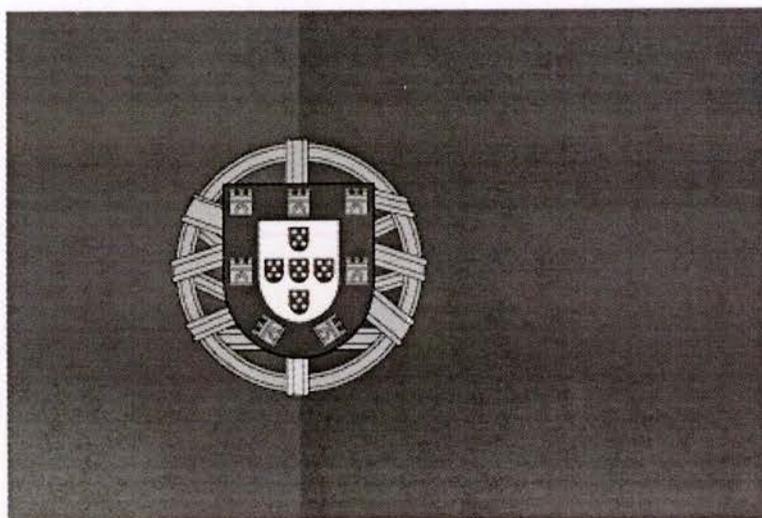


Ciência. Inovação
2010

Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



621.3(047.3)/
LECC
2006/RAMn

96



FEUP

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

DEEC > DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELECTROTÉCNICA E DE COMPUTADORES

PSTFC

Sensores de fluorescência em fibra óptica para determinação de oxigénio dissolvido

INESC Porto

Nuno Filipe Teixeira Ramos



Dissertação realizada sob a orientação do Professor

Abel Jorge Antunes da Costa, Professor

Auxiliar do Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores e sob
responsabilidade do Doutor Pedro Jorge, Mestre em Optoelectrónica e Lasers

PORTO, Julho 2006



FEUP

FEUP
Determinação de fluorescência em fibra ótica para
determinação de oxigénio dissolvido
INESC Porto

Princípios de Engenharia



Dissertação realizada sob a orientação do Professor
Alto Jorge António de Costa Pinheiro
no âmbito do Departamento de Engenharia Electrónica e de Computadores e sob
a supervisão do Doutor Pedro Jorge, Mestre em Engenharia e Física

PORTO, Julho 2006

621.3(047.3)/LEEC 2006/72A7n

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	105223
CDU	
Data	24 / 07 / 20 06

Ao meu Avô.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao responsável pelo meu projecto, o Doutor Pedro Jorge, não só pelo acompanhamento da sua parte, como também pela ajuda que me prestou ao longo do meu projecto.

Agradeço também ao Paulo Caldas, ao Jaime e ao Paulo Moreira pelo apoio científico essencial que me deram.

À Luísa que teve sempre uma palavra de ânimo, de incentivo e de simpatia para comigo e que se mostrou sempre disponível para ajudar.

Ao meu orientador, o Professor Abel Costa, pelo “puxão de orelhas” que me deu.

Aos meus familiares, amigos, em especial ao José Pedro, e a todos aqueles que sempre apoiaram e acreditaram neste projecto.

Sumário

O trabalho realizado neste projecto enquadra-se na área dos sensores químicos e bio sensores por fibra óptica para detecção de oxigénio sendo estes aplicados em áreas de medicina, química, biotecnologia, ambiental e marítima.

No primeiro capítulo é dada uma visão global sobre sensores de fibra óptica e de fluorescência.

No segundo capítulo é feita uma introdução aos princípios da fluorescência.

No terceiro capítulo é feita a apresentação dos sensores de fibra óptica para a detecção do oxigénio, indicadores fluorescentes e métodos de análises de resultados.

No quarto capítulo são apresentados os resultados experimentais da implantação do sensor em fibra óptica para a detecção de oxigénio usando a fluorescência.

No quinto capítulo é apresentada a conclusão do trabalho e algumas sugestões para realização de trabalho futuro bem como alguns cuidados a ter.

Summary

The work carried out in this project fits itself in the area of the chemical sensors and bio sensors by optical fiber for detection of oxygen, being these applied in areas of medicine, chemical, biotechnology, environmental and maritime.

In the first chapter is given a global vision about sensors of optical fiber and of fluorescence.

In the second chapter is deed an introduction to the principles of fluorescence.

How to detect oxygen with optical fibre sensors is presented in chapter three. The study of fluorescent indicators and some result analyses approaches are also done.

In the fourth chapter are presented the experimental results of the implementation of the sensor in optical fiber for the detection of oxygen using fluorescence.

In the fifth and last chapter is presented the conclusion of the work and some suggestions for achievement of future work, as well as some cares that we should have.

*“To accomplish great things, we must not only act,
but also dream; not only plan, but also believe.”*

Anatole France

Escritor

(1844-1924)

Índice

CAPÍTULO 1 – SENSORES EM FIBRA ÓPTICA	1
1.1 - INTRODUÇÃO	1
1.2 - APLICAÇÕES DOS SENSORES ÓPTICOS	4
1.3 – COMPONENTES BÁSICOS DE UM SENSOR EM FIBRA ÓPTICA	7
1.3.1 - Fontes ópticas utilizadas nos sensores de fluorescência.....	7
1.3.1.1 – LED vs ILD	9
1.4 - SENSORES EM FIBRA ÓPTICA BASEADOS EM FLUORESCÊNCIA	11
1.4.1 - Configurações de elementos sensores.....	11
1.4.1.1 – Configuração Topo.....	11
1.4.1.2 – Configuração Campo Evanescente	12
1.5 – TRABALHO A DESENVOLVER	12
CAPÍTULO 2 - FLUORESCÊNCIA	15
2.1- INTRODUÇÃO	15
2.2 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO E EMISSÃO	16
2.3 – TEMPOS DE VIDA DE FLUORESCÊNCIA E EFICIÊNCIA QUÂNTICA	17
2.4 – CONCLUSÃO	19
CAPÍTULO 3 – FUNDAMENTOS DE UM SENSOR DE OXIGÊNIO	20
3.1 - INTRODUÇÃO	20
3.2 – PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO.....	23
3.3 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS SENSORES QUÍMICOS EM FIBRA ÓPTICA	24
3.4 - TEORIA DE <i>QUENCHING</i>	25
3.4.1 - Introdução.....	26
3.4.2 - Teoria de <i>Quenching Dinâmico</i>	26
3.4.3 – Teoria do <i>quenching estático</i>	28
3.5 – COMPLEXO DE RUTÊNIO	30
3.6 - IMOBILIZAÇÃO DOS INDICADORES	31
3.7 - PROCESSO SOL-GEL	33
3.8 - TEMPO DE RESPOSTA DO SENSOR E SENSIBILIDADE.....	35
3.9 - CONCLUSÃO.....	38
CAPÍTULO 4 – SENSOR DE OXIGÊNIO EM FIBRA ÓPTICA	39
4.1 - INTRODUÇÃO	39
4.2 – AS FIBRAS.....	40
4.2.1 - Introdução.....	40
4.2.2 – Potência das fibras.....	41
4.2.2.1 – Configuração topo	43
4.2.2.2 – Configuração Evanescente.....	43
4.2.2.3 – Configuração <i>Taper</i>	44
4.2.3 - Eficiência das Fibras.....	44
4.2.3.1 – Configuração Topo.....	44
4.2.3.2 – Configuração Evanescente.....	45
4.2.3.3 – Configuração <i>Taper</i>	45
4.2.4 – <i>Tapers</i>	46
4.2.4.1 – Introdução.....	46
4.2.4.2 - Procedimento.....	47
4.2.4.3 – Dados Adicionais	51
4.3 – MEDIÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DETECÇÃO DAS DIFERENTES GEOMETRIAS SENSORAS	51
4.4 – RUTÊNIO E QUANTUM DOTS	54
4.5 – MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE OXIGÊNIO	56
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	64
5.1 – CONCLUSÃO	64
5.2 – TRABALHO FUTURO.....	64
ANEXOS	1
ANEXO A - CARACTERÍSTICA DO DÍODO LASER	2

ANEXO B - CARACTERÍSTICA DO LED	5
ANEXO C - ESPECTRÓMETRO.....	10
ANEXO D - MEDIDOR DE OXIGÊNIO	14
REFERÊNCIAS.....	16

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Esquema de um sistema sensor em fibra óptica.....	7
Figura 1.2 - Configuração Topo	11
Figura 1.3 - Configuração campo evanescente	12
Figura 2.1 - Diagrama de Jablonski	16
Figura 2.2 - Diagrama de Jablonski simplificado	18
Figura 3.1 - <i>Quenching</i> dinâmico	27
Figura 3.2 - Resposta típica da equação de Stern-Volmer para <i>quenching</i> dinâmico.	27
Figura 3.3 - Resposta típica da equação de Stern-Volmer para <i>quenching</i> estático	29
Figura 3.4 - Espectro de absorção (azul) e emissão (vermelho) do $Ru(dpp)_3^+$ dissolvido em Cloreto de metileno.....	30
Figura 3.5 - Representação da estrutura de complexos de rutênio geralmente usados como sensores de oxigênio	31
Figura 3.6 - Processo sol-gel.....	34
Figura 3.7 - Definição de t_{90}	36
Figura 4.1 - Esquema que foi utilizado para a medição da concentração de oxigênio. ...	39
Figura 4.2 - Geometrias da fibra : a) topo; b) evanescente; c) <i>taper</i>	40
Figura 4.3 - a) Fotografia ao microscópio de uma fibra na configuração evanescente; b) Fotografia de uma fibra na configuração <i>taper</i> num ambiente com 100% de azoto	41
Figura 4.4 - Configuração Topo	43
Figura 4.5 - Configuração Evanescente	43
Figura 4.6 - Configuração <i>Taper</i>	44
Figura 4.7 - Fibra 1 de 100 μ m	46
Figura 4.8 - Fibra 2 de 100 μ m	46
Figura 4.9 - Fibra de 220 μ m	46
Figura 4.10 - Fibra de 260 μ m	46
Figura 4.11 - Fibra de 280 μ m	47
Figura 4.12 - Fibra de 390 μ m	47
Figura 4.13 - Fibra de 520 μ m	47
Figura 4.14 - Fibra <i>taper</i>	47
Figura 4.15 - Gráfico de calibração	48
Figura 4.16 - Taxa de desgaste no núcleo.....	49
Figura 4.17 - Taxa de desgaste na bainha.....	49
Figura 4.18 - Declive	50
Figura 4.19 - Sistema experimental utilizado para determinar a eficiência de detecção de cada uma das geometrias sensoras.....	51
Figura 4.20 - Recipiente sem líquidos	52
Figura 4.21 - Recipiente com água	52
Figura 4.22 - Recipiente com metade leite, metade água	53
Figura 4.23 - Esquema de montagem da experiência	54
Figura 4.24 - Espectro do complexo de rutênio variando com a temperatura.....	55

Figura 4.25 - Comportamento do complexo de ruténio com a temperatura	55
Figura 4.26 - Comportamento da fibra de 520 μ m com as variações de oxigénio	56
Figura 4.27 - Comportamento da fibra de 400 μ m com as variações de oxigénio	57
Figura 4.28 - Comportamento da fibra de 390 μ m com as variações de oxigénio	57
Figura 4.29 - Comportamento da fibra de 260 μ m com as variações de oxigénio	58
Figura 4.30 - Comportamento da fibra de 220 μ m com as variações de oxigénio	58
Figura 4.31 - Comportamento da fibra de 100 μ m com as variações de oxigénio	59
Figura 4.32 - Comportamento da fibra de 520 μ m com as variações de oxigénio	59
Figura 4.33 - Comportamento da fibra de 390 μ m com as variações de oxigénio	60
Figura 4.34 - Comportamento da fibra de 260 μ m com as variações de oxigénio	60
Figura 4.35 - Comportamento da fibra de 220 μ m com as variações de oxigénio	61
Figura 4.36 - Comportamento da fibra de 100 μ m com as variações de oxigénio	61
Figura 4.37 - Comportamento da fibra de 100 μ m com as variações de oxigénio	62
Figura 4.38 - Comportamento da fibra de 260 μ m com as variações de oxigénio	62

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Exemplo de mensurados cuja detecção pode ser realizada utilizando-se sensores em fibra óptica.....	4
Tabela 1.2 - Comparação das fontes ópticas.....	9
Tabela 3.1 - Exemplos de aplicações de Sensores de Oxigénio	22

Capítulo 1 – Sensores em Fibra óptica

1.1 - Introdução

Um sensor é um dispositivo tecnológico ou órgão biológico que detecta, ou “sente”, um sinal ou condição física e compostos químicos. A maioria dos sensores são eléctricos ou electrónicos, apesar de existirem outros tipos.

Um transdutor é um tipo de sensor que transforma a grandeza medida num sinal eléctrico. Também podem ser de indicação directa (como um termómetro de mercúrio ou um medidor eléctrico) ou em par com um indicador (algumas vezes indirectamente com um conversor de analógico para digital, um computador e um display) de modo que o valor detectado se torne legível pelo homem. Além de outras aplicações, os sensores são largamente usados na medicina, indústria e robótica.

O termo instrumento de medida é também usado para designar um sensor.

Os sensores têm evoluído de um forma muito rápida, em particular devido aos grandes avanços da microelectrónica analógica e digital.

Algumas aplicações dos sensores electrónicos:

- O reconhecimento aéreo ou patrulha aérea é uma operação aérea táctica destinada a satisfazer as necessidades de informação dos comandantes empenhados em operações. É executado em apoio das operações aéreas, navais e de superfície. As informações (notícias) são recolhidas por observações visuais, fotográficas ou registadas através de sensores electrónicos.
- A Via Verde é um sistema de portagem electrónica que se usa em Portugal desde 1991, e que se estendeu a todas as portagens de todas as auto-estradas e pontes do país desde 1995. Ao passar pela pista exclusiva a utentes numa portagem, uma etiqueta RFID colada ao pára-brisas do veículo transmite o seu identificador e a importância da portagem debita-se directamente na conta bancária do cliente. Se a etiqueta não for válida (ou inexistente) ou a classe do veículo (tal como é detectada pelos sensores electrónicos da pista) não corresponder à classe codificada na etiqueta, o veículo infractor é fotografado e inicia-se a tramitação legal.

Ao sensor, como dispositivo, pretende-se que esteja associada uma grande sensibilidade, sendo por isso frequentemente utilizada a tecnologia óptica devido à sua determinação precisa e sem a necessidade de contacto físico com as grandezas físicas a serem medidas.

Nos últimos anos os sensores electrónicos começaram, para certas aplicações a cair em desuso, sendo assim substituídos por sensores ópticos. As grandes vantagens destes últimos resultam do facto de serem baseados em materiais dieléctricos, logo imunes a interferências electromagnéticas. Por outro lado são de uma enorme versatilidade devido ao facto de terem um elevado número de parâmetros independentes que caracterizam a sua radiação, nomeadamente intensidade, comprimento de onda, frequência, fase e polarização sendo todas elas potencialmente sensíveis a determinadas grandezas físicas. Contudo, e devido à necessidade de uma grande estabilidade ambiental, estes sensores apresentam uma desvantagem face aos electrónicos, pois as perturbações mecânicas e ambientais podem provocar desalinhamentos ópticos, restringindo assim a sua utilização unicamente a situações favoráveis.(1)

Com o aparecimento das fibras ópticas esta situação mudou de figura. Inicialmente usadas apenas como meio de transmissão de informação a taxas e distâncias elevadas, o seu enorme desenvolvimento em sistemas de comunicação óptica levou a que nos finais de setenta, uma nova área de investigação surgisse: os sensores em fibra óptica. Com esta nova tecnologia, as ligações aos instrumentos de medição tornaram-se mais flexíveis. Além disso, o facto de as grandezas físicas poderem actuar sobre a luz que se propaga nas fibras ópticas, modificando as suas características de propagação e/ou de radiação, potenciou a utilização das fibras como elemento sensor.(1)

Sabendo-se a amplitude destas alterações torna-se possível, em princípio, determinar as variações das grandezas físicas. O aparecimento de configurações capazes de processar a radiação, mantendo-a guiada, permitiu a redução dos componentes ópticos tradicionais na implementação de sistemas, tornando atractiva a determinação remota de grandezas físicas por via óptica.

As vantagens dos sensores em fibra óptica em relação aos sensores de base eléctrica são:

- Passivos (dieléctricos);
- Leveza;

- Dimensões reduzidas;
- Imunidade a interferências electromagnéticas;
- Resistentes a altas temperaturas;
- Grande largura de banda;
- Resistência às vibrações e choques;
- Elevada sensibilidade;
- Multiplexagem óptica e eléctrica;
- Custo dos componentes determinado pelo mercado das telecomunicações e da tecnologia optoelectrónica em geral.

Apesar das vantagens face aos sensores convencionais, inicialmente os sensores baseados em fibra óptica não tiveram o impacto esperado no mercado devido ao elevado custo dos componentes optoelectrónicos. Assim, a sua pequena acessibilidade tornou-os mais caros que os convencionais na maioria das aplicações, sendo unicamente utilizados em situações específicas ou na ausência de alternativas. Esta situação tem sido gradualmente alterada devido principalmente ao desenvolvimento das fibras ópticas e dos dispositivos optoelectrónicos que suportam a indústria de telecomunicações.(1,2)

Muitos dos sensores ópticos actuais aproveitam o relativo baixo custo dos componentes optoelectrónicos, particularmente fontes ópticas e detectores. Assim, a rápida expansão das redes de comunicação por fibra óptica e do mercado optoelectrónico para produtos de consumo doméstico (leitores de CD, controladores por infravermelhos de variados sistemas, etc.) fez com que, actualmente, exista uma grande variedade e disponibilidade de componentes ópticos e electrónicos de alta qualidade a preços competitivos.(2)

Presentemente, os sensores em fibra óptica já permitem a detecção de uma grande gama de mensurandos físicos e químicos. Na Tabela abaixo são apresentados exemplos de grandezas cuja medição pode ser efectuada por este tipo de sensores.

Tabela 1.1 - Exemplo de mensurados cuja detecção pode ser realizada utilizando-se sensores em fibra óptica.

Temperatura	Oxigénio
Aceleração	Tensões
Fluxos	PH
Campos Magnéticos	Campos Acústicos
Vibrações	Campos Eléctricos
Rotações	Humidade
Nível de líquidos	Radiação
Pressão	Forças
Deslocamentos (Posição)	Velocidade

1.2 - Aplicações dos Sensores Ópticos

Os Riscos à Saúde:

As principais fontes de contaminação do solo e das águas subterrâneas são os vazamentos em aquedutos e tanques de armazenamento subterrâneos de combustível, o uso de produtos agrícolas, as actividades de mineração e o lançamento de esgotos.

Os efeitos especialmente nocivos à saúde são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos –, justamente os compostos mais solúveis dos combustíveis derivados de petróleo. No caso da gasolina derramada, mesmo que esta seja pouco solúvel, os chamados compostos BTex dissolver-se-ão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático.

A Portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos em água potável: 5 microgramas por litro no caso do benzeno, 170 microgramas/l para o tolueno, 200 microgramas/l para o etilbenzeno e 300 microgramas/l para o xileno. De acordo com a literatura, os hidrocarbonetos afectam o

sistema nervoso central, apresentando toxicidade crónica mesmo em pequenas concentrações. O benzeno é comprovadamente cancerígeno, podendo causar leucemia. Em caso de ingestão ou inalação em altas concentrações, esses compostos podem causar a morte.

Sensores detectam e monitorizam contaminação de águas subterrâneas:

A contaminação do solo e das águas por combustíveis derivados de petróleo é uma preocupação crescente no Brasil e mais antiga nos Estados Unidos da América e Europa. A Agência de Protecção Ambiental Norte-Americana estima que existam cerca de 130 mil locais contaminados por vazamento de combustíveis dos tanques de armazenamento do país.

Os combustíveis possuem compostos especialmente nocivos à saúde como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e hidrocarbonetos denominados BTEX.

Contaminando águas subterrâneas, esses compostos inviabilizam fontes alternativas de abastecimento e, quando ingeridos, dependendo da concentração e tempo de exposição, podem afectar o sistema nervoso central. O benzeno, o mais tóxico deles, já está associado a cancros. No Brasil existem aproximadamente 31 mil postos de combustível, sendo que um número significativo deles foi construído na década de 1970. Como a média de vida útil dos tanques subterrâneos é de 25 anos, supõe-se que eles já estejam comprometidos. No Estado de São Paulo, o número de postos de combustível inseridos na listagem de áreas contaminadas, que era de 136 em Maio de 2002, cresceu para 464 em Outubro de 2003. Por este levantamento, os postos respondem por 63% dos 727 casos registrados no Estado, sendo que entre os demais estão as contaminações por actividades comerciais e industriais, disposição de resíduos e acidentes ferroviários, rodoviários e em aquedutos.

Hoje, os processos são executados em laboratório e requerem equipamentos sofisticados e dispendiosos como os de cromatografia gasosa.

Os sensores ópticos usuais para monitorização da água são de fibras ópticas e baseiam-se em ondas evanescentes. A fibra óptica usada neste tipo de sensor possui um núcleo de quartzo e uma casca de silicone ou outro material polimérico. Colocada na água contaminada, essa casca absorve hidrocarbonetos como benzeno e tolueno. Uma ponta da fibra óptica é ligada na fonte de radiação infravermelha e, a outra ponta, num detector. Se a casca está contaminada, o hidrocarboneto ali presente absorve a radiação infravermelha, devido à penetração da onda evanescente na casca, chegando ao detector

com potência menor. Relaciona-se, então, a intensidade da radiação absorvida com a concentração de hidrocarboneto na água.

Desvantagem:

Uma desvantagem é que não se fabricam fibras ópticas prontas para este processo. As fibras comerciais trazem, além do núcleo e da casca, uma capa protectora que os pesquisadores precisam de retirar manualmente e com cuidado, a fim de não danificar a silicone. São necessários até 30 metros de fibra para alcançar o nível de detectabilidade apropriado. E, como o diâmetro da fibra não chega a meio milímetro, lidamos com um material extremamente frágil, que precisa de ser fixado num suporte, que pode ser um cilindro de acrílico ou alumínio. É esta base espiral que vai dentro do frasco com a amostra de água.

Foi sugerido vários tipos de silicone disponíveis comercialmente, que foram testadas até chegarmos ao material mais adequado. Foram moldados cilindros deste polímero, minúsculos como grãos de ervilha. Encaixado numa sonda mergulhada em água mantida sob agitação, este pequeno cilindro de silicone absorve hidrocarbonetos, permitindo a determinação de BTex em águas contaminadas.

Mostrou-se uma boa alternativa de monitorização, pois atingiu um limite de detecção inferior a 10 miligramas por litro. Apesar disso, constatou-se que a absorção dos compostos demora cerca de duas horas, tornando o procedimento inadequado para a monitorização ambiental em campo.

Sequência:

Conseguiu demonstrar-se que os minúsculos cilindros podem ser levados a campo e colocados em frascos com diferentes amostras de água. Quando chegam ao laboratório, os cilindros são imediatamente colocados na sonda para medições. Este procedimento oferece uma flexibilidade muito grande. Além disso, com alguns aperfeiçoamentos no processo de medida, já se chegou ao limite de detecção abaixo de 1 miligrama por litro, melhorando em cerca de dez vezes o valor obtido no trabalho anterior.

Pretende agora, desenvolver-se um fotómetro portátil usando como fonte de radiação díodos emissores de luz (semelhantes às pequenas luzes dos painéis de aparelhos electrónicos), que emitem no infravermelho próximo.

A legislação está cada vez mais rigorosa em relação aos limites tanto para hidrocarbonetos quanto para metais e outros tipos de contaminantes presentes na água e no ar. O desenvolvimento de métodos de monitorização alternativos, simples e baratos, é sempre bem-vindo. Embora o desenvolvimento do fotómetro esteja em fase inicial, já se está a finalizar a solicitação de patente relativa ao uso da fase sensora da silicone para a determinação de hidrocarbonetos.

