

Paulo Sérgio de Amorim Caldas

# Sensores de Fluorescência em Fibra Óptica



Departamento de Física  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Paulo Sérgio de Amorim Caldas

# Sensores de Fluorescência em Fibra Óptica



*Dissertação submetida, para a obtenção do  
grau de Mestre em Optoelectrónica e Lasers*

Departamento de Física  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto  
Abril de 2003

Dissertação realizada sob a supervisão do Doutor  
José Luís Campos de Oliveira Santos, Professor  
Associado do Departamento de Física da  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**À minha família e amigos.**

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu supervisor, o Doutor José Luís Campos de Oliveira Santos não só pelo acompanhamento científico essencial, mas também pela motivação que sempre soube transmitir.

Agradeço também ao Pedro Jorge pela participação e sugestões na realização do trabalho laboratorial. Tenho ainda de lhe agradecer a leitura e as correcções sugeridas a este manuscrito

À Carla pelas suas sugestões científicas e interesse no desenvolvimento do trabalho laboratorial.

Ao Rui, Dionisio, Daniel e Jaime pela apoio que deram durante a parte lectiva do mestrado.

Ao meus amigos do INESC pela a sua ajuda e apoio durante o mestrado, em especial à Luísa pela a sua disponibilidade de nos apoiar e isentivar nos momentos mais difíceis.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio que me deram durante o mestrado.

## Sumário

O trabalho realizado nesta Tese enquadra-se na área dos sensores em fibra óptica para detecção de fluorescência. Em especial sensores de fluorescência para detecção de oxigénio.

No primeiro capítulo é apresentada uma introdução genérica aos sensores de fibra óptica e dos sensores de fluorescência.

No segundo capítulo é feita uma breve introdução aos princípios básicos da fluorescência e os respectivos métodos de leitura.

No terceiro capítulo são estudados os concentradores de luz com o objectivo de aplicações às fibras ópticas para acoplamento de luz e desenho de novas cabeças sensoras.

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

No quinto capítulo são apresentados os resultados experimentais da implementação de um sensor em fibra óptica para detecção de oxigénio usando a fluorescência.

## Summary

All the work in this Thesis is in the framework of fiber optical sensors based in fluorescence, in special, for the measurements of oxygen concentrations.

In Chapter 1 is dedicated to generic descriptions of an optical fiber sensor and fluorescence optical sensor.

In Chapter 2 is presented the principles of fluorescence and the respective measurement techniques.

The theory of concentrators is presented in the chapter 4. The claim is applied to optical fiber in launching and new design of head sensing.

In the last chapter is presented the experimental results for the fiber optic oxygen sensor based n fluorescence.

---

*“Depois de um ano de  
investigação, damos conta de que  
o podíamos ter feito numa  
semana”*

*Sir William Henry Bragg,  
físico inglês  
(1862-1942)*

---

---

# Índice

1 – SENSORES EM FIBRA ÓPTICA .....	1
1.1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.2 – CLASSIFICAÇÃO DOS SENSORES.....	4
1.2.1 – Classificação baseada no processo de medição .....	4
1.2.1.1 – Sensores de Intensidade .....	4
1.2.1.2 – Sensores Interferométricos.....	5
1.2.1.2.1 – Interferómetros de duas ondas .....	5
1.2.1.2.2 – Interferómetros de múltiplas ondas.....	8
1.2.1.2.3 – Técnicas de processamento e de detecção em sensores interferométricos de fibra óptica .....	11
1.2.2 – Classificação baseada na função da fibra óptica .....	12
1.2.2.1 – Sensores Extrínsecos e/ou Híbridos .....	12
1.2.2.2 – Sensores Intrínsecos .....	13
1.2.3 – Classificação baseada na aplicação .....	14
1.3 – COMPONENTES BÁSICOS DE UM SENSOR EM FIBRA ÓPTICA .....	14
1.3.1 – Fontes Ópticas.....	14
1.3.2 – Fibra Ópticas.....	16
1.3.3 – Detectores .....	17
1.4 – SENSORES EM FIBRA ÓPTICA BASEADOS EM FLUORESCÊNCIA.....	17
1.4.1 – Introdução .....	17
1.4.2 – Configurações de elementos sensores .....	18
1.4.2.1 – Configuração Topo .....	18
1.4.2.2 – Configuração Campo Evanescente.....	18
1.4.2.3 – Configuração fibra interrompida.....	19
1.4.3 – Separação da Excitação da Emissão.....	19
1.4.4 – Fontes ópticas utiliza nos sensores de fluorescência.....	20
1.5 – TRABALHO A DESENVOLVER .....	21
2 – FLUORESCÊNCIA.....	25

---

---

2.1 – INTRODUÇÃO.....	25
2.2 – DIAGRAMA DE JABLONSKI E DESVIO DE STOKES .....	26
2.3 – TEMPOS DE VIDA DE FLUORESCÊNCIA E EFICIÊNCIA QUÂNTICA .....	28
2.4 – ANÁLISE DA FLUORESCÊNCIA .....	31
2.4.1 – Medição de fluorescência baseada na intensidade .....	31
2.4.2 – Medição de fluorescência baseada nos tempos de vida .....	33
2.4.2.1 – Técnica no domínio do tempo.....	34
2.4.2.2 – Técnica no domínio da frequência .....	38
2.5 – INDICADORES .....	43
2.6 – CONCLUSÃO.....	44
3 – CONCENTRADORES DE LUZ.....	45
3.1 – INTRODUÇÃO.....	45
3.2 – DEFINIÇÃO DA RAZÃO DE CONCENTRAÇÃO: MÁXIMO TEÓRICO E LIMITES .....	46
3.2.1 – Limite termodinâmico de concentração .....	46
3.2.2 – Limites de concentração .....	48
3.3 – CONCENTRADOR CPC .....	51
3.4 – MODIFICAÇÕES NOS CPC IDEAIS.....	57
3.4.1 – CPC dielétrico .....	57
3.4.2 – CPC com ângulo de saída restrito .....	60
3.4.3 – Concentrador para fontes a distâncias finitas .....	64
3.4.4 – Conjugação de 2 CPC .....	67
3.4.5 – Conjugação CPC com lentes .....	69
3.5 – CONCLUSÃO .....	72
4 – FUNDAMENTOS DE UM SENSOR DE OXIGÊNIO.....	73
4.1 – INTRODUÇÃO.....	73
4.2 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS SENSORES QUÍMICOS EM FIBRA ÓPTICA .....	76
4.3 – TEORIA DE QUENCHING.....	77
4.3.1 – Introdução.....	78
4.3.2 – Teoria de <i>Quenching</i> Dinâmico .....	79
4.3.2.1 – Derivação da equação de Stern-Volmer .....	80
4.3.2.2 – Constante bimolecular de <i>quenching</i> .....	82
4.3.5 – Teoria do <i>quenching</i> estático .....	83
4.3.5 – Diferenças entre <i>quenching</i> dinâmico e estático.....	85

