



DEPARTAMENTO DE
*Matemática e
Engenharias*

Carlos Avelino De Jesus Gouveia

SENSORES EM FIBRA ÓPTICA PARA MONITORIZAÇÃO AMBIENTAL

Departamento de Matemática e Engenharias

Universidade da Madeira

2008



DEPARTAMENTO DE
Matemática e
Engenharias

Carlos Avelino De Jesus Gouveia

SENSORES EM FIBRA ÓPTICA PARA MONITORIZAÇÃO AMBIENTAL

Dissertação submetida a Universidade da Madeira para obtenção do grau

de Mestre em Engenharia de Telecomunicações e Redes

Departamento de Matemática e Engenharias

Universidade da Madeira

2008

Dissertação realizada sob a supervisão de

Doutor José Manuel Rocha Teixeira Baptista

Professor Auxiliar do Departamento de Matemática

e Engenharias da Universidade da Madeira

Cada fracasso ensina ao homem algo

que ele necessita de aprender.

Charles Dickens

(1812-1870)

PREFÁCIO

O presente trabalho teve por objectivo o estudo e desenvolvimento de sensores em fibra óptica para monitorização ambiental.

Inicialmente estudaram-se os sensores de fibra óptica e o seu aparecimento impulsionado pela utilização da fibra óptica nas telecomunicações. Analisaram-se os diversos tipos de sensores, técnicas de interrogação, aspectos teóricos relevantes, vantagens e desvantagens e a sua aplicação dentro da área de interesse.

Numa fase posterior, a parte prática do trabalho foi realizada nos laboratórios da unidade de optoelectrónica e lasers do INESC Porto, donde foram desenvolvidos dois sensores. Primeiramente um sensor interferométrico para monitorização de espécies carboxílicas, e posteriormente um sensor de intensidade auto-referenciado para medição simultânea de salinidade e temperatura. O primeiro pode cooperar no correcto funcionamento de bioreactores, que permitem a produção de energias alternativas através da combustão de desperdícios. O segundo permitirá obter dados relativos a salinidade e temperatura da água da Ria de Aveiro sendo a análise destes parâmetros importante dentro do controlo e manutenção da biodiversidade.

A compreensão de certos fenómenos da ciência, relacionados com a óptica e a química, representaram inicialmente algumas dificuldades, obstáculos que foram pouco a pouco superados.

O trabalho foi muito satisfatório, uma vez que a multidisciplinaridade do mesmo permitiu a interacção com distintas áreas e a aplicação de diversos conceitos da engenharia.

AGRADECIMENTOS

Neste espaço gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho se tornasse possível.

A Deus, que me deu a oportunidade de viver e que sempre está presente em cada passo da minha vida, pela luz, força e paciência que me deu, pois sem ela nada seria possível.

Ao Prof. José Manuel Baptista pela sua competência e pelo conhecimento adquirido. Pela oportunidade de trabalhar neste projecto no INESC Porto, e pelo apoio, compreensão e disponibilidade brindada no decorrer do trabalho.

Ao Professor José Luís Santos, por ter aberto as portas da unidade de optoelectrónica e sistemas electrónicos do INESC Porto. Aos supervisores e colegas da unidade pela ajuda, disponibilidade, apoio, paciência e colaboração brindada, pelo conhecimento e experiência adquirida. Em especial ao Pedro Jorge, Orlando Frazão, Susana Silva, Paulo Caldas, Ana Pinto, Javier De la Cruz, Irineu e claro à Luísa.

Ao INESC Porto pelas instalações oferecidas para a realização deste trabalho.

À FCT pela bolsa concedida que me permitiu dedicar-me em regime de exclusividade a realização do trabalho de dissertação.

À Universidade da Madeira e em particular aos docentes do Departamento de Matemáticas e Engenharias pela formação brindada. Em especial ao Professor. Luís Gomes, Professor Amândio e a Professora Lina Brito.

Aos meus pais e irmãos pelo, carinho, apoio e compreensão que sempre me deram. Em particular aos meus pais pela sua presença e empenho na minha formação e educação.

Ao Sr. Alberto Pereira pois quando nada na minha vida o previa, impulsionou-me a entrar na faculdade.

Aos Amigos, pela amizade, pela compreensão, ajuda, suporte e pelos bons momentos. Em especial a: Mara, Christian, Filipe, Amílcar, Bruno, Leonardo, Tomé, Dinarte, Carina, Sofia, Ricardo e Vanessa.

A todos, o meu mais sincero agradecimento.

SUMÁRIO

Fruto da crescente preocupação face à bioacumulação e bioconcentração de poluentes e conscientização dos efeitos do aquecimento global, nos últimos anos têm sido adoptadas inúmeras acções e medidas que visam o controlo de parâmetros indicadores da qualidade do meio, a detecção de substâncias potencialmente perigosas e a promoção/utilização de energias alternativas não poluentes. Neste âmbito, a monitorização em tempo real revela-se fundamental para a análise contínua do equilíbrio dos ecossistemas.

Neste contexto, os sensores de fibra óptica, mais concretamente os sensores químicos em fibra óptica possuem um conjunto de características, como por exemplo a miniaturização, baixo custo, versatilidade, biocompatibilidade, capacidade de monitorização remota, que representam uma alternativa tecnológica e economicamente viável. Por outro lado, a utilização de redes de difracção em sensores de fibra óptica, é em adição uma mais-valia para este tipo de sistemas, as redes de período longo pela sua sensibilidade intrínseca ao índice de refracção, e as redes de Bragg pela sua facilidade de interrogação e facilidade de multiplexagem.

A presente dissertação tem por objectivo o estudo, desenvolvimento e análise de sensores em fibra óptica para monitorização de espaços ambientais.

O presente documento encontra-se organizado em cinco capítulos. O capítulo 1 faz um enquadramento dos sensores de fibra óptica para monitorização ambiental dando relevo aos sensores químicos em fibra óptica.

No capítulo 2 expõe-se o conjunto de conceitos necessários para a compreensão do trabalho. A começar pelas redes de difracção em fibra óptica e a suas potencialidades como elementos sensores. Algumas configurações foram detalhadas assim como alguns princípios para interrogação das mesmas. A medição multi-parâmetro e o fabrico de membranas de sensibilidade selectiva são também abordados.

O Capítulo 3 refere a primeira configuração desenvolvida, trata-se de um sensor interferométrico baseado numa cavidade Fabry-Pérot, constituído por uma rede de Bragg e a reflectividade da ponta da fibra. O objectivo do sensor é a monitorização do ácido acético e outras espécies carboxílicas em bioreactores. Para tornar a configuração sensível ao ácido foi aplicado um revestimento de Silane-PVP à extremidade da fibra. A configuração sensora demonstrada aufere

de características favoráveis, como excelente resolução, resposta linear, não utilização de indicadores, leitura em reflexão e o facto de operar na janela espectral das telecomunicações.

O Capítulo 4 apresenta a segunda configuração desenvolvida que tem por objectivo a medição simultânea de salinidade e temperatura. A medição de salinidade é baseada no índice de refração. Trata-se de um sensor de intensidade auto-referenciado, baseado em três redes de difracção. Uma rede de período longo sensível ao índice de refração e temperatura e duas redes de Bragg, para interrogação da rede de período longo e compensação de temperatura. Para discriminação dos parâmetros de interesse foi utilizado o método matricial. A configuração exposta exhibe características favoráveis, como excelente resolução, resposta linear, discriminação de índice de refração e temperatura, leitura em reflexão e o facto de operar na janela espectral das telecomunicações.

O Capítulo 5 contém as conclusões e comentários finais ao trabalho. No final da tese seguem-se os anexos, onde se encontram as publicações e comunicações resultantes do trabalho realizado.

SUMMARY

Product of the growing concern about the bioaccumulation and bioconcentration of pollutants and the awareness of the effects of global warming in recent years, has taken many actions and measures. Monitoring indicators of the quality of the environment, the detection of potentially hazardous substances and the promotion / use of non-polluting alternative energies have been the focus of intensive research. In this context, the real-time monitoring has proved crucial to the continuous review of the balance of ecosystems.

On the other hand, fiber optic sensors, specifically the chemical fiber optic sensors have a range of characteristics such as miniaturization, low cost, versatility, biocompatibility, ability to remote monitoring, which represent a technologically and economically feasible alternative. Furthermore, the use of gratings in fiber optic sensors is, in addition, an added value for this type of systems, for instance, long period gratings present intrinsic sensitivity to the index of refraction, and fiber Bragg gratings are easy to interrogate and multiplex.

This dissertation focuses on the study, development and testing of fiber optic sensors for environmental monitoring.

This document is organized into five chapters. Chapter 1 reviews fiber optic sensors for environmental monitoring with emphasis on chemical sensors in optical fiber.

Chapter 2 outlines the set of theoretical concepts needed to understand the work. Starting in fiber gratings and its potential as sensing elements, some configurations were analyzed in detailed as well as some of the same principles for interrogation. The multi-parameter measurement and manufacture of membranes for selective sensitivity are also discussed.

Chapter 3 refers to the first configuration developed, it is an interferometric sensor based on Fabry-Perot cavity, consisting of a fiber Bragg grating and the Fresnel reflection of the fiber tip. The purpose of the sensor is monitoring the acetic acid and other carboxylic species in bioreactors. To make the configuration sensitive to the acid, a coating of Silane-PVP was applied at the end of the fiber. The sensor configuration demonstrated favorable characteristics, such as excellent resolution, linear response, non-use of indicators, reflection readout and the fact that operates in the telecommunications spectral window.

Chapter 4 presents the second configuration developed, which is aimed at simultaneous measurement of temperature and salinity. The measurement of salinity is based on refractive

index measurement. This is a self-referenced intensity sensor, composed by three gratings. The LPG is sensitive to the refractive index and temperature and two FBGs are used for interrogation and temperature compensation. For discrimination of the physical parameters the matrix method was used. The sensor exhibits favorable characteristics, such as excellent resolution, linear response, refractive index and temperature discrimination, reflection readout and the fact that it also operates in the telecommunications spectral window.

Finally, chapter 5 contains the conclusions and final comments to work. The end of the document presents the publications and communications that resulted from the entire work.

TABELA DE CONTEÚDOS

Capítulo 1	Introdução	2
1.1	Motivação	2
1.2	Sensores de Fibra Óptica	3
1.2.1	Vantagens	4
1.2.2	Desvantagens	4
1.3	Sensores Químicos em Fibra	5
1.3.1	Estado Da Arte	6
1.4	Organização Da Dissertação	8
Capítulo 2	Fundamento Teórico	10
2.1	Introdução	10
2.2	Redes de Bragg	11
2.2.1	Teoria	11
2.2.2	FBG como Sensor	13
2.3	Redes De Período Longo (LPG)	17
2.3.1	Teoria	17
2.3.2	LPG como Sensor	19
2.3.3	Comparação LPG/FBG	21
2.4	Sistemas Híbridos LPG/FBG	22
2.5	Medição Multi-parâmetro	25
2.5.1	Método matricial	26
2.6	Cavidades Fabry-Perot com FBG	27
2.7	Membranas Sensíveis	31
2.7.1	Método Sol-gel	32

2.7.2	Polímeros Sensíveis	36
2.8	Interrogação Interferométrica	37
2.8.1	Interferometria de Luz Branca.....	37
2.8.2	Interrogação Pseudo-heterodina.....	39
Capítulo 3	Sensor de Ácido Acético.....	41
3.1	Introdução	41
3.2	Experiência.....	42
3.2.1	Cabeça Sensora.....	42
3.2.2	Montagem Experimental	43
3.2.3	Interrogação Pseudo - heterodina	47
3.3	Discussão e Trabalho Futuro	49
Capítulo 4	Sensor de Salinidade.....	51
4.1	Introdução	51
4.2	Experiência.....	53
4.2.1	Fabrico e caracterização do LPG	54
4.2.2	Escolha e Fabrico dos FBGs.....	59
4.2.3	Montagem Experimental	60
4.3	Discussão e Trabalho Futuro	65
Capítulo 5	Conclusões.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Configurações de para sensores químicos. (A) e (B) sensores extrínsecos, (C) e (D) sensores intrínsecos.	6
Figura 1.2 Componentes de um sistema de detecção de substâncias químicas.	6
Figura 2.1 Rede de Bragg, espectros de transmissão e reflexão.	11
Figura 2.2 do Fabrico de FBGs usando máscara de fase.	12
Figura 2.3 Espectro da rede de Bragg, $\lambda \approx 1550\text{nm}$ e $R \approx 85\%$	13
Figura 2.4 Caracterização de uma rede de Bragg ($\lambda_B = 1550\text{ nm}$) em temperatura.	15
Figura 2.5 Caracterização de uma rede de Bragg ($\lambda_B = 1550\text{ nm}$) para deformação.	16
Figura 2.6 Esquema do funcionamento de um LPG.	17
Figura 2.7. Relação entre o período da rede e o comprimento de onda ressonante [25]	18
Figura 2.8 Espectro de um LPG com $\Lambda = 224$ escrita UV (ponto a ponto).	18
Figura 2.9 Desvio em comprimento de onda de quatro picos ressonantes, A-D, em função da tensão exercida sobre o LPG. A rede foi fabricada com um período de $280\ \mu\text{m}$ em fibra Corning SMF-28. [27]	20
Figura 2.10 Configuração Híbrida LPG/FBG para medição de temperatura e índice de refração	23
Figura 2.11 Comportamento espectral da configuração sensora.	24
Figura 2.12 Esquema básico de uma cavidade Fabry-Perot	28
Figura 2.13 Esquema de uma cavidade Fabry-Perot extrínseca em fibra óptica.	28
Figura 2.14 Cavidade Fabry-Perot com duas redes de Bragg.	29
Figura 2.15 Espectro de reflexão típico para uma cavidade Fabry-Perot com uma rede de Bragg. À esquerda (A), a imagem exemplifica o conceito de visibilidade, enquanto que à direita (B), a imagem exemplifica o deslocamento em comprimento de onda do espectro, que se traduz na variação de fase do interferómetro.	29
Figura 2.16 Cavidade Fabry-Perot, formada por uma rede de Bragg ($R: \sim 4\%$) e a reflexão de Fresnel da interface fibra-ar.	31
Figura 2.17 Esquema dos elementos de um sensor químico indirecto.	32
Figura 2.18 Processo do sol-gel	34
Figura 2.19 (A) Esquema básico de um interferómetro de luz branca. (B) Intensidade do campo eléctrico no detector em função da diferença dos caminhos ópticos nos interferómetros receptor e sensor, a franja central representa a situação (1) e s franjas adjacentes a situação (2).	38

Figura 2.20 Técnica pseudo-heterodina de detecção. O Sinal óptico que descreve o mesurando aparece na portadora com a frequência de 2π .	40
Figura 3.1 Cabeça sensora para detecção de espécies carboxílicas, formada por uma cavidade Fabry-Perot, entre o FBG e a ponta da fibra.	43
Figura 3.2 Espectro da cavidade antes da deposição, após a mesma e quando inserida numa solução aquosa.	43
Figura 3.3 Montagem experimental inicial do sensor de espécies carboxílicas.	44
Figura 3.4 Padrão de interferência para duas concentrações de ácido acético.	45
Figura 3.5 Caracterização da cabeça sensora em $\Delta\lambda$ para ácido acético.	45
Figura 3.6 Espectros sobrepostos para concentrações de água são ácido que mostram a reversibilidade da resposta da estrutura sensora ao ácido.	46
Figura 3.7 Reprodutibilidade da cabeça sensora.	46
Figura 3.8 Sistema sensor com interrogação pseudo -heterodina.	47
Figura 3.9 Resposta da cabeça sensora em fase e amplitude às variações de concentração de ácido acético.	48
Figura 3.10 Resposta da cabeça sensora a variações de concentração de ácido acético.	48
Figura 3.11 Reversibilidade da cabeça sensora.	49
Figura 4.1 Mapa referente a área de monitorização.	53
Figura 4.2 Esquema da cabeça sensora para medição simultânea de salinidade e temperatura.	53
Figura 4.3 Espectro inicial (no ar) do LPG.	54
Figura 4.4 Esquema para a caracterização do LPG em temperatura e índice de refração.	55
Figura 4.5 Espectros do LPG para os diferentes índices de refração.	55
Figura 4.6 Resposta do comprimento de onda do LPG em função do índice de refração exterior.	56
Figura 4.7 Espectros antes e depois do ataque químico.	57
Figura 4.8 Sensibilidade antes e depois do ataque químico.	57
Figura 4.9 Resposta das diferentes ressonâncias do LPG.	58
Figura 4.10 Espectros do LPG para diferentes temperaturas.	59
Figura 4.11 Resposta do LPG à variação de temperatura.	59
Figura 4.12 Modelo para escolha dos FBGs.	60
Figura 4.13 Montagem experimental da experiência.	61
Figura 4.14 Resumo das características e princípio de funcionamento da cabeça sensora.	61
Figura 4.15 Potência reflectida por um dos FBGs modulada pelo espectro do LPG de acordo com o índice de refração envolvente.	62

Figura 4.16 Resposta da cabeça sensora a variações de índice de refração	62
Figura 4.17 Estudo da resolução para medição de índice de refração.	63
Figura 4.18 Comportamento do FBG ₂ para variações de temperatura.	63
Figura 4.19 Resposta do sensor a variações de temperatura.	64
Figura 4.20 Medição simultânea de temperatura e índice de refração.....	65

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

O meio ambiente no qual vivemos e trabalhamos, e o precário estado de muitos aspectos da sua natureza, têm avivado nos últimos anos a discussão nos principais governos do mundo sobre o equilíbrio entre a produção e a preservação do meio. Elevadas quantias são investidas em campanhas de sensibilização do público geral, assim como em pesquisa e estudo por parte dos cientistas.

Recentemente a União Europeia (EU) formou a agência europeia de protecção ambiental, com o propósito de uma nova aproximação à redução da poluição, nomeadamente o princípio do controlo integrado de poluição (IPC). A ideia consiste em assegurar esforços para uma redução global da poluição em vez de os concentrar em zonas isoladas do solo, água e ar. O IPC incorpora um conjunto de leis de protecção ambiental, elaborados segundo critérios de prioridade de acção pela comissão europeia. Consequentemente, nos estados membros, um conjunto alargado de empresas, incluindo aquelas relacionadas com energia, metais, minerais, químicos e tratamento de resíduos, terão a necessidade para cumprir a legislação de limitar as descargas de agentes poluentes.

As empresas fazem esforços para minimizar o envolvimento de substâncias consideradas perigosas nos seus processos, sendo em alguns casos impossível eliminar a sua utilização. Surge então a necessidade de implementar alguns mecanismos que permitam a monitorização e controlo de modo a cumprir a legislação. A monitorização dos vários aspectos do ambiente que envolvam parâmetros químicos, físicos ou biomédicos, é um processo essencial para o bem-estar da humanidade e do indivíduo. A função de monitorização pode ser realizada através de amostragem e análise, de forma pontual, com recurso a instrumentos de medida portáteis. Contudo, o mais adequado seria uma técnica que permita monitorização contínua em tempo real. A fibra óptica pela sua baixa atenuação, passividade eléctrica, biológica e química apresenta-se como uma opção interessante para este tipo de monitorização *in situ* em tempo real. [1, 2]

1.2 SENSORES DE FIBRA ÓPTICA

A fibra óptica é conhecida actualmente pela sua aplicação nas redes de comunicação em todo o mundo, ligando continentes através de cabos submarinos e formando assim a coluna vertebral dos maiores sistemas de telecomunicações. A tendência é que continue a crescer e ano após ano realizam-se esforços e investimentos para a investigação e desenvolvimento da fibra e dos componentes ópticos, com o objectivo de melhorar o desempenho destas verdadeiras auto-estradas da informação. Como *spin-off* deste desenvolvimento surge a área dos sensores de fibra óptica que aproveita as vantagens dos novos componentes como é o caso das redes em fibra.

Os sensores de fibra óptica são uma tecnologia emergente que têm vindo a crescer, adquirindo uma nova importância, o principal estímulo para este facto é a disponibilidade de fibras e componentes optoelectrónicos de elevada qualidade, derivado dos esforços de pesquisa no âmbito das comunicações ópticas. O despertar global para a preocupação na preservação do ambiente, juntamente com as potencialidades da utilização da fibra óptica neste campo têm sido responsáveis pelo crescimento acelerado da área, mais especificamente no ramo dos sensores químicos e biomédicos. Na actualidade, e produto desse crescimento, existem unidades próprias de investigação para o seu desenvolvimento [1].

Um sensor de fibra óptica pode ser definido como um dispositivo através do qual um mensurando físico, químico, biológico ou outro interage com a luz, guiada pela fibra óptica (sensor intrínseco) ou guiada até a região de interacção (sensor extrínseco) pela fibra óptica, para produzir um sinal óptico que será análogo ao parâmetro que se pretende medir. Os sensores de fibra óptica são projectados de modo que o mensurando interaja com um ou mais parâmetros ópticos da luz, sejam eles intensidade, fase, polarização ou comprimento de onda (λ). Independentemente do tipo de sensor, o sinal é sujeito à conversão optoelectrónica para posterior análise. Um sensor pode ser concebido de modo a medir um único mensurando ou um conjunto deles (monitorização multi-parâmetro)[3].

O interesse principal na área advém das potencialidades conhecidas da fibra óptica. Seguidamente, são apresentadas as vantagens da utilização da fibra óptica como tecnologia de detecção e alguns dos seus inconvenientes.

1.2.1 VANTAGENS

Os sensores ópticos exploram a elevada qualidade dos componentes (fibras, fontes, detectores, conectores, etc.) desenvolvidos para as tecnologias de comunicações ópticas reduzindo consideravelmente o custo da tecnologia.

Dada a sua baixa atenuação, a fibra óptica permite transmitir informação a longas distâncias. Isto possibilita o aparecimento de detecção remota, onde a cabeça sensora pode estar a quilómetros de distância da unidade de análise e a informação viaja até esta de forma confiável. Por outro lado, é também possível fazer uma medição distribuída ao longo da fibra em casos em que seja necessário conhecer o valor do mensurando não num ponto mas sim ao longo de uma extensão.

A quantidade de informação que pode ser transmitida na fibra óptica é muito superior à das tecnologias de sinais eléctricos, assim, diversos parâmetros da luz, tais como o comprimento de onda (λ) podem ser utilizados para uma única medição aumentando a sensibilidade do sensor; de igual forma é possível com o mesmo sensor realizar medições a diversos parâmetros. Por outro lado, a multiplexagem possibilita a utilização de um elevado número de sensores na mesma fibra.

A composição dos dispositivos ópticos e da fibra, derivada da sua constituição conferem passividade eléctrica e química aos sensores, possibilitando assim a sua utilização em ambientes hostis corrosivos. Por outro lado, a multiplicidade de técnicas ópticas desenvolvidas para análise e caracterização de substâncias químicas viabilizam a sua utilização neste campo.

A fibra óptica não transporta sinais eléctricos, apenas luz, apresentando imunidade electromagnética, o que a torna mais confiável a utilização em ambientes de risco de explosão e de elevada interferência electromagnética.

O seu reduzido tamanho e peso possibilitam o fabrico de sensores pequenos permitindo a sua utilização em locais que de outra forma não seria possível. Também conhecida a natureza não invasiva da fibra confere-lhe compatibilidade biológica, sendo ideal para aplicações biomédicas.

Comparativamente aos sensores convencionais, os sensores de fibra óptica apresentam potencialmente uma maior sensibilidade, gama dinâmica e resolução, permitindo assim detectar pequenas variações do parâmetro de interesse.

1.2.2 DESVANTAGENS

Os sensores de fibra óptica, dada a sua elevada sensibilidade, podem ver-se afectados por outros parâmetros que não os do mensurando, induzindo um erro na medição. Para contrariar este

efeito considera-se a hipótese de medir um conjunto de parâmetros que possam interferir com o mensurando, e após processamento de sinal poder discriminar o valor do mensurando.

Em sensores baseados na intensidade da luz, a absorção da fibra e a ocorrência de flutuações de potência óptica na fonte podem induzir um erro de medição. Para tal, deve-se considerar um sistema de auto referenciamento (ou canal de referência) de modo discriminar as variações de potência associadas ao mensurando de outras interferências.

Existem casos particulares, como é o caso dos sensores químicos baseados em absorção e luminescência em que podem ser necessários reagentes (ex: indicadores de cor), o seu desgaste ao longo do tempo (foto degradação) diminui a sensibilidade do sensor. Para contornar este obstáculo desenvolvem-se processos mais eficientes para imobilização do indicador.

1.3 SENSORES QUÍMICOS EM FIBRA

Um sensor químico pode ser definido como um dispositivo analítico que fornece em tempo real, informações relativamente à presença de um composto específico numa amostra complexa. Derivado do seu potencial, as fibras ópticas são frequentemente utilizadas para este tipo de sensores. O modo mais comum consiste na deposição de um filme sensível na ponta da fibra, alternativamente existem configurações, em que é feita uma deposição ao longo de uma superfície lateral em contacto com o núcleo da fibra. Este tipo de sensor é denominado sensor de campo evanescente. A detecção evanescente utiliza o facto de, mesmo nas condições de reflexão total, existir uma onda evanescente no 2º meio com características que são função das propriedades ópticas do mesmo, as quais afectam o valor do seu índice de refração.

Dentro dos sensores químicos, existem duas configurações conhecidas, o modo extrínseco, em que a fibra é utilizada unicamente para guiar a luz até a amostra e da amostra ao detector, e o modo intrínseco que utiliza a fibra como elemento transdutor. Neste último, a interacção da luz com o mensurando ocorre dentro da guia de onda. A Figura 1.1 mostra as configurações de sensores químicos de fibra. A e B são sensores extrínsecos onde a fibra guia a luz até região de interacção com o mensurando, em C e D a membrana (em contacto com o mensurando) altera as propriedades de transmissão da fibra. A membrana pode ser colocada na ponta da fibra (A e B) ou num lado (C) ou ainda é possível remover parte da bainha e expor o núcleo da fibra à membrana, este último denominado sensor de campo evanescente.

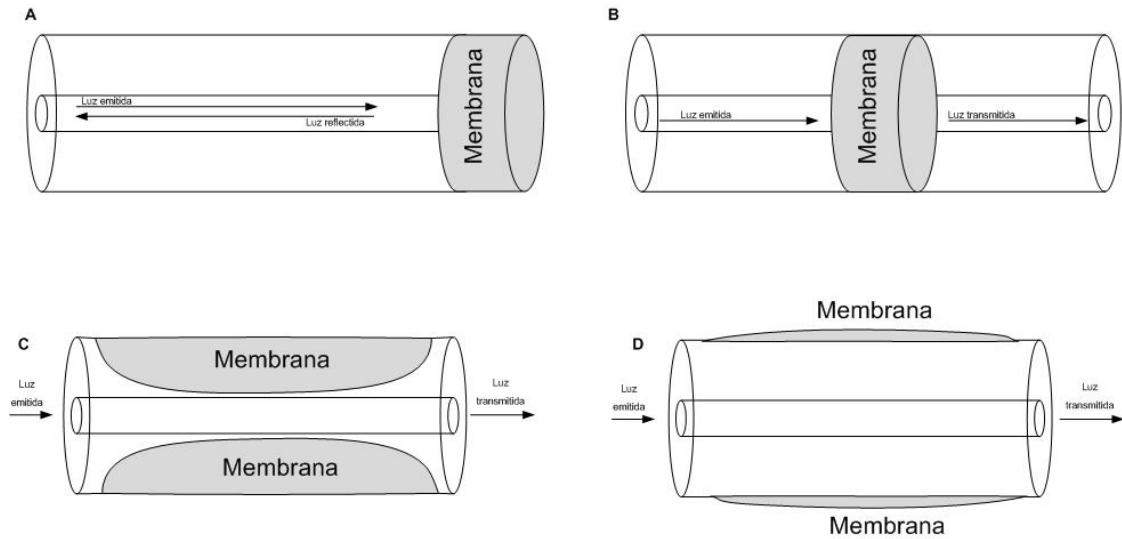


Figura 1.1 Configurações de para sensores químicos. (A) e (B) sensores extrínsecos, (C) e (D) sensores intrínsecos.

1.3.1 ESTADO DA ARTE

Combinando os transdutores (fibra) com materiais activos (membranas) e com recurso a instrumentação adequada é possível conceber um sensor químico capaz de detectar substâncias específicas. As características destes componentes determinam o desempenho do sistema sensor [4].

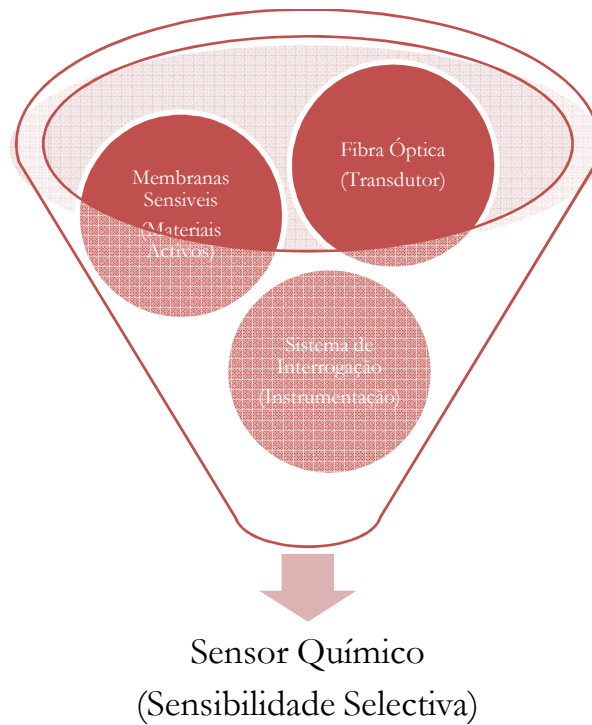


Figura 1.2 Componentes de um sistema de detecção de substâncias químicas.

De acordo com o princípio físico de medição, os sensores químicos em fibra óptica podem ser classificados em espectrométricos e refractométricos. Os primeiros são baseados na emissão (fluorescência, luminescência) ou absorção do sinal óptico. A segunda categoria baseia-se em variações de índice de refração que alteram as condições de propagação da luz [5].

Nos sensores de intensidade o mesurando modula a potência óptica do sinal. Conceptualmente simples, este tipo de sensores é sensível a flutuações de potência da fonte, micro curvaturas na fibra e luz ambiente. Para ultrapassar estas dificuldades é utilizado um sinal de referência o que aumenta a complexidade do sistema. Este tipo de sensores são simples de fabricar, económicos mas apresentam dificuldade em cenários de multiplexagem e na medição distribuída [6, 7].

Os sensores químicos de intensidade são baseados na fluorescência, luminescência e absorção. O princípio consta na medição de intensidade do sinal óptico quer seja reflectido, transmitido ou emitido pela membrana activa, que usualmente é colocada na ponta da fibra.

Um sensor fluorescente baseia-se na emissão num comprimento de onda específico por parte da membrana activa em presença da espécie alvo. Requer o indicador colorimétrico immobilizado na membrana, este indicador da presença do analito quando excitado pela luz emite um sinal óptico num λ diferente. A especificidade da membrana reduz efeitos de sensibilidade cruzada. A desvantagem de este tipo de sensores consiste no *leaching* do indicador, devido as propriedades hidrofílicas da forma iónica do indicador. Os sensores de absorção baseiam-se na variação da absorção em função do mesurando, maior a absorção menor será a luz reflectida [4, 5].

Os sensores químicos refractométricos baseiam-se em variações de índice de refração induzidas pelo mesurando. Dependendo da configuração ou estrutura sensora, a interrogação pode ser interferométrica, em intensidade ou em comprimento de onda [5].

Os sensores químicos interferométricos baseiam-se em mudanças do padrão de franjas que é resultante da interferência de dois (ou mais) percursos ópticos reflectidos. Variações do percurso óptico produzem alterações no padrão de interferência. Estas mudanças são produto de variações de índice de refração. Aplicando uma membrana selectiva capaz de, na presença do mesurando alterar o índice de refração, pode-se monitorizar espécies químicas [5, 8].

Outro tipo de sensores químicos que incorporam membranas activas que interagem com o campo evanescente gerado pela luz que se propaga ao longo da fibra. Este tipo de sensores inclui os sensores baseados em SPR (*surface plasmon resonance*) e os sensores baseados em LPG (*long period grating*). O SPR consiste na remoção da bainha da fibra para posterior deposição de filmes

metálicos como ouro e prata. Quando a luz se propaga na fibra, a luz reflectida internamente gera uma onda electromagnética que se propaga na interface fibra-revestimento. Este efeito resulta num conjunto de bandas de atenuação (picos ressonantes) em determinados comprimentos de onda, dados em função do índice de refacção [9]. Os LPGs (*Long Period Grating*) são estruturas periódicas que acoplam luz do núcleo para bainha, resultando num conjunto de picos ressonantes, cujo comprimento de onda é dependente do índice de refacção envolvente [6, 10]. Tanto para os LPGs como para os SPRs, através do revestimento da estrutura com membranas que variem o índice de refacção em função do analito, é possível monitorar parâmetros químicos.

Existe um conjunto de critérios de selecção importantes no projecto de sensores químicos em fibra óptica que determinam a relação de compromisso entre a complexidade de concepção e o desempenho. Estes factores são a simplicidade de fabrico, possibilidade de multiplexagem, desmodulação do sinal, sensibilidade, gama dinâmica e custo [11].

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Nesta dissertação é apresentado o trabalho realizado sobre a investigação e desenvolvimento de sensores químicos para monitorização ambiental. Assim foram estudadas duas configurações, uma interferométrica, baseada numa cavidade Fabry-Perot com redes de Bragg, e outra de intensidade baseada num esquema híbrido de redes em fibra.

No capítulo 2 far-se-á abordagem inicial, expondo o conjunto de conceitos teóricos necessários para a compreensão do trabalho. Serão detalhados os princípios relativos às redes de difracção em fibra óptica e a sua importância e aplicação dentro da área dos sensores. Seguidamente abordar-se-á as configurações interferométricas, mais concretamente as cavidades Fabry-Perot, e as membranas de sensibilidade selectiva.

O capítulo 3 é dedicado ao primeiro sensor desenvolvido, constituído por uma cavidade Fabry-Perot em fibra com rede de Bragg, esta configuração é interessante dada a sua versatilidade, pois permite a constituição de diversos sensores de alta sensibilidade alterando a membrana selectiva na ponta da fibra. Para o caso estudado foi desenvolvido um sensor para espécies carboxílicas.

O capítulo 4 aborda um esquema híbrido de redes em fibra. Uma rede de período longo e duas redes de Bragg são utilizadas como esquema de medição simultânea de índice de refacção e temperatura. Esta configuração destina-se à medição de salinidade da água do mar.

Por último, o capítulo 5 apresenta um comentário final ao trabalho desenvolvido, assim como as perspectivas futuras para o mesmo.

Capítulo 2 FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 INTRODUÇÃO

Uma rede de difracção em fibra óptica consiste na modulação periódica das características da fibra. Existem dois tipos de redes de difracção em fibra óptica, as redes de Bragg (FBG – *Fiber Bragg Grating*), também conhecidas como redes de período curto e as redes de período longo (LPG – *Long Period Grating*). As redes de Bragg são estruturas reflectoras, espectralmente vistas em reflexão, enquanto os LPGs são vistos em transmissão [6, 12]. O período da rede, assim como as características da composição (dopantes) da fibra, são fortemente dependentes de alguns parâmetros físicos, tais como temperatura e deformação, o que confere a este tipo de estruturas propriedades sensoras intrínsecas. Esta característica pode também representar um inconveniente uma vez que pode induzir sensibilidade cruzada, para tal o estudo de configurações e técnicas que permitam a discriminação de parâmetros é vital.