Artigo publicado pela Universidade Estadual de Campinas (Novembro de 2004) por Luiz Sugimot

1.3 – Componentes Básicos de um Sensor em Fibra Óptica

Um sensor em fibra óptica é basicamente constituído por (figura 1.1) : fonte de luz , fibra óptica (que pode ser utilizada como meio transmissor da luz ou mesmo como sensor), fotodetector, desmodulador, e a unidade de processamento de sinal aliada a electrónica necessária.(2)

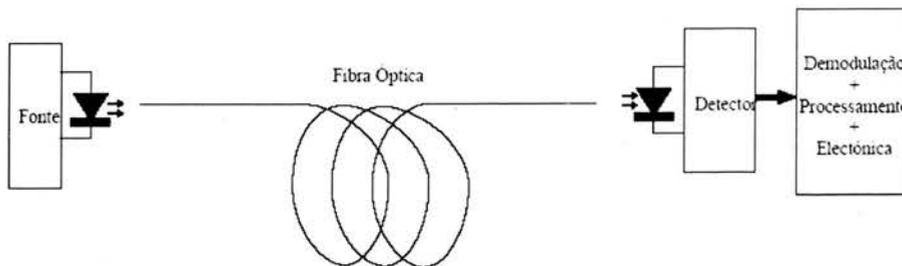


Figura 1.1 - Esquema de um sistema sensor em fibra óptica.

1.3.1 - Fontes ópticas utilizadas nos sensores de fluorescência

Existe uma grande variedade de fontes ópticas que são usadas nos sensores em fibra óptica baseados em fluorescência.

As fontes ópticas mais usadas para aplicações com fibra óptica são por díodos laser baseados em semicondutores e, com menor uso, os LEDs. Estas fontes ópticas foram desenvolvidas principalmente para aplicações de telecomunicações. Por esta razão, actualmente, elas estão disponíveis com emissões do médio visível (600nm) à

região infravermelha do espectro. O material de junção do semiconductor determina o alcance de comprimento de onda de emissão. Os díodos que emitem infravermelhos normalmente são baseados em semiconductores compostos como GaAlAs (820 - 870nm) ou GaInAsP (: 1300nm).

No entanto, a maioria dos sensores usados actualmente em aplicações com sensores de luminescência exigem uma excitação no alcance do espectro do azul/UV. Embora as fontes de semiconductores baseadas em compostos de nitreto de Gallium se tenham tornado recentemente disponíveis no mercado com emissões neste comprimento de onda, elas são ainda relativamente caras e limitadas no que diz respeito a comprimentos de onda (tipicamente 470nm , 400nm e 375nm). Contudo é uma tecnologia que esta a desenvolver-se rapidamente logo, os preços baixos e uma escolha mais alargada de comprimentos de onda deve estar disponível brevemente para que possíveis aplicações possam ser implementadas.

Os díodos de laser têm características excelentes para ser usadas em combinação com fibras ópticas. Embora a sua emissão normalmente apresente uma divergência angular alta, usando díodos laser em combinação com micro-lentes ou lentes graduadas, é possível juntar quantidades altas de energia na fibra.

Apesar de sua divergência angular ser relativamente alta, o uso de LEDs fornece uma alternativa muito mais barata em comparação com os díodos de laser. Disponível no mesmo comprimento de onda que os díodos de laser, eles têm espectros mais amplos de emissão (FWHM típico de 20- 50nm). Além do mais, são comparativamente mais robustos e fáceis de operar do que os lasers.

Não obstante, embora tradicionalmente associado a emissões mais fracas do que os díodos laser, uma nova geração de LEDs de alto de brilho está agora disponível. A aplicação destes artificios pequenos vai muito mais além do que as telecomunicações e das aplicações com sensores. Actualmente, o seu uso também está a ser explorado em aplicações de iluminação e imagem. Um mercado potencial enorme proporciona preços competitivos e um desenvolvimento tecnológico rápido. Desta forma, é esperado que os LEDs com características mais convenientes para um alcance mais largo de aplicações de luminescência fique disponível assim que possível.

As fontes ópticas podem ser divididas em duas categorias: As fontes incoerentes e as coerentes. Dentro das incoerentes temos as lâmpadas de arco de mercúrio ou xénon,

de filamento de tungstênio e de sódio e os LEDs. Como fontes coerentes temos os lasers. Por sua vez as fontes incoerentes dividem-se em:

- Fontes de linha (Emitem a maior parte de sua radiação em comprimentos de onda discretos, que correspondem às fortes características de emissão espectral dos átomos ou iões excitados das fontes.)

- Fontes contínuas (Emitem luz em uma ampla faixa espectral, embora sua intensidade radiante varie com o comprimento de onda.)

Na tabela 1.2 podemos ver uma comparação entre algumas fontes ópticas.

Tabela 1.2 - Comparação das fontes ópticas.

Tipo de Fonte	Aplicação	Tipo de Fibra Associada	Débito Binário	Largura Espectral	Potência na Fibra (mW)
Laser Fabry-Perot	Datacom, Telecom	Monomodal/ Multimodal	Até 10 Gb/s	Multimodal, ≈ 5 nm	2-100 monomodal
Laser DFB	Telecom TV cabo	Monomodal	Até 10 Gbit/s	Monomodal ≈ 10 MHz	2-20 monomodal
Laser VCSEL	Datacom	Multimodal	Até 5 Gbit/s	Multimodal espacial ≈ 1GHz	0.1 multimodal
LED de emissão superficial	Datacom	Multimodal	622 Mbit/s	Contínuo ≈ 100 nm	0.1 multimodal
LED de emissão lateral	Datacom	Monomodal/ Multimodal	155 Mbit/s	Contínuo ≈ 50 nm	0.1 monomodal

1.3.1.1 - LED vs ILD

Fazendo um confronto directo entre o LED e o ILD podemos verificar que:

- **Potência luminosa:** os lasers oferecem maior potência óptica se comparados com os leds.

LED:(-7 a -14dBm)

LASER : (1dBm)

- **Largura espectral:** os lasers tem largura espectral menor que os LEDs, o que proporciona menor dispersão material.

- **Tipos e velocidades de modulação:** os lasers têm velocidade maior que os LEDs, mas necessitam de circuitos complexos para manter uma boa linearidade.
- **Acoplamento com a fibra óptica:** o feixe de luz emitido pelo laser é mais concentrado que o emitido pelo LED, permitindo uma eficiência de acoplamento maior.
- **Variações com temperatura:** os lasers são mais sensíveis que os LEDs à temperatura.
- **Vida útil e degradação:** os LEDs têm vida útil maior que os lasers (aproximadamente 10 vezes mais), além de ter degradação bem definida.
- **Custos:** os lasers são mais caros que os LEDs, pois a dificuldade de fabricação é maior.
- **Ruídos:** os lasers apresentam menos ruídos que os LEDs. Ambos podem ser fabricados do mesmo material, de acordo com o comprimento de onda desejado:
 - * AlGaAs (arseneto de alumínio e gálio) para 850 nm.
 - * InGaAsP (arseneto fosfato de índio e gálio) para 1300 e 1550 nm.

Através das características de ambos os elementos, vemos que o laser é o que nos fornece uma maior potência luminosa e uma menor largura espectral, razão pela qual é amplamente empregado nos circuitos ópticos. O objectivo é sempre acoplar o máximo de radiação possível na fibra. Com lasers esse acoplamento é mais fácil do que com os LEDs ou lâmpadas, devido a estas fontes serem mais divergentes e extensas. Nestes casos este problema pode ser atenuado com o uso de fibras multimodo de núcleo largo ($\geq 100 \mu\text{m}$).

Geralmente para se efectuar o acoplamento de luz a fibras óptica ou a guias de onda utilizam-se lentes e/ou objectivas de microscópio. As últimas são baratas, compactas e de alta qualidade e oferecem uma grande eficácia de acoplamento. O uso de lentes é mais eficaz em lasers do que nos LEDs devido ao facto destes terem uma extensão longa, deixando de poder ser considerados fontes pontuais, tornando assim a colimação menos eficaz. De referir que as lentes fazem a concentração da luz através da formação de imagem (conservação de fase).

No caso dos sensores de fluorescência o mais importante é a intensidade que é acoplada na fibra e não a fase.

1.4 - Sensores em Fibra Óptica baseados em Fluorescência

A tecnologia dos sensores de fibra óptica tem potenciado uma grande variedade de aplicações. Nos últimos anos o desenvolvimento da tecnologia optoelectrónica possibilitou o desenvolvimento de sensores ópticos baseados em fluorescência, com novas aplicações nas áreas ambiental, bioquímica, industrial, genética e médica. Em muitas destas áreas o sinal detectado corresponde à fluorescência de um indicador. (3)

A fluorescência de um indicador pode ser interpretada através da variação da intensidade, do tempo de vida, da cor ou da polarização da emissão óptica. Os sensores baseados em intensidade e em tempo de vida são os mais utilizados. Destes, os últimos são mais vantajosos principalmente devido ao facto de o tempo de vida ser um factor intrínseco do indicador e, assim, serem imunes a possíveis erros devido às flutuações de potência óptica ao longo do sistema, como acontece frequentemente nos sensores baseados na modulação da intensidade.(3)

Uma vantagem importante dos sensores em fibra óptica de fluorescência é o de permitir a propagação de sinais numa única fibra de várias cores correspondentes a diferentes indicadores, possibilitando assim multiplexagem óptica numa enorme largura de banda.(3)

1.4.1 - Configurações de elementos sensores

1.4.1.1 - Configuração Topo

A configuração topo representada na Figura 1.3 é a que mais se utiliza para sensores de absorção e de fluorescência.

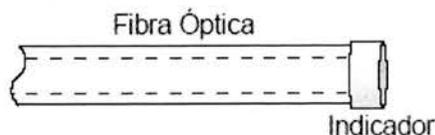


Figura 1.2 - Configuração Topo

Nesta configuração a fibra serve unicamente como guia da radiação para e da matriz que contém o indicador. Como exemplo de um sensor deste tipo temos os

sensores para detecção de oxigénio. Esta configuração é de fácil implementação e é usada para detecção em regiões onde o acesso é muito restrito.(4)

1.4.1.2 - Configuração Campo Evanescente

Outro tipo de configuração também utilizada, está representada na Figura 1.4, sendo baseada na detecção do campo evanescente.

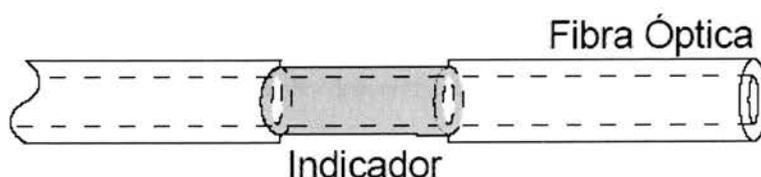


Figura 1.3 - Configuração campo evanescente

Neste caso a fibra, além de actuar como guia de onda, actua simultaneamente como meio activo de transdução na secção onde a bainha da fibra óptica foi removida. A fluorescência do indicador próximo do núcleo da fibra é excitada pelo campo evanescente associado à radiação guiada.

Esta configuração é bastante promissora pois permite a possibilidade de detecção distribuída.(5,6,7)

1.5 - Trabalho a Desenvolver

O oxigénio é o elemento mais abundante da crosta terrestre (estimado em 46,7%) e dos oceanos (em torno de 87% como componente da água). É o segundo em abundância na atmosfera (cerca de 21%) e é para todos um componente indispensável, principalmente para o fornecimento de energia ao organismo. A necessidade de oxigénio é por isso vital, e uma premissa inquestionável para termos saúde e resistência até ao fim dos nossos dias. É um dos elementos que participa de maneira relevante no ciclo energético dos seres vivos sendo por isso útil fazer a monitorização da concentração deste gás.

Geralmente a medição da concentração de oxigénio é efectuada por um sensor “Clark”. Trata-se de um sensor de oxigénio electroquímico no qual dois metais preciosos (prata e ouro) estão ligados por um fluido (Elektrolyt).

Quando o oxigénio entra em contacto com o sensor cria uma corrente eléctrica entre os dois metais preciosos. Através de um amplificador que estabiliza a medição, desta corrente eléctrica mínima, obtemos a quantificação e leitura da concentração de oxigénio. Um medidor instalado junto ao eléctrodo, mede a intensidade de corrente que se estabelece, em função da nova tensão e que é proporcional à quantidade de oxigénio libertada no local.

O facto de os eléctrodos de Clark consumirem oxigénio e serem sensíveis a interferências torna a sua utilização desvantajosa para casos onde a concentração de oxigénio é pequena ou exista campos electromagnéticos (8,9). Além disso a sua dimensão também pode ser uma desvantagem quando se pretende monitorização em tempo real. Um exemplo desta situação é quando se pretende determinar o sinal de oxigénio numa amostra em estudo através da técnica de NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*). Esta, é uma técnica que permite determinar propriedades de uma substância através do correlacionamento da energia absorvida contra a frequência, na faixa dos MHz do espectro electromagnético, caracterizando-se como sendo uma espectroscopia. Usa as transições entre níveis de energia rotacionais dos núcleos componentes das espécies (átomos ou iões) contidas na amostra. Isso dá-se necessariamente sob a influência de um campo magnético e sob a irradiação de ondas de rádio na faixa de frequências acima citada.

Atendendo a que técnica NMR implica a presença de campos magnéticos elevados, a utilização dos eléctrodos de Clark para a medição dos níveis de oxigénio nos tecidos obriga ao transporte dos mesmos para fora do aparelho NMR, isto no sentido de se evitar fenómenos de interferência electromagnética. Este procedimento é de todo inconveniente, o que motivou a procura de soluções mais flexíveis.

Essa necessidade conduziu à tecnologia óptica mais concretamente ao desenvolvimento de sensores ópticos por fluorescência para a medição do oxigénio. Estes são constituídos por materiais dieléctricos o que elimina as interferências magnéticas sendo por si só uma grande vantagem.

O conceito da detecção por fluorescência foi escolhido por existir um conhecimento do comportamento da fluorescência de um indicador na presença de oxigénio e quais os indicadores mais apropriados para a medição. O indicador utilizado

para detecção é um complexo de rutênio, especificamente o Ru(bpy). A técnica escolhida para o desenvolvimento deste trabalho foi a imobilização através do processo sol-gel.

Nos capítulos seguintes irão ser aprofundadas os princípios e as técnicas utilizadas para o desenvolvimento do sensor óptico de oxigênio baseado na fluorescência.

No capítulo 2 irá ser feita uma breve abordagem dos conceitos básicos da fluorescência e as técnicas usadas para a análise da fluorescência assim como os tipos de indicadores que existem. O capítulo 3 descreve a tecnologia que foi necessária desenvolver para a implementação do conceito de sensor de oxigênio por fluorescência, incluindo as técnicas de processamento de sinal e da imobilização do indicador. O capítulo 4 reporta o sensor de fibra óptica que foi desenvolvido. Finalmente o capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho.

Capítulo 2 - Fluorescência

2.1- Introdução

Nos últimos anos o desenvolvimento da tecnologia optoelectrónica possibilitou o desenvolvimento de sensores ópticos baseados em fluorescência, com novas aplicações nas áreas ambiental, bioquímica, industrial, genética e médica. O domínio das técnicas químicas necessárias para o desenvolvimento de novos indicadores foi factor determinante que fomentou o desenvolvimento das técnicas de fluorescência para a detecção de mensurandos específicos.

Neste capítulo irão ser abordados de uma forma resumida os principais aspectos relacionados com a fluorescência a fim de compreender alguns conceitos a serem desenvolvidos, numa aplicação específica, no âmbito da elaboração do sensor óptico de oxigénio.

O fenómeno da fluorescência consiste na absorção de energia por um electrão, passando do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1). Este electrão ao retornar ao estado fundamental é acompanhado pela libertação de energia em excesso através da emissão de radiação. Na fluorescência todo o processo ocorre em tempo inferior a 0,00001 segundos.

A fosforescência é a capacidade que uma espécie química tem de emitir luz, mesmo no escuro. É um fenómeno particular de um fenómeno geral denominado luminescência. É o que acontece nas tintas fosforescentes usadas em placas de sinalização das estradas, interruptores eléctricos e mostradores de relógios. O processo também é usado em tubos de televisão, e em detectores de partículas elementares.

Uma diferença entre a fosforescência e a fluorescência é que esta última dura apenas enquanto houver estímulo. Mas nem sempre é fácil detectar uma diferença entre fluorescência e fosforescência. Um exemplo desta situação ocorre numa nova classe de indicadores que possuem uma mistura de estados singletos e tripletos. Estes indicadores são designados por MLC (*Metal-Ligand Complexes*) e são constituídos por um metal e um ou mais ligandos orgânicos. Este tipo de indicadores funcionam como uma ponte entre a fluorescência e a fosforescência.

2.2 - Espectro de absorção e emissão

Os processos que podem ocorrer entre a absorção e a emissão de radiação são geralmente ilustrados num diagrama de Jablonski (figura 2.1). O diagrama de Jablonski (figura 2.1) é muitas vezes usado como o ponto de partida para a discussão da absorção e emissão de radiação e nele estão representados os vários processos moleculares que podem ocorrer no estado excitado de uma molécula (18). Nele, pode analisar-se a excitação de um electrão do estado fundamental, S_0 , para os estados S_1 e S_2 . A absorção de um fóton de energia adequada, usualmente toma lugar entre o estado vibracional de energia mais baixa do estado fundamental, para os estados superiores de acordo com o princípio de Franck - Condon (32).

O princípio de Franck-Condon é uma aproximação clássica em que uma transição electrónica ocorre sem provocar mudanças no núcleo na entidade molecular (átomo, molécula, ião, etc.) e no seu ambiente, ou seja, o núcleo é considerado estacionário durante as transições electrónicas (32).

As transições ocorrem em intervalos de tempo da ordem dos 10-15 s, tempos muito curtos para que possam acontecer desvios no núcleo, logo o princípio de Franck-Condon verifica-se.

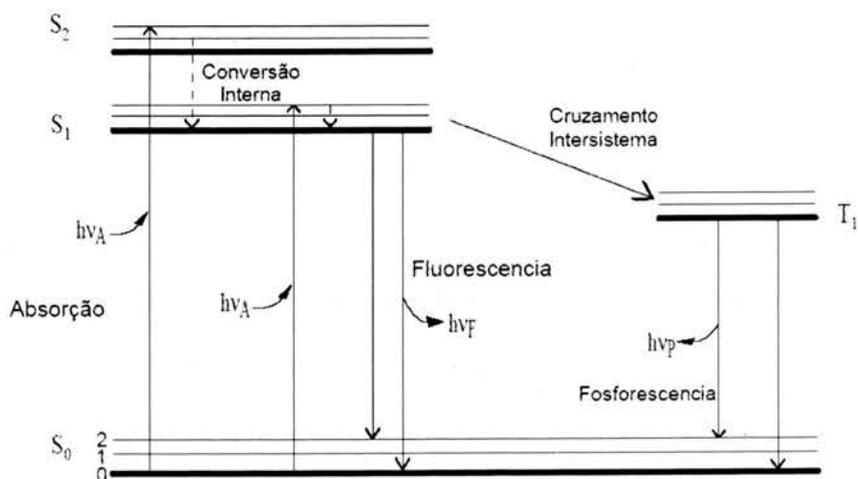


Figura 2.1 - Diagrama de Jablonski

A absorção para um estado tripleto é vedada como consequência da teoria quântica, porque requer a inversão do *spin* do electrão. A probabilidade de tal inversão é muito baixa e as bandas de absorção correspondentes são, por isso, muito fracas.

O electrão excitado pode voltar ao estado fundamental pelos vários processos de decaimento que estão representados na Figura 2.1. Estes processos de decaimentos podem ser processos em que ocorre emissão de fotões, como é o caso da fluorescência e a fosforescência ou processos em que o decaimento é não radioactivo (32).

Um exemplo de um decaimento não radioactivo ocorre para moléculas especiais, tais como o oxigénio, que fazem voltar o electrão ao estado fundamental sem emissão. Esta inibição ocorre devido às colisões entre o indicador fluorescente e a molécula de inibição. Este processo é designado por *quenching* e é um princípio muito usado em sensores baseados em fluorescência. Este processo irá ser descrito com mais pormenor mais à frente.

Uma característica interessante na emissão de uma molécula fluorescente é o facto de esta sofrer um desvio para o vermelho relativamente à absorção. A este desvio chama-se *desvio de Stokes*. Na teoria, a energia de transição entre o estado fundamental e os estados superiores é a mesma para a absorção e a emissão. Na prática, em média, a energia dos fotões emitidos é geralmente inferior à que corresponde à absorção. Este desvio para o vermelho é devido a mudanças no ambiente local do estado excitado durante o seu tempo de vida. É originado pela reorganização dos dipólos que faz com que a energia do estado excitado seja menor. Esta é a origem do *desvio de Stokes*. Quanto maior for este desvio, melhor, pois vai permitir fazer uma separação mais eficaz entre a radiação de excitação (absorção) e radiação de emissão.

2.3 – Tempos de vida de fluorescência e eficiência quântica

As características mais importantes de um indicador químico são o tempo de vida e a sua eficiência quântica. A eficiência quântica avalia o processo de transformação de fotões absorvidos em fotões emitidos. Assim para uma eficiência quântica próxima da unidade têm-se uma emissão mais intensa. O tempo de vida determina o tempo válido para o indicador actuar com o meio ambiente e para ser obtida a informação da sua interacção com o meio a partir do fotão emitido.

Para uma melhor compreensão do tempo de vida e da eficiência quântica está na Figura 2.2 um diagrama de Jablonski simplificado onde só os processos de decaimento para o estado fundamental, S_0 , estão representados. Esses processos são descritos pela taxa de emissão do indicador (Γ) e pela taxa de decaimento não radioactivo para S_0 (k_{nr}).

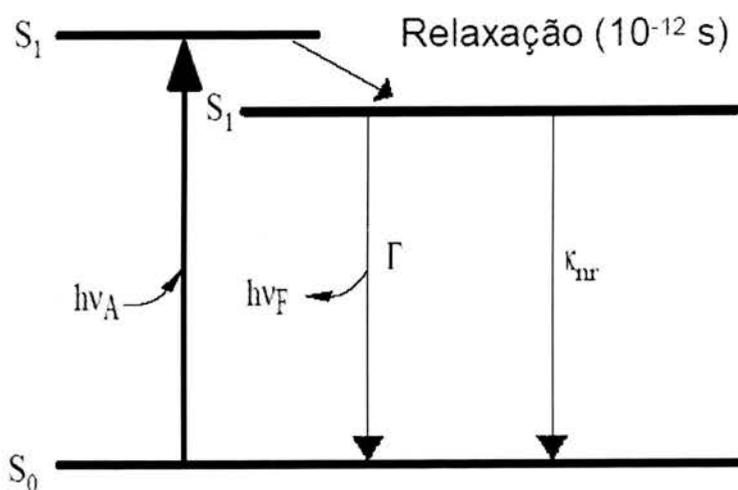


Figura 2.2 - Diagrama de Jablonski simplificado

A eficiência quântica de fluorescência é definida como sendo a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos. Ambos os processos, descritos pelas constantes Γ e k_{nr} , retiram população ao estado excitado. Assim, a fracção de indicador que decai através da emissão, e conseqüentemente a eficiência quântica, é dada por (eq. 2.1):

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.1)$$

A eficiência quântica é sempre menor ou igual a um. Para um $\Gamma \gg k_{nr}$ a eficiência quântica é próxima da unidade.

