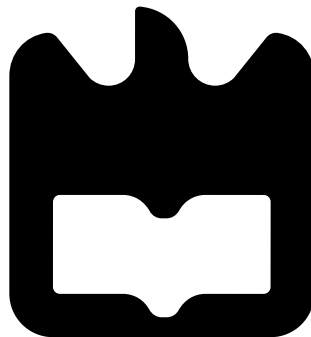




Ana Marta
Pinto de Almeida

Sensor ótico para monitorização da evaporação
de misturas ternárias

Optical sensor for monitoring the evaporation of
ternary mixtures





**Ana Marta
Pinto de Almeida**

**Sensor ótico para monitorização da evaporação
de misturas ternárias**

**Optical sensor for monitoring the evaporation of
ternary mixtures**

Relatório de Projeto do Mestrado Integrado em Engenharia Física, realizado sob a orientação científica da Doutora Marta Sofia dos Anjos Ferreira, Investigadora Júnior do i3N e do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professor Doutor Luís Manuel Cadillon Martins Costa

Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

Doutora Nélia Jordão Alberto

Investigadora do Instituto de Telecomunicações

orientadora

Doutora Marta Sofia dos Anjos Ferreira

Investigadora do i3N e Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Um agradecimento especial tem de ser dado à professora Marta Ferreira por todo o apoio prestado durante estes meses e pela incansável paciência. A sua orientação foi imprescindível para este projeto ver a luz do dia e foi um grande contributo para eu finalmente ter encontrado uma das áreas da Física que mais me fascina. Quero deixar ainda uma palavra de apreço ao João Leça, cuja ajuda foi essencial para a realização do trabalho.

Também quero agradecer ao i3N e ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro pela disponibilização dos equipamentos utilizados neste projeto, assim como ao projeto AROMA (CENTRO-01-0145-FEDER-031568), o qual é financiado por fundos FEDER, através do CENTRO2020 - Programa Operacional Regional do Centro, e por fundos nacionais (OE), através FCT/MCTES. Gostaria também de agradecer ao Leibniz Institute for Photonic Technology, em Jena, Alemanha por fornecer as fibras óticas que serviram de base para a execução deste trabalho.

Este trabalho é dedicado à minha avó Ilda, a minha melhor amiga. Não existem palavras suficientes para lhe agradecer tudo o que fez por mim, e eu não teria chegado aqui sem o suporte e o amor incondicional dela. Aos meus amigos: os momentos maus só foram suportáveis graças a vocês e os momentos bons só foram bons porque os partilhei com vocês. À Inês e ao André, por não terem deixado a distância levar a melhor. Ao Nuno, ao Pedro e ao Hugo, por me aturarem diariamente, o que certamente não é fácil.

palavras-chave

Sensores de fibra ótica, fibra ótica microestruturada, interferência modal, interferência de Mach-Zehnder.

resumo

O principal objetivo deste trabalho consiste na monitorização da evaporação de misturas ternárias usando um sensor ótico. Foram fabricados vários sensores em fibra ótica, fundindo uma secção de uma fibra de núcleo oco quadrado entre duas fibras monomodo. Fez-se a caracterização espectral de cada sensor utilizando uma configuração em transmissão e observou-se a presença de dois interferómetros: um interferómetro de Mach-Zehnder (MZI) e um interferómetro modal na bainha (CMI). Constatou-se que o aumento do comprimento do sensor leva a uma diminuição da largura espectral livre do MZI e a um aumento do efeito do CMI. Prepararam-se três conjuntos de soluções: duas binárias (de água e etanol e de água e glicose) e uma ternária (com água, etanol e glicose). Medindo o índice de refração de cada solução, concluiu-se que o índice de refração aumentava linearmente com a concentração de soluto. Analisando a resposta do sensor de 4,63 mm, verificou-se que apenas a componente CMI é sensível à variação do índice de refração. Através desta resposta, obteve-se uma sensibilidade máxima igual a (423 ± 50) nm/UIR para a solução ternária. O perfil de evaporação das misturas ternárias foi obtido com sucesso utilizando o sensor de 4,63 mm, apresentando duas fases distintas para todas as misturas estudadas. Na primeira fase, ocorre a evaporação quase total do etanol, levando a uma diminuição do valor do índice de refração. Na segunda fase, a evaporação da água predomina provocando o aumento da concentração de glicose, o que causa o aumento do valor do índice de refração.

keywords

Optical fiber sensors, microstructured optical fiber, modal interference, Mach-Zehnder interference.

abstract

The main objective of this work is the monitoring of evaporation of ternary mixtures by means of an optical sensor. Several sensing heads were produced, by fusion splicing a section of hollow square core fiber between two single mode fibers. The spectral characterization of each sensor was carried out, in a transmission scheme, and two interferometers were observed: a Mach-Zehnder interferometer (MZI) and a cladding modal interferometer (CMI). It was observed that an increase in the sensor length leads to a free spectral range diminishing in the MZI and to a CMI effect enhancement. Three different sets of solutions were prepared: two binary solutions (of water and ethanol, and of water and glucose), and one ternary solution (with water, ethanol, and glucose). Through the refractive index measurements of each solution, it can be concluded that the refractive index increases linearly with the solute concentration. A sensor with a length of 4,63 mm was characterized towards refractive index variations, where the CMI was the only component sensitive to this measurand. A maximum sensitivity of $(423 \pm 50) \text{ nm/UIR}$ was attained for the ternary mixture. The evaporation profile of the ternary mixtures was attained with success using the 4,63 mm long sensor. In all cases, two different evaporation stages were identified. In the first stage, the ethanol molecules evaporate, leading to a diminishing of the solution refractive index. In the second stage, the water evaporates, leading to an increase in the glucose concentration, which translates into an increase in the refractive index.

Conteúdo

Conteúdo	i
1 Introdução	1
1.1 Visão geral	1
1.2 Motivação e objetivos	2
1.3 Estrutura do relatório	2
2 Estado da arte	4
2.1 Monitorização da evaporação	4
2.2 Medição do índice de refração	6
3 Fundamentos teóricos	8
3.1 Geometria da fibra	8
3.2 Estruturas interferométricas	9
4 Métodos experimentais	12
4.1 Fabrico do sensor	12
4.2 Caracterização espectral	13
4.3 Preparação das soluções	13
4.4 Medição do índice de refração	15
4.5 Estudo da evaporação	15
5 Resultados obtidos	16
5.1 Caracterização espectral	16
5.2 Influência do comprimento do sensor	17
5.3 Medidas do índice de refração	20
5.4 Estudo da evaporação de uma solução ternária	23
6 Conclusão	25
Bibliografia	27

Capítulo 1

Introdução

1.1 Visão geral

Por definição, um sensor é um dispositivo que deteta ou mede uma grandeza física, emitindo uma variação de sinal proporcional à alteração de um certo parâmetro presente no meio [1]. É portanto um dos constituintes mais importantes de um sistema de aquisição de dados. Atualmente, os sensores desempenham um papel fundamental na maneira como as pessoas interagem com o mundo que as rodeia. Posto isto, a demanda social e científica requer cada vez mais uma certa exigência no que toca às características de desempenho dos sensores, tais como a sensibilidade, a seletividade, a estabilidade e a usabilidade [2]. Os sensores podem ser classificados de várias maneiras, dependendo do propósito para esta classificação. Em termos da relevância para o presente documento, a apreciação do sistema sensor prende-se com o fenómeno de conversão (ou deteção) utilizado. Assim, tem-se que os sensores podem ser, por exemplo: termoeletricos, fotoeletricos, termomagnéticos, eletroelásticos e magnetoelétricos [3]. Neste trabalho, foram produzidos sensores óticos.

A emergência de sensores óticos e fotónicos, nomeadamente sensores baseados em fibras óticas, veio responder a muitas das necessidades impostas pelo mundo atual, apresentando inúmeras vantagens relativamente aos sensores eletrónicos convencionais. Estas incluem: leveza e compacticidade, facilidade de integração numa variedade de estruturas, imunidade à corrosão, resistência a ambientes quimicamente reativos, resistência a altas temperaturas, imunidade a interferências eletromagnéticas, passividade elétrica, grande largura de banda, maior sensibilidade e/ou resolução, maior aptidão para operações remotas de extensões consideráveis (e sem o uso de cabos) e a capacidade de multiplexagem ótica e elétrica, isto é, a capacidade de transmitir vários conjuntos de dados diferentes ao mesmo tempo através de um único canal físico [4]. Um único cabo de fibra ótica permite a obtenção de medições de propriedades físicas diferentes (deteção multifuncional) num grande número de pontos ao longo desta.

Apesar de uma fibra monomodo (SMF, do inglês *single-mode optical fiber*) de sílica convencional poder atuar como um sensor, o seu desempenho está limitado pela existência de apenas um modo a propagar-se na fibra [5]. Por outro lado, uma fibra multimodo, cuja propagação da luz pode ser manipulada pela geometria da própria fibra, oferece uma maior versatilidade em termos de sensoriamento, permitindo a manipulação de propriedades como a dispersão e a não-linearidade.

Fibras óticas compostas por microestruturas de sílica e de ar foram mencionadas pela primeira vez nos anos setenta [6]. A partir daí, as fibras óticas microestruturadas (MOFs, do

inglês *microstructured optical fibers*) evoluíram, podendo ser atualmente usadas como sensores. Os sensores baseados em MOFs oferecem algumas características únicas que os tornam apelativos para certas aplicações, uma vez que possuem maior sensibilidade e resolução, bem como uma superior capacidade de multiplexagem [7]. Também são muito flexíveis, uma vez que uma pequena mudança na geometria da secção transversal de fibra leva ao aparecimento de novos fenómenos. Considerando os sensores baseados em interferência modal, tal como o que vai ser explorado neste trabalho, estes oferecem características espectrais únicas com uma fabricação pouco complexa e relativamente barata.

1.2 Motivação e objetivos

As MOFs apresentam promessa em termos do sensoramento de materiais com índices de refração baixos, como meios líquidos e gasosos. Também apresentam uma configuração simples com uma alta compactidade aliada a uma elevada robustez, sendo capazes de medir vários parâmetros em simultâneo. O principal objetivo deste trabalho assenta na monitorização do perfil de evaporação de uma mistura ternária. Para isto, foram estudadas as características espectrais dos sensores fabricados, analisando a influência do comprimento do sensor no sinal obtido. Também se prepararam misturas binárias e ternárias, medindo o respetivo índice de refração. Assim, caracterizou-se a resposta do sensor ao índice de refração. Por fim, monitorizou-se o perfil de evaporação das misturas ternárias.

1.3 Estrutura do relatório

Este documento encontra-se dividido em 6 capítulos. Neste primeiro capítulo, efetua-se uma breve introdução ao trabalho realizado e enquadra-se o projeto no trabalho já existente acerca do tema explorado. Também se descrevem as motivações para a realização do trabalho e os principais objetivos a cumprir. Os restantes capítulos são:

- **Capítulo 2 - Estado da arte.** Neste capítulo, apresenta-se uma perspetiva histórica acerca dos principais métodos encontrados na literatura para a monitorização da evaporação de substâncias e para a medição do índice de refração.
- **Capítulo 3 - Fundamentos teóricos.** Neste capítulo, é efetuada uma breve introdução teórica acerca dos principais conceitos inerentes ao trabalho realizado. Apresenta-se uma descrição da geometria da fibra utilizada, bem como o seu processo de fabrico. Também se procede à explicação dos fenómenos de interferência que ocorrem no dispositivo sensor.
- **Capítulo 4 - Métodos experimentais.** Neste capítulo, descrevem-se os principais métodos e procedimentos utilizados para o desenvolvimento e caracterização espectral dos sensores. Explica-se o procedimento para a preparação das soluções binárias e ternárias utilizadas para a caracterização, bem como o processo utilizado para a monitorização da evaporação da solução ternária.
- **Capítulo 5 - Resultados obtidos.** Neste capítulo, apresentam-se os resultados obtidos no que toca à caracterização espectral do sensor, à influência do comprimento do sensor no sinal obtido e às medições do índice de refração, efetuando uma análise crítica dos resultados. Também se apresentam os resultados da monitorização da evaporação da mistura ternária.