Por outro lado, os sensores interferométricos têm sido amplamente utilizados, pois permitem medir pequenas variações de fase, o que lhes confere elevada sensibilidade. Nesta área, as cavidades de Fabry-Perot em fibra desempenham um papel fundamental, que advém da sua simplicidade, facilidade de fabrico, tamanho e custo reduzido. Atributos estes que se devem em grande parte ao aparecimento das redes de Bragg em fibra, as quais simplificaram ainda mais o seu fabrico. Um tipo de sensores interferométricos para medição de parâmetros químicos baseia-se na alteração do padrão de franjas, produto das variações de índice de refração provocadas pelo mesurando. A utilização de membranas de sensibilidade neste tipo de configurações permite constituir sistemas sensores de elevada sensibilidade. O sol-gel e os polímeros sensíveis têm sido amplamente utilizados nesta área.

Assim, no presente capítulo é abordado o conjunto de conceitos que permitem a compreensão do funcionamento das redes de difracção em fibra óptica, expondo os princípios que lhes conferem propriedades sensoras, capacidade de interrogação e respectivas aplicações e configurações. Por outro lado são detalhadas algumas configurações interferométricas, especificamente as cavidades Fabry-Perot com redes de Bragg. Numa fase posterior são abordados os conceitos relativos às membranas de sensibilidade selectiva.

2.2 REDES DE BRAGG

Desde a descoberta da foto-sensibilidade da fibra, tem havido grande interesse no fabrico de redes de Bragg no núcleo da fibra. Esta possibilidade revolucionou o campo das comunicações ópticas e sensores ópticos.

Seguidamente são apresentados conceitos fundamentais que descrevem esta tecnologia assim como a sua aplicação no campo dos sensores.

2.2.1 TEORIA

Essencialmente uma rede de Bragg é uma microestrutura de pequenas dimensões ($\sim 1 \mu\text{m}$) que pode ser inscrita no núcleo de uma fibra óptica por diversos métodos, utilizando radiação UV coerente, ou seja, emitida por um laser. Essa microestrutura consiste numa pequena alteração periódica do índice de refração do núcleo da ordem dos 0.1%, produto da foto-sensibilidade da fibra. Em particular, esta propriedade física é observável em fibras de sílica com elevadas dopagens de germânio ou em fibras ópticas standard submetidas a tratamento com hidrogénio a alta pressão [13].

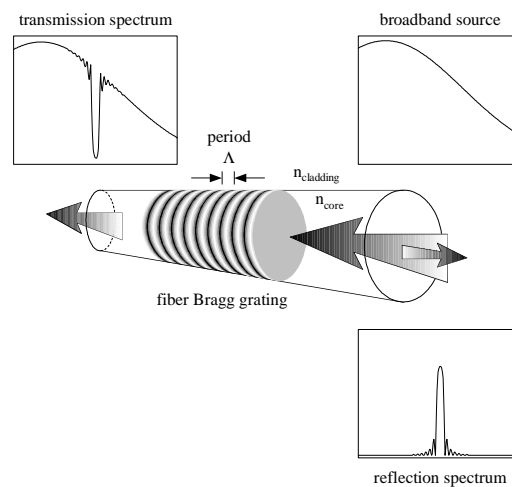


Figura 2.1 Rede de Bragg: espectros de transmissão e reflexão.

A fotosensibilidade permite o fabrico de diferentes tipos de redes de Bragg em fibra. Técnicas de fabrico são estudadas e diversos esquemas tem sido demonstrados de modo a alcançar requisitos como flexibilidade, repetibilidade e baixo custo de produção em massa. A modulação do índice de refração de um FBG é conseguida através da exposição intensa do núcleo a um padrão de interferência.

A primeira rede de Bragg (Hill et al 1978) foi fabricada com luz laser visível propagando-se ao longo do núcleo da fibra [14], contudo, em 1989 foi desenvolvida uma técnica mais versátil por G. Meltz que utilizava sobreposição interferométrica de raios ultravioleta que surgiam na parte lateral da fibra [12]. Actualmente, os dois raios ultravioletas difractados de primeira ordem são normalmente gerados expondo uma máscara de fase periódica com um único raio ultravioleta (Hill 1993). A Figura 2.2 ilustra um dos processos mais utilizados na escrita de redes de Bragg em fibra óptica: o método da máscara de fase. Uma máscara de fase é um elemento difractivo fabricado sobre uma base de sílica fundida transparente à luz ultravioleta. Quando a máscara de fase é iluminada perpendicularmente com um feixe de radiação ultravioleta, as ondas correspondentes às duas ordens de difracção eficientes interferem logo após a máscara originando franjas de interferência de elevada visibilidade. Se for colocada em frente à máscara uma fibra óptica fotossensível, ocorrerão alterações de índice de refracção nos locais correspondentes aos máximos de interferência. Essas alterações formam uma estrutura periódica que constitui a rede de difracção de Bragg. Outra técnica também utilizada é designada de ponto a ponto onde as regiões com índices de refracção maior são escritas ponto a ponto com recurso a um laser de foco pequeno. Esta é uma técnica muito apropriada para a escrita de redes de período longo [13].

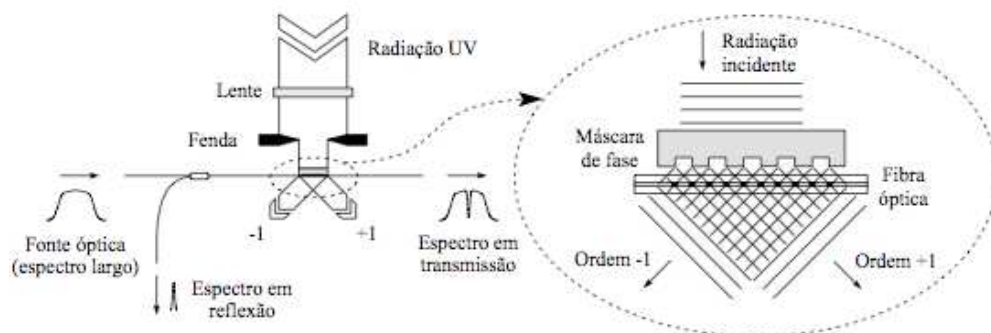


Figura 2.2 Fabrico de FBGs usando máscara de fase

Quando a luz proveniente de uma fonte de espectro largo é guiada pela fibra, tal como é indicado na Figura 2.2, e incide na rede de difracção, ocorre espalhamento de luz nos planos consecutivos da rede. De uma forma simplificada, pode dizer-se que para cada rede há um determinado comprimento de onda para o qual é satisfeita uma condição de ressonância em que as ondas geradas em cada plano estão em fase, originando uma reflexão forte. Esse comprimento de onda é denominado comprimento de onda de Bragg, λ_B , e a dependência no período da rede de difracção, Λ , é dada por:

$$\lambda_B = 2n_{ef}\Lambda \quad (2.1)$$

onde n_{ef} é o índice de refração efectivo correspondente ao modo guiado pela fibra óptica. A reflectividade correspondente ao comprimento de onda de Bragg pode ser calculada através da expressão:

$$R = \tanh^2\left(\frac{\pi\Delta n L \eta(\nu)}{\lambda_B}\right) \quad (2.2)$$

Onde $\eta(\nu)$ representa o coeficiente de sobreposição entre a modulação de índice e o modo propagante e L o comprimento da rede de difracção.

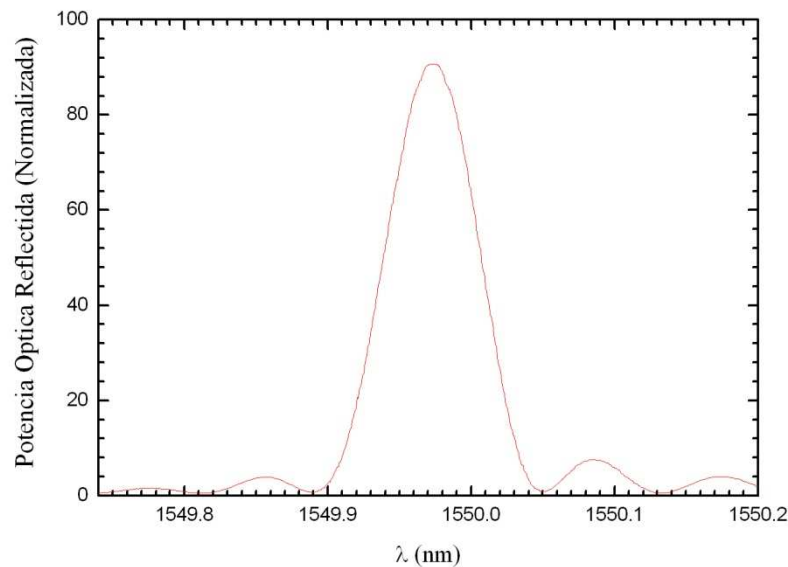


Figura 2.3 Espectro da rede de Bragg, $\lambda \approx 1550\text{nm}$ e $R \approx 85\%$

O comprimento de onda de Bragg (λ_B) depende do período da rede de difracção e do índice de refração efectivo associado ao modo guiado pela fibra (2.1), isto é, dos índices de refração do núcleo e da bainha. Assim, o comprimento de onda de Bragg (λ_B) será dado também em função de todas as grandezas físicas, que ao interagir com a fibra que contém a rede, possam alterar esses parâmetros. Este facto possibilita a existência de sensores de Bragg em fibra óptica.

2.2.2 FBG COMO SENSOR

As redes de Bragg são dispositivos de grande interesse no campo dos sensores de fibra óptica, por serem elas próprias elementos sensores, e também devido à sua utilização na interrogação em outros esquemas. Tal como a maioria dos sensores de fibra óptica, os sensores de Bragg são intrinsecamente sensíveis à temperatura, às deformações axial e transversal, à pressão e, em situações particulares, ao campo magnético [15-18].

A sua utilização como elemento sensor associa todas as propriedades comuns aos sensores de fibra óptica, e.g., imunidade a interferências electromagnéticas, electricamente passivos, dimensões e peso reduzidos, capacidade de multiplexagem e codificação inerente em comprimento de onda. Como a informação se encontra codificada num parâmetro absoluto, o comprimento de onda, a realização de medições é insensível a variações da potência óptica. A natureza ressonante da resposta espectral dos sensores de Bragg é especialmente atraente para aplicações de multiplexagem do comprimento de onda. Esta característica pode ser convenientemente explorada numa única fibra óptica contendo diversos elementos sensores com ressonâncias de Bragg distintas. Deste modo, é possível associar cada sensor a uma determinada posição ao longo da fibra, constituindo em conjunto um sensor quase-distribuído de deformação ou temperatura. A auto-referenciação e a capacidade de multiplexagem têm sido apontadas como as principais vantagens associadas aos sensores de Bragg, sustentando um enorme potencial de desenvolvimento tecnológico [15-19].

As redes de Bragg são sensíveis à aplicação de grandezas físicas, na mesma medida que a própria matriz de sílica. Cedo foi reconhecido que as propriedades espectrais das redes de Bragg dependiam de grandezas como a temperatura e a tensão mecânica. Se considerarmos a relação de Bragg na sua forma diferencial, temos:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \left(\frac{\Delta n_{ef}}{n_{ef}} + \frac{\Delta L}{L} \right) \quad (2.3)$$

Ou seja, a aplicação de qualquer grandeza que provoque uma alteração do índice efectivo ou do período da rede, induz um desvio no comprimento de onda ressonante. O princípio básico de operação dos sensores de Bragg baseia-se então na medição dos desvios em comprimento de onda induzidos na condição de ressonância por variação da temperatura, da deformação mecânica, da pressão ou de campos magnéticos. No entanto, dada a importância prática atribuída aos sensores de temperatura e deformação, a maioria das demonstrações com base nos sensores de Bragg tem sido centradas nessas aplicações [16, 18].

A sensibilidade à temperatura dos sensores de Bragg resulta da expansão térmica da matriz de sílica e da dependência do índice de refração com a temperatura. Assim, para uma variação da temperatura ΔT , o correspondente desvio na ressonância de Bragg é dado por:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B (\alpha + \xi) \Delta T \quad (2.4)$$

onde α e ξ são os coeficientes de expansão térmica e termo-óptico da sílica, respectivamente. No caso da sílica, o coeficiente de expansão térmica tem o valor de $0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e o coeficiente

termo-óptico, o valor de $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; pelo que, na presença de variações da temperatura, a variação do comprimento de onda ressonante é dominada pela alteração do índice de refração, tendo em conta que o valor do coeficiente termo-óptico é cerca de 15 vezes superior ao valor do coeficiente de expansão térmica. Através da equação (2.4) é possível determinar teoricamente o coeficiente de deslocamento do comprimento de onda em função da variação da temperatura, que é de cerca de $13.25 \text{ pm}/^\circ\text{C}$. A Figura 2.4, mostra teoricamente a variação do comprimento de onda de Bragg em função da temperatura.

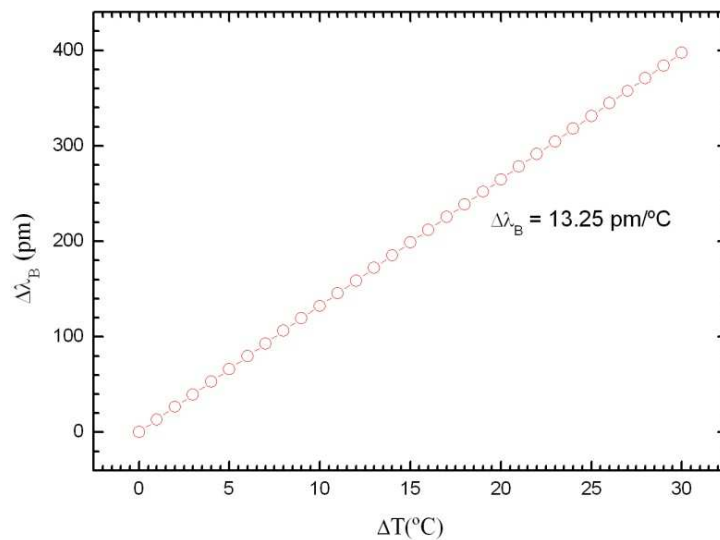


Figura 2.4 Caracterização de uma rede de Bragg ($\lambda_B=1550 \text{ nm}$) em temperatura

Por outro lado, a sensibilidade à tensão mecânica advém simultaneamente da deformação física da matriz de sílica e da alteração do índice de refração devido ao efeito fotoelástico. A variação do comprimento de onda ressonante sob a aplicação de tensão mecânica longitudinal, da qual resulta uma deformação longitudinal $\Delta\varepsilon$, é então dada por:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B(1 - p_e)\Delta\varepsilon \quad (2.5)$$

onde p_e representa a constante fotoelástica da sílica. Esta constante tem, no caso da sílica, um valor numérico aproximado de 0.22. Através da equação (2.5) é possível determinar teoricamente o coeficiente de deslocamento em função da variação da deformação, que é de $1.21 \text{ pm}/\mu\varepsilon$. A Figura 2.5 mostra teoricamente a variação do comprimento de onda de Bragg em função da deformação.

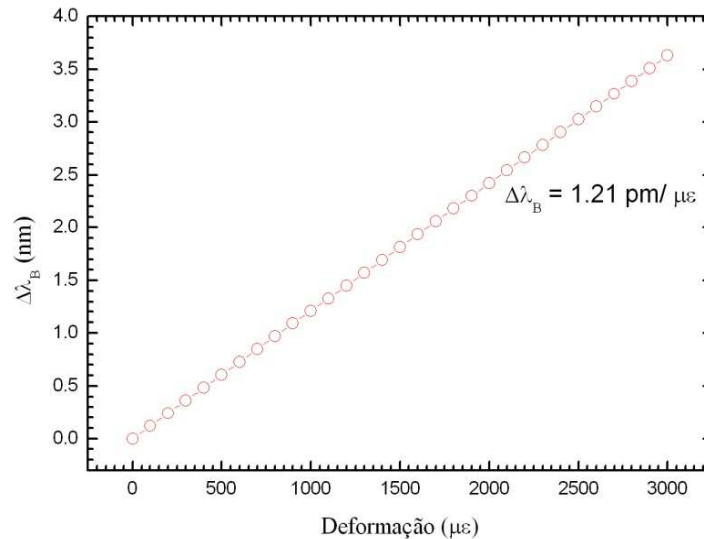


Figura 2.5 Caracterização de uma rede de Bragg ($\lambda_B=1550$ nm) para deformação.

Os sensores de Bragg são sensíveis a um conjunto de grandezas físicas reflectindo um sinal óptico com uma assinatura espectral bem definida, descrita por uma função aproximadamente Gaussiana, estreita e centrada no comprimento de onda de Bragg. A acção do parâmetro a medir traduz-se numa alteração dessa assinatura espectral, evidenciada, a maior parte das vezes, por uma variação do comprimento de onda de Bragg. De forma a alargar o mais possível o leque de aplicações dos sensores de Bragg, torna-se necessário desenvolver sistemas de interrogação capazes de medir este desvio de comprimento de onda de forma eficiente, permitindo a integração dos sensores de Bragg em sistemas suficientemente fiáveis, robustos e baratos. Os sistemas habitualmente utilizados em laboratório para medir comprimento de onda, nomeadamente monocromadores e analisadores de espectros ópticos, não podem ser encarados como desmoduladores adequados para os sensores de Bragg devido ao seu elevado preço e falta de robustez. Um sistema de interrogação adequado deve, em primeiro lugar, garantir a transdução da alteração de comprimento de onda num sinal de intensidade, fase ou frequência. Deve ainda obedecer a alguns requisitos básicos de entre os quais se destacam: alta sensibilidade, isto é, a capacidade de medir desvios de comprimento de onda com resolução elevada (desvios inferiores a um picometro); associada a esta resolução, a capacidade de medir largas variações do mensurando; imunidade a flutuações de potência; baixo custo; facilidade de multiplexagem; e também estabilidade relativamente a perturbações externas, nomeadamente variações de temperatura, em situações em que seja difícil proteger adequadamente todo o sistema receptor [19, 20].

2.3 REDES DE PERÍODO LONGO (LPG)

O desenvolvimento de redes de difracção em fibra teve um impacto significativo na pesquisa e no desenvolvimento das telecomunicações e sensores de fibra óptica. Assim, após esforços de I&D, e posterior ao aparecimento dos FBGs surgiu um novo tipo de redes de difracção em fibra, as redes de período longo (LPG), que diferem das primeiras por apresentarem um período de modulação do núcleo da fibra consideravelmente maior. A utilização de redes de período longo foi pela primeira vez demonstrada em 1996 por Bathia [21] e Vengsarkar [22]. Desde então, ocorreu um incremento na procura deste tipo de dispositivos para diversas aplicações, como filtros espectrais [22], equalizadores de ganho para amplificadores de fibra dopada com Érbio [23], difusores de luz para aplicações médicas [24] e, mais importante, na monitorização de parâmetros físicos [25].

2.3.1 TEORIA

As redes de período longo consistem na alteração periódica das características da fibra óptica, esta modulação é induzida por deformação física da fibra e/ou pela modificação do índice de refração do núcleo.

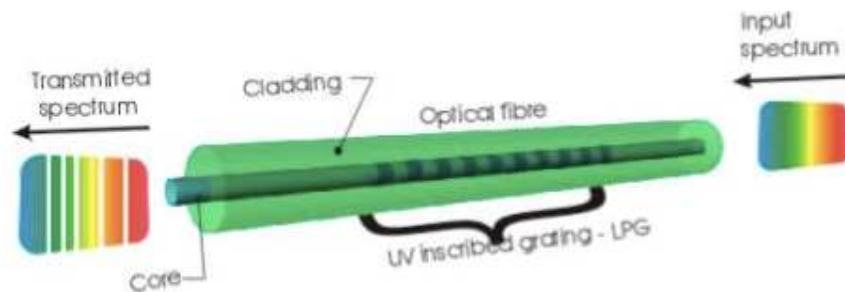


Figura 2.6 Esquema do funcionamento de um LPG.

O princípio de operação é baseado no acoplamento do modo fundamental do núcleo para os modos co-propagantes da bainha da fibra e é dado pela seguinte expressão:

$$\beta_{co} - \beta_{cl}^m = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.6)$$

onde β_{co} e β_{cl} são as constantes de propagação dos modos de núcleo e do m-ésimo modo da bainha, respectivamente, e Λ é o período da rede. Como a constante de propagação é dada por $\frac{2\pi n_{ef}}{\lambda}$, a condição de adaptação de fase (*phase matching*) pode também ser descrita por:

$$\lambda_m = (n_{co} - n_{cl}^m)\Lambda \quad (2.7)$$

onde λ_m é o comprimento de onda de ressonância entre o modo de núcleo e o modo m da bainha, e n_{co} e n_{cl} são, respectivamente, o índice de refração efectivo do modo de núcleo e do m -ésimo modo da bainha. Conhecendo o índice efectivo dos modos do núcleo e da bainha, assim como as características geométricas da fibra, é possível determinar o comprimento de onda ressonante para cada um período em específico [10]. A Figura 2.7 mostra esta relação.

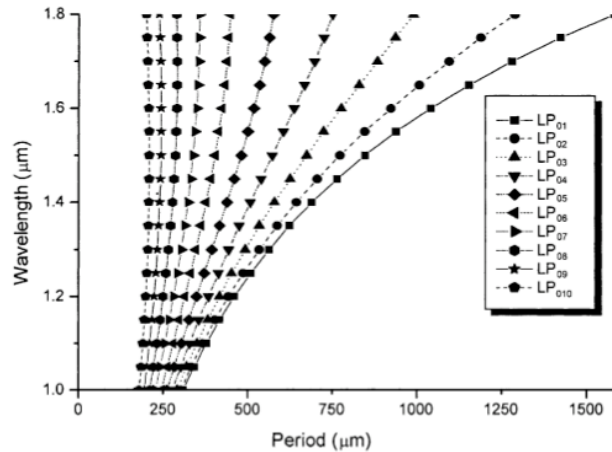


Figura 2.7. Relação entre o período da rede e o comprimento de onda ressonante [25]

Uma vez na bainha, a luz é perdida rapidamente por atenuação devido às perdas na interface bainha- meio exterior, formando assim a característica espectral desta estrutura, composta por um conjunto de picos ressonantes, a diversos comprimentos de onda, cada um correspondendo a uma ordem diferente. As redes de período longo são também chamadas redes de transmissão, isto porque contrariamente às redes de Bragg (vistas em reflexão), estas são vistas em transmissão.

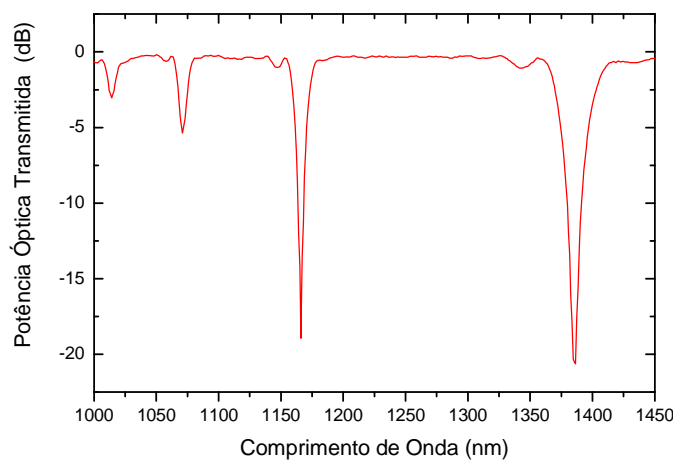


Figura 2.8 Espectro de um LPG com $\Lambda=224 \mu\text{m}$ escrita UV (ponto a ponto).

O aumento da popularidade dos LPGs advém da sua facilidade de fabrico que por sua vez é mais económico que o fabrico de FBGs, pois os períodos longos permitem escrita por UV utilizando máscaras de amplitude que são significativamente mais económicas e menos críticas em termos de qualidade que as máscaras de fase utilizadas na escrita de FBGs. Além disso, os períodos longos permitem escrita directa ponto a ponto, que não só elimina a necessidade das máscaras de amplitude, como também permite a escrita de períodos e perfis arbitrários. Outras técnicas alternativas que permitem a produção deste tipo de estruturas foram também desenvolvidas. Por exemplo, metodologias nas quais a modulação do índice de refração é induzida por aquecimento (exposição da fibra à radiação por laser de CO₂ ou por aplicação de um arco eléctrico), por implantação iónica e por deformação mecânica da fibra. As técnicas de aquecimento assim como a de deformação mecânica da fibra, para além da alteração do índice de refração do núcleo, permitem a modulação física da fibra. Esta modulação, em termos de monitorização de índice de refração representa uma mais-valia, pois o campo evanescente fica mais exposto ao meio envolvente, tornando a rede mais sensível ao índice de refração exterior. A desvantagem desta técnica radica na fragilização da estrutura.

2.3.2 LPG COMO SENSOR

Da mesma forma que as redes de Bragg, as redes de período longo são também sensíveis a parâmetros físicos como a temperatura e deformação. Este efeito surge, principalmente, devido à diferença dos índices efectivos do núcleo e da bainha, isto é, uma vez que existem alterações desiguais nas constantes de propagação do núcleo e da bainha, a diferença entre os dois modos é alterada.

Relativamente à temperatura existem dois factores que afectam a sensibilidade do comprimento de onda a este parâmetro. A primeira refere-se à alteração nos índices efectivos devido à dependência do índice de refração do material em relação à temperatura, esta contribuição é dependente da composição da fibra e da ordem do modo da bainha (Figura 2.7). A segunda corresponde à variação da periodicidade na rede devido à expansão térmica da fibra. Esta análise é feita diferenciando a equação (2.7) em função da temperatura:

$$\frac{d\lambda_m}{dT} = \left(\frac{d(n_{co} - n_{cl}^m)}{dT} \right) \Lambda + (n_{co} - n_{cl}^m) \frac{d\Lambda}{dT} \quad (2.8)$$

O primeiro termo representa os efeitos termo-ópticos (contribuição do material) e o segundo indica a variação de periodicidade da rede (contribuição de guia de onda) [10]. A resposta das redes de período longo a variações de temperatura pode variar de 0.0007nm/°C a 2.25nm/°C

[26]. A sensibilidade à temperatura depende maioritariamente da contribuição do material, assim sendo, dependerá da escolha da fibra e do modo ressonante mais adequado.

Quando o LPG é sujeito a deformação sob a forma de tensão e segundo a direcção axial da fibra, surgem efeitos semelhantes aos descritos para a variação da temperatura. Isto porque a diferença mais significativa diz respeito à substituição dos coeficientes termo-ópticos por coeficientes fotoelásticos. Para ilustrar a análise procede-se à diferenciação da equação (2.7) em função da deformação (ϵ):

$$\frac{d\lambda_m}{d\epsilon} = \left(\frac{d(n_{co} - n_{cl}^m)}{d\epsilon} \right) \Lambda + \Lambda \frac{d\Lambda}{d\epsilon} \quad (2.9)$$

Uma vez mais, constata-se a contribuição do guia de onda e do material. O primeiro termo do lado direito da igualdade representa a alteração induzida no índice de refração pela deformação da fibra (efeito foto-elástico), e o segundo termo corresponde à alteração da periodicidade da rede resultante da deformação elástica da fibra [10]. A resposta típica do desvio em comprimento de onda central do pico ressonante de um LPG em função da tensão exercida sobre ele é apresentada na Figura 2.9. Cada pico ressonante exhibe uma resposta diferente e linear à tensão aplicada. A dependência da ordem dos modos da bainha é evidente, a partir do facto do pico ressonante correspondente à curva A e D terem declives bem diferentes (19.42 nm/% ϵ e 0.32/% ϵ , respectivamente).

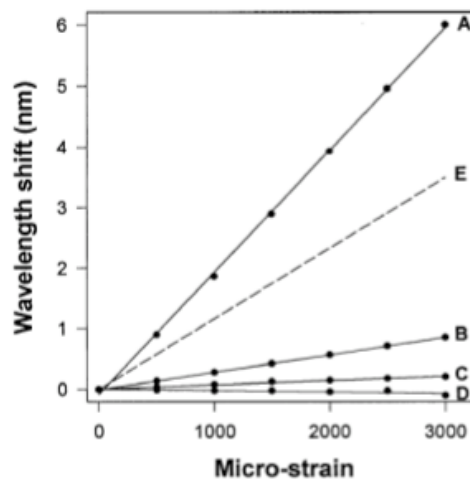


Figura 2.9 Desvio em comprimento de onda de quatro picos ressonantes, A-D, em função da tensão exercida sobre o LPG. A rede foi fabricada com um período de 280 μm em fibra Corning SMF-28 [27].

As redes de período longo são extremamente sensíveis a pequenas curvaturas. Como o modo guiado fundamental é confinado ao núcleo da fibra, a sensibilidade à curvatura é devida à

modificação dos modos da bainha. Quando a região da fibra que contém a rede é sujeita a uma curvatura, os modos da bainha são forçados a sair da fibra e o acoplamento entre o modo fundamental e os modos da bainha da fibra é perturbado. A perturbação induzida pela curvatura nos modos da bainha depende do raio de curvatura, comprimento de onda, ordem do modo, perfil de índice de refração e diâmetro, e índice de refração do meio que envolve a fibra.

Um atributo interessante dos LPGs é a sua sensibilidade à variação do índice de refração do meio envolvente. Esta característica é por sua vez de extrema importância para aplicações químicas e biológicas. Neste tipo de estrutura, os comprimentos de onda de ressonância são extremamente dependentes da diferença entre os índices de refração efectivos do núcleo e da bainha. A interacção dos modos da bainha com o meio que a envolve ocorre porque o campo evanescente desses modos penetra na interface bainha-meio envolvente. Deste modo, qualquer perturbação externa que varie o índice de refração efectivo causa grandes deslocamentos do comprimento de onda de ressonância [6, 8, 10].

Se o índice de refração do meio envolvente não exceder o da bainha, a sensibilidade da rede de período longo ao aumento do índice de refração externo provoca um deslocamento no comprimento de onda central das bandas de atenuação no espectro de transmissão da rede, e a diminuição em profundidade do seu pico. Este último efeito é causado pela sucessiva diminuição do coeficiente de acoplamento, como consequência da diminuição no integral da sobreposição entre o núcleo e os modos da bainha. Existe uma forte dependência entre a sensibilidade do LPG ao índice de refração envolvente e a ordem do modo da bainha. Quanto maior é a ordem, maior é a sensibilidade exibida, isto porque os modos de ordem mais elevada são também os mais externos ao guia de onda [10].

Os LPGs como sensores, possuem ainda a capacidade de conseguir diferentes valores de sensibilidade para um mesmo comprimento de onda, por alteração do período da rede e/ou do tipo de fibra utilizada. Isso possibilita a fabricação de sensores com respostas diferenciadas às variações do meio externo, mas que operam com a mesma fonte espectral.

2.3.3 COMPARAÇÃO LPG/FBG

Os FBGs, também designados de redes de período curto, operam no modo de reflexão e são fabricadas com um período inferior a $1\mu\text{m}$. Tipicamente, este tipo de redes apresenta um comprimento na ordem dos 5-10 mm. Em comparação, as redes de período longo são fabricadas com períodos de modulação relativamente longos, variando de $100\mu\text{m}$ a 1mm, possibilitando

assim, o acoplamento entre modos co-propagantes. O comprimento típico de um LPG é de alguns milímetros a alguns centímetros. Como já fora referido na secção anterior, os longos períodos de modulação das redes de período longo permitem que estas possam ser escritas por exposição da fibra à radiação ultravioleta, através de uma máscara de amplitude ou por escrita directa ponto a ponto tornando o seu fabrico mais fácil e menos dispendioso quando comparado com a técnica de escrita com máscara de fase, habitualmente utilizada na gravação de FBGs.

Como sensor de índice de refacção, os LPGs apresentam a vantagem de ter acesso ao campo evanescente, contrariamente aos FBGs que para tal precisam de reduzir a bainha através de processos corrosivos que fragilizam normalmente a estrutura [28]. Como sensor de temperatura os LPGs fabricados em fibra standard de telecomunicações e dependendo do modo utilizado, podem ser até 8 vezes mais sensíveis que os FBGs [10]. Os FBGs apresentam maior sensibilidade à deformação axial [29]. Qualitativamente, as respostas do FBG e do LPG são diferentes, isto porque nas redes de Bragg, o λ_B é linearmente proporcional ao período da rede multiplicado pelo índice de refacção efectivo do núcleo, enquanto que nos LPGs, o λ_{LP} é proporcional ao período da rede multiplicado pela diferença dos índices de refacção efectivos do núcleo e da bainha. A resposta à deformação e temperatura de um FBG depende da alteração do período e da variação do índice de refacção do núcleo. A resposta do LPG depende da alteração período e a mudança diferencial nos índices de refacção do núcleo e da bainha, variando consideravelmente com o tipo de fibra e com o modo estudado [6].

A grande vantagem da utilização de FBGs no campo dos sensores, face aos LPG, radica na possibilidade de serem lidos em reflexão, o que juntamente com a sua crescente utilização, permite a interrogação de sensores baseados nesta tecnologia utilizando unidades programáveis, simplificando desta forma o processo e diminuindo os custos a ele associado. Alguns sistemas sensores híbridos LPG/FBG têm sido propostos [29, 30], com o objectivo de combinar as potencialidades de detecção dos LPGs com as vantagens de interrogação dos FBGs. Outro aspecto importante desta configuração é a possibilidade de uma medição simultânea de dois parâmetros, sendo que estes temas serão abordados com um maior detalhe nas secções que se seguem.

2.4 SISTEMAS HÍBRIDOS LPG/FBG

Dado o potencial das redes de difracção em fibra óptica em aplicações sensoras de grandezas físicas, os FBGs e LPGs têm sido importantes no desenvolvimento dos sensores de fibra óptica.

Os LPGs apresentam sensibilidade intrínseca ao índice de refração do meio envolvente e maior sensibilidade à temperatura que os FBGs. Uma dificuldade para implementação comercial de sensores baseados nestas estruturas, radica na sua interrogação, pois, os LPGs são redes vistas em transmissão. Por outro lado, é difícil medir com precisão o comprimento de onda central do LPG derivado da elevada largura espectral dos seus picos ressonantes.

Os FBGs possibilitam interrogação mais simplificada e precisa por serem redes vistas em reflexão e exibirem menor largura espectral. Juntar numa única cabeça sensora ambos os tipos de redes, de modo a aproveitar os benefícios quer de uma quer de outra estrutura, poderá possibilitar assim uma configuração simples, económica e de elevada sensibilidade. Este tipo de configuração foi pela primeira vez utilizado em 1996 por H. J. Patrick *et al* [29] para a medição de deformação e temperatura. A Figura 2.10 mostra uma configuração híbrida LPG/FBG para medição de índice de refração e temperatura. O sensor consiste em três redes de difracção em fibra óptica, um LPG sensível temperatura e variação do índice de refração, e dois FBGs para interrogação e medição de temperatura.