O tempo de vida do estado excitado é definido como o tempo médio que a molécula passa no estado superior até regressar ao estado fundamental. Para o indicador representado na Figura 2.2 o tempo de vida é dado por (eq.2.2):

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (2.2)$$

Não esquecer que a emissão de fluorescência é um processo aleatório e que só uma pequena parte das moléculas emite fótons no instante $t=\tau$.

O tempo de vida de um indicador na ausência de decaimentos não radioativos é designado por tempo de vida natural ou intrínseco e é dado por (eq.2.3):

$$\tau_n = \frac{1}{\Gamma} \quad (2.3)$$

Em princípio, o tempo de vida natural, τ_n , pode ser calculado a partir dos espectros de absorção e emissão e do coeficiente de extinção do indicador.

2.4 - Conclusão

Neste capítulo foram introduzidos alguns conceitos básicos sobre a fluorescência. Foi feita uma distinção entre a fluorescência e a fosforescência e apresentados os processos que regem os vários tipos de decaimentos que ocorrem numa molécula excitada. Foram ainda introduzidos conceitos como o tempo de vida e eficiência quântica. Também foram descritos os métodos usados para a medição do tempo de vida da fluorescência e as suas principais diferenças.

Capítulo 3 – Fundamentos de um Sensor de Oxigénio

3.1 - Introdução

O oxigénio (O_2) é um elemento essencial à vida, logo é muito importante a sua monitorização quer em meios gasosos quer em meios aquosos. A monitorização do oxigénio é necessária em várias áreas ou aplicações, tais como, na área ambiente, em processos industriais, análises biomédicas, energia e agricultura (9).

Apesar do fornecimento ambiental de Oxigénio ser abundante o seu custo de preparação, processamento e armazenamento são consideráveis. Assim, para os diminuir começaram a ser utilizados sensores de Oxigénio para detectar as possíveis perdas que acompanham as várias aplicações com o intuito de as reduzir.

Os sensores convencionais para detecção de Oxigénio incluem técnicas como a cromatografia de gás, espectroscopia de massa, ressonância magnética e técnicas electroquímicas (9). Dos processos anteriormente mencionados para monitorização de oxigénio, um dos mais usados é o que recorre à técnica electroquímica, principalmente os que são baseados no eléctrodo de Clark, desenvolvido durante os anos 40 e explicado no capítulo anterior e de novo abordado neste.

Este dispositivo pode ser usado quer num meio gasoso quer num meio aquoso. Neles, o oxigénio tem de se difundir através de uma membrana e de um electrólito para ser medido, o que torna a resposta deste tipo de sensor relativamente lenta (na ordem de 1 minuto). Além disso o electrólito é consumido durante o processo de medição, obrigando à sua substituição periódica. Outras desvantagens deste tipo de sensor são: a sua intolerância a grandes diferenças de pressão de oxigénio, o que provoca um desvio na sua calibração; o consumo de oxigénio durante o processo de medição, o que torna impraticável o seu uso em situações de reduzidas concentrações e pequenos volumes de oxigénio; e a sua sensibilidade a interferências electromagnéticas (8,9).

Assim, para contornar as desvantagens anteriores, surgiu nos últimos anos o desenvolvimento de uma tecnologia de sensores químicos, totalmente ópticos, baseados em fluorescência, para detecção de oxigénio.

Neste tipo de sensores, a informação acerca da concentração de um dado elemento é obtida com base na modificação da intensidade ou dos tempos de vida de um

indicador fluorescente adequado, ocorrida após interacção directa ou indirecta com a espécie a analisar.

No caso dos sensores para oxigénio o mecanismo que reduz a intensidade de fluorescência é o *quenching* dinâmico e os indicadores mais usados são complexos metálicos de ruténio (Ru) e de Ósmio (Os) (10). Este tipo de complexos tem um tempo de vida longo (10^{-7} a 10^{-5} s), larga eficiência quântica (0,1 a 0,5) e uma absorção intensa na região do visível e infravermelho próximo. Outra vantagem é que estes indicadores permitem o desenho de complexos com diferentes sensibilidades à concentração de oxigénio e que podem ser incorporados em matrizes poliméricas e de sol-gel sem uma alteração significativa das suas características (11,12,13).

As aplicações dos sensores de oxigénio são muito variadas, desde aplicações puramente comerciais às militares, cobrindo um leque vasto de áreas especialmente as áreas médica, nuclear e ambiental. Na Tabela 3.1 estão resumidas algumas das aplicações mais relevantes (9).

Actualmente, existem sensores comerciais em fibra óptica para medição de oxigénio, tais como o FOXY desenvolvido pela Ocean Optics, o OxyLiteTM/Oxylab pO2TM e o FluoroprobeTM. Todos estes sensores se baseiam na fluorescência de complexos de ruténio.

O princípio de interacção entre o oxigénio e o ruténio é o *quenching*. Contudo, o processo de leitura da fluorescência varia entre eles. Por exemplo, o sensor da Ocean Optics lê directamente o tempo de vida usando para isso uma fonte de excitação pulsada e possui um tempo de resposta inferior a 1s. Neste sensor o complexo de ruténio é imobilizado na fibra através de um filme de sol-gel. O FluoroprobeTM analisa a fluorescência através da intensidade e do tempo de vida. Contudo, este sensor possui tempos de resposta elevados, especialmente para o caso de oxigénio dissolvido (aproximadamente 10 minutos), enquanto que para ambiente gasoso o tempo de resposta anda na ordem dos 80 segundos. Neste caso, o complexo fluorescente é imobilizado com uma *epoxy*.

Tabela 3.1 - Exemplos de aplicações de Sensores de Oxigénio

Área	Aplicação
<i>Médica</i> Ventiladores Salas de Operação Unidades de Nascimento	Controlo dos Ciclos de respiração Mistura de O ₂ -N ₂ Controlo de unidades de recuperação de O ₂
<i>Ambiental</i> Poluição atmosférica Águas superficiais/subterrâneas Águas Municipais	Monitorização da qualidade do ar Monitorização de poluição Qualidade das águas, tratamento de águas
<i>Processos Industriais</i> Biológicos Químicos Nuclear Comida/Preparação Semicondutores Suportes de gases Águas de Caldeiras	Fermentação, sínteses Catálises, Proferação de Petróleo Monitorização da água de arrefecimento Empacotamento, Processos de Controlo, Fabrico Processo de revestimento metálico Suportes O ₂ e CO ₂ Controlo de corrosão
<i>Transportes</i> Emissões dos automóveis Segurança de Navios Mercadorias	Sensores para tubo de escape Controlo ambiente /explosões Monitorização de recipientes
<i>Militar</i> Energia Nuclear Espaços Confinados	Água de arrefecimento dos reactores Cockpit, Monitorização de Navios
<i>Outros</i> Aquários Aparelhos de mergulho Espacial	Tanques de peixes comerciais, Aquacultura Sistemas de recuperação de gás Monitorização dos biosistemas em naves espaciais

No caso do sensor OxyLiteTM/Oxylab pO₂TM são medidos os tempos de vida utilizando como fonte de excitação um LED pulsado. O complexo fluorescente é imobilizado numa fibra com uma matriz de silicone.

Todos os sensores anteriormente descritos têm compensação da temperatura. Esta compensação é feita através de sensores de temperatura externos baseados em tecnologia convencional eléctrico.

Existem outros sensores ópticos para medição de oxigénio que usam os mesmos princípios (fluorometria de fase) e os mesmos indicadores, variando unicamente a matriz de suporte, mas que se encontram ainda em fase de testes ou foram desenvolvidos para aplicações muito específicas.

3.2 - Princípio de funcionamento

O oxigénio funciona como inibidor (quencher) do sinal de fluorescência de vários compostos organo-metálicos, sendo os mais populares os compostos baseados em ruténio (Ru(II)).

O processo de inibição ocorre por colisão dos átomos de O_2 com as moléculas do complexo, provocando a desexcitação da molécula por processos não radioactivos.

Um modelo que descreve a relação entre a intensidade de fluorescência e a concentração do inibidor é dado por Stern-Volmer:

$$I_0/I = 1 + k\tau_0[O_2] \text{ ou } I_0/I = 1 + k\tau_0PO_2$$

em que I e I_0 são as intensidades de fluorescência na presença e na ausência do inibidor respectivamente.

$k\tau_0 = k_{SV} \rightarrow$ constante de Stern-Volmer

k é a constante bimolecular

τ_0 é o tempo de vida da fluorescência

Quanto ao inibidor, neste caso o O_2 , pode aparecer em unidades de concentração molecular $[O_2]$ em M^{-1} ou sob a forma de pressão parcial PO_2 .

Se existir apenas quenching dinâmico e o decaimento for mono-exponencial, a equação de Stern-Volmer é linear. Além disso tem-se também que $I_0/I = \tau_0/\tau$.

Isto significa que a concentração de O_2 pode ser estimada controlando a intensidade de fluorescência ou o tempo de vida da fluorescência. A monitorização da intensidade é mais simples, mas apresenta problemas. Ao longo do tempo, por fotodegradação do

composto, a intensidade de fluorescência vai diminuindo. A alternativa é medir os tempos de vida : $\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k\tau_0[O_2]$.

3.3 - Vantagens e desvantagens dos sensores químicos em fibra óptica

Os sensores químicos para oxigénio baseados em fibras ópticas possuem todas as vantagens inerentes aos sensores ópticos descritas no primeiro capítulo. Além disso, possuem ainda associadas a estas, as vantagens dos sensores químicos ópticos. Algumas das vantagens mais importantes são (8,9,10,14)

- Não estão sujeitos a interferências electromagnéticas. A ausência de conectores eléctricos faz com que possam ser usados para medição em locais onde existem campos electromagnéticos sem haver interferência na medição;
- Não são necessários eléctrodos de referência (mas o uso de uma fonte óptica de referência pode ser útil);
- O indicador imobilizado não precisa de estar em contacto com a fibra óptica sendo por isso fácil de substituir. Contudo, o mais usual é imobilizar o indicador na extremidade de uma fibra. Neste caso podem ser fabricadas pontas de provas de fácil substituição;
- Este tipo de sensores pode ser miniaturizado e usado para medição de parâmetros *in vivo* (por exemplo, monitorização do nível de oxigénio num tecido vivo);
- São altamente estáveis com a respectiva calibração;
- Podem tornar-se sensíveis a mais que um elemento recorrendo a múltiplos indicadores imobilizados;
- As baixas perdas das fibras ópticas permitem a monitorização remota em ambientes difíceis (por exemplos em reactores nucleares);
- Tem a vantagem de possuir alta sensibilidade e selectividade, não sendo facilmente corrompidos;
- No caso dos sensores ópticos para medição de Oxigénio, ao contrário dos sensores convencionais, estes não consomem Oxigénio durante o processo de medição, podendo assim efectuar-se a medição de pequenas quantidades.

Apesar de possuírem enormes vantagens relativamente aos sensores convencionais, também possuem algumas desvantagens:

- Não funcionam se não existir um indicador apropriado;
- São sujeitos a interferências da luz ambiente. Esta interferência pode ser minimizada usando ambientes escuros (complicado em aplicações práticas) ou usando técnicas de modulação de fase;
- Possuem uma gama dinâmica limitada em comparação com os convencionais. O sensor tem que ser desenhado mediante a aplicação. Por exemplo, um sensor de Oxigénio que pretenda medir concentrações de Oxigénio inferiores a 5% tem que ter um indicador que permita ao sensor medir variações muito pequenas;
- Caso exista, a irreversibilidade do indicador pode ser um problema;
- O tempo de resposta pode ser lento devido à dificuldade de difusão, do elemento a ser medido, através da matriz de suporte do indicador;
- A imobilização das espécies químicas está sujeita a problemas tais como o comprimento de interacção ser inadequado, instabilidade do comprimento devido à dilatação da matriz de suporte, a foto-estabilidade do indicador e o branqueamento do indicador.
- A necessidade da existência de uma maior selecção de indicadores.

Apesar de apresentarem algumas desvantagens, o desenvolvimento de técnicas de medição e indicadores apropriados eliminou grande parte destas desvantagens, tornando em variadas aplicações os sensores químicos, e em especial os de oxigénio baseado em fibra óptica, uma alternativa viável relativamente aos sensores convencionais.

3.4 - Teoria de *Quenching*

Os sensores de Oxigénio em fibra óptica são baseados, na maioria dos casos, em processos de inibição da fluorescência devido à presença de Oxigénio. Este processo de inibição é chamado *quenching*. Nesta secção irá ser descrita a teoria do *quenching*, bem como os tipos de *quenching* existentes e como distingui-los.

3.4.1 - Introdução

Qualquer processo que diminua a intensidade de fluorescência é designado por *quenching*. Este processo tem a vantagem de não ser destrutivo. (15)

O processo mais usado para a detecção do oxigénio é o *quenching* dinâmico, que resulta da colisão entre o inibidor e o indicador, e é este que vai ser analisado neste capítulo. A escolha deste tipo de *quenching* é baseada no facto de existir uma variedade de indicadores para os quais se conhece a resposta ao oxigénio por este mecanismo.

A molécula responsável pelo *quenching* é designada por inibidor (*quencher*). Existe uma variedade de moléculas que inibem a fluorescência de um dado indicador, sendo o Oxigénio o principal inibidor de muitos indicadores. O par indicador-inibidor determina o mecanismo de *quenching* apropriado a uma aplicação sensora. Um aspecto a ter em conta é o facto da molécula de oxigénio interaccionar com uma variedade de indicadores por *quenching*. Assim, a escolha do indicador tem que ser feita de forma a minimizar a influência do oxigénio caso o elemento a detectar seja outro, ou então, no caso da medição do próprio oxigénio, um indicador que seja mais sensível a este do que a qualquer outro elemento.

Existe um outro tipo de *quenching* que vai ser abordado, o estático. A presença deste fenómeno pode ser um factor limitativo para a análise dos dados, mas pode também ser importante para obter informações sobre o tipo de ligação entre o indicador e o inibidor. (15)

3.4.2 - Teoria de *Quenching* Dinâmico

Na Figura 3.1 está representado o diagrama de Jablonski para o *quenching* dinâmico.

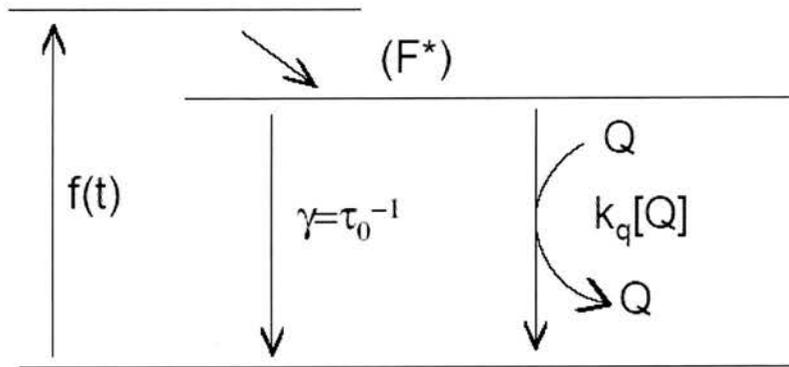


Figura 3.1 - *Quenching* dinâmico

O efeito do *quenching* dinâmico na diminuição da intensidade de fluorescência do indicador é descrito pela equação de Stern-Volmer:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_D[Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (3.1)$$

Na equação 3.1, F_0 e F correspondem à intensidade de fluorescência na ausência e na presença de inibidor, respectivamente, k_q é a constante bimolar de *quenching*, τ_0 é o tempo de vida na ausência de inibidor, $[Q]$ a concentração do inibidor e K_D é a constante de Stern-Volmer para *quenching* dinâmico. Geralmente esta constante é simplesmente definida por K_{SV} .

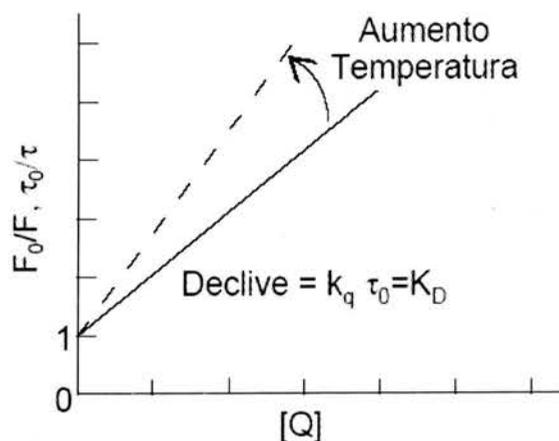


Figura 3.2 - Resposta típica da equação de Stern-Volmer para *quenching* dinâmico.

Geralmente o gráfico obtido a partir de equação (3.1) é linear (Figura 3.2). Este resultado indica que a distribuição do indicador é uniforme e que as condições de acesso do inibidor são as mesmas ao longo de toda a matriz de suporte. Nesta situação o decaimento é descrito correctamente por uma exponencial simples, associada a um só tempo de vida (16). Contudo, se as condições do indicador não são uniformes, isto é, existirem dois tipos de indicadores ou se as condições de acesso do inibidor ao indicador não forem as mesmas ao longo da matriz de suporte, a equação (3.2) sofre um desvio da linearidade, tornando a análise de resultados mais complicada. Contudo, existem métodos matemáticos e que permitem analisar os dados que posteriormente serão abordados.

Em geral, os sensores de oxigénio baseados em fluorescência usando o *quenching* têm uma resposta linear. Contudo, isto não prova a existência de um único tipo de *quenching*.

Existe um outro tipo de *quenching* em que a resposta também é linear: o *quenching* estático. (17,18) Contudo estes dois tipos de *quenching* são distinguíveis através da sua dependência com a temperatura e respectivos tempos de vida.

3.4.3 - Teoria do *quenching* estático

Tal como foi referido acima, para além do *quenching* dinâmico há também o estático.

Enquanto o *quenching* dinâmico resulta da colisão entre o indicador e o inibidor durante o intervalo correspondente ao tempo de vida do estado excitado, sendo por isso um processo dependente do tempo, o *quenching* estático resulta da formação, por ligação química, de complexos não fluorescentes entre o indicador e o inibidor.

Tal como no *quenching* dinâmico, no *quenching* estático também existe uma constante que dá a dependência da intensidade de fluorescência em função da concentração de inibidor. Essa constante é definida por:

$$K_s = \frac{[F - Q]}{[F][Q]} \quad (3.2)$$

em que $[F-Q]$ é a concentração do complexo formado pelo indicador e o inibidor, $[F]$ é a concentração do indicador e $[Q]$ é a concentração do inibidor. Assim, a concentração total do indicador é dada por:

$$[F]_0 = [F] + [F - Q] \quad (3.3)$$

Substituindo a equação (3.3) na equação (3.2), obtêm-se:

$$K_s = \frac{[F]_0 - [F]}{[F][Q]} = \frac{[F]_0}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad (3.4)$$

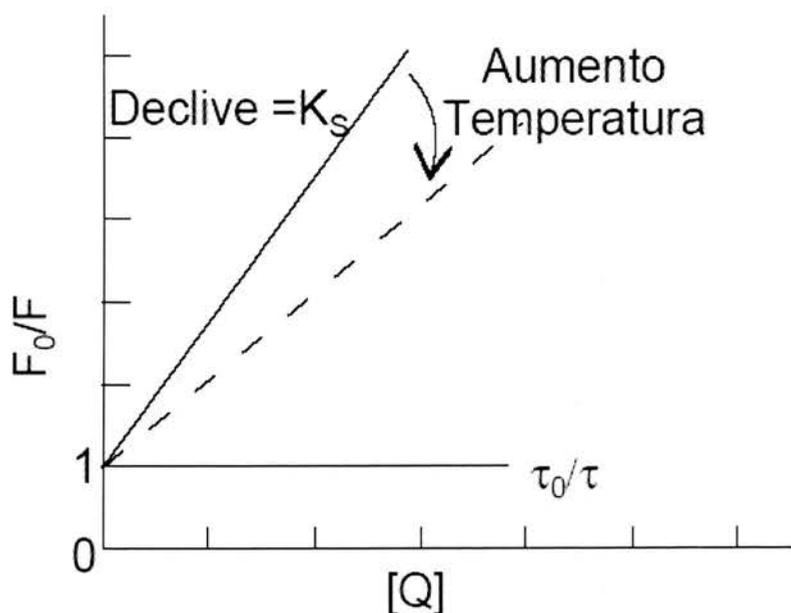


Figura 3.3 - Resposta típica da equação de Stern-Volmer para *quenching* estático

Na equação 3.4 as concentrações de indicadores podem ser substituídas pelas respectivas intensidades de fluorescência e, fazendo um rearranjo, podemos obter a equação de Stern-Volmer para o caso de *quenching* estático:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s [Q] \quad (3.5)$$

Esta equação é idêntica à do *quenching* dinâmico. No entanto, neste caso, a constante de *quenching*, K_S , resulta da constante do complexo formado pelo par indicador - inibidor.

A resposta da equação 3.5 está representada na Figura 3.3, e corresponde igualmente a uma dependência linear entre a razão das intensidades e a concentração do inibidor.

3.5 - Complexo de Rutênio

Os complexos de rutênio têm características muito desejáveis para aplicações com sensores. Eles têm um tempo de vida grande, que variam entre 100ns a 7ms sendo portanto convenientes para fabricações mais baratas e simples no domínio do tempo e da frequência. Apresentam rendimentos quânticos relativamente altos, independente do comprimento de onda de excitação e isso pode ir até 0.5 (embora valores no alcance 0.04 - 0.2 são mais comuns). A maioria de complexos de rutênio exibe fortes faixas de absorção no alcance visível (em torno de 470nm) que sobrepõe perfeitamente a emissão dos LEDs azuis de baixo custo.

Para a fluorescência, e em particular para excitar o complexo de rutênio são necessárias fontes ópticas com emissão no azul ($\lambda=470\text{nm}$). A maioria dos marcadores fluorescentes exige excitação no ultra violeta, incluindo alguns no azul.

O complexo de rutênio é particularmente compatível com o LED azul. Hoje em dia já existem LEDs e lasers, nessa zona espectral. (Ver Anexo A)

O espectro de emissão do complexo de rutênio pode ser visto na figura 3.4.

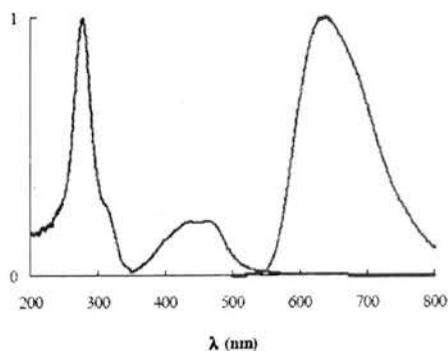


Figura 3.4 - Espectro de absorção (azul) e emissão (vermelho) do $\text{Ru}(\text{dpp})_3^{2+}$ dissolvido em Cloreto de metileno

Para além de possuírem tempos de vida longos, o que torna a medição destes mais simples e mais barata, estes complexos possuem outras vantagens. Possuem uma absorção forte no visível (no caso particular dos complexos de ruténio no azul), o que simplifica o desenho do sensor e possibilita a utilização de uma grande gama de fontes de excitação (16, 19, 20). Por exemplo, um LED super-brilhante, hoje amplamente disponível, é suficiente para fonte de excitação dos complexos de ruténio. Outras vantagens deste tipo de indicadores é possuírem um desvio de Stokes elevado, o que permite uma mais eficaz separação da excitação da emissão. Os complexos de ruténio têm absorção centrada na região do azul (460 nm) e emitem na região do vermelho (620 nm).

Na figura 3.5 pode ser vista a representação da estrutura do complexo de ruténio utilizado neste trabalho.