- **Capítulo 6 - Conclusão.** Neste capítulo final, são tecidas as principais conclusões relativas ao trabalho efetuado e referem-se algumas propostas de trabalho futuro.

Capítulo 2

Estado da arte

O processo de evaporação de uma gota é um problema que tem sido avidamente estudado devido à sua enorme complexidade, dependendo de vários fatores, tais como: o tipo de substrato (material e características da superfície) sob o qual a gota é depositada, a composição do meio externo e a composição da própria gota [8]. Este processo consiste na conversão de um líquido em gás. Deste modo, neste capítulo procede-se à elaboração de uma revisão de artigos científicos relativos aos vários métodos que têm sido usados para efetuar a monitorização da evaporação de substâncias. De modo a enquadrar o sensor estudado neste trabalho na tecnologia já existente, também se faz referência a vários métodos existentes para a medição do índice de refração, dando ênfase a sensores em fibra ótica.

2.1 Monitorização da evaporação

Em 2003, Sefiane *et al* estudaram a evaporação de uma gota de uma solução binária de água e etanol num substrato de politetrafluoretileno recorrendo a um sistema ótico de captura de imagem [9]. Observaram que o comportamento da evaporação da mistura não evoluía monotonamente com o tempo como acontece para uma substância pura de etanol ou água, sendo que o perfil de evaporação apresentava várias fases. Numa primeira fase, o componente mais volátil (o etanol) evaporava totalmente. Na fase final, o componente menos volátil (a água) dominava o processo de evaporação. Também mostraram que a evolução do ângulo de contacto durante a evaporação dependia da concentração de etanol.

Em 2008, Sefiane *et al* analisaram a molhabilidade durante o processo de evaporação da água, do metanol e de várias misturas binárias com concentrações diferentes de ambos [10]. Isto foi realizado monitorizando a evaporação de gotas num substrato revestido por um polímero utilizando dois sistemas de captação de imagem posicionados em lados opostos da gota. Observou-se que, aquando da evaporação das misturas, uma pequena porção de etanol ficava na gota, após a primeira fase de evaporação (quando o componente mais volátil domina o processo de evaporação). Deste modo, concluíram que o metanol não evapora totalmente numa atmosfera não saturada, influenciando a molhabilidade da gota da solução binária durante a evaporação.

Também em 2008, Innocenzi *et al* monitorizaram a evaporação de gotas de etanol e de uma mistura de água e etanol num substrato de seleneto de zinco utilizando espectroscopia de infravermelho resolvida no tempo [11]. Concluíram que durante a evaporação água proveniente do meio externo é adsorvida pelo etanol, provocando um perfil de evaporação composto por

três fases com diferentes taxas de evaporação. Esta técnica oferece uma resolução temporal superior a outras técnicas usadas para o estudo da evaporação.

Em 2014, Preter *et al* demonstraram um método para estudar a dinâmica de evaporação de gotas pendentes de uma mistura de etanol e água na ponta clivada de uma SMF, medindo o tamanho da gota em tempo real e a taxa de evaporação [12]. Este método tira proveito do facto de a face clivada de uma SMF ser extremamente hidrofílica, o que permite a suspensão de uma gota de água [13]. A medição é efetuada através da interferência entre a luz refletida na interface fibra-líquido e na interface líquido-ar à medida que o líquido evapora. Este método tem a vantagem de apresentar uma configuração extremamente simples e de baixo custo. O estudo do perfil da evaporação permitiu estimar a concentração relativa de etanol nas misturas utilizadas com uma precisão de 2%. Ao contrário de outros sensores em fibra ótica utilizados para estudar líquidos, este método não necessita da medição do índice de refração ou da obtenção do espectro de absorção da solução a ser estudada.

Em 2016, Gomes *et al* apresentaram um sensor baseado numa MOF para estudar o processo de evaporação da acetona pura e de uma mistura de água e acetona [14]. O sensor consistia numa porção de MOF: uma ponta fora fundida a uma SMF e a outra ponta apresentava canais microfluídicos que permitem que o líquido entre na MOF (ver Figura 2.1). O sensoramento baseia-se numa configuração em reflexão, medindo a resposta temporal do sinal refletido a 1550 nm. O sensor não só conseguiu monitorizar com sucesso o perfil de evaporação de ambas as substâncias, como permite distinguir entre a acetona pura e a mistura binária.

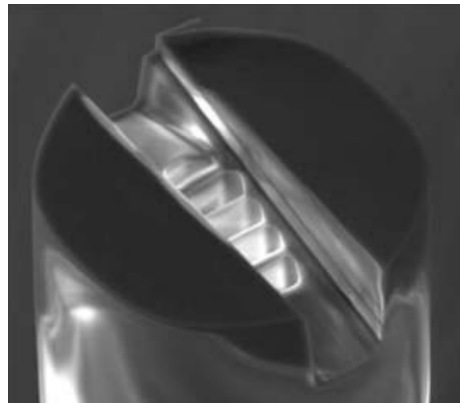


Figura 2.1: Secção transversal da MOF com os canais microfluídicos. Retirado de [14].

Em 2019, O. Lim e T. Ahn propuseram um método de medição da taxa de evaporação utilizando uma configuração em fibra ótica simples [15]. Este método é baseado na medição do sinal de interferência devido a reflexões múltiplas durante a evaporação de um líquido, nomeadamente água desionizada e etanol. Este sensor apresenta várias vantagens, tais como o uso de pequenas quantidades de líquido para obter o perfil de evaporação da amostra e um baixo custo aliado a uma alta fiabilidade.

Em 2020, Zheng *et al* fabricaram uma estrutura sem núcleo e em forma de D a partir de uma SMF, que permite ser usada como sensor para monitorizar a evaporação de compostos orgânicos voláteis [16]. O perfil de evaporação de uma mistura de etanol e clorofórmio foi obtido com sucesso. A sensibilidade deste sensor é 10243 nm/UIR numa gama de índice de refração entre 1,430 UIR e 1,444 UIR, onde UIR corresponde “unidades de índice de refração”. Isto corresponde a uma resolução de $1,9 \times 10^{-6}$ UIR.

2.2 Medição do índice de refração

Em 2009, Riobóo *et al* estudaram a dependência do índice de refração de misturas de água e etanol na concentração de cada componente e temperatura utilizando um refratômetro [17]. Verificaram que o índice de refração da mistura a 20 °C é máximo para 41 mol% de água e que a derivada do índice de refração em função da temperatura apresenta uma mudança drástica de comportamento para uma mistura com 10 mol% de água, o que pode estar relacionado com perturbações derivadas das interações intermoleculares.

Em 2015, H. Sobral e M. Peña-Gomar determinaram o índice de refração de misturas ternárias de glicose, etanol e água usando um refratômetro espectroscópico nas regiões do ultravioleta e do infravermelho [18]. O índice de refração diferencial é medido em função do comprimento de onda. Através destes dados, foram calculados os índices de refração das soluções. A resolução espectral máxima obtida foi superior a 10^{-4} UIR.

Ainda em 2015, Jitendra Narayan Dash e Rajan Jha propuseram um sensor em fibra ótica baseado num interferômetro modal de Fabry-Perot para a medição do índice de refração e da temperatura [19]. O sensor é fabricado fundindo uma ponta de uma porção de uma fibra de cristal fotônico de núcleo sólido com uma microcavidade a uma SMF e a outra ponta a uma fibra de cristal fotônico de núcleo oco. Este sensor demonstrou ter uma sensibilidade de 53 nm/UIR e uma resolução de $1,8 \times 10^{-4}$ UIR.

Em 2016, Ni *et al* mediram o índice de refração de soluções de glicose utilizando uma estrutura híbrida em fibra ótica baseada num interferômetro de Mach-Zehnder, obtendo uma sensibilidade máxima de 55,84 nm/UIR [20].

Em 2018, Novais *et al* fabricaram uma ponta de fibra ótica baseada num interferômetro multimodo para determinar o coeficiente termo-ótico de misturas de água e etanol através da relação entre o índice de refração e a temperatura [21]. O sensor apresentava uma sensibilidade linear de 627,9 nm/UIR numa gama entre 1,315 UIR e 1,365 UIR.

Ainda em 2018, Novais *et al* apresentaram um sensor de fibra ótica baseado na interferência multimodo para a medição do índice de refração de soluções aquosas de glicose [22]. O dispositivo de sensoriamento foi fabricado fundindo uma porção de uma fibra de sílica sem núcleo a uma SMF e a operação consistia numa configuração em reflexão. O sensor apresentava uma sensibilidade máxima de 1467,59 nm/UIR para valores de índice de refração entre 1,364 UIR e 1,397 UIR e uma resolução máxima de $6,8 \times 10^{-5}$ UIR.

Em 2019, Li *et al* propuseram um sensor para medir o índice de refração utilizando uma MOF com o núcleo exposto que é extremamente birrefringente [23]. Esta fibra suporta a propagação de vários modos, apresentando um interferômetro de Mach-Zehnder, que permite obter um limite de deteção menor, e de Sagnac, que apresenta uma maior largura espectral livre e permite obter uma maior gama de medição. O sensor apresenta um limite de deteção baixo, de $6,02 \times 10^{-6}$ UIR numa gama entre 1,3320 UIR e 1,3465 UIR.

Também em 2019, Gu *et al* fabricaram um sensor em fibra ótica baseado em redes de Bragg para a medição do índice de refração independente da temperatura [24]. Este consistia numa porção de fibra na qual foram gravadas redes de Bragg fundida a uma estrutura esférica numa SMF, tal como se pode observar na Figura 2.2. Conseguiram obter uma sensibilidade máxima de 2,87 nm/UIR numa gama entre 1,357 UIR e 1,458 UIR.

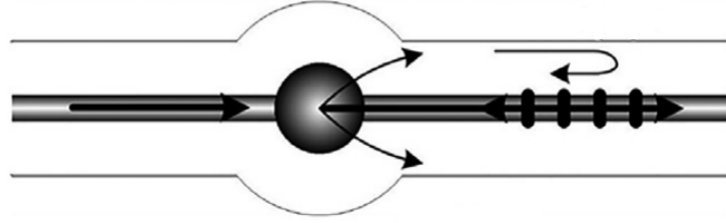


Figura 2.2: Esquema da configuração utilizada. Adaptado de [24].

Em 2022, Zhao *et al* desenvolveram um sensor em fibra ótica baseado num interferômetro de Michelson para a medição simultânea do índice de refração e da temperatura [25]. Deste modo, a sensibilidade da resposta refrativa é $-191,06 \text{ dBm/UIR}$ de 1,351 UIR a 1,4027 UIR.