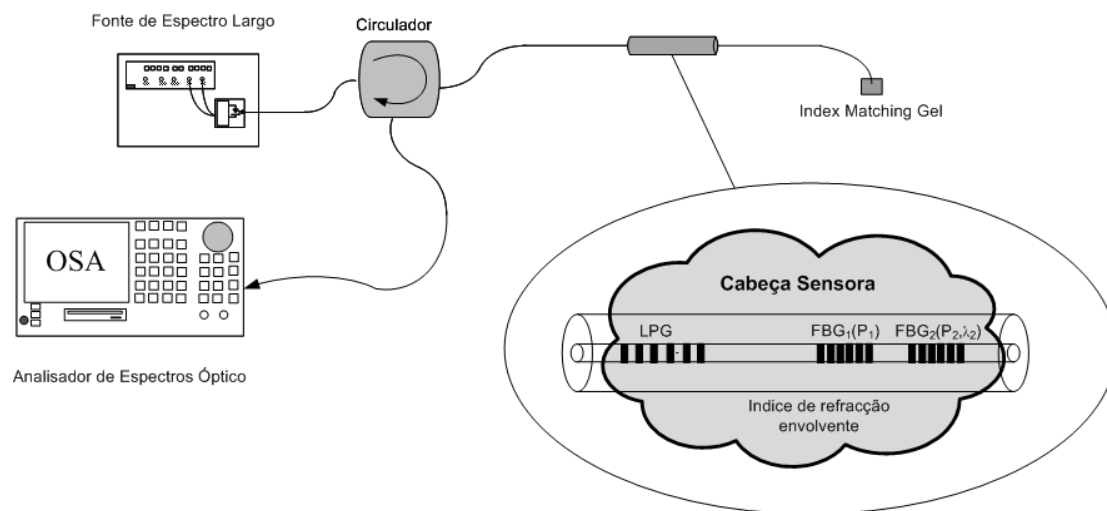


Figura 2.10 Configuração Híbrida LPG/FBG para medição de temperatura e índice de refração

A configuração híbrida apresentada mede o deslocamento do pico ressonante do LPG a partir da intensidade reflectida P_1 e P_2 , permitindo assim a interrogação do LPG com os sinais reflectidos pelas outras duas redes. A luz proveniente da fonte de espectro largo passa pelo LPG e é reflectida pelos FBGs, desta forma o LPG modula em intensidade a potencia reflectida pelos FBGs. Assim, qualquer deslocamento da rede de transmissão (LPG), irá provocar variação nas potências reflectidas (Figura 2.11). O esquema híbrido pode ser construído com um único LPG e

um único FBG, onde o deslocamento seria medido pela intensidade do FBG. A vantagem da utilização de dois FBGs, radica na necessidade de um sinal de referência.

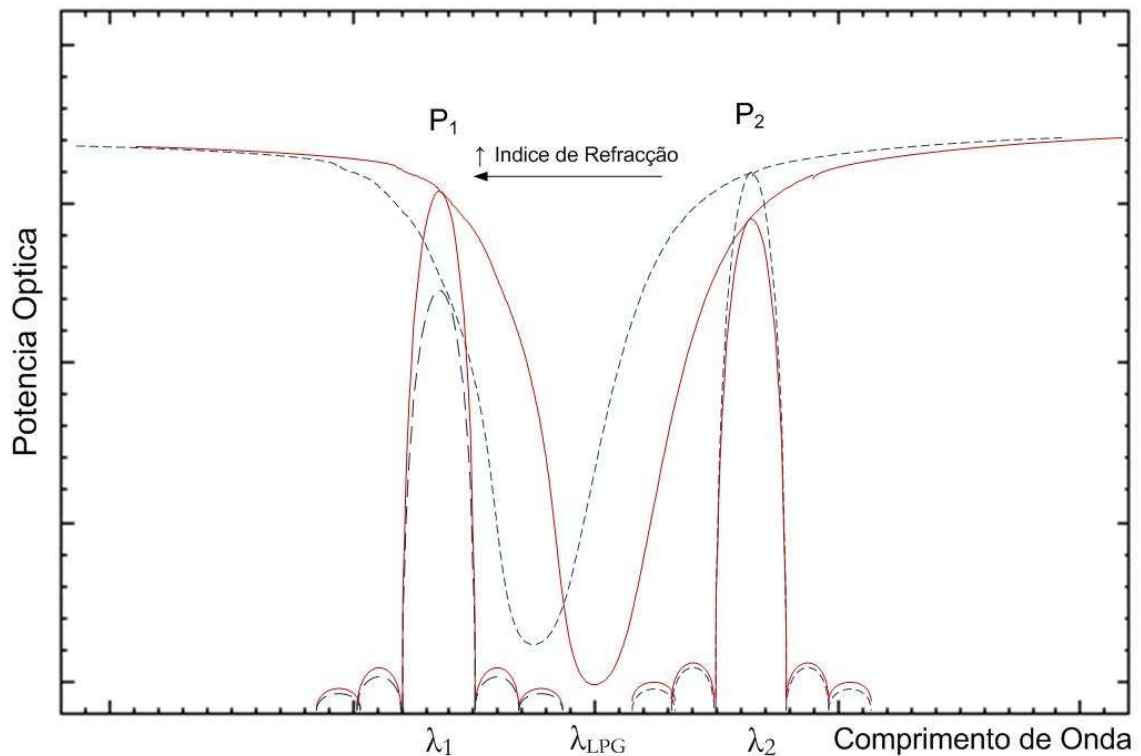


Figura 2.11 Comportamento espectral da configuração sensora.

O processo de escolha das características das redes é crucial para o desempenho do sensor; destas dependem a resolução, sensibilidade e linearidade do sistema global. Relativamente ao LPG, quer-se maior sensibilidade ao índice de refração, para tal é necessário um período o mais curto possível, de modo a excitar os modos mais externos da bainha. Por outro lado, o campo evanescente é mais forte nos 1500 nm, pelo que deve-se escolher o período de forma a ter um pico ressonante nessa região do espectro. O pico deverá ter uma profundidade considerável (20-25 dB), de modo a obter uma característica mais linear. A escolha dos FBGs depende naturalmente do LPG, pois os comprimentos de onda são escolhidos de modo a ficarem espectralmente de modo simétrico à direita e esquerda do pico ressonante do LPG. A reflectividade destas deverá ser idealmente próxima aos 100%.

Assim o equipamento de leitura (neste caso, o OSA), apenas vê a luz reflectida pelos dois FBGs. Quando a cabeça sensora é sujeita a variações de índice de refração (Figura 2.11), ou temperatura, a diferença entre as potências P_1 e P_2 é alterada, isto porque, o aumento do índice de refração desloca o pico ressonante do LPG da direita para esquerda, derivando num decréscimo

de P_1 e um acréscimo de P_2 . Por outro lado, o aumento da temperatura produz o efeito inverso, ou seja, o pico ressonante desloca-se da esquerda para a direita, P_1 aumenta e P_2 diminui.

Para analisar os sinais recebidos, calcula-se a função $R(P_1, P_2)$ dada por:

$$R(P_1, P_2) = \frac{P_1 - P_2}{P_1 + P_2} \quad (2.10)$$

R é a diferença normalizada da intensidade reflectida pelas duas redes. Divide-se a diferença de intensidades pela soma de modo a corrigir qualquer flutuação de potência óptica induzida pela fonte. Para medir a temperatura é monitorizado o desvio em comprimento de onda de um dos FBGs (λ_1, λ_2). O esquema relatado apresenta um inconveniente, pois dada a sensibilidade do LPG aos dois mesurandos (índice de refração e temperatura), um mecanismo de discriminação é necessário, para garantir fiabilidade da medição. O seguinte tópico explica, a implementação de mecanismo requerido.

2.5 MEDIÇÃO MULTI-PARÂMETRO

A medição multi-parâmetro representa um tópico de grande relevância no contexto dos sensores em fibra óptica não unicamente pela versatilidade que oferece ter um conjunto sensores, cada qual sensível a um único mesurando, diminuindo assim a complexidade, tamanho e custo global do sistema, mas também por permitir a discriminação do valor de um parâmetro em situações passíveis de sensibilidade cruzada [19, 31].

A medição do índice de refração representa uma aplicação relevante dentro da monitorização ambiental, tendo os sensores de fibra óptica sido importantes nesta área. O índice de refração é um parâmetro fortemente dependente da temperatura, passível de sensibilidade cruzada. Surge, então, a necessidade de medir separadamente ambos os parâmetros. O método mais habitual consiste na utilização de dois elementos sensores, ambos sujeitos à mesma temperatura, mas apenas um deles sensível ao índice de refração.

O princípio de um sistema sensor capaz de medir em simultâneo N parâmetros, reside na identificação de N características da estrutura sensora que alteram diferentemente o produto da acção do mesurando. Se isto for possível, é também possível escrever N equações independentes que permitam soluções explícitas para o valor actual de cada parâmetro, mesmo em situações que exista variação dinâmica dos mesmos. Este conceito é ilustrado de seguida para o caso de dois mesurandos: índice de refração e temperatura [31].

2.5.1 MÉTODO MATRICIAL

De forma a escrever as equações de iteração dos parâmetros em questão, assume-se a cabeça sensora representada na Figura 2.10, obviamente não é uma condição necessária, se não apenas para facilitar a percepção do processo. A análise descrita na secção anterior, refere que são obtidos, dois valores da cabeça sensora, a potência normalizada R , e o desvio em comprimento de onda do FBG₂ (λ_2). Desta forma, obtemos duas equações para os dois parâmetros de interesse. Assumindo que o sensor opera numa região linear, para potência normalizada obtemos a seguinte equação:

$$R = K_{R,\Delta T}\Delta T + K_{R,n}\Delta n \quad (2.11)$$

Onde $K_{R,m}$ representa o coeficiente de sensibilidade do elemento relativamente ao mesurando m (ΔT ou n). O desvio em comprimento de onda referente ao FBG₂ é dado pela expressão:

$$\Delta\lambda_2 = K_{\lambda_2,\Delta T}\Delta T + K_{\lambda_2,n}\Delta n \quad (2.12)$$

Onde, uma vez $K_{\lambda_2,m}$ representa o coeficiente de sensibilidade do elemento relativamente ao mesurando m . É importante realçar que o coeficiente de sensibilidade de cada elemento ao mesurando é medido em separado. A partir das equações (2.11) e (2.12), escreve-se a seguinte matriz:

$$\begin{pmatrix} R \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{R,\Delta T} & K_{R,n} \\ K_{\lambda_2,\Delta T} & K_{\lambda_2,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta n \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

Da qual retira-se as expressões para a medição simultânea de ambos parâmetros pretendidos:

$$\begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{R,\Delta T} & K_{R,n} \\ K_{\lambda_2,\Delta T} & K_{\lambda_2,n} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} R \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Para o caso ideal, cada elemento sensor, é sensível a um único parâmetro, assim sendo a matriz ficaria reduzida a:

$$\begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & K_{R,n} \\ K_{\lambda_2,\Delta T} & 0 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} R \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

No caso não ideal ambos elementos são sensíveis a ambos parâmetros. Dentro do caso não ideal, a situação mais favorável será a de ter um dos elementos sensores, sensível apenas a um dos mesurandos, como acontece no caso do exemplo, pois as redes de Bragg não são sujeitas à variação de índice de refração.

2.6 CAVIDADES FABRY-PEROT COM FBG

As fibras ópticas são usadas na construção de sensores sempre que se pretende uma sensibilidade elevada, ou quando é necessário caracterizar eficazmente a polarização, o comprimento de onda ou a fase. Estas características das fibras ópticas conduziram ao desenvolvimento de interferómetros totalmente em fibra óptica, possibilitando a medição de pequenas variações da fase da radiação que é transmitida ao longo da região de medição. Isto é conseguido, comparando a fase do feixe de luz que atravessou a região onde actua o mensurando, com a fase de um outro feixe de radiação proveniente da mesma fonte óptica mas que percorreu um caminho óptico diferente e protegido da acção do mensurando. A diferença de fase pode então ser medida com uma sensibilidade correspondente de $\approx 10^{-6}$ do comprimento de onda, o que origina uma possível resolução na medição do caminho óptico de 1 ppt. Como a radiação é mantida na fibra óptica, este tipo de sensor terá, em geral, baixas perdas e, como já foi referido, é intrinsecamente muito sensível. Os sensores que funcionam deste modo são normalmente denominados por sensores interferométricos [3, 32].

O interferómetro de Fabry-Perot é baseado na interferência de múltiplos feixes reflectidos, sendo de grande importância na óptica actual. Apesar da sua simples configuração, é usado em inúmeras aplicações, tais como, em espectroscopia de elevada resolução ou como configuração base de cavidades laser.

O interferómetro de Fabry-Perot consiste essencialmente em dois planos paralelos, com superfícies internas reflectoras (na prática, dois espelhos semi-transparentes), separadas por uma distância d (Figura 2.12). Quando o sistema é utilizado como interferómetro, a distância d pode variar de alguns micrómetros até alguns centímetros, podendo atingir os vários metros quando usado como cavidade ressonante de um laser [33].

Normalmente, o meio entre as superfícies reflectoras é o ar. No entanto, na generalidade, é considerado um meio com índice de refração n . As faces internas reflectoras são responsáveis pela interferência de múltiplos feixes dentro da cavidade, enquanto as faces externas são fabricadas com um pequeno ângulo relativamente a cada face interna para eliminar possíveis interferências que possam surgir entre feixes reflectidos, quer nas faces internas e externas.

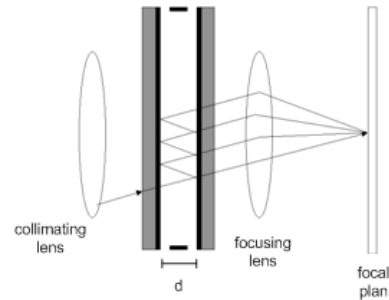


Figura 2.12 Esquema básico de uma cavidade Fabry-Perot

Os sensores baseados em cavidades Fabry-Perot em fibra (FFP – *Fibre Fabry-Perot*) têm mostrado considerável potencial na medição de parâmetros como temperatura, deformação e índice de refração, e representam uma das configurações preferidas e mais usadas pois são fáceis de fabricar, possuem alta sensibilidade, permitem a multiplexagem de sensores e são insensíveis à guia de onda, uma vez que a luz transmitida para o sensor é reflectida na mesma fibra [34].

A cavidade Fabry-Perot em fibra óptica foi proposta pela primeira vez em 1983 por Kist e Sohler [35]. Posteriormente, exaustivos estudos sobre os tipos de sensores de fibra (intrínsecos e extrínsecos) têm sido realizados. A Figura 2.13 mostra uma cavidade FFP extrínseca. A cavidade é formada por dois troços de fibra fixos, separados por um segundo meio (ar), dentro de um tubo adequado. O alinhamento é conseguido através de um tubo capilar cujo diâmetro é ligeiramente superior ao diâmetro da bainha da fibra óptica. Este esquema é de simples implementação, sendo utilizado em diversas aplicações [36-38].

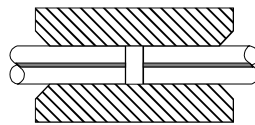


Figura 2.13 Esquema de uma cavidade Fabry-Perot extrínseca em fibra óptica.

Diversas configurações intrínsecas de cavidades Fabry-Perot têm sido propostas. A técnica mais comum de fabrico envolve a deposição de filmes finos no extremo da fibra e a sua fusão em linha com outra fibra [38]. Outra técnica utiliza pequenos segmentos de fibra de núcleo oco, fundidas entre duas secções de fibra monomodo, formando mecanicamente uma cavidade robusta em fibra [39].

Após o aparecimento das redes de Bragg em fibra óptica surgiu uma abordagem natural para o fabrico de cavidades Fabry-Perot intrínsecas através da utilização das propriedades reflectoras deste tipo de estruturas, ou seja, os espelhos reflectores da cavidade são duas redes de Bragg com

a mesma reflectividade e, de preferência, com uma largura espectral elevada [39]. Estas cavidades são muito mais simples de fabricar do que outras configurações intrínsecas, e apresentam maior robustez mecânica quando comparadas com as configurações extrínsecas.

A Figura 2.14 mostra uma cavidade Fabry-Perot cujos espelhos são duas redes de Bragg em fibra óptica. A forma mais simples de fabricar este tipo de cavidade é através de um disparo de arco eléctrico no centro de uma rede de Bragg, formando assim duas estruturas semelhantes, mas mais pequenas.

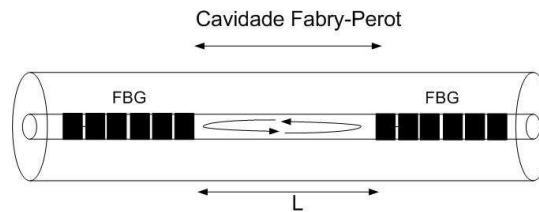


Figura 2.14 Cavidade Fabry-Perot com duas redes de Bragg.

Outra forma de o fazer é cortando a meio uma rede de Bragg e posteriormente emendar por fusão os espelhos de Bragg resultantes a um troço de fibra de comprimento L . Existe ainda a alternativa de fazer duas redes de Bragg centradas no mesmo comprimento de onda, com a mesma reflectividade e na mesma fibra, separadas por uma distância L . A Figura 2.15 mostra o espectro típico de uma cavidade Fabry-Perot baseada na estrutura mostrada na Figura 2.14. Basicamente, consiste no espectro do interferómetro modulado pelo espectro da rede.

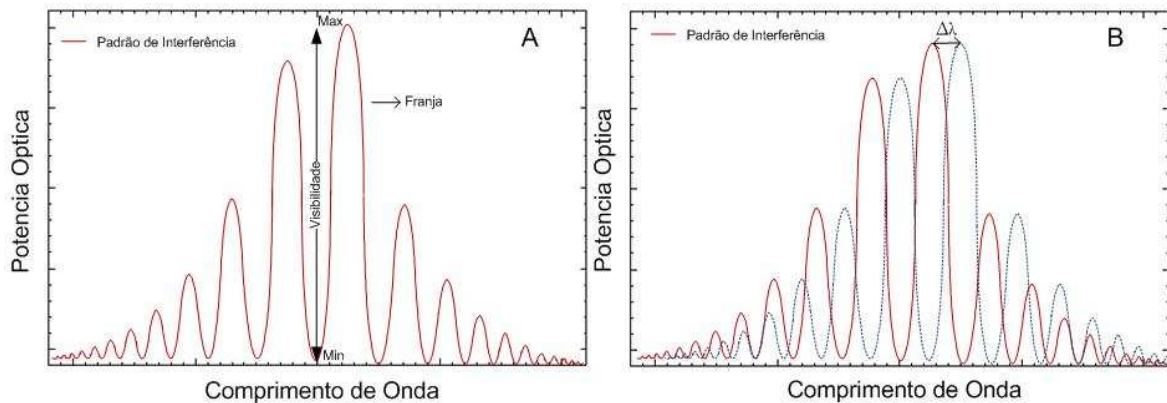


Figura 2.15 Espectro de reflexão típico para uma cavidade Fabry-Perot com uma rede de Bragg. À esquerda (A), a imagem exemplifica o conceito de visibilidade, enquanto que à direita (B), a imagem exemplifica o deslocamento em comprimento de onda do espectro, que se traduz na variação de fase do interferómetro.

A visibilidade das franjas V em função dos máximos e mínimos de interferência, é dada por:

$$V = \frac{Max - Min}{Max + Min} \quad (2.16)$$

O espectro normalizado de reflexão (Figura 2.15), assumindo visibilidade unitária, é dado pela seguinte expressão:

$$R(\lambda) = R_{FBG}(\lambda)[1 - \cos(\Phi)] \quad (2.17)$$

onde $R_{FBG}(\lambda)$ é o espectro de reflexão da rede de Bragg original e Φ é a diferença de fase entre as duas ondas reflectidas pelos espelhos de Bragg mais pequenos, e dada por:

$$\Phi = \frac{4\pi nL}{\lambda} \quad (2.18)$$

onde n é o índice de refração efectivo do núcleo e L o comprimento da cavidade. A equação (2.17) descreve o espectro de reflexão do interferómetro (Figura 2.15:A) que é formado pelo produto de duas componentes. A primeira componente é o espectro de reflexão da rede de Bragg original, formando a envolvente do padrão de interferência. A segunda componente é a modulação co-sinusoidal resultante da interferência entre as ondas reflectidas pelos espelhos de Bragg mais pequenos. Ambas as componentes espectrais alteram devido à acção do mesurando. O deslocamento em comprimento de onda da função ($R_{FBG}(\lambda)$), que determina a posição central da envolvente, é o mesmo que nos sensores de Bragg tradicionais. Se o mesurando actua sobre ambos os espelhos de Bragg, a função interferométrica desloca-se à mesma taxa que a função envolvente. Assim, sob a acção do mensurando, a resposta espectral do interferómetro desloca-se mantendo a sua forma (Figura 2.15.B). Consequentemente, pela expressão (2.18), a fase da função co-sinusoidal varia, e pode ser obtida através da expressão da potência:

$$P = P_o[1 + V\cos(\Phi)] \quad (2.19)$$

onde V é a visibilidade e P_o é a potência inicial do interferómetro sem modulação. Com técnicas adequadas de processamento de sinal, pode-se recuperar a fase. Esta configuração foi utilizada para medição de deformação [34].

Outra configuração possível de cavidades Fabry-Perot com redes de Bragg foi demonstrada. Para este caso, uma única rede de Bragg, de baixa reflectividade ($R:\sim 4\%$), é escrita no núcleo de uma fibra standard monomodo, a uma distância L da ponta da fibra. No extremo da fibra, um segundo espelho é constituído pela reflexão de Fresnel (2.20), resultante da diferença de índices de refração da interface fibra - ar.

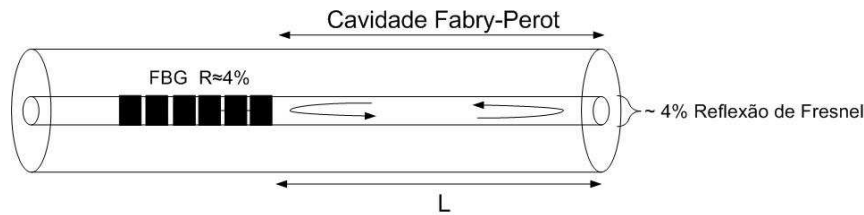


Figura 2.16 Cavityde Fabry-Perot, formada por uma rede de Bragg ($R \approx 4\%$) e a reflexão de Fresnel da interface fibra-ar.

A resposta espectral desta configuração é semelhante à apresentada no caso anterior. Esta configuração é utilizada como refractómetro pois o segundo espelho altera a sua reflectividade em função da reflexão de Fresnel que, como mostra a expressão (2.20), é dada em função da diferença dos índices. Ao submergir a ponta da fibra em líquidos, a visibilidade das franjas altera de acordo com o índice de refração circundante [40].

$$R_{fresnel} = \frac{n_{fibra} - n_{ar}}{n_{fibra} + n_{ar}} \quad (2.20)$$

Os sensores interferométricos para a detecção de substâncias químicas baseiam-se nas mudanças do padrão de franjas, produzidos pela interferência de dois caminhos ópticos reflectidos. Esta mudança no caminho óptico pode ser gerada por uma mudança do índice de refração. Aplicando um revestimento adequado de modo a absorver moléculas específicas e alterar o índice de refração, permitirá assim monitorar um conjunto de espécies químicas [8]. Desta forma, a configuração descrita na Figura 2.16, mostra-se interessante deste ponto de vista, pois a utilização de membranas de sensibilidade selectiva na ponta da fibra possibilitam a sua aplicação na detecção de diversas substâncias, obtendo, assim, um padrão de franjas cujo comportamento variável proveria informações relativas ao parâmetro de interesse.

2.7 MEMBRANAS SENSÍVEIS

As membranas sensíveis são polímeros que se encontram depositados na fibra na região de interacção com mesurando. O objectivo destas é, na presença do mesurando, alterar as características da luz que se propaga na fibra. Os sensores que requerem este tipo de elemento são denominados de sensores indirectos, pois é necessária a presença da membrana para detectar o parâmetro de interesse. A Figura 2.17 mostra esquematicamente os elementos de um sensor químico indirecto.

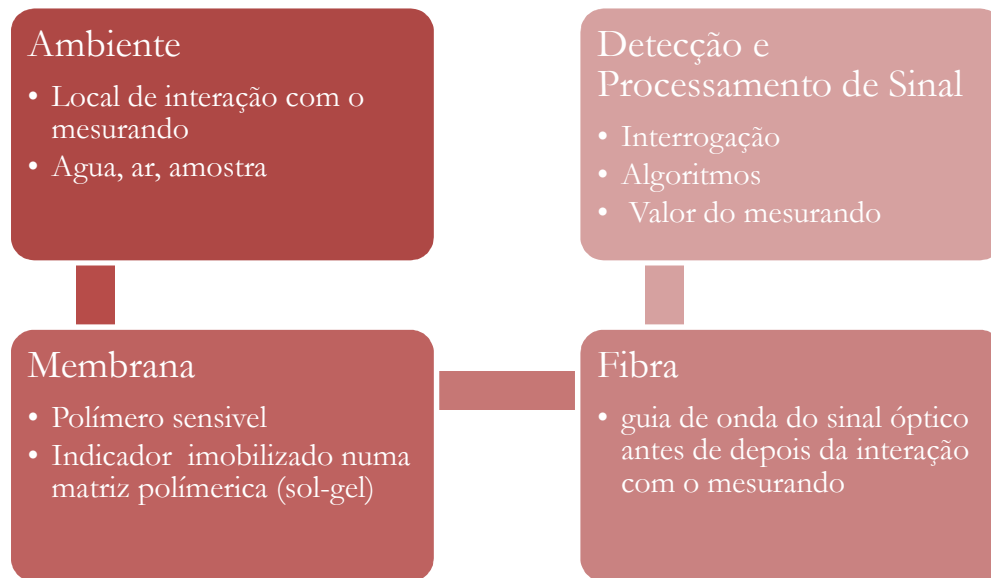


Figura 2.17 Esquema dos elementos de um sensor químico indireto.

As membranas podem ser intrinsecamente sensíveis, não requerendo qualquer reagente, como é o caso dos polímeros sensíveis, ou podem ser utilizadas como superfície de fixação para um indicador. Para esta última técnica, normalmente é utilizada uma matriz de sol-gel, sendo nela imobilizado o elemento reagente. A escolha do polímero é vital para o desempenho do elemento sensor, nomeadamente a selectividade, tempo de resposta são regidas por parâmetros com estabilidade mecânica, permeabilidade ao mesurando e adequação da imobilização do indicador.

2.7.1 MÉTODO SOL-GEL

Um dos processos mais usados para imobilização de indicadores neste tipo de sensores baseia-se em matrizes de sol-gel. Estas, para além de boas propriedades ópticas, permitem fazer filmes muito finos quer por processos de *dip-coating* (imersão do substrato na solução) quer por processos de *spin-coating* (rotação) à temperatura ambiente.

Para além do que já foi referido, existem outras vantagens que fazem com que o processo de sol-gel seja uma escolha adequada como técnica de imobilização. Uma das vantagens é que este processo permite produzir matrizes com uma boa resistência mecânica e química. Geralmente são escolhidas matrizes de sílica, as quais permitem uma boa adesão à fibra óptica. Um suporte rígido permite sempre uma imobilização física e química, a qual pode ser facilmente conseguida por processo de sol-gel. Mas a grande vantagem deste tipo de matriz é que durante o processo de fabrico podem ser controlados os parâmetros finais, especialmente a microporosidade. A porosidade da matriz de suporte, na qual está imobilizado o indicador, tem um papel importante na sensibilidade e tempo de resposta do sensor óptico. [5, 41, 42]

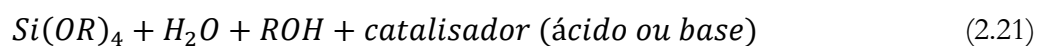
Contudo, a fabricação de forma reproduzível de matrizes sensoras estáveis por processo sol-gel não é muito simples. Todos os parâmetros têm que ser controlados durante o processo de fabrico. Os pequenos desvios desprezados durante a fase de polimerização podem constituir uma desvantagem, pois originam materiais com diferentes propriedades. Outra desvantagem deste tipo de filmes é que as suas propriedades poderão não ser estáveis ao longo do tempo devido ao processo de envelhecimento, dando origem a desvios relativamente à curva de calibração original [42].

Apesar destas desvantagens, a imobilização do indicador na fibra por processo sol-gel ainda é a técnica mais indicada. As desvantagens podem ser minimizadas através de uma fabricação controlada e recorrendo a tratamentos térmicos que dão uma maior estabilidade à matriz. Devido à sua versatilidade, o processo sol-gel permite controlar a porosidade, o índice de refração e hidrofobicidade da matriz, tornando-o atractivo para elaboração de elementos sensores para sensores ópticos, químicos e biosensores [43].

2.7.1.1 PROCESSO SOL-GEL

O processo de sol-gel envolve o fabrico de materiais inorgânicos ou híbridos através da formação de uma suspensão coloidal (um colóide é um conjunto de partículas sólidas com diâmetros entre os 1- 100 nm) num líquido (sol) e da gelatinação do sol para formar gel (situação em que a solução perde a flexibilidade e fluidez, com aumento considerável da viscosidade, começando a solidificar). O gel, depois de seco, forma um xerogel. Em geral um processo sol-gel é abrangido por três áreas: uma área física, uma química (mecanismos de hidrólises e condensação) e uma área cerâmica [44].

O processo de sol-gel envolve um processo de hidrólise e condensação de uma mistura homogénea de um precursor metal alcóxidos, água e solvente. A forma genérica da solução precursora para sol-gel pode ser descrita por:



Onde R é o grupo álcool. Os precursores mais usados para o fabrico de elementos sensores são o tetraetoxisilano (TEOS) e o tetrametoxisilano (TMOS). Contudo, nos últimos anos os ormosil (silicatos organicamente modificados), tais como os MTEOS (methyltriethoxysilane) também são usados para elaboração de elementos sensores.

A escolha do precursor a usar depende da aplicação pretendida e da facilidade de controlar os parâmetros da matriz final, principalmente a porosidade. Por exemplo, se a intenção for efectuar uma medição de oxigénio dissolvido deve usar-se um material hidrófobo (p. ex. MTEOS), enquanto para detecção de oxigénio num ambiente gasoso, um material hidrófilo (p. ex. TEOS) permite obter bons resultados. No caso da porosidade, o TEOS permite um melhor controlo que o TMOS.

De uma forma genérica, no processo de sol-gel, para se obter solução descrita pela equação (2.21), ocorrem os processos de: hidrólise, polimerização por condensação, gelificação e secagem. Estes processos são esquematicamente ilustrados pela figura

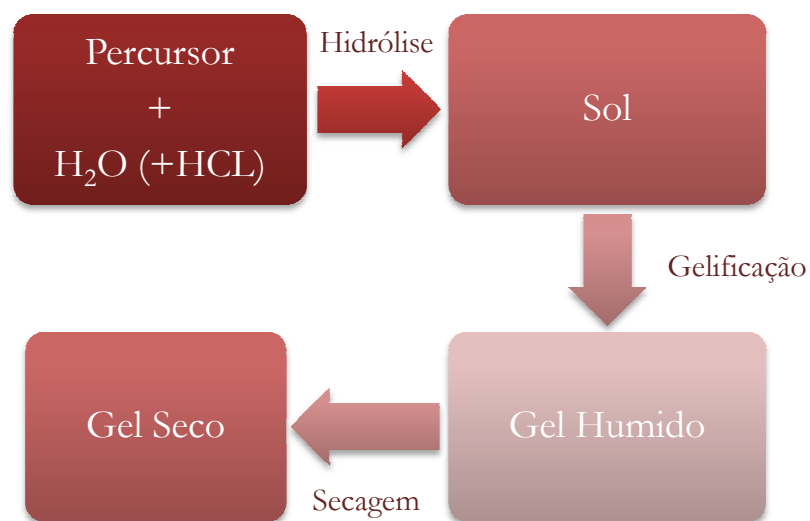


Figura 2.18 Processo do sol-gel

A hidrólise é o primeiro processo a decorrer e consiste na reacção entre a água e o precursor formando-se ligações entre um ião hidróxido e um ião do grupo alcóxido. Geralmente para facilitar este processo é usado um catalisador que altera o pH e um solvente (etanol). Duas moléculas parcialmente hidrolizadas podem ligar-se entre elas, processo a que se chama condensação. A continuação deste processo dá origem a grandes moléculas de silicone (chama-se polimerização) [44]. Dos processos anteriormente referidos só a hidrólise é bem conhecida, pois as reacções de condensação começam antes das reacções de hidrólise terminarem.

Com o decorrer do tempo, a reacção de polimerização prossegue e a viscosidade da solução aumenta até atingir o ponto de transição sol-gel, denominado ponto de gelificação. Durante o processo de gelificação, a água e o solvente evaporam-se e o volume da matriz sólida final é reduzido gradualmente, resultando sempre num volume de xerogel inferior ao volume inicial de gel. Durante a fase de secagem os poros de maiores dimensões podem estar vazios enquanto os

de menores dimensões podem ainda ter vestígios de solvente, criando um gradiente de pressão interna. Esta tensão vai provocar fracturas, principalmente no caso de monólitos e vai ser responsável por fracturas em sensores monólitos depois de imersos em água. Outro aspecto a ter em conta é o envelhecimento da matriz. Este processo começa após a secagem e pode durar vários meses e inclui um lento processo de eliminação dos grupos silanol sendo desvantajoso, pois altera as características do filme. Uma alternativa é fazer um envelhecimento a uma temperatura elevada, tornando o processo mais rápido e a matriz final mais estável.

2.7.1.2 CONTROLO DA POROSIDADE DA MATRIZ

Como já foi referido, uma das vantagens do uso do sol-gel para imobilização dos indicadores nas fibras é a facilidade de controlo dos parâmetros de fabrico. Um dos parâmetros mais importantes da matriz resultante é a sua porosidade pois influencia a sensibilidade do sensor.

Um dos parâmetros que permite controlar a sua porosidade é o pH da solução. O pH do sol é definido relativamente ao ponto isoeléctrico da sílica, que corresponde ao valor do pH para o qual a mobilidade electrónica e carga superficial são nulas e tem um valor de $\text{pH} \sim 2$ [44, 45]. Este valor do pH forma uma fronteira entre catálise ácida que produz uma rápida hidrólise e uma estrutura pouco porosa e uma catálise base, na qual a hidrólise é mais lenta produzindo assim matrizes mais porosas [5, 41, 45].

Um outro parâmetro que permite controlar a porosidade da matriz é a razão água/precursor (R). Para um dado valor de pH, o aumento de R aumenta a hidrólise, o que origina matrizes densas, ou seja com uma porosidade baixa [5, 41, 45].

Geralmente, no processo de fabrico do sol, solventes como o etanol são usados para facilitar a mistura e produzir um sol mais homogéneo. Contudo, o solvente influencia a hidrólise e a condensação. O solvente pode influenciar a taxa de hidrólise pelo aumento ou decréscimo da actividade catalítica. Este pode igualmente reduzir as taxas de reacção pela diluição do sol a partir da redução da concentração do precursor. A razão solvente/precursor também influencia a porosidade da matriz. O aumento desta razão diminui a porosidade do sol. Isto deve-se à retardação do processo de gelificação com o aumento do solvente resultando num crescimento lento das partículas [45].