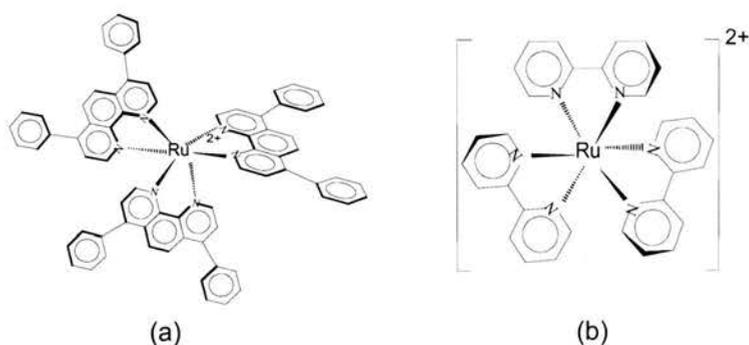


Figura 3.5 - Representação da estrutura de complexos de ruténio geralmente usado como sensores de oxigénio

A alta eficiência quântica, foto-estabilidade, robustez térmica, química e foto-química são vantagens a ter em consideração neste tipo de indicadores (16, 20).

Estas vantagens tornam este tipo de indicadores mais atractivos para aplicações em sensores, do que os indicadores que possuem tempos de vida da ordem dos ns.

3.6 - Imobilização dos indicadores

Como já foi referido, os complexos de ruténio são excelentes indicadores para sensores de oxigénio em fibra óptica. Operacionalmente, estes sensores de oxigénio envolvem a imobilização destes complexos na fibra. A imobilização destes complexos pode ser feita através de polímeros, PVC, polisterenos ou sol-gel. Contudo, estas

matrizes de suporte podem ter um papel passivo ou, por outro lado, desempenhar um papel activo na detecção. Mas, em geral, todos os suportes alteram o comportamento do sensor (21). Normalmente estas matrizes formam sistemas heterogéneos dando origem a desvios à equação de Stern-Volmer desenvolvida a partir de modelos homogéneos. Em geral, a escolha da matriz vai depender do grau de interacção do indicador com a matriz de suporte e da aplicação final do sensor. Por exemplo, a medição de oxigénio dissolvido (OD) requer uma matriz hidrófoba, ou seja, uma matriz que não deixe a água penetrar, enquanto que uma matriz hidrófila, que absorve a água, é mais indicada para medição de oxigénio na fase gasosa (22).

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. Esta facilidade de fazer filmes finos permite fabricar de forma controlada as configurações dos elementos sensores descritos no capítulo 1: configuração topo e configuração campo evanescente.

Para além do que foi atrás 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 o processo de sol-gel 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 (23).

Um suporte rígido permite sempre uma imobilização física e química, a qual pode ser facilmente conseguida por processo de sol-gel. Compostos orgânicos, como o caso dos complexos de ruténio, podem ser colocados dentro da matriz a uma temperatura baixa sem serem danificados. Mas a grande vantagem deste tipo de matriz é que durante o processo de fabrico se podem controlar 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 (24,25).

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 (24).

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 e, devido à sua versatilidade, o processo sol-gel permite controlar a porosidade, o índice de refração e hidrofobicidade da matriz, tornando este processo atractivo para elaboração de elementos sensores para sensores ópticos, químicos e biosensores (23).

3.7 - Processo Sol-gel

Nesta secção será efectuada uma abordagem muito superficial do processo de 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) (26), 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 (27).

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 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 (MTEOS), enquanto que para detecção de oxigénio num ambiente gasoso um material hidrófilo (TEOS) permite obter bons resultados.

De uma forma genérica, no processo de sol-gel, ocorrem os seguintes processos:

- Hidrólise;
- Polimerização por condensação e gelificação;
- Secagem.

Estes processos estão esquematicamente representados na Figura 3.6.

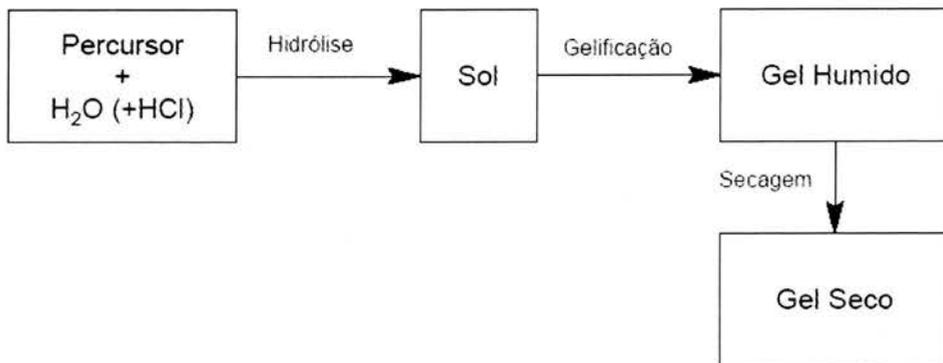


Figura 3.6 - Processo sol-gel

No caso de sensores baseados na fluorescência, é necessário introduzir um indicador luminescente. Geralmente, este indicador é introduzido após o processo de hidrólise e antes de começar o processo de polimerização.

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 hidrolisadas 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) (27). 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 (28).

Durante a fase de secagem os poros de maiores dimensões podem estar vazios enquanto que 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 (28).

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. Este processo é 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.

3.8 - Tempo de resposta do sensor e sensibilidade

O tempo de resposta é um parâmetro importante no desenho e caracterização de um sensor. De um sensor pretende-se uma resposta rápida a qualquer alteração. A sua capacidade de resposta determina se estamos na presença de um bom ou mau sensor.

No caso dos sensores de oxigénio baseados no processo de *quenching* dinâmico, a resposta da intensidade (ou tempo de vida) a uma variação da concentração de oxigénio é uma função hiperbólica e que é descrita pela equação de Stern-Volmer [25, 29].

Um dos factores que condiciona tanto o tempo de resposta como o tempo de recuperação é a capacidade de difusão do analito no filme e a espessura deste. A capacidade de difusão do analito no filme é determinada pela sua porosidade [25].

Um parâmetro usado para caracterizar o tempo de resposta é o t_{90} , que corresponde ao tempo necessário para a intensidade decrescer (ou aumentar) até 90% da situação de equilíbrio.

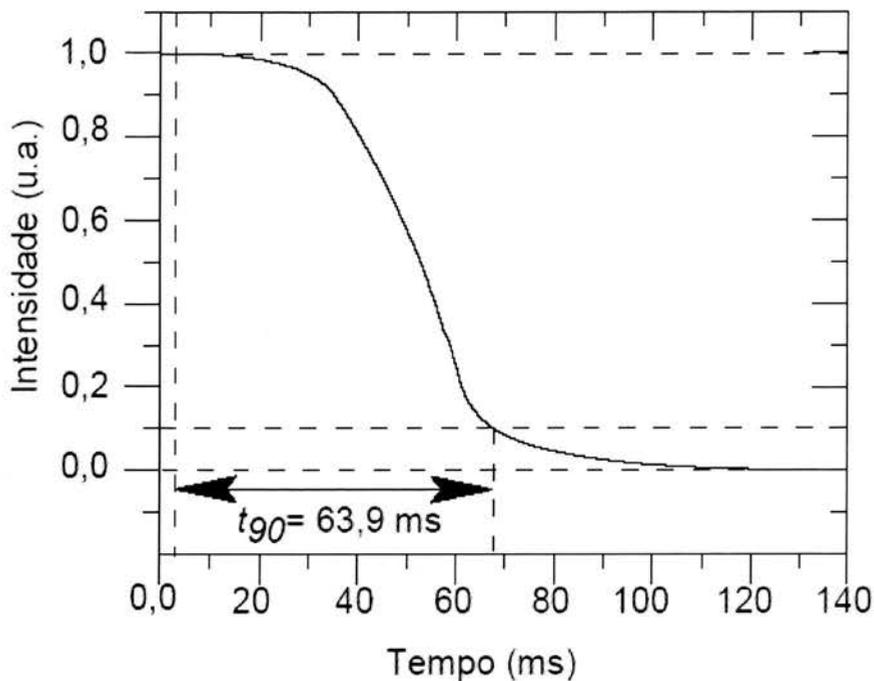


Figura 3.7 - Definição de t_{90}

Na situação representada na Figura 3.7 o tempo de resposta é da ordem dos 63,9 ms. Assim, no caso do sensor de oxigénio, fazendo ciclos de oxigénio 0% – 100% pode-se determinar quais são os tempos de resposta e recuperação do sensor.

Os valores do tempo de resposta e recuperação contêm muita informação. A partir destes tempos podemos ter uma aproximação da constante de difusão do analito através da matriz e da espessura desta. Através destes tempos também é possível obter a constante de Stern-Volmer (29).

Outro aspecto a ter em conta nos sensores de oxigénio baseados em fluorescência é a sua sensibilidade a uma variação de concentração. A sensibilidade do sensor depende em grande parte dos parâmetros associados à constante de Stern-Volmer KSV (30). Esses factores são: o tempo de vida natural do indicador, a solubilidade do oxigénio e a constante da taxa de *quenching* do indicador no meio de encapsulamento.

O tempo de vida de um indicador varia consideravelmente de indicador para indicador. Por isso, a escolha do indicador adequado é muito importante e deve ser a primeira decisão a ser tomada no desenho de um sensor. A escolha do indicador depende da aplicação final do sensor. Por exemplo, um sensor para baixas

concentrações de oxigénio requer um indicador com um tempo de vida elevado. Em geral para este caso o indicador usado é o Ru(dpp) que tem um tempo de vida natural da ordem dos 6 μ s.

Normalmente, o tempo de vida natural de um indicador não é muito sensível à matriz de suporte nem à solubilidade do oxigénio (30). Contudo, a constante da taxa de *quenching* é muito sensível ao coeficiente de difusão do oxigénio através do meio de encapsulamento.

Assim, usando diferentes meios de suporte, ou o mesmo meio de suporte mas com coeficientes de difusão diferentes, serão obtidas diferentes sensibilidades ao oxigénio. Por isso, o controlo da porosidade da matriz de sol-gel, anteriormente discutido, é muito importante. Alterando a porosidade da matriz estaremos a alterar o coeficiente de difusão do oxigénio tornando o sensor mais ou menos sensível a este elemento.

Outra forma de determinar a qualidade do sensor é determinar a resposta de *quenching*, Q . Este parâmetro avalia o grau de acessibilidade do indicador ao oxigénio e é definido por

$$Q = \frac{I_0 - I_{O_2}}{I_0} \quad (3.6)$$

em que I_0 representa o valor da intensidade de fluorescência para 0% de oxigénio e I_{O_2} para 100%.

Altos valores de Q resultam de um óptimo acesso do indicador ao oxigénio. A equação 3.6 descreve o caso de detecção de oxigénio em meios gasosos. No caso de detecção de oxigénio dissolvido, Q é dado por (31):

$$Q_{DO} = \frac{I_{deox} - I_{ox}}{I_{deox}} \quad (3.7)$$

em que I_{deox} é a intensidade quando o líquido não tem oxigénio e I_{ox} é o caso para a saturação de oxigénio no líquido.

Outro aspecto a ter em conta é que o valor de Q , para uma matriz de suporte, vai ser diferente consoante a medição seja de oxigénio dissolvido num meio líquido ou num meio gasoso.

3.9 - Conclusão

Neste capítulo foram introduzidos conceitos base para a implementação de um sensor de oxigénio, tais como o princípio de funcionamento, o tipo de indicador, processos de imobilização e análise de resultados. Todos estes aspectos serão tidos em conta na implementação do sistema sensor desenvolvido no âmbito deste projecto.

Capítulo 4 – Sensor de Oxigénio em Fibra Óptica

4.1 - Introdução

Nos capítulos anteriores foi feita uma análise das principais técnicas e meios necessários para o desenvolvimento de um sensor em fibra óptica para a detecção do oxigénio baseado na inibição de fluorescência de um indicador. A detecção foi feita com um espectrómetro CCD da Ocean Optics USB2000(Anexo C) Neste capítulo será estudado todo o processo envolvido no sensor de oxigénio.

Na figura 4.1 está o esquema que foi utilizado para a medição da concentração de oxigénio.

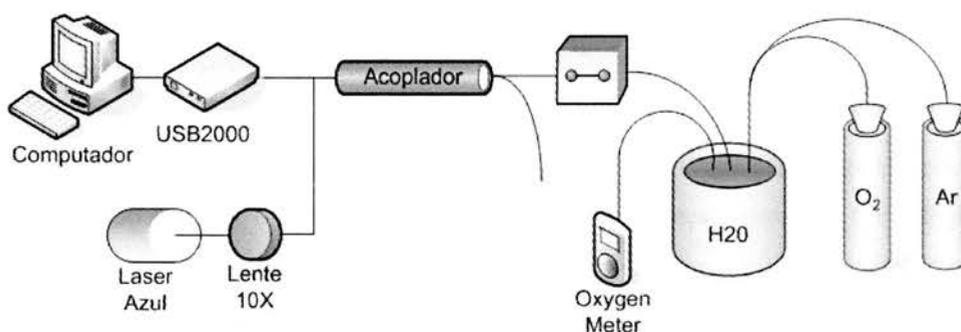


Figura 4.1 - Esquema que foi utilizado para a medição da concentração de oxigénio.

O laser azul foi alimentado com uma corrente de 1,38mA e para que o acoplamento da luz na fibra fosse feito da melhor forma procedeu-se a introdução de uma objectiva de microscópio de 10X. O acoplador é composto por duas fibras, que num pequeno segmento tem os seus núcleos unidos por fusão. Ficasse assim com um sistema 2x2(duas entradas e duas saídas). A razão de acoplamento pode variar mas neste caso é de 50% para cada braço. A luz do laser é dividida no acoplador, indo 50% para a cabeça sensora e os outros 50% vão para o outro braço do acoplador e são perdidos. Para evitar reflexões de *fresnel* coloca-se a extremidade dessa fibra imersa em *index matching gel*. No outro braço são usados dois conectores da Ocean Optics para ligar o braço do acoplador à diferentes fibras sensoras. Parte da radiação emitida pelo Ru(dpp) é guiada pela fibra e ao chegar ao acoplador 50% vai para a fibra do laser e perde-se e os outros 50% vão para o detector(espectrómetro CCD).

Também foi medido o oxigénio numa solução composta por resíduos industriais (hidrocarbonetos) e no ar. No tratamento de águas residuais normalmente são usadas bactérias para decompor poluentes como hidrocarbonetos (derivados do petróleo) e outros como adubos. Essas bactérias estão vivas e precisam de água convenientemente oxigenada para sobreviver. Para isso são usados grandes agitadores que são postos a funcionar sempre que o nível de O₂ está abaixo de um determinado limiar. O problema é que os sensores convencionais não são muito fiáveis num ambiente tão hostil. Os sensores ópticos no entanto têm características para serem uma boa alternativa.

De modo a sabermos a quantidade em mg/l de oxigénio e de ar comprimido foi utilizado o “Dissovelo Oxigen Meter 840041” (Anexo D).

4.2 - As fibras

4.2.1 - Introdução

O objectivo principal deste trabalho é determinar e comparar a eficiência de colecção do sinal fluorescente das várias geometrias de cabeça sensora em fibra (Figura 4.2) para a medição do oxigénio. São usadas fibras multimodo de grande diâmetro devido aos sinais de fluorescência serem reduzidos.

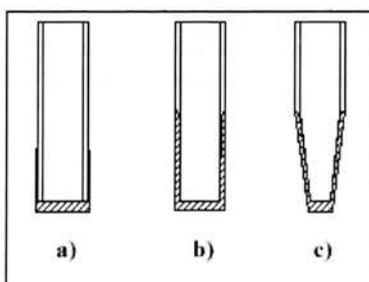


Figura 4.2 - Geometrias da fibra : a) topo; b) evanescente; c) *taper*

A configuração a) apresentada na figura 4.2 é a única que apresenta bainha. Esta garante condições de guiagem estáveis, independentes do meio externo e só recebe luz pelo topo da fibra. Se fosse depositado um filme de ruténio por cima desta fibra, a radiação emitida pelo composto nunca seria guiada pela fibra. No caso das configurações b) e c) foi removida a bainha para que a luz emitida pelo filme de ruténio pudesse ser acoplada e guiada pela fibra. Sem bainha, as condições de guiagem ficam

dependentes do meio ambiente. Qualquer coisa que entre em contacto com a superfície da fibra irá alterar a condição de guiagem e introduzir perdas.

Em geral, os sinais luminescentes são muito fracos, logo são necessários detectores com muita sensibilidade. Para evitar esta situação e aumentar a relação sinal/ruído devem ser optimizadas todas as etapas da elaboração do sensor. Ao injectarmos luz na fibra com o Laser, os problemas não são muitos, agora com o LED a situação é mais crítica. Neste sentido, a optimização da geometria da cabeça sensora permite optimizar a colecção da emissão luminescente.

Na figura 4.3 estão representadas duas fibras; uma na configuração evanescente e uma na configuração *taper*.

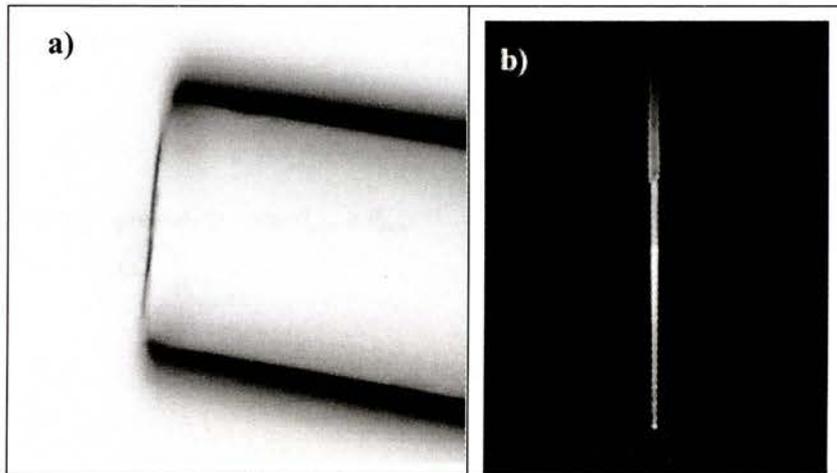


Figura 4.3 - a) Fotografia ao microscópio de uma fibra na configuração evanescente; b) Fotografia de uma fibra na configuração *taper* num ambiente com 100% de azoto

4.2.2 - Potência das fibras

A potência óptica total aproveitada de uma área A de emissão será dada por :

$$P = \int_A \left[\int_0^{\theta_{\max}} \int_0^{\phi_{\max}} B(\theta, \phi) \cdot \sin\theta d\theta d\phi \right] dA \quad \text{onde } B(\theta, \phi) = B_0 \cos\theta \quad (4.1)$$

Onde A é a área da superfície da fibra que esta revestida com o filme luminescente e B é a radiância. A radiância é a potência emitida por unidade de superfície por unidade de ângulo sólido. Se for feita a integração por uma área e por um ângulo sólido é obtida a potência total emitida.

Logo,

$$P = A_{emissão} \int_0^\phi \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} B_0 \cos\theta \text{sen}\theta \, d\theta d\phi \quad (4.2)$$

$$P = A_{emissão} \times \phi \times B_0 \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \cos\theta \text{sen}\theta \, d\theta \quad (4.3)$$

$$P = A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times \frac{1}{2} \times \text{sen}^2\theta \Big|_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} \quad (4.4)$$

onde θ está compreendido entre θ_{max} e θ_{min} .

Vem então,

$$P = A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times \frac{1}{2} \times (\text{sen}^2\theta_{max} - \text{sen}^2\theta_{min}) \quad (4.5)$$

O ruténio emite de igual modo em todas as direcções (fonte lambertiana) de 0 a $\pi/2$, mas o que acontece é que a fibra só aceita uma certa gama de ângulos que estão relacionados com a sua abertura numérica e com o ângulo crítico. Se a luz entrar na fibra acima de um determinado ângulo, vai incidir na interface núcleo-bainha abaixo do ângulo crítico não existindo assim reflexão total e neste caso a luz sai pela a bainha e é perdida.

Resumindo, a expressão 4.5 é genérica e calcula a potência de emissão de uma dada superfície emissora considerando cada ponto da superfície como uma fonte lambertiana.

4.2.2.1 - Configuração topo

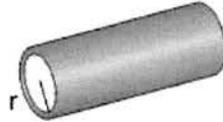


Figura 4.4 - Configuração Topo

$$P = A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times (\text{sen}^2 \theta_{\max} - \text{sen}^2 \theta_{\min}) \div 2 \quad (4.6)$$

$$= [\pi \times r^2 \times 2\pi \times B_0 \times (\text{sen}^2 90 - \text{sen}^2 0)] \div 2 \quad (4.7)$$

$$= r^2 \times \pi^2 \times B_0 \rightarrow P(I) \quad (4.8)$$

4.2.2.2 - Configuração Evanescente

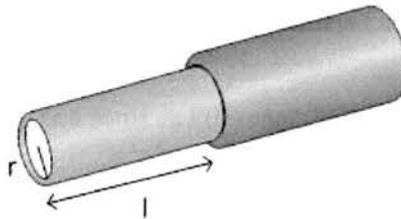


Figura 4.5 - Configuração Evanescente

$$P = [A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times (\text{sen}^2 \theta_{\max} - \text{sen}^2 \theta_{\min})] \div 2 \quad (4.9)$$

$$= [2\pi r l \times \pi \times B_0 \times (\text{sen}^2 90 - \text{sen}^2 0)] \div 2 \quad (4.10)$$

$$= \pi^2 r l B_0 \rightarrow \text{Potência Lateral (PL)} \quad (4.11)$$

A potência total (PII) é a soma de P(I) com P(L)

4.2.2.3 - Configuração *Taper*

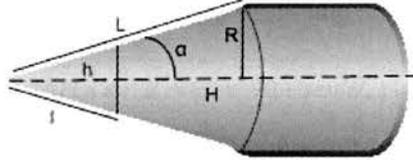


Figura 4.6 - Configuração *Taper*

$$P = [A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times (\text{sen}^2 \theta_{\max} - \text{sen}^2 \theta_{\min})] \div 2 \quad (4.12)$$

$$= [\pi RL(1 - (h/H)^2) \times \phi \times B_0 \times \text{sen}^2 \theta_{\max} - \text{sen}^2 \theta_{\min}] \div 2 \quad (4.13)$$

(Com R = raio da base; H = altura total; L = comprimento total; h = r/tan α ; L = R/sen α)

$$= [\pi RL(1 - (h/H)^2) \times \phi \times B_0 \times \text{sen}^2 90 - \text{sen}^2 0] \div 2 \quad (4.14)$$

$$= [\pi^2 RLB_0(1 - (h/H)^2)] \div 2 \rightarrow \text{Potência Lateral (PL}_2) \quad (4.15)$$

A potência total (PIII) é a soma de P(II) com (PL₂)

4.2.3 - Eficiência das Fibras

A eficiência de acoplamento (η) é definida pela fração Pf/Ps onde Pf é a potência acoplada na fibra e Ps é a potência emitida pela fonte de luz.