---

---

4.3.6 – <i>Quenching</i> dinâmico e estático combinados.....	86
4.3.7 – Desvios da equação de Stern-Volmer.....	88
4.4 – FREQUÊNCIA DE MODULAÇÃO ÓPTIMA .....	90
4.5 – COMPLEXOS METÁLICOS COM TEMPOS DE VIDA LONGOS .....	92
4.5.1 – Introdução .....	92
4.5.2 – Estados dos complexos metálicos .....	94
4.6 – IMOBILIZAÇÃO DOS INDICADORES .....	96
4.6.1 – Processo Sol-gel.....	97
4.6.2 – Controlo da porosidade da matriz .....	99
4.7 – TEMPO DE RESPOSTA DO SENSOR E SENSIBILIDADE.....	101
4.8 – CONCLUSÃO .....	103
5 – SENSOR DE OXIGÉNIO EM FIBRA ÓPTICA.....	105
5.1 – INTRODUÇÃO .....	105
5.2 – CARACTERIZAÇÃO DO LED .....	108
5.3 – ACOPLAMENTO DE LUZ .....	110
5.4 – EFEITO DA ELECTRÓNICA NA FASE E ERRO DA FASE.....	117
5.4 – PREPARAÇÃO DOS FILMES DE SOL-GEL .....	121
5.5 – LIMPEZA DOS SUPORTES DOS FILMES .....	123
5.6 – FABRICO DE FILMES .....	124
5.7 – TESTE DOS ELEMENTOS SENSORES .....	125
5.7.1 – Lamelas.....	128
5.7.1.1 – Lamela TR2.....	129
5.7.1.2 – Lamela TR5 .....	132
5.7.1.3 – Lamela TR6 .....	135
5.7.1.4 – Lamela TR7 .....	138
5.7.1.5 – Lamela TR13 .....	143
5.7.2 – Filme no topo da fibra .....	146
5.7.3 – Ponta de prova com concentrador em fibra óptica .....	152
5.7.3.1 – Teste do concentrador a 75 kHz .....	154
5.7.3.2 – Teste do concentrador a 90 kHz .....	157
5.8 – ANÁLISE DE RESULTADOS .....	162
6 – CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....	167
6.1 – CONCLUSÃO .....	167

---

6.2 – TRABALHO FUTURO.....	168
ANEXOS.....	169
ANEXO 1 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA.....	170
ANEXO 2 – ESPECIFICAÇÕES DO FOTODETECTOR PDA55 .....	171
ANEXO 3 – ACOPLADOR .....	174
ANEXO 4 – CARACTERÍSTICAS DO LED .....	175
ANEXO 5 – CARACTERÍSTICAS DO FILTRO.....	177
ANEXO 5 – TABELA DAS LAMELAS COM SOL-GEL .....	178
REFERÊNCIAS.....	183

---

## 1 – Sensores em Fibra Óptica

### 1.1 – Introdução

A área da instrumentação e medição, no que diz respeito ao desenvolvimento de sensores, é uma das que mais rapidamente se tem expandido nos anos mais recentes. Um sensor é basicamente um transdutor, isto é, consiste num dispositivo que transforma um sinal de energia de uma determinada espécie num sinal de energia de espécie diferente, com a finalidade de transmitir informação.

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.

Nas últimas épocas os sensores convencionais (electrónicos) começaram, para certas aplicações, a serem substituídos por sensores ópticos. As grandes vantagens dos sensores ópticos resultam do facto de serem baseados em materiais dieléctricos, logo imunes a interferências electromagnéticas. Por outro lado são de uma enorme versatilidade originada pelo elevado número de parâmetros independentes que caracterizam a radiação, nomeadamente intensidade, comprimento de onda, frequência, fase e polarização, todas elas potencialmente sensíveis a determinadas grandezas físicas. Contudo, estes sensores apresentam uma desvantagem originada pela exigência de uma grande estabilidade ambiental, pois as perturbações mecânicas e ambientais podem provocar desalinhamentos ópticos, restringindo a sua utilização unicamente a situações favoráveis.

Com o aparecimento das fibras ópticas esta situação foi alterada. Inicialmente usadas apenas como meio de transmissão de informação a taxas elevadas e a distâncias consideráveis, o seu enorme desenvolvimento em sistemas de comunicação óptica levou a que no final da década 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. Sabendo-se a amplitude destas alterações torna-se possível, em princípio, determinar as variações das grandezas físicas. O surgimento 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, de início os sensores baseados em fibra óptica não tiveram uma grande implementação 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. 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 (Figura 1.1).

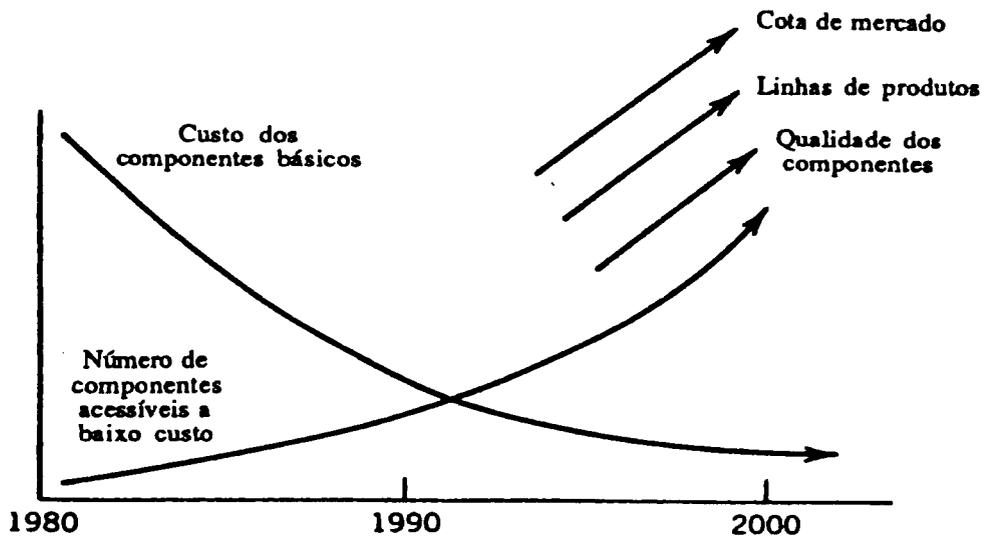


Figura 1.1 – Componentes utilizados pelos sensores de fibra óptica.

Presentemente, os sensores em fibra óptica já permitem a detecção de uma grande gama de mensurandos físicos e químicos. Na Tabela 1.1 são apresentados exemplos de grandezas cuja a medição pode ser efectuada por este tipo de sensores.

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

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

## 1.2 – Classificação dos Sensores

Como consequência da existência de uma grande gama de sensores em fibra óptica, estes podem ser classificados de várias formas. Em seguida são descritas as principais formas de classificação de sensores, baseando-se esta na função da fibra óptica, no processo de modulação/desmodulação do sinal medido, e no tipo de aplicação [1, 2].

### 1.2.1 – Classificação baseada no processo de medição

Considerando o processo de modulação/desmodulação do sinal, os sensores de fibra óptica podem ser designados como sensores de intensidade (amplitude), de fase, de frequência ou de polarização. Desde que a detecção seja feita tendo por base a modulação da fase, da frequência ou da polarização da portadora óptica estamos perante sensores interferométricos, também referidos como coerentes. Os sensores baseados na modulação da amplitude da portadora óptica são também designados de sensores incoerentes, sendo os de mais fácil implementação. Naturalmente, a utilização de sensores de base coerente ou incoerente tem implicações no tipo de dispositivos ópticos a utilizar no sistema sensor, particularmente ao nível da fonte óptica.