Outro parâmetro a ter em conta, para a porosidade da matriz, é o envelhecimento da solução. Este processo pode ser efectuado à temperatura ambiente ou com temperaturas elevadas num período de tempo no qual a reacção de hidrólise e a condensação causa a agregação e ligações

cruzadas. Para além de melhorar a porosidade, o envelhecimento também aumenta a estabilidade da matriz [45].

Para além da porosidade, que influencia a resposta do sensor através da dificuldade do analito em circular entre os poros da matriz de sol-gel e chegar ao indicador, um outro parâmetro vai influenciar a resposta. Esse parâmetro é a temperatura. Para além de ter um papel na difusão, a temperatura tem um papel importante na cura dos filmes de sol-gel. A cura a altas temperaturas tem a vantagem de tornar o filme mais homogéneo, tornando assim a resposta do filme mais linear [46].

Apesar de ter vantagens, a cura a altas temperaturas tem também algumas desvantagens. Uma delas surge devido ao substrato (no nosso caso a fibra) e à matriz terem coeficientes de expansão diferentes. Isto pode originar fracturas no filme, reduzindo a sua qualidade. Uma outra desvantagem é que o aumento da temperatura de cura provoca uma diminuição na intensidade de fluorescência no filme resultante, o que diminui a razão sinal/ruído. Contudo, esta desvantagem pode ser minimizada, pois nesta situação verifica-se um aumento do tempo de vida útil da membrana [47].

2.7.2 POLÍMEROS SENSÍVEIS

Polímeros sensíveis são materiais poliméricos que alteram as suas propriedades mecânicas em função de estímulos exteriores, um exemplo deste tipo de polímeros são os hidrogéis. O hidrogel é constituído por uma cadeia polimérica (hidrofílica) e por um líquido que a circunda e por sua vez a permeia. As propriedades do hidrogel dependem fortemente das interacções entre os seus componentes e o meio exterior. Os hidrogéis podem ser sensíveis a diferentes factores, tais como temperatura, luz, campos eléctricos, campos magnéticos, pH, ácidos, concentrações salinas e outros compostos. Produto destas propriedades sensitivas e a sua biocompatibilidade, o hidrogel tem sido utilizado em diversas aplicações. Os grupos ligados às cadeias são os responsáveis pelos fenómenos de variação da sua resposta. Drásticas mudanças no estado do hidrogel podem ser o resultado de pequenas alterações nas condições externas do meio que a envolve.

Os hidrogéis são interessantes dentro da área dos sensores químicos de fibra óptica, pois o contacto com o parâmetro de interesse em meio aquoso produz a expansão (inchamento) da estrutura. Esta expansão afecta as propriedades ópticas do sensor, alterando consequentemente o sinal. O aumento do inchamento do polímero diminui o índice de refração da membrana, isto derivado do aumento do espalhamento que é consequência da expansão molecular. Assim sendo,

é indicado para configurações refractométricas devido à variação do índice de refração, também em interferómetros, pois a expansão da membrana, pode alterar o percurso óptico do sinal, como é o caso da configuração apresentada na Figura 2.16.

2.8 INTERROGAÇÃO INTERFEROMÉTRICA

Um dos métodos para detectar variações de fase com elevada precisão é através da utilização de interferometria de luz branca, com processamento pseudo-heterodino. Esta técnica baseia-se na utilização de um interferómetro receptor, onde a frequência óptica num dos braços é alterada de forma a se produzir uma frequência de batimento à saída do interferómetro. Desta forma, a informação de sinal aparece na fase da sub-portadora a essa frequência de batimento.

2.8.1 INTERFEROMETRIA DE LUZ BRANCA

A interferometria de luz branca tem sido importante na monitorização de parâmetros físicos, pois é insensível a flutuações de potência óptica e permite elevada sensibilidade. A Figura 2.19A mostra a montagem básica de um interferómetro de luz branca, constituído por uma fonte de espectro largo, um interferómetro sensor, um interferómetro receptor e um fotodetector. O comprimento de coerência deste tipo de fontes é baixo, menor que a diferença de caminhos ópticos dos dois interferómetros, daí a utilização, também, da definição de interferometria de baixa coerência.

Quando um interferómetro é iluminado por uma fonte de baixa coerência (LCS – *Low Coherence Source*) as franjas só serão visíveis à saída do interferómetro se a diferença de caminho óptico (OPD- *Optical path difference*) deste for inferior ao comprimento de coerência da fonte. Na realidade, uma LCS tem um comprimento de coerência na ordem das dezenas de μm . Assim, quando um interferómetro é iluminado com uma LCS é possível estimar o comprimento de coerência da fonte e determinar igualmente o ponto onde o OPD do interferómetro é zero, neste caso procurando o ponto onde a visibilidade é máxima.

Uma possibilidade para utilizar este tipo de configuração como sensor usando um LCS, é acoplar à saída do primeiro interferómetro um segundo interferómetro designado por interferómetro receptor. O interferómetro receptor encontra-se em ambiente controlado. A diferença de caminhos ópticos de cada interferómetro é disposta de modo a ser muito maior do que o comprimento de coerência da fonte, tal que, as franjas de cada interferómetro não possam ser visualizadas quando iluminados em separado. Na saída do interferómetro receptor é possível

observar o padrão interferométrico em duas situações distintas: quando a diferença dos caminhos ópticos do interferómetro receptor é zero (1) ou quando o OPD do receptor é igual ao OPD do sensor (2) (Figura 2.19B). Quando se verifica a situação (2) é possível utilizar este sistema para detectar as variações na fase provocadas por um mesurando no interferómetro sensor [48-50].

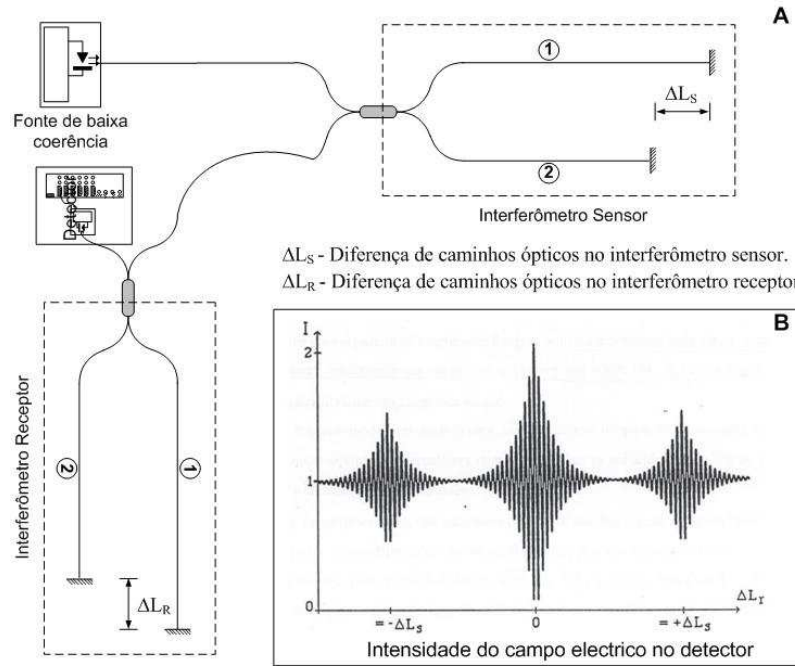


Figura 2.19 (A) Esquema básico de um interferómetro de luz branca. (B) Intensidade do campo eléctrico no detector em função da diferença dos caminhos ópticos nos interferómetros receptor e sensor, a franja central representa a situação (1) e as franjas adjacentes a situação (2).

Para encontrar a função de transferência do sistema, avalia-se o campo eléctrico à saída do interferómetro receptor dado pela soma do campo eléctrico das 4 combinações de caminhos possíveis. O campo eléctrico no detector é dado por:

$$E = E_{11} + E_{12} + E_{21} + E_{22} \quad (2.22)$$

Onde E_{ij} é a componente do campo eléctrico à saída após a propagação no braço j do interferómetro sensor e no braço i do interferómetro receptor descritas pelas seguintes expressões:

$$E_{11} = A_{11}e^{i\theta} \quad (2.23)$$

$$E_{12} = A_{12}e^{i(\theta+k\Delta L_S)} \quad (2.24)$$

$$E_{21} = A_{21}e^{i(\theta+k\Delta L_R)} \quad (2.25)$$

$$E_{22} = A_{22}e^{i[\theta+k(\Delta L_R+\Delta L_S)]} \quad (2.26)$$

Onde A_{ij} é a amplitude da onda para cada E_{ij} , θ e k são respectivamente a fase e numero de onda de E_{11} , ΔL_S é a diferença de caminhos ópticos do interferómetro sensor e ΔL_R é a diferença de caminhos ópticos do interferómetro receptor.

A intensidade óptica é dada pelo produto do campo eléctrico (2.22) pelo seu complexo conjugado:

$$I = \langle E \rangle^2 = \langle (E_{11} + E_{12} + E_{21} + E_{22})(E_{11} + E_{12} + E_{21} + E_{22})^* \rangle \quad (2.27)$$

Resultando a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} I = I_o \{ & 1 + I_1 |\gamma(\Delta L_S)| \cos(k\Delta L_S) + I_2 |\gamma(\Delta L_R)| \cos(k\Delta L_R) \\ & + I_3 |\gamma(\Delta L_S + \Delta L_R)| \cos[k(\Delta L_S + \Delta L_R)] \\ & + I_4 |\gamma(\Delta L_S - \Delta L_R)| \cos[k(\Delta L_S - \Delta L_R)] \} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Onde I_o é a potência total à chegada do detector, I_i é a amplitude normalizada de cada termo da equação e $|\gamma(\Delta L_S)|$ é a função de autocorrelação normalizada da fonte. O efeito de interferência no interferómetro receptor (Figura 2.19B) só será observado quando o seu OPD é nulo, isto é, $\Delta L_R = 0$ (máximo primário) ou quando o seu OPD seja igual ao OPD do interferómetro sensor, isto é, $\Delta L_R = \pm \Delta L_S$ (máximos secundários).

Este esquema requer condições estáveis para o interferómetro receptor, pois as vibrações e a temperatura ambiente representam fontes de ruído importantes. Esta susceptibilidade do interferómetro receptor e a identificação dos máximos secundários representam as desvantagens desta técnica [48-50].

2.8.2 INTERROGAÇÃO PSEUDO-HETERODINA

Existem diversas técnicas para detecção e processamento de sinal para sistemas interferométricos, sendo uma dessas a técnica pseudo-heterodina.

Na técnica pseudo-heterodina, a frequência óptica de um dos braços do interferómetro receptor é alterada por uma onda dente de serra de forma a ser produzida uma diferença de fase de 2π na saída do interferómetro. Desta forma, a informação de sinal aparece na fase da sub-portadora com essa frequência de batimento (Figura 2.20). A saída do detector é ligada ao amplificador *lock-in* juntamente com o sinal de referência. Desta forma é possível detectar as variações de fase provocadas pelo mesurando. Em alternativa é possível ligar entre o detector e o amplificador *lock-*

in um filtro passa-banda centrado na frequência da sub-portadora de modo a eliminar componentes espectrais fora da banda de interesse. [49]

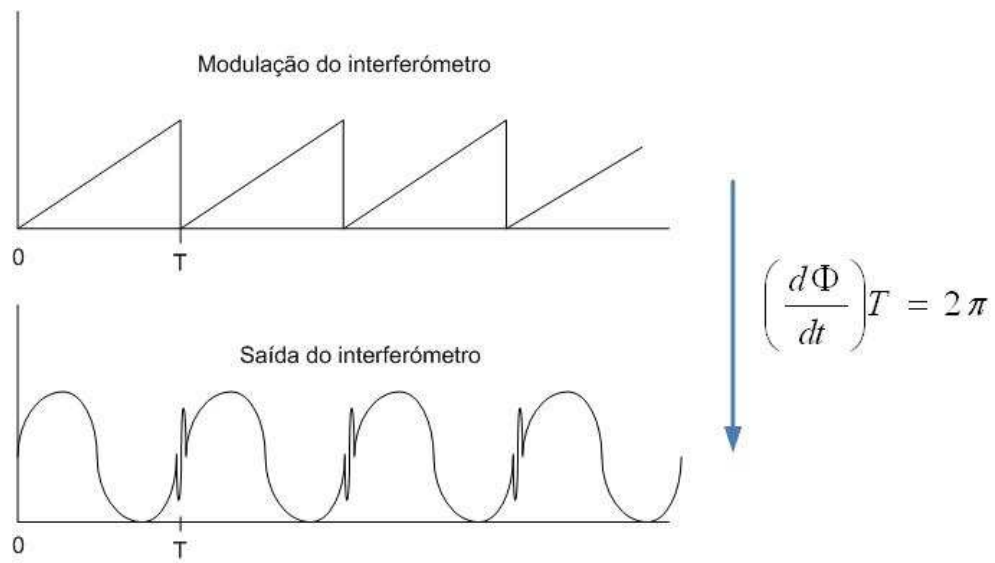


Figura 2.20 Técnica pseudo-heterodina de detecção. O Sinal óptico que descreve o mesurando aparece na portadora com a frequência de 2π .

Capítulo 3 SENSOR DE ÁCIDO ACÉTICO

3.1 INTRODUÇÃO

O ácido acético e outras espécies carboxílicas desempenham um papel fundamental em vários processos da indústria química e alimentar. Em particular, a operação de reactores anaeróbicos que são fortemente dependentes do equilíbrio dessas espécies químicas. Os digestores anaeróbicos são baseados em bactérias metanogénicas e representam um processo biológico bastante atractivo no sentido em que combinam o tratamento de águas residuais e a geração de energia. Contudo, o controlo rigoroso dos parâmetros do processo, tais como a temperatura e o pH, são necessários para manter um funcionamento economicamente sustentável. Por outro lado, devido ao efeito tampão, o controlo do pH não é um indicador confiável do estado do bioreactor, surgindo então a necessidade de monitorar o nível do ácido do processo.

Neste contexto, sensores em fibra óptica, com imunidade electromagnética, biocompatibilidade, maior sensibilidade, resolução e durabilidade, resposta rápida e reversível, menor custo e tamanho, facilidade de multiplexagem, capacidade de detecção remota, distribuída e em tempo real; constituem uma solução tecnologicamente atractiva para a monitorização destes processos. Estes dispositivos baseiam-se na incorporação de uma membrana sensível na fibra, que é composta por um indicador ou reagente imobilizado numa matriz de sol-gel. [51]

No campo da detecção de ácidos recorre-se frequentemente a sensores de pH. De modo sucinto pode definir-se o pH como o nível de hidrogénio de uma solução. O pH é a medida que indica se a solução é ácida ($\text{pH} < 7$), alcalina ($\text{pH} > 7$) ou neutra ($\text{pH} = 7$). Ao longo dos anos, diversos esquemas para a sua medição tem sido estudados. A maioria dos sensores ópticos de pH é baseada em métodos de absorção ou luminescência. Sensores de absorção são simples de conceber mas não muito sensíveis, requerendo elevada concentração do indicador e/ou uma membrana mais densa. Estes tipo de sensores são pouco compactos, pois normalmente operam em transmissão, sendo a membrana colocada entre duas interfaces de fibra. Configurações em reflexão, frequentemente utilizando um reflector são utilizadas para ultrapassar esta dificuldade [52, 53]. Sensores de fluorescência são mais sensíveis e mais adequados à utilização de baixas concentrações do indicador, assim como mais compactos [54-57]. Sensores baseados na deposição de membranas na ponta da fibra, ou por interacção com o campo evanescente são

mais fáceis de conceber e miniaturizar [58, 59]. Dada a sua elevada sensibilidade, recentemente configurações interferométricas para monitorização do pH têm sido alvo de estudo [60].

Dentro do campo dos sensores de fibra óptica para detecção de ácido acético, existe algum trabalho realizado. Focado para a indústria alimentar, um sensor de absorção utilizando um filme de Polianilinas (PANI) no visível foi demonstrado [61], dentro da mesma aplicação alvo foi patenteado um sensor por interacção de campo evanescente [62]. Outras configurações utilizadas para detecção de vapores de compostos orgânicos (VOC – *vapors organics compounds*) como o ácido acético têm sido também objecto de estudo [63].

O presente trabalho descreve um sensor em fibra óptica para detecção de ácido acético. A cabeça sensora (descrita na secção 2.6) é baseada numa cavidade Fabry-Perot, constituída por uma rede de Bragg e o extremo da fibra. De modo a tornar a resposta do interferómetro sensível a variações de ácido acético (CH_3OOH), é depositado um filme polimérico de sol-gel PVP (Poli Vinil Pirrolidona). As vantagens desta configuração sensora são a miniaturização, simplicidade, opera espectralmente na janela das telecomunicações (1550nm), não utiliza indicadores de cor evitando assim os problemas associados ao *leaching* e *bleaching*, possibilidade de multiplexagem e de leitura em reflexão.

3.2 EXPERIÊNCIA

3.2.1 CABEÇA SENSORA

A Figura 3.1 mostra esquematicamente a cabeça sensora do sistema desenvolvido. Esta é constituída por uma rede de Bragg de baixa reflectividade ($R \approx 4\%$) com comprimento de onda central de $\lambda_B \approx 1550\text{nm}$, inscrita no núcleo de uma fibra SMF-28 a 2 cm da ponta da fibra, formando assim uma cavidade Fabry-Perot com a reflexão do extremo da fibra (reflexão de Fresnel). A ponta da fibra requer um corte preciso, perpendicular à direcção de propagação da luz, de modo a obtermos os 4% de reflexão de Fresnel.

A fibra SMF-28 é constituída por um núcleo simples de germanosilicato (diâmetro $8.2 \mu\text{m}$), 3 mol% GeO_2 e foi previamente hidrogenada a frio a uma pressão de 100 atm. O FBG foi fabricado utilizando uma máscara difractiva de fase com 10 mm de comprimento ($\Lambda = 1067 \text{ nm}$) iluminada com um laser do tipo KrF a operar no comprimento de onda de 248 nm.

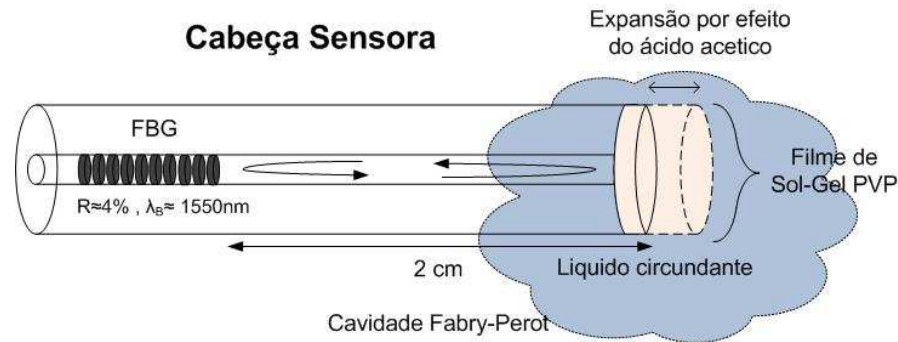


Figura 3.1 Cabeça sensora para detecção de espécies carboxílicas, formada por uma cavidade Fabry-Perot, entre o FBG e a ponta da fibra.

Preparou-se uma solução pelo método sol-gel de tetraethyl-orthosilicato (TEOS) com poli-vinil-pirrolidona (PVP) para produzir um polímero sensível a espécies carboxílicas. A membrana sensível foi preparada através da hidrólise do TEOS dissolvido em etanol com 0.1 mol de HCl, durante o processo hidrolítico e para assegurar a sua boa integração na matriz de sílica, foi agregado 3.9% de PVP. A extremidade da cavidade foi revestida, por *dip coating*, com um filme do material polimérico e curada a 100 °C por um período de 4 horas. A Figura 3.2 mostra os espectros da cavidade antes e depois da deposição.

Para caracterização da estrutura sensora foram utilizados dois esquemas de interrogação, inicialmente utilizou-se o analisador de espectros ópticos (OSA – *Optical Spectrum Analyzer*), e numa fase posterior recorreu-se a técnica interferométrica pseudo-heterodina.

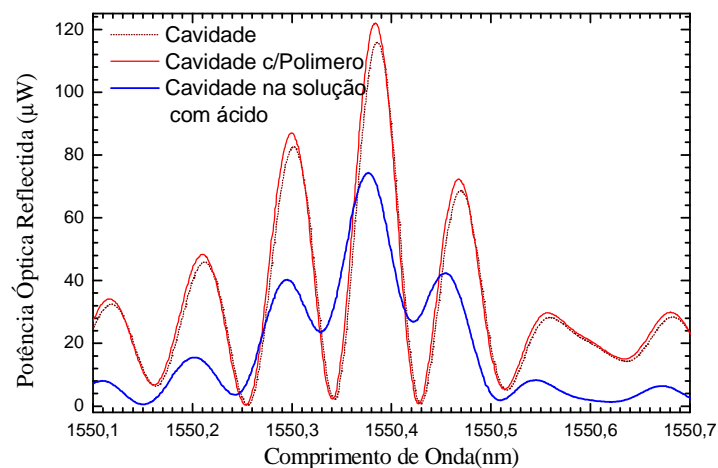


Figura 3.2 Espectro da cavidade antes da deposição, após a mesma e quando inserida numa solução aquosa.

3.2.2 MONTAGEM EXPERIMENTAL

A Figura 3.3 mostra a montagem experimental inicial do sistema sensor de fibra óptica para detecção de espécies carboxílicas.

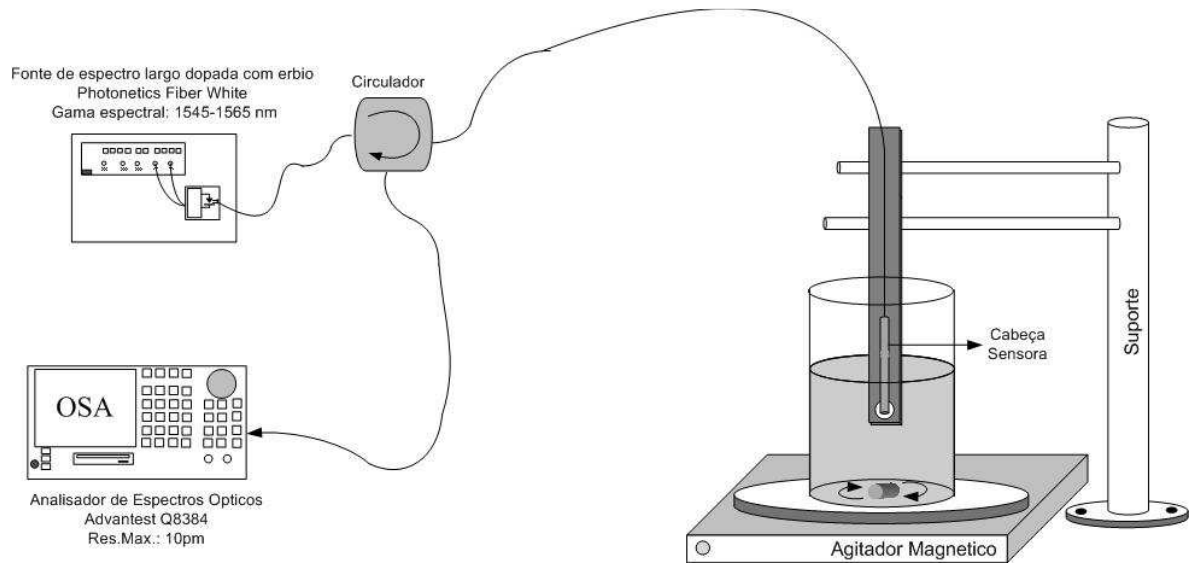


Figura 3.3 Montagem experimental inicial do sensor de espécies carboxílicas

Nesta fase inicial da experiência foi utilizada uma fonte de espectro largo (1545~1565 nm) dopada com érbio, um circulador óptico que permite análise do sinal reflectido pela cavidade, e um OSA Advantest Q8384 ajustado à resolução máxima de 10pm.

Devido à sensibilidade do FBG à deformação e tensão e de modo a evitar algum erro de medição pelo manuseamento da cabeça sensora, esta foi assente numa base em plástico que, por sua vez, foi fixada a um suporte na mesa óptica (Figura 3.3).

Para caracterizar o comportamento da cabeça sensora em função da concentração de ácido acético (CH_3COOH), submergiu-se a ponta da fibra num recipiente com água desionizada à qual se juntou, de forma periódica, quantidades controladas de ácido, de modo a variar gradualmente (5~33% v/v) a concentração do mesmo. Para homogeneizar a solução foi utilizado um magneto e um agitador magnético.

Quando interrogada com o OSA, a cavidade apresenta um padrão de interferência sensível à concentração do ácido. O aumento gradual do volume do analito produz o deslocamento em comprimento de onda das franjas interferométricas. Esta variação traduz-se numa alteração na fase do mesmo. A Figura 3.4 ilustra esta ocorrência.

O incremento do ácido na solução produz a expansão do polímero, que é proporcional à concentração do analito. Este fenómeno conduz à diminuição do índice de refração da membrana, alterando consequentemente o percurso óptico do sinal.

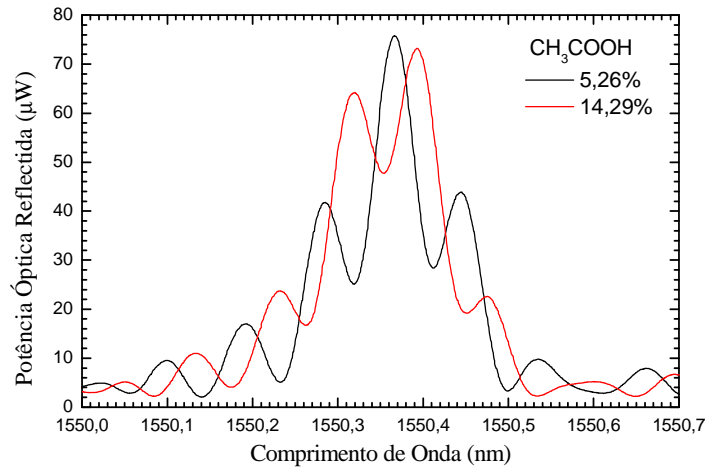


Figura 3.4 Padrão de interferência para duas concentrações de ácido acético.

A Figura 3.5 apresenta o deslocamento em comprimento de onda e a variação de visibilidade em função da concentração do ácido. O incremento do volume de ácido produz mudanças substanciais no comprimento de onda em função da sua concentração (2,71pm /1% ácido. Aprecia-se também uma resposta linear ao ácido, $R=0,989$, onde R representa o coeficiente de correlação da aproximação linear calculada.

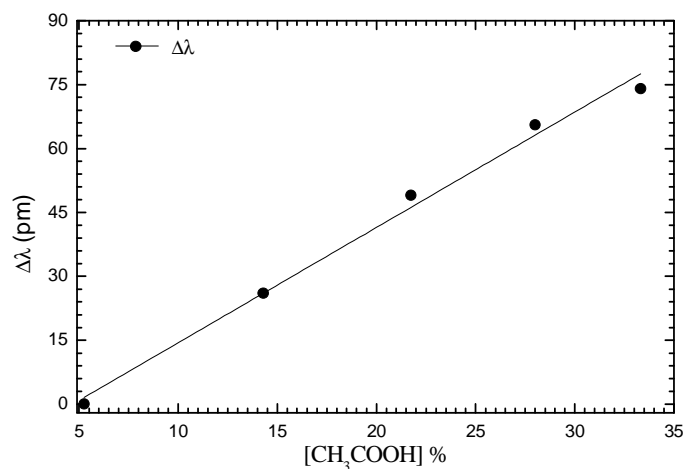


Figura 3.5 Caracterização da cabeça sensora em $\Delta\lambda$ para ácido acético

A reversibilidade da resposta do sensor foi também estudada. Para tal mergulhou-se a ponta da fibra alternadamente em água e numa solução com ácido (15% v/v) de modo a permitir a estabilização da resposta, o sensor permaneceu em contacto com o líquido por 120 segundos para cada interacção. A Figura 3.6 mostra a sobreposição dos espectros visualizados através do OSA ao longo da experiência. O padrão de interferência desloca-se para a direita quando a ponta da fibra entra em contacto com o ácido regressando a sua posição inicial quando esta volta a estar em contacto com a água. Os espectros correspondentes ao ácido estão perfeitamente

sobrepostos, nos referentes à água o comprimento de onda é igual observando-se apenas flutuações em termos de potência que pouco afectam a visibilidade.

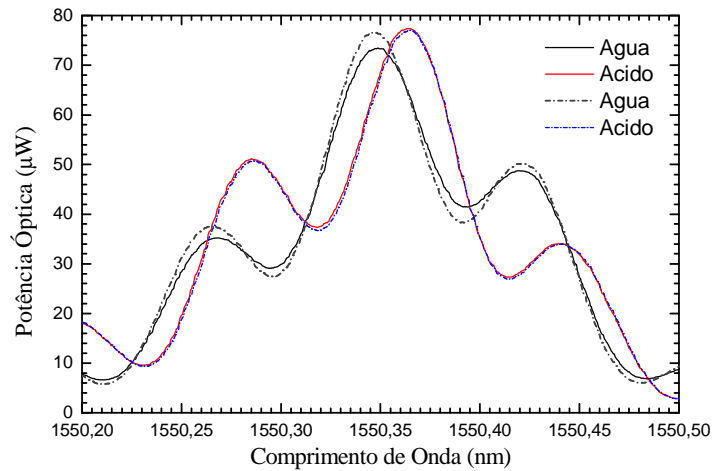


Figura 3.6 Espectros sobrepostos para concentrações de água e de ácido que mostram a reversibilidade da resposta da estrutura sensora ao ácido.

De forma a estudar a reprodutibilidade da cabeça sensora, foi fabricada uma outra com as mesmas características e procedimento de fabricação. Seguidamente, foi estudada a resposta da mesma à variação do ácido. A Figura 3.7 mostra o deslocamento em comprimento de onda em função do volume de ácido para os dois sensores. A segunda cavidade a ser testada apresenta uma sensibilidade de 2,64pm/1% de ácido, e coeficiente de linearidade $R=0,991$, parâmetros com valores muito semelhantes aos obtidos para a primeira estrutura.

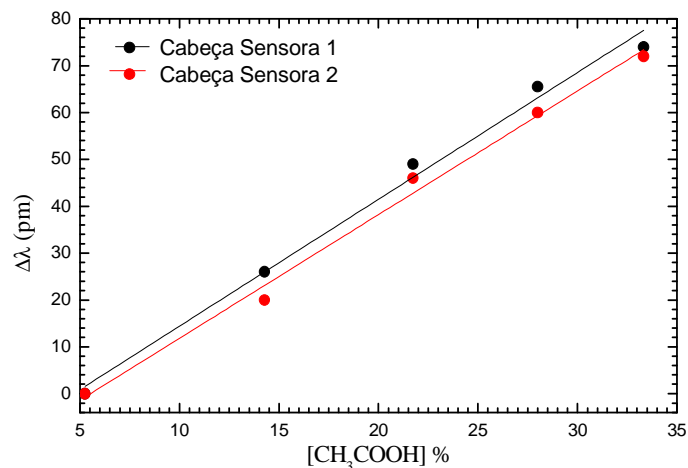


Figura 3.7 Reprodutibilidade da cabeça sensora.

Considerando a resolução do OSA (10 pm) e a recta de calibração obtida em resposta ao ácido, é válido afirmar que o sistema sensor apresentara um limite de detecção aproximado de 4% v/v de ácido. Com recurso a instrumentação espectrométrica de elevada resolução (1pm) será possível

detectar variações na ordem dos 0,4%. No entanto, a natureza do mecanismo sensor permite maior resolução com o esquema de interrogação interferométrica implementado.

3.2.3 INTERROGAÇÃO PSEUDO - HETERODINA

A Figura 3.8 apresenta a montagem experimental do sistema sensor com interrogação pseudo-heterodina. A interrogação pseudo-heterodina com interferometria de baixa coerência permite medir pequenas variações de fase na cavidade Fabry-Perot aumentando consideravelmente a sua sensibilidade.

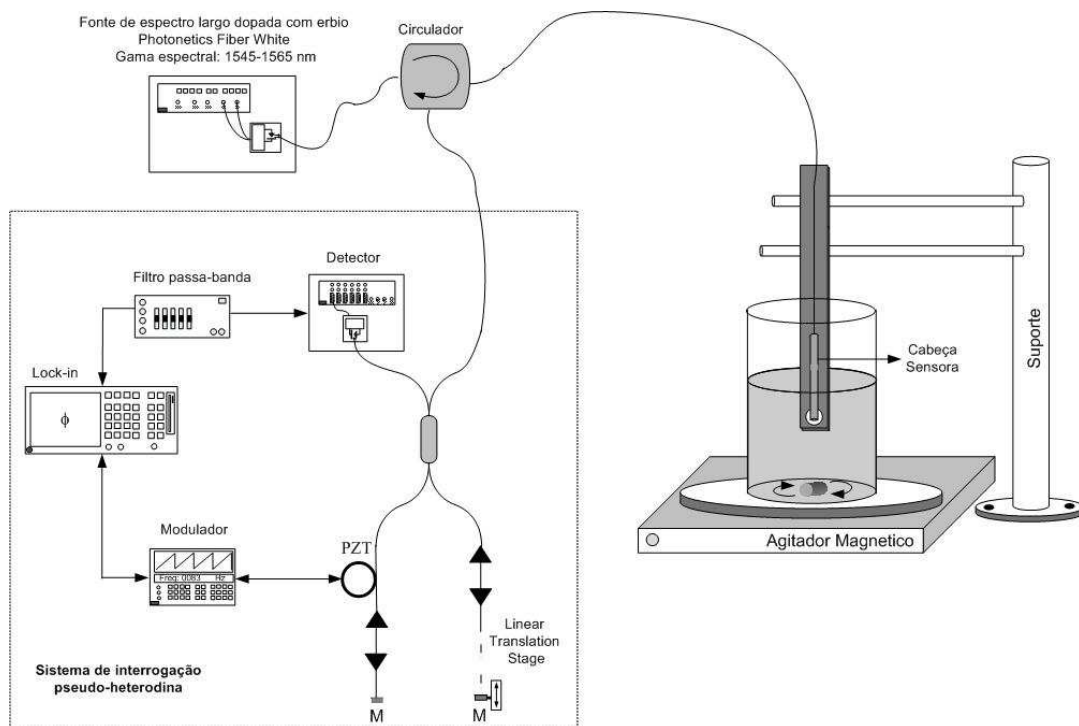


Figura 3.8 Sistema sensor com interrogação pseudo-heterodina

Os equipamentos empregados nesta experiência são os mesmos da anterior, substituindo apenas o esquema de interrogação. O sinal óptico reflectido na cavidade é encaminhado pelo circulator óptico para o interferómetro receptor. O interferómetro receptor é um Michelson convencional em fibra, em que um dos seus braços permite variar o seu comprimento de modo a ajustar a OPD com o interferómetro sensor. A fibra no outro braço encontra-se enrolada num anel PZT, o qual é modulado por uma onda dente de serra, com frequência de 83 Hz e amplitude ajustada de forma a obter um sinal apropriado para detecção pseudo - heterodina. Após filtragem adequada, o sinal vem na portadora e pode ser lido através de amplificador *lock-in*.

