca de absorção do CO<sub>2</sub> apresenta pouca absorção.

Foi também testado o sistema sensor em fibra ótica para a detecção de CO<sub>2</sub> com a técnica DAS e uma célula de fluxo de múltiplas passagens da *Wavelength References* em reflexão, com um percurso ótico de 160 cm de interação. Contudo não se conseguiu detetar o CO<sub>2</sub> devido à fraca risca de absorção desse gás e à baixa resolução, sensibilidade e SNR [3, 6, 14] proporcionadas pela técnica DAS, não permitindo distinguir o sinal do ruído.

### 5.3.3. Amónia (NH<sub>3</sub>)

Para a detecção de NH<sub>3</sub> com o sistema sensor em fibra ótica através da técnica WMS, com as células de fluxo de percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação, e com o laser DFB (1512 nm), realizaram-se várias medidas para concentrações fixas do gás, tal como é apresentado na Figura 5.23.

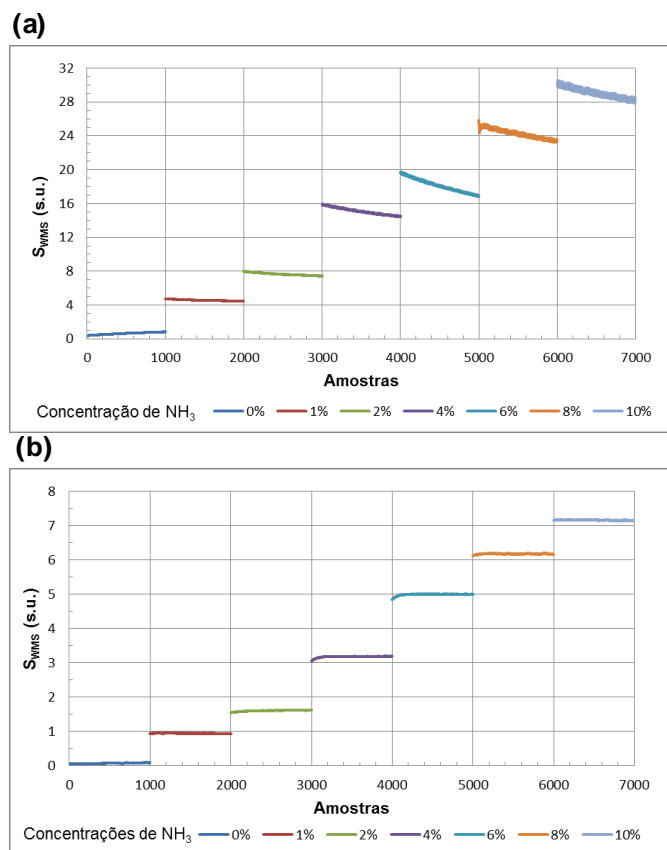


Figura 5.23 – Resposta do sistema WMS em função da variação da concentração do NH<sub>3</sub> para um percurso ótico de: (a) 160 cm de interação e (b) 16 cm de interação.

Como se pode observar na Figura 5.23 (a) a resposta do sistema  $S_{WMS}$  para cada concentração de  $NH_3$  era instável. Para verificar o sucedido, purgou-se a célula de fluxo com azoto e extraiu-se depois o gás através da bomba de vácuo, garantindo que não existiam vestígios dos outros gases. Contudo a instabilidade da medida repetiu-se, o que levou a pressupor que existia algum material constituinte da célula de fluxo de múltiplas passagens da *Wavelength References* que estaria a reagir com o  $NH_3$ . Estabeleceu-se contato com a empresa *Wavelength References* e obteve-se um *feedback* de que possivelmente existe adsorção do  $NH_3$  nas superfícies da célula de fluxo e que o tempo para garantir níveis estáveis de  $NH_3$  (Parâmetros que influenciam: superfície de contacto com o  $NH_3$ , quantidade de  $NH_3$  e até mesmo a temperatura e humidade) pode levar desde alguns minutos até uma hora. Infelizmente, não foi possível realizar este tipo de experiência, contudo na Tabela 5.7 apresenta-se para cada concentração a média, o desvio e erro padrão da resposta do sistema, obtidos com a instabilidade verificada.

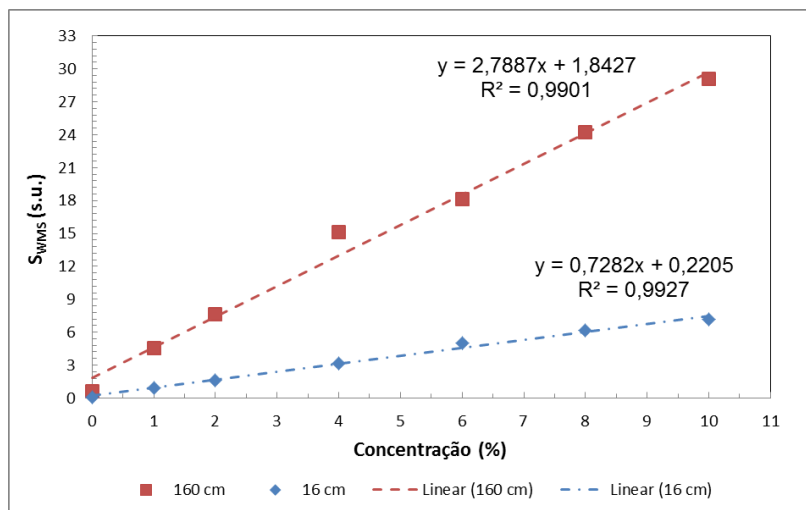
Na Figura 5.23 (b) pode-se observar que a resposta do sistema  $S_{WMS}$  apresenta uma pequena variação nas primeiras amostras, para concentrações superiores a 2 %. Por isso é importante deixar o  $NH_3$  estabilizar, porque como se verificou através da célula de fluxo de múltiplas passagens em reflexão (com 160 cm de interação), é uma molécula muito reagente.

**Tabela 5.7– Resposta do sistema WMS à variação da concentração de  $NH_3$ .**

Percurso ótico de interação (cm)	Concentração de $NH_3$ (%)	Média ( $S_{WMS}$ )	Desvio padrão ( $S_{WMS}$ )	Erro padrão ( $S_{WMS}$ )
160	0	0,6319	0,1251	0,0040
	1	4,5666	0,0715	0,0023
	2	7,6487	0,1474	0,0047
	4	15,0839	0,4125	0,0130
	6	18,1202	0,7862	0,0249
	8	24,2321	0,5547	0,0175
	10	29,0644	0,6173	0,0195
16	0	0,0719	0,0118	0,0004
	1	0,9442	0,0060	0,0002
	2	1,6032	0,0185	0,0006
	4	3,1769	0,0223	0,0007
	6	4,9899	0,0248	0,0008
	8	6,1747	0,0111	0,0003
	10	7,1578	0,0083	0,0003

Analisando a Tabela 5.7 verifica-se que o desvio padrão máximo para os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação é de 0,7862 e 0,0248 para a concentração de 6 %, obtendo-se assim uma resolução do sistema de 1,5724 e 0,0496, respetivamente. O mínimo valor de concentração (*MVD*) que era possível detetar com o percurso ótico de 160 cm é de 0,7665 % e de 0,1205 % para o percurso de 16 cm.

A variação da resposta do sistema  $S_{WMS}$  em função da concentração de  $NH_3$  encontra-se representada na Figura 5.24.



**Figura 5.24 – Variação da resposta do sistema  $S_{WMS}$  em função da concentração de  $NH_3$ , para os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação.**

O sistema com os percursos óticos de 160 cm e 16 cm de interação apresentava uma sensibilidade de 2,7887 /% e de 0,7282 /%, respetivamente. O coeficiente de correlação linear para o percurso ótico de 160 cm de interação foi de 0,9901 e de 0,9927 para o percurso ótico de 16 cm de interação, como se pode observar na Figura 5.24.

Para a deteção de  $NH_3$  verificou-se que a célula de fluxo de percurso ótico aberto em reflexão de 16 cm de interação apresenta melhor resolução e estabilidade nas medidas do que a célula de fluxo de múltiplas passagens em reflexão com um percurso ótico de 160 cm de interação.

Em resumo, o sistema sensor em fibra ótica para a deteção de  $CH_4$  com a técnica WMS apresentava melhor resolução e sensibilidade do que o sistema com a técnica DAS. Como o  $CH_4$  apresenta riscas de elevada absorção, a escolha do percurso ótico de 16 cm de interação permitiu a deteção de concentrações elevadas. No caso de concentrações baixas as células de fluxo com os percursos óticos de 160 cm e 80 cm de interação revelaram-se mais vantajosas, apresentando melhor sensibilidade e resolução.

A deteção de  $CO_2$  com a técnica WMS utilizando um percurso ótico de 16 cm de interação não foi possível porque a risca de absorção do  $CO_2$  apresenta pouca absorção, verificando-se que para a deteção deste gás eram necessários maiores percursos óticos de interação. A baixa resolução, sensibilidade e SNR [3, 6, 14], proporcionadas pela técnica DAS, em conjunto com a fraca absorção da risca, não permitiu a deteção de  $CO_2$ , mesmo com um percurso ótico de 160 cm de interação.

Assim, para a deteção do  $CO_2$ , o sistema sensor em fibra ótica com a técnica WMS utilizando um percurso ótico de 160 cm de interação foi o mais indicado, porque apresentou melhor sensibilidade e permitiu detetar um mínimo valor de concentração de gás ( $MVD$ ) de 0,044 %.

A deteção de  $NH_3$  revelou-se um desafio porque é uma molécula muito reagente, necessitando de algum tempo para estabilizar. A utilização da célula de fluxo com os

percursos óticos de 160 cm e 80 cm era pouco eficiente, necessitando-se de um longo período de estabilização. A utilização da célula de fluxo com um percurso ótico de 16 cm de interação permitiu um menor período de estabilização para a detecção de  $\text{NH}_3$ , conseguindo-se detetar um mínimo valor de concentração de gás (*MVD*) de 0,1205 %.

## 6. Conclusões e trabalhos futuros

A realização deste projeto permitiu a integração numa área de grande interesse e preocupação a nível global, como a monitorização ambiental.

O presente trabalho proporcionou o conhecimento das principais necessidades para o desenvolvimento de novas aplicações e tecnologias que permitam detetar e monitorizar os principais poluentes da atmosfera, onde se enquadram o dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , e o metano,  $\text{CH}_4$ , considerados gases com efeito de estufa, e a amónia,  $\text{NH}_3$ .

Com a realização do estudo sobre os sensores para deteção de gases, verificou-se que a deteção de gás com os sensores em fibra ótica é mais vantajosa do que com os denominados sensores convencionais, de base elétrica, porque apresentam um conjunto de características, tais como: transmissão dos sinais a longa distância, elevada capacidade para multiplexagem e deteção remota, seletividade, natureza não-invasiva das medições e imunidade às interferências eletromagnéticas (EMI) e de rádio frequência (RFI) que os torna numa referência para a deteção de gás [3].

A deteção de mais do que um tipo de gás é uma característica importante, que se verificou pouco desenvolvida nos sensores de fibra ótica, sendo fundamental para a evolução desta tecnologia, e também para a proteção ambiental e segurança das pessoas e locais [1 – 7].

Este projeto proporcionou o desenvolvimento de um sistema sensor em fibra ótica para a deteção de três diferentes gases ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ), usando técnicas de processamento de sinal associadas à espectroscopia de absorção, nas quais a relação entre a absorvência da luz e a concentração do meio absorvente é explicada através da lei de Beer-Lambert.

O sistema sensor em fibra ótica desenvolvido para a deteção de gás baseou-se na espectroscopia de laser sintonizável (TDLS – *Tunable Diode Laser Spectroscopy*), porque esta técnica permite medir concentrações de gás com uma elevada resolução, sensibilidade e precisão, bem como possibilita a utilização de lasers DFB com comprimentos de onda na região do espectro das telecomunicações, onde a transmissão na fibra ótica apresenta menores perdas [3, 6, 14]. Ao utilizar a espectroscopia por modulação do comprimento de onda (WMS - *Wavelength modulation spectroscopy*) e a espectroscopia de absorção direta (DAS - *Direct absorption spectroscopy*), pertencentes ao grupo da TDLS, verificou-se que a técnica DAS permite a deteção de gás de forma simples, mas com baixa sensibilidade e resolução, e que por outro lado a WMS é uma técnica muito eficaz e de elevada sensibilidade, dado que a deteção é deslocada para frequências afastadas do ruído base, melhorando, assim, significativamente a relação-sinal-ruído [3, 6, 14].

O estudo das riscas de absorção dos gases a detetar ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ) realizado através da base de dados do HITRAN e da caracterização das células de referência de cada gás com a unidade BraggMETER e com um sistema que integrava uma aplicação

desenvolvida em LabVIEW<sup>®</sup> foi relevante para a seleção dos lasers DFB utilizados na detecção de cada gás. Pôde-se aferir ainda que a temperatura, a pressão e o percurso ótico de interação influenciam a forma da risca de absorção. O aumento da temperatura diminui a intensidade da risca de absorção, o que dificulta a detecção de gases com riscas de reduzida absorção (p. ex. o CO<sub>2</sub>). Por outro lado, o aumento do percurso ótico de interação tem um efeito contrário, aumentando a absorção, o que dificulta a detecção dos gases com riscas de elevada absorção (p. ex. o CH<sub>4</sub>), porque o gás absorve a luz toda, não sendo possível a sua detecção. O aumento da pressão alarga as riscas de absorção.

O sistema que integrava o programa *LASER Characterization Program* desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup>, para a caracterização dos lasers DFB utilizados na detecção dos gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e das células de gás de referência, permitiu recolher a informação sobre a corrente e a temperatura de funcionamento dos lasers DFB. Estes parâmetros são importantes para a sintonia do comprimento de onda de emissão dos lasers com o comprimento de onda das riscas de absorção. A variação do comprimento de onda em função da corrente e em função da temperatura, para cada laser DFB, também foi analisada com o sistema que integrava o programa *LASER Characterization Program*.

Os sistemas sensores em fibra ótica desenvolvidos para a detecção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) através das técnicas DAS e WMS, com as células de fluxo de diferentes percursos óticos de interação, foram testados, tendo-se verificado que o melhor desempenho na detecção dos gases foi apresentado pelo sistema com a técnica WMS. O sistema com a técnica DAS apresentou o pior desempenho, por causa da baixa sensibilidade e resolução associada a essa técnica [3], não se conseguindo, em determinadas condições, distinguir o sinal detetado do ruído.

Para a detecção de concentrações elevadas de CH<sub>4</sub>, o sistema com a técnica WMS e com o percurso ótico de 16 cm de interação foi o que apresentou melhor desempenho. No caso de concentrações baixas, as células de fluxo com percursos óticos de 160 cm e 80 cm de interação revelaram-se mais vantajosas, apresentando melhor sensibilidade e resolução.

O sistema sensor em fibra ótica com a técnica WMS, utilizando um percurso ótico de 160 cm de interação, foi o mais indicado para a detecção do CO<sub>2</sub>, apresentando melhor sensibilidade e resolução. A detecção de CO<sub>2</sub> utilizando um percurso ótico de 16 cm de interação não foi possível, porque a risca de absorção do CO<sub>2</sub> apresenta pouca absorção, verificando-se que para a detecção deste gás são necessários maiores percursos óticos de interação.

Na detecção de NH<sub>3</sub>, através da técnica WMS e utilizando a célula de fluxo com um percurso ótico de 160 cm de interação, verificou-se que era necessário um período de estabilização para a detecção. Esse período de estabilização utilizando a célula de fluxo com um percurso ótico de 16 cm de interação é inferior. Assim, o sistema sensor em fibra ótica com a técnica WMS utilizando a célula de fluxo com o percurso ótico de 16 cm de interação mostrou ser mais indicado para a detecção de NH<sub>3</sub>, nas condições testadas.

O controlo em *software*, por meio da instrumentação virtual, através do programa LabVIEW<sup>®</sup>, de todos os sistemas desenvolvidos, permitiu automatizar a aquisição, processamento, tratamento, análise e apresentação dos dados.

Como trabalhos futuros pode-se tornar operacional o sistema sensor em fibra ótica para deteção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) com a técnica WMS utilizando o *lock-in* virtual da NI e comparar os resultados da deteção de cada gás, com os sistemas desenvolvidos e testados neste projeto.

A construção de um protótipo de campo do sistema desenvolvido no âmbito do projeto europeu ECOAL-MGT é o próximo objetivo a concretizar, para a implementação na escombreira de carvão em auto-combustão (S. Pedro da Cova, Portugal), aferindo-se o desempenho em condições de campo.

A interligação à internet dos sistemas de deteção desenvolvidos é outro aspeto interessante, permitindo para além da recolha de dados em tempo real a sua disponibilização *online*.

Para concluir, a deteção ótica de gás continua a ser um importante campo que complementa as outras tecnologias de deteção de gás. As oportunidades oferecidas pelas novas tecnologias, juntamente com os desafios que permanecem, vão fazer desta uma área interessante e em progressão por muitos anos.



## Referências

- [1] J. M. López-Higuera, *Handbook of Optical Fibre Sensing Technology*. John Wiley & Sons Ltd, 2002.
- [2] J. Fraden, *Handbook of Modern Sensors: physics, designs, and applications*, 3<sup>rd</sup> ed. New York: Springer-Verlag, 2004.
- [3] J., Hodgkinson, e P. R., Tatam, “Optical gas sensing: a review,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, p. 012004, Jan. 2013.
- [4] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, e H. Ning, “A survey on gas sensing technology,” *Sensors (Basel)*, vol. 12, no. 7, pp. 9635–65, Jan. 2012.
- [5] J. Shemshad, S. M. Aminossadati, e M. S. Kizil, “A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 171–172, pp. 77–92, Ago. 2012.
- [6] H. Nasim e Y. Jamil, “Recent advancements in spectroscopy using tunable diode lasers,” *Laser Phys. Lett.*, vol. 10, no. 4, p. 043001, Abr. 2013.
- [7] S. W. Harun e H. Arof, *Current Developments in Optical Fiber Technology*, 9<sup>th</sup> ed. InTech, 2013.
- [8] J. Perkins, “Education in process systems engineering: past, present and future,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 2, pp. 283–293, Fev. 2002.
- [9] C. Elosua, I. R. Matias, C. Barriain, e F. J. Arregui, “Volatile Organic Compound Optical Fiber Sensors: A Review,” *Sensors*, vol. 6, no. 11, pp. 1440–1465, Nov. 2006.
- [10] M. Yasin, S. W. Harun, e H. Arof, *Fiber Optic Sensors*, 1<sup>st</sup> ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- [11] K. T. V. Grattan e T. Sun, “Fiber optic sensor technology: an overview,” *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 82, no. 1–3, pp. 40–61, Mai 2000.
- [12] S. Korposh, S. James, R. Tatam, e S. Lee, “Fibre-Optic Chemical Sensor Approaches Based on Nanoassembled Thin Films: A Challenge to Future Sensor Technology,” in in *Current Developments in Optical Fiber Technology*, S. W. Harun and H. Arof, Eds. InTech, 2013.

- [13] T. Wang, S. Korposh, S. James, R. Tatam, e S.-W. Lee, “Optical fiber long period grating sensor with a polyelectrolyte alternate thin film for gas sensing of amine odors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 185, pp. 117–124, Ago. 2013.
- [14] K. Duffin, A. J. McGettrick, W. Johnstone, G. Stewart, e D. G. Moodie, “Tunable Diode-Laser Spectroscopy With Wavelength Modulation: A Calibration-Free Approach to the Recovery of Absolute Gas Absorption Line Shapes,” *J. Light. Technol.*, vol. 25, no. 10, pp. 3114–3125, Out. 2007.
- [15] M. L. Meade, *Lock-in amplifiers: principles and applications*, Electrical. London, UK: Peter Peregrinus Ltd, 1983.
- [16] M. TOLEDO, *Tunable Diode Laser Spectroscopy – Theory and Background*, 1<sup>st</sup> ed. Switzerland, 2012, p. 70.
- [17] K. Krzempek, M. Jahjah, R. Lewicki, P. Stefański, S. So, D. Thomazy, e F. K. Tittel, “New multipass gas cells beat conventional designs,” *Laser Focus World*, no. Ago., pp. 17–18, 2013.
- [18] Wavelength References, “Fiber-coupled Gas Flowcell.” Corvallis, p. 2, 2013.
- [19] J. P. Carvalho, H. Lehmann, H. Bartelt, F. Magalhães, R. Amezcua-Correa, J. L. Santos, J. Van Roosbroeck, F. M. Araújo, L. a. Ferreira, e J. C. Knight, “Remote System for Detection of Low-Levels of Methane Based on Photonic Crystal Fibres and Wavelength Modulation Spectroscopy,” *J. Sensors*, vol. 2009, pp. 1–10, 2009.
- [20] P. A. Martin., “Near-infrared diode laser spectroscopy in chemical process and environmental air monitoring.” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 31, no. 4, pp. 201–210, Jun. 2002.
- [21] C. N. Banwell e E. M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 4<sup>th</sup> ed. London, UK, 1994.
- [22] U. Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics (CFA), Cambridge, MA e R. V.E. Zuev Insitute of Atmosperic Optics (IAO), Tomsk, “HITRAN on the Web.” [Online]. Disponível em: <http://hitran.iao.ru/survey>. Consultado em: 28-Ago-2013.
- [23] T. J. Johnson, L. T. M. Profeta, R. L. Sams, D. W. T. Griffith, e R. L. Yokelson, “An infrared spectral database for detection of gases emitted by biomass burning,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 53, no. 1, pp. 97–102, Mai. 2010.
- [24] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, e L. Bizzocchi, “The HITRAN 2012 Molecular Spectroscopic Database,” 2012.