#### 1.2.1.1 – Sensores de Intensidade

Os sensores de intensidade (modulação da intensidade óptica) constituíram a primeira geração de sensores de fibra óptica [3].

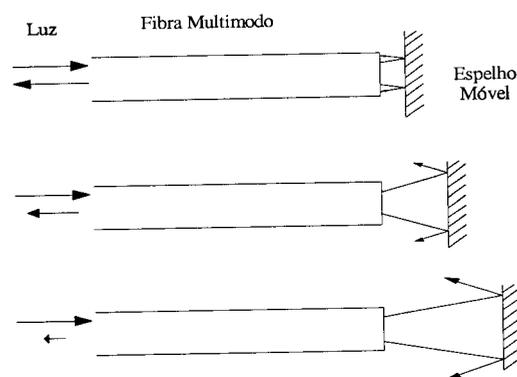


Figura 1.2 – Princípio de funcionamento de um sensor de intensidade em fibra óptica baseado na reflexão num espelho.

Neste tipo de sensores a intensidade luminosa transmitida pela fibra é variada por um mecanismo próprio, por exemplo a modulação por reflexão num espelho móvel, onde a variação da posição do espelho provoca uma variação da potência luminosa captada pela fibra (Figura 1.2). Estes sensores usam geralmente fibras multimodo e leds (fontes incoerentes), sendo simples, fáceis de reproduzir e económicos. No entanto estão sujeitos a erros devido a flutuações da potência óptica originadas na fonte óptica ou ao longo do sistema óptico.

### 1.2.1.2 – Sensores Interferométricos

Nos sensores interferométricos, a grandeza física que se pretende medir actua na fibra óptica modulando a fase da radiação transmitida pela fibra. As variações de fase da radiação são obtidas pela comparação da fase da radiação que atravessa a região onde actua o mensurando, com a fase da radiação proveniente da mesma fonte óptica, mas que percorre um caminho óptico diferente, protegido da acção do mensurando (onda de referência). Estes sensores são construídos em fibras monomodo e utilizam fontes coerentes (por exemplo, díodos laser), podendo ser implementados totalmente em fibra óptica seguindo as configurações interferométricas clássicas. Em geral, os sensores interferométricos podem ser classificados em duas classes [4, 5]:

- Sensores interferométricos de duas ondas;
- Sensores interferométricos de múltiplas ondas.

#### 1.2.1.2.1 – Interferómetros de duas ondas

Nos sensores interferométricos de duas ondas, a amplitude da radiação proveniente da fonte é dividida por um acoplador direccional (AD) em duas ondas que percorrem caminhos diferentes antes de serem recombinadas. Nestes interferómetros, as configurações mais utilizadas são a de Michelson e a de Mach-Zehner, representadas nas Figura 1.3 e Figura 1.4, respectivamente.

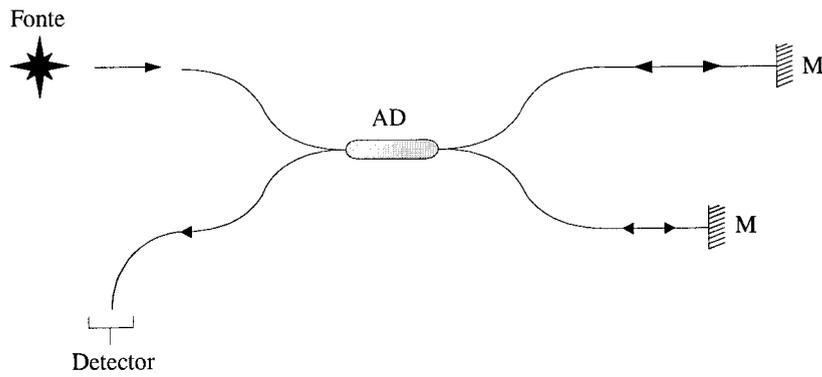


Figura 1.3 – Interferômetro de Michelson.

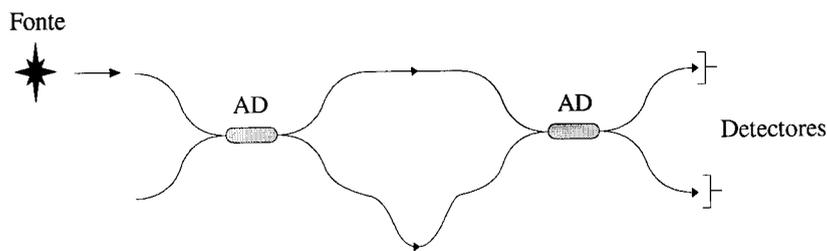


Figura 1.4 – Interferômetro de Mach-Zehnder.

Outro tipo de interferômetro de duas ondas é o dos interferômetros diferenciais (Figura 1.5). São similares aos interferômetros de Michelson e Mach-Zehnder, mas com a diferença de as duas ondas se propagarem numa única fibra, sendo ambas sujeitas à acção do mensurando, embora com níveis diferentes.

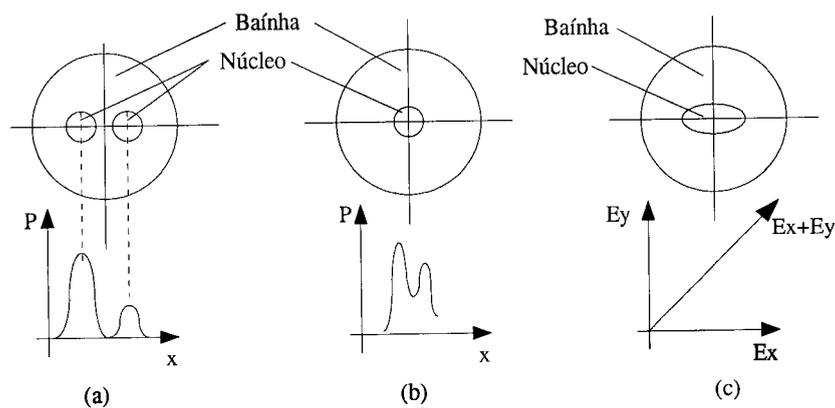


Figura 1.5 – Interferômetros diferenciais: (a) Fibra de dois núcleos; (b) Fibra de “dois modos”; (c) Fibra birrefringente.

As ondas de sinal e de referência são proporcionadas pela radiação que se propaga em dois modos distintos da fibra óptica. Estes dois modos podem ser conseguidos utilizando uma

fibra monomodo em que se propaga radiação com um comprimento de onda que provoque uma frequência normalizada ligeiramente superior a 2.4. Em alternativa, pode-se usar uma fibra birrefringente. Nesta situação as duas ondas propagam-se nos dois modos ortogonais de polarização correspondentes aos eixos ópticos, com índices de refração diferentes, provocando assim uma diferença de fase entre essas duas ondas. Uma outra solução passa pelo fabrico de fibras monomodo com dois núcleos.