4.2.3.1 - Configuração Topo

$$P = [A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times (\text{sen}^2 \theta_{\max} - \text{sen}^2 \theta_{\min})] \div 2 \quad (4.16)$$

$$= [\pi \times r^2 \times 2\pi \times B_0 \times (\text{sen}^2(90 - \theta_c) - \text{sen}^2(0))] \div 2 \quad (4.17)$$

$$= \pi^2 r^2 B_0 \cos^2(\theta_c) \quad (4.18)$$

Logo a eficiência da configuração Topo é :

$$\left[\frac{\pi^2 r^2 B_0 \cos^2(\theta_c)}{\pi^2 r^2 B_0} \right] = \cos^2 \theta_c \quad (4.19)$$

4.2.3.2 – Configuração Evanescente

$$P = [A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times (\text{sen}^2 \theta_{\max} - \text{sen}^2 \theta_{\min})] \div 2 \quad (4.20)$$

$$= [2\pi r l \times \pi \times B_0 \times (\text{sen}^2 90 - \text{sen}^2 \theta_F)] \div 2 \quad (4.21)$$

$$= \pi^2 r l B_0 \cos^2(\theta_F) \quad (\text{Só da parte lateral}) \quad (4.22)$$

A eficiência da configuração evanescente (parte lateral) é:

$$\left[\frac{\pi^2 r l B_0 \cos^2(\theta_F)}{\pi^2 r l B_0} \right] = \cos^2 \theta_F \quad (4.23)$$

Logo a eficiência total é:

$$\cos^2 \theta_F + \cos^2 \theta_C \quad (4.24)$$

4.2.3.3 – Configuração *Taper*

$$P = [A_{emissão} \times \phi \times B_0 \times (\text{sen}^2 \theta_{\max} - \text{sen}^2 \theta_{\min})] \quad (4.25)$$

$$= [\pi R L (1 - (h/H)^2) \times \pi \times B_0 \times (\text{sen}^2 90 - \text{sen}^2(\theta_F - 2\alpha))] \div 2 \quad (4.26)$$

(Com R = raio da base; H = altura total; L = comprimento total; h = r/tan α ; L = R/sen α)

$$= \left[\frac{(\pi^2 R^2)}{\text{sen} \alpha} (1 - [r/(H \tan \alpha)]^2) B_0 \cos^2(2\alpha - \theta_F) \right] \div 2 \quad (4.27)$$

$$= \left[\cos^2(2\alpha - \theta_F) [(H \tan \alpha)^2 - r^2] B_0 \times \pi^2 \times R^2 \right] \div \left[2 \text{sen} \alpha (H \tan \alpha)^2 \right] \quad (4.28)$$

A eficiência da configuração *taper* (parte lateral) é:

$$\frac{\left[\cos^2(2\alpha - \theta_F) [(H \tan \alpha)^2 - r^2] B_0 \times \pi^2 \times R^2 \right] \div \left[2 \text{sen} \alpha (H \tan \alpha)^2 \right]}{\left[[(H \tan \alpha)^2 - r^2] B_0 \pi^2 R^2 \right] \div \left[2 \text{sen} \alpha (H \tan \alpha)^2 \right]} = \cos^2(2\alpha - \theta_F) \quad (4.29)$$

Logo a eficiência total é:

$$\cos^2 \theta_C + \cos^2(2\alpha - \theta_F) \quad (4.30)$$

4.2.4 - *Tapers*

4.2.4.1 - Introdução

Para fabricar um *taper* por ataque com HF, é necessário uma imersão controlada no ácido. Sabendo a taxa de desgaste no núcleo e na bainha podemos facilmente calcular a taxa de imersão da fibra no HF. O diâmetro da fibra é de $600\mu\text{m}$, sendo $50\mu\text{m}$ pertencentes a bainha e os restantes $550\mu\text{m}$ ao núcleo. Para calcularmos o tempo para remover a bainha só temos de dividir $50\mu\text{m}$ por $6.48\mu\text{m}$ que é a taxa de desgaste da bainha. (figura 4.15). Depois de calculado este tempo e consoante a fibra que pretendemos fabricar calculamos o tempo para remover a quantidade de núcleo pretendida por nós e o tempo que a fibra deve estar mergulhada no HF é a soma dos dois tempos anteriormente referidos.

Em baixo é apresentada uma colecção de fotos das fibras utilizadas nesta experiência. Algumas fibras ficaram com uma configuração não muito regular, podendo este facto influenciar nos resultados. De facto, as fibras que têm uma configuração mais perfeita, foi onde se obteve melhores resultados.

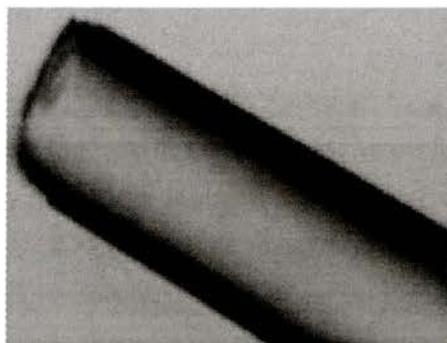


Figura 4.7 - Fibra 1 de $100\mu\text{m}$

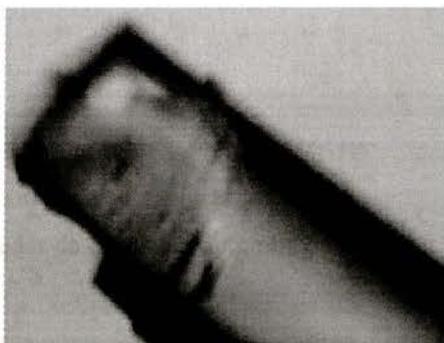


Figura 4.8 - Fibra 2 de $100\mu\text{m}$



Figura 4.9 - Fibra de $220\mu\text{m}$



Figura 4.10 - Fibra de $260\mu\text{m}$

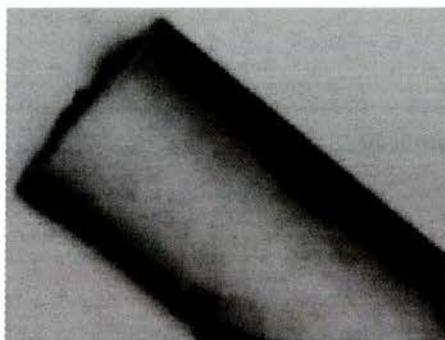


Figura 4.11 - Fibra de 280 μ m

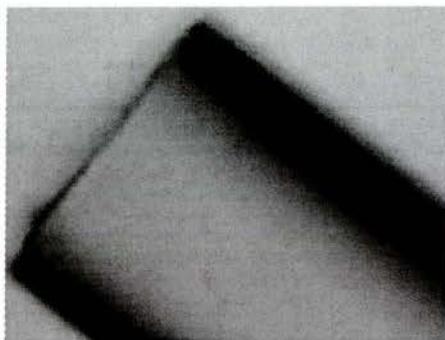


Figura 4.12 - Fibra de 390 μ m

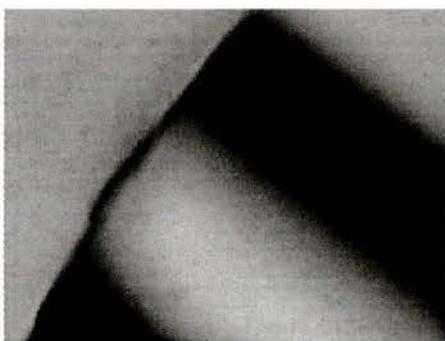


Figura 4.13 - Fibra de 520 μ m

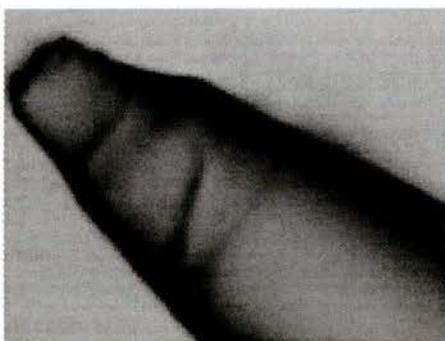


Figura 4.14 - Fibra *taper*

4.2.4.2 - Procedimento

No processo de fabricação dos *tapers* foram seguidos os seguintes passos:

1. Corte de alguns segmentos (aproximadamente 50 cm cada)
2. Polimento de ambas as extremidades da fibra com aproximadamente 60cm.
3. Remoção de todos os revestimentos numa secção de 2,2 cm para que seja possível fazer o ataque químico.
4. Limpeza da extremidade da fibra com acetona e de seguida a calibração.
5. Na calibração foi mergulhada uma extremidade de uma fibra de teste no HF(Ácido Fluídrico) e esperou-se cinco minutos.
6. A fibra foi retirada do ácido e passada por água abundantemente. Mediu-se a sua espessura.
7. O processo 5 e 6 foi repetido de cinco em cinco minutos inicialmente, e de dez em dez num processo mais adiantado da calibração.
8. O gráfico de calibração podem ser visto na figura 4.15.

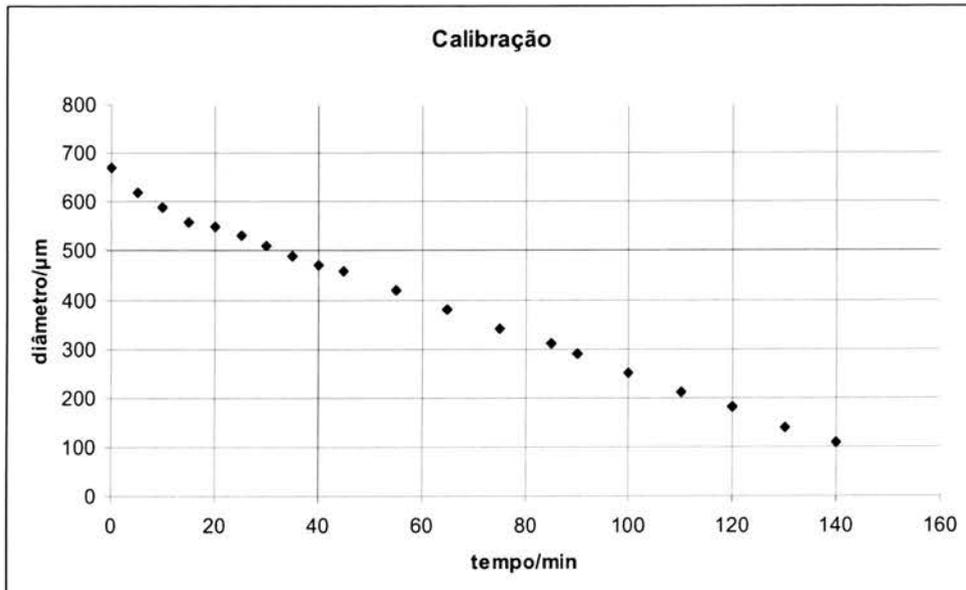


Figura 4.15 - Gráfico de calibração

Nota : Só se fez a calibração até aos 140 minutos, pois a fibra quebrou no minuto 150.

De notar que a taxa de ataque é maior na zona da bainha (até 550μm) e menos na zona do núcleo (de 550 até 375μm). Isto ocorre em virtude das diferentes dopagens do vidro. Para obter taxas de ataque mais exactas separa-se as zonas da bainha e do núcleo.

9. Foi calculada a taxa de desgaste quer do núcleo quer na parte inicial da fibra. (figura 4.16 e 4.17)

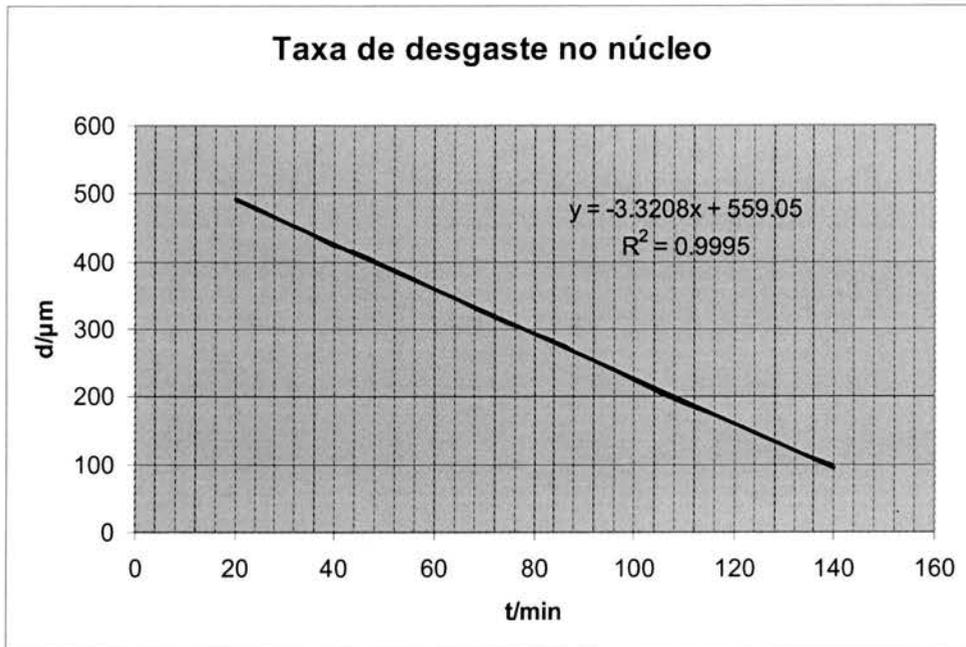


Figura 4.16 - Taxa de desgaste no núcleo

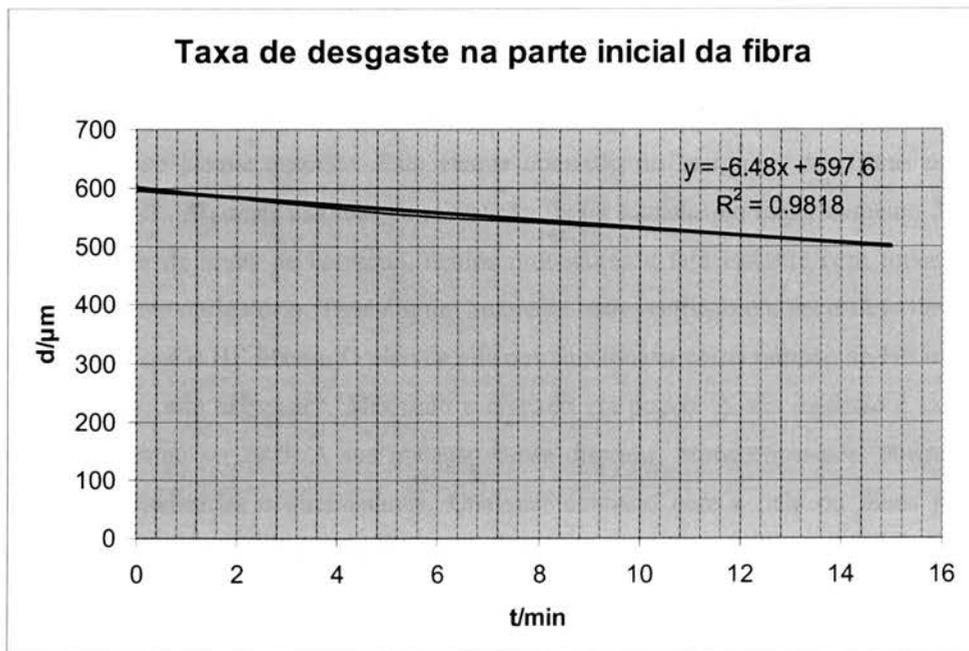


Figura 4.17 - Taxa de desgaste na bainha

10. O declive do gráfico dá-nos a taxa de desgaste na fibra (diâmetro) por unidade de tempo. (figura 4.18)

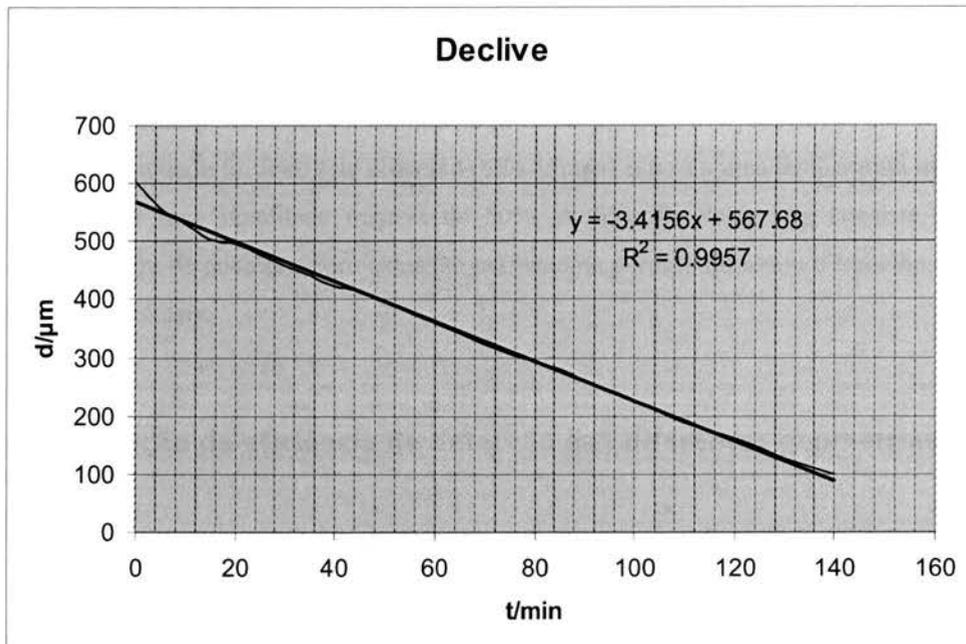


Figura 4.18 - Declive

De notar que a ponta da fibra ficará exposta muito mais tempo do que a base conferindo uma forma “cônica” à extremidade da fibra.

Depois de feita a calibração, foram as fibras preparadas anteriormente submetidas ao ataque químico. Este ataque consistiu no mergulho das fibras numa solução de HF. Algumas medidas de precaução foram tomadas no manuseamento deste ácido. O uso de luvas de borracha, óculos protectores e fato isolante com touca era completamente obrigatório. Também um ambiente bem ventilado era necessário devido aos vapores que o HF liberta. O óleo de silicone funcionava como tampão do HF o que oferece uma certa segurança. Mas todo o cuidado era pouco. A sua ingestão é tóxica podendo mesmo ser fatal. A sua inalação causa dispnéia, broncoespasmos, obstrução das vias respiratórias e queimaduras. Qualquer contacto com a pele ou olhos pode causar queimaduras severas e lesões permanentes.

Foi então utilizado um elevador onde se encontrava a solução de HF. Cada fibra, presa por um suporte adequado era mergulhada nessa solução, a uma taxa definida consoante o desgaste pretendido. Depois do tempo necessário, foram retiradas as fibras, passadas por água e secas. O elevador era controlado por uma aplicação qBasic de nome “DipControl”.

4.2.4.3 - Dados Adicionais

O diâmetro das fibras foi medido no microscópio com a objectiva 10x.

A sala onde foi feito este processo (Sala Limpa) estava a uma temperatura média de 21,7°C e uma humidade relativa de 50%. A filosofia desta sala consiste num ambiente livre de poeiras e com exaustão permanente permitindo assim o trabalho com elementos voláteis.

4.3 - Medição da eficiência de detecção das diferentes geometrias sensoras

O objectivo desta experiência (figura 4.19) consiste em simular a detecção de um sinal luminescente a partir da extremidade das diferentes fibras em três ambientes distintos.

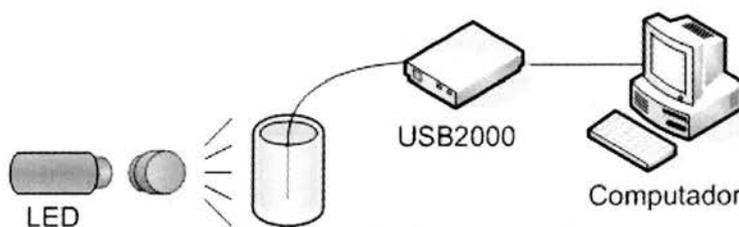


Figura 4.19 - Sistema experimental utilizado para determinar a eficiência de detecção de cada uma das geometrias sensoras

Primeiramente foram introduzidas as extremidades das fibras, uma a uma, num recipiente pequeno de plástico vazio. A outra extremidade estava ligada ao detector para medir a quantidade de luz guiada pela fibra e assim avaliar a eficiência de detecção de cada geometria. De seguida foram iluminadas através da luz vermelha do laser, que através de uma lente óptica expandia a luz e esta era melhor espalhada no interior do recipiente. A calibração da posição do laser, do recipiente e mesmo das próprias fibras foi exigente pois qualquer movimento alterava os valores. A detecção dos espectros foi feita através do espectrómetro CCD USB2000 com a ajuda do programa Ocean Optics (Anexo C)

Foram assim analisados os vários espectros e respectivas intensidades luminosas neste meio. A segunda fase da experiência consistiu em colocar água no dito recipiente

e repetir os procedimentos anteriores. Numa última fase foi colocado metade leite, metade água no recipiente de modo a obtermos um modo mais difuso.

Os resultados obtidos podem ser analisados de uma maneira gráfica nas figuras 4.20,4.21 e 4.22.

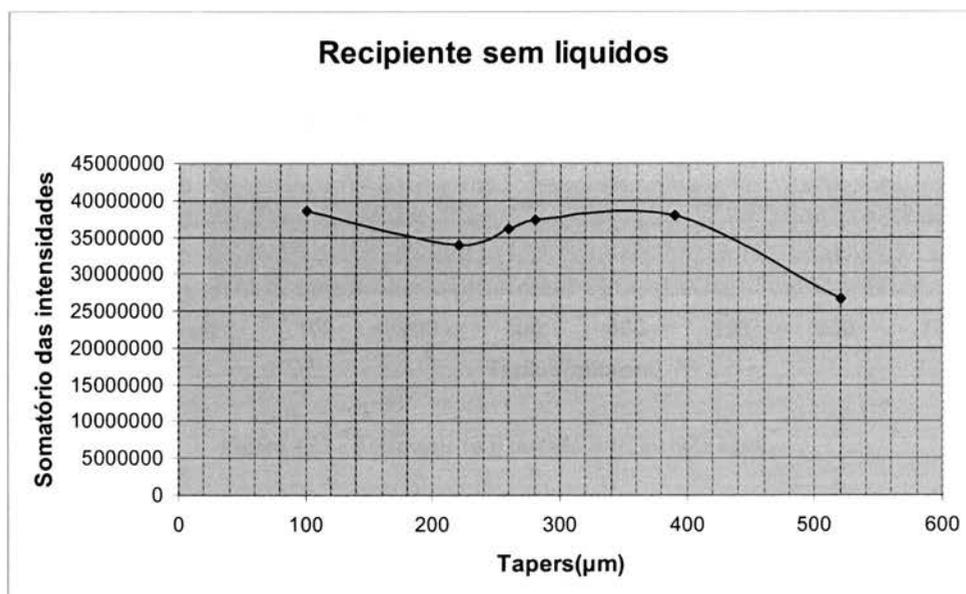


Figura 4.20 - Recipiente sem líquidos

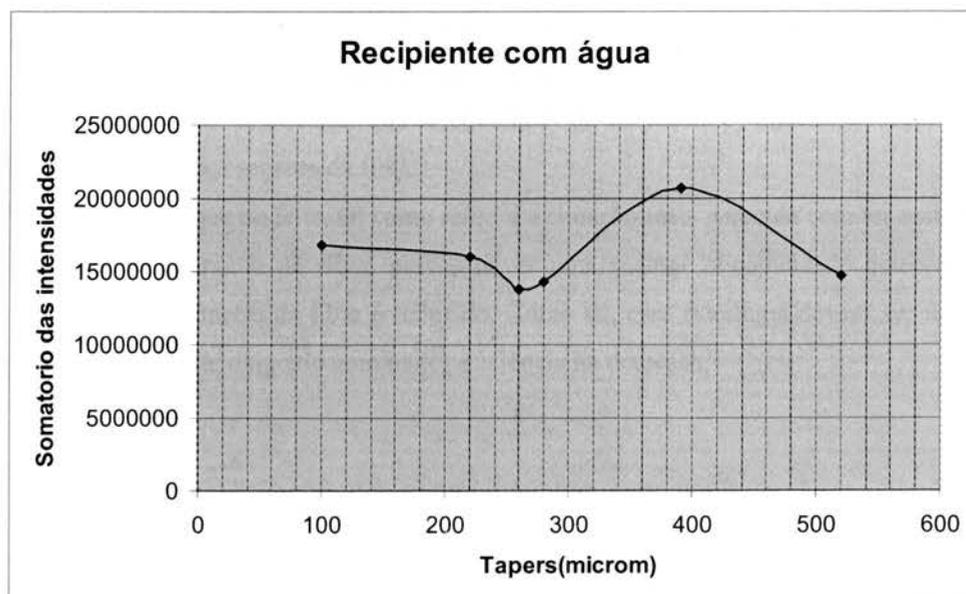


Figura 4.21 - Recipiente com água

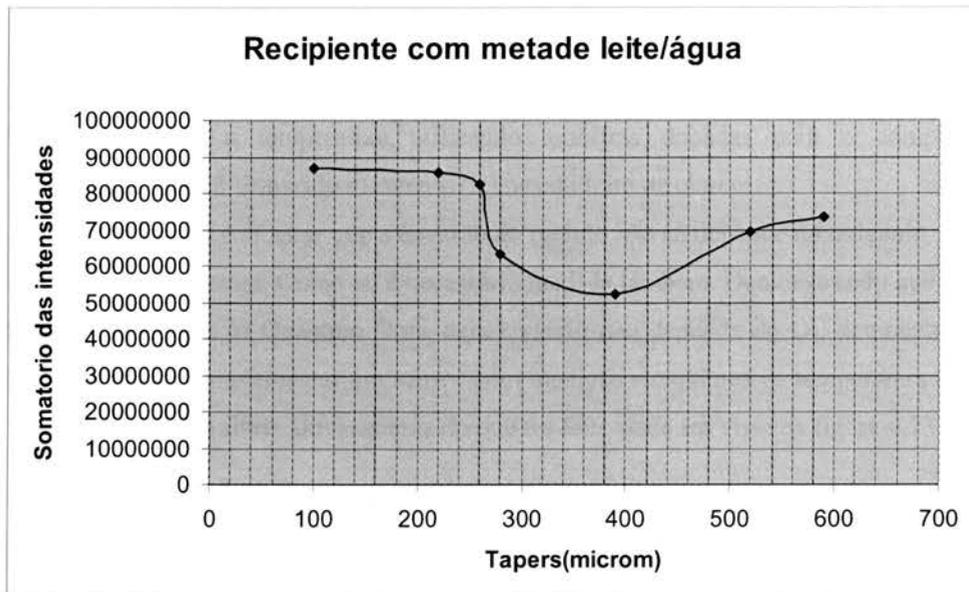


Figura 4.22 - Recipiente com metade leite, metade água

O objectivo era estudar a eficiência de acoplamento de cada uma das fibras nos diferentes meios, simulando a emissão isotrópica de fluorescência na superfície da fibra. Tal como era de esperar o meio que apresenta uma maior eficiência é a mistura de água+leite. Neste meio a luz espalha-se em todas as direcções à semelhança do que aconteceu com a fluorescência emitida. Por sua vez ficou comprovado que na água é onde a luz se propaga de uma maneira menos eficaz.