- [25] Pacific Northwest National Laboratory, “PNNL - Available Compounds by CAS Number.” [Online]. Disponível em: <https://secure2.pnl.gov/nsd/NSD.nsf/OrderCAS?OpenView&View=CAS&Start=1&Count=30>. Consultado em: 24-Apr-2013.
- [26] S. W. Sharpe, T. J. Johnson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Rhoderick, e P. a Johnson, “Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 58, no. 12, pp. 1452–61, Dez. 2004.
- [27] U. of Washington, “VPL Molecular Spectroscopic Database.” [Online]. Disponível em: <http://vpl.astro.washington.edu/spectra/>. Consultado em: 28-Ago-2013.
- [28] J. D. Ingle e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. London, UK: Prentice Hall, 1988.
- [29] J. Shemshad, “Intensity Modulation Effect on Second Harmonic Profile of Methane Detection using Wavelength Modulation Spectroscopy,” in *Opto-Electronics and Communications Conference*, 2012, pp. 588–589.
- [30] J. Shemshad, S. M. Aminossadati, W. P. Bowen, and M. S. Kizil, “Effects of pressure and temperature fluctuations on near-infrared measurements of methane in underground coal mines,” *Appl. Phys. B*, vol. 106, no. 4, pp. 979–986, Nov. 2011.
- [31] D. J. Jacob, *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Princeton University Press, 1999, p. 264.
- [32] D. Singh, B. Deshwal, e S. K. Vats, “The absorption laws and measurement of absorption intensity,” in *Comprehensive Engineering Chemistry*, New Delhi: I.K.International Publishing House, 2008.
- [33] A. J. Elias, “Limitation of Beer Lambert Law,” in *A Collection of Interesting General Chemistry Experiments*, Universities Press (India) Private Limited, 2003.
- [34] B. D. MacCraith, “Spectroscopic Principles,” em *Chemical and environmental sensing*, 3<sup>rd</sup> ed., K. T. V. Grattan and B. T. Meggitt, Eds. Kluwer Academic Publisher, 1999.
- [35] P. P. Vadillo, “Laser Diode Gas Spectroscopy,” em *Semiconductor Laser Diode Technology and Applications*, InTech., Dr. Dnyaneshwar Shaligram Patil, 2012, pp. 341 – 358.
- [36] M. Lindberg, O. A. U, e P. Kluczynski, “Wavelength modulation absorption spectrometry - an extensive scrutiny of the generation of signals,” 2001.

- [37] P. Kluczynski e O. Axner, “Theoretical description based on Fourier analysis of wavelength-modulation spectrometry in terms of analytical and background signals,” vol. 38, no. 27, pp. 5803–5815, 1999.
- [38] “Linde Gases Industriais em Portugal,” *The Linde Group*, 2013. [Online]. Disponível em: [http://www.lindesogas.pt/pt/safety\\_and\\_quality/gas\\_risks/index.html](http://www.lindesogas.pt/pt/safety_and_quality/gas_risks/index.html). Consultado em: 28-Ago-2013.
- [39] Wavelength References, “Multi-gas fiber-coupled cells.” [Online]. Disponível em: [http://www.wavelengthreferences.com/pdf/Data\\_MultiGas.pdf](http://www.wavelengthreferences.com/pdf/Data_MultiGas.pdf). Consultado em: 25-Mar-2013.
- [40] National Instruments, “NI LabVIEW.” [Online]. Disponível em: <http://www.ni.com/labview/pt/>. Consultado em: 24-Jan-2013.
- [41] S. Folea, *Practical Applications and Solutions Using LabVIEW™ Software*. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.
- [42] National Instruments, “NI PCI-6040E.” [Online]. Disponível em: [http://www.ni.com/pdf/products/us/4daqsc199-201\\_ETC\\_212-213.pdf](http://www.ni.com/pdf/products/us/4daqsc199-201_ETC_212-213.pdf). Consultado em: 20-Fev-2013.
- [43] National Instruments, “NI SHC68-68-EPM.” [Online]. Disponível em: <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/pt/nid/201628>. Consultado em: 20-Fev-2013.
- [44] National Instruments, “NI BNC-2110.” [Online]. Disponível em: <http://sine.ni.com/nips/cds/view/p/lang/pt/nid/1865>. Consultado em: 20-Fev-2013.
- [45] FiberSensing, “FS2200SA – Spectral Analyzer Industrial BraggMETER.” p. 2, 2012.
- [46] Santec Photonics Laboratories, “Tunable ld light source TSL - 210V.” 2006.
- [47] Agilent Technologies, “8153A Lightwave Multimeter Operating and Programming Manual.” 1999.
- [48] Thorlabs, “ITC502-Manual - Laser Diode Combi Controller,” 2008. [Online]. Disponível em: <http://www.thorlabs.com/thorcat/7100/ITC502-Manual.pdf>. Consultado em: 15-Fev-2013.
- [49] NTTElectronics, “NEL DFBs.” 2008.
- [50] Eblana Photonics, “EP 1512-DM-B01-FM,” Agosto. 2013.

- [51] Eblana Photonics, "EP1572-DM-B01-FM," no. Agosto. 2013.
- [52] J. M. Zurbuchen, "Precision thermistor thermometry," *Meas. Sci. Conf. Tutor. Thermom. – Fundam. Pract.*, 2010.
- [53] Thorlabs, "Butterfly Laser Diode Mount LM14S2." [Online]. Disponível em: <http://www.thorlabs.com/thorcat/10600/LM14S2-Manual.pdf>. Consultado em: 20-Fev-2013.
- [54] Rohde Schwarz, "ADVANTEST Q8384 Optical Spectrum Analyzer." [Online]. Disponível em: [http://cdn.rohde-schwarz.com/dl\\_downloads/dl\\_common\\_library/dl\\_brochures\\_and\\_datasheets/pdf\\_1/Q8384.pdf](http://cdn.rohde-schwarz.com/dl_downloads/dl_common_library/dl_brochures_and_datasheets/pdf_1/Q8384.pdf). Consultado em: 20-Fev-2013.
- [55] M. F. Charles Ladd, *Introduction to physical chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed. Cambridge, England: Cambridge University Press, 1998.
- [56] Lock-In Amplifier, "Model sr530," vol. 2, no. 408. 2001.
- [57] H. Rongqing e M. O'Sullivan, *Fiber optic measurement techniques*. Academic Press, 2009.
- [58] J., Mocak, et al. "A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques." *Pure and Applied Chemistry* 69.2 (1997): 297-328.
- [59] T., Volker, D., Schatzlein, e D., Mercurio. "Limits of detection in spectroscopy." *Spectroscopy* 18.12 (2003): 112-114.



## Anexos

Nesta parte do trabalho apresentam-se os resultados da monitorização da temperatura de combustão na escombreira de S. Pedro da Cova, onde será implementado um protótipo com base no trabalho desenvolvido neste projeto de mestrado. Será também apresentada a calibração de uma rede de Bragg em fibra ótica para a construção de uma vareta de temperatura (medição em profundidade), a comparação das técnicas óticas para deteção de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , e a explicação da construção dos espelhos de Titânio, para duplicação do percurso de interação da célula de fluxo de múltiplas passagens.

A estrutura de recolha de dados a instalar na escombreira de S. Pedro da Cova, desenvolvida no *software* Autodesk Inventor 2012, a apresentação realizada na segunda reunião do projeto Europeu ECOAL-Mgt (Gestão ecológica de pilhas de resíduos de carvão) e os programas desenvolvidos em LabVIEW<sup>®</sup> para os sistemas, também se encontram representados.

### **Anexo A – Monitorização da temperatura de combustão na escombreira de S. Pedro da Cova**

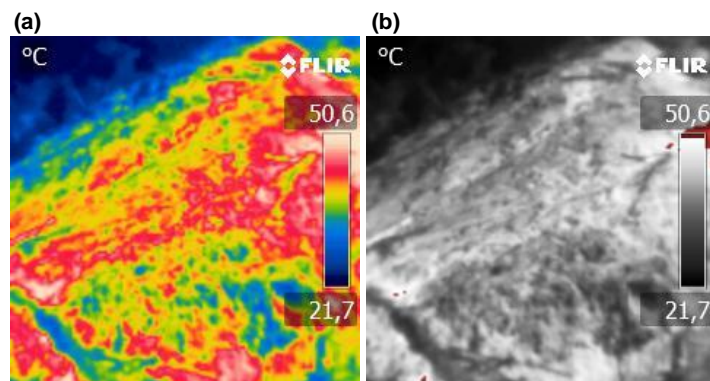
A monitorização da temperatura de combustão à superfície na escombreira de S. Pedro da Cova (Gondomar) através da termografia de infravermelhos, com recurso a uma câmara termográfica FLIR i7, serviu para verificar as variações de temperatura e preparar assim a construção da vareta de temperatura, para a medição em profundidade. O estudo também permitiu que no futuro a aplicação de deteção de gases desenvolvida e testada em ambiente laboratorial seja melhorada, possibilitando a associação da medição da temperatura à dos gases, para verificação da sua influência nas medições.

Na Figura A.1, apresenta-se a visão geral da área A, em autocombustão no dia 10 de Setembro de 2013.



**Figura A.1 – Visão geral da área A em autocombustão.**

Com a câmara termográfica focada na área A, obteve-se o resultado apresentado na Figura A.2.



**Figura A.2 – Medição com a câmara termográfica da área A: (a) distribuição da temperatura (21,7 °C – 50,6 °C) e (b) zonas com temperatura superior a 50 °C.**

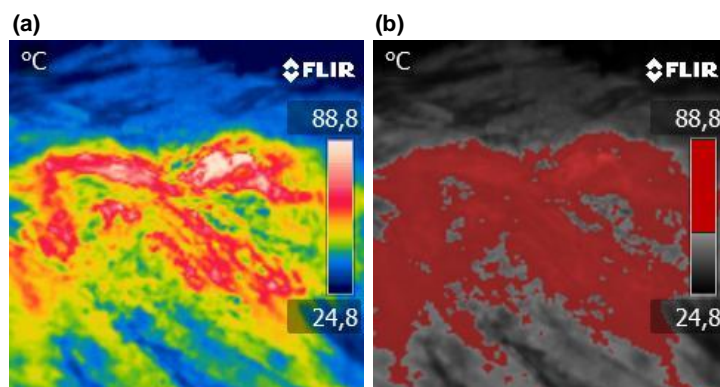
Analisando a Figura A.2 (a) verifica-se uma variação da temperatura de 28,9 °C e uma pequena zona com a temperatura superior a 50 °C na parte superior direita da Figura A.2 (b).

A visão geral da área B em autocombustão no dia 10 de Setembro de 2013 apresenta-se na Figura A.3.



**Figura A.3 – Visão geral da área B em autocombustão.**

Com a câmara termográfica focada na área B, obteve-se o resultado apresentado na Figura A.4.



**Figura A.4 – Medição com a câmara termográfica da área B: (a) distribuição da temperatura (24,8 °C – 88,8 °C) e (b) zona com temperatura superior a 50 °C.**

Analisando a Figura A.4 (a) verifica-se uma variação da temperatura de 64 °C e uma grande zona com a temperatura superior a 50 °C, Figura A.4 (b).

A variação de temperatura entre as duas áreas (A e B) relativamente próximas é de 35,1 °C, sendo a combustão mais intensa na área B. Tal facto pode, eventualmente, dever-se à topografia da escombreira e/ou exposição solar.

Na Tabela A.1, apresentam-se os resultados da monitorização da temperatura ao longo de oito meses.

**Tabela A.1 – Valores mínimos e máximos de temperatura nas áreas em monitorização.**

<b>Campanha de monitorização</b>	<b>Área</b>	<b>Min (°C)</b>	<b>Max (°C)</b>	<b>Variação de temperatura (°C)</b>	<b>Observações/ Condições atmosféricas</b>
8/02/2013	A	15,3	60,1	44,8	Tempo seco
	B	13,1	80,2	67,1	
11/03/2013	A	11,7	51,3	39,6	Tempo chuvoso
	B	11,8	63,1	51,3	
12/04/2013	A	12,2	45,5	33,3	Tempo chuvoso
	B	12,2	44,4	32,2	
14/05/2013	A	20,0	54,5	34,5	Tempo quente e seco
	B	23,2	97,3	74,1	
11/06/2013	A	13,9	38,9	25	Tempo chuvoso
	B	14,0	86,0	72	
10/07/2013	A	25,3	57,4	32,1	Tempo muito quente e seco
	B	30,3	101,8	71,5	
12/08/2013	A	28,0	69,1	41,1	Tempo quente e seco
	B	27,6	104,9	77,3	
10/09/2013	A	21,7	50,6	28,9	Tempo quente e seco
	B	24,8	88,8	64	

Analisando-se a Tabela A.1, com os resultados da campanha de monitorização, verificou-se uma diminuição da temperatura na superfície da escombreira no mês de Setembro, quando comparada com os valores de temperatura dos meses anteriores, o que pode estar relacionado com pequenas variações das condições atmosféricas. A área B apresenta em todos os meses, com exceção do mês de Abril, variações de temperatura

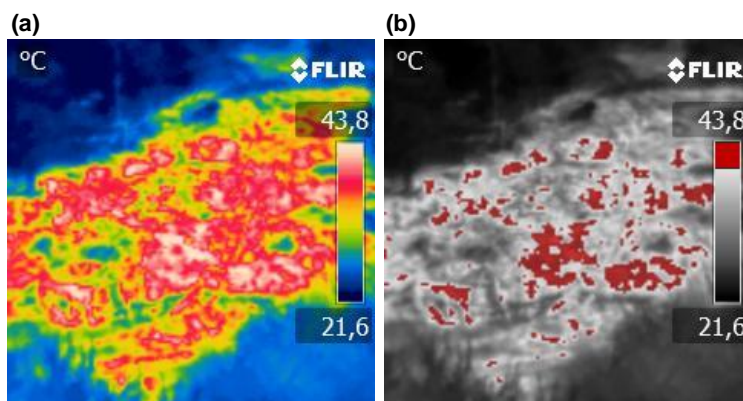
superiores às da área A e uma variação de temperatura máxima de 77,3 °C no mês de Agosto.

Na Figura A.5 apresenta-se a visão geral da área contígua à área que está atualmente em autocombustão no dia 10 de Setembro de 2013, onde se observam alguns indicadores de que o processo de combustão poderá estar a começar a afetar esta área: vegetação queimada, cheiro a enxofre e temperaturas superiores a 40 °C na superfície.



**Figura A.5 – Visão geral da área C em autocombustão.**

Com a câmara termográfica focada na área C, obteve-se o resultado apresentado na Figura A.6.



**Figura A.6 – Medição com a câmara termográfica da área C: (a) distribuição da temperatura (21,6 °C – 43,8 °C) e (b) zona com temperatura superior a 40 °C.**

Analisando a Figura A.6 (a) verifica-se uma variação da temperatura de 22,2 °C e várias zonas com a temperatura superior a 40 °C, Figura A.6 (b).

## Anexo B – Vareta de temperatura para a medição em profundidade com base numa rede de Bragg em fibra ótica

A vareta de temperatura integra uma rede de Bragg com diferentes comprimentos de onda centrais, fabricada numa fibra SMF-28 com base na técnica da máscara de fase. A sensibilidade à temperatura da rede de Bragg resulta da expansão térmica da matriz de sílica e da dependência do índice de refração com a temperatura.

Na Figura A.7 apresenta-se o sistema utilizado para verificar a variação do comprimento de onda da resposta espectral à temperatura.

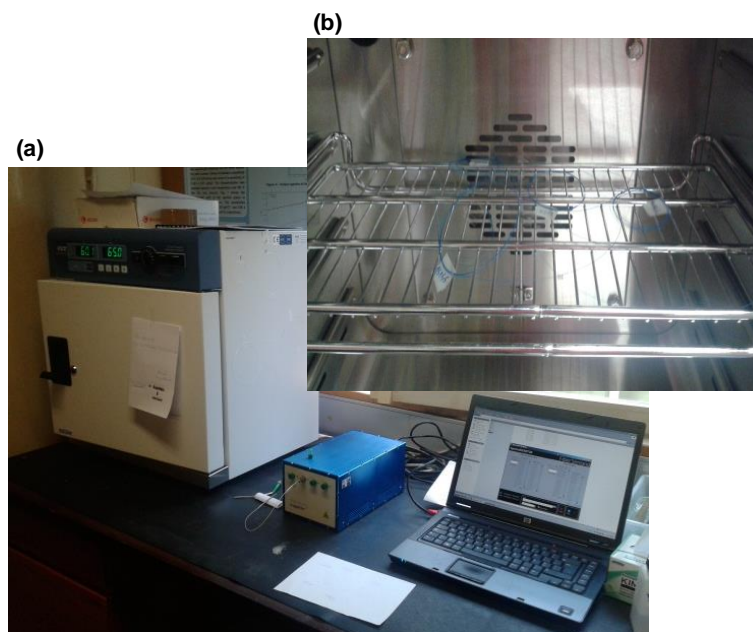
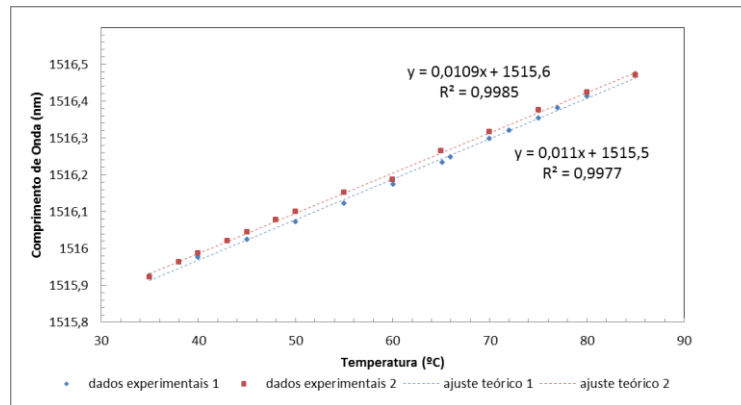


Figura A.7 – Sistema utilizado para verificar a variação do comprimento de onda da resposta espectral em função da temperatura: (a) todos os equipamentos e (b) interior do forno (ESCO *Isotherm, Forced Convection Laboratory Incubator*) com o sensor de Bragg em fibra ótica.

O sistema apresentado na Figura A.7 é constituído por um computador com o software SpectralMONITOR que comunica com a unidade BraggMETER através de uma interface Ethernet. A caracterização da resposta espectral da rede de Bragg foi feita em reflexão, ligando-se o conector FC/APC de uma das extremidades da fibra com a rede de Bragg no canal 1 (ch 1) da unidade.

A zona da fibra SMF-28 onde se fabricou a rede de Bragg com diferentes comprimentos de onda centrais foi inserida no interior do forno (ESCO *Isotherm, Forced Convection Laboratory Incubator*) como apresentado na Figura A.7 (b), variando-se a temperatura do forno de 35 °C a 85 °C.

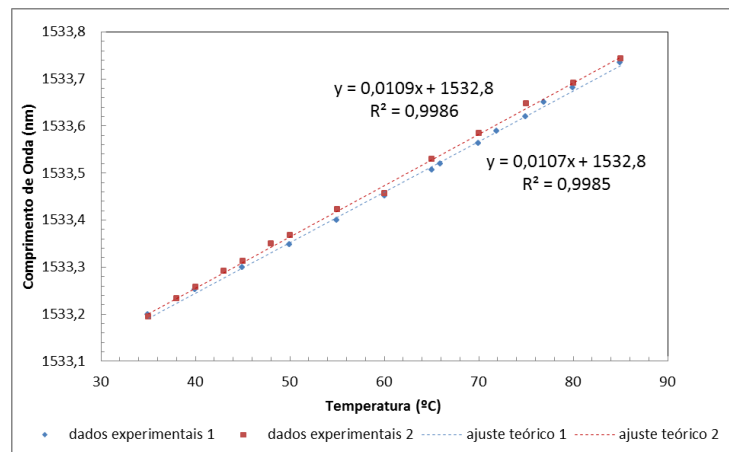
Na Figura A.8 apresenta-se a variação do comprimento de onda da resposta espectral em função da temperatura, para a ressonância centrada a 1516,5 nm do sensor.