Um outro tipo de interferómetro de duas ondas é o interferómetro de Sagnac (Figura 1.6). Nesta configuração, as duas ondas percorrem o mesmo percurso, mas em sentidos opostos. Este interferómetro não pode ser utilizado da mesma forma que os anteriores, visto que ambas as ondas são sujeitas à acção do mensurando. No entanto, a rotação do interferómetro em torno de um eixo perpendicular ao seu plano provoca uma não reciprocidade do sistema, que é sentida por este tipo de configuração interferométrica. Este tipo de interferómetro é utilizado em giroscópicos com aplicações na aeronáutica.

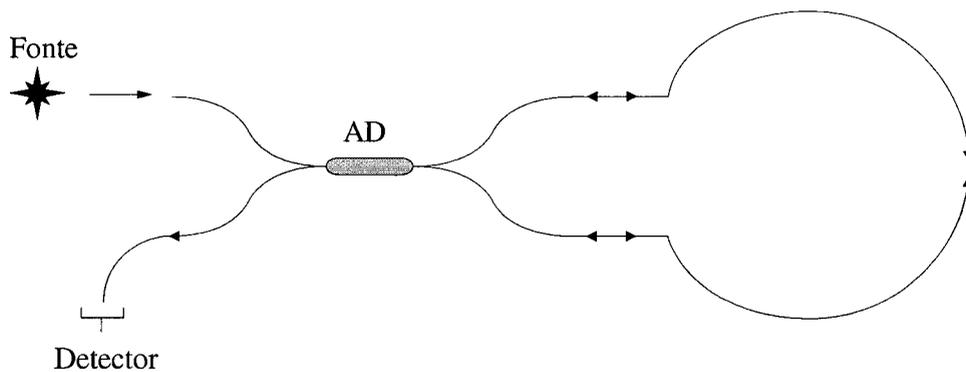


Figura 1.6 – Interferómetro de Sagnac.

Todos os interferómetros de duas ondas exibem uma função de transferência com respeito à diferença de fase da forma:

$$I_{out} = \frac{I_{in}}{2} [1 + V \cos \phi] \quad (1.1)$$

em que  $I_{out}$  é a potência óptica que incide no detector,  $I_{in}$  a potência óptica de entrada no interferómetro,  $\phi$  é a diferença de fase entre as ondas de sinal e de referência e  $V$  é a visibilidade (ou contraste) das franjas de interferência, definida por:

$$V = \frac{I_{out}^{max} - I_{out}^{min}}{I_{out}^{max} + I_{out}^{min}} \quad (1.2)$$

em que  $I_{out}^{max}$  e  $I_{out}^{min}$  são os valores máximo e mínimo da intensidade das franjas de interferência, respectivamente. Assim, a visibilidade depende da razão das potências ópticas das ondas interferentes e, também, do grau de coerência da fonte óptica.

Apesar da função de transferência ser idêntica para todos os interferómetros de duas ondas, a dependência analítica da diferença de fase óptica entre as duas ondas depende da configuração usada. Na Tabela 1.2 apresenta-se um resumo das configurações de interferómetros de duas ondas com a respectiva diferença de fase óptica.

Tipo de configuração	Fase óptica
Michelson	$\phi = \frac{4n\pi L}{\lambda}$
Mach-Zehnder	$\phi = \frac{2n\pi L}{\lambda}$
Diferenciais	$\phi = \frac{2(n_1 - n_2)\pi L_f}{\lambda}$
Sagnac	$\phi = \frac{8\pi\omega AN}{c\lambda}$

Tabela 1.2 – Configurações de interferómetros de duas ondas e respectiva dependência para a fase óptica.

Das variáveis da Tabela 1.2,  $n$  é o índice de refração da fibra,  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração correspondentes aos modos (espaciais ou de polarização) presentes nas configurações diferenciais,  $L$  é a diferença de percursos geométricos entre as duas ondas,  $L_f$  é o comprimento da fibra,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $\omega$  a velocidade angular de rotação do anel,  $A$  a área do mesmo e  $N$  o número de espiras de fibra.

### 1.2.1.2.2 – Interferómetros de múltiplas ondas

Nos interferómetros de múltiplas ondas a radiação proveniente da fonte óptica é dividida por múltiplos percursos antes de ocorrer a recombinação. Uma forma simples de conseguir esta situação consiste em construir uma cavidade óptica que possua um único percurso, o qual é atravessado diversas vezes pela radiação incidente. Se a cavidade funcionar como região de medição, o mensurando actuará na radiação que se propaga em cada percurso, multiplicando assim o seu efeito sobre a radiação. Exemplos importantes de interferómetros deste tipo são:

- Interferómetro de Fabry-Perot;

- Interferómetro em Anel;
- Rede periódica de Bragg.

Cada um destes interferómetros tem uma função de transferência característica, a qual difere da dos interferómetros de duas ondas principalmente por exibir um comportamento ressonante.

Na Figura 1.7 está representado um interferómetro de Fabry-Perot. Este tipo de cavidade consiste simplesmente em duas extensões de fibra óptica monomodo com faces cortadas perpendicularmente ao eixo e parcialmente reflectoras.

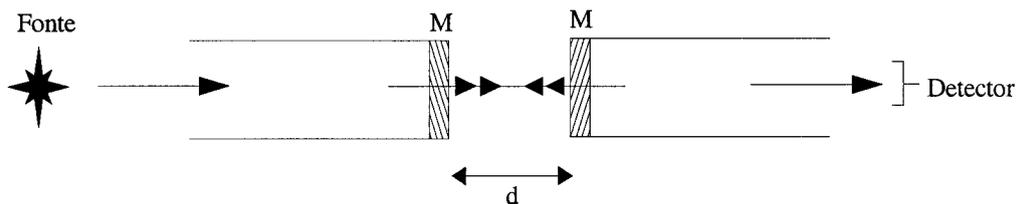


Figura 1.7 – Interferómetro de Fabry-Perot.

A função de um Fabry-Perot em transmissão é dada por:

$$I_{out} = \frac{I_{in}}{1 + \left( \frac{4R}{(1-R)^2} \right) \sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right)} \quad (1.3)$$

em que R é a reflectividade das interfaces ópticas (considera-se para o caso que as superfícies espelhadas não tem perdas), d é a separação entre elas, n o índice de refração efectivo da cavidade,  $\lambda$  o comprimento de onda e  $\phi$  a fase óptica dada por:

$$\phi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (1.4)$$

Outro tipo de interferómetro de múltiplas ondas é o interferómetro em anel. O interferómetro em Anel (Figura 1.8) baseia-se no acoplamento parcial da radiação óptica através de um acoplador direccionado (AD) para um anel em fibra que fará circular a radiação. O sinal de interferência transmitido é a sobreposição das múltiplas ondas que são geradas por acoplamento sucessivo da radiação para o anel em fibra. Quando a radiação que é reacoplada

no anel, após ter percorrido uma volta completa, se encontra em fase com a radiação que está a ser acoplada pela primeira vez, tem-se a situação de interferência construtiva. Se, pelo contrário, a radiação não estiver em fase com a incidente tem-se uma interferência destrutiva.