Repetiu-se novamente a experiência dos ácidos para concentrações entre os 5 ~33% v/v, mas agora com o sistema de detecção interferométrico pseudo-heterodino. A Figura 3.9 mostra a

variação de fase e amplitude das franjas em função da variação do volume de ácido, onde são apreciáveis as variações de fase em função da alteração da concentração de ácido (6,85°/1% ácido). O sistema mede a amplitude da portadora gerada à frequência de modulação, que é proporcional à visibilidade. No entanto, como a medida de amplitude é sensível a qualquer fenómeno que afecte a potência óptica, como por exemplo, flutuações da potência óptica da fonte, perdas nos conectores, entre outros, não é uma medida fiável. A resposta em fase do sensor à variação do analito é linear ($R=0,988$).

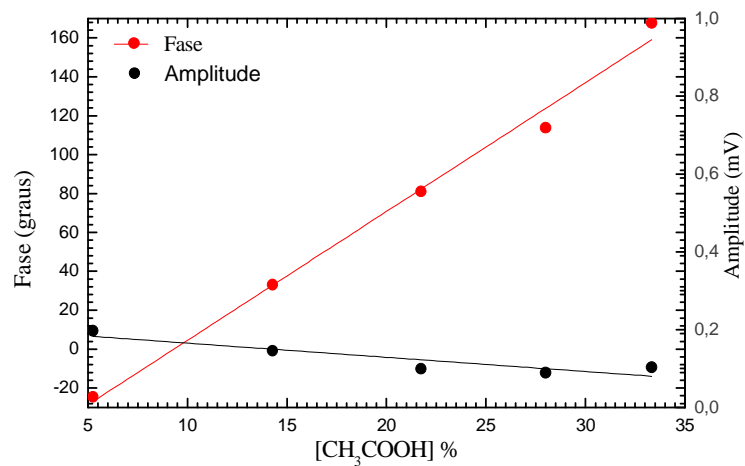


Figura 3.9 Resposta da cabeça sensora em fase e amplitude às variações de concentração de ácido acético

A interrogação pseudo-heterodina permite medir pequenas variações de fase do interferómetro, possibilitando também a detecção de pequenas alterações no volume de ácido. De modo a evidenciar este facto, repetiu-se a experiência para concentrações mais diluídas do ácido. A Figura 3.10 mostra a resposta do sistema sensor para concentrações mais diluídas da espécie alvo.

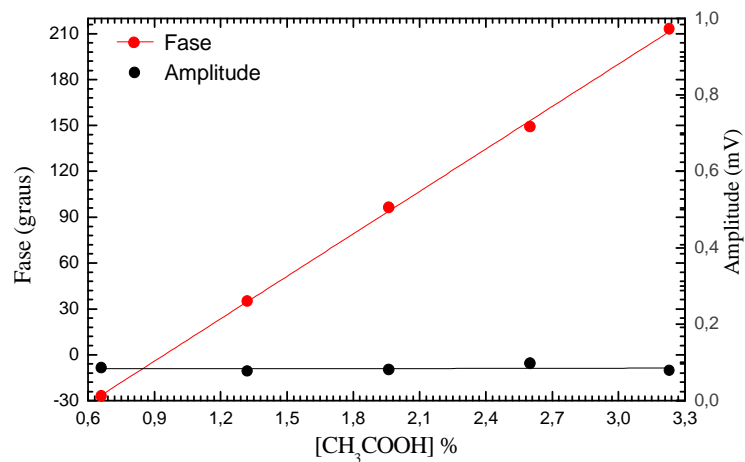


Figura 3.10 Resposta da cabeça sensora a variações de concentração de ácido acético

Observam-se alterações de fase em função da alteração da concentração de ácido ($1^\circ/0,01\%$ ácido). Observa-se também comportamento linear à variação do ácido ($R=0,999$). Relativamente à amplitude da portadora, mais uma vez apresenta flutuações devido aos fenómenos que afectam a potência óptica do sinal.

A Figura 3.11 mostra a reversibilidade da resposta da cabeça sensora assim como a repetibilidade do resultado obtido. Para o estudo em questão colocou-se a estrutura alternadamente em soluções de água desionizada e ácido (1,5% v/v) por um período controlado de tempo (120s). A resolução alcançada por este sistema é de aproximadamente 0,2% v/v de ácido considerando que o mínimo valor detectável é dado por duas vezes o desvio padrão do sinal (2σ). Os tempos de resposta e recuperação estimados foram aproximadamente de 6 seg e 4 seg, respectivamente. Devido a alguma instabilidade no sistema de interrogação interferométrico, produto de algumas vibrações, e ruído de fase, o esquema de leitura apresentou limitações na ordem dos ± 4 graus contudo, é sabido que com esquemas similares bem estabilizados é possível obter resoluções na ordem dos 0,1 graus. Assim, a estabilização apropriada do interferómetro receptor, permitirá aumentar a resoluções em pelo menos uma ordem de grandeza.

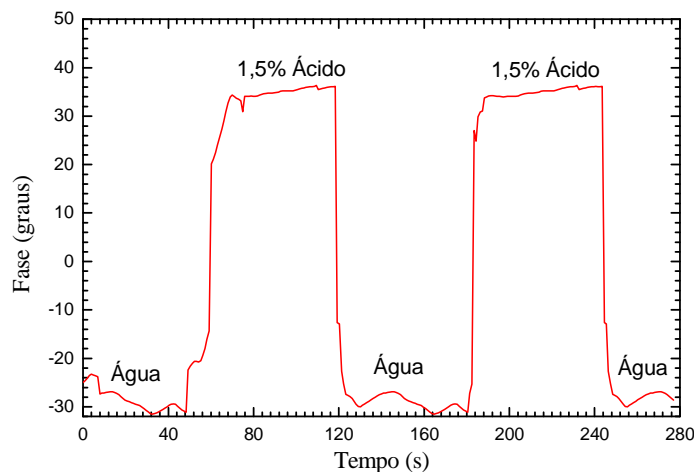


Figura 3.11 Reversibilidade da cabeça sensora.

3.3 DISCUSSÃO E TRABALHO FUTURO

Demonstrou-se um sensor de ácido acético baseado numa cavidade Fabry-Perot em fibra constituída por uma rede de Bragg e um revestimento polimérico na ponta da fibra. Quando exposto ao analito o sensor apresenta uma variação acentuada da fase. Esta variação descreve a

concentração de ácido na solução. A resposta do sensor é linear, a reversibilidade, reprodutibilidade, e repetibilidade da estrutura sensora foram também demonstradas.

Com interrogação pseudo-heterodina consegue-se um ganho significativo de sensibilidade ($\sim 20x$) quando comparado com observação directa do espectro no OSA. Foi obtido um valor mínimo detectável de 0,2%, que poderá ser aumentado por mais de uma ordem de grandeza se forem tomadas medidas para minimizar o ruído interferométrico.

Como trabalho futuro espera-se melhorar parâmetros do sensor tais como a sensibilidade, tempo de resposta e recuperação, isto através do estudo do comportamento do mesmo, em função da variação dos parâmetros de fabrico da membrana. A sensibilidade pode também ser melhorada com recurso a técnicas de processamento de sinal. Por outro lado, o sistema pseudo-heterodino optimizado permitirá medir variações de $0,1^\circ$ permitindo assim aumentar consideravelmente a resolução do mesmo.

Esta configuração apresenta potenciais vantagens, como o facto de operar espectralmente na janela das telecomunicações (1550 nm), não utiliza indicadores, evitando assim os problemas associados ao *leaching* e ao *bleaching*. Também o facto de ser lida em reflexão permite a sua multiplexagem numa rede de sensores.

Capítulo 4 SENSOR DE SALINIDADE

4.1 INTRODUÇÃO

Os estuários e ambientes costeiros constituem zonas privilegiadas de biodiversidade, sendo extremamente sensíveis à variação nas condições fronteira, em particular às propriedades da água. A medição e controlo de parâmetros físicos, químicos e biológicos no meio ambiente são fundamentais dentro da preservação deste tipo de ecossistemas. Neste contexto, gradientes de temperatura e salinidade são condicionantes do desenvolvimento de diferentes espécies nestes habitats, pelo que o controlo destes parâmetros permite assegurar a biodiversidade aí existente [64].

A salinidade é um parâmetro muito importante, não unicamente para preservação das espécies, mas também para a oceanografia, pois permite a previsão do clima. Este parâmetro, tradicionalmente, é determinado através da medição da condutividade eléctrica com recurso a sensores instalados em equipamentos CTD (Conductivity, Temperature and Depth) ou XCTD (expendable Conductivity Temperature Depth) os quais, incorporam sensores de temperatura, condutividade e pressão. Desta forma, a determinação da salinidade é baseada na mobilidade de iões na água, o que significa que os valores obtidos podem depender do tipo de sal que se encontra dissolvido na água, não tendo em conta outras espécies não condutoras, que, no entanto, podem alterar a salinidade da água do mar. Por outro lado, sendo medidas intrinsecamente eléctricas, podem também ser afectadas por qualquer tipo de interferência eléctrica [64-66].

De forma a evitar estes problemas é possível utilizar métodos ópticos para medição da salinidade. Assim, o grau de salinidade pode também ser obtido por meio da medida do índice de refacção uma vez que está estabelecida uma relação entre a salinidade e o índice de refacção do meio [67]. Neste campo, os sensores de fibra óptica oferecem importantes vantagens tais como elevada sensibilidade, biocompatibilidade, tamanho reduzido, facilidade de integração e capacidade de monitorização *in situ*, remota e em tempo real. Devido as suas características intrinsecamente sensoras, as redes de difracção em fibra óptica tem sido frequentemente utilizadas para a monitorização destes parâmetros.

Diversos sensores baseados em FBGs têm sido propostos. Uma cavidade Fabry-Pérot com um FBG e a ponta da fibra foi demonstrado para medição de índice de refração [40]. Outro sistema, baseado em dois FBGs, foi utilizado para medição simultânea de salinidade e temperatura, onde um dos FBGs apresenta um diâmetro da bainha menor permitindo uma maior interação do campo evanescente da luz com o meio envolvente [28]. Outras técnicas baseadas na aplicação de revestimentos específicos para FBGs tem sido também estudadas. Por exemplo, um FBG revestido com um hidrogel foi demonstrado como sensor de salinidade [68], outro sistema de dois FBGs revestidos, um com polimide sensível ao índice de refração e outro com acrilato sensível a temperatura foi empregado para medição simultânea de temperatura e salinidade [69].

Outros sensores de fibra óptica de salinidade incorporando LPGs têm sido desenvolvidos. Por exemplo, um sensor com um único LPG foi demonstrado como refractómetro [70], algumas configurações interferométricas tem sido também utilizadas [10, 71], a utilização de LPG corroídos para aumentar a sensibilidade foi também já apresentada [72]. Outros exemplos incluem um sistema de dois LPGs onde um deles é corroído, permitindo a medição simultânea de temperatura e salinidade [73]. Por outro lado, o revestimento de LPGs com filmes para aumentar a sensibilidade ao meio envolvente também já foi objecto de estudo [74]. Outro tipo de sensores em fibra óptica tem sido utilizados para medição de salinidade como é o caso da utilização de técnicas de plasmões ressonantes de superfície (SPR –Surface Plasmon Resonance) que oferecem elevada sensibilidade [75, 76].

As dificuldades associadas às configurações acima descritas prendem-se com aspectos como a falta de sensibilidade, a fragilização em demasia da fibra óptica através da corrosão, a dificuldade de interrogação das configurações que operam em transmissão e ainda a utilização de comprimentos de onda fora da janela das telecomunicações, o que aumenta o custo de produção associado aos dispositivos optoelectrónicos. Neste contexto, concebeu-se e analisou-se um sistema sensor para medição simultânea de salinidade e temperatura, que opera na janela espectral das telecomunicações e combina a sensibilidade do LPG à variação do índice de refração envolvente com a facilidade de interrogação das FBGs. Esta infra-estrutura sensora foi projectada tendo em vista, também, uma aplicação real. Assim, permitirá obter dados em tempo real dos fluxos de água doce provenientes do Rio Vouga e dos fluxos de água entre o canal que liga o Rio Vouga (Canal do Espinheiro) ao oceano, bem como a distribuição da temperatura da água ao longo do canal. Para além do seu valor intrínseco no que concerne à monitorização e registo ao longo de intervalos temporais significativos, esta informação, quando acoplada a modelos

apropriados, permite obter uma perspectiva quantitativa global da dinâmica física do ecossistema. A Figura 4.1 mostra a área na qual deverão ser colocados os sensores.



Figura 4.1 Mapa referente a área de monitorização

4.2 EXPERIÊNCIA

A cabeça sensora constituída por três redes de difracção foi descrita na secção 2.4. Um LPG como elemento sensor ao índice de refração externo e dois FBGs para interrogação da rede de período longo e medição de temperatura. O esquema da cabeça sensora para medição simultânea de salinidade e temperatura é mostrado na Figura 4.2.

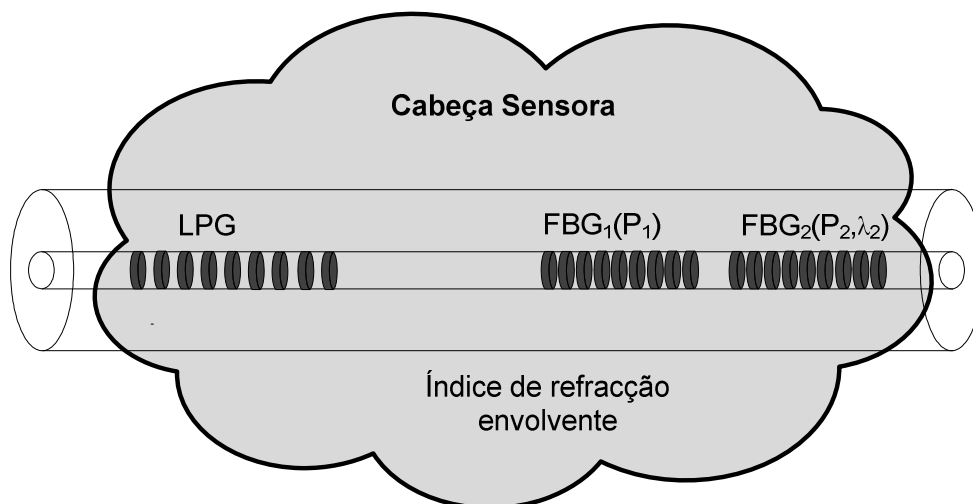


Figura 4.2 Esquema da cabeça sensora para medição simultânea de salinidade e temperatura

Assim, o pico ressonante do LPG, que se encontra espectralmente entre os dois FBGs, deslocar-se-á em função do índice de refração envolvente, modulando em intensidade as duas redes de Bragg. Sendo o LPG também sensível a variações de temperatura, um dos FBGs (neste caso, o FBG₂) é utilizado para medição e compensação de temperatura.

4.2.1 FABRICO E CARACTERIZAÇÃO DO LPG

A rede de período longo foi fabricada numa fibra do tipo SMF-28 através de descargas por arco eléctrico com um período de $\Lambda=395 \mu\text{m}$ e comprimento $L \approx 20 \text{ mm}$. Durante a inscrição da rede, a fibra, sob uma tensão de 5 gramas, foi sujeita a 50 descargas eléctricas com uma corrente de intensidade de 9 mA e duração de 1 segundo. A ressonância referente ao comprimento de onda resultante situou-se nos 1555 nm (Figura 4.3) com um valor máximo de perdas de 30 dB.

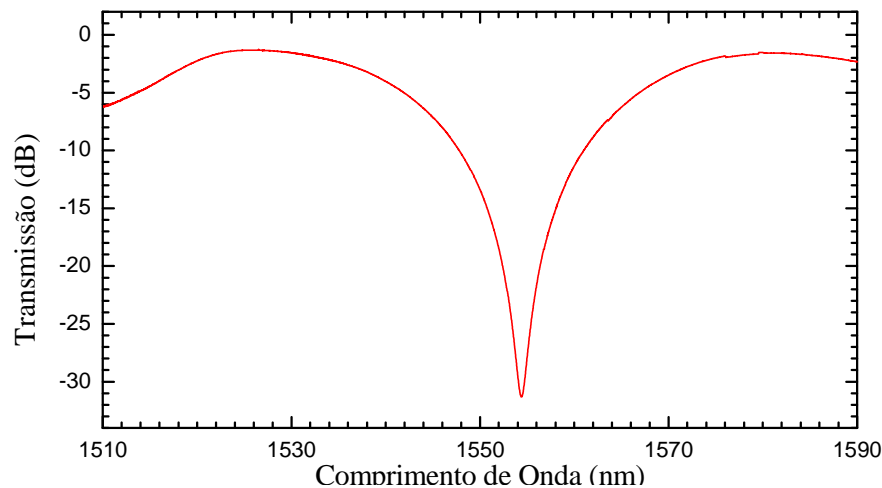


Figura 4.3 Espectro inicial (no ar) do LPG

Inicialmente procedeu-se a caracterização da rede em temperatura e índice de refração. A montagem experimental utilizada para a caracterização do LPG à variação de temperatura e índice de refração é apresentada na Figura 4.4, e consiste numa câmara de testes com orifícios que permitem a passagem da fibra, assim como introduzir e retirar a solução que se deseja analisar. A rede é fixa nas extremidades do recipiente de forma a garantir que permaneça imersa durante a aquisição dos diferentes espectros. Uma fonte óptica de espectro largo (*Photonetics – Fiber White*), com emissão centrada em 1550 nm, em simultâneo com um analisador de espectros ópticos (OSA, *Advantest Q8384*) permitiram monitorizar a evolução da resposta espectral em transmissão do LPG. Para a experiência relatada ajustou-se a resolução do OSA a 10pm.

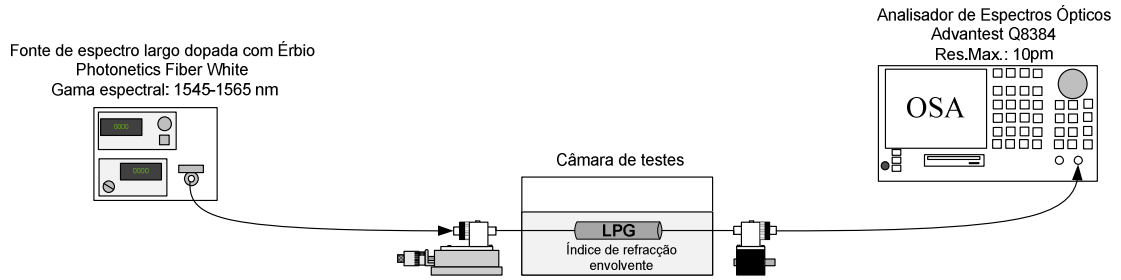


Figura 4.4 Esquema para a caracterização do LPG em temperatura e índice de refração

Para caracterização em índice de refração foram utilizadas soluções de água desionizada com diferentes concentrações de etileno glicol. A dependência do índice de refração com a concentração de mistura de etileno glicol segue a lei empírica [77]:

$$n(T) = n_{\text{agua}} + 0.111 \frac{V_{\text{eth}}}{V_{\text{Total}}} \quad (4.1)$$

Onde n é o índice de refração da mistura, n_{agua} é o índice de água, V_{eth} e V_{total} são o volume de etileno glicol e total da mistura respectivamente. As soluções foram caracterizadas com o refractómetro de *Abbe* que utiliza um laser de sódio (589nm). Atendendo a que a cabeça sensora opera na região dos 1550nm, foi necessário utilizar as equações de Cauchy com o seu respectivo coeficiente [28]. A Figura 4.5 mostra a evolução da resposta espectral para os diferentes índices de refração.

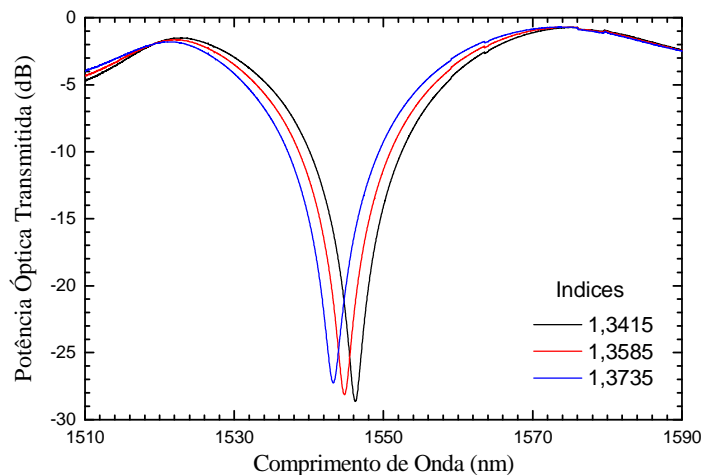


Figura 4.5 Espectros do LPG para os diferentes índices de refração

A Figura 4.6 mostra a resposta do comprimento de onda do pico ressonante do LPG em função do índice de refração circundante. A sensibilidade exibida é de aproximadamente 95pm/0,001RIU.

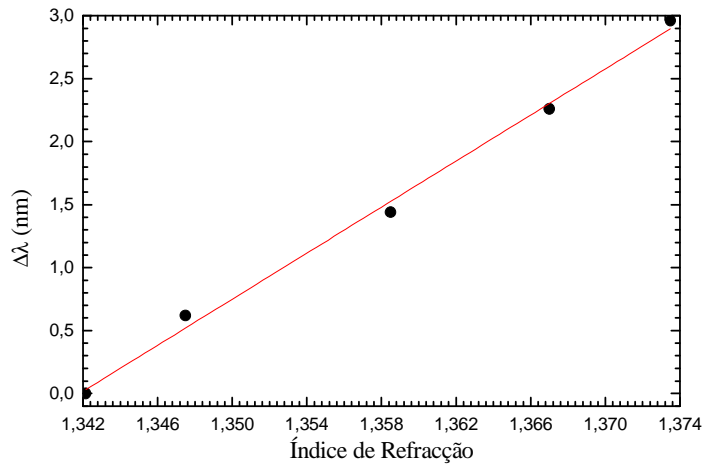


Figura 4.6 Resposta do comprimento de onda do LPG em função do índice de refração exterior

A sensibilidade do LPG à variação do índice de refração externo é um aspecto de grande importância no desenvolvimento da estrutura sensora, pois ele será factor predominante na sensibilidade do sistema final. Uma das formas de aumentar a sensibilidade é diminuir o período da rede, tal como é descrito na secção 2.3.2, de modo a excitar os modos mais externos do guia de onda, esta hipótese é por limitações físicas inviável utilizando a técnica de fabrico por arco eléctrico. Outra possibilidade prende-se com a corrosão da fibra, através de um ataque químico com ácido fluorídrico (HF), isto permitirá reduzir o diâmetro da bainha, possibilitando uma maior interacção do campo evanescente com o índice de refração circundante.

Assim, foi fabricado outro LPG com características semelhantes ($\Lambda=395 \mu\text{m}$, $L \approx 20 \text{ mm}$, $\lambda_{LP} \approx 1550\text{nm}$), previamente caracterizado em índice de refração, o qual foi sujeito a um ataque químico durante 2 minutos. A taxa de corrosão do HF (40%) na sílica é de aproximadamente $2,5 \mu\text{m}/\text{min}$. Com recurso ao microscópio mediu-se o diâmetro da fibra após corrosão, que era de cerca de $114 \mu\text{m}$, ou seja, o diâmetro da fibra perdeu cerca de $6 \mu\text{m}$. Avaliou-se o comportamento espectral do LPG antes e após a corrosão. A Figura 4.7 mostra o deslocamento do pico ressonante produto das alterações geométricas na estrutura. O pico ressonante deslocou-se aproximadamente 15 nm . Após ataque químico, caracterizou-se novamente o LPG em função do índice de refração. A Figura 4.8 mostra a resposta antes e depois do ataque químico, de notar um ganho de sensibilidade de aproximadamente 6%. O aumento da sensibilidade não é com tudo demasiado significativo. No entanto, a exposição da fibra ao ácido durante um período maior de tempo iria deslocar o pico ressonante para fora da banda de interesse.

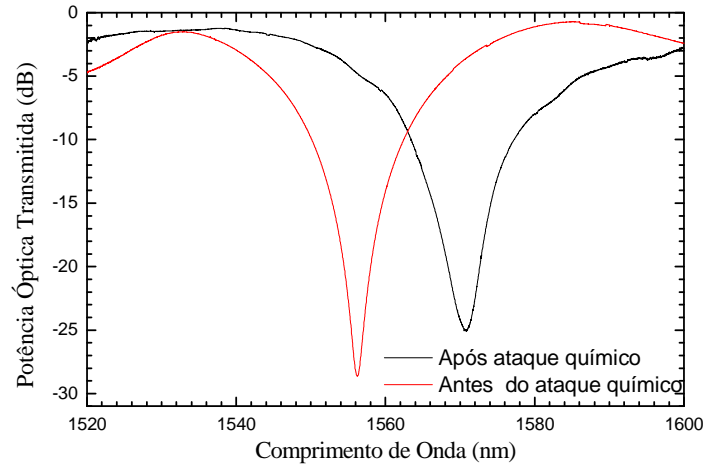


Figura 4.7 Espectros antes e depois do ataque químico

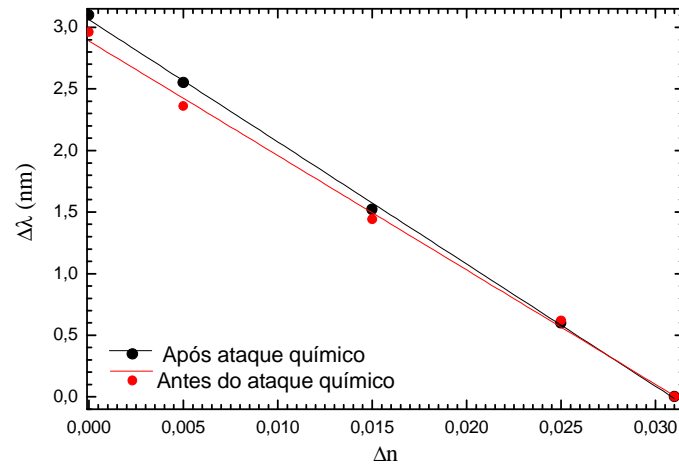


Figura 4.8 Sensibilidade antes e depois do ataque químico

Outra possibilidade seria a corrosão da fibra durante um período de tempo e utilizar o pico de ordem imediatamente inferior. Para tal, previamente determinou-se a sensibilidade do pico ressonante em questão ($42\text{pm}/0,001\text{RIU}$). Posteriormente, submeteu-se a estrutura ao ataque químico com HF durante 20 min. O diâmetro do mesmo viu-se reduzido a $70\ \mu\text{m}$. De modo a quantificar o ganho de sensibilidade induzido pela modificação da geometria da fibra foi feita novamente a caracterização da mesma. A Figura 4.9 mostra a resposta da ressonância em questão antes e depois ataque químico, e compara-a com a obtida para a ressonância de ordem imediatamente superior.

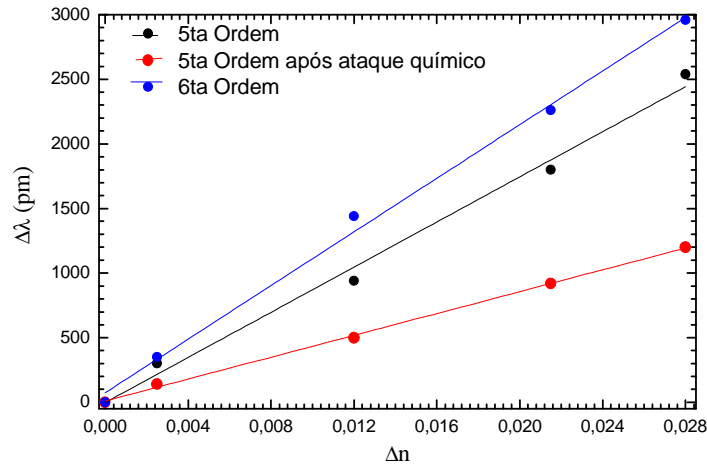


Figura 4.9 Resposta das diferentes ressonâncias do LPG.

A sensibilidade exibida pelo pico ressonante é de $85\text{pm}/0,001\text{RIU}$, um aumento ligeiramente superior aos 100%, contudo, apesar de uma maior exposição do campo evanescente ao índice de refração envolvente, este processo não melhorou a sensibilidade apresentada pela ressonância de ordem superior. Por outro lado, este tipo de abordagem fragiliza em demasia a estrutura, unicamente justificada quando o ganho de sensibilidade é notório, e representa uma mais-valia para o sistema sensor. Pelos resultados obtidos e para o trabalho em questão, tal acção não se revelou inteiramente vantajosa.

Por outro lado, constatou-se que a ordem da ressonância é o factor mais determinante na sensibilidade do LPG. Assim sendo, para obter melhor sensibilidade, seria necessário utilizar períodos de deformação mais curtos na construção do LPG, e atendendo a que o sistema empregado não o permite, outra técnica deve ser explorada, por exemplo, a escrita por UV. De realçar também, que a utilização do arco eléctrico na fabricação de LPGs apresenta melhor sensibilidade para ressonâncias de igual ordem. Em contra partida, dependendo da precisão da técnica UV utilizada podem-se obter ressonâncias de nona e de décima ordem que à partida conferem maiores sensibilidades ao índice de refração. Assim, para o trabalho a realizar escolheu-se a ressonância de 6º ordem, espectralmente posicionada nos 1555 nm, para uma rede de período longo com período de $395\ \mu\text{m}$.

Para caracterização em temperatura, a cabeça sensora foi submersa em água destilada onde a variação do índice de refração com a temperatura é aproximadamente de $\approx 0,2 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ [78], Aqueceu-se até cerca de 50° e colocou-se na câmara de testes, o comportamento espectral do LPG foi avaliado à medida que a temperatura ia descendo (Figura 4.10). Para medição de temperatura utilizou-se um termopar.

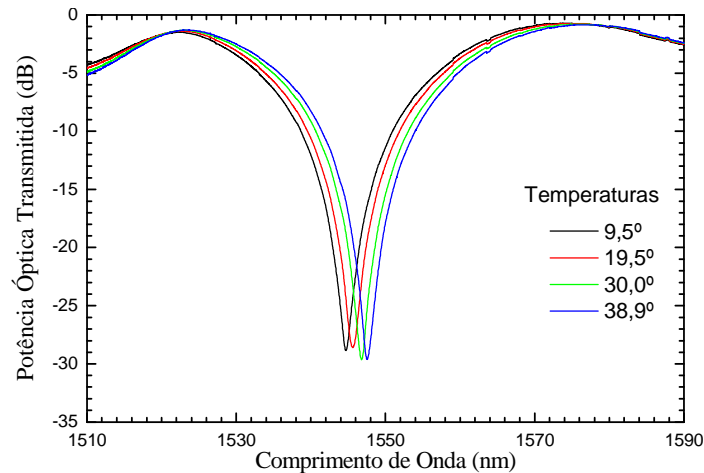


Figura 4.10 Espectros do LPG para diferentes temperaturas

A Figura 4.11 mostra o deslocamento em comprimento de onda do LPG face à variação da temperatura. A sensibilidade apresentada foi aproximadamente de 98pm/°C.

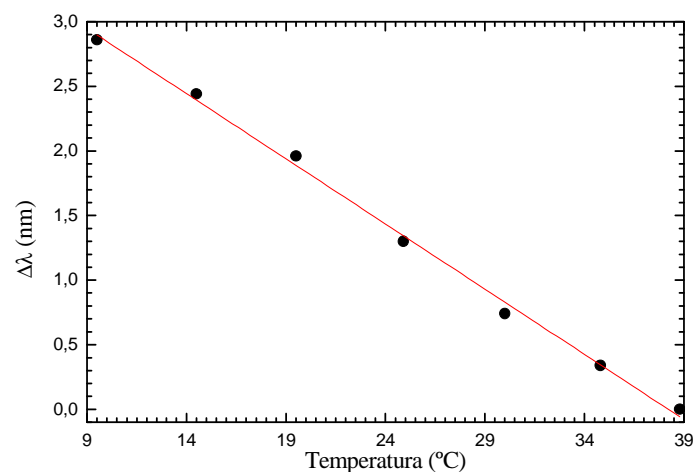


Figura 4.11 Resposta do LPG à variação de temperatura

4.2.2 ESCOLHA E FABRICO DOS FBGs

A escolha dos FBGs é extremamente importante no desempenho final do sistema sensor. A sensibilidade, linearidade e resolução são factores fortemente dependentes do posicionamento das redes de Bragg. Para elucidar o processo de escolha dos FBGs, procedeu-se a elaboração de um modelo em Matlab®, que representa graficamente a sensibilidade e linearidade (coeficiente da regressão linear) em função do comprimento de onda, através do varrimento dos espectros referentes à caracterização da resposta do LPG ao índice de refração. A Figura 4.12 mostra o resultado do algoritmo.

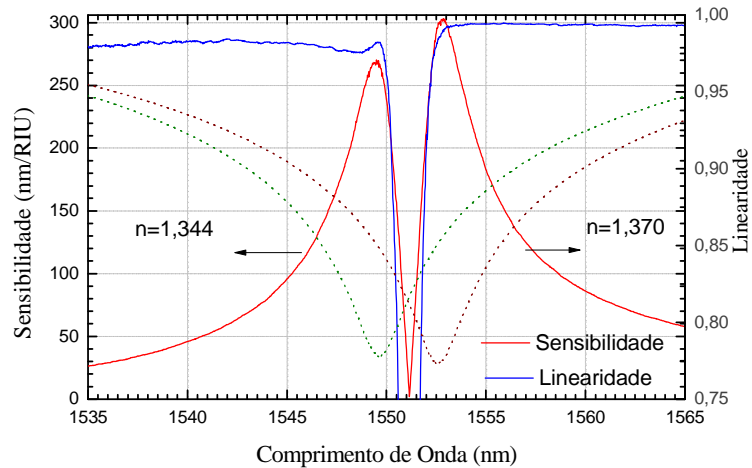


Figura 4.12 Modelo para escolha dos FBGs

O algoritmo reflecte que as zonas de maior sensibilidade e linearidade são entre os 1538/1542 nm e 1545/1549 nm, à esquerda e direita, respectivamente, do pico ressonante. Outro factor a ter em consideração é a potência, pois as zonas de maior sensibilidade coincidem com as zonas de maior perda. Será importante notar que níveis de potência muito baixos limitam a drasticamente a resolução do sensor. Estes dados permitem-nos concluir que para o LPG em questão os comprimentos de onda de 1538nm e 1549nm representam uma boa relação entre a sensibilidade e linearidade, e a resolução do sensor.

Uma vez determinados os comprimentos de onda para as redes e Bragg (1538 nm e 1549 nm), procedeu-se ao seu fabrico. Assim foram escritas duas redes de Bragg numa fibra SMF-28 previamente hidrogenada, espaçadas de 30 mm. Os FBGs foram escritos utilizando máscaras difractivas de fase com 10mm de comprimento, e períodos de 1060 nm e 1062 nm, respectivamente e iluminadas com um laser do tipo KrF a operar no comprimento de onda de 248 nm. A reflectividade dos FBGs foi aproximadamente 90%. De modo a preparar a cabeça sensora, foi feita a fusão dos dois segmentos de fibra, aquele que contem o LPG e este último contendo os dois FBGs.

4.2.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL

A Figura 4.13 mostra a montagem experimental para o estudo do sensor desenvolvido. O equipamento utilizado corresponde ao mesmo descrito para o esquema de caracterização do LPG, diferindo apenas na inclusão do circulador para leitura dos sinais ópticos reflectidos pelos FBGs, assim como a utilização de gel de adaptação de índice no extremo da fibra para evitar a reflexão de Fresnel.