**Figura A.8 – Variação do comprimento de onda de Bragg (1516,5 nm) em função da temperatura.**

Como se pode observar na Figura A.8 os coeficientes de ajuste linear obtidos nas duas caracterizações foram de 10,9 pm/°C e 11 pm/°C, respetivamente.

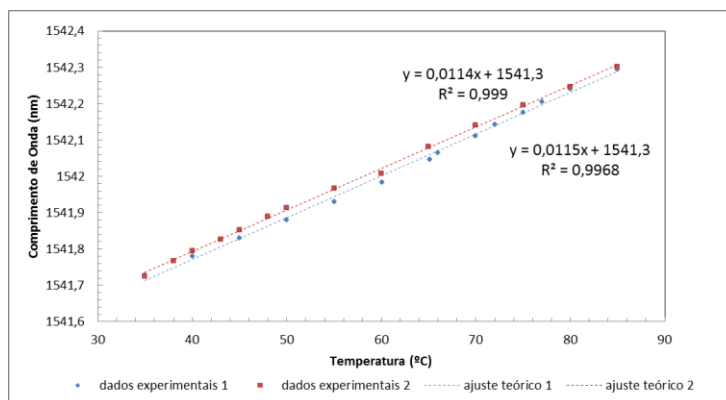
A variação do comprimento de onda da resposta espectral em função da temperatura para a ressonância do sensor centrada a 1534 nm encontra-se representada na Figura A.9.



**Figura A.9 – Variação do comprimento de onda (1534 nm) de Bragg em função da temperatura.**

Os coeficientes de ajuste linear obtidos nas duas caracterizações foram de 10,9 pm/°C e 10,7 pm/°C, respetivamente, como representado na figura Figura A.9.

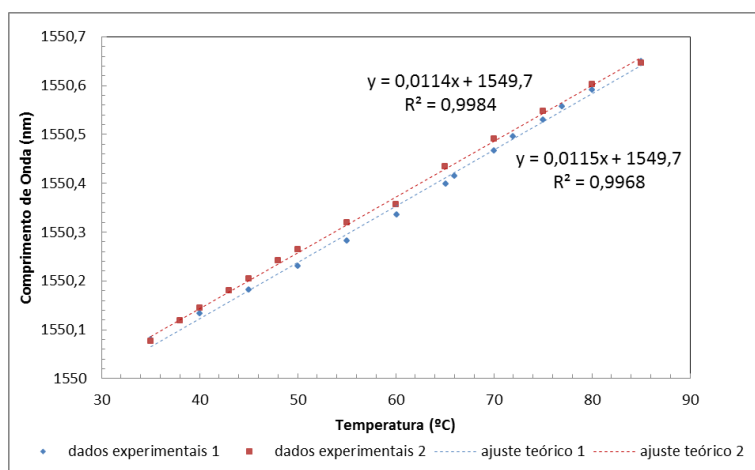
Para a ressonância do sensor centrada a 1542,5 nm, apresenta-se na Figura A.10 a variação do comprimento de onda da resposta espectral em função da temperatura.



**Figura A.10 – Variação do comprimento de onda (1542,5 nm) de Bragg em função da temperatura.**

Como se pode verificar na Figura A.10, os coeficientes de ajuste linear obtidos nas duas caracterizações foram de 11,4 pm/°C e 11,5 pm/°C, respetivamente.

Na Figura A.11 apresenta-se a variação do comprimento de onda da resposta espectral em função da temperatura, para a ressonância centrada a 1550 nm do sensor.



**Figura A.11 – Variação do comprimento de onda (1550 nm) de Bragg em função da temperatura.**

Os coeficientes de ajuste linear obtidos nas duas caracterizações foram de 11,4 pm/°C e 11,5 pm/°C, respetivamente, como representado na Figura A.11.

A construção da vareta de temperatura para a medição em profundidade, com base numa rede de Bragg em fibra ótica, encontra-se em processo de desenvolvimento, sendo fundamental para verificar a influência da temperatura do local de medição na intensidade da risca de absorção do gás a detetar.

## **Anexo C – Estrutura de recolha de dados a instalar na escombreira de S. Pedro da Cova**

A estrutura de recolha de dados a instalar em condições reais (numa escombreira constituída por estéreis e rejeitados resultantes da exploração mineira de carvão em S. Pedro da Cova (Gondomar)) foi desenvolvida no *software* Autodesk Inventor 2012.

Na construção da estrutura teve-se em conta as características morfológicas do solo, a temperatura elevada que se verificou à superfície da escombreira (Anexo A) e a

integração no terreno de forma a causar o menor impacto ambiental. Assim decidiu-se construir uma estrutura modular para que o utilizador facilmente acesse ao equipamento, sem ter que efetuar uma intervenção no terreno. As peças desenvolvidas encontram-se representadas nas Figuras A.12 a A.20.

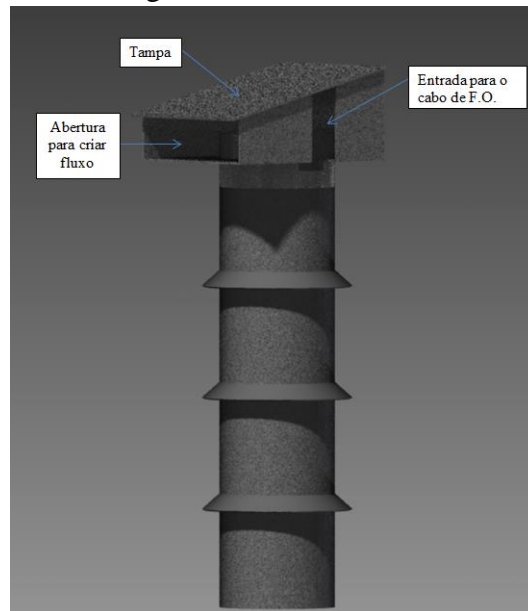


Figura A.12 – Peça exterior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova.

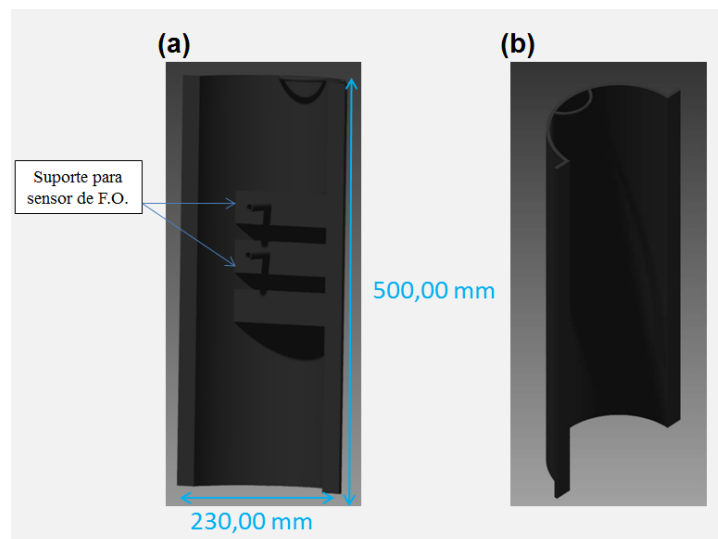


Figura A.13 – Peça interior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova: (a) parte 1 e (b).parte 2.



Figura A.14 – Cone interior para a entrada de gás na cabeça sensora.

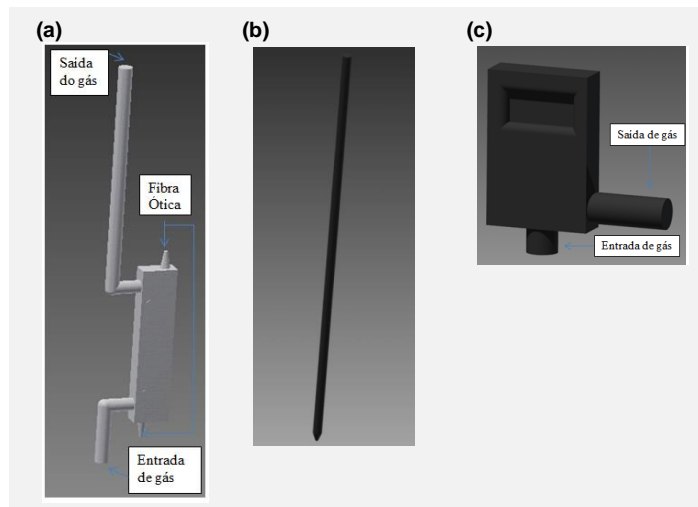


Figura A.15 – Componentes da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova: (a) célula de fluxo de múltiplas passagens (b), vareta sensora de temperatura e (c) medidor de fluxo.

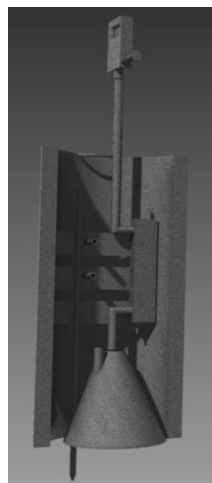
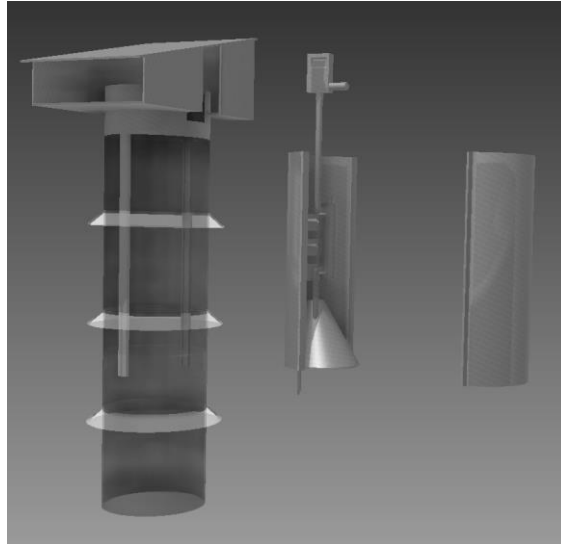


Figura A.16 – Peça (parte 1) interior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova com os componentes.



**Figura A.17 – Apresentação de todas as peças da estrutura final de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova antes da junção.**



**Figura A.18 – Peça interior da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova.**

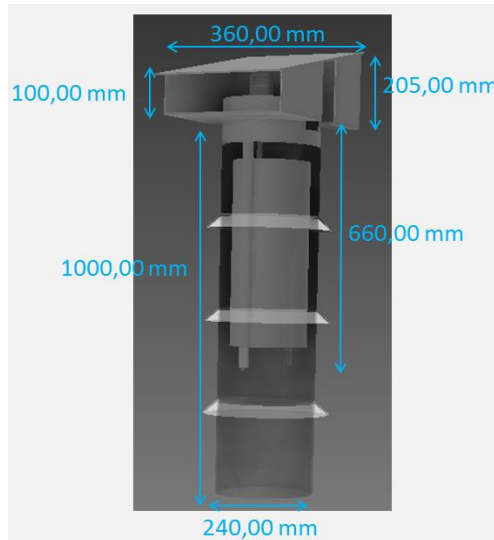


Figura A.19 – Estrutura final de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova.

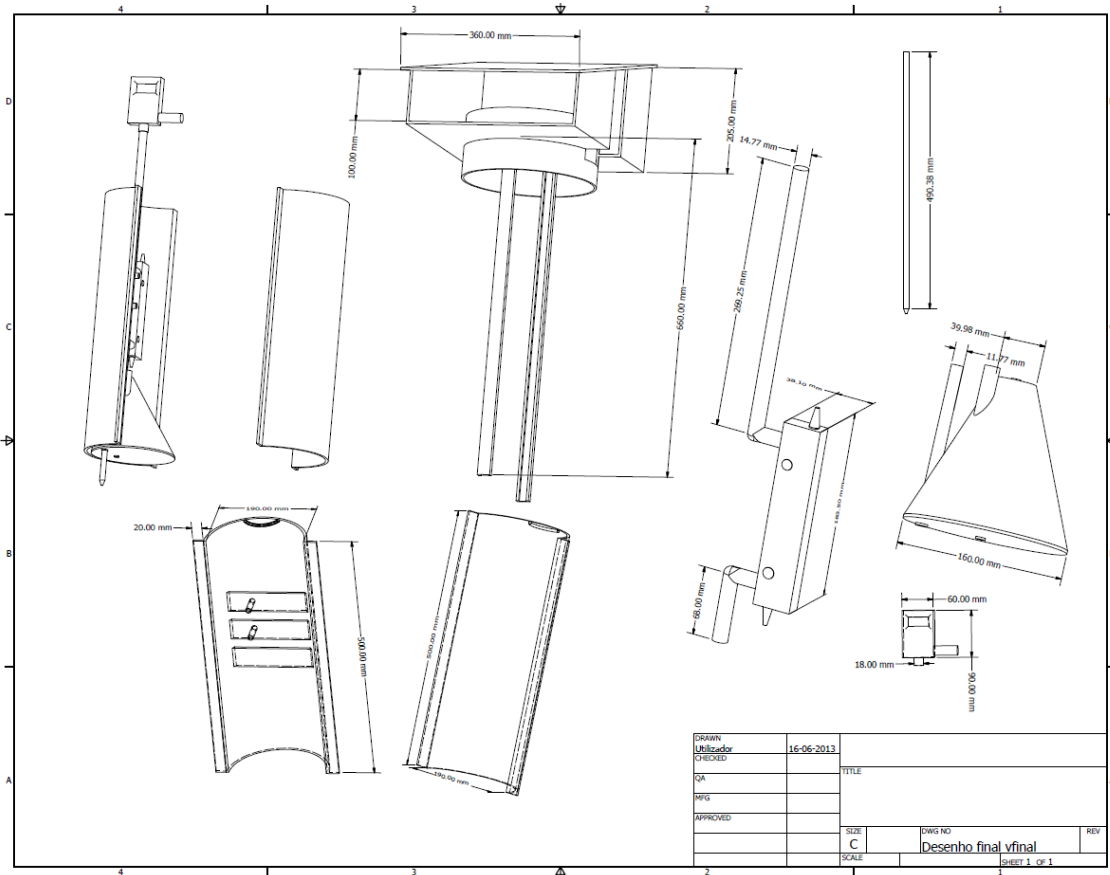


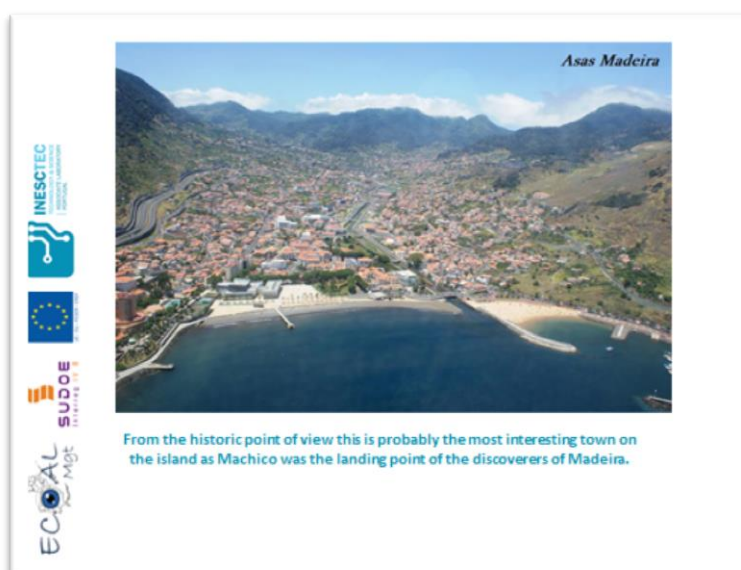
Figura A.20 – Componentes da estrutura de recolha de dados a instalar em S. Pedro da Cova com todas as dimensões.

## Anexo D – Apresentação realizada na segunda reunião do projeto Europeu ECOAL-Mgt

A apresentação realizada na segunda reunião do projeto Europeu ECOAL-Mgt está dividida em duas partes.

Na primeira parte é descrita a técnica de espectroscopia por modulação de comprimento de onda (WMS), bem como a especificação da cabeça sensora de fibra ótica para a deteção de gás, apresentando-se a arquitetura do sistema de deteção de gás proposto, utilizando a propagação da luz no espaço livre (célula de fluxo de percurso ótico aberto em reflexão (16 cm de interação)).

A segunda parte da apresentação é relativa à caracterização da cabeça sensora para a deteção de gás, onde descrevendo-se a célula de fluxo de múltiplas passagens da *Wavelength References* adquirida para o efeito, e apresentam-se os testes realizados para a deteção de metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).



**Table of Contents**

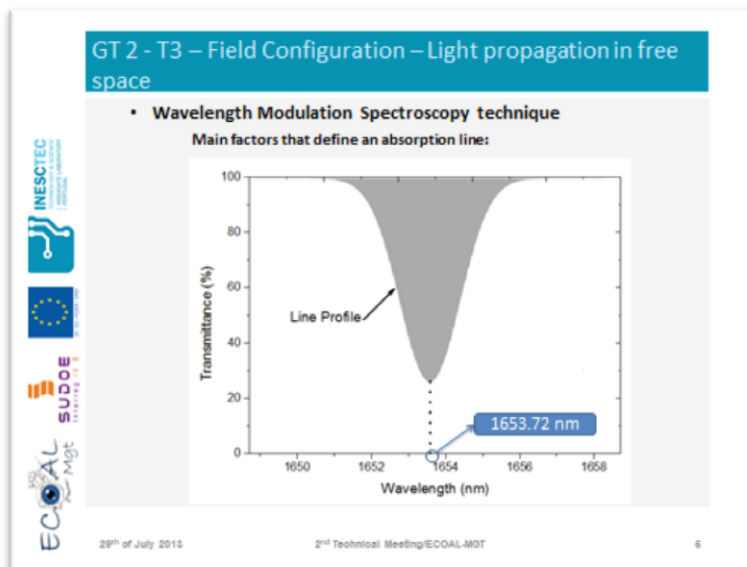
- GT 2 – Group of Tasks: General Project and Architecture
- T3 - Specification of the fiber optic sensing head for the gas detection
  - Field configuration - Light propagation in free space
    - Wavelength Modulation Spectroscopy technique
    - Measurement tests performed by the initial sensing head
- GT 3 – Group of Tasks: Assembly and Characterization of Sub-Systems
- T2 - Characterization of the sensing head for gas detection
  - Acquisition of a compact sensing head structure with multi-path light interaction

29<sup>th</sup> of July 2013      2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECCOAL-MGT      3

**GT 2 – Group of Tasks: General Project and Architecture**

**T3 - Specification of the fiber optic sensing head for the gas detection**

29<sup>th</sup> of July 2013      2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECCOAL-MGT      4



GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space

- Wavelength Modulation Spectroscopy technique

The diagram illustrates the Wavelength Modulation Spectroscopy technique. On the left, a graph shows the background-corrected output (volts) versus current (mA). The output is a curve with a central dip, and a dashed horizontal line indicates the background level. A sine wave is shown below the graph, representing the current modulation. On the right, a graph shows the demodulated signal (volts) versus current (mA). The signal is a curve with a central peak, and a dashed horizontal line indicates the background level. Two sine waves are shown below the graph, representing the demodulated signals at the fundamental frequency (1f) and the second harmonic (2f).

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 6

GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space

- Wavelength Modulation Spectroscopy technique

The photograph shows the experimental setup for Wavelength Modulation Spectroscopy. A computer monitor displays a LabVIEW interface. A network switch is connected to the computer and a server. A laser source is connected to a fiber optic cable, which is connected to a fiber optic coupler. The coupler is connected to a fiber optic cable, which is connected to a fiber optic detector. The detector is connected to a signal processor, which is connected to a computer. The signal processor is also connected to a fiber optic cable, which is connected to a fiber optic detector. The detector is connected to a signal processor, which is connected to a computer. The signal processor is also connected to a fiber optic cable, which is connected to a fiber optic detector. The detector is connected to a signal processor, which is connected to a computer.