Comprovou-se também que a eficiência de detecção é alterada consoante a geometria da cabeça sensora da fibra.

Uma vez que no leite, tal como referi é a situação mais parecida com ter emissão luminescente na ponta da fibra, parece haver uma melhor eficiência de detecção à medida que o diâmetro da fibra é reduzido. Como tal, essa estratégia deverá ser usada para ter sensores de oxigénio com maior eficiência na detecção.

4.4 – Ruténio e Quantum Dots

Através desta experiência foi estudado e observado o comportamento da emissão fluorescente com a temperatura utilizando amostras dopadas com o complexo [Ru(bpy)₃]-Tris (2,2'-bipyridine) ruténio (II) hexahidrato de cloreto.

O objectivo é mostrar que a emissão do ruténio não só depende do oxigénio, mas também da temperatura. Como tal é necessário medi-la também. Demonstrando que isso pode ser feito com os Quantum Dots, cuja emissão não depende do O₂, demonstra-se que será possível implementar um sensor com medição simultânea da temperatura e do oxigénio na mesma fibra. Um esquema do que foi feito pode ser visto na figura 4.23.

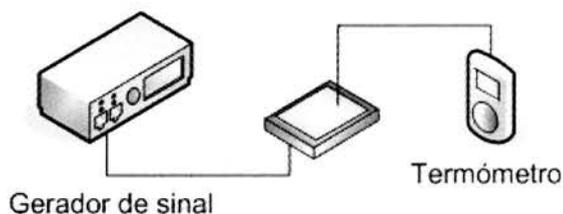


Figura 4.23 - Esquema de montagem da experiência

Foi aplicada uma diferença de potencial e assim, observou-se uma diferença de temperatura entre as duas superfícies (amostra de ruténio e peltier). Desta forma conseguiu-se mudar da amostra e efectuar medições. A castanho está representada uma placa cerâmica (peltier) na qual eram colocadas por cima as ditas amostras.

É possível conferir os resultados obtidos nas figuras 4.24 e 4.25.

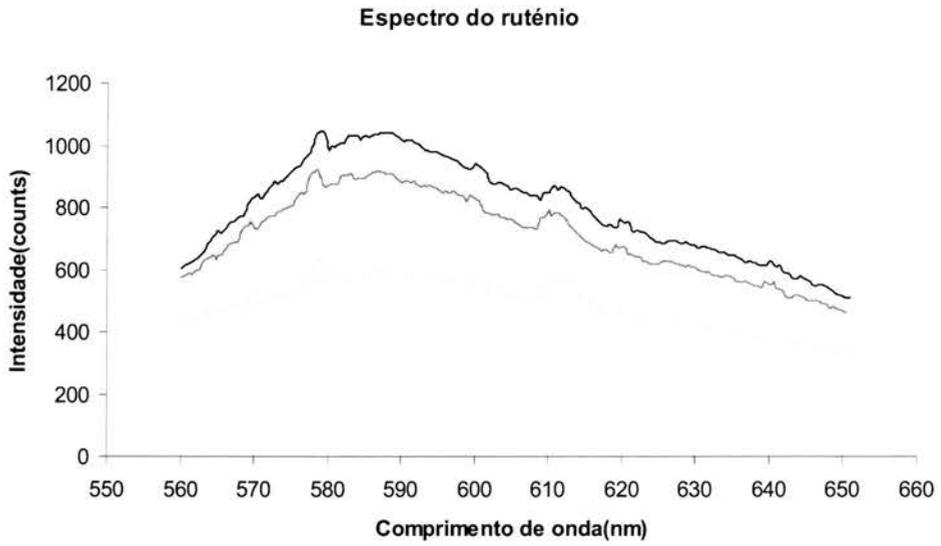


Figura 4.24 - Espectro do complexo de rutênio variando com a temperatura

O espectro azul foi obtido com uma temperatura de 25.1°C, o cor-de-rosa com 36.2°C e o amarelo com 50°C. Segue-se um gráfico que melhor traduz esta variação (figura 4.25)

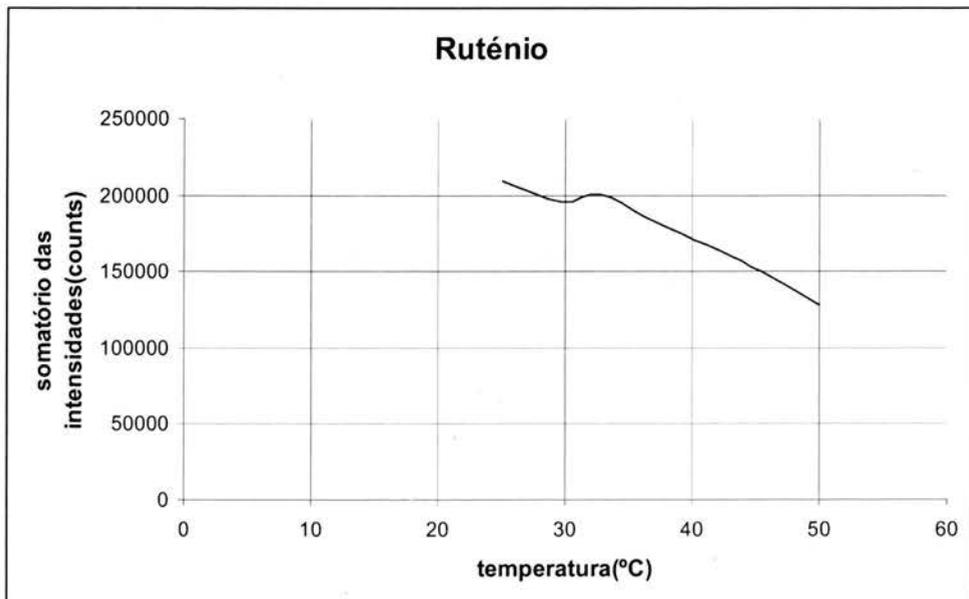


Figura 4.25 - Comportamento do complexo de rutênio com a temperatura

4.5 - Medição da concentração de Oxigénio

Todo o procedimento desta experiência, incluindo o seu esquema, está explicado no ponto 4.1.

Primeiramente foi medida a concentração de oxigénio no ar fazendo uma variação de 20 a 100% em meio gasoso. Injectou-se oxigénio numa câmara o mais isolada possível e mediu-se a concentração de oxigénio com as várias fibras disponíveis.

Aqui fica então uma análise de resultados. Os gráficos que se seguem são uma representação da intensidade de fluorescência do ruténio em função do nível de O_2 .

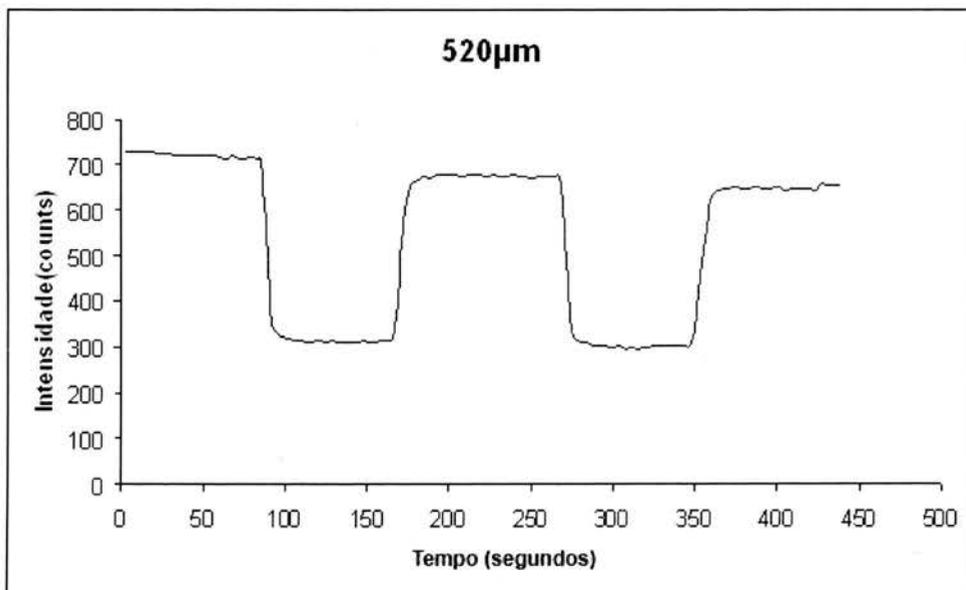


Figura 4.26 - Comportamento da fibra de 520µm com as variações de oxigénio

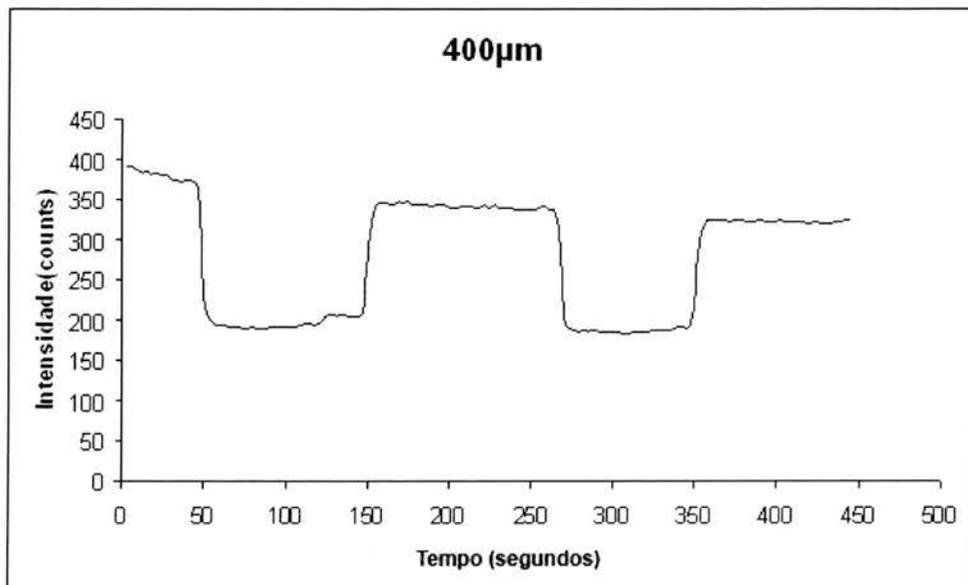


Figura 4.27 - Comportamento da fibra de 400µm com as variações de oxigênio

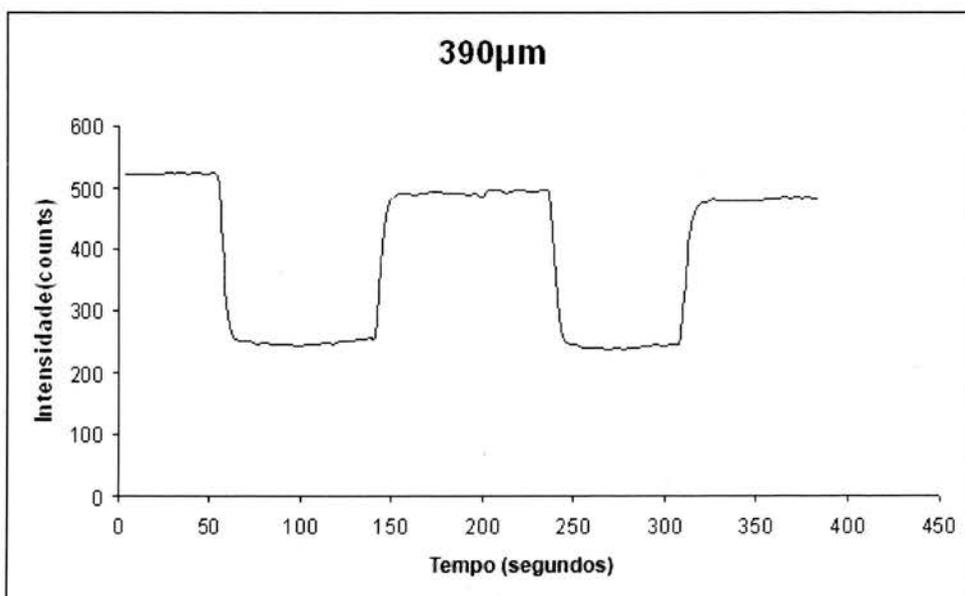


Figura 4.28 - Comportamento da fibra de 390µm com as variações de oxigênio

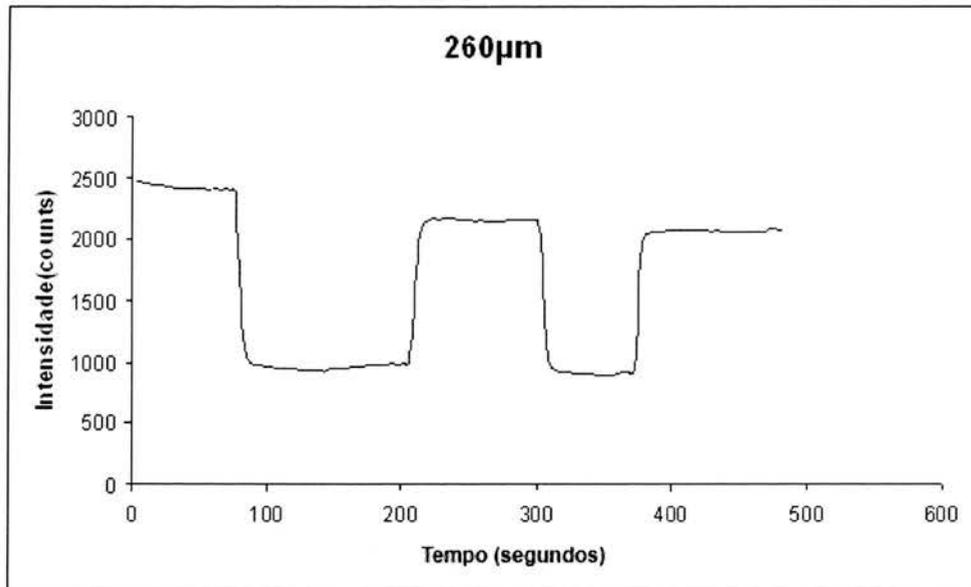


Figura 4.29 - Comportamento da fibra de 260µm com as variações de oxigênio

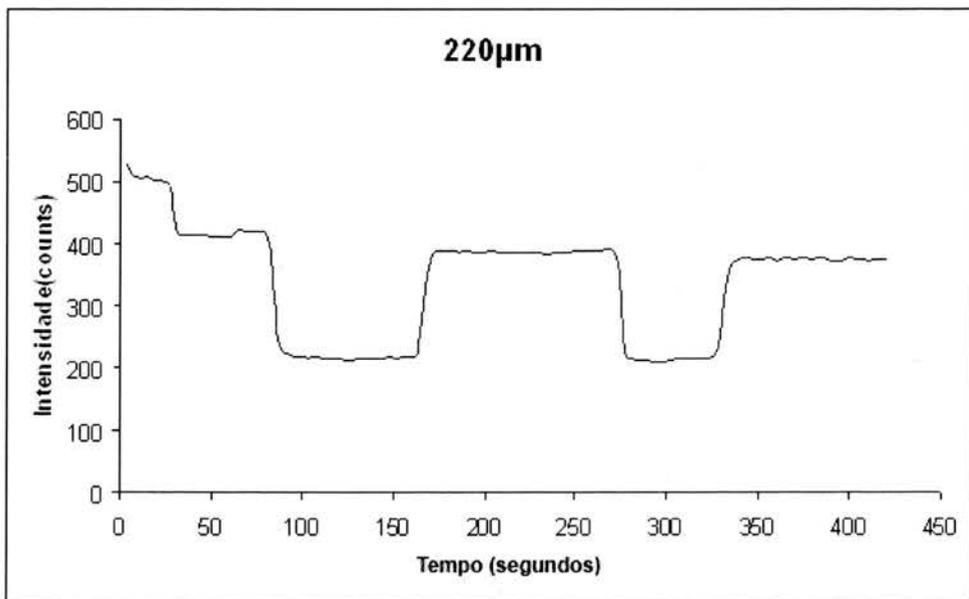


Figura 4.30 - Comportamento da fibra de 220µm com as variações de oxigênio

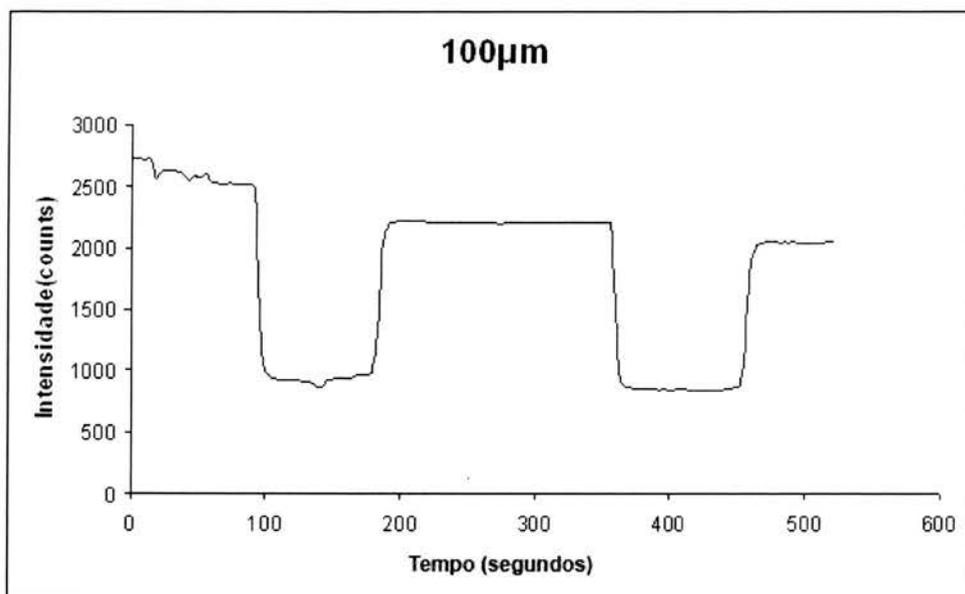


Figura 4.31 - Comportamento da fibra de 100µm com as variações de oxigénio

De seguida fez-se a mesma coisa mas agora as medições foram feitas num meio aquoso (Água destilada). Os resultados podem ser observados de seguida.