Na Tabela 2.1, efetua-se um resumo dos sensores em fibra ótica referidos para a medição do índice de refração, indicando o fenómeno de deteção, a sensibilidade, a gama e a resolução para cada sensor. Pelos dados da tabela, verifica-se que os sensores óticos baseados em interferómetros multimodo apresentam valores de sensibilidade superiores.

Tabela 2.1: Resumo dos sensores em fibra ótica desenvolvidos para medir o índice de refração.

Ano	Fenómeno de deteção	Sensibilidade	Gama	Resolução	Referência
2015	Interferómetro de Fabry-Perot	53 nm/UIR	-	$1,8 \times 10^{-4}$ UIR	[19]
2016	Interferómetro de Mach-Zehnder	55,84 nm/UIR	-	-	[20]
2018	Interferómetro multimodo	627,9 nm/UIR	1,315-1,365 UIR	-	[21]
2018	Interferómetro multimodo	1467,59 nm/UIR	1,364-1,397 UIR	$6,8 \times 10^{-5}$ UIR	[22]
2019	Interferómetro de Mach-Zehnder	-	1,3320-1,3465 UIR	$6,02 \times 10^{-6}$ UIR	[23]
	Interferómetro de Sagnac	-	-	-	-
2019	Redes de Bragg	2,87 nm/UIR	1,357-1,458 UIR	-	[24]
2022	Interferómetro de Michelson	$-191,06 \text{ dBm/UIR}$	1,351-1,4027 UIR	-	[25]

Capítulo 3

Fundamentos teóricos

Uma fibra ótica convencional possui um núcleo envolvido por uma bainha e um revestimento protetor de material polimérico. A bainha apresenta um índice de refração ligeiramente inferior ao do núcleo. Isto irá causar o confinamento da luz no núcleo e a propagação da luz através do fenómeno de reflexão interna total, quando a luz incidente entra na fibra com um ângulo incidente superior ao ângulo crítico. Fibras óticas microestruturadas são fibras óticas fabricadas a partir de um único material homogêneo (tipicamente sílica) cuja secção transversal apresenta orifícios de ar dispostos com uma determinada distribuição periódica e que se estendem ao longo da fibra [26, 27].

3.1 Geometria da fibra

A fibra utilizada para a realização do presente trabalho consiste numa fibra microestruturada desenvolvida no Leibniz Institute of Photonic Technology (Leibniz-IPHT), na Alemanha. Esta fibra possui um núcleo oco em forma de quadrado, cuja forma é definida por quatro paredes de sílica extremamente finas. Este núcleo é rodeado por quatro capilares, tal como se pode observar pela Figura 3.1, apresentando uma estrutura em forma de cruz.

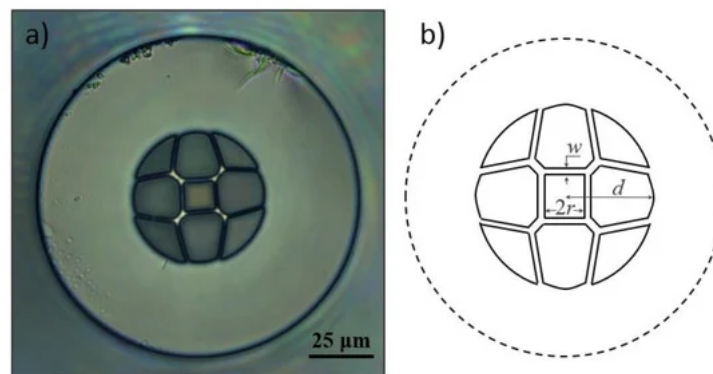


Figura 3.1: Secção transversal da MOF a) imagem tirada recorrendo ao microscópio, b) esquema da geometria. Retirado de [28].

O tamanho do núcleo é aproximadamente de $11\text{ }\mu\text{m}$ ($2r$). Este é rodeado por capilares de sílica com paredes de $1,7\text{ }\mu\text{m}$ (w). As estruturas que rodeiam o núcleo possuem um diâmetro

de aproximadamente 26 μm (d), sendo rodeadas pela bainha que tem uma espessura de 36,5 μm . Apresenta um diâmetro total de 125 μm (igual ao diâmetro de uma SMF).

O fabrico desta fibra seguiu o método *stack-and-draw*. Este método envolve dois passos essenciais: a aglomeração manual dos capilares numa pré-forma apropriada ao tipo de geometria desejada e o uso de um forno de altas temperaturas [29, 30]. A pré-forma foi obtida colocando quatro capilares dentro de um tubo de sílica. Após se obter a pré-forma, esta é fundida a uma secção de vidro. O vidro e a pré-forma são então sujeitos a altas temperaturas e a fibra é puxada por um sistema mecânico, fazendo com que ocorra a fusão das paredes de sílica e a diminuição do tamanho da fibra para as dimensões finais. Este processo é controlado através da pressão dentro das estruturas da fibra, da velocidade de fabrico e da temperatura a que esta é sujeita. Após este processo (ver Figura 3.2), a fibra foi revestida por uma camada de acrilato líquido cuja cura foi efetuada através de radiação ultravioleta [28].

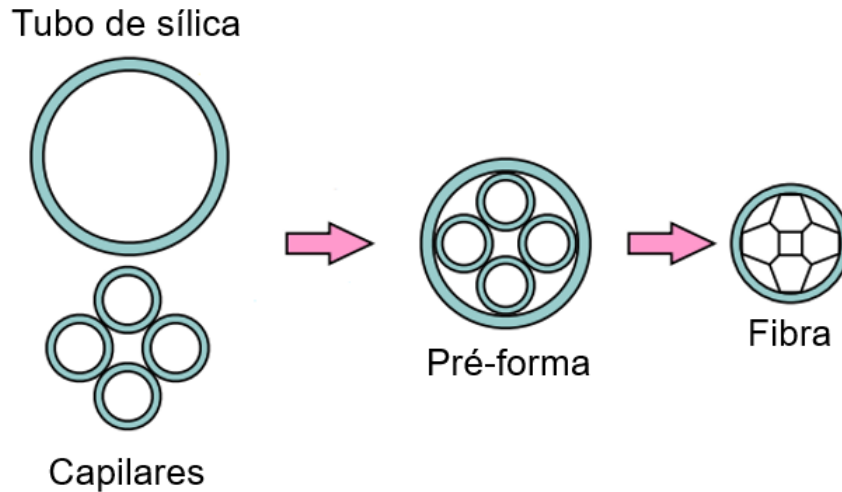


Figura 3.2: Esquema do processo de fabrico utilizado para a obtenção da geometria da fibra. Adaptado de [31].

3.2 Estruturas interferométricas

Interferência modal

A interferência modal na bainha (CMI, do inglês *cladding modal interferometer*) surge devido à existência de vários modos no guia de onda, deste modo requer um guia de onda multimodo para ocorrer. A luz entra na MOF, excitando os vários modos à medida que se propaga. Diferentes modos de propagação exibem diferentes distribuições de campo elétrico, tendo portanto diferentes constantes de propagação. Cada modo propaga-se então com uma determinada velocidade. A sobreposição de dois ou mais modos distintos vai originar um sinal resultante da sua interferência que irá depender da amplitude e fase relativa dos vários modos à saída da MOF [32, 33]. A sensibilidade de um sensor baseado em CMI depende da interação direta entre o campo evanescente resultante da propagação da luz dentro da MOF e o meio externo, fazendo com que a interferência dos modos mude significativamente quando o meio externo à fibra sofre alterações [34].

No caso do sensor estudado, esta interferência acontece quando a interrogação do sinal é efetuada em transmissão. Assim sendo, o modo fundamental que se propaga na SMF vai excitar os modos da bainha que vão interferir entre eles, recombinando-se depois na SMF de saída, tal como se pode observar na Figura 3.3.

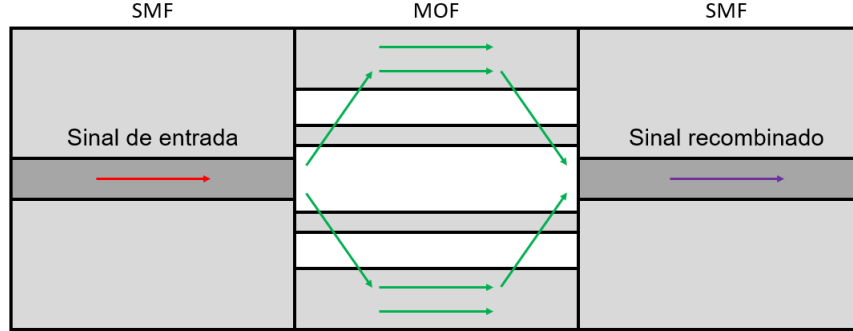


Figura 3.3: Esquema do CMI na MOF. O modo fundamental que se propaga na SMF de entrada excita os modos da bainha que vão interferir entre eles, recombinando-se na SMF de saída.

Matematicamente, a diferença do caminho ótico, Δr_{CMI} , é dada por:

$$\Delta r_{\text{CMI}} = L \left(n_{\text{eff}_i}^{\text{cl}_i} - n_{\text{eff}}^{\text{cl}_j} \right), \quad (3.1)$$

onde L é o comprimento da MOF e $n_{\text{eff}_i}^{\text{cl}_i}$ e $n_{\text{eff}}^{\text{cl}_j}$ são os índices de refração efetivos de dois modos da bainha, i e j . Esta diferença de caminho ótico entre modos, vai induzir uma diferença de fase, $\Delta\phi$:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{CMI}}} L \left(n_{\text{eff}}^{\text{cl}_i} - n_{\text{eff}}^{\text{cl}_j} \right). \quad (3.2)$$

onde λ_{CMI} é o comprimento de onda de interferência do CMI. O sinal de saída resulta da interferência construtiva se a diferença de fase for um múltiplo de 2π .

Interferência de Mach-Zehnder

Considerando um feixe de luz inicial proveniente de uma fonte ótica que é separado em dois guias de onda distintos, a recombinação destes dois guias de onda irá formar um padrão de interferência que depende do caminho ótico percorrido por cada feixe. Este é o princípio de funcionamento de um interferómetro de Mach-Zehnder (MZI, do inglês *Mach-Zehnder interferometer*). Um dispositivo sensor baseado neste fenómeno pode ser fabricado usando duas fibras óticas: uma de referência e uma de sensoriamento [35]. Na fibra de referência, a luz propaga-se sem sofrer quaisquer alterações. Por outro lado, o componente sensor irá estar sujeito a uma perturbação externa que vai induzir uma mudança no comprimento do caminho ótico percorrido pelo feixe. Utilizando um acoplador, os feixes são recombinados criando um sinal de interferência dependente da diferença entre os caminhos óticos percorridos por cada feixe de luz.

No entanto, um MZI pode ser criado recorrendo a uma única fibra. Considerando uma configuração SMF-MOF-SMF em transmissão: como os índices de refração do núcleo e da bainha são diferentes, a velocidade dos modos de propagação do núcleo e da bainha não vai

ser igual, resultando numa diferença de fase entre ambos. Quando os modos de propagação do núcleo e da bainha se recombinaem na SMF, ocorre interferência que depende da diferença de fase entre eles. Em termos da geometria da MOF usada para a realização do sensor, este fenómeno vai ocorrer entre a luz que se propaga no núcleo oco e a luz que se propaga nas estruturas de sílica que o rodeiam, tal como se mostra na Figura 3.4.