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 7

GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space

- Wavelength Modulation Spectroscopy technique

The screenshot shows the LabVIEW software interface for Wavelength Modulation Spectroscopy. The interface is titled "UNIVERSIDADE da MADEIRA" and "TECNOLOGIA E CIÊNCIAS LABORÁRIOS ASSOCIADOS". It features a large yellow plot area for data visualization. The interface includes various control elements such as buttons, sliders, and text boxes. The bottom of the screen shows the Windows taskbar with various application icons.

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 8

**GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space**

- Initial sensing head



Reflective open-path gas-cell with a GRIN lens on one side and a mirror on the other side.

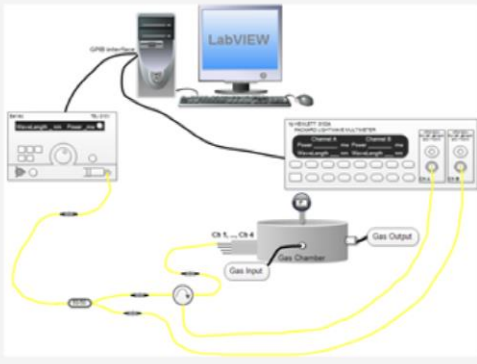

Double path: 8 cm operating in reflection.



29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 9

**GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space**

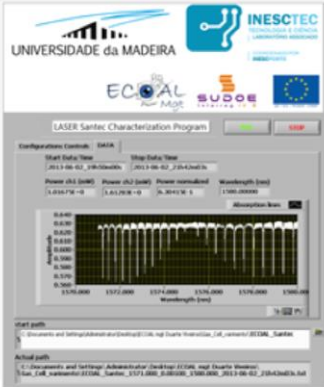
- Initial sensing head

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 10

**GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space**

- Initial sensing head



UNIVERSIDADE da MADEIRA

INESC TEC

ECOAL Mgt SUDO E

LASER Sinter Characterization Program

Configuration Control: OK

Start Date/Time: 2013-08-02\_18h36m56s Stop Date/Time: 2013-08-02\_18h43m56s

Power (W) (200)	Power (W) (2000)	Power (mW) (200)	Wavelength (nm)
1.42E+02	1.41E+03	1.41E+01	1570.000
0.000	0.000	0.000	1572.000
0.000	0.000	0.000	1574.000
0.000	0.000	0.000	1576.000
0.000	0.000	0.000	1578.000
0.000	0.000	0.000	1580.000


Wavelength (nm)

Absorption Area

WAF path: C:\Users\... and Settings Administrator (Local) [1726] and Duarte Soares

Actual path: C:\Users\... and Settings Administrator (Local) [1726] and Duarte Soares

File: C:\Users\... and Settings Administrator (Local) [1726] and Duarte Soares



29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 11

**GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space**

- Initial sensing head

Scanning 100% of CO<sub>2</sub> in gas chamber with Laser Santec 210V

- Wavelength range: 1571 - 1573 nm
- Step: 0.001
- Power out = 4mW

29<sup>th</sup> of July 2010 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MOT 12

**GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space**

- Initial sensing head

29<sup>th</sup> of July 2010 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MOT 10

**GT 2 - T3 – Field Configuration – Light propagation in free space**

- Initial sensing head

WMS - 0.5% of CH<sub>4</sub> in gas chamber with NELL DFB 1653.72 nm

29<sup>th</sup> of July 2010 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MOT 14

INESCTEC  
EUROPEAN UNION  
SUDOE  
ECOAL  
MIGT


### GT 3 – Group of Tasks: Assembly and Characterization of Sub-Systems

#### T2 - Characterization of the sensing head for gas detection

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MIGT 16

### GT 3 – T2 – Compact sensing head structure

- **Compact sensing head structure with multi-path light interaction**



Wavelength References FC flowcells:


- Folded optics allow for compact design of our longer paths: 80cm (5-pass).
- Designed for minimum optical interference artifacts.
- Compact multi-pass design for low concentrations/weak absorption lines.

INESCTEC  
EUROPEAN UNION  
SUDOE  
ECOAL  
MIGT

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MIGT 18

### GT 3 – T2 – Compact sensing head structure

- **Compact sensing head structure with multi-path light interaction**



INESCTEC  
EUROPEAN UNION  
SUDOE  
ECOAL  
MIGT

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MIGT 17

**GT 3 – T2 – Compact sensing head structure**

- Compact sensing head structure with multi-path light interaction

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 18

**GT 3 – T2 – Compact sensing head structure**

- Compact sensing head structure with multi-path light interaction

Scanning 100% of CO<sub>2</sub> in gas chamber with Laser Santec 210V

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 19

**GT 3 – T2 – Compact sensing head structure**

- Compact sensing head structure with multi-path light interaction

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 20

### GT 3 – T2 – Compact sensing head structure

- **Compact sensing head structure with multi-path light interaction**  
Scanning 100% of CO<sub>2</sub> in gas chamber with Laser Santec 210V

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECCOAL-MGT 21

### GT 3 – T2 – Compact sensing head structure

- **Compact sensing head structure with multi-path light interaction**  
WMS - 0.5% of CH<sub>4</sub> in gas chamber with NELL DFB 1653.72 nm

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECCOAL-MGT 22

### GT 3 – T2 – Compact sensing head structure

- **Data collection structure to install in S. Pedro da Cova**

Outside:

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECCOAL-MGT 23

**GT 3 – T2 – Compact sensing head structure**

- Data collection structure to install in S. Pedro da Cova

Internal parts 1 e 2:

Stand for F.O. sensor

500.00 mm

230.00 mm

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 24

**GT 3 – T2 – Compact sensing head structure**

- Data collection structure to install in S. Pedro da Cova

Inner cone for the gas input in sensing head:      Sensing Head:

Stand for temperature sensor

Gas input to sensor head

Interaction zone to F.O. Sensor

200.00 mm

160.00 mm

Flux meter for gas in sensor head:

Gas output

Fiber Optic

Gas input

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 25

**GT 3 – T2 – Compact sensing head structure**

- Data collection structure to install in S. Pedro da Cova


Internal part 1 with components:      Internal part 1 and 2 with components:

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 26

### GT 3 – T2 – Compact sensing head structure

- Data collection structure to install in S. Pedro da Cova

All parts before union: External structure (left) and internal (right):

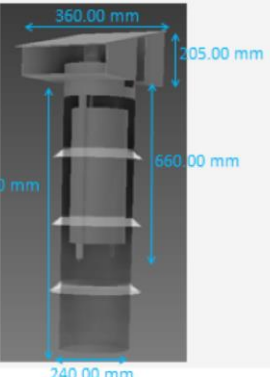


29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 27

### GT 3 – T2 – Compact sensing head structure

- Data collection structure to install in S. Pedro da Cova

Final structure:



360.00 mm  
205.00 mm  
1000.00 mm  
240.00 mm  
660.00 mm

29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 28

### Final Remarks



29<sup>th</sup> of July 2013 2<sup>nd</sup> Technical Meeting/ECOAL-MGT 29

## Anexo E – Comparação das técnicas óticas para detecção de NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

Na Tabela A.2, apresenta-se uma comparação das técnicas óticas para detecção de gás com comprimentos de onda na zona do espectro próxima do infravermelho.

**Tabela A.2 – Comparação das técnicas óticas para detecção de gases (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) [3, 7, 12, 13, 19].**

Gás	Comprimento de onda (nm)	Percurso ótico (m)	Resposta/tempo médio (s)	Mínima absorvência detetável, NEA	Mínimo coeficiente de absorção detetável, $\alpha_{\min}$	Mínima concentração de gás detetável	Técnica
Amónia NH <sub>3</sub>	1512	Não especificado	30	Não especificado	$8 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	18 ppb	ICOS
	1527	Não especificado	<60	Não especificado	$8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1}$	0,4 ppb	CRDS
	1532	0,0054	10	Não especificado	$4,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ $4,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}\text{W}$	2,4 ppb	WMS, PAS 1 mW
	1532	0,04	10	$4 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ W}$ $\text{Hz}^{-1/2}$	50 ppb	DAS e PAS 40mW
	1532	3	6	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	7–14 ppm	WMS
	1532	36	30	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$	0,2 ppm	DAS
Dióxido de carbono CO <sub>2</sub>	1532	3	6	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	Não especificado	WMS
	1540	51	1800	$3,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	Não especificado	BB-CEAS
	1540,8	2250	<1	$2,5 \times 10^{-4} \text{ Hz}^{-1/2}$	$1,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1}$	500 ppm	CRDS
	1570	0,5	10	Não especificado	Não especificado	400 ppm	WMS e espectroscopia de correlação
	1572	0,087	2,6	$4,1 \times 10^{-8}$	$3,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ e $1,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}\text{WHz}^{-1/2}$	1,9 ppm	WMS e PAS 30 mW
	1582	1	1	$6 \times 10^{-7}$	$6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$	9 ppm	WMS
	1597	Não especificado	2	$6,8 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$	Não especificado	OF-ICOS
	1603	12000	5	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$	0,1 ppm	CRDS
	1605,5	15,2	1,9	$3,8 \times 10^{-5} \text{ Hz}^{-1/2}$	$2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$	590 ppm	DAS
Metano CH <sub>4</sub>	1513	2300	0,3	$9 \times 10^{-6} \text{ Hz}^{-1/2}$	$4 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$	Não especificado	NICE- OHMS
	1648,2	74	1,5 a 10	$4 - 8 \times 10^{-5}$	Não especificado	0,1 ppm	DAS, Herriott
	1651	12000	5	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$	0,5 ppb	CRDS
	1654	252	2	Não especificado	Não especificado	20 ppb	DAS, Herriott
	1654	2100	1	$1,4 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}\text{Hz}^{-1/2}$	0,3 ppb	AO - ICOS

Tabela A.2 – (Continuação)[2, 8, 9, 10, 15, 16].

Gás	Comprimento de onda (nm)	Percorso ótico (m)	Resposta/ tempo médio (s)	Mínima absorvência detetável, NEA	Mínimo coeficiente de absorção detetável, $\alpha_{\min}$	Mínima concentração de gás detetável	Técnica
	1659	9400	1	Não especificado	Não especificado	1 ppb	OF - CEAS
	1666	0,08	Não especificado	Não especificado	Não especificado	4 ppm	WMS
	1666	$\geq 0.012$	Não especificado	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	100 ppm	NDIR
	1684	0.02	2	Não especificado	Não especificado	4,3 ppm	DAS

Legenda: BB-CEAS - *broadband cavity-enhanced spectroscopy*, CRDS - *cavity ringdown spectroscopy*, DAS - *direct absorption spectroscopy*, DOAS - *differential optical absorption spectroscopy*, WMS - *wavelength modulation spectroscopy*, ICOS - *integrated cavity output spectroscopy*, OA-ICOS - *off-axis ICOS*, OF-CEAS - *optical feedback CEAS*, NDIR - *non-dispersive infrared*, NICE-OHMS - *noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne spectroscopy*, PAS - *photoacoustic spectroscopy* [3].

## Anexo F – Programa para caracterização de células de gás de referência com laser Santec (sintonizável)

O código desenvolvido e os ficheiros guardados com os dados recolhidos através do programa para caracterização de células de gás de referência com o laser Santec (sintonizável), são apresentados ao longo desta secção do trabalho.

```

ECOAL_Santec_1571.000_0.00100_1574.000_2013-07-08_10h48m07s - Notepad
File Edit Format View Help
Actual path: c:\Users\abc\Desktop\ECOAL-Mgt_Duarte\cabecasensora\santec\ECOAL_santec_1571.000_0.00100_1574.000_2013-07-08_10h48m07s.txt
Set Power mw: 4.000000 GPIB Address Tunable Laser: 2
Start and Stop Data/Time: 2013-07-08_10h09m43s 2013-07-08_10h48m07s

wavelength (nm) Power ch1 (mW) Power ch2 (mW) Power normalized
1571.000000 1.021038 1.255958 0.812956
1571.001000 1.021293 1.255102 0.813713
1571.002000 1.021098 1.255587 0.813244
1571.003000 1.022975 1.255475 0.814811
1571.004000 1.023260 1.254990 0.815354
1571.005000 1.022332 1.255994 0.813962
1571.006000 1.023423 1.254359 0.813893
1571.007000 1.025279 1.254395 0.817349
1571.008000 1.021260 1.256033 0.813084
1571.009000 1.029655 1.256181 0.819671
1571.010000 1.020984 1.254730 0.813708
1571.011000 1.021096 1.254618 0.813870
1571.012000 1.026339 1.255810 0.817273
1571.013000 1.024829 1.254989 0.816604
1571.014000 1.028164 1.256217 0.818461
1571.015000 1.026532 1.254878 0.818034
1571.016000 1.022349 1.254730 0.814756
1571.017000 1.026562 1.256256 0.817160
1571.018000 1.024379 1.256069 0.815543
1571.019000 1.026786 1.256144 0.817411
1571.020000 1.027520 1.254730 0.818918
1571.021000 1.027908 1.254841 0.819153
1571.022000 1.025724 1.256105 0.816591
1571.023000 1.024796 1.255288 0.816383
1571.024000 1.024377 1.256217 0.815446
1571.025000 1.024010 1.256367 0.815056
1571.026000 1.024173 1.255882 0.815501
1571.027000 1.024713 1.255921 0.815906
1571.028000 1.025162 1.255028 0.816844
1571.029000 1.023815 1.256216 0.814999
1571.030000 1.024060 1.256292 0.815145
1571.031000 1.024936 1.254805 0.816810
1571.032000 1.024314 1.254989 0.816194
1571.033000 1.025099 1.255176 0.816698
1571.034000 1.025129 1.255028 0.816818
1571.035000 1.024905 1.255957 0.816035
1571.036000 1.025241 1.255661 0.816495
1571.037000 1.024710 1.255028 0.816484
1571.038000 1.025016 1.255809 0.816220
1571.039000 1.024567 1.255697 0.815935
1571.040000 1.025128 1.255881 0.816262
1571.041000 1.025179 1.255845 0.816326
1571.042000 1.024148 1.255323 0.815844
Ln 1, Col 1

```

Figura A.21 – Ficheiro guardado com os dados da caracterização com o laser sintonizável (Santec 210V) da célula de gás de referência ( $\text{CO}_2$ ).

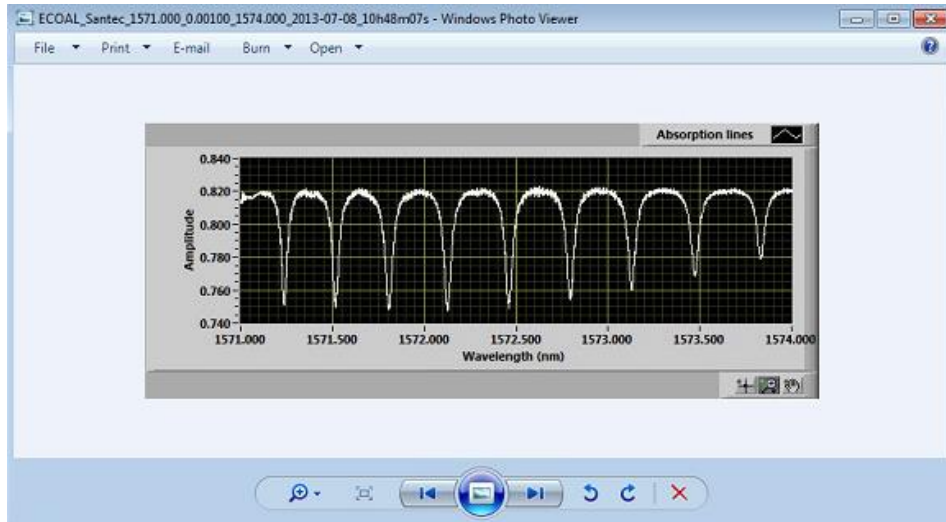


Figura A. 22 – Ficheiro guardado com o espectro de absorção da célula de gás de referência (CO<sub>2</sub>).

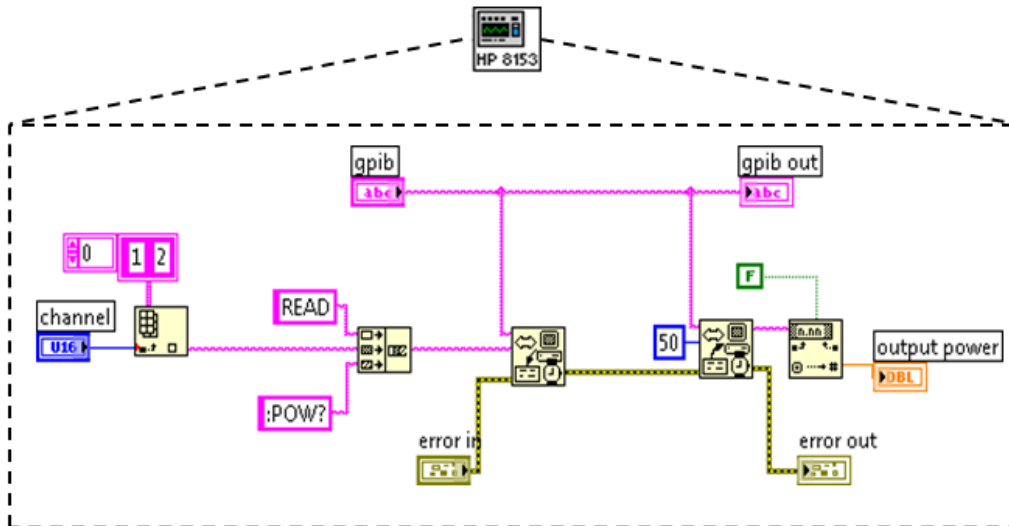


Figura A.23 – Diagrama de blocos do sub-VI *HP\_8153.vi* (configuração da leitura dos canais do multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A)).

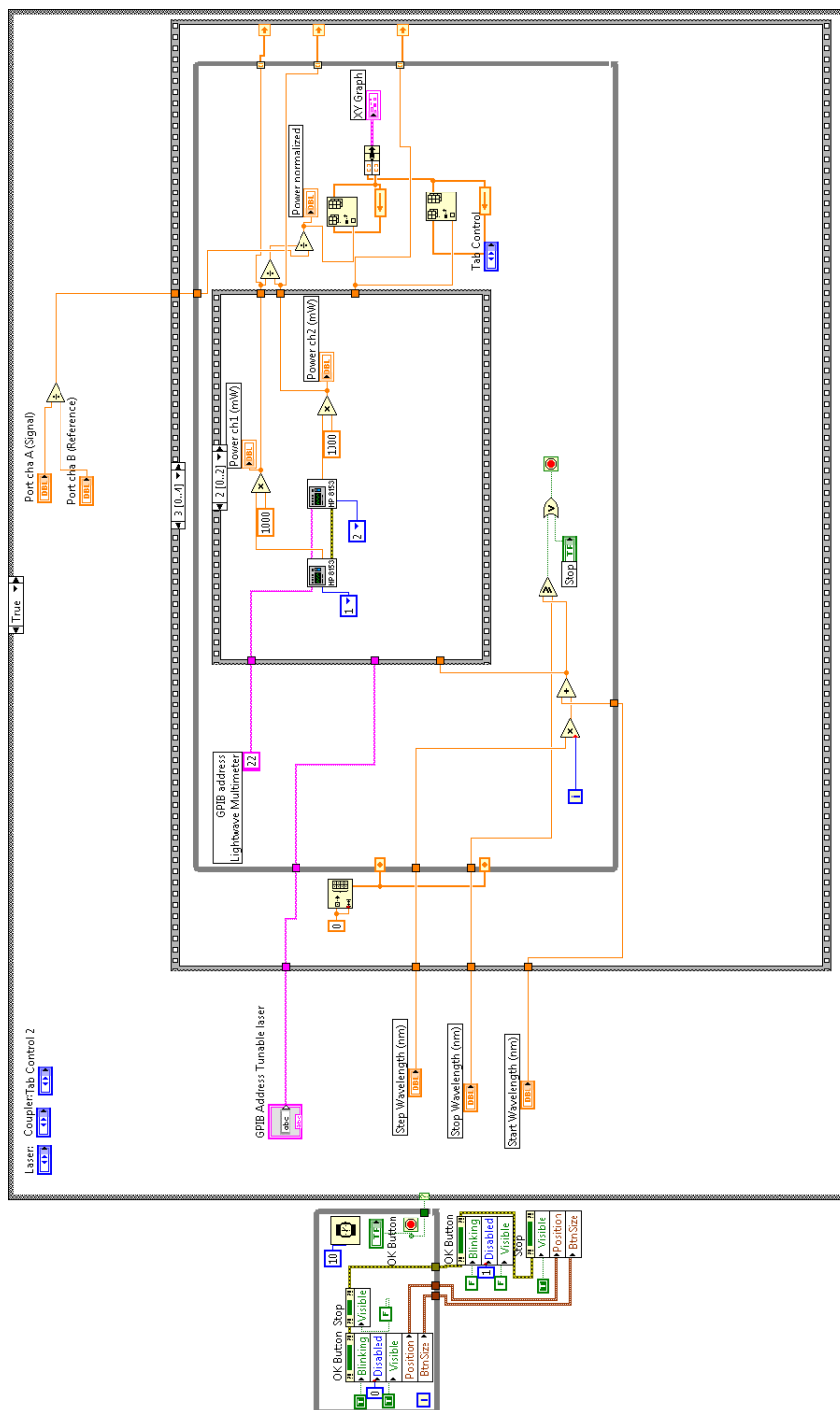


Figura A.24 – Diagrama de blocos do VI principal do programa (*LASER SanteC Characterization Program*) desenvolvido em LabVIEW®: ciclo de leitura dos dados.