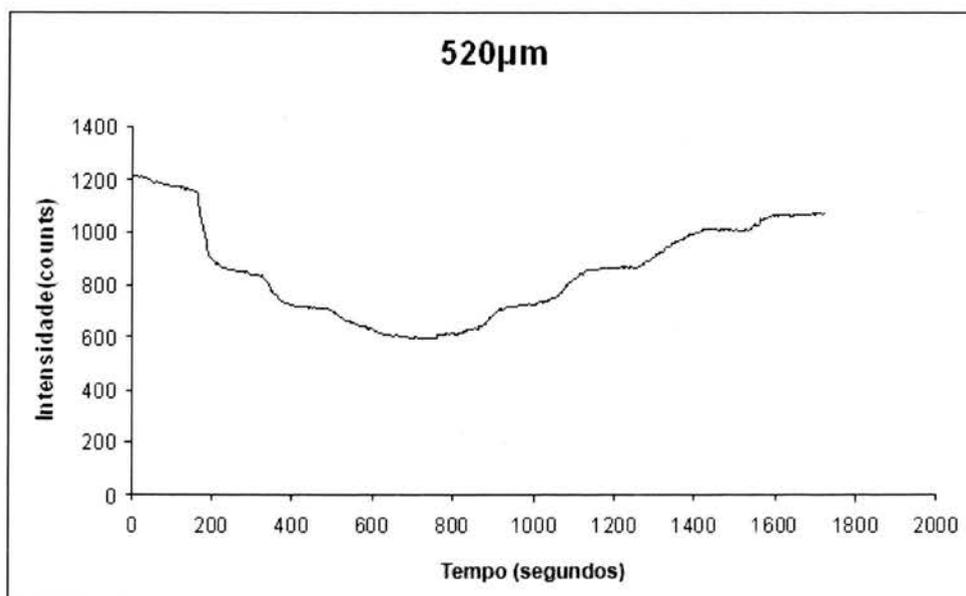


Figura 4.32 - Comportamento da fibra de 520µm com as variações de oxigénio

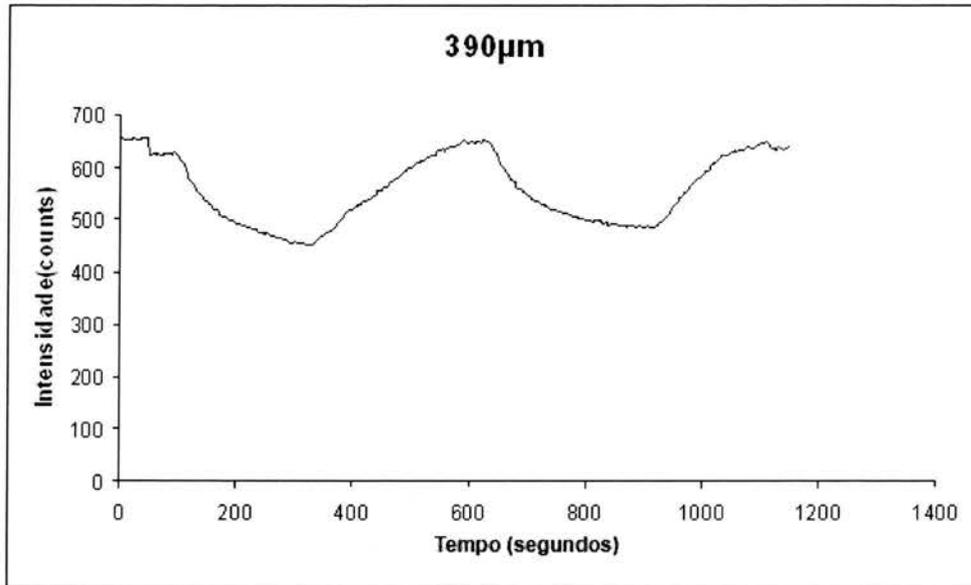


Figura 4.33 - Comportamento da fibra de 390µm com as variações de oxigénio

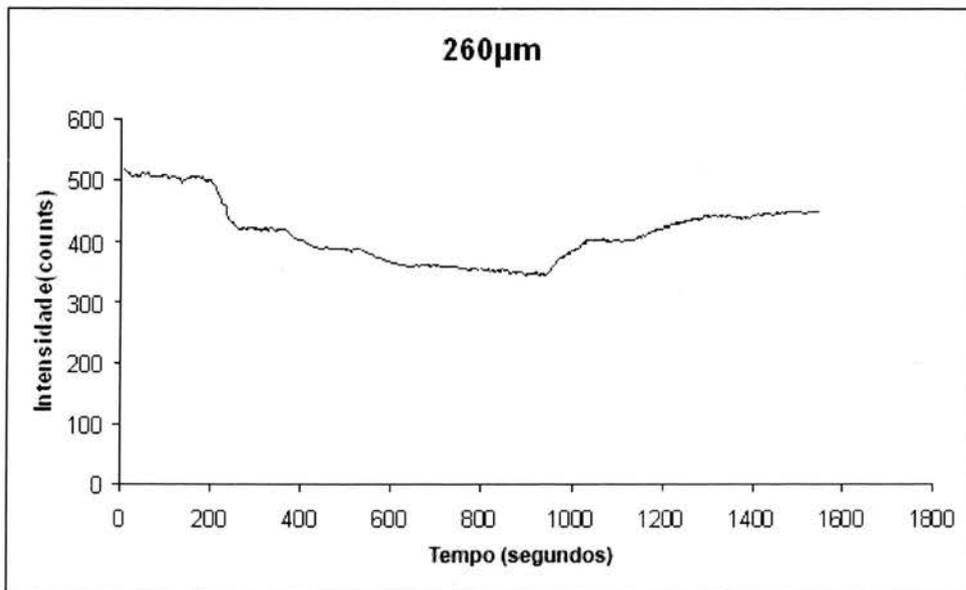


Figura 4.34 - Comportamento da fibra de 260µm com as variações de oxigénio

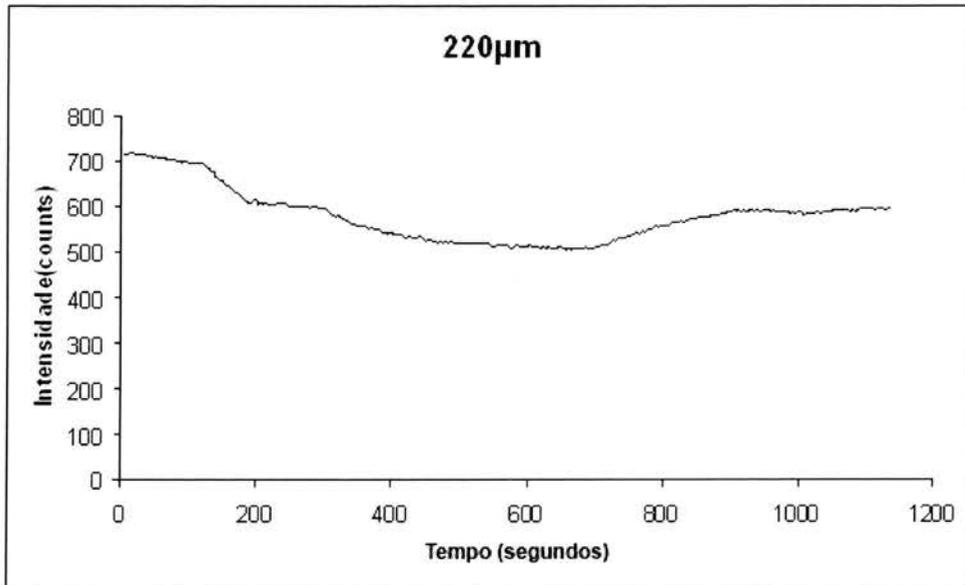


Figura 4.35 - Comportamento da fibra de 220µm com as variações de oxigénio

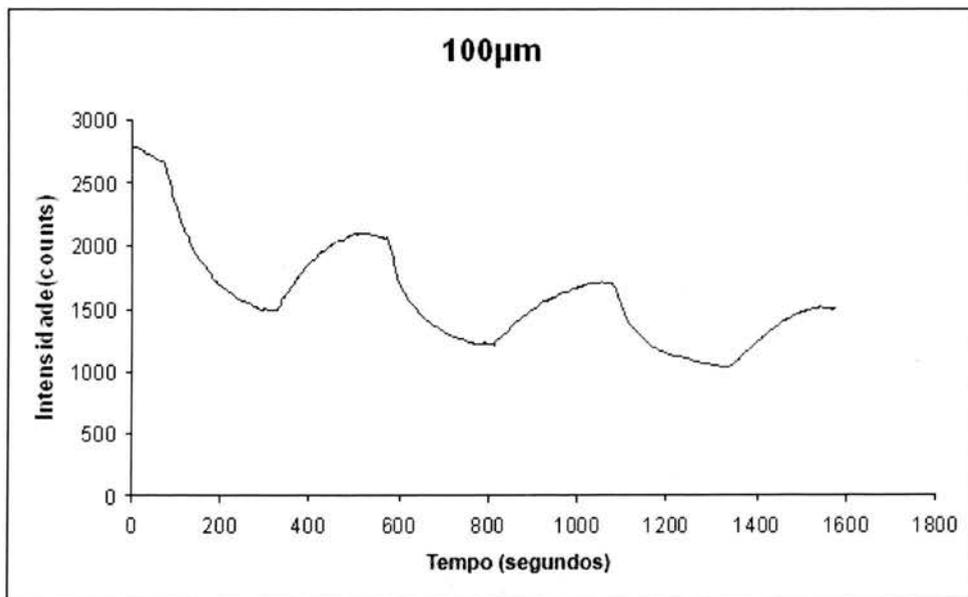


Figura 4.36 - Comportamento da fibra de 100µm com as variações de oxigénio

Por fim foi analisada e medida a concentração de oxigénio numa solução composta por resíduos industriais (hidrocarbonetos) com dois dos sensores disponíveis. (os mais eficazes). Esta solução é composta, entre outras coisas, por bactérias que comem os resíduos desta solução. Estas bactérias só sobrevivem com um certo nível de

oxigénio. É portanto importante a sua medição. Foi variada a concentração de oxigénio na solução e a resposta a isso pode ser vista nas figuras que se seguem.

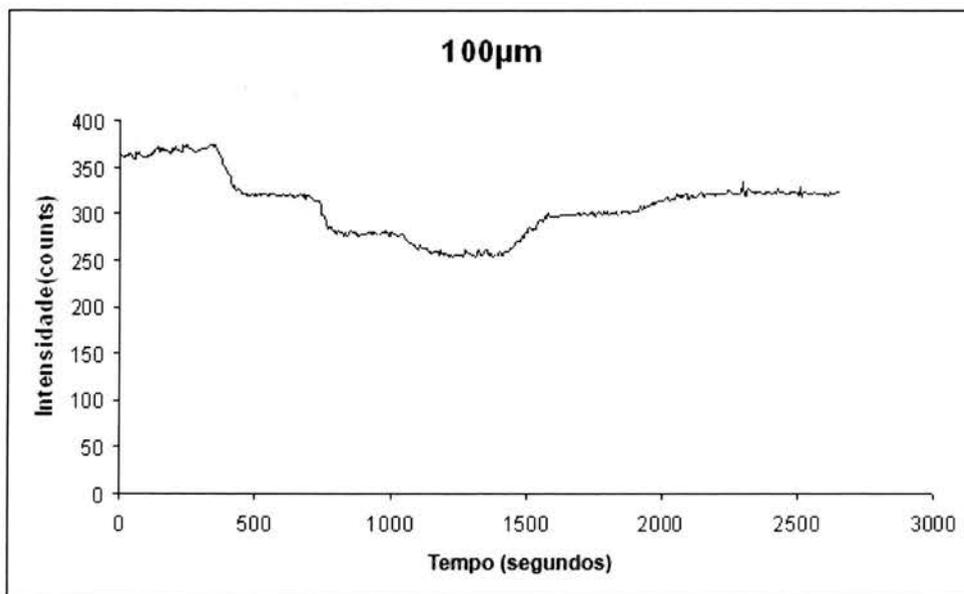


Figura 4.37 - Comportamento da fibra de 100µm com as variações de oxigénio

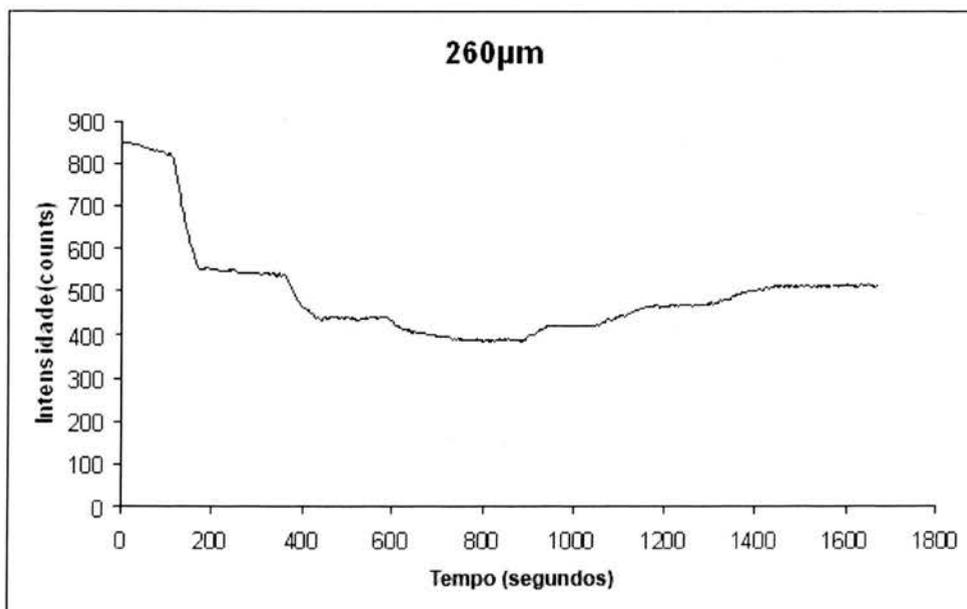


Figura 4.38 - Comportamento da fibra de 260µm com as variações de oxigénio

Quanto maior o nível de oxigénio menor a intensidade, tal como já foi abordado anteriormente e comprovado agora aqui experimentalmente (*quenching*).

Concluimos, pela experiência total, que a resposta do sensor não é totalmente reversível devendo-se este facto principalmente à fotodegradação e talvez também um pouco devido ao “leaching”, isto é, o sensor pode estar a sair da matriz sol-gel para a solução. Uma forma de resolver isto seria modificar a receita de sol-gel, assim como evitar usar-se muita potência de excitação.

A modulação da fonte óptica usando um LED, e fazendo detecção de fase pode melhorar alguns destes problemas. A detecção de intensidade não é muito fiável porque é afectada por qualquer flutuação de potência óptica assim como apresenta perdas consideráveis.

Capítulo 5 - Conclusões e Trabalho futuro

5.1 - Conclusão

O trabalho realizado e apresentado neste relatório é o resultado da investigação teórica e experimental para a implementação de um sensor de fluorescência em fibra óptica para determinação de oxigénio dissolvido.

O estudo realizado também permitiu uma aprendizagem do processo de sol-gel e permitiu identificar qual a influência de cada parâmetro na resposta final do sensor.

O trabalho desenvolvido induziu novas ideias e perspectivas para trabalho futuro, em especial o uso dos Quantum Dots para medição da temperatura e concentração de oxigénio simultaneamente.

5.2 - Trabalho futuro

De modo a serem feitos alguns melhoramentos no que diz respeito aos sensores ópticos de fluorescência deve ter-se em atenção e estudar os seguintes pontos:

- Optimizar os elementos sensores de forma a obter-se uma melhor razão sinal/ruído.
- Estudo de métodos de deposição de filmes no topo das fibras ópticas em alternativa à técnica de *dip-coating*;
- Estudar o efeito da temperatura na cura dos filmes e a influência desta no processo de medição;
- Estudo do comportamento do indicador com a temperatura;
- Desenvolvimento de métodos que permitem medir em simultâneo a temperatura e concentração de oxigénio sem recorrer a métodos convencionais.

Anexos

Anexo A - Característica do Díodo Laser

NICHIA
Aquamarine Laser Diode

Product Guide(UTZ-SC0056_1)

NDHA210APAE1

Engineering Sample

■ Features

- Wavelength: 473nm
- Optical Output Power: 20mW
- Single Transverse Mode

■ Absolute Maximum Ratings

(Tc=25°C)

Item	Symbol	Absolute Maximum Ratings	Unit
Optical Output Power	Po	25	mW
LD Reverse Voltage	Vr (LD)	5	V
Storage Temperature	Tstg	-35 ~ 70	°C
Operating Case Temperature	Tc	0 ~ 60	°C

■ Initial Electrical/Optical Characteristics

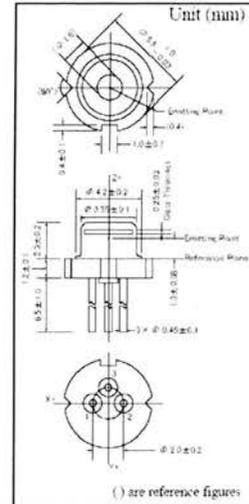
(Tc=25°C)

Item	Condition	Symbol	Min	Typ.	Max	Unit
Optical Output Power	CW	Po	-	-	20	mW
Peak Wavelength	Po=20mW	λ_p	468	473	478	nm
Threshold Current	CW	I _{th}	20	50	80	mA
Operating Current	Po=20mW	I _{op}	50	100	150	mA
Slope Efficiency	CW	η	0.2	0.45	0.8	W/A
Operating Voltage	Po=20mW	V _{op}	4.0	5.5	7.0	V
FWHM Beam Divergence	Po=20mW	$\theta_{//}$	5	9	13	deg.
		θ_{\perp}	17	23	29	deg.
Emission Point Accuracy	Angle	Po=20mW	-	-	± 2.5	deg.
	Position	-	$\Delta X, Y, Z$	-	-	± 80
Monitor Current*	Po=20mW	I _m	0.1	0.35	0.8	mA

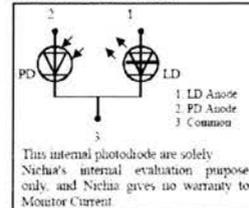
* Monitor Current is short time power reference purpose only. Not guaranteed for accuracy.

All figures in this specification are measured by Nichia's method and may contain measurement deviations.

Outline Dimension



Pin Connection



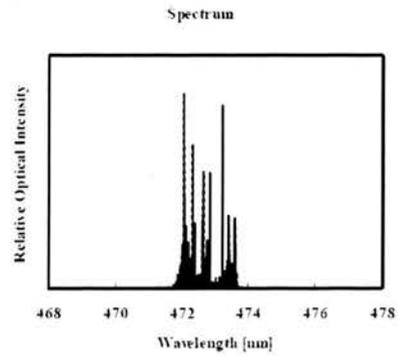
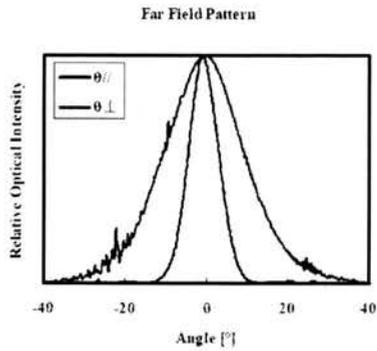
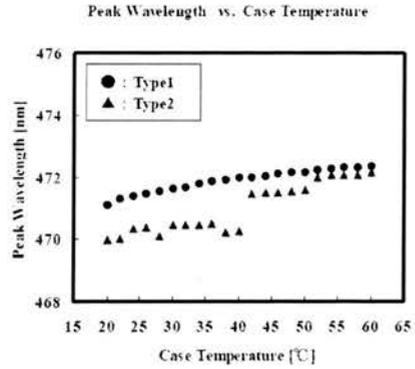
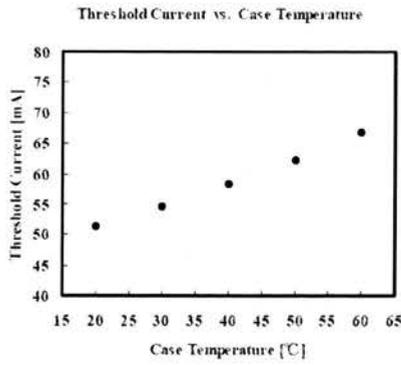
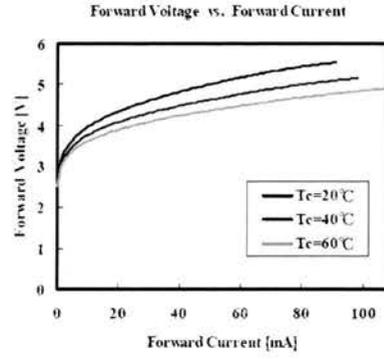
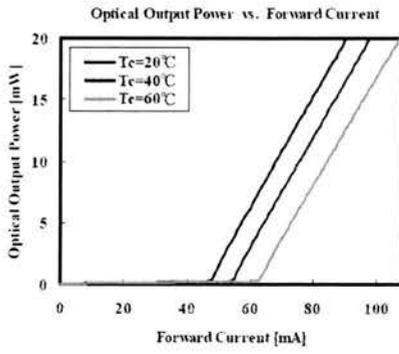
This model is Engineering Sample for evaluation or design purpose only. Life time is not guaranteed.
The above specifications are for reference purpose only and subjected to change without prior notice.

NICHIA CORPORATION
<http://www.nichia.co.jp>

◆ HEAD OFFICE
P.O. BOX 6 ANAN, TOKUSHIMA-KEN 774-8601, JAPAN
PHONE: +81-884-22-2311 FAX: +81-884-21-0148

◆ CONTACT
TOKYO SALES DEPARTMENT OPTOELECTRONICS PRODUCTS DIV.
13F TAMACHI CENTER BUILDING, 34-7, SHIBA 5-CHOME, MINATO-KU,
TOKYO 108-0014, JAPAN
PHONE: +81-3-3456-3108 FAX: +81-3-5440-7330

■ Typical Characteristics



■ Cautions
(1) Safety of Laser light

- Laser beam are extremely dangerous to human eyes. Never look at laser beam directly and/or through optical lens. When handling the LDs, wear appropriate safety glasses to prevent laser light, even any reflections from entering to the eye. Focused laser beam through optical instruments will increase the chance of eye hazard.
- Nichia LDs are classified in Class 3B of IEC60825-1 and 21 CFR Part 1040.10 Safety Standards. It is absolutely necessary to take overall safety measures against User's modules, equipment and systems into which Nichia LDs are incorporated and/or integrated.


(2) Operating method

- The LD shall change its forward voltage requirement and optical output power according to temperature change. Also, the LD will require more operation current to maintain same output power as it degrades. In order to maintain output power, use of APC (Automatic Power Control) is recommended, which use monitor feedback to adjust the operation current.
- Confirm that electrical spike current generated by switching on and off does not exceed the maximum operating current level specified herein above as absolute max rating. Also, employ appropriate countermeasures to reduce chattering and/or overshooting in the Circuit.

(3) Static Electricity

- Static electricity or electrical surges will reduce and degrade the reliability of the LDs. It is recommended to use a wrist strap or anti-electrostatic glove when handling the Product.

(4) Absolute Maximum Rating

- Active layer of LDs shall have high current density and generate high electric field during its operation. In order to prevent excessive damage, the LD must be operated strictly below Absolute Max Rating.

(5) Others

- Nichia LDs described in this brochure are intended to be used for ordinary electronic equipment (such as office equipment, communications equipment, measurement instruments and household appliances). Consult Nichia's sales staff in advance for information on the applications in which exceptional quality and reliability are required, particularly when the failure or malfunction of the LDs may directly jeopardize life or health (such as for airplanes, aerospace, submersible repeaters, nuclear reactor control systems, automobiles, traffic control equipment, life support systems and safety devices).
- The Purchaser must acknowledge that any LD can be failed statically and must design its equipments fail safe design. Prior to use of the LD, please confirm that the LD, as described in Nichia's specifications, meets the life expectancy needs of, and provides the features required by the Circuit and any related modules, equipment and/or systems.
- Nichia prohibit Purchaser from reverse engineering, disassembling, or taking any other steps to derive the structure or design of the LD.
- The appearance and specifications of the product may be modified for improvement without notice. The formal specifications must be exchanged and signed by both parties before large volume purchase begins.
- No unauthorized transmission or reproduction of this document, either in whole or in part, is permitted.

Anexo B - Característica do LED

Optical unit and Calculation

I Preface

For LED applications, intensity and optical power are two important characteristics. It is essential to understand how these characteristics are tested and what kind of devices measure which units. This application note explains the key optical units and provides sample calculations.

II Color

When sunlight travels through a prism, the light divides into seven colors: violet, indigo, blue, green, yellow, orange, and red. These colors are considered monochromatic as they cannot be divided further. The visible spectrum is composed of monochromatic colors arranged in order of increasing wavelength.

As shown in Figure 1, monochromatic light can be defined as a single wavelength. In comparison a white LED has a distributed spectrum as shown in Figure 2.

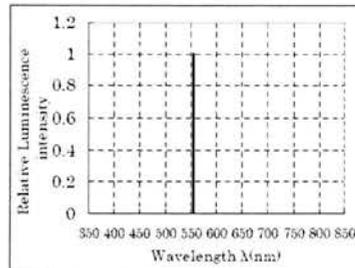


Figure 1: Spectrum Distribution
Monochromatic light of 555nm

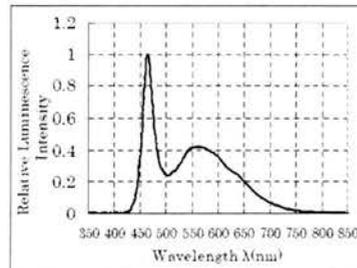


Figure 2: Spectrum Distribution
White LED Light

III. Radiometric and Photometric quantities

- i) Radiometry is defined by light energy (UV – IR) within a defined geometry over time.
- ii) Photometry is governed by radiometric quantities weighted against the human eye sensitivity to visible light.

IV. Power (Flux)

- i) Radiant Flux: The total power emitted by a light source per unit of time. (Watt)
Radiant Flux has no relationship to the eye's sensitivity to visible light. For example 1 Watt of energy in the UV spectrum is invisible to the human eye.
- ii) Luminous Flux: Radiant flux factored by human eye sensitivity (Lumen)
(Integrate Radiant Flux by Spectral luminous Efficacy)

Information in this document is tentative and subject to change without notice for improvement

V. Luminous Efficiency & the human eye

The human eye is sensitive to a portion of the magnetic spectrum with wavelengths between 380 to 780 nanometers. The eye is most sensitive to light with a wavelength of 555nm^{*}. The eye is least sensitive to 380 and 780 nm light. The relationship of eye sensitivity is plotted below in Figure 3. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage = International Commission on Illumination) adopted the standard spectral luminous efficiency $V(\lambda)$ in 1924.