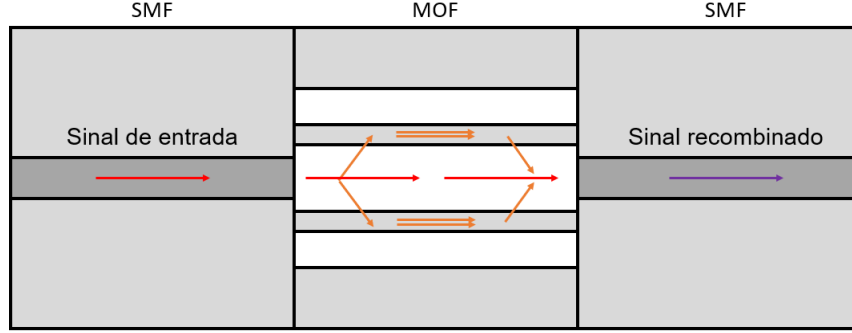


Figura 3.4: Esquema do MZI na MOF. Os modos que se propagam no núcleo e nas estruturas de sílica vão interferir quando recombinaados na SMF de saída.

A diferença entre os caminhos óticos percorridos por cada feixe é dada por:

$$\Delta r_{\text{MZI}} = L \left(n_{\text{eff}}^{\text{Si}} - n_{\text{eff}}^{\text{N}} \right), \quad (3.3)$$

onde L é o comprimento da MOF e $n_{\text{eff}}^{\text{Si}}$ e $n_{\text{eff}}^{\text{N}}$ são os índices de refração efetivos das estruturas de sílica e do núcleo oco, respetivamente. Tal como já anteriormente referido, esta diferença entre caminhos óticos vai originar uma diferença de fase, que para a interferência construtiva cria:

$$\Delta n_{\text{eff}} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1) L}, \quad (3.4)$$

onde Δn_{eff} é a diferença entre os índices de refração efetivos da sílica e do ar e $\lambda_2 - \lambda_1$ é a diferença entre os comprimentos de onda de dois picos adjacentes do espetro em transmissão do sensor, isto é, a largura espectral livre (FSR, do inglês *free spectral range*).

Capítulo 4

Métodos experimentais

4.1 Fabrico do sensor

O elemento sensor consiste num segmento de MOF que se encontra entre duas SMFs. Assim, para fabricar o sensor é necessário fundir um certo comprimento de MOF entre duas SMFs. Primeiramente, removeu-se o revestimento polimérico da extremidade de uma SMF e de uma MOF. Depois, procedeu-se à limpeza das fibras com etanol e à sua clivagem, recorrendo a uma máquina de corte. Após esta preparação, procedeu-se à fusão das fibras.

O processo de fusão foi executado com o auxílio de uma máquina de fusão, a *Fujikura 40S*. Primeiro, fez-se um alinhamento automático com duas SMFs. Este passo é necessário, uma vez que a máquina efetua o alinhamento automático pelos núcleos das fibras. Como o objetivo é fundir uma MOF com uma SMF, a geometria das estruturas que constituem a MOF não iria permitir que o alinhamento automático fosse efetuado com sucesso se esta fosse utilizada diretamente. Depois, a SMF de um dos lados foi substituída pela MOF, tendo-se alinhado os núcleos e aproximado as fibras manualmente, tal como está representado na Figura 4.1.

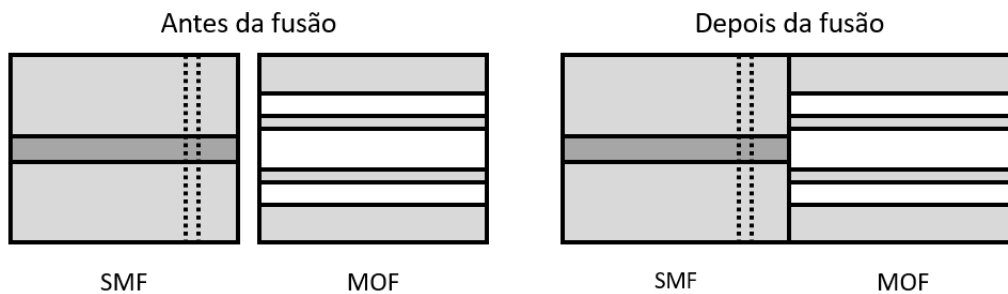


Figura 4.1: Esquema relativo ao processo de fusão evidenciando a localização de aplicação do arco (entre as linhas a tracejado).

Foi então efetuada a fusão, tendo o cuidado de criar um ligeiro desvio lateral, isto é, o arco foi aplicado primariamente na SMF, a fim de não comprometer ou danificar a estrutura interna da MOF. Os parâmetros do arco – a potência e a duração – também foram escolhidos manualmente de modo a preservar a integridade da estrutura da MOF. Deste modo, foi utilizada uma potência de 12 unid. arb. durante 500 ms. Por comparação, no modo automático, é utilizada uma potência de 20 unid. arb. durante 2000 ms, valores muito superiores aos utilizados para o fabrico do sensor e que mostraram provocar deformações significativas na

MOF.

O processo de limpeza e clivagem foi repetido, agora clivando a outra extremidade da MOF tendo em conta o comprimento desejado para o sensor. Foi então realizada a segunda fusão, repetindo o processo descrito anteriormente. Foram fabricados cinco sensores com diferentes comprimentos que foram medidos recorrendo a uma craveira digital com uma incerteza associada à medição de $\pm 0,01$ mm. Obtiveram-se sensores de: 1,06 mm, 2,04 mm, 3,39 mm, 4,63 mm e 4,84 mm.

4.2 Caracterização espectral

A resposta espectral de cada sensor foi observada e caracterizada usando uma configuração em transmissão, que está ilustrada na Figura 4.2. Para um sensor de fibra ótica funcionar precisa de três componentes base: uma fonte de luz, o sensor em si e um sistema de aquisição de sinal. Utilizou-se uma fonte de luz de banda larga com um comprimento de onda central de 1570 nm, o modelo ALS-CL-17-B-FA da Amonics, e um analisador de espectros óticos (OSA, do inglês *optical spectrum analyzer*), o modelo MS9740A da Anritsu, onde se utilizou uma gama de comprimentos de onda entre 1530 e 1610 nm com uma resolução de 0,05 nm.

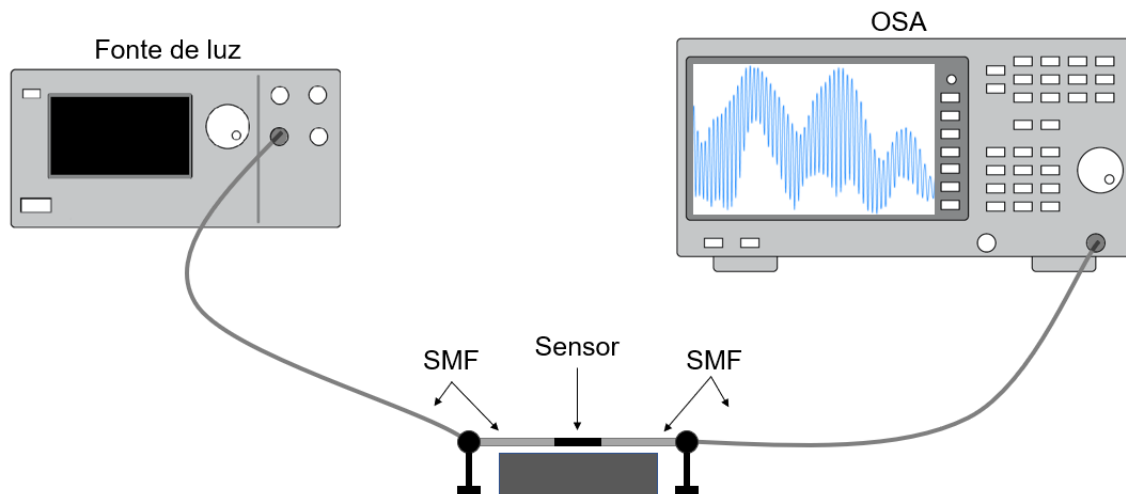


Figura 4.2: Esquema da montagem experimental para a análise espectral em transmissão.

Deste modo, a fonte de luz foi ligada através de uma SMF à SMF de entrada do sensor. Por sua vez, a SMF de saída foi ligada através de uma SMF ao OSA. O dispositivo sensor estava preso por duas garras fixas na zona das SMFs, de modo a que não houvesse qualquer tipo de tensão na zona do elemento sensor.

4.3 Preparação das soluções

Para caracterizar o comportamento do sensor em meios líquidos, foram feitos três conjuntos de soluções: duas soluções binárias (de água e etanol e de água e glicose) e uma solução ternária (constituída por água, etanol e glicose). Em termos de caracterização espectral e análise do comportamento do sensor em meios líquidos, quer-se um conjunto de soluções com diferentes índices de refração. A mudança de índice de refração pode ser obtida através da variação da

concentração de um dos componentes de cada conjunto de soluções. Assim sendo, as soluções criadas para cada conjunto tinham diferentes frações mássicas de soluto. Todas as soluções foram preparadas no laboratório e foram armazenadas durante 24 horas após a sua preparação para permitir que estabilizassem.

Soluções de água e glicose

Foi preparado um conjunto de soluções binárias, constituídas por água e glicose, onde a concentração de glicose variava entre 2,5 %(m/m) e 25 %(m/m). Preparou-se a solução mais concentrada, a de 25 %(m/m), misturando $(62,50 \pm 0,01)$ g de glicose com água destilada até se obter uma massa final de $(250,00 \pm 0,01)$ g. A partir desta solução inicial, foram preparadas 10 soluções com diferentes concentrações de glicose, cada uma tendo 50 mL de volume. Para isto, efetuou-se uma diluição de concentrações específicas recorrendo à equação 4.1.

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (4.1)$$

onde C_i é a concentração inicial, V_i é o volume inicial, C_f é a concentração final e V_f é o volume final. A solução mais concentrada é a solução inicial, sendo a sua concentração o valor da concentração inicial, e o volume final é 50 mL. Substituindo C_f pela concentração que se deseja obter, encontra-se o volume que se tem de retirar à solução inicial. Obtém-se então a concentração desejada, perfazendo o volume V_f com água destilada num balão volumétrico.

Soluções de água e etanol

O outro tipo de solução binária preparada foi uma mistura de água e etanol, onde a concentração de etanol variava entre 5 %(m/m) e 40 %(m/m). Partiu-se da solução mais concentrada, de 40 %(m/m), e o método para efetuar diluições descrito anteriormente foi repetido para obter as soluções menos concentradas. Foram preparadas 8 soluções com concentrações distintas de etanol. Os recipientes onde estas soluções estavam armazenadas foram selados para evitar a evaporação do etanol. É de notar que o volume final de uma mistura de etanol com água destilada irá ser sempre menor que o previsto. Isto deve-se ao facto da estrutura molecular da água apresentar espaços livres relativamente grandes em comparação com as moléculas de etanol. Deste modo, quando se adiciona pequenas quantidades de etanol à água, as moléculas de etanol irão ocupar esses espaços livres, estabilizando a estrutura e reduzindo o volume final da mistura [36].