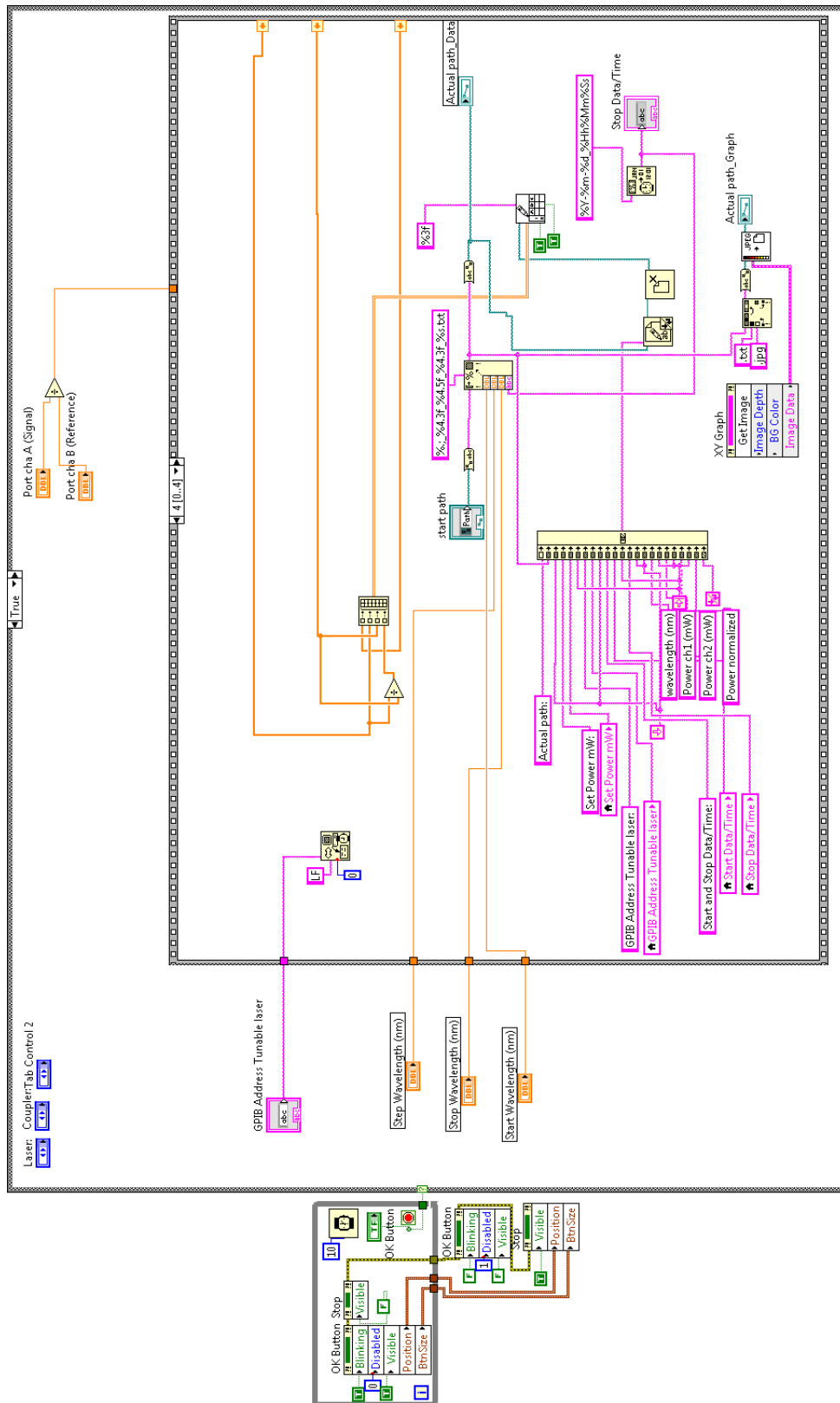


Figura A.25 – Diagrama de blocos do VI principal do programa (*LASER Santec Characterization Program*) desenvolvido em LabVIEW®: ciclo para guardar os dados.

## Anexo G – Programa para caracterização de células de gás de referência e lasers DFB

O código desenvolvido e os ficheiros guardados com os dados recolhidos através do programa para caracterização de células de gás de referência e lasers DFB, são apresentados ao longo desta secção do trabalho.

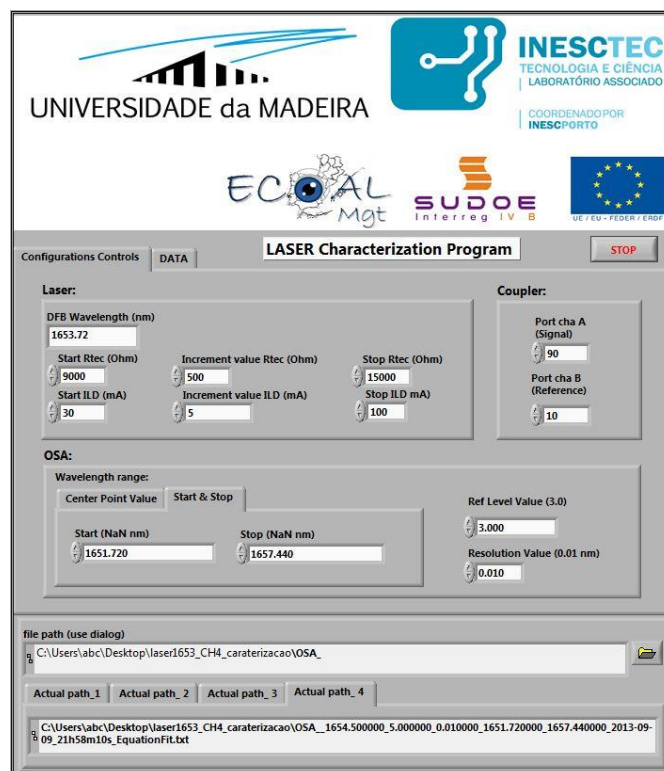


Figura A.26 – Interface gráfica do programa (*LASER Characterization Program*) na secção do controlo das configurações, OSA (start & stop).

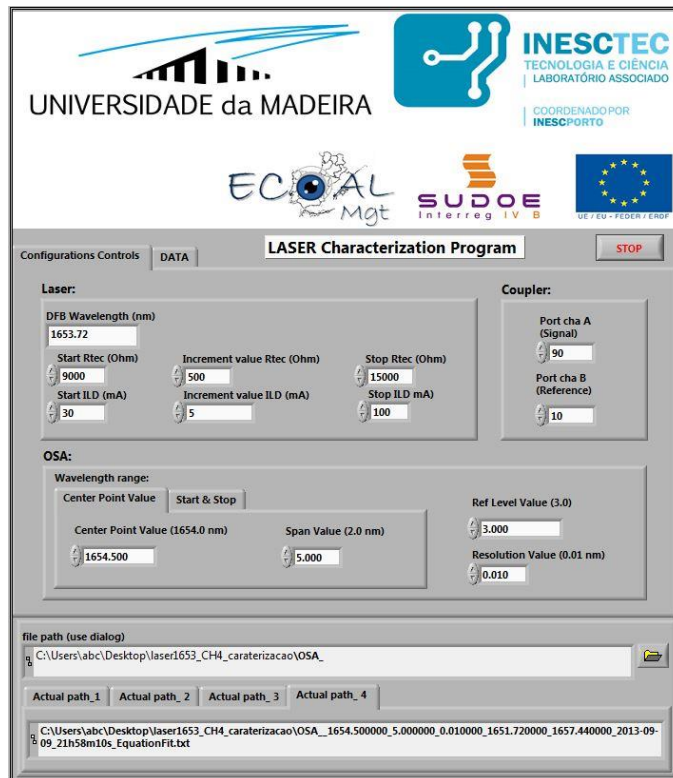


Figura A.27 – Interface gráfica do programa (*LASER Characterization Program*) na secção do controlo das configurações, OSA (Center Point Value).

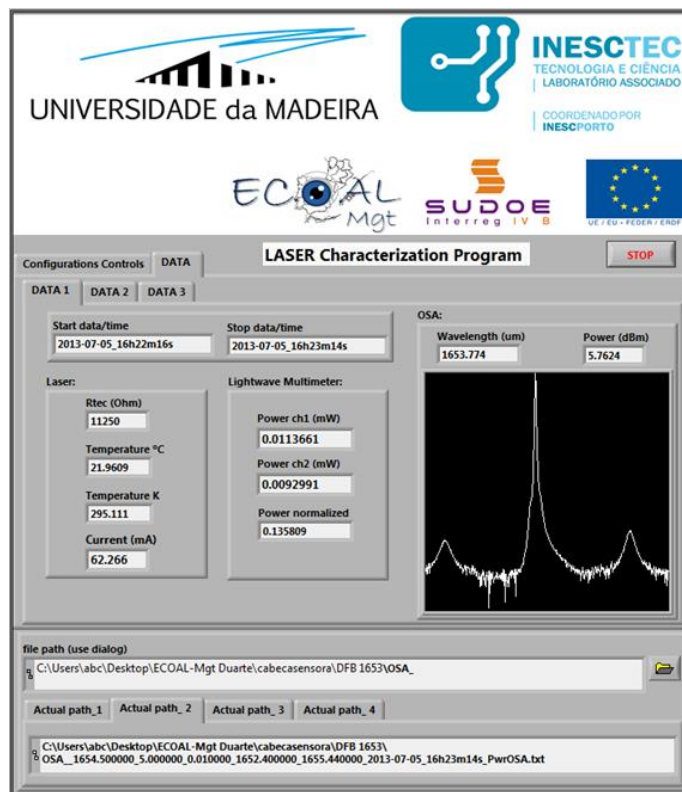


Figura A.28 – Interface gráfica do programa (*LASER Characterization Program*) na secção dos dados 1 (DATA 1).

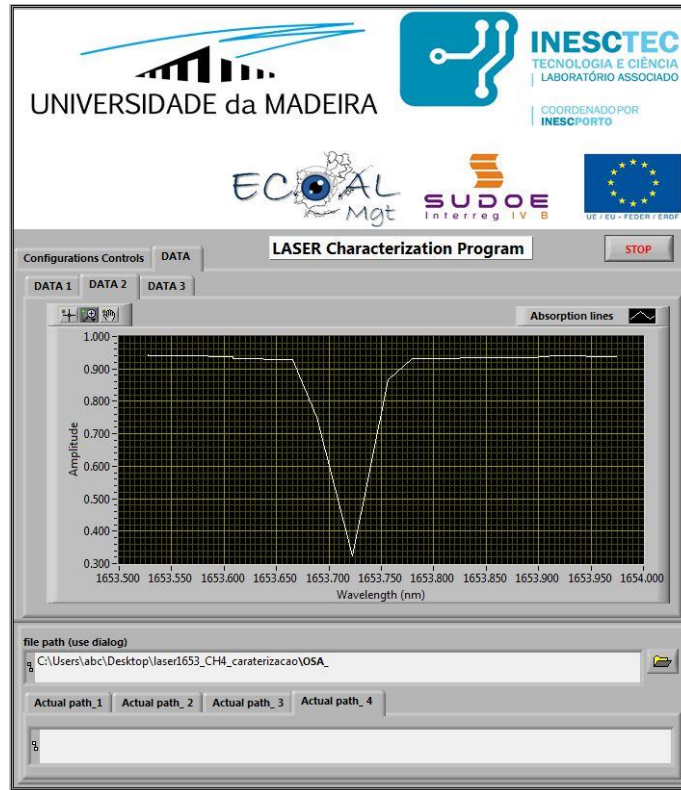


Figura A.29 – Interface gráfica do programa (*LASER Characterization Program*) na secção dos dados 2 (DATA 2).

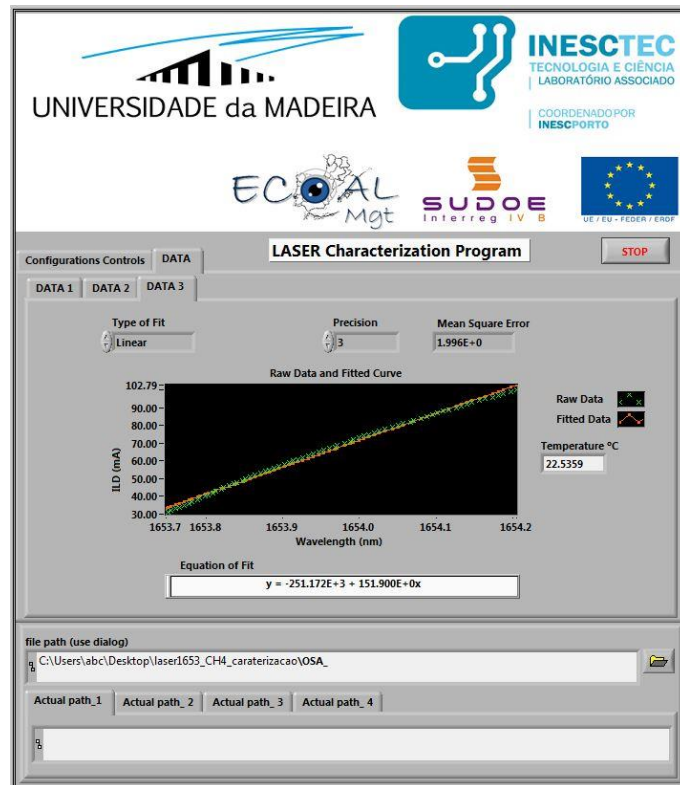
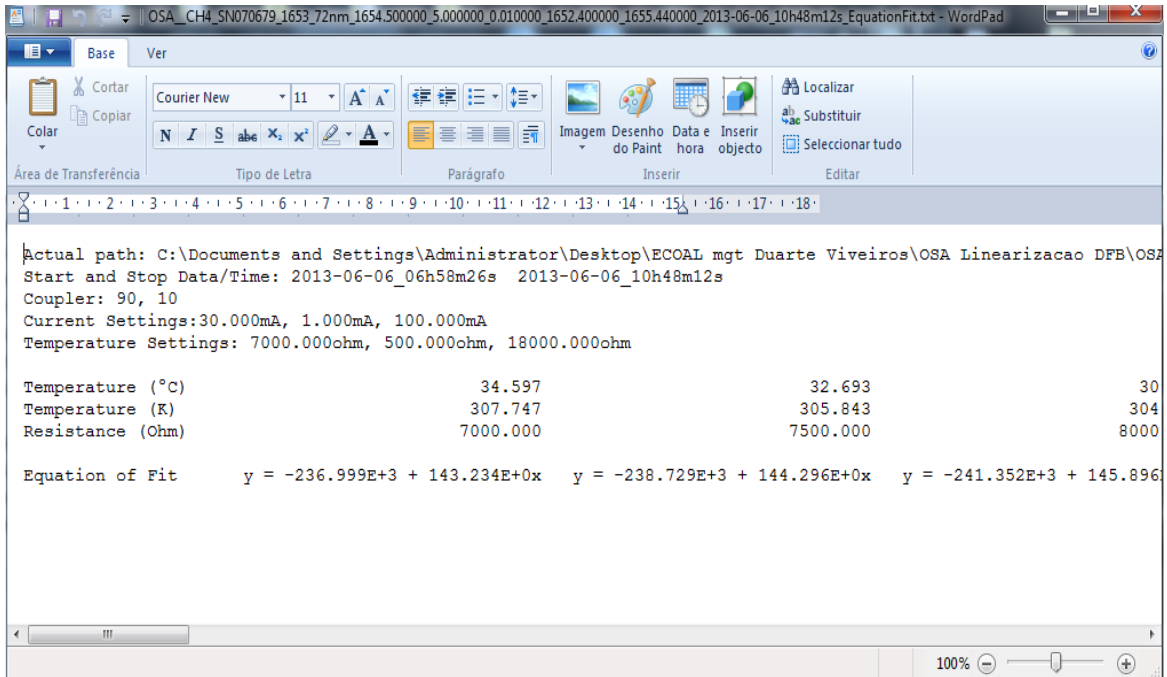
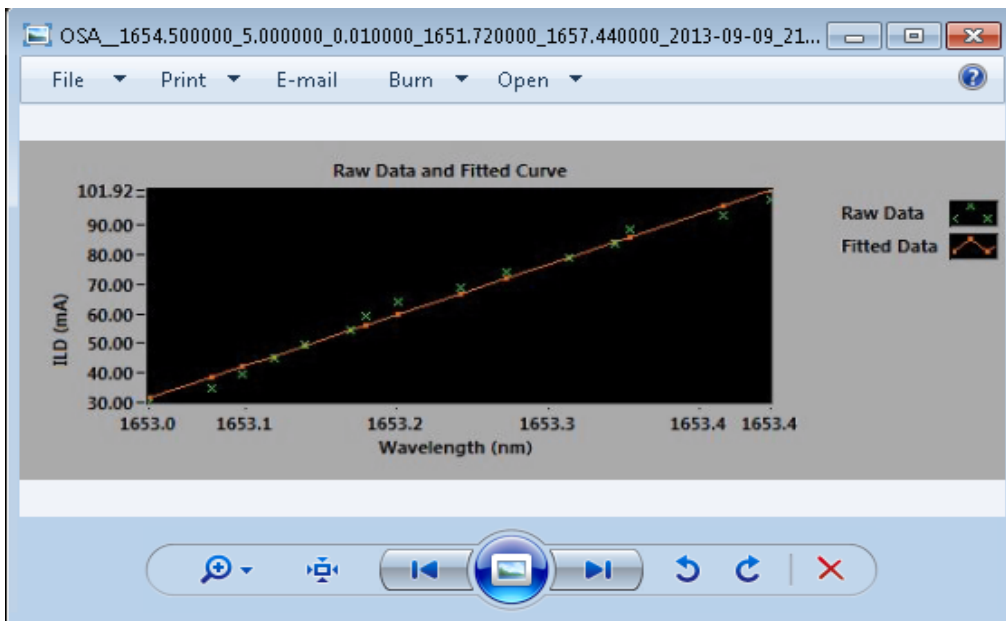


Figura A.30 – Interface gráfica do programa (*LASER Characterization Program*) na secção dos dados 3 (DATA 3).



**Figura A.31** – Ficheiro guardado com os dados da caracterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH<sub>4</sub>), equação de regressão linear da variação da corrente em função do comprimento de onda.



**Figura A.32** – Ficheiro guardado com os dados da caracterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH<sub>4</sub>), variação da corrente em função do comprimento de onda.

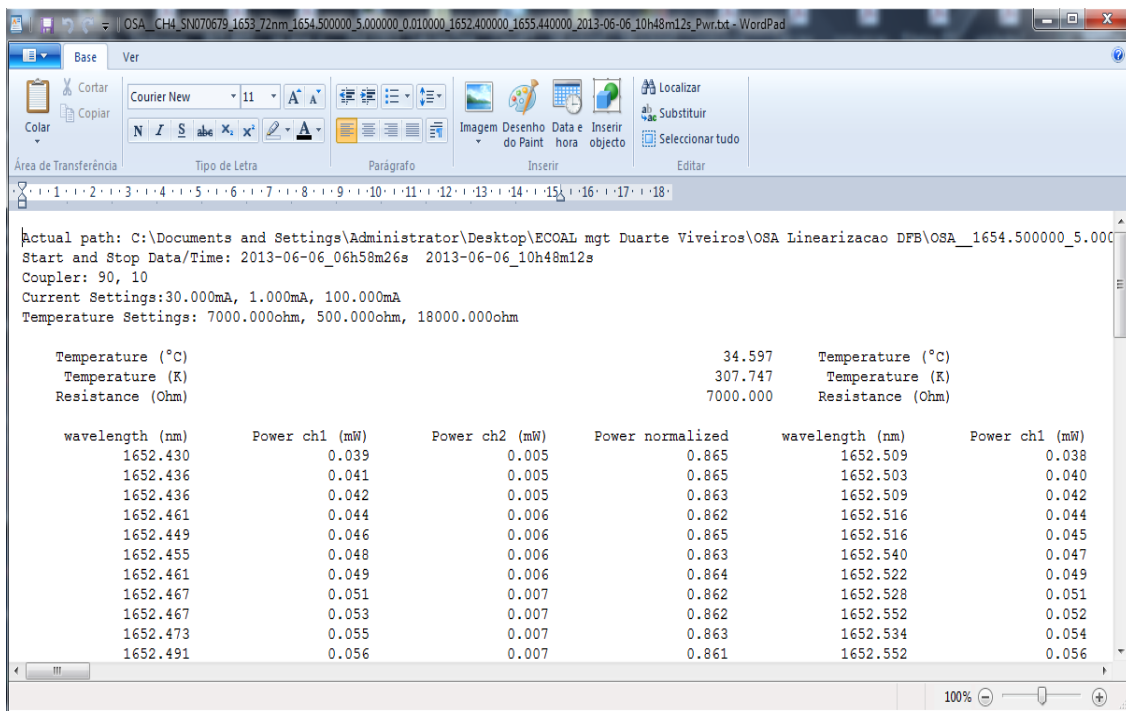


Figura A.33 – Ficheiro guardado com os dados da caracterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH<sub>4</sub>), leitura da potência do multímetro ótico.