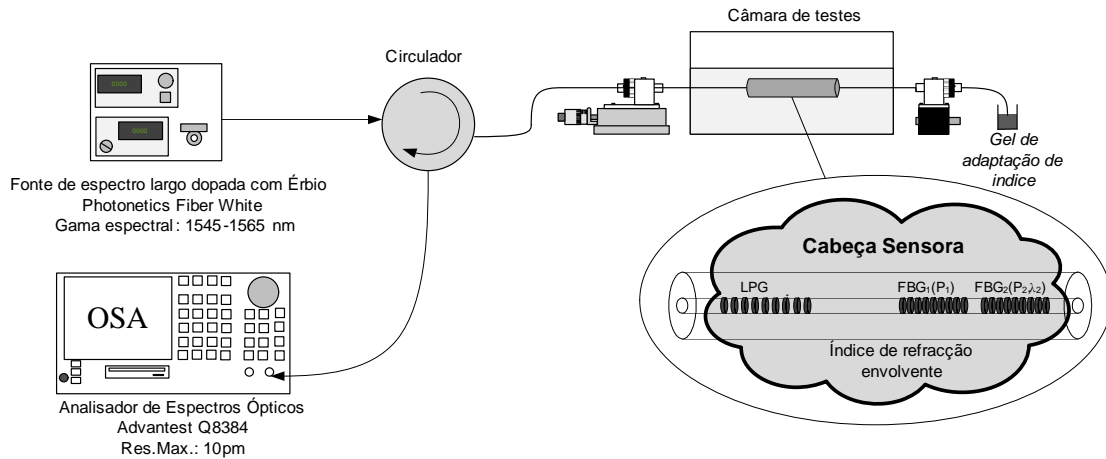


Figura 4.13 Montagem experimental da experiência.

A Figura 4.14 mostra um resumo com as características da cabeça sensora, assim como, elucidada o princípio de funcionamento da mesma.

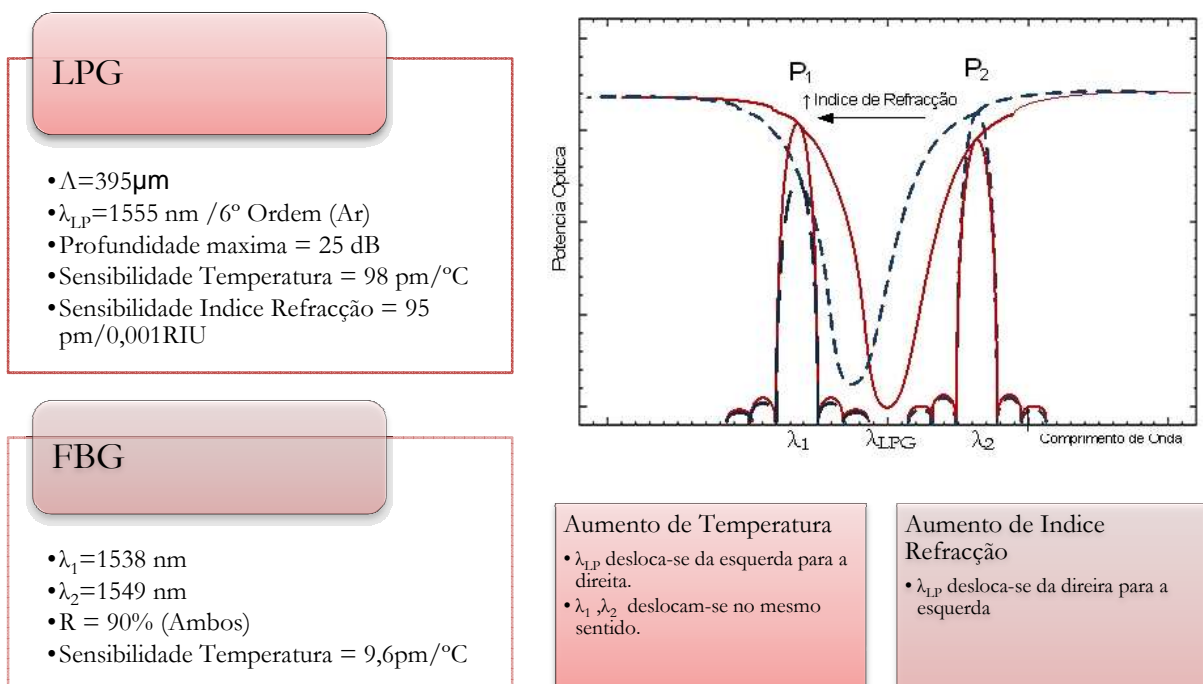


Figura 4.14 Resumo das características e princípio de funcionamento da cabeça sensora

Para proceder ao estudo da resposta do sensor ao índice de refração, utilizou-se soluções de água destilada com etileno glicol, previamente caracterizadas com o refractómetro de *Abbe*. A Figura 4.15 mostra o espectro do FBG_1 , modulado em intensidade pelo deslocamento do LPG, que por sua vez é proporcional ao índice de refração envolvente.

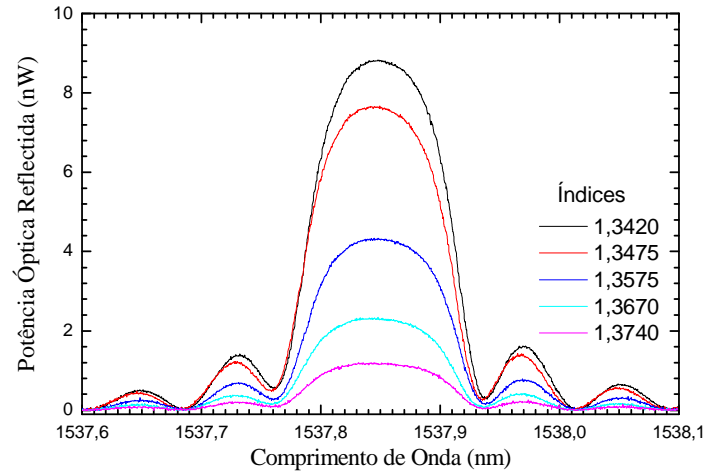


Figura 4.15 Potência reflectida por um dos FBGs modulada pelo espectro do LPG de acordo com o índice de refração envolvente.

A Figura 4.16 mostra a resposta do sensor à variação do índice de refração. Por um lado, é apresentado o parâmetro R , que representa a potência normalizada em função da intensidade óptica reflectida pelos FBGs, cujo comportamento é linear e apresenta uma sensibilidade de 4%/0,001RIU. Por outro lado, é também apresentado o deslocamento em comprimento de onda do FBG_2 , como era espectável, é independente do índice de refração.

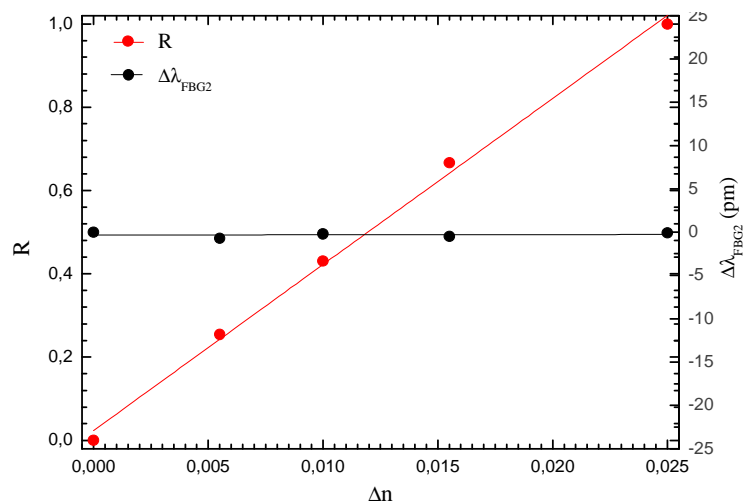


Figura 4.16 Resposta da cabeça sensora a variações de índice de refração

Analisou-se também a resolução máxima do sistema sensor, para medição de índice de refração. Para tal, submeteu-se a cabeça sensora a uma variação de índice em degrau. A Figura 4.17 ilustra esta experiência. Considerando que o mínimo valor detectável é dado por duas vezes o maior desvio padrão do sinal de cada patamar do degrau (2σ), a máxima resolução alcançável pelo sistema é 2×10^{-5} RIU.

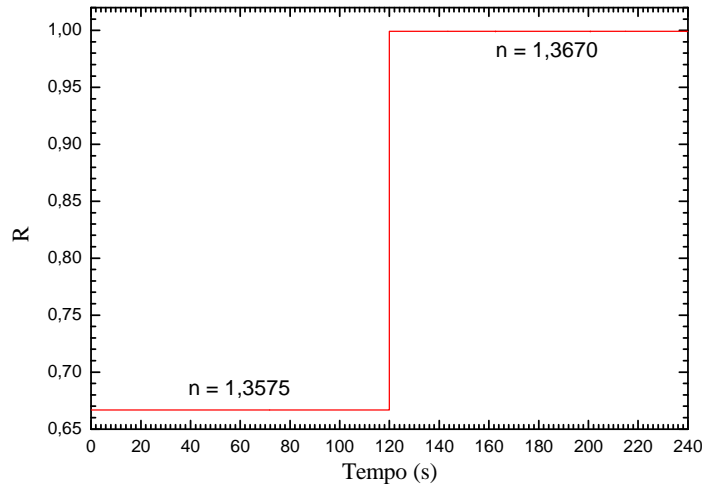


Figura 4.17 Estudo da resolução para medição de índice de refração.

Para caracterização em temperatura aqueceu-se água desionizada com índice de refração 1,333 até aproximadamente 50° e colocou-se na câmara de testes, o comportamento do sensor foi avaliado conforme a temperatura ia descendo. Para medição de temperatura utilizou-se, uma vez mais, um termopar. A Figura 4.18 mostra o comportamento do FBG2 para variações de temperatura, que para além da modulação em intensidade provocada pelo deslocamento do LPG, sofre também um deslocamento no seu comprimento de onda central, isto porque a variação da temperatura envolvente, altera o período quer do LPG quer do FBG, sendo o efeito do primeiro predominante, dado a ser aproximadamente 10 vezes mais sensível alterações de este parâmetro físico. É importante ainda acrescentar que o comportamento espectral do FBG1 é análogo ao do FBG2, diferindo na potência óptica reflectida, que para o caso diminui com o abaixamento da temperatura.

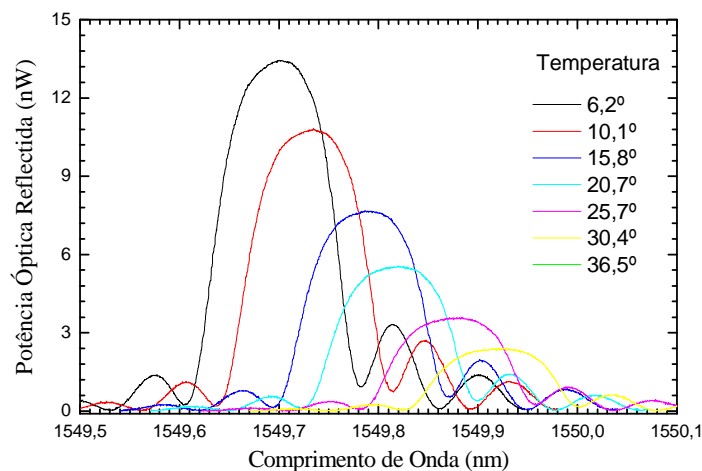


Figura 4.18 Comportamento do FBG₂ para variações de temperatura.

A Figura 4.19 mostra o comportamento do parâmetro R e o deslocamento em comprimento de onda em função da variação da temperatura. A potência normalizada apresenta um comportamento linear exibindo uma sensibilidade de $3,6\%/1\text{ }^\circ\text{C}$. O comprimento de onda central do FBG_2 como era de esperar varia também com a alteração da temperatura, este deslocamento é também linear, a razão de $9,6\text{pm}/^\circ\text{C}$.

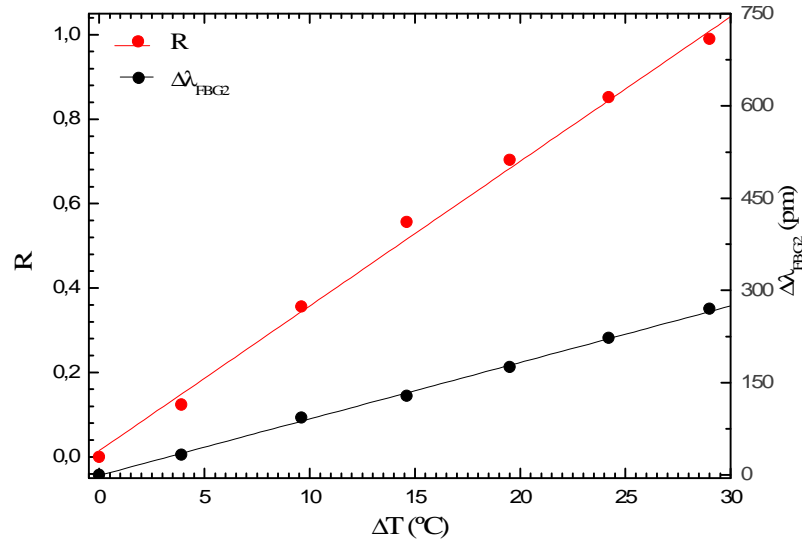


Figura 4.19 Resposta do sensor a variações de temperatura.

A medição do índice de refração é fortemente dependente da temperatura, o aumento da temperatura diminui o índice de refração; por exemplo na água esse decréscimo corresponde aproximadamente a 2×10^{-5} RIU/ $^\circ\text{C}$. Por outro lado, a sensibilidade da rede de período longo quer ao índice de refração quer à temperatura, afecta a medida de R em função de ambos. Esta circunstância obriga à existência de um mecanismo de discriminação destes dois parâmetros. Monitorar o deslocamento em comprimento de onda de uma das redes de Bragg (FBG_2) permite-nos conhecer a temperatura independentemente do índice de refração. Assim, conhecido R , o método matricial descrito na secção 2.5.1 e os valores de sensibilidade obtidos na caracterização do sensor, permitem-nos escrever a seguinte matriz:

$$\begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0,1091 \\ 0,0251 & -0,001 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R \\ \Delta\lambda_2 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

a qual possibilita medição simultâneas de temperatura e de índice de refração. Para o confirmar, aqueceu-se água destilada até os 45°C e à medida que ia arrefecendo foram-se agregando concentrações controladas de etileno glicol de modo a aumentar o índice de refração. Quer a temperatura, quer o índice foram medidos em separado, com um termopar e com o refractómetro de *Abbe*, respectivamente. O comportamento espectral da cabeça sensora, foi

avaliado. A Figura 4.20 ilustra esta experiência. Retirou-se o valor de R e de $\Delta\lambda_{\text{FBG}_2}$ e com recurso ao método matricial discriminou-se os valores correspondentes aos parâmetros desejados.

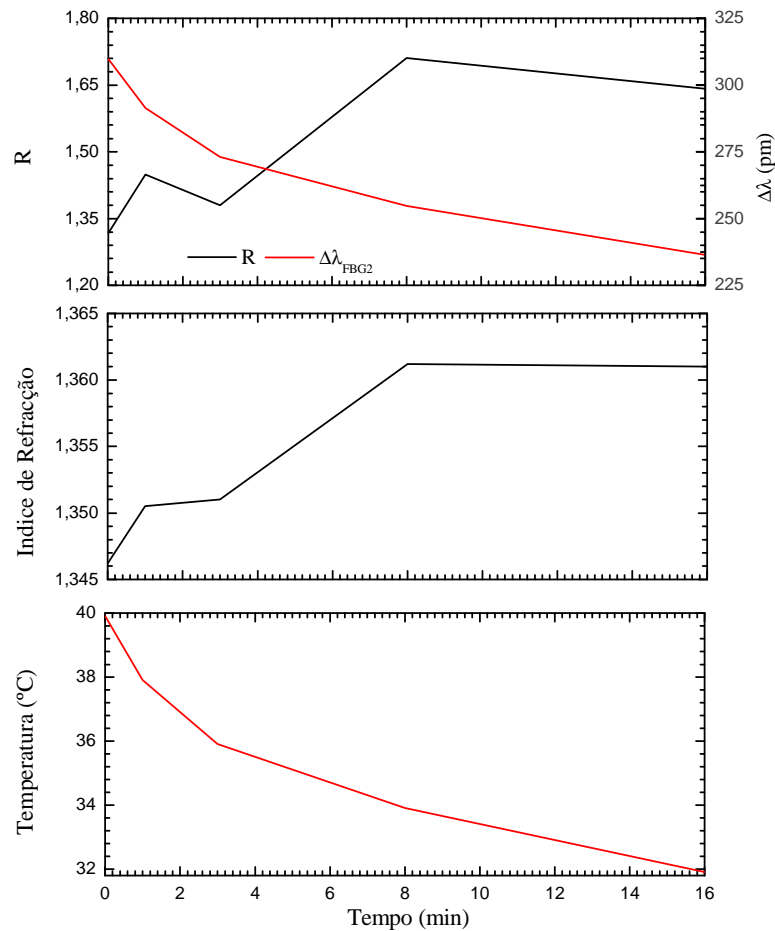


Figura 4.20 Medição simultânea de temperatura e índice de refração

O gráfico da parte superior mostra os valores medidos pela cabeça sensora referentes a potência óptica normalizada (R) e ao deslocamento em comprimento de onda do FBG_2 ($\Delta\lambda_{\text{FBG}_2}$). Os outros dois gráficos correspondem ao valor do índice e temperatura recuperados através do método matricial. Relativamente a mudança do índice de refração por efeito da temperatura, um sistema de post processamento, poderá, conhecida a temperatura e índice de referencia corrigir o valor através da adição ou subtração de uma constante.

4.3 DISCUSSÃO E TRABALHO FUTURO

Demonstrou-se um sistema sensor LPG/FBG para medição simultânea de temperatura e índice de refração. A configuração sensora afigura de características favoráveis, como excelente

resolução, resposta linear, discriminação de índice de refração e temperatura e a possibilidade de leitura em reflexão.

As variações de índice de refração provocam o deslocamento do LPG produzindo variações na intensidade óptica reflectida pelas redes de Bragg. O período das redes de Bragg não é afectado por variações de índice de refração circundante, pelo que os FBGs mantêm a sua posição espectral para variações de índice. A resolução auferida pelo sistema sensor para medição de índice de refração é de aproximadamente 2×10^{-5} RIU. Estudos anteriormente realizados permitiram concluir que o índice de refração varia com a salinidade à taxa de 2×10^{-4} RIU/ 1ppm salinidade [79]. Esta dependência entre a salinidade e o índice de refração indica que a resolução permitida pelo sistema será suficiente para medir as variações de salinidade da ria uma vez que estas oscilam entre 0-5%, traduzindo-se numa variação de índice de refração aproximada entre 1,3330 e 1,3420.

As variações de temperatura provocam o deslocamento do LPG e dos FBGs. Sendo o deslocamento do primeiro predominante. Este deslocamento uma vez mais alterará a intensidade óptica reflectida pelas redes de Bragg. O deslocamento em comprimento de onda dos FBGs permite-nos conhecer a temperatura. A sensibilidade do LPG quer a temperatura quer ao índice de refração obrigou a utilização de um mecanismo de discriminação destes dois parâmetros, para tal o método matricial foi o escolhido.

Espera-se em breve colocar os sensores num cabo de fibra óptica ao largo da costa na ria de Aveiro, para tal é necessária a concepção de um encapsulamento robusto e estável. A preparação de uma unidade fixa para interrogação dos sensores, bem como, o desenvolvimento de uma aplicação Web para o tratamento e exposição dos dados medidos, são tarefas que terão ainda de ser executadas.

Capítulo 5 CONCLUSÕES

A preservação do espaço em que vivemos é conseguida através da monitorização contínua dos recursos, assim como a detecção de substâncias poluentes. A utilização da tecnologia da fibra óptica na monitorização de parâmetros ambientais apresenta vantagens, como elevada sensibilidade, medição remota e capacidade de multiplexagem. Em particular, as redes de difracção em fibra óptica desempenham um papel importante dentro da área. Os FBGs oferecem facilidade de interrogação e uma assinatura espectral bem definida que lhe conferem leitura bastante precisa, que pode ser utilizada na interrogação de outras estruturas. A sua natureza reflectiva permite a sua utilização em interferómetros de fibra. Por outro lado, os LPGs mostram sensibilidade intrínseca ao índice de refracção possibilitando a detecção indirecta ou indirecta de um conjunto de parâmetros. A utilização de membranas de sensibilidade selectiva permite a utilização de estes dispositivos na detecção de um conjunto vasto de grandezas químicas.

Esta dissertação consistiu no estudo, concepção e caracterização de sensores em fibra óptica para monitorização ambiental. Dentro do trabalho realizado foram concebidos dois sistemas sensores.

Com o objectivo de monitorar ácido acético em bioreactores, foi desenvolvida uma cabeça sensora baseada numa cavidade Fabry-Pérot, utilizando um FBG e a ponta da fibra. De modo a tornar a resposta do interferómetro sensível ao ácido, um filme silane-PVP foi utilizado para revestir a extremidade da fibra. Para interrogação, inicialmente utilizou-se o OSA e posteriormente a técnica pseudo-heterodina. Quando interrogado pelo OSA, variações no comprimento de onda são observadas, a sensibilidade exibida foi de 2,71pm/1% do ácido. O sistema de interrogação pseudo-heterodina permite maior sensibilidade e converte variações de comprimento de onda em variações de fase. A sensibilidade exibida foi de 1°/0,01% de ácido com uma resolução de 0,2% v/v, tempo de resposta e recuperação de 6 e 4 segundos, respectivamente. Esta configuração apresenta potenciais vantagens, como o facto de operar espectralmente na janela das telecomunicações (1550 nm), não utiliza indicadores, evitando assim os problemas associados ao *leaching* e ao *bleaching*. Também o facto de ser lida em reflexão permite uma fácil monitorização remota. Por outro lado, a sua possibilidade de multiplexagem numa rede de sensores é uma característica bastante favorável. Espera-se proximamente otimizar os parâmetros de desempenho do sensor através da optimização do fabrico da membrana e do sistema de interrogação.

O segundo trabalho realizado trata de um sensor para medição simultânea de temperatura e salinidade, tendo em vista, uma aplicação real. Assim, permitirá obter dados em tempo real dos fluxos de água doce provenientes do Rio Vouga e dos fluxos de água entre o canal que liga o Rio Vouga (Canal do Espinheiro) ao oceano, bem como a distribuição da temperatura da água ao longo do canal. Para tal propósito, desenvolveu-se um sensor de intensidade auto-referenciado utilizando três redes de difracção, um LPG como elemento refractométrico e dois FBGs para interrogação da primeira e medição de temperatura. A configuração sensora aufere de características favoráveis, como excelente resolução, resposta linear, discriminação de índice de refracção e temperatura, leitura em reflexão e o facto de operar na janela das telecomunicações. Relativamente ao índice de refracção, a potência óptica normalizada variou 4%/0,001RIU e a mínima variação detectável foi de 2×10^{-5} . Relativamente à temperatura, o parâmetro R variou 3,6%/°C e o FBG₂ deslocou-se a razão de 9,6pm/°C. Utilizou-se o método matricial para medição simultânea de temperatura e índice de refracção. No futuro espera-se realizar testes da cabeça sensora *in situ* na ria de Aveiro. No entanto, será necessário antes a concepção de um encapsulamento apropriado. Para consulta dos dados desenvolver-se-á uma aplicação Web.

ANEXOS

- A.** Comunicações e Publicações decorrentes do trabalho efectuado

- B.** Artigo Submetido à “Sensors and Actuators B-Chemical”

- C.** Artigo Submetido à “Fiber and Integrated Optics”.

- D.** Artigo Apresentado no “Symposium On Enabling Optical Networks
And Sensors – SEON 2008”

A

COMUNICAÇÕES E PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO EFECTUADO

Do trabalho efectuado foi possível compilar as seguintes publicações que foram submetidas em Revistas e Conferências Científicas:

- C. Jesus, S. F. O. Silva, M. Castanheira, G. G. Aguilar, O. Frazão, P. A. S. Jorge, J. M. Baptista, "***Fibre-Optic Sensor For Acetic Acid Measurement Based on a Fabry-Perot Interferometer***" submetido à *Sensors and Actuators B-Chemical*
- C. Jesus, P. Caldas, O. Frazão, J. L. Santos, P. A. S. Jorge, J. M. Baptista, "***Simultaneous Measurement of Refractive Index And Temperature Using a Hybrid FBG/LPG Configuration***" submetido à *Fiber and Integrated Optics*.
- C. Jesus, P. Caldas, P.A.S. Jorge, J. M. Baptista, J. L. Santos, "***Simultaneous Measurement of Refractive Index And Temperature Using a Hybrid FBG/LPG Configuration***" apresentado "Symposium On Enabling Optical Networks And Sensors – SEON 2008"

B

**ARTIGO SUBMETIDO A “SENSOR AND ACTUATORS B-
CHEMICAL”**

FIBRE-OPTIC SENSOR FOR ACETIC ACID MEASUREMENT BASED ON A FABRY-PEROT INTERFEROMETER

C. Jesus^{1,2}, S. F. O. Silva^{1,3}, M. Castanheira¹, G. González Aguilar¹, O. Frazão^{1,3}, P. A. S. Jorge¹, J. M. Baptista^{1,2}

¹INESC Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007, Porto, Portugal.

²Universidade da Madeira, Dept. de Matemática e Engenharias, Penteadá, 9000-390 Funchal, Portugal.

³Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.

Corresponding Author: (jmb@inescporto.pt)

ABSTRACT

An optical fibre sensor for carboxylic acid species determination is presented. The sensing probe uses a Fabry-Perot interferometer formed by a fibre Bragg grating (FBG) and by the Fresnel reflection of the fibre end. The chemical sensitivity of the interferometer cavity is obtained after coating the fibre end with a silane-PVP composite. Results are presented showing that the wavelength of the interferometric peaks changes with acetic acid concentration, enabling its discrimination. Coupling the optical fibre probe with a serrodyne modulated readout interferometer enabled pseudo-heterodyne interrogation and the detection of acetic acid with a sensitivity of 1 deg/0.01% CH₃COOH and a resolution of 0.2%. The results presented demonstrate the potential of the proposed scheme to operate as a sensitive chemical sensor platform.

INTRODUCTION

Acetic acid and other carboxylic acid species play an important role in many processes of food and chemical industries. In particular, the operation of anaerobic reactors is highly dependent on the balance of these chemical species. Anaerobic digesters are based on methanogenic bacteria and are highly attractive facilities for combined waste water treatment and energy generation.

However, a very careful control of temperature, pH and other process parameters are required to maintain a sustainable operation. Due to buffer effects, most of the times, pH control is not a reliable indicator of the bioreactor health, whose operation can be seriously compromised by the build up of the concentration of volatile fatty acids. Typically, the determination of such species is associated with expensive and time consuming techniques, like gas-liquid chromatography, that most often don't provide timely feedback. In this context, a simple and compact sensor capable of rapid analytical quantification of the reactor acid content would provide the industry with an extremely valuable tool for process control [1].

In this field, optical fibre sensors with immunity to electromagnetic interferences, biocompatibility, remote sensing ability and miniaturization, constitute a technologically attractive solution that can be used to monitor a variety of processes in food industry and environmental applications [2-4]. During the past decade some optical solutions have been proposed for on-line acetic acid detection. An absorption based fiber optic sensor for acetic acid was demonstrated by Kurauchi et al [5]. The colorimetric sensitive layer was obtained by immobilization of Bromopyrogallol Red in a chitosan/Poly(vinyl alcohol) membrane. A response time of 1 min to 5% v/v change in acetic acid concentration with a relative standard deviation of 2% was demonstrated. Long term stability and immunity to inorganic acids and/or non-volatile coexistents was achieved by using a protective Teflon membrane which, however, increased the response time to 5 min. More recently, using polyaniline films deposited in polystyrene sheets it was demonstrated a non-invasive absorption based sensor [6]. Acetic acid was measured in the gaseous phase in the headspace of a container with a limit of detection of 5% in the 0%-100% concentration range. In a different approach, an evanescent wave sensor using a sensitive cladding layer which introduced refractive index changes in the presence of the analyte was patented by Muto S. [7]. A variety of configurations and techniques, including fluorescence, absorption and reflectance based sensors for detection of similar volatile organic compounds have been recently reviewed by Elosua et al [8]. The same authors have recently demonstrated the use of a Fabry Perot cavity sensor assembled by using Layer-by-Layer electrostatic self-assembly technique to measure volatile compounds. However, the sensor was simply interrogated in reflection taking no advantage of the interferometric sensitivity [9, 10].

This work describes a compact optical fibre sensor for acetic acid detection built using standard telecom optoelectronics components. The sensor head is based on a Fabry-Perot cavity set up by a Bragg grating and by the fibre tip reflection end. In order to make the interferometer response sensitive to acetic acid variations (CH_3COOH), a PVP (Poly-Vinyl-Pyrrolidone) sol-gel polymer

film was deposited in the fibre tip end. The spectral analysis of the sensor response using an optical spectrum analyser clearly demonstrated that the sensor output was given by an interferometric channelled spectrum whose phase and visibility were a function of acetic acid concentration, enabling the sensor interrogation using a sensitive pseudo-heterodyne interrogation technique.

EXPERIMENTAL SETUP

SENSOR HEAD DESIGN

PREPARATION OF FABRY PEROT-CAVITY

Figure 1 shows a scheme of the sensing head for the developed system which is formed by a low-reflectivity Fibre Bragg grating (FBG) structure ($R \approx 4\%$) with a central wavelength of $\lambda_B \approx 1550\text{nm}$, located 20 mm away from the tip of the fibre. Thus, a Fabry-Perot cavity is formed with the Fresnel reflection of the fibre end. In order to obtain a 4% Fresnel reflection, the fiber tip was cleaved, perpendicular to the direction of light propagation using standard tools [6].

For the FBG fabrication, a standard single mode fibre (SMF-28) with a germanosilicate core (3 mol%) of 8.2 μm diameter was previously cold hydrogenated with a pressure of 100 atm. The FBG was written using a 10 mm length diffractive phase mask ($\Lambda = 1062\text{ nm}$), illuminated with a KrF type laser operating at a 248 nm wavelength.

PREPARATION OF SENSING MEMBRANE

The sol-gel precursor was prepared by hydrolysing TEOS dissolved in ethanol with HCl 0.1 mol during the hydrolytic procedure, 3.9 weight percent PVP was added to ensure a good integration in the SiO_2 matrix. The extremity of the Fabry-Perot cavity was dip coated with in the polymer solution and the resulting film was cured at 100 °C for a 4 hour period. Figure 2 shows the sensing head interferometric output during different stages of the fabrication process: before polymer deposition; after polymer deposition and when submersed in an acetic acid solution. Changes in the wavelength pattern and corresponding visibility are clearly visible that are due to the changes in refractive index observed.

In order to characterise the sensor structure, the coated fibre tip was immersed in a sample solution and the interferometric output was first observed in an optical spectrum analyser (OSA) while the concentration of acetic acid was changed. The sensing system was then tested for dynamic response in a high sensitivity pseudo-heterodyne interferometric interrogation technique.

SETUP CONFIGURATION

Figure 3 shows the experimental setup of the optical fibre sensor system for the detection of carboxylic species using an OSA.

In this experiment, an erbium-doped wide spectrum source (100 nm), an optical circulator that enables the analysis of the signal reflected by the Fabry-Perot cavity, and an Advantest Q8384 Optical Spectrum Analyser (OSA) with a maximum resolution of 10 pm were used. Due to the sensitivity of the FBG to deformation and strain, and in order to avoid measurement errors while handling, the sensor head was fixed to a suitable rigid support.

In order to characterise the behaviour of the sensor head according to the acetic acid concentration (CH_3COOH), the tip of the fibre was submerged in a container with deionised water. Periodically, controlled amounts of acid were added to the water in order to gradually vary the acid concentration in the 5~33% v/v range. Magnetic stirring was used to homogenise the solution.

When interrogated with the OSA, the cavity presented an interference pattern that was sensitive to the acid concentration. The gradual increase in the volume of the analyte caused an observable shift of the interferometric fringes which is illustrated in Figure 4.

These results clearly indicate that the presence of the analyte creates a change in the refractive index of the sensing membrane introducing changes in the optical path of the cavity and consequently modifying the phase of the interferometric pattern. Most probably, the presence of acetic acid in the solution makes the polymer to swell and this expansion is responsible for a refractive index change, which is proportional to the analyte concentration.

Figure 5 represents the wavelength shift according to the acid concentration. A linear response of the wavelength change with the acid concentration was found ($R=0.989$, where R is the correlation coefficient of the linear regression). The increase in the acid concentration changes the wavelength with a sensitivity of 2.71 pm/1% acid. The OSA resolution (10pm) imposes a limit of

detection approximately of 4% v/v. Even with high resolution spectrometers, the accuracy is typically in the range of 1 pm. Therefore, direct spectral interrogation would impose a limit of detection of roughly 0.4% v/v. However, the nature of the sensing mechanism enables high sensitivity interferometric readout schemes to be implemented.

PSEUDO-HETERODYNE INTERROGATION TECHNIQUE

Figure presents the experimental setup of the sensor system using a pseudo-heterodyne interrogation technique. This low coherence interferometry technique enables the measurement of small phase variations in the Fabry-Perot cavity, thus increasing its sensitivity considerably.

In this experimental set-up, the optical signal reflected in the cavity is guided to a receptor interferometer by the optical circulator. The receptor interferometer is a conventional fibre Michelson where one of the arms varies its length with a linear translation stage in order to adjust the optical phase delay with the sensor interferometer. The fibre on the other arm is wound around a PZT ring that is modulated by a saw tooth waveform, with an 83 Hz frequency and adapted amplitude in order to obtain an appropriate signal for the pseudo-heterodyne detection. After adequate filtering, the measurement output arises as a phase shift on the sinusoidal carrier signal, which can be retrieved using a lock-in amplifier.[11]

The pseudo-heterodyne interrogation enables the measurement of small phase variations on the interferometer, and consequently, the detection of small changes in the volume of acid. In order to demonstrate this possibility, the experiment was repeated for more diluted concentrations of the acid.

Figure shows the response of the sensor system to more diluted concentrations of the target specie. It was observed that the phase was changed by 1 degree for each 0.01% v/v change in the concentration of acetic acid. The phase response was seen to depend linearly on the acid concentration ($R=0.999$). The system also measures the amplitude of the generated carrier that is proportional to the visibility. Although additional information could be extracted from visibility measurements, the amplitude is also sensitive to any phenomenon that affects the optical power level, reducing the reliability of such measurements.

Figure shows the reversibility of the sensor response, as well as the repeatability of the obtained output. For this study, the sensing head was alternately placed in distilled water and an acetic acid solution (1.5% v/v) for a controlled period of time (120 seconds). The resolution achieved by

this system is approximately of 0.2% v/v of acetic acid, considering that the minimum detectable value is provided by twice the signal standard deviation (2σ). Estimated response and recovery times were approximately 6 seconds and 4 seconds, for the deionised water and the acid solution (1.5%), respectively.