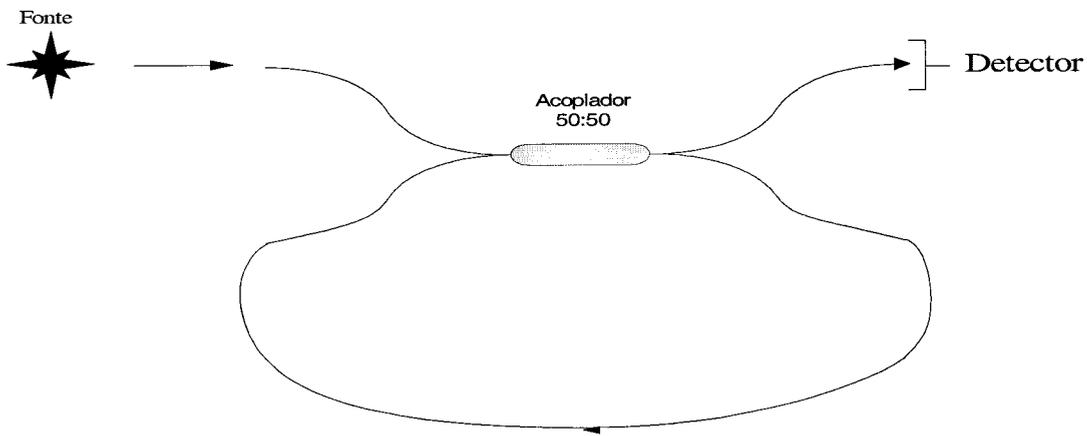


Figura 1.8 – Interferómetro em Anel.

Na situação de interferência construtiva e com uma escolha apropriada do coeficiente de acoplamento ( $k$ ) do acoplador direccionado, nenhuma radiação é transmitida pela saída do interferómetro. A função de transferência que traduz este comportamento é dada por:

$$I_{out} = I_{in} e^{2\alpha L} (1-k) \left[ 1 - \frac{k^2}{k^2 + 4(1-k) \sin^2\left(\frac{\phi}{2}\right)} \right] \quad (1.5)$$

onde  $\alpha$  é o factor de atenuação da fibra óptica e  $L$  o comprimento de fibra do anel.

Um outro processo de se conseguir um sensor deste tipo é através da utilização de uma rede de Bragg (Figura 1.9). Nesta situação, cada onda elementar é originada pela reflexão parcial em diferentes reflectores distribuídos em série.

Um conjunto igualmente espaçado de pequenos reflectores pode ser fabricado na própria fibra variando periodicamente o índice de refração do núcleo ao longo de um comprimento de fibra desejado (os reflectores correspondem às regiões sombreadas -  $n_{high}$ ). Em cada interface, entre as duas regiões de índice de refração diferente, uma pequena reflexão ocorre, sendo a intensidade total da onda reflectida determinada pela sobreposição de todas as componentes individuais reflectidas, apresentando um máximo de amplitude quando estas se encontram em fase.

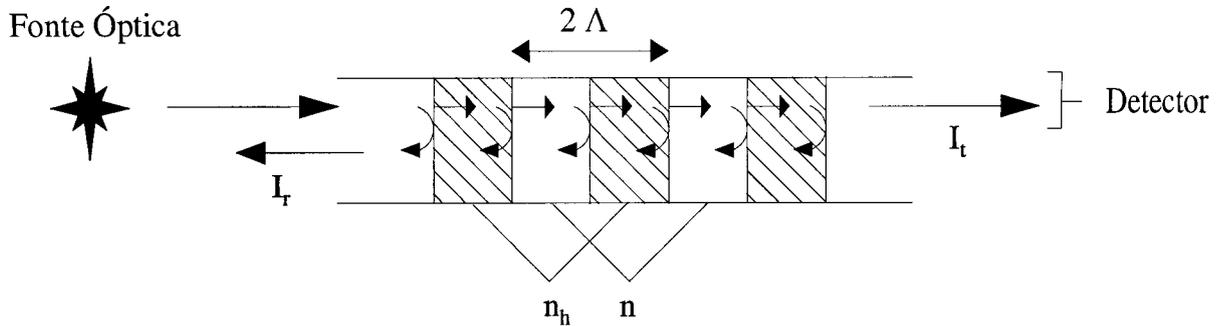


Figura 1.9 – Interferómetro com rede de Bragg.

Esta situação acontece quando a separação ( $\Lambda$ ) entre cada par adjacente de superfícies reflectoras é igual a metade do comprimento de onda da radiação que se propaga na fibra (condição de Bragg):

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2n} \quad (1.6)$$

em que  $n$  é o índice efectivo do núcleo da fibra.

#### 1.2.1.2.3 – Técnicas de processamento e de detecção em sensores interferométricos de fibra óptica

As técnicas de detecção e de processamento de sinal para este tipo de sensores podem ser classificadas genericamente em dois grupos: técnicas homodinas e heterodinas.

As técnicas homodinas podem ser definidas como aquelas em que as ondas de sinal e de referência têm a mesma frequência quando interferem entre si. Neste caso, a informação de interesse mantém-se na banda de frequência original. No sistema heterodino, a frequência óptica numa das ondas (às vezes nas duas) é alterada de forma a se produzir uma frequência de batimento à saída do interferómetro. Desta forma, a informação de sinal aparece na fase da sub-portadora a essa frequência de batimento.

Na Tabela 1.3 estão resumidas as duas principais técnicas e os seus vários subgrupos [5, 6].

Técnicas homodinas	Simple	Os sinais são recuperados pela análise directa da saída do interferómetro
	Activas	Os sinais são obtidos na forma de sinais de erro, os quais são utilizados para manter o interferómetro em quadratura
	Passivas	Os sinais são recuperados por acções externas ao interferómetro, ou pela análise de saídas do interferómetro em quadratura
Técnicas Heterodinas	Reais	A frequência óptica é modificada num dos braços (ou nos dois) do interferómetro
	Virtuais	Produz-se uma portadora electrónica pela utilização de técnicas de modulação periódica da fase da radiação
	Sintéticas	Produz-se uma portadora electrónica pela geração de componentes em quadratura a partir da saída do interferómetro.

Tabela 1.3 – Técnicas de detecção e processamento em sensores interferométricos.

### 1.2.2 – Classificação baseada na função da fibra óptica

Os sensores também podem ser classificados em duas categorias distintas tendo em conta a sua função no processo de medição: Sensores Extrínsecos e/ou Híbridos e Sensores Intrínsecos [7, 8].

#### 1.2.2.1 – Sensores Extrínsecos e/ou Híbridos

Os Sensores Extrínsecos e/ou Híbridos são caracterizados pelo facto do mensurando actuar numa região externa à fibra óptica, sendo a fibra apenas utilizada como canal óptico de transporte da radiação até ao local de monitorização, e deste até ao bloco receptor.

O elemento sensor externo pode ser baseado em componentes ópticos ou em tecnologia electrónica, sendo neste caso a radiação que é transportada pela fibra convertida em energia eléctrica que depois será codificada pela informação do mensurando. Este tipo de sensor apesar

de ser extrínseco é normalmente designado por sensor híbrido. De qualquer forma, em ambos os tipos a informação proveniente do sensor é enviada de novo pela mesma fibra ou por outra fibra para posterior processamento. Assim, os termos híbrido ou extrínseco são usados indiferentemente (Figura 1.10).