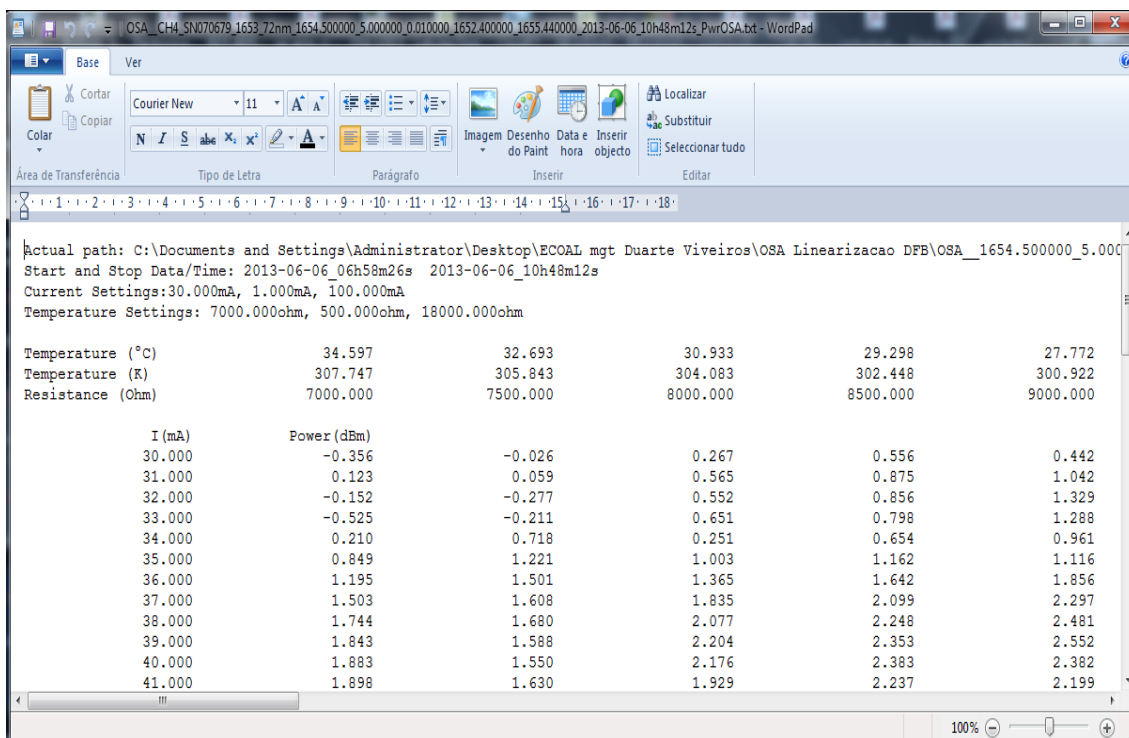


Figura A.34 – Ficheiro guardado com os dados da caracterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH<sub>4</sub>), potência emitida.

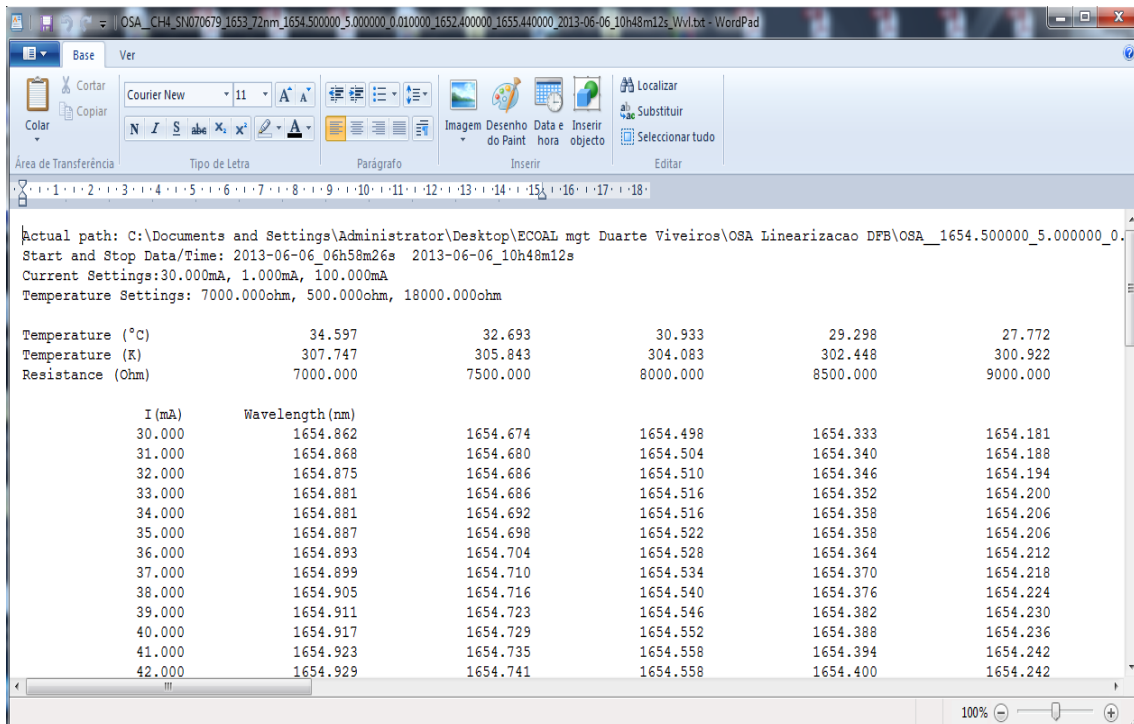


Figura A.35 – Ficheiro guardado com os dados da caracterização com o laser DFB (1653,72 nm) da célula de gás de referência (CH<sub>4</sub>), comprimento de onda de emissão.

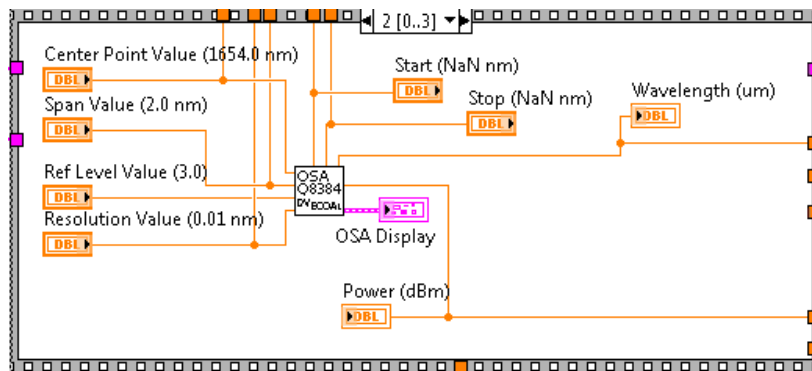


Figura A.36 – Diagrama de blocos para definir as funções do analisador de espetros (OSA, Optical Spectrum Analyzer (Advantest, modelo Q8384)).

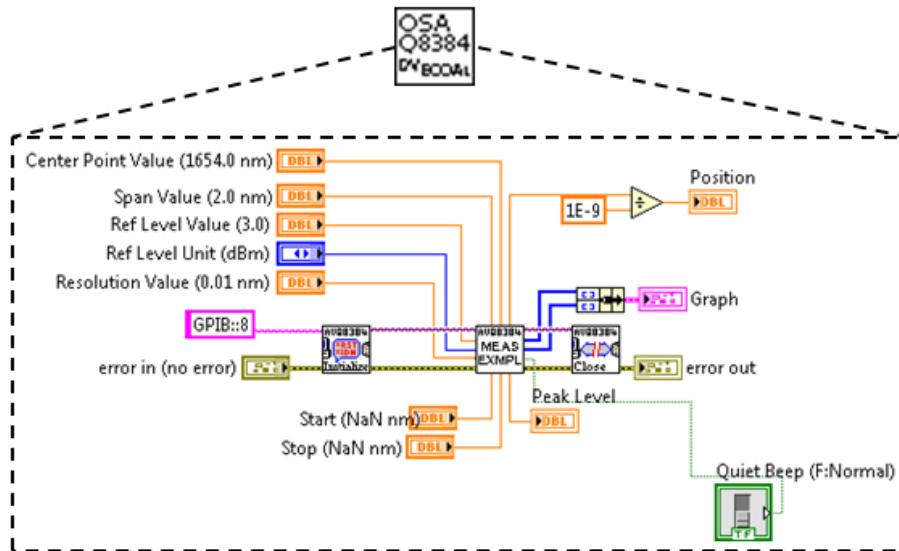


Figura A.37 – Diagrama de blocos do sub-VI OSA\_ECOAL\_DV\_AVQ8384.vi (controlo do analisador de espectros (OSA, Optical Spectrum Analyzer (Advantest, modelo Q8384))).

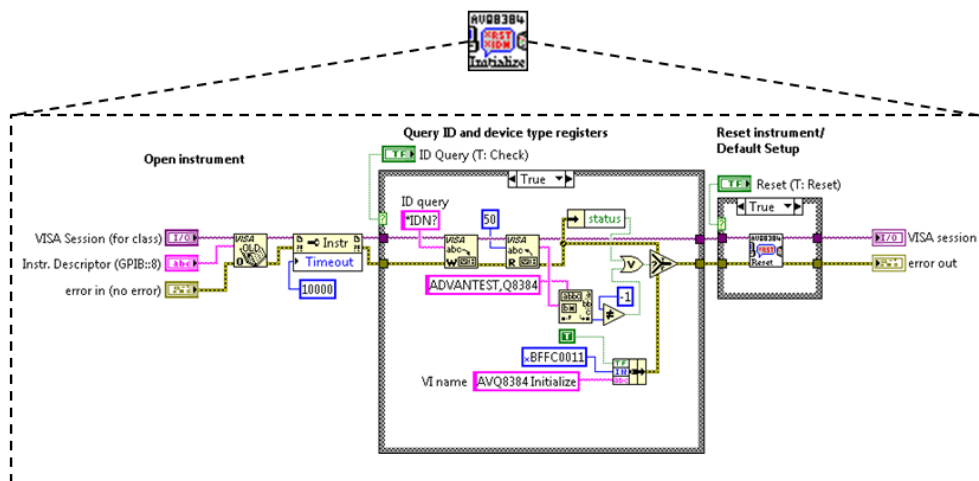


Figura A.38 – Diagrama de blocos do sub-VI AVQ8384\_initialize.vi (configuração de arranque do analisador de espectros (OSA, Optical Spectrum Analyzer (Advantest, modelo Q8384))).





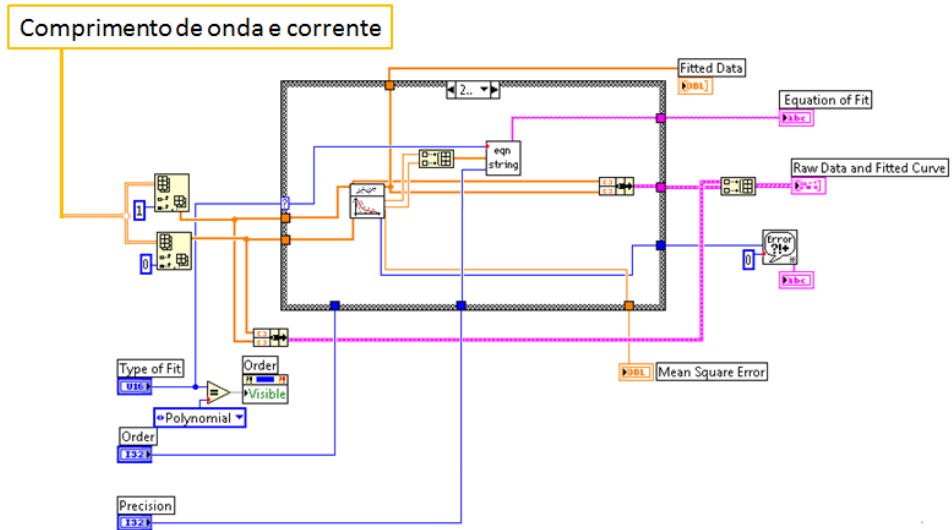


Figura A.41 – Diagrama de blocos para representar o gráfico da variação da corrente em função do comprimento de onda e respetiva equação de regressão.

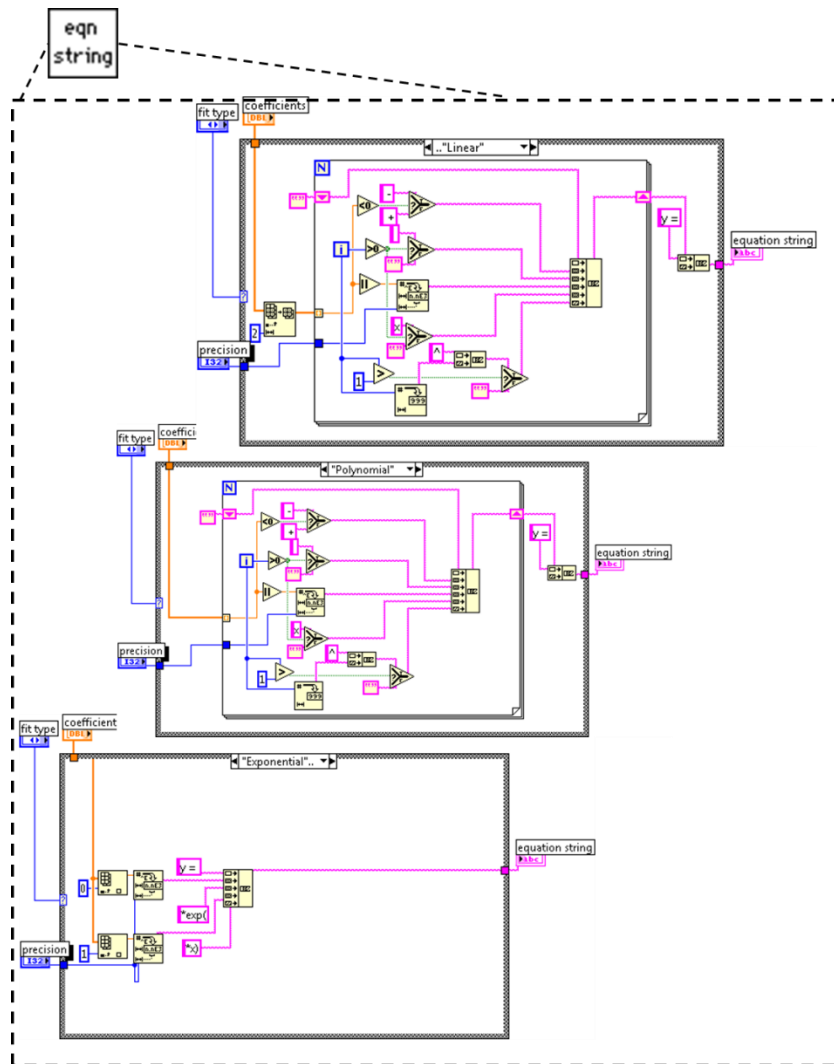


Figura A.42 – Diagrama de blocos do sub-VI *eqn\_string.vi* (escreve a equação consoante o tipo de regressão escolhido pelo utilizador).

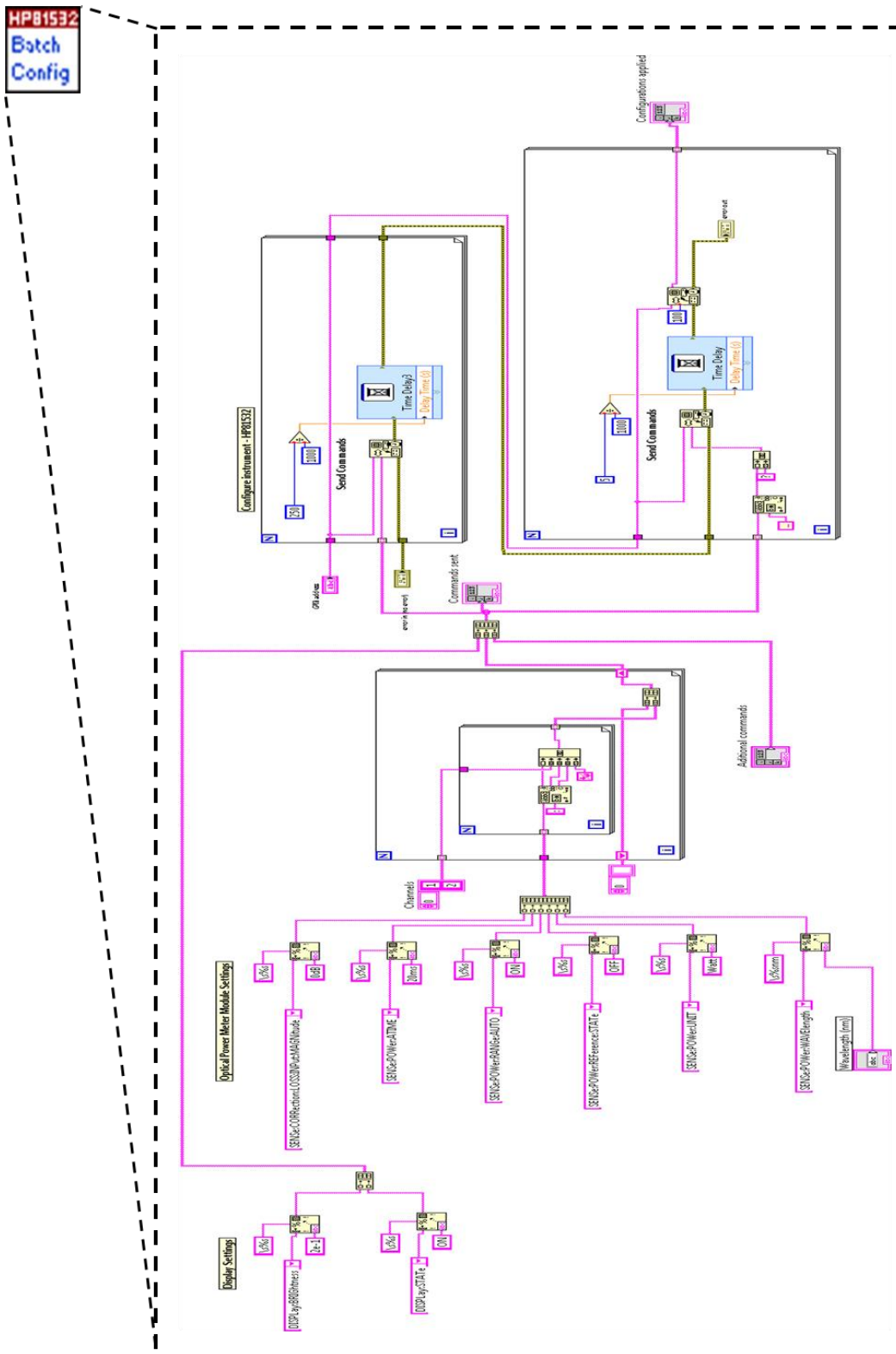


Figura A.43 – Diagrama de blocos do sub-VI *Batch\_Config.vi* com os comandos de configuração do multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A).