Soluções de água, etanol e glicose

Por fim, preparou-se um conjunto de soluções ternárias, constituídas por água, etanol e glicose. Para estas soluções, apenas se variou a concentração de glicose, sendo que a quantidade de água e etanol foi mantida constante. Deste modo, mediu-se uma massa de $(200,07 \pm 0,01)$ g de água e de $(50,01 \pm 0,01)$ g de etanol, obtendo então uma solução aquosa com uma concentração de 20 %(m/m) de etanol. Foram preparadas 4 soluções, onde a concentração de glicose variava entre 7,5 %(m/m) e 15 %(m/m). O processo de diluição anteriormente descrito foi repetido. Neste caso, foi utilizado um agitador magnético para misturar a glicose com a mistura de água e etanol, para obter uma solução o mais homogénea possível.

4.4 Medição do índice de refração

Após o período de estabilização, os índices de refração para cada solução foram medidos usando um refratômetro de Abbe (da KRÜSS Optronic) que operava a 589 nm. O funcionamento do refratômetro de Abbe é baseado no princípio da reflexão total [37]. A amostra é colocada entre dois prismas, um de medição e outro de iluminação. A luz chega à amostra através do prisma de iluminação, sendo refratada na interface entre a amostra e o prisma de medição com um determinado ângulo menor que o ângulo crítico. Se o ângulo com que a luz chega a esta interface é igual ou maior que o ângulo crítico, ocorre reflexão total da luz e a luz não é transmitida à amostra. Um telescópio é usado para medir a posição da borda entre a área escura e a iluminada. O índice de refração da amostra é então calculado através do ângulo da luz refratado no prisma de medição.

4.5 Estudo da evaporação

Para o estudo da evaporação de uma solução ternária, foi utilizada a montagem em transmissão referida anteriormente (Figura 4.2) e o sensor foi posto sobre um substrato de vidro. Depois, uma gota de 10 μL da solução em análise foi colocada em cima do sensor, de modo a cobrir totalmente a MOF e parte das SMFs de entrada e saída. O procedimento experimental consistiu em adquirir espectros no OSA de aproximadamente 14 em 14 segundos durante todo o processo de evaporação da gota, isto é, até a água e o álcool evaporarem completamente. O procedimento experimental e o processo de evaporação está ilustrado na Figura 4.3.

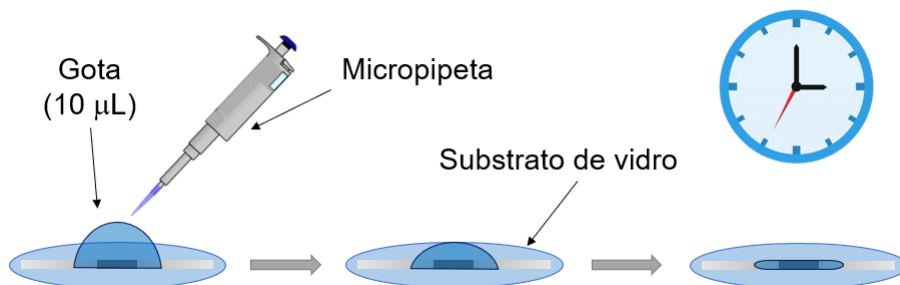


Figura 4.3: Esquema do procedimento experimental utilizado para monitorizar o processo de evaporação.

Capítulo 5

Resultados obtidos

5.1 Caracterização espectral

Após o desenvolvimento dos sensores, observaram-se os seus espectros quando em contacto com o ar e quando submersos em etanol, de modo a perceber de que modo o contacto com um líquido alterava a resposta do sensor. No OSA, utilizou-se uma gama de comprimentos de onda entre 1530 nm e 1610 nm. Na Figura 5.1, encontram-se os espectros obtidos para o sensor de 4,84 mm, tanto em contacto com o ar como quando submerso em etanol.

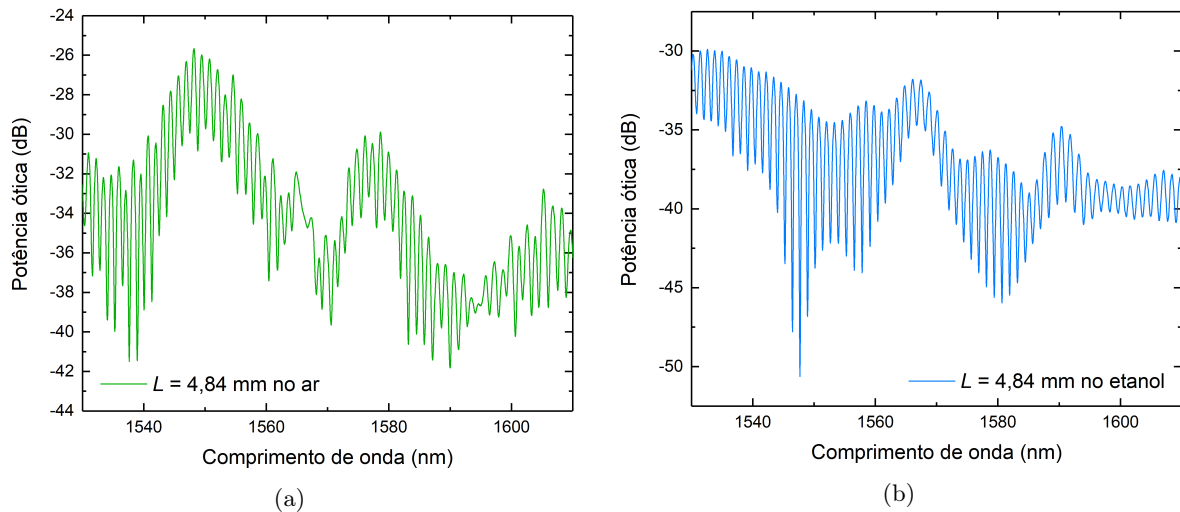


Figura 5.1: Espectro ótico do sensor de 4,84 mm quando (a) em contacto com o ar e (b) submerso em etanol.

Observa-se então que existe uma diferença significativa entre o espectro do sensor quando em contacto com o ar (com índice de refração menor) e quando submerso em etanol (com um índice de refração maior). Isto deve-se principalmente à componente CMI, que é devida aos modos que se propagam na bainha. Existe uma interface entre o meio e a bainha que vai atuar como um espelho e refletir parte da luz. Quando o índice de refração do meio muda, a refletividade dessa interface altera, provocando a aniquilação de alguns modos que se propagam na bainha. Este fenómeno provoca a modulação do sinal quando em contacto com um líquido como o etanol, uma vez que se tem menos modos a propagar-se na bainha da MOF. Por

outro lado, o período das franjas é extremamente pequeno e permanece constante em ambos os casos. Isto deve-se à componente MZI da propagação da luz, que como a interferência ocorre entre os modos do núcleo e os modos que se propagam nas estruturas de sílica, irá ser insensível às alterações do meio.

Na Figura 5.2, encontra-se o espectro do sensor de 4,63 mm, quando em contacto com o ar e quando submerso em etanol. Pode-se verificar que o espectro obtido apresenta um comportamento semelhante em termos da modulação do sinal antes e depois da submersão em etanol, no entanto o fenómeno não se manifesta com a mesma intensidade. Isto pode dever-se a um problema de fusão ou a uma imperfeição da MOF na secção de sensoramento, uma vez que não se trata de uma fibra comercial, podendo apresentar pequenos defeitos estruturais.

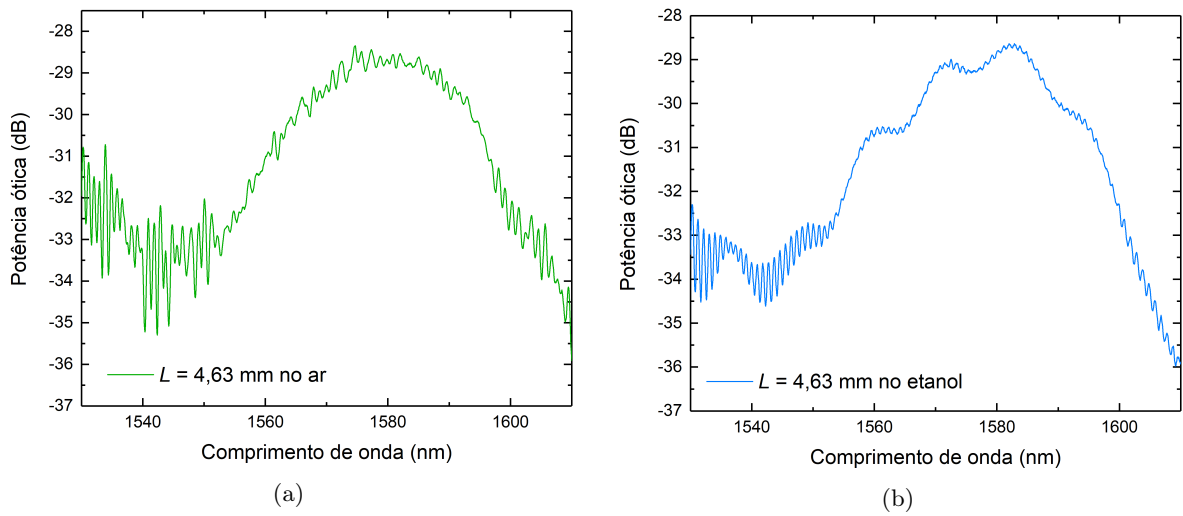


Figura 5.2: Espectro ótico do sensor de 4,63 mm quando (a) em contacto com o ar e (b) submerso em etanol.

5.2 Influência do comprimento do sensor

Foram fabricados 5 sensores com comprimentos (L) diferentes e para cada um destes sensores foi obtido o espectro em transmissão quando estes estavam imersos no etanol e observou-se que a variação do comprimento da MOF provoca mudanças consideráveis no espectro. Cada espectro apresenta duas regiões principais de frequências após a aplicação da transformada rápida de Fourier (FFT, do inglês *fast Fourier transform*), tal como se pode observar na Figura 5.3. Sendo assim, existe um sinal de alta frequência que é modulado por uma baixa frequência. Na zona que rodeia os $0,0 \text{ nm}^{-1}$, consegue-se observar um pico derivado da interferência dos modos que se propagam no núcleo oco da MOF [38]. Como se pode observar em ambos os gráficos da FFT, esta componente não apresenta variações com o comprimento do sensor. As frequências mais altas (zonas assinaladas a verde no gráfico) são devidas ao MZI e as frequências mais baixas (zonas assinaladas a laranja) são devidas ao CMI. A resposta de ambos os interferómetros pode ser observada simultaneamente. Conforme o comprimento do sensor aumenta, a componente CMI torna-se mais pronunciada.