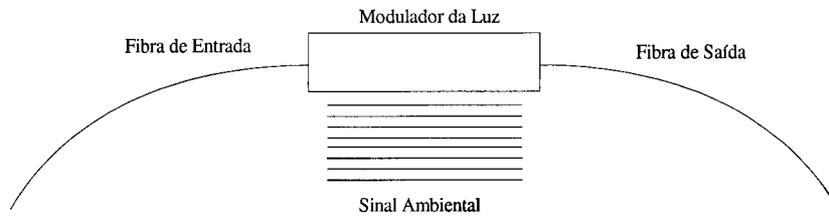


Figura 1.10 – Sensor Extrínseco/Híbrido.

### 1.2.2.2 – Sensores Intrínsecos

Nos Sensores Intrínsecos o mensurando actua directamente na fibra, alterando uma ou mais propriedades ópticas da radiação guiada (amplitude, polarização, frequência ou fase), pelo que o elemento sensor é a própria fibra (Figura 1.11).

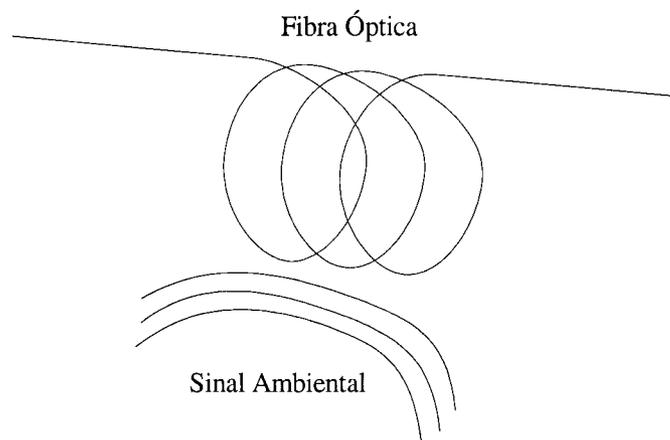


Figura 1.11 – Sensor Intrínseco.

Este tipo de sensores pode ainda dividir-se em duas classes:

- Directos – em que o mensurando modula o caminho óptico directamente, alterando as propriedades da fibra.

- Indirectos – o mensurando modula o caminho óptico através de um elemento sensor auxiliar (a fibra é revestida com um filme ou acoplada a outro material) de modo a torna-se mais sensível ao mensurando de interesse.

### 1.2.3 – Classificação baseada na aplicação

Os sensores também podem ser classificados quanto à sua aplicação. Estes podem ser sensores físicos (medição de temperatura, deformação), sensores químicos (medição de pH, oxigénio, análise de gases, estudos de espectroscopia) e sensores bio-médicos (biosensores e parâmetros fisiológicos). Tantos os sensores de intensidade como os interferométricos podem ser considerados nas aplicações anteriores. Também existem sensores baseados em fluorescência que são usados para medir tanto parâmetros físicos (temperatura) como químicos (oxigénio, pH). Neste tipo de sensores a radiação é modulada em comprimento de onda pelo material fluorescente, sendo as propriedades de fluorescência modificadas pela interação do mensurando.

## 1.3 – Componentes Básicos de um Sensor em Fibra Óptica

De uma forma simples, um sistema sensor em fibra óptica é constituído por (Figura 1.12): fonte de luz, fibra óptica (que pode servir de meio de transporte de luz e também como elemento sensor), fotodetectores, desmoduladores e unidade processamento de sinal com a respectiva electrónica associada.

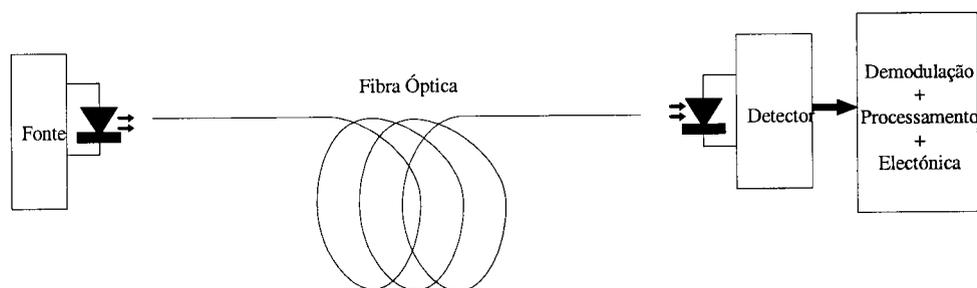


Figura 1.12 – Esquema de um sistema sensor em fibra óptica.

### 1.3.1 – Fontes Ópticas

Existem vários tipos de fontes ópticas, com propriedades e características diversas, que são utilizadas nos sensores em fibra óptica. Contudo, as fontes de luz baseadas em semicondutores oferecem uma grande vantagem devido ao seu tamanho, custo e potência consumida. Os led e os díodos laser são os tipos de fontes ópticas mais usadas em sensores, dependendo a sua utilização do tipo de sensor. Os led são usados normalmente em sensores de intensidade e os díodos laser em sensores interferométricos/polarimétricos.

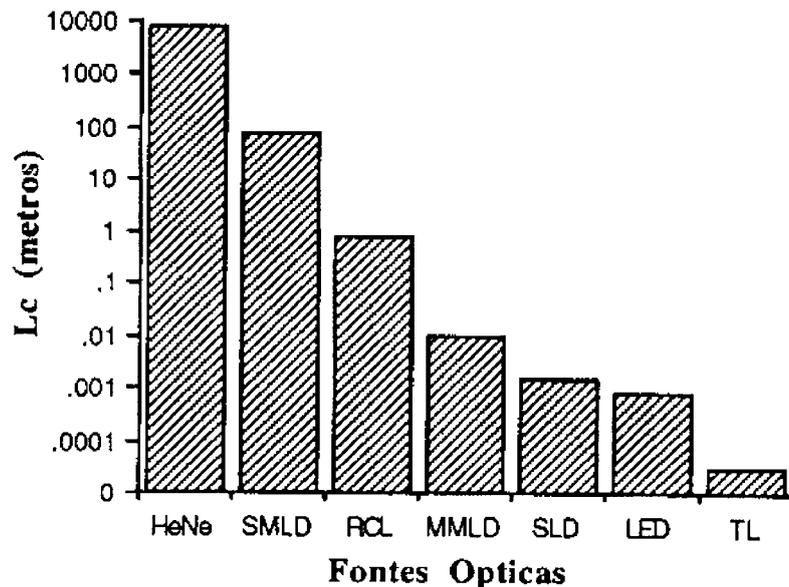


Figura 1.13 – Comprimentos de coerência de varias fontes ópticas.

Uma das características das fontes utilizadas em algumas aplicações importantes de sensores é serem monocromáticas ou quase-monocromáticas, ou seja, a fonte óptica ilumina o sistema com uma frequência bem definida. Esta situação é exigida, por exemplo, em sensores interferométricos. Se a fonte tiver uma emissão instável, originará uma variação de fase indesejável à saída do interferómetro, o que compromete a medida de diferenças de fase associadas à alteração do caminho óptico pelo mensurando.

Outra característica importante é o comprimento de coerência da fonte (Figura 1.13). Para algumas aplicações usam-se fontes de baixa coerência, sendo estas caracterizadas pelo facto de possuírem coerência espacial suficiente para garantir uma boa eficiência de acoplamento de radiação na fibra. Para sensores baseados na modulação da intensidade este tipo de fontes são as mais utilizadas. No caso de sensores interferométricos, as fontes utilizadas têm de possuir um comprimento de coerência elevado.