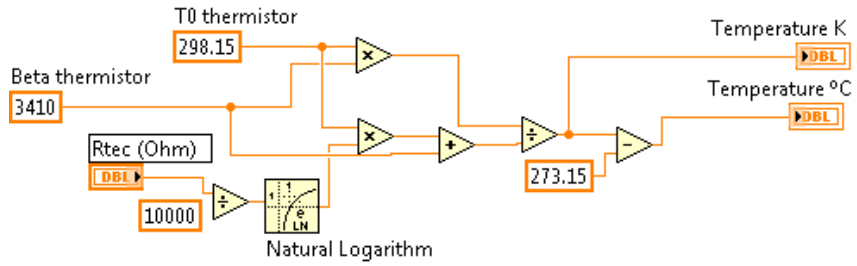


Figura A.44 – Diagrama de blocos para calcular o valor da temperatura correspondente à resistência introduzida no controlador do laser.

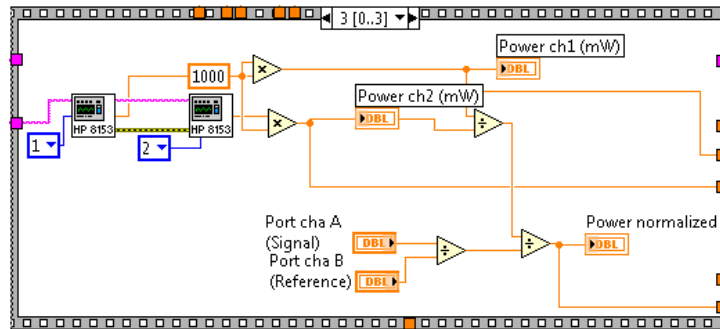


Figura A.45 – Diagrama de blocos para normalização dos dados lidos no multímetro ótico (Hewlett Packard, modelo 8153A).

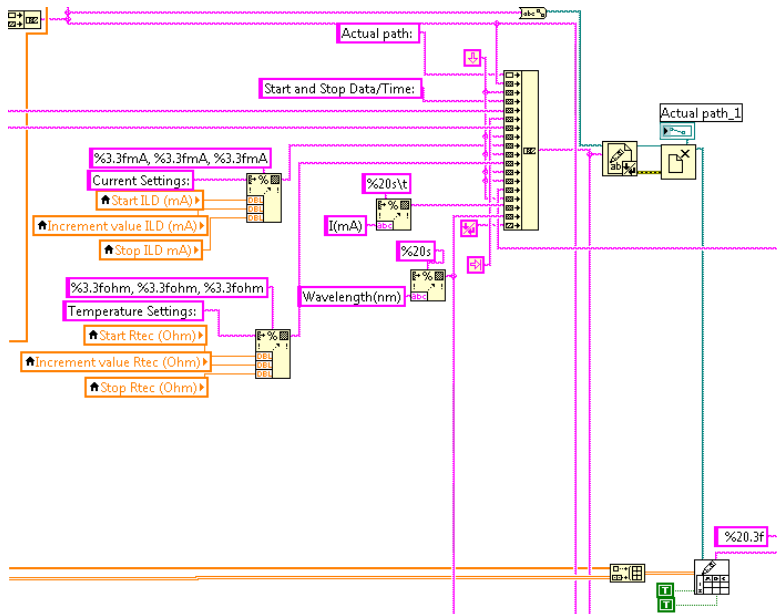


Figura A.46 – Diagrama de blocos para escrever o cabeçalho e guardar os dados nos ficheiros.

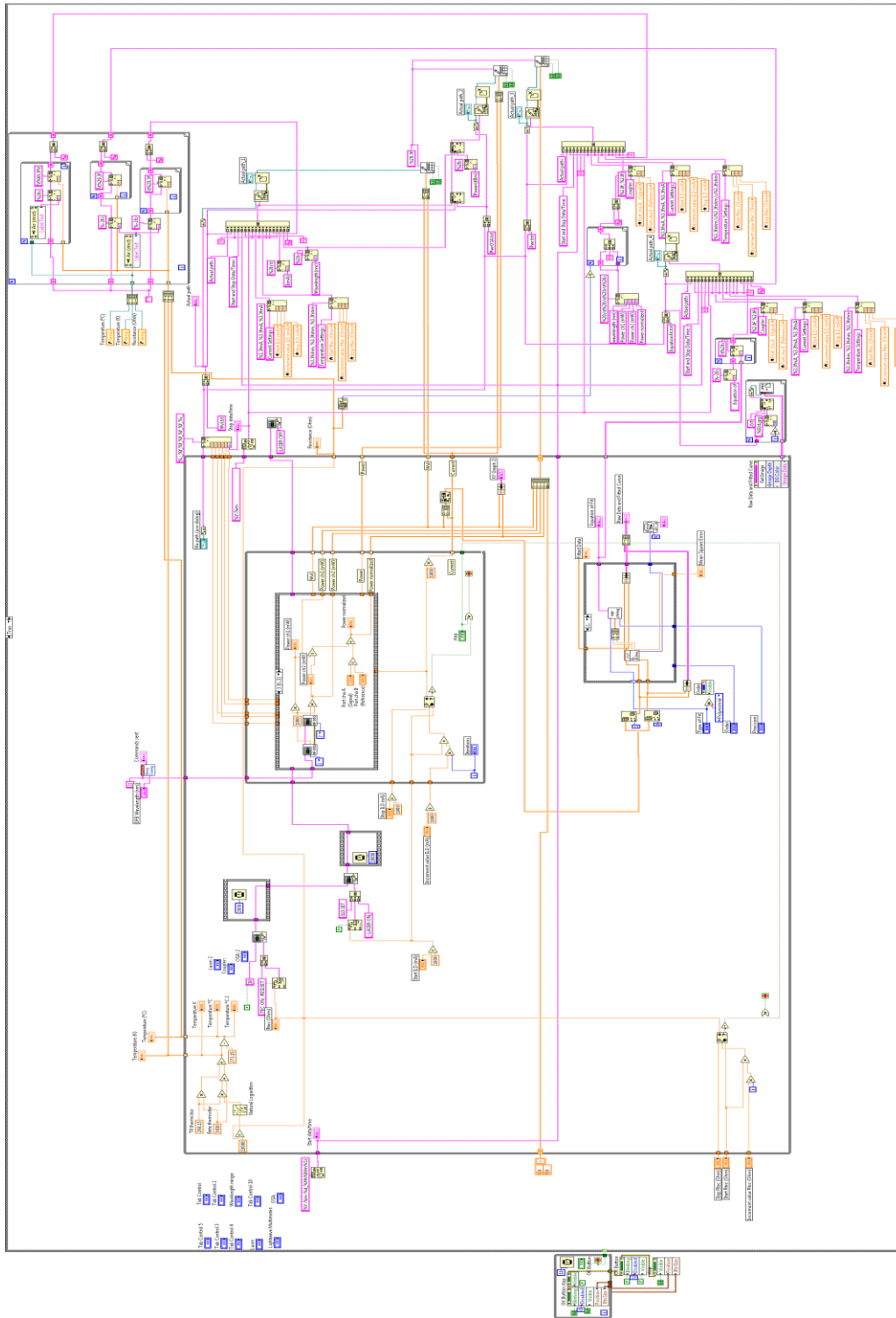
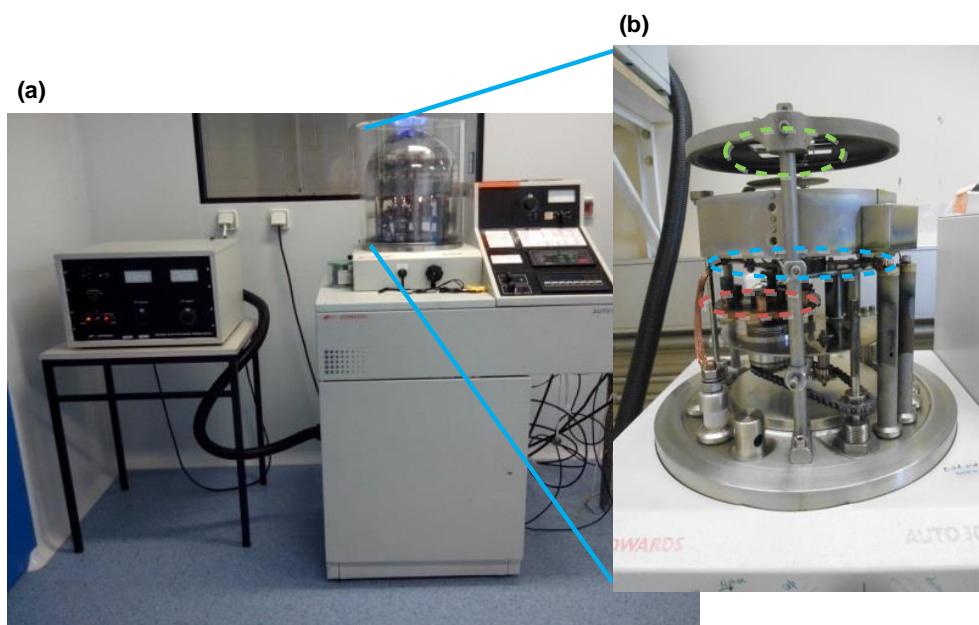


Figura A.47 – Diagrama de blocos do VI principal do programa (*LASER Characterization Program*) desenvolvido em LabVIEW® para caracterização dos lasers DFB e das células de gás de referência.

## Anexo H – Explicação da construção dos espelhos de Titânio

Os espelhos de Titânio foram produzidos na ponta de fibras SMF-28 com 170 nm de espessura e uma refletividade de cerca de 99 %, através da técnica de evaporação térmica por feixe de elétrons. Na Figura A.48 apresenta-se o sistema de deposição utilizado (Edwards, modelo Auto 306).



**Figura A.48 – Estrutura utilizada para a produção de espelhos na ponta da fibra ótica: (a) todos os equipamentos e (b) ampliação da câmara de alto vácuo.**

O sistema era constituído por uma câmara de alto vácuo, uma bomba rotativa primária, uma bomba difusora de alto vácuo, um gerador de feixe de elétrons e um controlador de espessuras. O feixe de elétrons era gerado através da passagem de uma corrente num filamento de Tungsténio (círculo azul da Figura A.48 (b)), com uma forma circular, aplicando-se uma tensão de aproximadamente 4 kV nos seus extremos. O feixe era acelerado em direção ao alvo de Titânio (círculo vermelho da Figura A.48 (b)) adquirindo uma forma cónica e concentrando-se num ponto (foco). O alvo era então aproximado até esse foco e a energia de cada elétron era suficiente para que localmente o alvo sofresse processos de fusão ou sublimação, iniciando-se a deposição do material na fibra (círculo verde da Figura A.48 (b)). O substrato encontrava-se a cerca de 20 cm do alvo e a espessura do filme era monitorizada através de um monitor de espessuras incorporado, que usa parâmetros específicos de cada material (densidade e impedância acústica).



## Anexo J – Sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS utilizando um *lock-in* real

Os diagramas de blocos, o código desenvolvido e os ficheiros guardados com os dados recolhidos através do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS utilizando um *lock-in* real, são apresentados ao longo desta secção do trabalho.

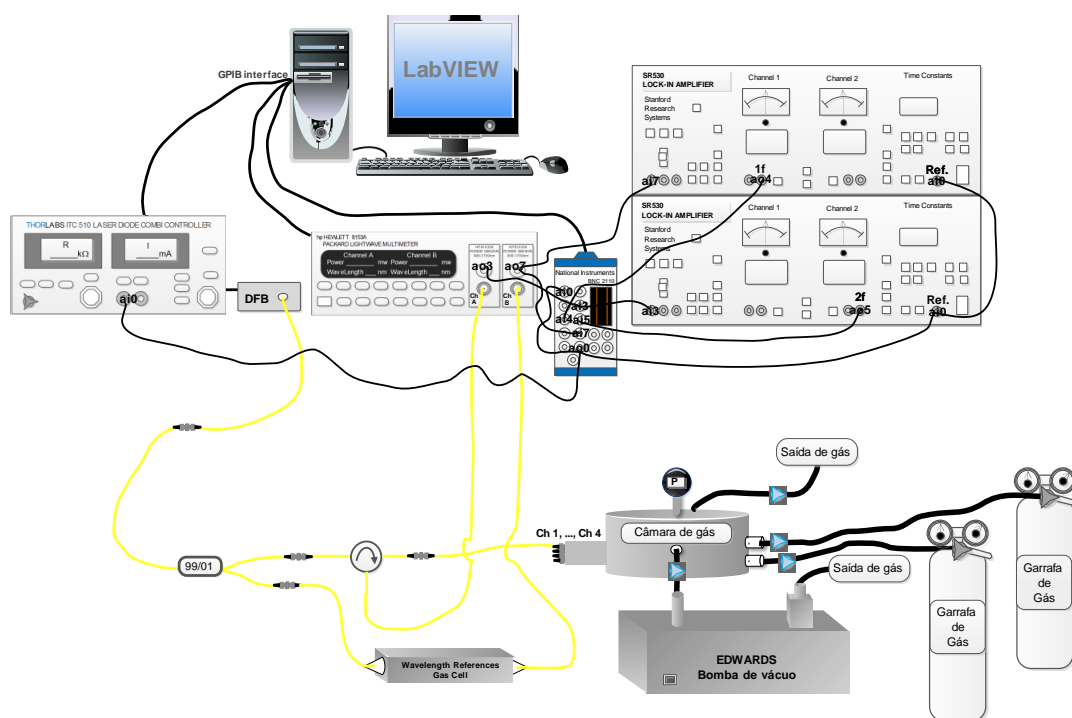


Figura A.50 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS (célula de fluxo com um percurso de interação ótico aberto de 16 cm).

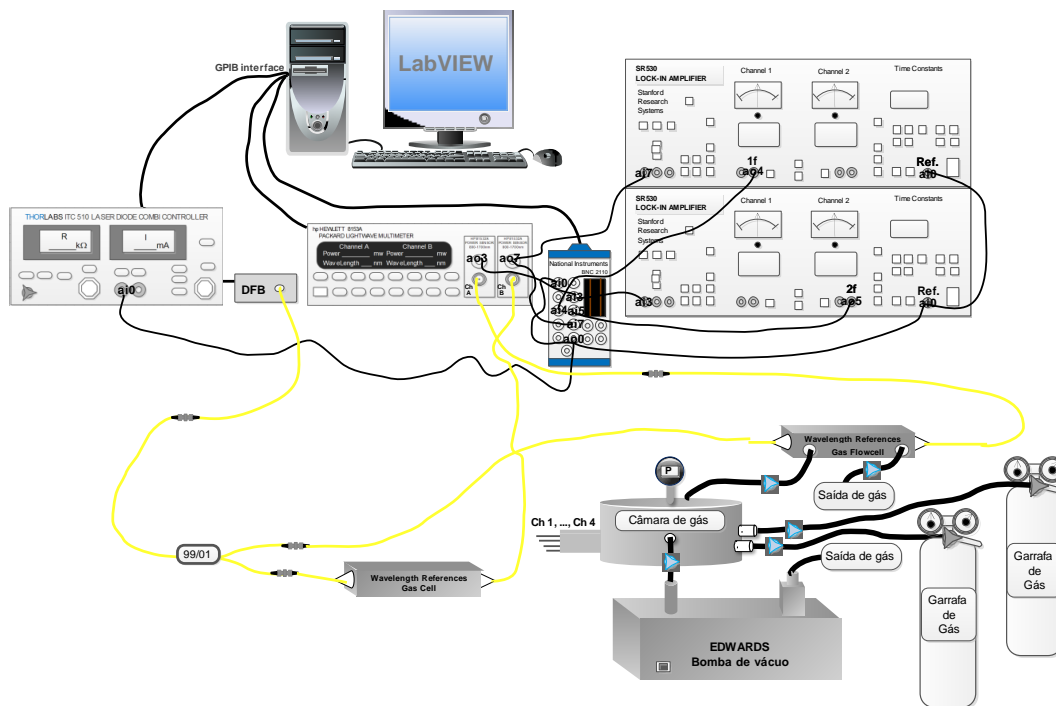


Figura A.51 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS (célula de fluxo de múltiplas passagens com 80 cm de interação).

Cabecalho\_40porcento\_1572nm\_160cm.txt - Bloco de notas

Ficheiro Editar Formatar Ver Ajuda

Actual path: c:\users\abc\desktop\medidas\_CO2\_tese.txt

Data/Time:	2nd harmonic amplitude:	DC level Gas chamber:	Swms:	Gas Concentration:
2013.09.20 19:53:39	1.916504	0.466658	4.106871	48.66531152
2013.09.20 19:53:40	1.918945	0.467028	4.108844	48.66568712
2013.09.20 19:53:40	1.916504	0.467061	4.103323	48.66519575
2013.09.20 19:53:40	1.918945	0.466563	4.112944	48.66605202
2013.09.20 19:53:40	1.918945	0.466618	4.112455	48.6660085
2013.09.20 19:53:40	1.918945	0.466794	4.110901	48.66587019
2013.09.20 19:53:40	1.918945	0.466703	4.111709	48.6659421
2013.09.20 19:53:40	1.918945	0.466619	4.11245	48.66600805
2013.09.20 19:53:40	1.916504	0.466988	4.103967	48.66523306
2013.09.20 19:53:40	1.916504	0.467011	4.103768	48.66523525
2013.09.20 19:53:40	1.918945	0.466605	4.112571	48.66601882
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466759	4.11121	48.66589769
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466747	4.111315	48.66590704
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466701	4.111725	48.66594353
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466962	4.109421	48.66573847
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.467078	4.108404	48.66564796
2013.09.20 19:53:41	1.921387	0.46708	4.11361	48.6661129
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466693	4.111793	48.66594958
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466842	4.110481	48.66583281
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466769	4.111126	48.66589021
2013.09.20 19:53:41	1.918945	0.466628	4.112366	48.66600057
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.467097	4.108241	48.66563345
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.467134	4.107916	48.66560452
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.466668	4.112014	48.66596925
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.466717	4.111583	48.66593089
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.466825	4.11063	48.66584634
2013.09.20 19:53:42	1.916504	0.466601	4.107375	48.66555638
2013.09.20 19:53:42	1.916504	0.466648	4.106961	48.66551953
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.467108	4.108136	48.6656241
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.467009	4.109012	48.66570207
2013.09.20 19:53:42	1.918945	0.466654	4.112135	48.66598002
2013.09.20 19:53:43	1.918945	0.466804	4.110817	48.66586271
2013.09.20 19:53:43	1.918945	0.466725	4.11151	48.66592439
2013.09.20 19:53:43	1.918945	0.466743	4.111357	48.66591077
2013.09.20 19:53:43	1.916504	0.466657	4.106882	48.6655125
2013.09.20 19:53:43	1.918945	0.467224	4.107125	48.66593413
2013.09.20 19:53:43	1.918945	0.467155	4.107277	48.66553877

Ln1, Col1

Figura A.52 – Imagem do ficheiro com os dados guardados pelo programa.

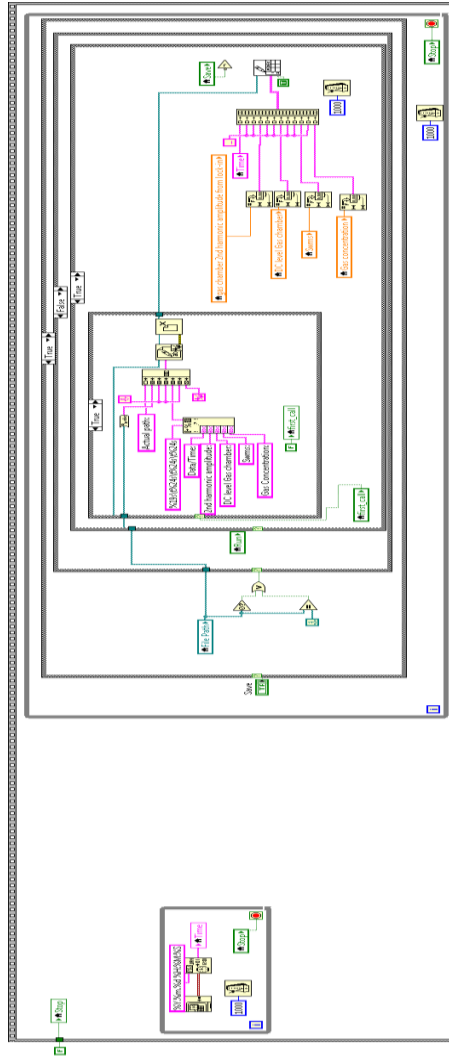


Figura A.53 – Diagrama de blocos do VI principal do programa com o código em LabVIEW® para guardar os dados da deteção de gás com a técnica WMS utilizando o *lock-in* real.