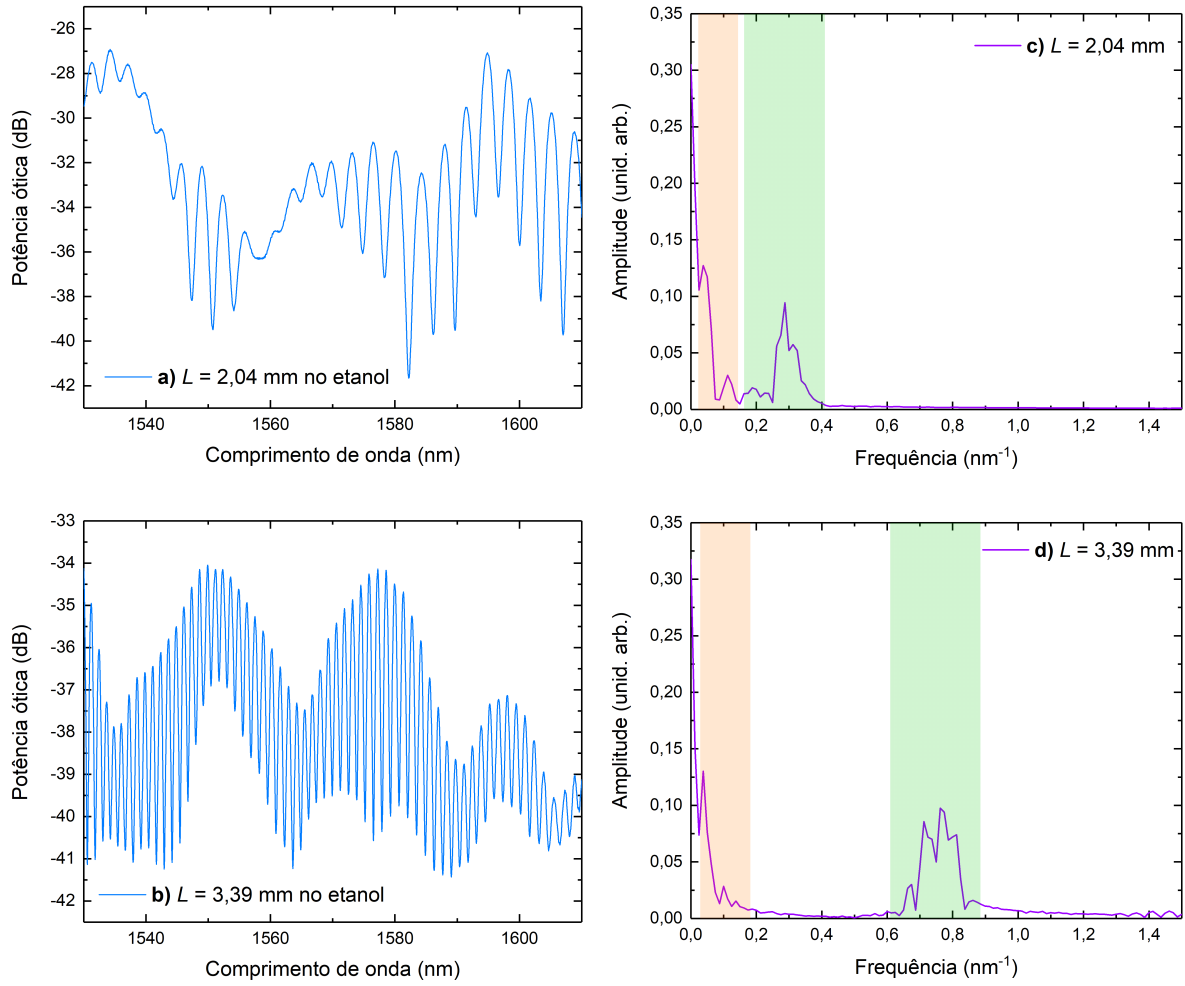


Figura 5.3: (a, b) Espectros em transmissão dos sensores com comprimentos de 2,04 mm e 3,39 mm, respectivamente, num meio de etanol. (c, d) FFT obtida para os respectivos espectros.

Depois, procurou-se perceber qual era o efeito do comprimento do sensor, L , na FSR, $\Delta\lambda$. Para isso, para cada espectro do sensor submerso em etanol, utilizaram-se dois picos consecutivos de comprimento de onda para calcular a FSR. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.4. Verifica-se que a FSR do MZI diminui com o aumento do comprimento, estabilizando para comprimentos superiores. Os resultados obtidos vão de encontro ao esperado teoricamente, uma vez que pela equação 3.4, num meio de índice de refração constante, a diferença entre dois picos consecutivos de comprimento de onda são inversamente proporcionais ao comprimento do sensor. Este comportamento é característico de sensores com MZI.

Considerando os espectros obtidos para cada sensor, estimou-se o índice de refração efetivo, Δn_{eff} , a partir da linearização da equação 3.4. Linearizando a expressão, tem-se que:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda^2} = \frac{1}{\Delta n_{\text{eff}}} \frac{1}{L} \quad (5.1)$$

com $y = \frac{\Delta\lambda}{\lambda^2}$ (em que $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ e $\lambda^2 = \lambda_1\lambda_2$), $m = \frac{1}{\Delta n_{\text{eff}}}$, $x = \frac{1}{L}$ e $b = 0$.

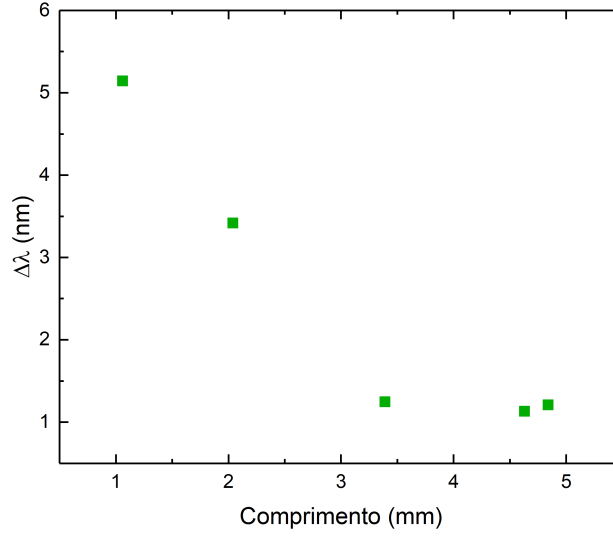


Figura 5.4: FSR em função do comprimento do sensor.

O gráfico obtido com o respetivo ajuste linear encontra-se representado na Figura 5.5.

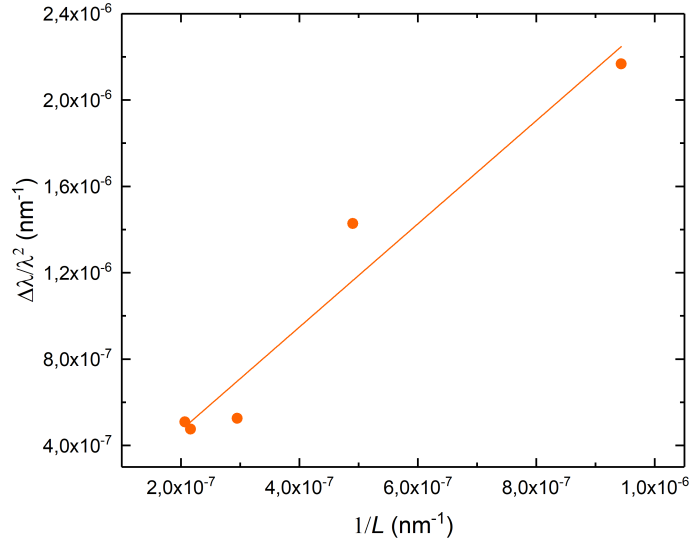


Figura 5.5: Relação entre dois picos de comprimento de onda consecutivos e o inverso do comprimento do sensor correspondente.

Através do ajuste linear, obteve-se $m = (2,39 \pm 0,31) \text{ UIR}^{-1}$ com $r^2 = 0,9375$ e, através da linearização efetuada, calculou-se o índice de refração efetivo, obtendo $\Delta n_{\text{eff}} = (0,42 \pm 0,05) \text{ UIR}$. O índice de refração efetivo da componente MZI desta fibra é de $0,388 \text{ UIR}$ segundo a literatura [38]. Logo, considerando a incerteza associada ao valor obtido, o valor de índice de refração efetivo calculado encontra-se no intervalo esperado de valores.

5.3 Medidas do índice de refração

Primeiramente, foi medido o índice de refração de cada solução preparada utilizando um refratômetro de Abbe. Os resultados obtidos encontram-se no gráfico da Figura 5.6. Para todas as soluções, verifica-se que um aumento da concentração de soluto leva a um aumento do índice de refração, sendo as duas grandezas linearmente dependentes. Este comportamento vai de encontro ao retratado na literatura [18, 39]. Os valores dos índices de refração medidos das soluções binárias de etanol apresentam alguma discrepância em relação à tendência linear, isto pode dever-se ao facto da temperatura não ter sido constante aquando da realização das medições, uma vez que variou entre $(21,3 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e $(22,7 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

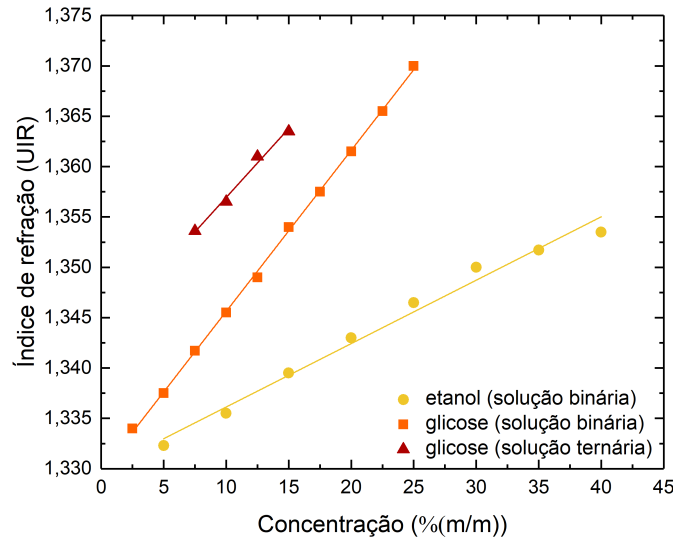


Figura 5.6: Índice de refração da solução em função da concentração de soluto.

Para cada conjunto de soluções, efetuou-se um ajuste linear para obter uma relação entre o índice de refração e a concentração de soluto, os valores obtidos para os coeficientes da reta de ajuste encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Valores dos coeficientes obtidos para o ajuste linear efetuado para o gráfico do índice de refração, n , em função da concentração de soluto, C .

Solução	$n(C) = aC + b$		
	a (UIR/%(m/m))	b (UIR)	r^2
Binária (etanol)	$(6,1 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(13299 \pm 7) \times 10^{-4}$	0,9879
Binária (glicose)	$(16,0 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(13296 \pm 2) \times 10^{-4}$	0,9993
Ternária	$(13,7 \pm 1,0) \times 10^{-4}$	$(1330 \pm 1) \times 10^{-3}$	0,9883

Depois, observaram-se os espectros do sensor de 4,63 mm quando em contacto com cada mistura. Em primeiro lugar, procurou-se fazer uma análise ao comportamento do CMI e do MZI em relação à variação do índice de refração de uma das soluções, nomeadamente a solução binária de etanol. A análise do MZI efetuou-se para um pico da modulação de alta frequência no espectro original, seguindo o seu deslocamento com a variação do índice de refração. Para

analisar o CMI, foi aplicado um filtro passa-baixo ao espectro (com uma frequência de corte de 0,99 Hz), de modo a obter a resposta a baixas frequências. Depois, repetiu-se o processo, seguindo o deslocamento de um determinado pico. Obteve-se assim a resposta do deslocamento do comprimento de onda, $\Delta\lambda$, em função do índice de refração. Tal como se pode observar na Figura 5.7, ambas as componentes apresentam comportamentos completamente diferentes. A componente MZI não é sensível à variação de índice de refração, o que era de esperar, uma vez que este tipo de interferência ocorre nas estruturas internas da MOF. Deste modo apenas será estudada a componente CMI da resposta do sensor às variações de índice de refração para as várias soluções. Considerando apenas a componente modal, verifica-se que a resposta do sensor varia não-linearmente com o índice de refração. Isto deve-se à influência do índice de refração do meio no campo evanescente. Este campo evanescente resulta de energia que escapa da bainha para o meio exterior. A interação entre o meio exterior e o campo evanescente vai resultar numa modulação do sinal que varia com o índice de refração do meio [40].