### 1.3.2 – Fibra Ópticas

Como já foi referido, o desenvolvimento das fibras ópticas potenciou a utilização dos sensores ópticos. Estas têm a vantagem de serem leves, feitas a partir de materiais dieléctricos e podem ser utilizadas tanto para o transporte da radiação como constituindo o elemento sensor.

As fibras ópticas são, basicamente, estruturas cilíndricas e finas que suportam a propagação de luz por reflexão interna total. Tipicamente, as fibras ópticas são constituídas por um núcleo e por uma bainha de sílica. Contudo, existem outros tipos de materiais que podem ser usados para o fabrico de fibras, como por exemplo o plástico.

As fibras usadas em sensores em fibra óptica podem ser multimodo ou monomodo. As fibras multimodo possuem um diâmetro de núcleo muito maior que o comprimento de onda. As fibras *standard* possuem um núcleo da ordem dos 50  $\mu\text{m}$ . No entanto, existem fibras com diâmetros maiores. O perfil de índice do núcleo pode ser uniforme (degrau) ou gradual (parabólico). Este tipo de fibra é usado em sensores de intensidade pois permitem o fácil acoplamento da luz e intensidades luminosas consideráveis, sendo pois favorável a utilização de leds.

As fibras monomodo são designadas desta forma devido ao facto de só permitirem a propagação do modo fundamental através da escolha apropriada dos parâmetros da fibra. Estes parâmetros estão relacionados entre si pela fórmula da frequência normalizada, dada por:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (1.7)$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $a$  o raio do núcleo,  $n_1$  e  $n_2$  os índices de refração do núcleo e da bainha respectivamente. Quando  $V < 2.405$  a condição para propagação monomodo é assegurada (na realidade a fibra não é verdadeiramente monomodo pois subsistem guiados os dois modos degenerados de polarização). As fibras monomodo são essencialmente usadas em sensores interferométricos. Devido ao reduzido diâmetro de núcleo ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) o alinhamento é um factor crítico neste tipo de sensores.

Actualmente existem vários tipos de fibra, desde fibras dopadas com terras raras para amplificadores em fibra (EDFA), fibras birrefringentes para manter a polarização, fibras fluorescentes, etc. As características particulares destes variados tipos de fibra podem ser utilizadas com vantagem em sistemas sensores em fibra óptica.

### 1.3.3 – Detectores

Fotodíodos semicondutores (PD) e fotodíodos de avalanche (APD) são os mais utilizados em sensores de fibra óptica. O APD tem uma alta sensibilidade a níveis reduzidos de iluminação devido ao ganho próprio causado pela multiplicação em avalanche, mas tem a desvantagem de precisar de alimentação de alta tensão (tipicamente 100 V).

Os vários mecanismos de ruído associados com o circuito do detector e electrónica limitam a capacidade final de detecção. Os ruídos térmico e de tipo *shot* são as fontes principais que é necessário minimizar para se ter um bom desempenho do bloco de detecção.

A resposta do detector é função do comprimento de onda. Assim, os PD's de silício são adequados para comprimentos de onda no visível e IR próximo.

Geralmente não existe limitação na largura de banda devido ao detector como tal, sendo esse limite imposto pela electrónica associada.

## 1.4 – Sensores em Fibra Óptica baseados em Fluorescência

### 1.4.1 – Introdução

A tecnologia dos sensores de fibra óptica tem potenciado uma grande variedade de aplicações. Nos últimos anos tem surgido o desenvolvimento deste tipo de sensores para aplicações nas áreas da medicina, do ambiental, da química e da biologia. Em muitas destas áreas o sinal detectado corresponde à fluorescência<sup>1</sup> de um indicador [9].

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.

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 [9], possibilitando assim multiplexagem óptica numa enorme largura de banda.

---

<sup>1</sup> O termo fluorescência é usado de uma forma genérica para os processos de fotoluminescência, tais como a fluorescência e a fosforescência, excepto quando a distinção é importante.

## 1.4.2 – Configurações de elementos sensores

Nos sensores intrínsecos a zona de detecção é frequentemente denominada por cabeça sensora. Esta região de detecção activa a (zona onde está o indicador fluorescente), pode estar localizada numa das faces da fibra – configuração topo, localizada na superfície lateral da fibra – configuração campo evanescente, ou entre extensões de fibra – configuração fibra interrompida.

Nas configurações indicadas, o material fluorescente (indicador), pode ser imobilizado através de membranas, polímeros, gel, sol-gel ou matrizes similares [10]. A escolha da matriz para imobilização do indicador depende sempre da aplicação pretendida para o sensor. Contudo é importante que estas matrizes possibilitem a imobilização do indicador sem alterar as suas propriedades, que sejam mecanicamente fortes e duráveis sobre condições experimentais e que permitam uma rápida difusão do mensurando [10].

### 1.4.2.1 – Configuração Topo

A configuração topo representada na Figura 1.14 é a mais utilizada para sensores de absorção e de fluorescência.



Figura 1.14 – Configuração Topo.

Nesta configuração a fibra serve unicamente como guia da radiação para e da matriz que contém o indicador. Exemplo de um sensor deste tipo são os sensores para detecção de oxigénio [11]. Esta configuração é usada para detecção em regiões onde o acesso é muito restrito. Além disso, para além de ser de fácil implementação, o facto de o sinal do indicador ser normalmente reduz os problemas na detecção e processamento de sinal.

### 1.4.2.2 – Configuração Campo Evanescente

Outro tipo de configuração está representado na Figura 1.15, sendo baseada na detecção do campo evanescente.



Figura 1.15 – 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 [12, 13, 14].

#### 1.4.2.3 – Configuração fibra interrompida

A configuração designada de fibra interrompida está representada na Figura 1.16 e faz uso de fibras porosas.

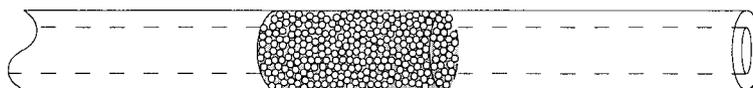


Figura 1.16 – Configuração fibra interrompida.

A região activa está inserida na fibra através de uma secção porosa [15, 16]. Nesta configuração também pode ser obtida uma detecção distribuída por introdução de várias secções sensoras ao longo da fibra.

#### 1.4.3 – Separação da Excitação da Emissão

Um dos problemas dos sensores em fibra óptica baseados em fluorescência é a separação entre a radiação de excitação e de emissão. Apesar de o comprimento de onda da radiação de emissão ser mais longo, a presença de alguma radiação de excitação na detecção do sinal vai

contribuir para o aumento do ruído. Assim, para se conseguir uma boa razão sinal/ruído, a solução passa por tentar separar o melhor possível a radiação de emissão da radiação de excitação. O processo mais simples consiste em utilizar fibras distintas para a excitação e para a fluorescência do elemento sensor. Esta configuração tem a vantagem de ser simples mas tem a desvantagem de colectar também luz de excitação originada por espalhamento e exigir uma concepção difícil para o caso da configuração topo. Geralmente este tipo de solução usa aglomerados de fibra óptica.