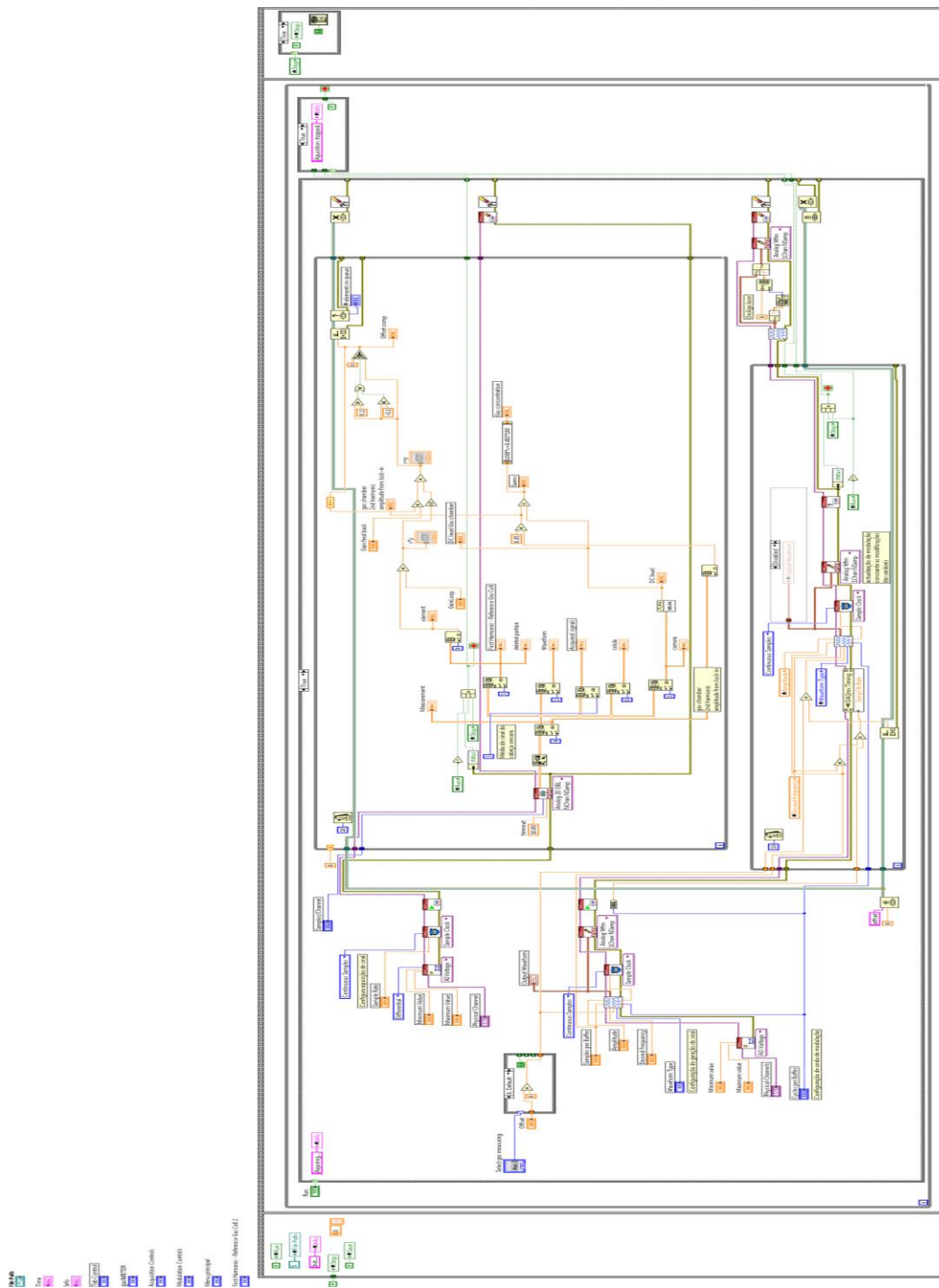


Figura A.54 – Diagrama de blocos do VI principal do programa desenvolvido em LabVIEW® para a detecção de gases com a técnica WMS utilizando o lock-in real.

## Anexo K – Sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS utilizando o *lock-in* virtual

Os diagramas de blocos e o código desenvolvido para o sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS utilizando um *lock-in* virtual, são apresentados ao longo desta secção do trabalho.

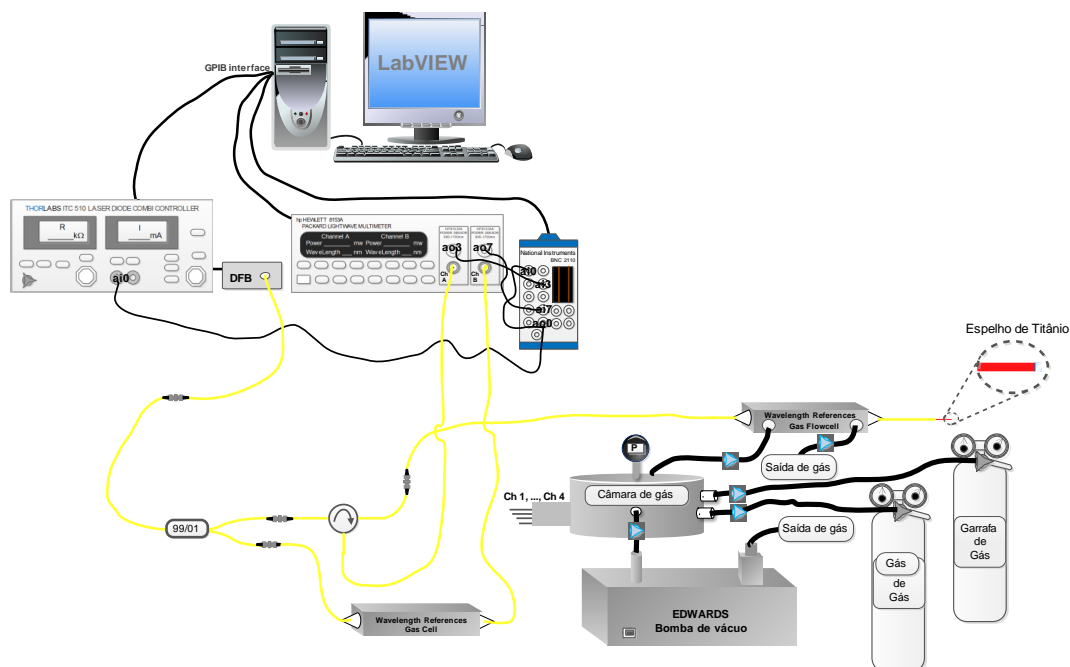


Figura A.55 – Diagrama do sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS através da célula de fluxo de múltiplas passagens com 160 cm de interação, *lock-in* virtual.

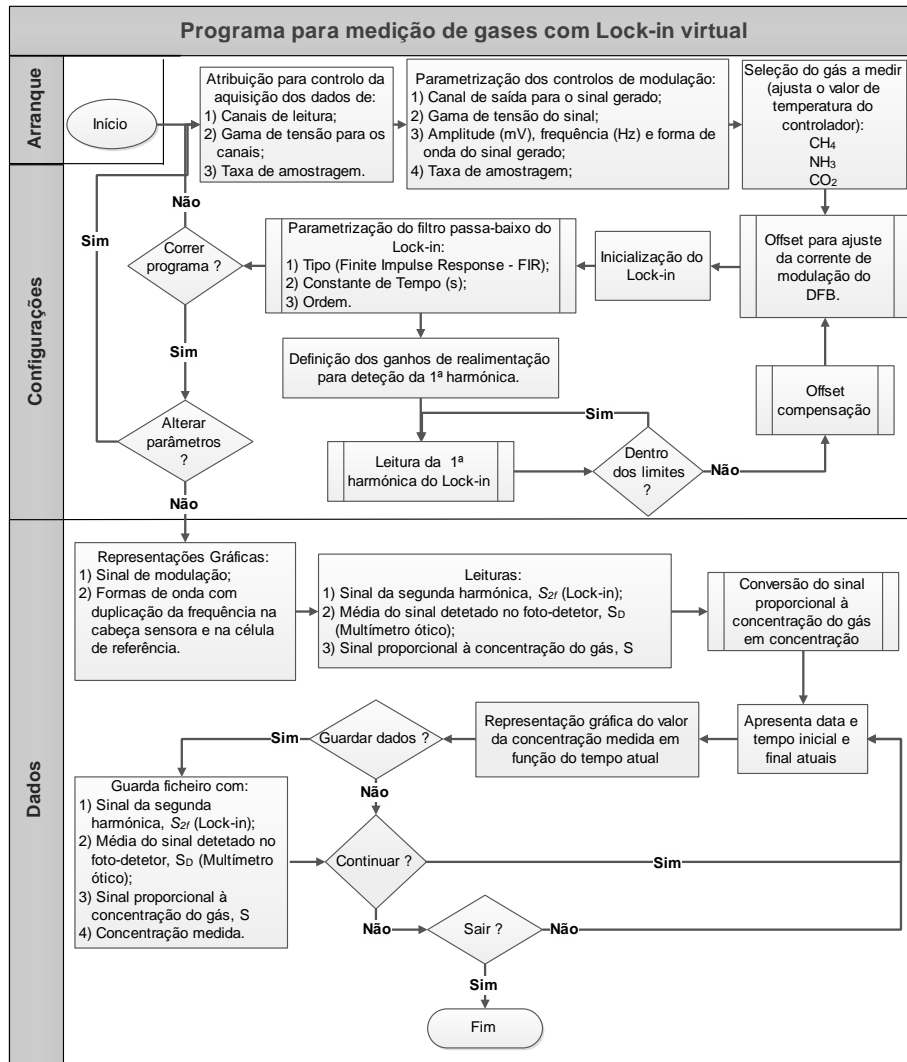


Figura A.56 – Fluxograma do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema sensor em fibra ótica para a deteção de gases com a técnica WMS, *lock-in* virtual.

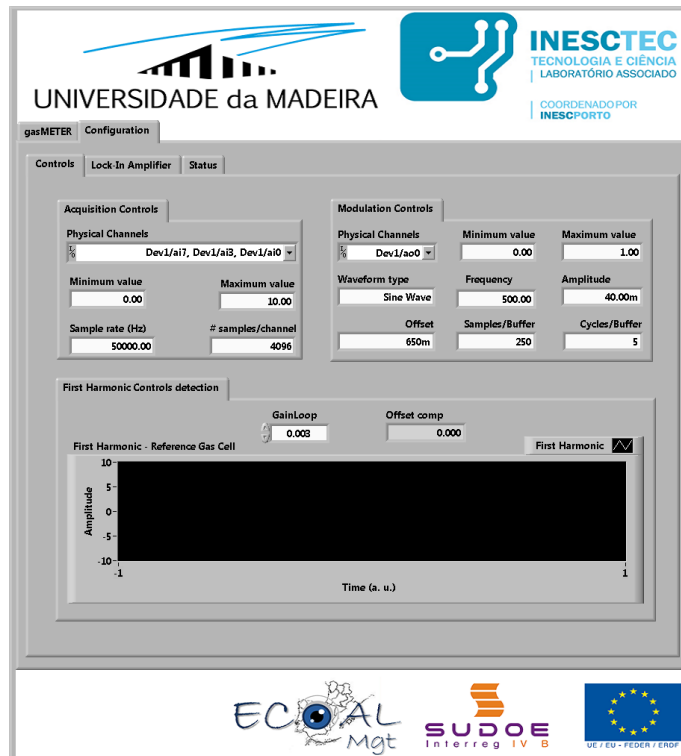


Figura A.57 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, lock-in virtual na secção de configuração dos controlos.

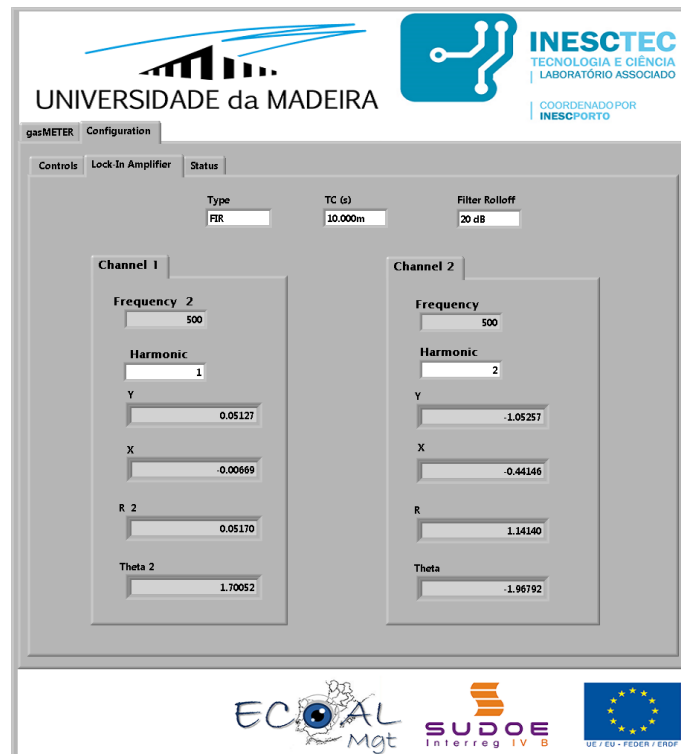


Figura A.58 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW® para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, lock-in virtual na secção de configuração do lock-in.

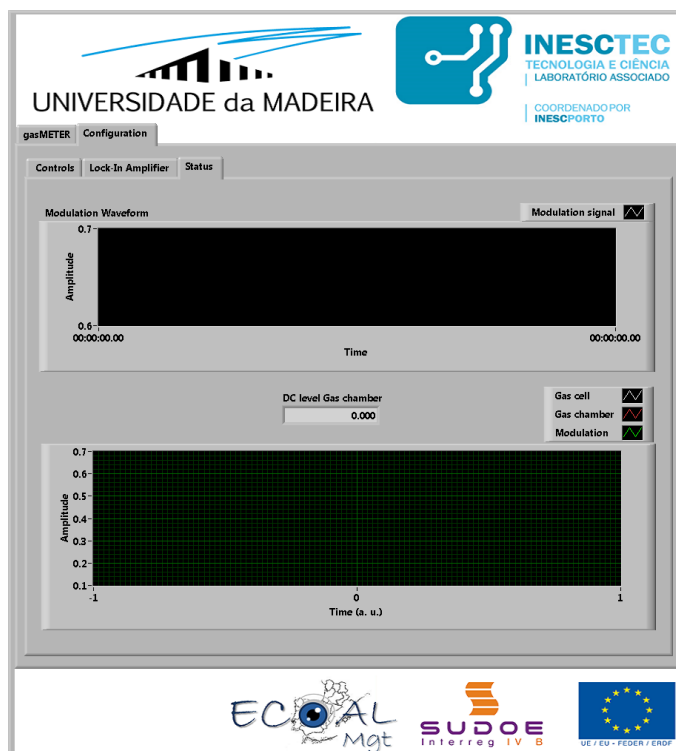


Figura A.59 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, *lock-in* virtual na secção de configuração dos estados.

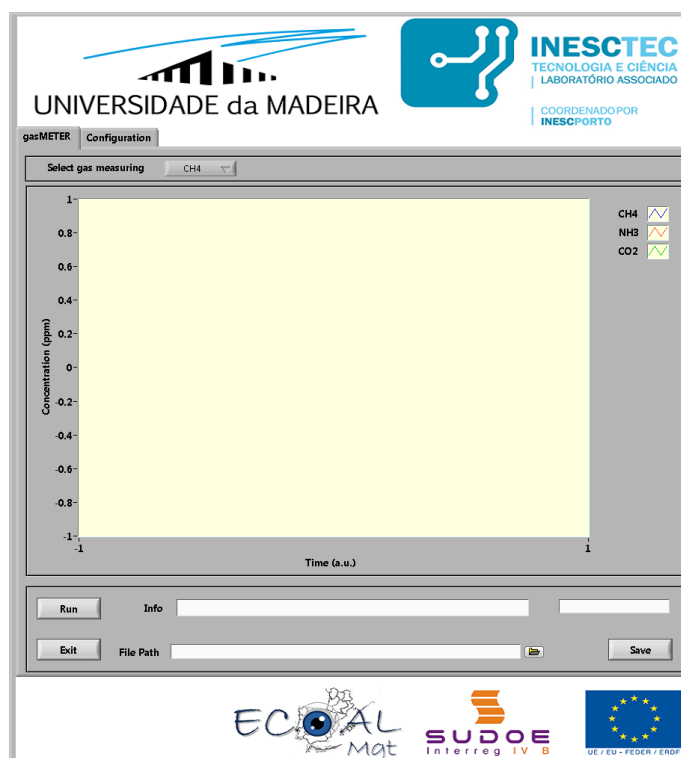


Figura A.60 – Interface gráfica do programa desenvolvido em LabVIEW<sup>®</sup> para o sistema de deteção de gases com a técnica WMS, *lock-in* virtual na secção principal de medida (gasMETER).

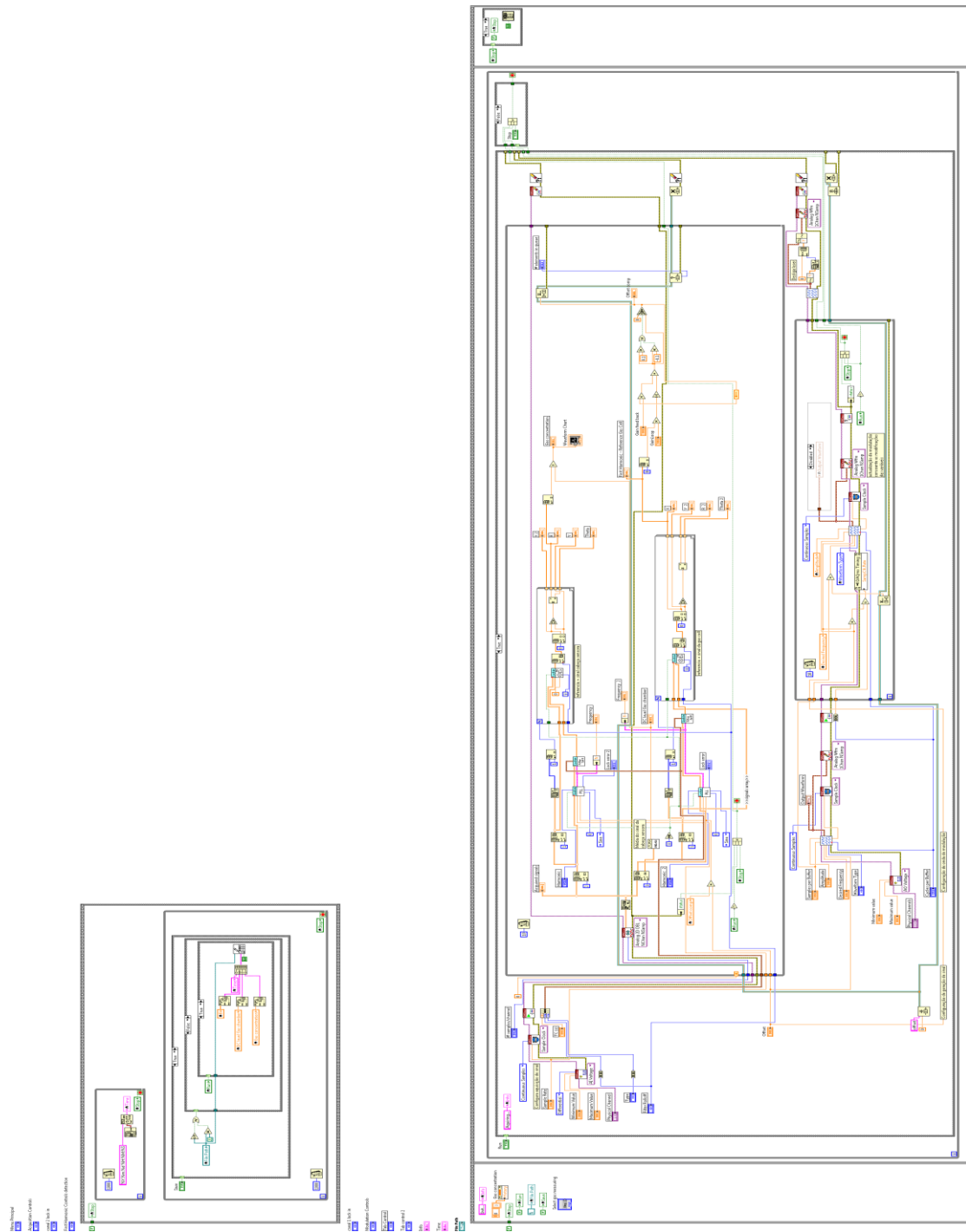


Figura A.61 – Diagrama de blocos do VI principal do programa desenvolvido em LabVIEW® para detecção de gases com a técnica WMS utilizando o *lock-in* virtual.