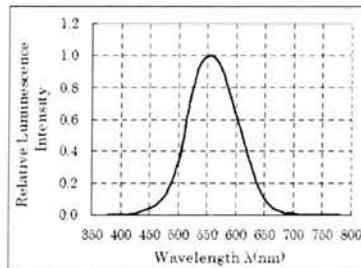


Figure 3: Standard Luminous Efficiency

*Note

- This chart is valid for daytime use (photopic vision)
- Night vision has another plot with a peak at 507nm (scotopic vision)
- The eye sensitivity can be related as shown in the below example
Blue light 470nm is 1/10th as sensitive as green light 555nm.
Therefore for 1 mW of 470 and 555 nm light, the green light is 10x brighter.

VI. Relation between Radiant Flux and Luminous Flux

Luminous flux can be determined by multiplication of the radiant flux by the standard luminous efficiency and the maximum spectral luminous efficiency. The formula is shown below.

* K_m (maximum spectral luminous efficiency) is 683 lm/W at 555nm in the photopic region of human vision. Therefore Luminous Flux = $K_m \times \Phi_e(\lambda) \times V(\lambda)$

Sample calculation of Luminous Flux(lm)

i) Monochromatic wavelength

a) 555nm (Green) Radiation Flux: 1 watt

$$683 \times 1 \times 10^0 [\text{W}] \times 1.000 = 0.683 [\text{lm}]$$

b) Wavelength: 600nm Radiation flux: 3mW

a) The standard luminous efficiency coefficient of 600nm is 0.631. (Refer to Figure 1)

b) Luminous flux is:

$$683 \times 3 \times 10^3 [\text{W}] \times 0.631 = 1.292919 [\text{lm}]$$

Information in this document is tentative and subject to change without notice for improvement.

ii) Light with distributed wavelength

For LEDs with a distributed spectra, the integral of the radiometric power at each wavelength is multiplied by the eye sensitivity plot from 380 to 780 nanometers and then multiplied by the maximum spectral luminous efficiency. The equation is shown below and the figure gives a bar representation of the integration.

$$\Phi_v[\text{lm}] = K_m \int_{380}^{780} \Phi_e[\lambda] V[\lambda] d\lambda$$

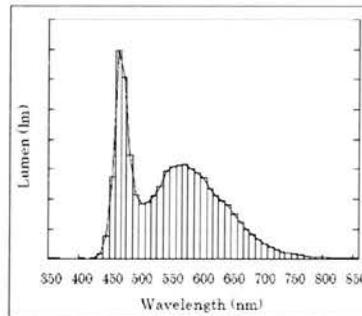


Figure 4 Spectral Distribution of White LED Light

VII. Solid Angle and Luminous Intensity

Luminous intensity is the luminous flux per unit solid angle from the point light source. (unit: cd-candela) It is expressed in lumens per steradian. (cd=lm/sr)

The solid angle (steradian: sr) is an angle in the solid.

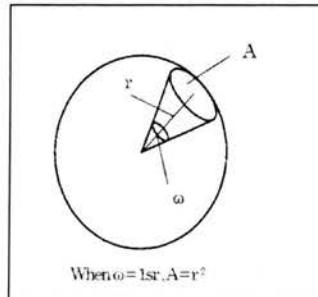
i) Solid angle is defined as the area on a sphere of radius r divided by r². (See figure 5)

1 steradian is a solid angle that radiated area (A) is r² on the sphere of radius r. Because the surface area of the sphere is 4πr² the solid angle is calculated as follows.

$$\omega[\text{sr}] = A/r^2 \quad (\omega[\text{sr}]: \text{solid angle})$$

Moreover, because the surface area of the sphere is 4πr² the solid angle is calculated as follows.

$$\begin{aligned} \omega[\text{sr}] &= A/r^2 = 4\pi r^2 / r^2 \\ &= 4\pi [\text{sr}] \end{aligned}$$



When $\omega = 1\text{sr}$, $A = r^2$

Figure 5: Solid Angle

Information in this document is tentative and subject to change without notice for improvement.

ii) Luminous Intensity

Luminous intensity is the flux per unit solid angle from a point light source. (unit: cd, candela) It is expressed in lumens per steradian (lm/sr). (Refer to figure 6).

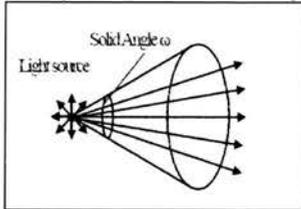


Figure 6 Luminous Intensity

For a point light source, the amount of light that passes in the cone is the same if the cone size changes according to a constant solid angle. Integrating luminous intensity over 2π steradian yields total flux.

VIII. Illuminance

Illuminance is the luminous flux per unit area of incident radiation away from the light source. (unit: Lux, lx) Illuminance can be considered the flux within one square meter: lx = lm/m². An example is shown below.

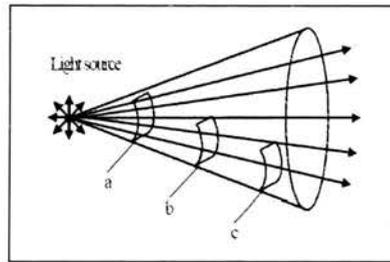


Figure 7: Illuminance

Please refer to Figure 7. Suppose a, b, and c have the same area (1m²). The illuminance is shown by the amount of light (represented by arrows). The farther the distance, the fewer arrows are within the surface area and the lower the luminance.

IX. Relation between illuminance and luminous flux

Sample calculation:

What is the illuminance in 1 and 2m away from the light source?
(The light source: 1 lm and emits light evenly to all the direction.)

i) 1m away

As stated already, the illuminance is the value how much luminous flux (lumen) incident in 1 m².

a) Solid angle at 1 m² of radiated area:

$$\omega \text{ [sr]} = A/r^2 = 1/1^2 = 1 \text{ [sr]}$$

b) Luminous flux: 1 lm

c) Luminous flux/sr \Rightarrow Luminous flux/4 $\pi = 1 \text{ [lm]} / 4 \pi \text{ [sr]}$

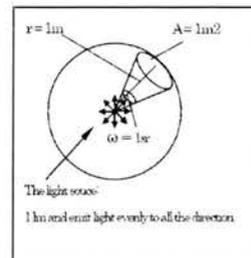


Figure 8: Illuminance and Luminous Flux

Information in this document is tentative and subject to change without notice for improvement.

Luminous flux per 1sr is $1[\text{lm}]/4\pi [\text{sr}]$.

When the solid angle is 1sr, the radiated area in a place 1 m away, the incident luminous flux is $1/4\pi [\text{lm}]$.

The illuminance is calculated as follows.

$$E = \Phi / A [\text{lx}]$$

$$E = 1/4\pi [\text{lm}] / 1[\text{m}^2] = 1/4\pi [\text{lx}]$$

ii) 2m away

a) Solid angle at 1 m² of radiated area: $\omega [\text{sr}] = A/r^2 = 1/2^2 = 1/4 [\text{sr}]$

b) Luminous flux

$$1/4\pi [\text{lm}] \times 1/4 = 1/16\pi [\text{lm}]$$

c) Illuminance

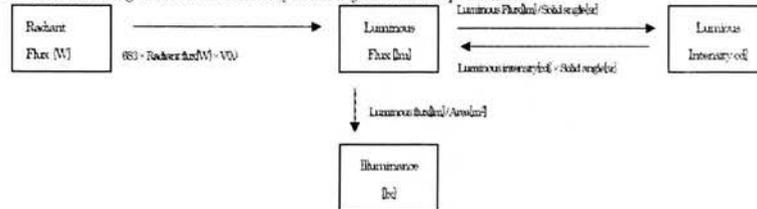
$$E = 1/16\pi [\text{lm}] / 1[\text{m}^2] = 1/16\pi [\text{lx}]$$

When the irradiation distance is doubled, the illuminance becomes 1/4.

This is called "Inverse square law".

X. Relation of the unit

Refer to the following chart for the summary of already mentioned optical units.



XI. Summary

A clear understanding the optical properties gives the user sufficient knowledge to specify and use. To understand the meaning and the relation of the optical unit widen the use of optical information. Making good use of them according to the application is the key factor to use LEDs.

Information in this document is tentative and subject to change without notice for improvement.

Anexo C - Espectrómetro

830 Douglas Ave.
Dunedin, FL 34698
(727)733-2447
Fax:(727)733-3962
www.OceanOptics.com

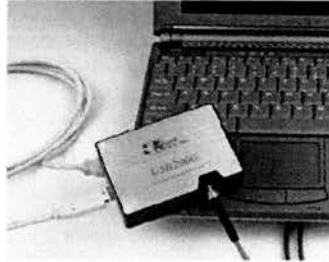


A
HALMA
GROUP
COMPANY

USB2000 Data Sheet

Description

The Ocean Optics USB2000 Spectrometer includes the linear CCD-array optical bench, plus all the circuits necessary for spectrometer operation. The result is a compact, flexible system, with no moving parts, that's easily integrated as an OEM component.



The USB2000 spectrometer is a unique combination of technologies providing users with both an unusually high spectral response and good optical resolution in a single package. The electronics have been designed for considerable flexibility in connecting to various USB2000 series modules as well as external interfaces. The USB2000 interfaces to PCs, PLCs and other embedded controllers through either USB or RS-232 communications. The information included in this guide provides detailed instructions on the connection and operation of the USB2000.

The detector used in the USB2000 spectrometer is a high-sensitivity 2048-element CCD array from Sony, product number ILX511. (For complete details on this detector, visit Sony's web site at www.sony.com. Ocean Optics applies a coating to all ILX511 detectors, so the optical sensitivity could vary from that specified in the Sony datasheet)

The USB2000 operates off of a single +5VDC supply and either a USB or RS-232 interface. The USB2000 is a microcontroller-controlled spectrometer, thus all operating parameters are implemented through software interfacing to the unit.

The USB2000 has a 10 pin external interface to easily integrate with Ocean Optics other modular components to for an entire system.



Features

- High sensitivity of up to 90 photons/counts
- An optical resolution of $\sim 0.3\text{nm}$ (FWHM)
- A wide variety of optics available
 - 14 gratings
 - 6 slit widths
 - 3 detector coatings
 - 6 optical filters
- Integration times from 3 to >30000 ms
- Embedded microcontroller allows programmatic control of all operating parameters
- EEPROM storage for
 - Wavelength Calibration Coefficients
 - Linearity Correction Coefficients
 - Other Configuration Parameters
- Low power of only 450 mW
- 12 bit, 1MHz A/D Converter
- 3 triggering modes
- 2 strobe signals for triggering other devices
- Programmable for Standalone Operation
- Plug-n-Play Interface for PC applications
- CE Certification



Specifications

Specifications	Criteria
Absolute Maximum Ratings: V _{cc} Voltage on any pin	+ 5.5 VDC V _{cc} + 0.2 VDC
Physical Specifications: Physical Dimensions Weight	90 mm x 65 mm x 35 mm 190 g
Power: Power requirement (master) Supply voltage Power-up time	95 mA at +5 VDC 4.5 – 5.5 V ~5s depending on code size
Spectrometer: Design Focal length (input) Focal length (output) Input Fiber Connector Gratings Entrance Slit Detector Filters	Asymmetric crossed Czerny-Turner 42mm 68mm (75, 83, and 90mm focal lengths are also available) SMA 905 14 different gratings 5, 10, 25, 50, 100, or 200 μm slits. (Slits are optional. In the absence of a slit, the fiber acts as the entrance slit.) Sony iLX511 CCD 2 nd and 3 rd order rejection, long pass (optional)
Spectroscopic: Integration Time Dynamic Range Signal-to-Noise Readout Noise (single dark spectrum) Resolution (FWHM) Stray Light Spectrometer Channels	3 – >30,000 msec 2 x 10 ⁶ 250:1 single acquisition 3.5 counts RMS, 20 counts peak-to-peak 0.03 – 10.0 nm varies by configuration (see www.Oceanoptics.com for configuration options) <0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm One
Environmental Conditions: Temperature Humidity	-30° to +70° C Storage & -10° to +50° C Operation 0% - 90% noncondensing
Interfaces: USB RS-232	USB 1.1, 12 Mbps 2-wire RS-232



CCD Overview

CCD Detector

The detector used for the USB2000 is a charge transfer device (CCD) that has a fixed well depth (capacitor) associated with each photodetector (pixel).

Charge transfer, reset and readout initiation begin with the integration time clock going HIGH. At this point, the remaining charge in the detector wells is transferred to a shift register for serial transfer. This process is how the array is read.

The reset function recharges the photodetector wells to their full potential and allows for nearly continuous integration of the light energy during the integration time, while the data is read out through serial shift registers. At the end of an integration period, the process is repeated.

When a well is fully depleted by leakage through the back-biased photodetector, the detector is considered saturated and provides the maximum output level. The CCD is a depletion device and thus the output signal is inversely proportional to the input photons. The electronics in the USB2000 invert and amplify this electrical signal.

CCD Well Depth

We strive for a large signal-to-noise (S:N) in optical measurements so that small signal variations can be observed and a large dynamic range is available. The S:N in photon noise-limited systems is defined and measured as the square root of the number of photons it takes to fill a well to saturation. In the USB2000, the well depth of the CCD pixels is about 160,000 photons, providing a S:N of 400:1 (S:N can also be measured as the saturation voltage divided by near-saturation RMS noise). There is also a fixed readout noise component to all samples. The result is a system with a S:N of ~275:1.

There are two ways to achieve a large S:N (e.g., 6000:1) in CCD detectors where photon noise is predominant.

1. Use a large-well device that integrates to saturation over a long period of time until the photon noise is averaged out by the root of n multiples of a defined short Δt .
2. Use a small-well device that integrates to saturation at one short Δt and then signal average mathematically n times.

Theoretically, both approaches achieve the same results, though there are large differences in actual operation. Traditional spectroscopic instruments use large-well devices and 16-bit ADCs to achieve the defined S:N. The USB2000 uses a small-well device and utilizes signal averaging to achieve the same S:N. A brief comparison of large and small-well devices is shown in the table below.

Anexo D - Medidor de Oxigênio

INTRODUCTION

Your Dissolved Oxygen (DO) meter comes with a polarographic type probe and incorporates a temperature sensor for precision DO readings in water and O₂ in air. Temperature is measured in °C and °F.

It's compact, light-weight yet heavy duty construction makes it ideal for field applications. The RS-232 port enables communication with a computer. A large LCD provides a clear digital readout of DO and temperature simultaneously.

The unit also features automatic temperature control (ATC), % salt compensation, altitude compensation, max-min-avg, hold, automatic shut off, over-range and low battery indicator.

Includes probe-filling electrolyte, a spare diaphragm, a 9V battery, and a hard-shell foam-lined carrying case.

PANEL DESCRIPTION

Fig. 1



- | | |
|----------------------|---|
| 1. LCD | 10. % Salt (salt compensator) |
| 2. Power (On/Off) | 11. mg/L (DO), O ₂ (AIR) selector |
| 3. Hold | 12. O ₂ Cal (calibration selector) |
| 4. °C/°F | 13. ALT (altitude compensator) |
| 5. LCD Contrast Dial | 14. Battery Compartment |
| 6. Record | 15. DIN Input socket |
| 7. Max/Min/Avg | 16. RS232 Cable Interface |
| 8. Factor Adj | 17. Oxygen probe |
| 9. Zero | |

CONSIDERATIONS

Before using your DO meter, check the probe to make sure that it is filled with fresh electrolyte solution. If calibration fails or the measurement is unstable, check both the electrolyte level in the probe and the condition of the diaphragm.

- Unscrew the Electrolyte Holder (1) and unscrew and empty the Electrolyte Container (2).
- Replace the Diaphragm (3) and refill the Electrolyte Container to the brim.
- Reassemble the probe, making sure to place the O-Ring (4) between the Probe Head (5) and the Diaphragm.



CALIBRATION

Calibrate the meter in a well ventilated area prior to each use.

- Disconnect the **OXYGEN PROBE** from the meter.
- Press the **POWER** button to turn the meter on.
- Slide the **mg/L (DO), O₂ (AIR)** selector to **O₂ (AIR)**.
- Press the **ZERO** button — "0.0" should be displayed.
- Connect the **OXYGEN PROBE** and allow the readings to stabilize.
- Complete the calibration process by pressing the **O₂ CAL** button.
- The reading should be 20.9% ±0.1%

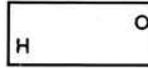
COMPENSATION FACTORS

Your meter features Automatic Temperature Compensation (ATC) between 32~140°F (0~60°C). The reference temperature is 59°F (15°C). It also compensates for the amount of salt in a solution and the altitude above sea level. At sea level, the altitude factor should remain at "0". Readings will be reduced approximately 1.1% for every additional 100 meters. When necessary, apply the following salt and altitude compensation procedures.



% Salt Compensation

- Slide the **mg/L (DO), O₂ (AIR)** selector to **mg/L (DO)**.
- Press the **% SALT** button.
- Each time the **FACTOR ADJ** button is pressed, 1% will be added to the displayed % Salt reading.
- Once your meter displays the correct % Salt, press the **% SALT** button again. Your meter will automatically compensate for the new value until the meter is turned off.
- If your sample liquid does not contain any salt, adjust the salt compensation to 0%.



Referências

- (1) – Mulder-Hardenber, Tutorial on coupling
- (2) - Reinhard Jenny, M.S. Physics, Fundamentals of Fiber Optics
- (3) - Richard B. Thompson, Fluorescence-Based Fiber-Optic Sensors in "Topics in Fluorescence Spectroscopy: Principles" Vol.2, Plenum Press:New York-London 345-363(1991).
- (4) - M. T. Murtagh, D. E. Ackley, and M. R. Shahriari, "Development of a highly sensitive fibre optic O₂/DO sensor based on a phase modulation technique", Electronics Letters **32** (1996), 477-479.
- (5) - Gerard O'Keeffe, Brian D. MacCraith, Aisling K. McEvoy, Colette M. McDonagh, and J. F. McGilp, "Development of LED-based phase fluorimetric oxygen sensor using evanescent wave excitation of a sol-gel immobilized dye", Sensors and Actuators B **29** (1995), 226-230.
- (6) - B. D. MacCraith, V. Ruddy, C. Potter, B. O'Kelly, and J. F. McGilp, "Optical waveguide sensor using evanescent wave excitation of fluorescent dye in sol-gel glass", Electronics Letters **27** (1991), 1247-1248.
- (7) - Robert A. Lieberman, L. L. Blyler, and Leonard G. Cohen, "A distributed fiber optic sensor based on cladding fluorescence", Journal of Lightwave Thechnology **8** (1990), 212-220.
- (8) - Venkatesh Vadde and Vivek Srinivas, "A closed loop scheme for phase-sensitive fluorometric", Review of Scientific Instruments **66** (1995), 3750-3754.
- (9) - Arthur E. Colvin JR., Terry E. Phillips, Joseph A. Miragliotta, R. Ben Givens, and C. Brent Barger, "A novel solid-state oxygen sensor", Johns Hopkins APL Technical Digest **17** (1996), 377-385.
- (10) - F. Baldini, M. Bacci, F. Cosi, A. Del Bianco, and A. M. Scheggi, "Transition metal complexes as indicators for a fiber-optic oxygen sensor", Proc. SPIE 1587 (1991), 74-80.
- (11) - E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, and J. R. Bacon, "Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes", Analytical Chemistry **63** (1991), 337-342.
- (12) - Brian D. MacCraith, Colette M. McDonagh, Gerard O'Keeffe, Aisling K. McEvoy, T. Butler, and F. R. Sheridan, "Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors", Sensors and Actuators B **29** (1995), 51-57.
- (13) - M. Krihak, M. Murtagh, and M. R. Shahriari, "Fiber optic oxygen sensors based on the solgel coating technique", Proc. SPIE 2836 (1996), 105-115.

- (14) - Mehrab Mehrvar, Chris Bis, Jenő M. Scharer, Murray Moo-Young, and John H. Luong, "Fiber-optic biosensors-trends and advances", *Analytical Sciences* **16** (2000), 677-692.
- (15) - Maurice R. Eftink, *Fluorescence Quenching: Theory and Applications* in "Topics in Fluorescence Spectroscopy: Principles" Vol.2, Plenum Press:New York-London 53-120(1991).
- (16) - J. N. Demas, B. A. DeGraff, and Wenying Xu, "Modeling of luminescence quenching-based sensors: comparison of multisite and nonlinear gas solubility models", *Analytical Chemistry* **67** (1995), 1377-1380.
- (17) - Cris D. Geddes, "Optical halide sensing using fluorescence quenching: theory, simulations and applications-a review", *Measurement Science and Technology* **12** (2001), R33-R88.
- (18) - Joseph R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2edn. Kluwer-Plenum:New York (1999).
- (19) - J. N. Demas and B. A. DeGraff, "Applications of luminescent transition metal complexes to sensor technology and molecular probes", *Journal of Chemical Education* **74** (1997), 690- 695.
- (20) - Wenying Xu, Robert Clayton McDonough III, Brandi Langsdorf, J. N. Demas, and B. A. DeGraff, "Oxygen sensors based on luminescence quenching: Interactions of metal Complexes with the polymer supports", *Analytical Chemistry* **66** (1994), 4133-4141.
- (21) - B. A. DeGraff and J. N. Demas, "Luminescent Sensors: Sensor Support", <http://www.chemistry.mcmaster.ca/~iaps/nl-may96/nl-may96.html>
- (22) - Colette M. McDonagh, Brian D. MacCraith, and Aisling K. McEvoy, "Tailoring of sol-gel films for optical sensing of oxygen in gas and aqueous phase", *Analytical Chemistry* **70** (1998), 45-50.
- (23) - Christine Gojon, Bernard Dureault, Nadine Hovnanian, and Christian Guizard, "A comparison of immobilization sol-gel methods for an optical chemical hydrazine sensor", *Sensors and Actuators B* **38-39** (1997), 154-162.
- (24) - Ingo Klimant, Falk Ruckruh, Gregor Liebsch, Achim Stangelmayer, and Otto S. Wolfbeis, "Fast response oxygen micro-optodes based on novel soluble ormosil glasses", *Mikrochimica Acta* **131** (1999), 35-46.
- (25) - Colette M. McDonagh, P. Bowe, K. Mongey, and B. D. MacCraith, "Characterisation of porosity and sensor response times of sol-gel-derived thin films for oxygen sensor applications", *Journal of Non-Crystalline Solids* **306** (2002), 138-148.
- (26) - - Larry L. Hench and Jon K. West, "The sol-gel process", *Chemical Reviews* **90** (1990), 33-72.

(27) - C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". Academic Press:San Diego, CA (1990).

(28) - O. Lev, M. Tsionsky, L. Rabinovich, V. Glezer, S. Sampath, I. Pankratov, and J. Gun, "Organically modified sol-gel sensors", *Analytical Chemistry* **67** (1995), 22A 30A.

(29) - Andrew Mills and Qing Chang, "Modelled diffusion-controlled response and recovery behaviour of a naked optical film sensor with a hyperbolic response to analyte concentration", *Analyst* **117** (1992), 1461-1466.

(30) - Andrew Mills, "Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors", *Sensors and Actuators B* **51** (1998), 60-68.

(31) - Aisling K. McEvoy, Colette M. McDonagh, and Brian D. MacCraith, "Dissolved oxygen sensor based on fluorescence *quenching* of oxygen-sensitive ruthenium complexes immobilized in sol-gel-derived porous silica coatings", *Analyst* **121** (1996), 785-788.

(32) - "5. Electronic Spectroscopy II: Fluorescence Spectroscopy",
<http://www.biologie.unikonstanz.de/folding/6-Fluorescence%20Spec%20PI.pdf>

Paulo Caldas, "Sensores de Fluorescência em Fibra Óptica", FCUP, (2003)

Pedro Jorge, "Investigação e desenvolvimento de sistemas de fibra óptica para realização de espectroscopia de fluorescência", FCUP, (2002)

<http://www.ifi.unicamp.br/~accosta/nota7.htm>

https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/48260/1/SCO2_3.pdf

http://www.rnp.br/newsgen/0203/fibras_opticas.html#ng-8

http://www.linhadetransmissao.com.br/tecnica/fontes_opticas_tipos.htm

<http://www.Oxicur.pt>



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000105223