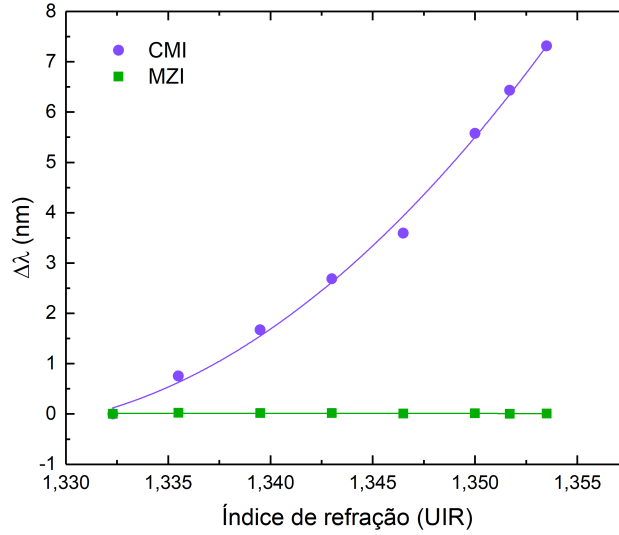


Figura 5.7: Deslocamento do comprimento de onda em função do índice de refração para o sensor de 4,63 mm submerso na solução de etanol. A reta a verde é um guia visual para observar o comportamento do MZI e não um ajuste linear.

A resposta do CMI foi ajustada a uma função polinomial de segundo grau, obtendo-se a equação:

$$\Delta\lambda_{\text{CMI}} = (17,7 \pm 2,9) \times 10^{-3} - (26,7 \pm 4,3) \times 10^{-3} n + (10,1 \pm 1,6) \times 10^{-3} n^2, \quad (5.2)$$

com $r^2 = 0,9951$. Apesar desta resposta quadrática, a análise da sensibilidade do sensor fez-se considerando que, em primeira aproximação, esta resposta é linear. Fazendo a análise do deslocamento do comprimento de onda em função do índice de refração para cada conjunto de soluções, obteve-se o gráfico da Figura 5.8.

Deste modo foi efetuado um ajuste linear a cada conjunto de dados, obtendo três retas cujos coeficientes encontram-se na Tabela 5.2, tendo-se obtido uma sensibilidade máxima de (423 ± 50) nm/UIR para a solução ternária. Isto vai de encontro ao esperado uma vez que as soluções ternárias apresentam valores de índice de refração superiores e como a curva da sensibilidade mostrada na 5.7 apresenta resposta quadrática, é de esperar que a sensibilidade seja maior para índices de refração superiores.

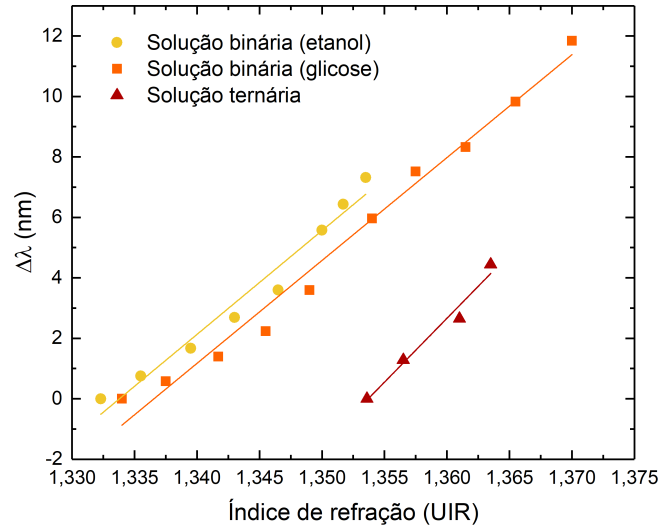


Figura 5.8: Variação do comprimento de onda em função do índice de refração da solução, utilizando o sensor de 4,63 mm.

Tabela 5.2: Valores dos coeficientes obtidos para o ajuste linear efetuado para o gráfico do deslocamento do comprimento de onda em função do índice de refração.

Solução	$\Delta\lambda(n) = an + b$		
	a (nm/UIR)	b (nm)	r^2
Binária (etanol)	343 ± 25	-458 ± 34	0,9694
Binária (glicose)	340 ± 15	-455 ± 20	0,9845
Ternária	423 ± 50	-572 ± 68	0,9826

É de notar que as medições relativas ao índice de refração foram feitas utilizando um refratômetro de Abbe que opera a um comprimento de onda de 589 nm e a fonte de luz utilizada para a obtenção dos espectros opera a um comprimento de onda central de 1570 nm. Isto pode provocar uma discrepância entre os comprimentos de onda obtidos para as mesmas soluções, uma vez que o índice de refração de uma solução depende do comprimento de onda. Para corrigir isto, seria necessário calibrar o sensor, o que permitiria obter uma aproximação dos valores do índice de refração na gama de comprimentos de onda correspondentes à fonte de luz. No entanto, esta calibração não se encontra no âmbito do presente projeto.

5.4 Estudo da evaporação de uma solução ternária

O processo de evaporação de uma solução aquosa provoca a variação da concentração dos componentes na mistura, o que leva a uma variação do índice de refração ao longo do tempo. Fez-se então um estudo relativo à monitorização do índice de refração durante o processo de evaporação da mistura ternária preparada utilizando o sensor de 4,63 mm. Apenas se usaram 3 das 4 soluções ternárias preparadas, nomeadamente as com concentrações de glicose de 7,5 % (m/m), 10 % (m/m) e 12,5 % (m/m). Para isto, obtiveram-se espectros sucessivos no OSA durante todo o processo de evaporação. Para cada solução, foi seguido um determinado pico de comprimento de onda, uma vez que a alteração do índice de refração provoca um deslocamento do gráfico. O perfil de evaporação de cada solução encontra-se na Figura 5.9.

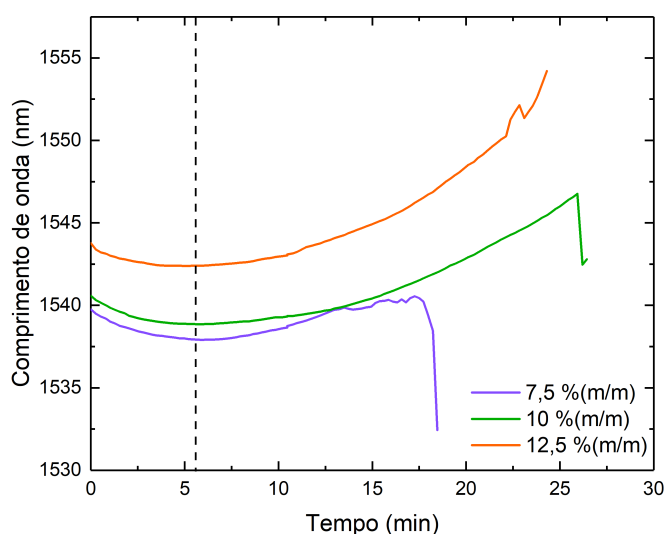


Figura 5.9: Variação do comprimento de onda com o tempo durante a experiência de evaporação.

Os perfis de evaporação das três misturas tendem a seguir o mesmo comportamento: apresentam uma pequena diminuição de comprimento de onda seguido de um aumento gradual deste. No entanto, como seria de esperar, soluções com uma concentração de glicose maior, apresentam o perfil de evaporação numa gama de comprimentos de onda com valores superior, devido ao facto do índice de refração ser também superior.

Numa primeira fase, as soluções apresentam uma diminuição do valor de comprimento de onda. Isto deve-se à evaporação do etanol, sendo este o primeiro composto a evaporar uma vez que é o mais volátil. Após esta evaporação inicial do etanol, a solução que resta é quase totalmente composta por água e glicose. Este fenómeno acontece ao mesmo tempo para as três soluções – aproximadamente aos 5,7 minutos – uma vez que todas apresentam a mesma concentração de etanol. Na Figura 5.9, este ponto está assinalado com uma reta tracejada. A partir deste ponto, observa-se um aumento gradual do comprimento de onda, devido à evaporação da água que faz com que a concentração de glicose aumente, aumentando o índice de refração. É de notar que tanto o etanol como a glicose são compostos higroscópicos [41, 42], isto é, tendem a absorver água do meio. Deste modo, o aumento de índice de refração também pode ser justificado pela absorção de moléculas de água pelo etanol e a glicose. Numa fase final, em que a água evapora quase toda, verificou-se que o espectro alterava demasiado para

se conseguir continuar a seguir o comprimento de onda de pico selecionado para cada solução. Isto deve-se à consistência viscosa que a mistura da glicose com a água restante assumia. Este limite de medição impediu a análise dos outros espectros obtidos. Um exemplo de trabalho futuro pode consistir em verificar para que concentração de glicose ocorre o limite de medição.

Nos gráficos consegue-se notar algumas discrepâncias entre os perfis de evaporação das várias misturas, para além do esperado. Isto pode dever-se à influência de vários fatores externos. Em primeiro lugar, a experiência de evaporação da solução de 7,5 % (m/m) foi realizada num dia diferente, podendo ter sido afetada pela variação da temperatura ambiente. Além disso, entre cada experiência, o sensor foi manualmente retirado do contacto com o substrato de vidro e limpo com etanol. Deste modo, as experiências poderão ter sido afetadas por diferentes condições inerentes a esse processo, tal como o sensor apresentar uma certa deformação diferente entre as medições efetuadas.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho, foi monitorizado com sucesso o processo de evaporação de uma mistura ternária, composta por água, etanol e glicose, utilizando um sensor ótico.

Para este efeito, foram fabricados sensores de comprimentos diferentes baseados numa MOF de núcleo oco e quadrado. O espectro de cada sensor foi caracterizado em transmissão quando em contacto com o ar e quando submerso em etanol. Estudou-se a influência do comprimento do sensor no espectro obtido, notando que se observa componentes de CMI e MZI simultaneamente. No entanto, a componente CMI torna-se mais pronunciada para comprimentos maiores. O comprimento do sensor também provou ter impacto na FSR do MZI, verificando-se que a FSR diminui com o aumento do comprimento. Também se calculou o índice de refração efetivo da componente MZI, obtendo $\Delta n_{\text{eff}} = (0,42 \pm 0,05)$ UIR para o sensor de 4,63 mm.

Após a preparação das soluções, foi medido o índice de refração de cada solução recorrendo a um refratômetro de Abbe. Os valores medidos foram usados para compreender a dependência entre o índice de refração da solução e a concentração de soluto, tendo-se verificado que um aumento da concentração de soluto leva a um aumento do índice de refração. Depois, procurou-se estudar a resposta do sensor de 4,63 mm à variação do índice de refração. Primeiramente, fez-se uma análise ao comportamento do CMI e do MZI em relação à variação do índice de refração da mistura binária de etanol. Concluiu-se que a componente MZI não é sensível à variação de índice de refração, enquanto que a componente CMI apresenta uma resposta não linear à variação deste parâmetro. No entanto, a análise da sensibilidade do sensor fez-se considerando que, em primeira aproximação, esta resposta é linear. Obteve-se uma sensibilidade máxima de (423 ± 50) nm/UIR para a solução ternária. Para as soluções binárias, obteve-se uma sensibilidade igual a (343 ± 25) nm/UIR para a solução de etanol e uma sensibilidade de (340 ± 15) nm/UIR para a solução de glicose.