Due to some instability in the interferometric interrogation system arising from phase noise and vibrations, the phase resolution of the readout setup was limited to approximately ± 4 deg. However, it is well known that in well stabilized similar systems is typically possible to obtain resolutions in the range of 0.1 deg. Therefore, if proper stabilization of the readout interferometer can be attained, the sensing system proposed here can increase its resolution by at least an order of magnitude.

Potential problems of this sensing system include cross sensitivity to strain, temperature and other volatile organic acids. The temperature and strain response arise from the FBG sensitivity to these parameters. Therefore, proper packaging can be used to stabilize temperature and strain without compromising the chemically sensitive tip. The cross sensitivity to chemical parameters, on the other hand, which is the subject of ongoing work, must be dealt with by chemical modification of the sensing layer or by use of protective/selective membranes.

CONCLUSION AND FUTURE WORK

An acetic acid sensor based on a fibre Fabry-Perot cavity set up by a Bragg grating and a polymer cladding on the tip of the fibre was demonstrated. When exposed to the analyte, the sensor presents an accentuated phase variation (linear and reversible).

With the pseudo-heterodyne interrogation, it is possible to obtain a significant gain in sensitivity ($\sim 20\times$) when compared to the direct observation of the spectrum with the OSA. A minimum detectable value of 0.2% was obtained. This value can be increased by more than one order of magnitude if the interferometric noise in the pseudo-heterodyne interrogation is minimised.

It is expected that future work improves sensor parameters, such as sensitivity, response and recovery times, which can be achieved through the study of the sensor behaviour according to the variation of the membrane manufacturing parameters. Sensitivity can also be improved with the use of signal processing techniques. The optimised pseudo-heterodyne system will enable the measurement of 0.06° variations, enhancing the discrimination of variations induced by the acid and the variations of the refractive index.

This configuration has potential advantages such as the fact that it operates spectrally on the telecommunication window (1550nm) and it does not use indicators, thus avoiding the problems associated with leaching and bleaching. Also, this configuration is addressed in reflection and can be also multiplexed in a network of sensors. The chemical modification of the sensitive layer will allow the same sensing scheme to be applied to a variety of chemical parameters, enabling the implementation of multiparameter/multipoint sensing networks to be used in a variety of applications.

ACKNOWLEDGMENTS

Carlos de Jesus would like to thank the financial support given by the Research Project – OPTIC-ALGAE, PTDC/BIO/71710/2006, of the Portuguese National Scientific Foundation (FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia). The authors would like to thank also Paulo Caldas for his initial contribution.

REFERENCES

1. Cooney M., et al., Two-phase anaerobic digestion for production of hydrogen-methane mixtures. *Bioresource Technology*, 2007. 98(14): p. 2641-2651.
2. Wolfbels O.S., Fiber-optic chemical sensors and biosensors. *Analytical Chemistry*, 2008. 80(12): p. 4269-4283.
3. Narayanaswamy R. and Wolfbeis O.S., eds. *Optical Sensors - Industrial Environmental and diagnostic Applications*. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, ed. O.S. Wolfbeis. 2004, Springer: Berlin.
4. Holst G. and Mizaikoff B., Fiber Optic Sensors for Environmental Applications, in *Handbook of Optical Fibre Sensing Technology*. 2002, John Wiley & Sons, LTD. p. 729-755.
5. Kurauchi Y., et al., Fiber-optic sensor with a dye-modified chitosan poly(vinyl alcohol) cladding for the determination of organic acids. *Analytical Sciences*, 1996. 12(1): p. 55-59.
6. Asijati E., et al., Non-invasive Optical Chemical Sensor Based on Polyaniline Films for Detection of Ammonia and Acetic acid Solutions, in *2005 Asian Conference on Sensors and The International Conference in Pharmaceutical and Biomedical Research Proceedings*. 2005, IEEE: Kuala Lumpur, Malasya. p. 2.

7. Muto S, and Morisawa M., Acetic acid concentration detector sensor for use in e.g. foodstuff application, has sensitive cladding layer which swells in presence of acetic acid around core of optical fiber, U. o. Yamanashi (UYYA-Non-standard), Editor. 2006: Japan.
8. Elosua C., et al., Volatile organic compound optical fiber sensors: A review. *Sensors*, 2006. 6(11): p. 1440-1465.
9. Elosua C., et al., Development of an in-fiber nanocavity towards detection of volatile organic gases. *Sensors*, 2006. 6(6): p. 578-592.
10. Terrones S.C., et al., Volatile-organic-compound optic fiber sensor using a gold-silver vapochromic complex. *Optical Engineering*, 2006. 45(4): p. 044401-1/7.
11. Jackson D.A., et al., Pseudoheterodyne Detection Scheme for Optical Interferometers. *Electronics Letters*, 1982. 18(25-2): p. 1081-1083.

FIGURES

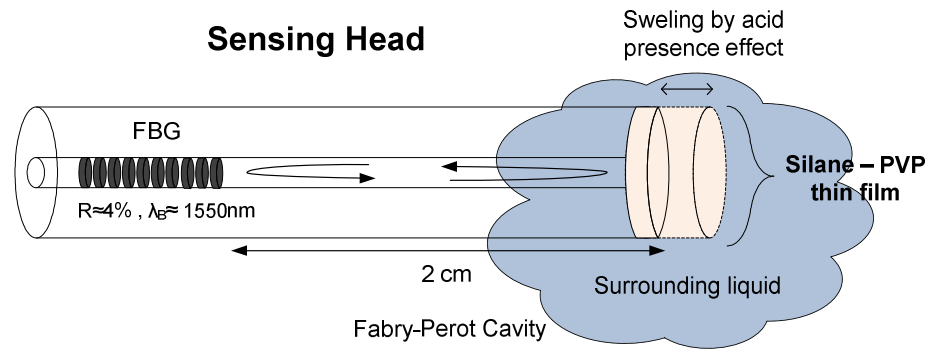


Figure 1 - Sensing head used for the detection of carboxylic species, formed by a Fabry-Perot cavity between the FBG and the Fresnel reflection of the of the fibre end.

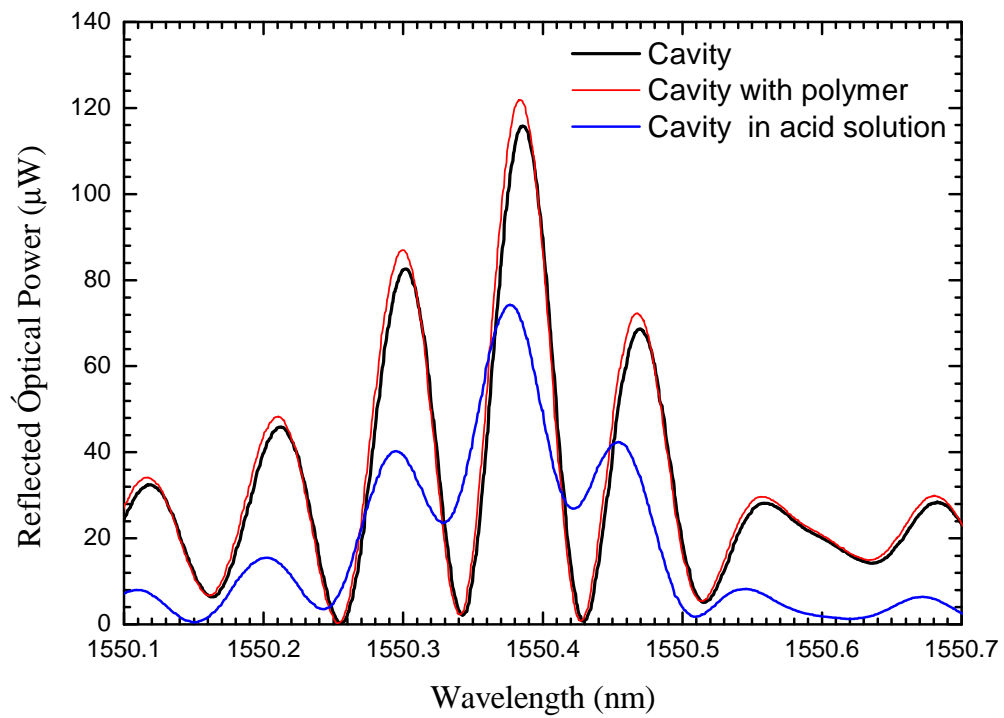


Figure 2 - Sensor head response for different stages: before polymer deposition; after polymer deposition and when submersed in an acid solution.

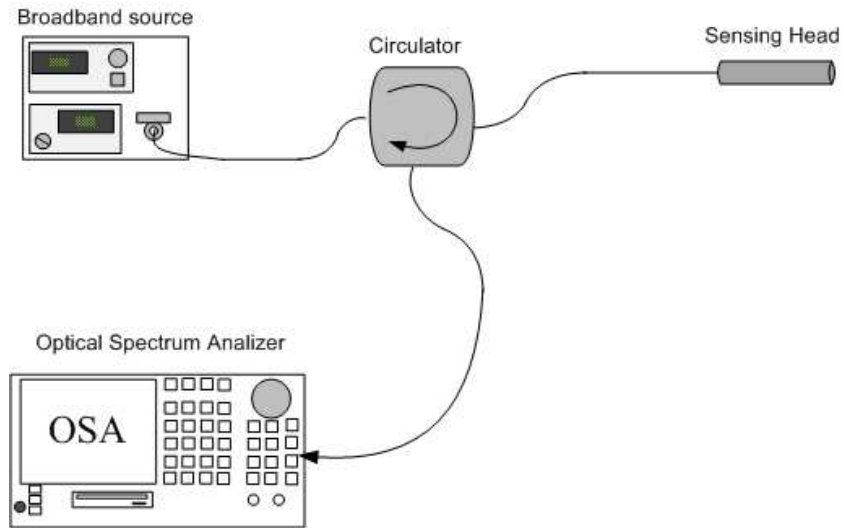


Figure 3 - Experimental setup of the carboxylic species sensor using an OSA.

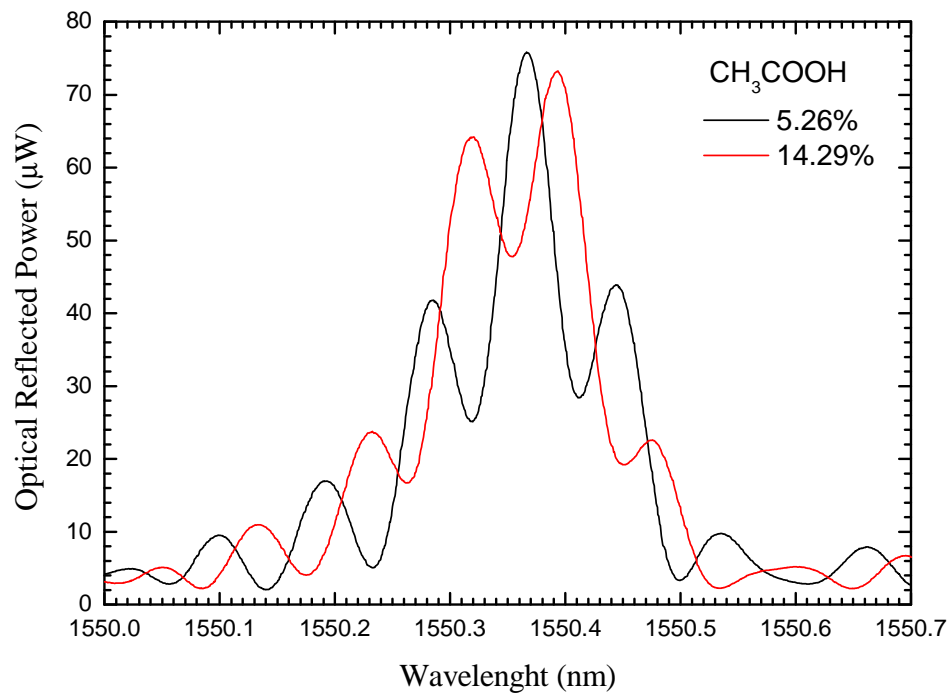


Figure 4 - Interference pattern for two acetic acid concentrations.

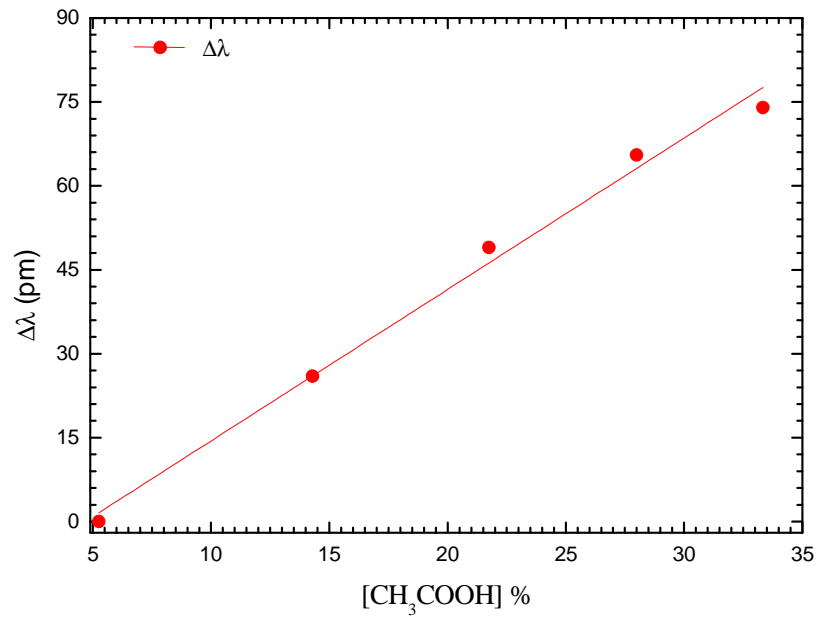


Figure 5 - Sensor response in terms of wavelength change ($\Delta\lambda$) for different acetic acid concentrations.

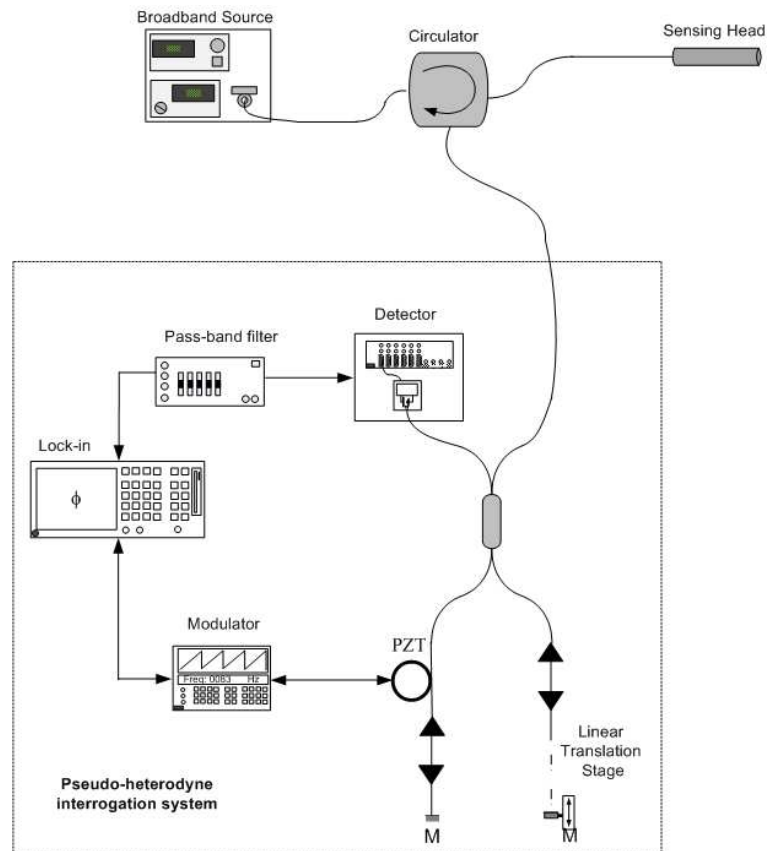


Figure 6 - Sensor system using a pseudo-heterodyne interrogation system.

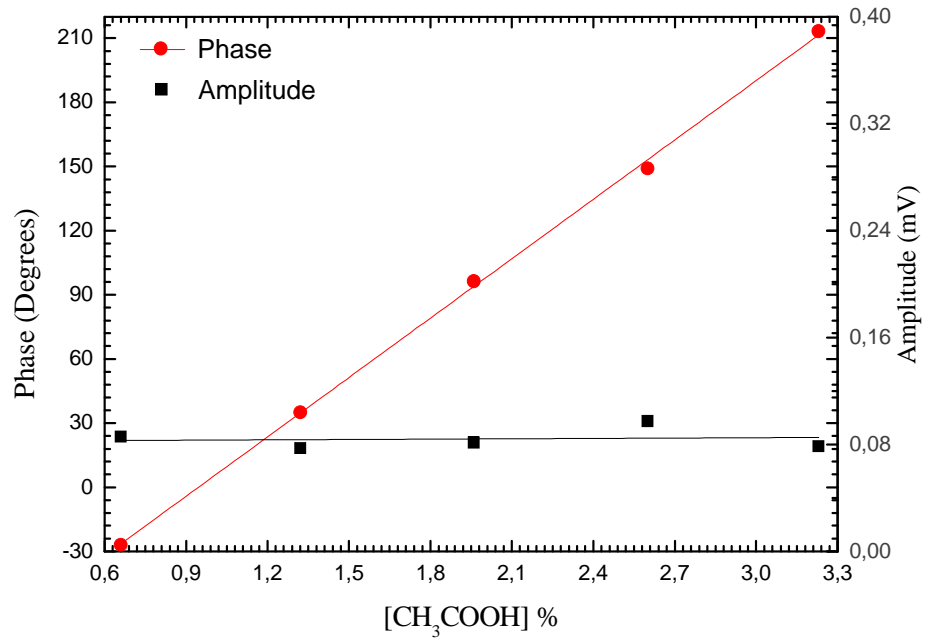


Figure 7 - Response of the sensor head to small concentration variations of the acetic acid.

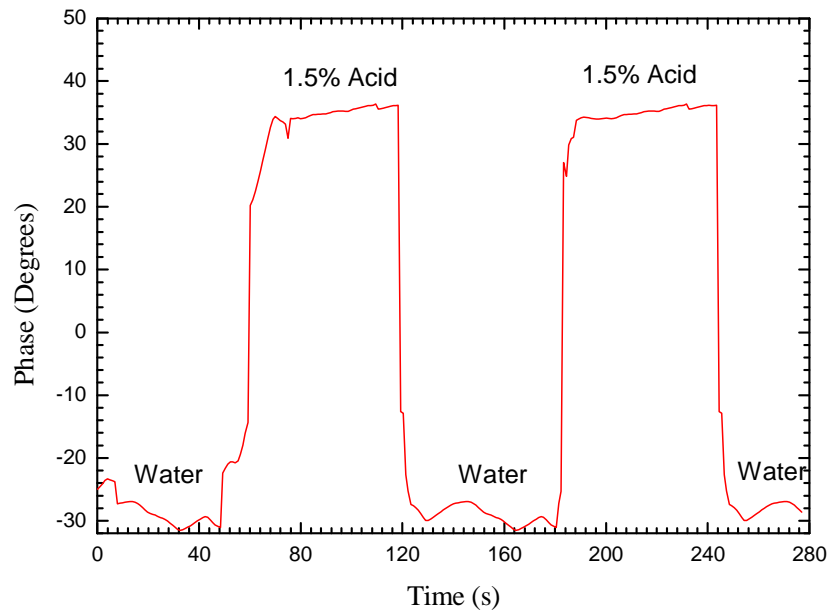


Figure 8 – Sensor dynamic behavior showing the reversibility of the phase response.

C

**ARTIGO SUBMETIDO A “FIBER AND INTEGRATED
OPTICS”**

SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF REFRACTIVE INDEX AND TEMPERATURE USING A HYBRID FBG/LPG CONFIGURATION

C. Jesus^{1,2}, P. Caldas^{1,4}, O. Frazão^{1,3}, J. L. Santos^{1,3}, P. A. S. Jorge¹, J. M. Baptista^{1,2}

¹INESC Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007, Porto, Portugal.

²Universidade da Madeira, Dept. de Matemática e Engenharias, Campus da Penteadá, 9000-390 Funchal, Portugal.

³Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4169-007 Porto, Portugal.

⁴Escola Superior de Tecnologia e Gestão, IPVC, Av. do Atlântico, 4900-348 Viana do Castelo, Portugal

Corresponding Author: (ofraza@inescporto.pt)

ABSTRACT

A fiber optic sensing system for simultaneous measurement of refractive index and temperature, based on a hybrid fiber Bragg grating/Long Period Grating arrangement is described. The experimental results show that this setup has a good performance in terms of linearity and sensitivity, the ratiometric output changes 4%/0.001RIU and 3.6%/°C, respectively. The sensor resolution for refractive index is $\approx 0.2 \times 10^{-5}$ RIU. The simultaneous measurement of refractive index and temperature was demonstrated. The sensing configuration has the ability to be readout in reflection and works in the telecommunications window.

INTRODUCTION

It is currently recognized that the measurement and control of physical, chemical and biological parameters in natural environments is of large importance for ecosystems monitoring and protection. In this context, the refractive index and temperature measurements in coastal and estuary environments are required as part of a process directed to the health assessment of their biodiversity. The refractive index has been used to measure salinity of seawater, detection of

water pollutants and monitoring of water quality. In particular, the level of salinity is determinant not only for the lagoon life species but it is also an indicator of water conductivity, a parameter that is essential in the context of utilization of electromagnetic techniques for the study of tidal dynamics by measurement of induced currents generated by huge masses of water in motion [1].

In this field, fiber optic sensors offer important advantages such as high sensitivity, small size and capability for on-site, real-time, remote and distributed sensing. Optical fiber gratings, including fiber Bragg gratings (FBGs) and long-period fiber gratings (LPGs), are key elements in many optical telecommunications and sensing applications. They are characterized by a periodic index modulation of the refractive index of the core of a single mode fiber (SMF), where LPG's period is much longer (hundreds of microns) than FBG's period (typically half wavelength). This structural difference results in devices with fundamentally different properties and with a strong potential of application [2-4].

Several fiber gratings based sensors have been proposed. A simple Fabry-Pérot cavity with FBG and fiber tip was demonstrated for refractive index (RI) measurement [5]. Another scheme, based on two FBGs, was used for simultaneous measurement of temperature and salinity, where one of the FBGs presents a smaller diameter of the cladding allowing greater interaction of the evanescent field with the surrounding liquid [6]. Other FBG techniques based on the application of specific coatings have also been studied. For example an FBG coated with a hydrogel has been demonstrated as a salinity sensor [7], another system comprehending two FBGs, one coated with a polyimide sensitive to the refractive index and another with a temperature sensitive acrylate polymer was used for simultaneous measurement of temperature and salinity [8].

Other fiber optic sensors for salinity incorporating LPGs have been developed. For instance, a single LPG has been used as a sensitive refractometer [9]. A more advanced LPG based interferometric configuration was also demonstrated [10]. Other examples include a system with two LPGs where one is etched, enabling the simultaneous measurement of temperature and salinity [11]. Moreover, the coating of LPGs with thin films to increase sensitivity to environmental parameters has also been the subject of study [12]. Another type of refractometric fiber optic sensors has been used for measurement of salinity such as the use of Surface Plasmon Resonance (SPR) techniques which offer very high sensitivity [13, 14]. Nevertheless, these configurations are readout in transmission or require etching processes which introduce fragility in the fiber sensor.

In this paper we demonstrate an alternative configuration for simultaneous measurement of refractive index (n) and temperature based on a hybrid system with one LPG for refractive index sensing and two FBGs for dynamic interrogation system and temperature compensation.

EXPERIMENTAL

The hybrid FBG/LPG sensor and detection system are shown in the Figure 6.. This setup was used for simultaneous measurement of temperature and strain [15]. The sensing head consists of three gratings, one LPG with period $\Lambda = 395\mu\text{m}$ (written by electric-arc technique) and center wavelength $\lambda_{LPG}=1545\text{nm}$, and two FBGs (written by UV-phase mask technique), with center wavelengths $\lambda_{FBG1}=1540\text{nm}$ and $\lambda_{FBG2}=1550\text{nm}$, respectively. The gratings are arranged as depicted in figure 1, the first grating is the LPG and next were the two FBGs where the relative spectral position of each grating was chosen in order to have one reflection peak on each side of the LPG resonance. The inset in Figure 6 shows also the relative spectral position of the gratings and their behavior for two different refractive indices.

With the proposed configuration, the resonant peak of the LPG shifts in wavelength in accordance with the variations of the n of the surrounding medium. This perturbation thus changes the intensity of light reflected by the two FBGs. The n measurement can be obtained in reflection, by simple calculation of the ratio between the intensities reflected by the two FBGs. This ratio is proportional to the wavelength shift, and thus to the external refractive index, but is independent of any other optical power fluctuations. Temperature, on the other hand can be obtained by monitoring the shifts of the center wavelength of either one of the FBGs. The temperature and refractive index response of the LPGs were previously measured and were approximately $98 \text{ pm}/^\circ\text{C}$ and $95 \text{ pm}/0.001\text{RIU}$, respectively. The sensing scheme shown in Figure 6 was implemented to test and characterize the hybrid configuration. An erbium doped fiber broadband source that emits in the 1550 nm range was used. The power spectrum was measured with an optical spectrum analyzer (maximum resolution of 10 pm). In the distal end of the sensing head, index matching gel was used in order to avoid Fresnel reflection. For calibration, the sensing head was immersed in samples of water mixed with different percentages of ethylene glycol, at constant temperature (20°) to provide for refractive index standards. The liquid samples were previously characterized by an Abbe refractometer using the sodium D line (589 nm) [6]

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 7A presents the modulation of the optical power reflected by FBG₁ which was caused by the shift of the LPG resonance as consequence of the changes in the n of the surrounding medium. As the refractive index increases, the LPG resonance starts to overlap the FBG₁ resonance, and the power reflected by FBG₁ is attenuated. As expected, the central wavelength of the FBG spectrum is independent of the refractive index changes. Figure 2 B) illustrates the spectrum behavior of the FBG₂ spectrum when the sensing head is subjected to an increase of temperature. In this case not only the wavelength shifts towards longer wavelengths, but is also attenuated due to the interaction with the LPG resonance.

In order to analyze the refractive index variation, a normalized power ratio of the two FBGs was defined ($R = I_1 - I_2 / I_1 + I_2$), where I_1 and I_2 are the reflected intensities of FBG₁ and FBG₂, respectively. In Figure 8 the responses of the R parameter as a function of the refractive index variation is shown, together with the measurement of the center wavelength of FBG₂. It is observable a linear variation of the R parameter against the n variation (4%/0.001RIU). On the other hand, the wavelength shift of FBG₂ is negligible, and is probably due to minute temperature fluctuations.

To obtain the resolution in the measurement of refractive index, the sensing head was subjected to a step change of n (Figure 9). From this approach, a refractive index resolution of $\approx 2 \times 10^{-6}$ was obtained considering a minimum detectable signal of 2 times the standard deviation.

For temperature characterization, the sensing head was immersed in distilled water. Figure 5 shows the optical spectra of FBG₂ in response to temperature changes, in the range of 5°C to 31°C, where a variation of 9.30 pm/°C was observable. The expected variation of the refractive index with temperature is very low and approximately $0.2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ [16]. Nevertheless, due to the wavelength shifts of both the FBGs and the LPG, the R parameter is affected by temperature (3.6%/°C). The responses of the R parameter and of the $\Delta\lambda_{\text{FBG2}}$ to temperature variations are shown in Figure 10.

The dual response of the FBGs power ratio (R parameter) and the FBG₂ wavelength allows us to write a conditioned system of two equations for Δn and ΔT , given in matrix form:

$$\begin{bmatrix} \Delta T \\ \Delta n \end{bmatrix} = \frac{1}{-K_{nR}K_{T\lambda}} \begin{bmatrix} 0 & -K_{nR} \\ -K_{T\lambda} & K_{TR} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ \Delta\lambda \end{bmatrix}$$

where K_{nR} and $K_{T\lambda}$, the matrix coefficients, are the slopes of the lines represented in Figures 3 and 5, respectively [17].

$$\begin{bmatrix} \Delta T \\ \Delta n \end{bmatrix} = \frac{1}{-0.37} \begin{bmatrix} 0 & -39.87 \\ -0.0093 & 0.2 \times 10^{-5} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ \Delta \lambda \end{bmatrix}$$

From the R parameter and the FBG₂ wavelength responses, this equation allows recovering the refractive index and the temperature without ambiguity. To test this concept, simultaneous changes in temperature and refractive index were induced in the sensing head. Figure 11 presents the results of the simultaneous measurement of temperature and refractive index using the matrix method. For the refractive index, the results were also compared with the measured ones by the Abbe refractometer. As it can be seen they are in good agreement.

CONCLUSION

A compact sensing head based on the hybrid system LPG/FBG has been described. Its capability to the simultaneous measurement of refractive index and temperature has also been demonstrated. The sensing configuration exhibited a linear response with sensibility of 4%/0.001RIU and resolution of 2×10^{-5} . The sensing configuration has the ability to be readout in reflection. Therefore measurements can be performed using standard FBG interrogation units while having the advantage of the evanescent sensitivity of LPGs. Therefore it has good characteristics for application in salinity measurements, or for detection of pollutants and other chemical substance, provided the sensitive region is coated adequate chemically sensitive membranes.

ACKNOWLEDGMENT

Carlos de Jesus would like to thank the financial support given by the Research Project – OPTIC-ALGAE, PTDC/BIO/71710/2006, of the Portuguese National Scientific Foundation (FCT - Fundação para a Ciência e Tecnologia). Paulo Caldas would like to acknowledge the financial support of FCT (SFRH/BD/28653/2006)

REFERENCES

1. Dias, J.M., J.F. Lopes, and I. Dekeyser, Tidal propagation in Ria de Aveiro lagoon, Portugal. *Physics and Chemistry of the Earth Part B-Hydrology Oceans and Atmosphere*, 2000. 25(4): p. 369-374.
2. Vengsarkar, A.M., et al., Long-period fiber gratings as band-rejection filters. *Journal of Lightwave Technology*, 1996. 14(1): p. 58-65.
3. Vengsarkar, A.M., et al., Long-period fiber-grating-based gain equalizers. *Optics Letters*, 1996. 21(5): p. 336-338.
4. Bhatia, V., Applications of long-period gratings to single and multi-parameter sensing. *Optics Express*, 1999. 4(11): p. 457-466.
5. Silva, S.F.O., et al., Fibre refractometer based on a Fabry-Perot interferometer - art. no. 700446. 19th International Conference on Optical Fibre Sensors, Pts 1 and 2, 2008. 7004: p. 446-446
6. Pereira, D.A., O. Frazao, and J.L. Santos, Fiber Bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature. *Optical Engineering*, 2004. 43(2): p. 299-304.
7. Cong, J., et al., Fiber optic Bragg grating sensor based on hydrogels for measuring salinity. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2002. 87(3): p. 487-490.
8. Men, L.Q., P. Lu, and Q.Y. Chen, A multiplexed fiber Bragg grating sensor for simultaneous salinity and temperature measurement. *Journal of Applied Physics*, 2008. 103(5): p. -.
9. Lee, B.H., et al., Displacements of the resonant peaks of a long-period fiber grating induced by a change of ambient refractive index. *Optics Letters*, 1997. 22(23): p. 1769-1771.
10. Falate, R., et al., Refractometric sensor based on a phase-shifted long-period fiber grating. *Applied Optics*, 2006. 45(21): p. 5066-5072.
11. Yan, J.H., et al., Simultaneous measurement of refractive index and temperature by using dual long-period gratings with an etching process. *Ieee Sensors Journal*, 2007. 7(9-10): p. 1360-1361.

12. Ishaq, I.M., et al., Modification of the refractive index response of long period gratings using thin film overlays. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005. 107(2): p. 738-741.
13. Diaz-Herrera, N., et al., In situ salinity measurements in seawater with a fibre-optic probe. *Measurement Science & Technology*, 2006. 17(8): p. 2227-2232.
14. Esteban, O., et al., Measurement of the degree of salinity of water with a fiber-optic sensor. *Applied Optics*, 1999. 38(25): p. 5267-5271.
15. Patrick, H.J., et al., Hybrid fiber Bragg grating/long period fiber grating sensor for strain/temperature discrimination. *Ieee Photonics Technology Letters*, 1996. 8(9): p. 1223-1225.
16. G. Abbate, U.B., E. Ragozzino, F. Somma, The temperature dependence of the refractive index of water. *Journal of Applied Physics*, 1998. 16: p. 1606-1612.
17. Frazao, O., et al., Applications of fiber optic grating technology to multi-parameter measurement. *Fiber and Integrated Optics*, 2005. 24(3-4): p. 227-244.

FIGURES

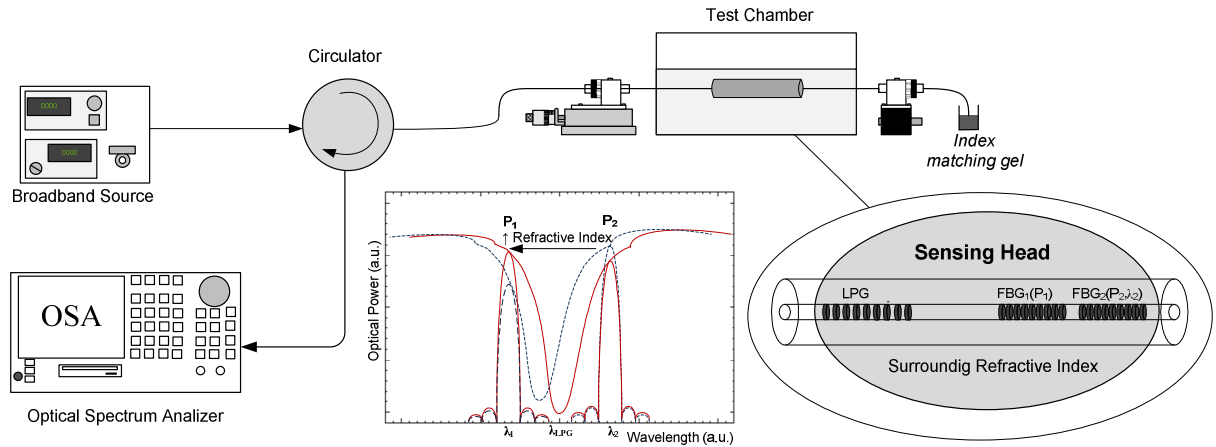


Figure 6 - Sensing head

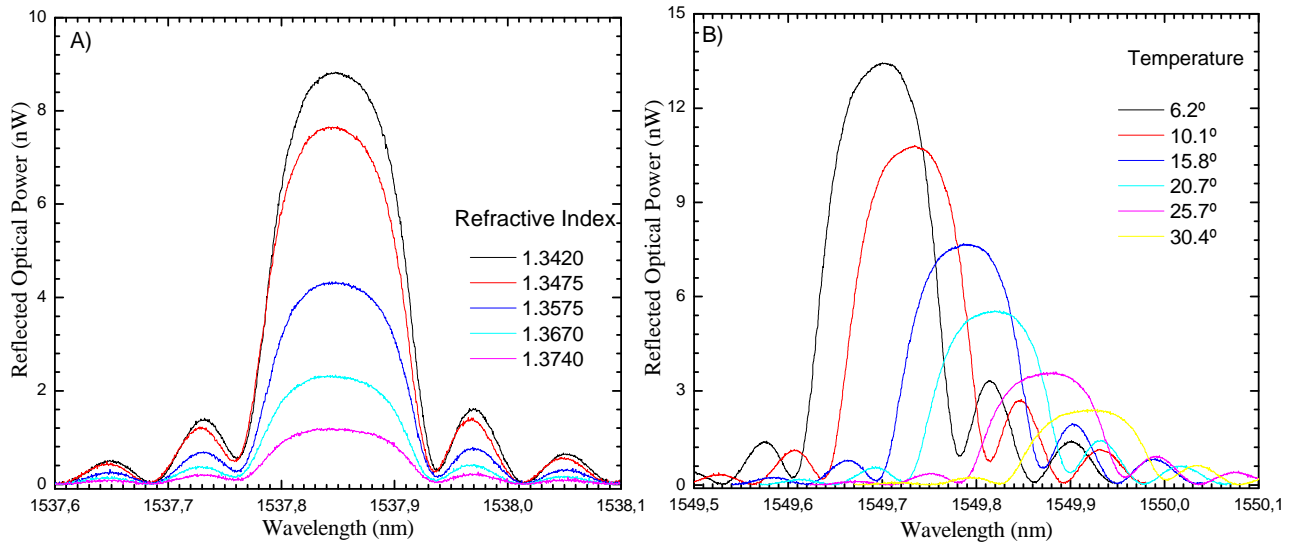


Figure 7 –A) Modulation of the reflected FBG1 optical power caused by the shift of the LPG wavelength in response to the surrounding refractive index. B) FBG2 optical spectra in response to temperature changes.