Por fim, foi monitorizado com sucesso o perfil de evaporação de uma mistura ternária de água, etanol e glicose. O perfil de evaporação apresentava duas fases distintas. Numa primeira fase, observa-se uma diminuição do comprimento de onda associado à evaporação do etanol. Este composto é o primeiro a evaporar, uma vez que é o mais volátil. Como a concentração de etanol era igual em todas as soluções, verificou-se que este fenómeno acontece ao mesmo tempo para as três soluções estudadas. Numa segunda fase, o comprimento de onda aumentava gradualmente devido à evaporação da água. A evaporação da água provoca o aumento da concentração de glicose, o que aumenta o índice de refração da mistura restante.

Para trabalho futuro, é proposto investigar como o comprimento do sensor afeta a sensibi-

lidade ao índice de refração, determinando para que comprimento a sensibilidade é máxima. Também é importante realizar uma caracterização do sensor em relação a outros parâmetros, como a temperatura e a deformação. Quanto à medição do índice de refração, é importante calibrar o sensor para o comprimento de onda de operação da fonte de luz (1570 nm). Relativamente à experiência da monitorização da evaporação, propõe-se estudar a influência do substrato utilizado no perfil de evaporação, isto é, como as propriedades da superfície (como o tipo de material ou a rugosidade) irão influenciar a dinâmica da evaporação. Também se sugere que este método seja comparado com outros métodos mais tradicionais para a monitorização da evaporação, como o uso de sistemas de captura de imagem. Propõe-se também fazer um estudo para relacionar a tensão superficial da gota ao longo do tempo com o perfil de monitorização obtido com o sensor. A montagem experimental utilizada para a monitorização pode ser aperfeiçoada para evitar que a manipulação manual das fibras entre ensaios provoque alterações significativas no perfil obtido.

Bibliografia

- [1] I. Sinclair. *Sensors and Transducers*, pp. 1–2. Newnes, third edition, 2001.
- [2] E. Comini. Achievements and challenges in sensor devices. *Frontiers in Sensors*, 1, 2021.
- [3] J. Fraden. *Handbook of Modern Sensors Physics, Designs, and Applications*, pp. 7–8. Springer, fifth edition, 2016.
- [4] N. Sabri, S. Aljunid, M. Salim, e S. Fouad. Fiber optic sensors: short review and applications. *Springer Series in Materials Science*, 204:299–311, 2015.
- [5] I. Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *Journal of the Optical Society of America*, 55(10):1205–1209, 1965.
- [6] E. Marcatili. Slab-coupled waveguides. *The Bell System Technical Journal*, 53:645–674, 1974.
- [7] Z. Ran, X. He, Y. Rao, D. Sun, X. Qin, D. Zeng, W. Chu, X. Li, e Y. Wei. Fiber-optic microstructure sensors: a review. *Photonic Sensors*, 11:227–261, 2021.
- [8] D. Brutin e V. Starov. Recent advances in droplet wetting and evaporation. *Chemical Society Reviews*, 47:558–585, 2018.
- [9] K. Sefiane, L. Tadrist, e M. Douglas. Experimental study of evaporating water-ethanol mixture sessile drop: Influence of concentration. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46:4527–4534, 2003.
- [10] K. Sefiane, S. David, e M. Shanahan. Wetting and evaporation of binary mixture drops. *Journal of Physical Chemistry B*, 112:11317–11323, 2008.
- [11] P. Innocenzi, L. Malfatti, S. Costacurta, T. Kidchob, M. Piccinini, e A. Marcelli. Evaporation of ethanol and ethanol-water mixtures studied by time-resolved infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 112:6512–6516, 2008.
- [12] E. Preter, R. Katims, V. Artel, C. Sukenik, D. Donlagic, e A. Zadok. Monitoring and analysis of pendant droplets evaporation using bare and monolayer-coated optical fiber facets. *Optical Materials Express*, 4:903, 2014.
- [13] E. Preter, M. Katzman, Z. Oren, M. Ronen, D. Gerber, e A. Zadok. Fiber-optic evaporation sensing: Monitoring environmental conditions and urinalysis. *Journal of Lightwave Technology*, 34:4486–4492, 2016.

- [14] A. Gomes, M. Ferreira, J. Moura, R. André, J. Kobelke, J. Bierlich, K. Wondraczek, K. Schuster, e O. Frazão. Acetone evaporation and water vapor detection using a caterpillar-like microstructured fiber. *Microwave and Optical Technology Letters*, 58:679–683, 2016.
- [15] O. Lim e T. Ahn. Fiber-optic measurement of liquid evaporation dynamics using signal processing. *Journal of Lightwave Technology*, 37:4967–4975, 2019.
- [16] H. Zheng, B. Huang, Y. Li, R. Zhang, X. Gu, Z. Li, H. Lin, W. Zhu, J. Tang, H. Guan, H. Lu, Y. Zhong, J. Fang, Y. Luo, J. Zhang, J. Yu, F. Tittel, e Z. Chen. Residual thickness enhanced core-removed d-shaped single-mode fiber and its application for VOC evaporation monitoring. *Optics Express*, 28:15641, 2020.
- [17] R. Jiménez Riobóo, M. Philipp, M. Ramos, e J. Krüger. Concentration and temperature dependence of the refractive index of ethanol-water mixtures: Influence of intermolecular interactions. *European Physical Journal E*, 30:19–26, 2009.
- [18] H. Sobral e M. Peña-Gomar. Determination of the refractive index of glucose-ethanol-water mixtures using spectroscopic refractometry near the critical angle. *Applied Optics*, 54:8453, 2015.
- [19] J. Dash e R. Jha. Fabry–perot based strain insensitive photonic crystal fiber modal interferometer for inline sensing of refractive index and temperature. *Applied Optics*, 54:10479, 2015.
- [20] X. Ni, M. Wang, D. Guo, H. Hao, e J. Zhu. A hybrid mach-zehnder interferometer for refractive index and temperature measurement. *IEEE Photonics Technology Letters*, 28:1850–1853, 2016.
- [21] S. Novais, M. Ferreira, e J. Pinto. Determination of thermo-optic coefficient of ethanol-water mixtures with optical fiber tip sensor. *Optical Fiber Technology*, 45:276–279, 2018.
- [22] S. Novais, C. Ferreira, M. Ferreira, e J. Pinto. Optical fiber tip sensor for the measurement of glucose aqueous solutions. *IEEE Photonics Journal*, 10, 2018.
- [23] X. Li, S. Warren-Smith, H. Ebendorff-Heidepriem, Y. Zhang, e L. Nguyen. Optical fiber refractive index sensor with low detection limit and large dynamic range using a hybrid fiber interferometer. *Journal of Lightwave Technology*, 37:2954–2962, 2019.
- [24] M. Gu, S. Yuan, Q. Yuan, e Z. Tong. Temperature-independent refractive index sensor based on fiber Bragg grating and spherical-shape structure. *Optics and Lasers in Engineering*, 115:86–89, 2019.
- [25] N. Zhao, Z. Wang, Z. Zhang, Q. Lin, K. Yao, L. Zhu, B. Tian, L. Zhao, P. Yang, e Z. Jiang. Simultaneous measurement of temperature and refractive index using michelson interferometer based on waist-enlarged fiber bitaper. *Micromachines*, 13, 2022.
- [26] B. J. Eggleton, C. Kerbage, P. S. Westbrook, R. S. Windeler, e A. Hale. Microstructured optical fiber devices. *Opt. Express*, 9(13):698–713, 2001.

- [27] M. Pisco, M. Consales, A. Cutolo, e A. Cusano. Microstructured optical fiber filled with carbon nanotubes. In Stavros Pissadakis e Stefano Selleri, editors, *Optofluidics, Sensors and Actuators in Microstructured Optical Fibers*, pp. 85–109. Woodhead Publishing, 2015.
- [28] D. Pereira, J. Bierlich, J. Kobelke, e M. Ferreira. Double antiresonance fiber sensor for the simultaneous measurement of curvature and temperature. *Sensors*, 21, 2021.
- [29] D. Pysz, I. Kujawa, R. Stepień, M. Klimczak, A. Filipkowski, M. Franczyk, L. Kociszewski, J. Buzniak, K. Harasny, e R. Buczynski. Stack and draw fabrication of soft glass microstructured fiber optics. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 62:667–682, 2014.
- [30] J. Lægsgaard e A. Bjarklev. Microstructured optical fibers - fundamentals and applications. volume 89, pp. 2–12, 2006.
- [31] A. Hartung, J. Kobelke, A. Schwuchow, K. Wondraczek, J. Bierlich, J. Popp, T. Frosch, e M. Schmidt. Double antiresonant hollow core fiber – guidance in the deep ultraviolet by modified tunneling leaky modes. *Optics Express*, 22:19–131, 2014.
- [32] J. Guzmán-Sepúlveda, R. Guzmán-Cabrera, e A. Castillo-Guzmán. Optical sensing using fiber-optic multimode interference devices: a review of nonconventional sensing schemes. *Sensors*, 21(5), 2021.
- [33] P. Jorge, S. Silva, C. Gouveia, P. Tafulo, L. Coelho, P. Caldas, D. Viegas, G. Rego, J. Baptista, J. Santos, e O. Frazão. Fiber optic-based refractive index sensing at INESC Porto. *Sensors*, 12:8371–8389, 2012.
- [34] K. Wang, X. Dong, M. Kohler, P. Kienle, Q. Bian, M. Jakobi, e A. Koch. Advances in optical fiber sensors based on multimode interference: a review. *IEEE Sensors Journal*, 21:132–142, 2021.
- [35] D. Hu, R. Wong, e P. Shum. Photonic crystal fiber-based interferometric sensors. *Selected Topics on Optical Fiber Technologies and Applications*, 2018.
- [36] D. Pečar e V. Doleček. Volumetric properties of ethanol–water mixtures under high temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 230(1):36–44, 2005.
- [37] J. Rheims, J. Köser, e T. Wriedt. Refractive-index measurements in the near-ir using an abbe refractometer. *Measurement Science and Technology*, 8:601, 1999.
- [38] D. Pereira, J. Bierlich, J. Kobelke, e M. Ferreira. Hybrid sensor based on a hollow square core fiber for temperature independent refractive index detection. *Opt. Express*, 30(11):17754–17766, 2022.
- [39] W., M. Yunus, A. Bin, e A. Rahman. Refractive index of solutions at high concentrations. *Applied Optics*, 27:15, 1988.
- [40] S. Memonr, M. Ali, J. Pembroke, B. Chowdhry, e E. Lewis. Measurement of ultralow level bioethanol concentration for production using evanescent wave based optical fiber sensor. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 67:780–788, 2018.

- [41] K. Howard. Advanced engine oils to improve the performance of modern internal combustion engines. In *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance*, pp. 138–164. Woodhead Publishing, 2014.
- [42] C. Peng, C. Chan, e A. Chow. Hygroscopic study of glucose, citric acid, and sorbitol using an electrodynamic balance: Comparison with unifac predictions. *Aerosol Science and Technology*, 35:753–758, 2001.