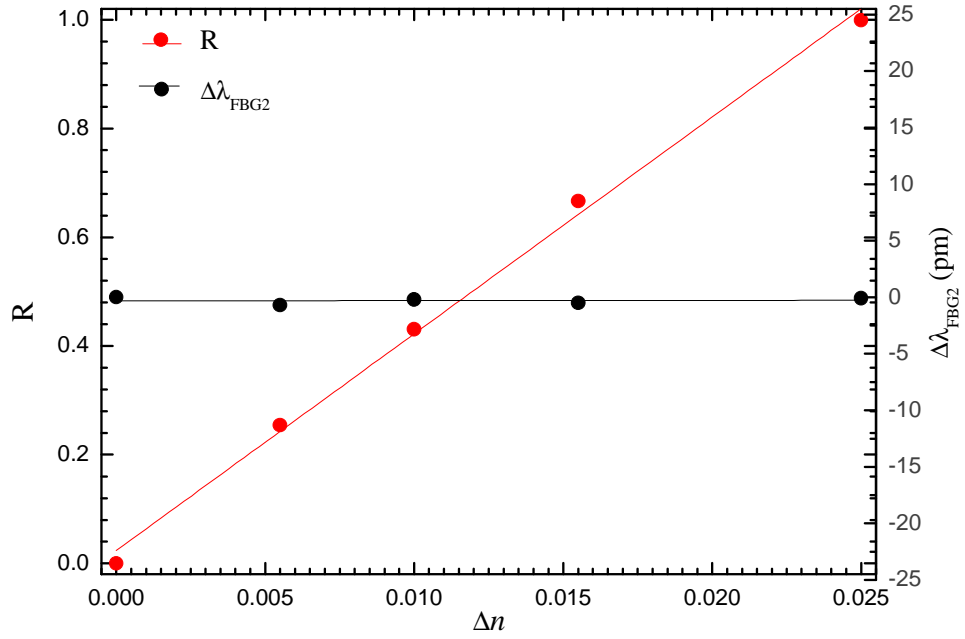


Figure 8 - *R* parameter and FBG2 wavelength shift responses with refractive index variation

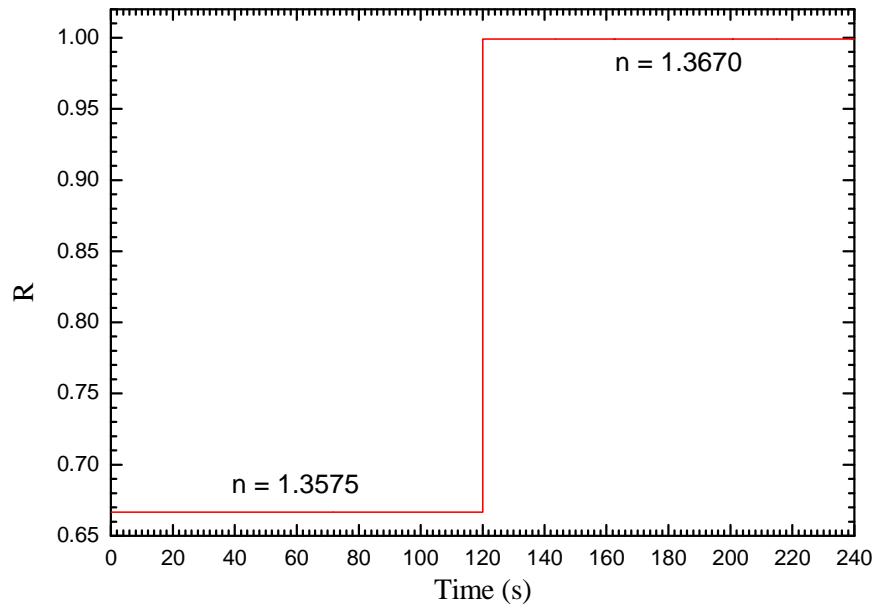


Figure 9 - Refractive index resolution

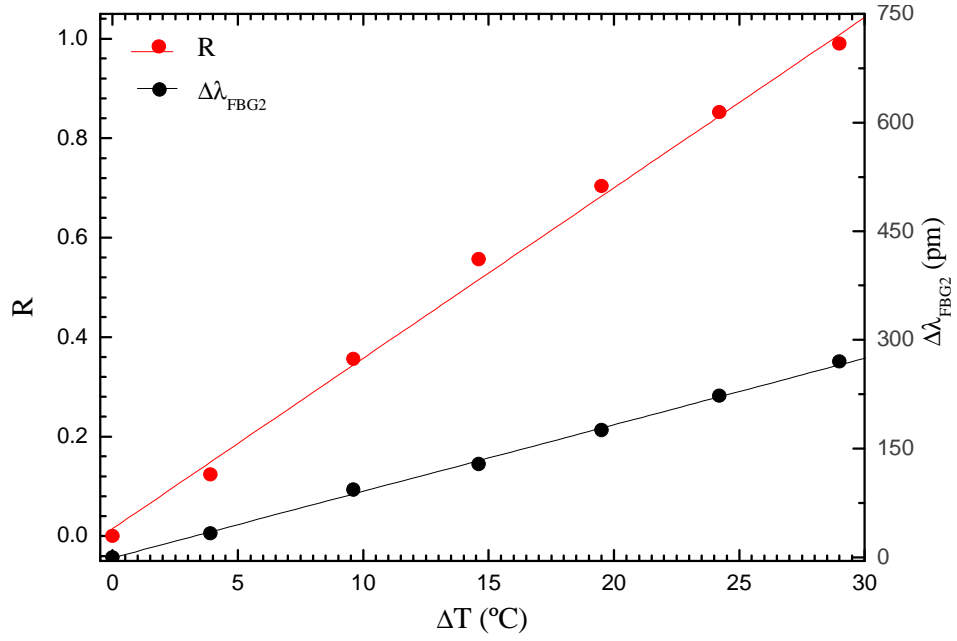


Figure 10 - R parameter and FBG2 wavelength shift responses with temperature variation

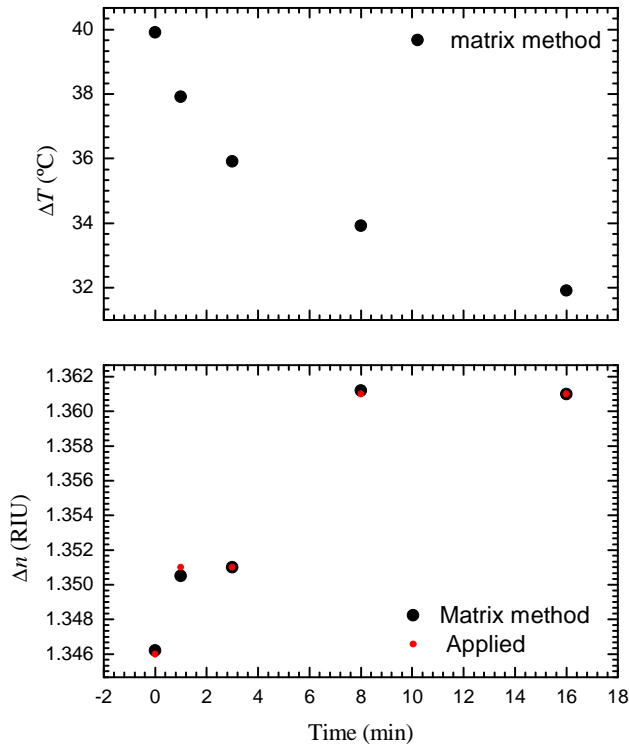


Figure 11 - Simultaneous measurement of temperature and refractive index.

D

**ARTIGO APRESENTADO NO “SYMPOSIUM ON ENABLING
OPTICAL NETWORKS AND SENSORS – SEON 2008”**

Simultaneous Measurement of Refractive Index and Temperature Using a Hybrid FBG/ LPG configuration

C. Jesus, P.A.S Jorge, P. Caldas, J M Baptista, J. L. Santos

Abstract — A fiber optic sensing system for simultaneous measurement of refractive index and temperature, based on hybrid fiber Bragg grating / Long Period Grating was described. The experimental results show that this setup has a good performance in terms of linearity and sensitivity.

Index Terms — Long-period grating (LPG), fiber Bragg grating (FBG), optical fiber sensor, refractive index (RI) measurement, temperature measurement.

I. INTRODUCTION

IT is currently recognized that the measurement and control of physical, chemical and biological parameters in natural environments is of large importance for ecosystems monitoring and protection. In this context, salinity and temperature measurements in coastal and estuary environments are required part of a process directed to the health assessment of their biodiversity. In particular, the level of salinity is determinant not only in the lagoon life species but also indicator of water conductivity, a parameter that is essential in the context of utilization of electromagnetic techniques for the study of tidal dynamics by measurement of induced currents generated by huge masses of water in motion[1].

In this field, fiber optic sensors offer important advantages such as high sensitivity, small size and capability for on-site, real-time, remote and distributed sensing. Optical fiber gratings, including fiber Bragg gratings (FBGs) and long-period gratings (LPGs), are very important for optical telecommunications and sensing application. They consist of a periodic index modulation of the refractive index of the core of a single mode fiber (SMF), where LPG's period is much longer than FBG's period. [2].

Several fiber gratings based sensors have been proposed. A simple Fabry-Pérot cavity with FBG and fiber tip was demonstrated for RI measurement [4]. Also a dual LPG sensor for RI/Temperature discrimination was reported [5]. Other techniques using FBG with etched cladding for simultaneous measurement of salinity and temperature have also been developed [3]. Nevertheless, these configurations are readout in transmission or require etching processes which introduce fragility on the fiber.

In this paper we demonstrate an alternative configuration for simultaneous measurement of water salinity and temperature based on a hybrid system with one LPG for RI sensing and two FBGs for dynamic interrogation system and temperature compensation. The use of FBG technology for interrogation enables this configuration to be readout in reflection using standard FBG interrogation units.

II. EXPERIMENT AND INTERROGATION SCHEME

The hybrid FBG/LPG sensor and detection system are shown in the Figure 1. The sensing head consists on three gratings, one LPG with period $\Lambda = 395\mu\text{m}$ (written by electric arc) and center wavelength λ_{LP} of 1545nm, and two FBG (written by UV-phase mask technique), with center wavelengths $\lambda_{B1}=1540\text{nm}$ and $\lambda_{B2}=1550\text{nm}$. The FBG's wavelengths were chosen in order to have one reflection peak on each side of the LPG resonance, as shown in the inset of figure 1. A broadband source that emits in the 1550 nm range was used. The power spectrum was measured with an optical spectrum analyzer (maximum resolution of 10 pm). In the end of the fiber index matching gel was used in order to avoid Fresnel reflection.

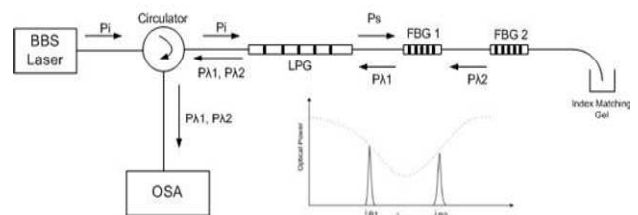


Figure 1 The experimental setup.

With the proposed configuration, the resonant peak of the LPG, shifts in wavelength in accordance with the variations of the RI of the surrounding medium. This perturbation thus changes the intensity of light reflected by the two FBGs (see Figure 2). The RI measurement can be obtained in reflection, simply calculating the ratio of the two FBGs intensity. Temperature, on the other hand can be obtained by monitoring the shifts of the center wavelength of one of the FBGs. The temperature and refractive index response of the LPG was previously measured to be approximately 98 pm/°C and 95 pm/0,001RIU respectively.

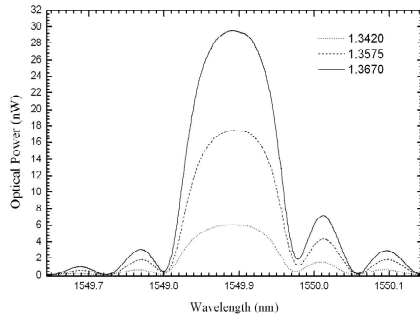


Figure 1 Intensity-modulated spectrum of FBG2 for different RI solutions.

I. RESULTS AND DISCUSSION

To perform the experiment, the sensing head structure shown in figure 1 was implemented. For calibration the sensing head was immersed in samples of water combined with different percentages of ethylene glycol, at constant temperature (20°). The liquid samples were characterized by an Abbe refractometer using the sodium D line (589 nm) [3]

It is observable a substantial variation of the intensity of the reflected power of the FBGs (Figure 2) as consequence of the changes in the RI of the surrounding medium. As expected, the central wavelength of the FBGS spectrum is independent of the refractive index changes. Figure 3 shows de normalized power ratio of the two FBGs, which is proportional to the RI, and also the wavelength shift of FBG2, which is negligible.

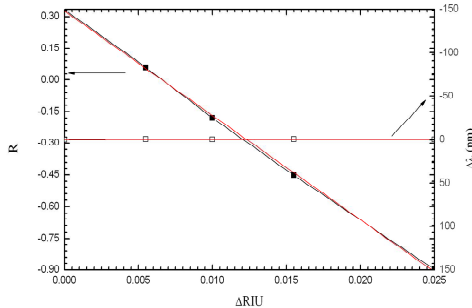


Figure 2 Sensing head response for solutions with different RI. It is observable that FBG2 peak wavelength shifts effect is residual.

To obtain the resolution achievable with this system in the measurement of refractive index, the sensing head was subjected to a step change of RI (Figure 4). From this approach a refractive index resolution of $\approx 7 \times 10^{-4}$ was obtained considering a minimum detectable signal of 2σ .

For temperature characterization, the sensing head was immersed in distilled water, where the variation of the refractive index with temperature is $\approx 0.2 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ [7]. The response of the sensing head to temperature variations is shown in Figure 4. In this case, both the wavelength of FBG2 (shifted by 8.90 pm/°C) and the power ratio are affected by temperature.

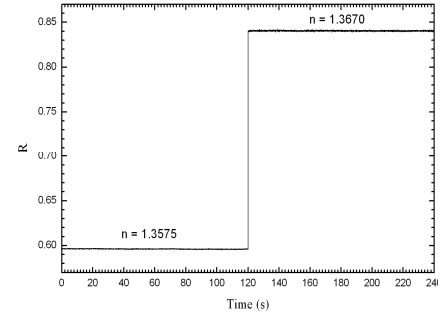


Figure 3 Response of sensing head to step change in RI.

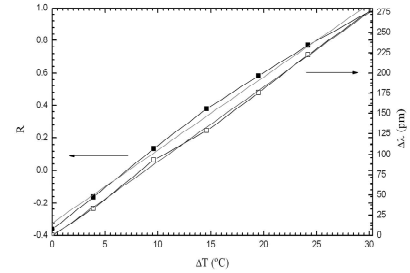


Figure 4. Temperature response for the sensing head

The dual response of the FBG power ratio and the FBG wavelength allows us to write a conditioned system of two equations for ΔRI ΔT , given in matricial form in (I), where the matrix coefficients are the slopes represented in Figures 3 and 5 [3]

$$\begin{pmatrix} \Delta RI \\ \Delta T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -49.40 & 0.044 \\ 0 & 9.18 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} R \\ \Delta \lambda_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

This equation allows recovering from the collected signals the refractive index and the temperature without ambiguity.

II. CONCLUSION

A compact sensing head based on the hybrid system LPG/FBG has been described. Its application to the simultaneous measurement of salinity and temperature has also been demonstrated. The sensing configuration exhibited favorable characteristics like excellent resolution an linearity and the ability to be readout in reflection.

REFERENCES

- [1] J.M. Dias, et al. " Tidal propagation in Ria de Aveiro Lagoon, Portugal" Phys. Chem Earth 25(4), 369-374 (2000)
- [2] V.Bhatia, "Properties and Sensing Applications of Long-Period Gratings," Ph.D. Dissertation November 1996 Blacksburg, Virginia
- [3] D. Pereira, et al., Fibre Bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature. Optical Engineering, **43** (2), 299-304 (2004).
- [4] S. F. O. Silva, et al., "Fibre Refractometer based on a Fabry-Pérot Interferometer", OFS – 19th International Conference on Optical Fiber Sensors, Perth – Australia, 14-18 April, 2008.
- [5] J.Yan, et al., Simultaneous Measurement of Refractive Index and Temperature by Using Dual Long-Period Gratings With an Etching Process, IEEE Sensors Journal, Vol. 7, Nº. 9, September 2007
- [6] O. Frazão, et al. Intensity-referenced sensing system for refractive index measurement. 18th International Conference on Optical Fiber Sensors, Cancún, México, October 23-27 (2006).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Campbell, M., *Sensor Systems for Environmental Monitoring*. Vol. 2. 1996: Springer.
2. Grattan, K. and B. Meggitt, *Optical Fiber Sensor Technology: Chemical and Environmental Sensing* Vol. 4. 1999.
3. Ribeiro, A.B.L., et al., *Optical fiber sensor technology in Portugal*. Fiber and Integrated Optics, 2005. **24**(3-4): p. 171-199.
4. Aizawa, M., *Biosensors - Principles and Applications*. Clinical Chemistry, 1990. **36**(6): p. 921-922.
5. Baldini, F., et al., *Optical Chemical Sensors*, ed. N. Science. 2006: Springer.
6. Bhatia, V., *Properties and Sensing Applications of Long Period Gratings*, in *Electrical Engineering*. 1996, Virginia Tech: Virginia.
7. Baptista, J.M., *Concepção, análise e desenvolvimento de sensores de fibra óptica de intensidade auto-referenciados*, in FEUP. 2002, Porto: Porto.
8. Elster, J., *Long Period Grating-Based pH Sensors for Corrosion Monitoring* 1999, The Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University Virginia.
9. Alonso, R., et al., *New in-Line Optical-Fiber Sensor-Based on Surface-Plasmon Excitation*. Sensors and Actuators a-Physical, 1993. **37-8**: p. 187-192.
10. Brakel, A.V., *Sensing Characteristics Of An Optical Fibre Long-Period Grating Michelson Refractometer*, in *Faculty Of Engineering*. 2004, Rand Afrikaans University.
11. Johnstone, W., et al., *A Multimode Approach to Optical Fiber Components and Sensors*. Micro-Optics Ii, 1991. **1506**: p. 145-149
12. Meltz, G., W.W. Morey, and W.H. Glenn, *Formation of Bragg Gratings in Optical Fibers by a Transverse Holographic Method*. Optics Letters, 1989. **14**(15): p. 823-825.
13. Araujo, F., *Redes de Bragg em Fibra Óptica*, in *Physics*. 2000, Porto: Porto.
14. Hill, K.O., et al., *Photosensitivity in Optical Fiber Waveguides - Application to Reflection Filter Fabrication*. Applied Physics Letters, 1978. **32**(10): p. 647-649.
15. Morey, et al., *Fibre optic Bragg grating sensors*, in *Fiber Optic and Laser Sensors VII*, SPIE, Editor. 1989, SPIE: Boston, USA.
16. Kersey, A.D., et al., *Fiber grating sensors*. Journal of Lightwave Technology, 1997. **15**(8): p. 1442-1463.
17. Rao, Y.J., et al., *In-fiber Bragg-Grating temperature sensor system for medical applications*. Journal of Lightwave Technology, 1997. **15**(5): p. 779-785.
18. Frazão, O., et al., *Sensores de Bragg em Fibra Óptica*, in *Jornadas de Engenharia de Telecomunicações e Computadores*. 2005: Lisboa. p. 4.
19. Francis Yu, S.Y., *Fiber Optic Sensors*. 2002: Marcel Dekker.
20. Ferreira, L., *Interrogação de Sensores de Bragg em Fibra Óptica*, in *Física*. 2000, Porto: Porto.
21. Bhatia, V., et al., *Temperature-insensitive and strain-insensitive long-period grating sensors for smart structures*. Optical Engineering, 1997. **36**(7): p. 1872-1876.
22. Vengsarkar, A.M., et al., *Long-period fiber gratings as band-rejection filters*. Journal of Lightwave Technology, 1996. **14**(1): p. 58-65.
23. Vengsarkar, A.M., et al., *Long-period fiber-grating-based gain equalizers*. Optics Letters, 1996. **21**(5): p. 336-338.
24. Vesselov, L., W. Whittington, and L. Lilge, *Design and performance of thin cylindrical diffusers created in Ge-doped multimode optical fibers*. Applied Optics, 2005. **44**(14): p. 2754-2758.
25. Yin, S.Z., K.W. Chung, and X. Zhu, *A highly sensitive long period grating based tunable filter using a unique double-cladding layer structure*. Optics Communications, 2001. **188**(5-6): p. 301-305.
26. Shu, X., et al., *Thermally tunable optical fiber loss filter with wide tuning range*, in *Lasers and Electro-optics*. 2001.

27. Khaliq S., J.S.W., Tatam R. P, *Enhanced sensitivity fibre optic long period grating temperature sensor*. Meas. Sci. Technology, 2002. **13**.
28. Pereira, D.A., O. Frazao, and J.L. Santos, *Fiber Bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature*. Optical Engineering, 2004. **43**(2): p. 299-304.
29. Patrick, H.J., et al., *Hybrid fiber Bragg grating/ long period fiber grating sensor for strain/ temperature discrimination*. Ieee Photonics Technology Letters, 1996. **8**(9): p. 1223-1225.
30. Frazao, O., et al., *Sampled fibre Bragg grating sensors for simultaneous strain and temperature measurement*. Electronics Letters, 2002. **38**(14): p. 693-695.
31. Frazao, O., et al., *Applications of fiber optic grating technology to multi-parameter measurement*. Fiber and Integrated Optics, 2005. **24**(3-4): p. 227-244.
32. Ribeiro, A.L., *Esquemas de Multiplexagem de Sensores de Fibra Óptica*, in *Fisica*. 1996, FCUP: Porto.
33. Hecht, E., *Optics*. 1998: Addison Wesley Longman.
34. Silva, S., *Fibre Bragg Grating Based Structures for Optical Sensing and Filtering*, in *Physics*. 2007, FCUP: Porto.
35. Sohler, R.K.a.W., *Fibre-optic spectrum analyzer*. *Lightwave Technology*, 1983. **LT-1**.
36. Kersey, A.D., D.A. Jackson, and M. Corke, *A Simple Fiber Fabry-Perot Sensor*. Optics Communications, 1983. **45**(2): p. 71-74.
37. Kim, S.H., et al., *A study on the development of transmission-type extrinsic Fabry-Perot interferometric optical fiber sensor*. Journal of Lightwave Technology, 1999. **17**(10): p. 1869-1874.
38. Haderer, O., et al., *Polarimetric distributed feedback fiber laser sensor for simultaneous strain and temperature measurements*. Applied Optics, 1999. **38**(10): p. 1953-1958.
39. Lee, C.E. and H.F. Taylor, *Interferometric Optical Fiber Sensors Using Internal Mirrors*. Electronics Letters, 1988. **24**(4): p. 193-194.
40. Silva, S.F.O., et al., *Fibre refractometer based on a Fabry-Perot interferometer - art. no. 700446*. 19th International Conference on Optical Fibre Sensors, Pts 1 and 2, 2008. **7004**: p. 446-446
41. Jeronimo, P.C.A., A.N. Araujo, and M.C.B.S.M. Montenegro, *Optical sensors and biosensors based on sol-gel films*. Talanta, 2007. **72**(1): p. 13-27.
42. Huber, C., et al., *Optical sensor for seawater salinity*. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000. **368**(2-3): p. 196-202.
43. Gojon, C., et al., *A comparison of immobilization sol-gel methods for an optical chemical hydrazine sensor*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1997. **38**(1-3): p. 154-162.
44. Schaefer, D.W., et al., *Dynamics of Weakly Connected Solids - Silica Aerogels*. Physical Review Letters, 1990. **64**(19): p. 2316-2319.
45. McDonagh, C., et al., *Characterisation of porosity and sensor response times of sol-gel-derived thin films for oxygen sensor applications*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. **306**(2): p. 138-148.
46. Chen, X., et al., *Characterization of ormosil film for dissolved oxygen-sensing*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2002. **87**(2): p. 233-238.
47. Plinio Innocenzi, Hiromitsu Kozuka, and T. Yoko, *Fluorescence properties of the $Ru(bpy)_3^{2+}$ complex incorporated in sol-gel-derived silica coating films*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**: p. 2285-2291.
48. Brooks, J.L., et al., *Coherence Multiplexing of Fiber-Optic Interferometric Sensors*. Journal of Lightwave Technology, 1985. **3**(5): p. 1062-1072.
49. Jackson, D.A., et al., *Pseudoheterodyne Detection Scheme for Optical Interferometers*. Electronics Letters, 1982. **18**(25-2): p. 1081-1083.
50. Rao, Y.J. and D.A. Jackson, *Recent progress in fibre optic low-coherence interferometry*. Measurement Science & Technology, 1996. **7**(7): p. 981-999.

51. Rottman, C., et al., *Doped Sol-Gel Glasses as Pb Sensors*. Materials Letters, 1992. **13**(6): p. 293-298.
52. Egami, C., et al., *Wide range pH fiber sensor with congo-red- and methyl-red-doped poly(methyl methacrylate) cladding*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1997. **36**(5A): p. 2902-2905.
53. Yang, L. and S.S. Saavedra, *Chemical Sensing Using Sol-Gel Derived Planar Wave-Guides and Indicator Phases*. Analytical Chemistry, 1995. **67**(8): p. 1307-1314.
54. Song, A., S. Parus, and R. Kopelman, *High-performance fiber optic pH microsensors for practical physiological measurements using a dual-emission sensitive dye*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(5): p. 863-867.
55. Tan, W.H., Z.Y. Shi, and R. Kopelman, *Development of Submicron Chemical Fiber Optic Sensors*. Analytical Chemistry, 1992. **64**(23): p. 2985-2990.
56. Tan, W.H., et al., *Submicrometer Intracellular Chemical Optical Fiber Sensors*. Science, 1992. **258**(5083): p. 778-781.
57. Duong, H.D., et al., *An optical pH sensor with extended detection range based on fluoresceinamine covalently bound to sol-gel support*. Microchemical Journal, 2006. **84**(1-2): p. 50-55.
58. Muller, C., F. Schubert, and T. Scheper, *Multicomponent Fiberoptic Biosensor for Use in Hemodialysis Monitoring*. Biomedical Fiber Optic Instrumentation, Proceedings Of, 1994. **2131**: p. 555-562.
59. Maccraith, B.D., et al., *Optical Wave-Guide Sensor Using Evanescent Wave Excitation of Fluorescent Dye in Sol-Gel Glass*. Electronics Letters, 1991. **27**(14): p. 1247-1248.
60. Goicoechea, J., et al., *Study on white light optical fiber interferometry for pH sensor applications*. 2007 Ieee Sensors, Vols 1-3, 2007: p. 399-402
61. E. Asijati, B.K., N.F. Arifah, Y.I. KuMiawati, and A.A Gani *Non-invasive Optical Chemical Sensor Based on Polyaniline Films for Detection of Ammonia and Acetic acid Solutions*, in *2005 Asian Conference on Sensors and The International Conference in Pharmaceutical and Biomedical Research Proceedings*. 2005, IEEE: Kuala Lumpur, Malaysia. p. 2.
62. Muto S, M.M., *Acetic acid concentration detector sensor for use in e.g. foodstuff application, has sensitive cladding layer which swells in presence of acetic acid around core of optical fiber*, U.o.Y. (UYA-Non-standard), Editor. 2006: Japan.
63. Bariain, C., et al., *Optical fiber sensor based on lutetium bisphthalocyanine for the detection of gases using standard telecommunication wavelengths*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2003. **93**(1-3): p. 153-158.
64. Dias, J.M., J.F. Lopes, and I. Dekeyser, *Tidal propagation in Ria de Aveiro lagoon, Portugal*. Physics and Chemistry of the Earth Part B-Hydrology Oceans and Atmosphere, 2000. **25**(4): p. 369-374.
65. Lewis, E.L. and R.G. Perkin, *Salinity - Its Definition and Calculation*. Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres, 1978. **83**(Nc1): p. 466-478.
66. Poisson, A., *The Concentration of the Kcl Solution Whose Conductivity Is That of Standard Seawater (35-Percent) at 15-Degrees-C*. Ieee Journal of Oceanic Engineering, 1980. **5**(1): p. 24-28.
67. Zhao, Y., et al., *Monitoring technology of salinity in water with optical fiber sensor*. Journal of Lightwave Technology, 2003. **21**(5): p. 1334-1338.
68. Cong, J., et al., *Fiber optic Bragg grating sensor based on hydrogels for measuring salinity*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2002. **87**(3): p. 487-490.
69. Men, L.Q., P. Lu, and Q.Y. Chen, *A multiplexed fiber Bragg grating sensor for simultaneous salinity and temperature measurement*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(5): p. -.
70. Lee, B.H., et al., *Displacements of the resonant peaks of a long-period fiber grating induced by a change of ambient refractive index*. Optics Letters, 1997. **22**(23): p. 1769-1771.
71. Falate, R., et al., *Refractometric sensor based on a phase-shifted long-period fiber grating*. Applied Optics, 2006. **45**(21): p. 5066-5072.

72. Mendes, C., *Estructuras Sensoras em Fibra Óptica para Monitorização Ambiental Baseadas em Redes de Período Longo*, in *Physics*. 2007, FCUP: Porto.
73. Yan, J.H., et al., *Simultaneous measurement of refractive index and temperature by using dual long-period gratings with an etching process*. *Ieee Sensors Journal*, 2007. **7**(9-10): p. 1360-1361.
74. Ishaq, I.M., et al., *Modification of the refractive index response of long period gratings using thin film overlays*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2005. **107**(2): p. 738-741.
75. Esteban, O., et al., *Measurement of the degree of salinity of water with a fiber-optic sensor*. *Applied Optics*, 1999. **38**(25): p. 5267-5271.
76. Diaz-Herrera, N., et al., *In situ salinity measurements in seawater with a fibre-optic probe*. *Measurement Science & Technology*, 2006. **17**(8): p. 2227-2232.
77. Schroeder, K., et al., *A fibre Bragg grating refractometer*. *Measurement Science & Technology*, 2001. **12**(7): p. 757-764.
78. G. Abbate, U.B., E. Ragozzino, F. Somma, *The temperature dependence of the refractive index of water*. *Journal of Applied Physics*, 1998. **16**: p. 1606-1612.
79. Stanley, E.M., *The Refractive Index of the Seawater as a Function of Temperature, Preassure and Two Wavelength* *Deep-Sea Research*, 1971. **18**: p. 833-840.

ACRÓNIMOS

CH₃COOH	Ácido acético
CO₂	Dióxido de Carbono
CTD	Conductivity, Temperature and Depth
EU	Euroean Union (União Europeia)
FBG	Fiber Bragg Grating (Rede de Bragg)
FP	Fabry-Pérot
HF	Ácido fluorídrico
IPC	Integrated Pollutant Control (Controlo integrado de poluição)
LCS	Low Coerence Source (Fonte de baixa coerência)
LED	Light Emiting Diodo (Diodo emissor de luz)
LPG	Long Period Grating (Rede de período longo)
MTEOS	Methyltriethoxysilane
OC	Optical Circulator (Circulador Óptico)
OPD	Optical Path Diference (Diferença de percursos ópticos)
OSA	Optical Spectrum Analyzer (Analisador de Espectros Ópticos)
PVP	Poli-vinil Pirrolidone
PZT	Transdutor piezoelétrico
RIU	Refractive Index Unit (Unidade de índice de refração)
SMF	Single Mode Fibre (Fibra Monomodo)
SPR	Surface Plasmon Resonance
TEOS	Tetraetoxisilano
TMOS	Tetrametoxisilano
TS	Translation Stage
UV	Ultravioleta
XCTD	Expendable Conductivity Temperature Depth

GLOSSARIO

Analito	Parâmetro a medir (Sinonimo de mesurando)
Bleaching	Acção de branquear. Associado a indicadores de cor normalmente utilizados em sensores de fluorescência e absorção.
Campo Evanescente	Região do campo que se forma devido a um fenómeno de difracção de parte da luz que viaja no núcleo passa para a bainha gerando.
Dip-coating	Técnica que refere-se à imersão de um substrato (ou fibra) num recipiente que contem o material de revestimento, o substrato e seguidamente retirado do recipiente.
Etching	Técnica química que utiliza ácido para corrosão da fibra.
Grating	Termo utilizado para referir as redes em fibra óptica
Hidrofílico	Designação de um grupo de colóides que mostram afinidade para com a água. Designa também um agrupamento atómico dentro de uma molécula que apresenta as características de afinidade para com a água
Hidrofóbico	Definição contrária a hidrofílico.
Imobilização	Processo químico - físico para fixar um indicador numa matriz de sol-gel.
In Situ	Expressão latina que significa no seu lugar normal, na posição habitual, que se mantém no ponto de origem
Leaching	Processo de extracção de uma substancia de sólido através da sua dissolução num líquido (lixiviação)
Mesurando	Parâmetro submetido a medição.
Polimerização	É o processo químico pelo qual os reactivos, monómeros (compostos de baixo peso molecular) se agrupam quimicamente entre si, dando lugar a uma molécula de grande peso, chamada polímero.
Selectividade	Habilidade de um sensor para responder a um mesurando em específico.
Silane	É um composto químico com a fórmula química SiH_4 . É análogo ao silício de metano
Sol-gel	Processo de obtenção de materiais inorgânicos ou híbridos (orgânico – inorgânicos) na qual ocorrem as reacções de hidrólise e condensação do precursor para a formação de partículas de tamanho coloidal (sol) e posterior formação da rede tridimensional (gel).
Spin-coating	Consiste em, depositar gotas da solução que contem o material de revestimento, sobre um substrato que apresenta um movimento de rotação
Spin-off	É um termo em inglês utilizado para descrever uma nova empresa que nasceu a partir de um grupo de pesquisa de uma empresa.