Como alternativa existe a possibilidade de usar a mesma fibra para a guiagem simultânea da radiação de excitação e de emissão do indicador. Este método tem a vantagem de proporcionar elementos sensores de menor dimensão, o que em certas aplicações pode ser importante. Geralmente este tipo de configuração usa acopladores direccionais na sua implementação. Contudo, neste caso é preciso fazer a separação da emissão da excitação na zona de detecção do sinal. Esta separação é baseada no facto de a excitação e a emissão terem comprimentos de onda ou características espaciais diferentes. Este facto permite a utilização de filtros ópticos apropriados para eliminar a componente de excitação, por exemplo, filtros passa-alto (elimina os comprimentos de onda baixos deixando passar os altos). Outra possibilidade para fazer esta separação é a utilização de prismas dispersores. Esta última configuração, em que se usa uma única fibra, é a mais utilizada em sensores de fibra óptica baseados em fluorescência.

#### 1.4.4 – Fontes ópticas utiliza nos sensores de fluorescência

Existe uma grande variedade de fontes ópticas que são usadas nos sensores em fibra óptica baseados em fluorescência. Estas podem ser totalmente incoerentes como os leds e as lâmpadas, ou coerentes, como os laser (Figura 1.13). Os leds e as lâmpadas são fontes ópticas baratas e oferecem uma variedade de comprimentos de onda. Os laser são substancialmente mais brilhantes e de acoplamento de luz na fibra mais fácil. Além disso possuem uma largura de banda estreita, o que elimina a necessidade de utilização de um filtro para se obter o comprimento de onda de excitação desejado. Contudo, por razões essencialmente de custo os lasers utilizam-se principalmente em ambiente laboratorial. Entretanto, graças ao desenvolvimento tecnológico, existem actualmente no mercado leds com potência óptica suficiente para aplicações em sensores de fluorescência, o que torna os sensores em fibra óptica particularmente atractivos. De facto, existem já leds comerciais com potência óptica até

aos 5mW, havendo já fabricantes a desenvolver Leds que proporcionam potências da ordem dos 100 mW.

A utilização destas fontes traz um outro problema ao desenvolvimento dos sensores de fluorescência em fibra óptica que é o acoplamento de radiação à fibra óptica. O objectivo é sempre acoplar o máximo de radiação possível na fibra. Com lasers esse acoplamento é mais fácil do que com 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. Lentes esféricas e GRIN (*Graded Index*) também podem ser usadas.

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. Assim, para aumentar o ganho em intensidade pode usar-se óptica de não imagem, especificamente concentradores de luz, que tem uma maior eficiência na concentração de luz do que as lentes. Estes dois processos de injectar luz numa fibra óptica serão considerados no contexto do trabalho apresentado nesta dissertação.

## 1.5 – Trabalho a desenvolver

Um dos elementos químicos mais importantes que existe na Terra é o oxigénio. O oxigénio corresponde a 21% da composição da atmosfera, 89% da água do mar por massa e pelo menos 47% da crosta terrestre. Além disso, todos os organismos vivos utilizam o oxigénio para respiração sendo por isso útil efectuar monitorização da concentração deste gás.

Geralmente a medição da concentração de oxigénio é efectuada por eléctrodos de Clark. 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 [17, 18]. 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 técnica permite obter informações sobre a estrutura de uma determinada substância através da identificação e localização dos átomos dentro das moléculas. A técnica NMR permite igualmente a obtenção de imagens através da combinação de campos magnéticos elevados e ondas rádio, cujos efeitos nos tecidos não acarretam qualquer tipo de malefício, a não ser uma pequena elevação da temperatura. Esta técnica é muito usada na medicina para detecção de anomalias incapazes de serem identificadas através de TAC (Tomografia Axial Computadorizada).

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.

Esta necessidade conduziu à tecnologia óptica, mais exactamente aos sensores de fibra óptica baseados em fluorescência para a medição de oxigénio. Estes têm a vantagem de serem constituídos por materiais dieléctricos o que elimina o problema das interferências electromagnéticas. A sua dimensão é também, uma vantagem pois permite que a concentração de oxigénio seja monitorizada *in vivo*.

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. Também pesou na escolha o facto de a fluorescência ser uma técnica sensível, o que neste caso é vantajoso, pois pretende-se medir concentrações de oxigénio inferior a 5 ppm (partes por milhão). O indicador utilizado para detecção é um complexo de Ruténio, especificamente o Ru(bpy). Várias técnicas para imobilização do indicador na fibra são conhecidas. A escolhida para o desenvolvimento deste trabalho foi a imobilização através do processo sol-gel.

O princípio de funcionamento deste sensor é baseado na fluorometria de fase. Este conceito permite determinar o tempo de vida do indicador através do desvio de fase entre sinais modulados correspondentes à excitação e à emissão do indicador. O tempo de vida é um parâmetro importante pois é uma característica intrínseca do indicador. A presença de oxigénio vai alterar este tempo de vida por *quenching* dinâmico, alterando assim a diferença de fase entre a excitação e a emissão. A monitorização desta diferença e a equação de Stern-Volmer possibilitam a determinação da concentração de oxigénio.

Nos capítulos seguintes irão ser aprofundadas os princípios e as técnicas utilizadas para o desenvolvimento do sensor óptico de oxigénio 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 bem como os tipos de indicadores que existem. No capítulo 3 irão ser estudados os concentradores de luz os quais tanto podem ser utilizados como elementos de acoplamento de luz da fonte óptica para fibra ou como estruturas sensoras. O capítulo 4 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. Finalmente, o capítulo 5 reporta o sensor de fibra óptica que foi desenvolvido.



## 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 compreender alguns conceitos a serem desenvolvidos, numa aplicação específica, no âmbito da elaboração do sensor óptico de oxigénio.

A fluorescência é uma das categorias em que a luminescência se pode dividir, sendo a outra a fosforescência. A luminescência consiste basicamente na emissão de radiação a partir de estados electronicamente excitados de uma dada substância.

A fluorescência deve-se à transição de estados excitados singleto para o estado fundamental. Nestes estados, o electrão na orbital do estado excitado possui o *spin* oposto ao do electrão na orbital do estado fundamental. Assim, pelo Princípio de *Pauli*- regra em que uma orbital de um átomo só pode ter no máximo dois electrões e que estes devem ter *spin* opostos - o electrão pode voltar à orbital do estado fundamental rapidamente, ocorrendo neste decaimento a emissão de um fóton. Nesta situação, as taxas de emissão de fluorescência são tipicamente da ordem dos  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , correspondendo a um tempo de vida da ordem dos

nanossegundos (ns). Com tempos de vida desta ordem de grandeza, a medição da fluorescência requer sistemas ópticos e electrónicos sofisticados [19].

A fosforescência, por sua vez, é devida à transição de um electrão no estado excitado tripleto para o estado fundamental. Contudo, nesta situação o electrão na orbital do estado excitado possui um *spin* de orientação igual à do electrão da orbital do estado fundamental. Assim, pelo Princípio de *Pauli* a transição entre o estado excitado e o fundamental não é permitida. Resultam então assim, para a fosforescência, taxas de emissão mais lentas, na ordem dos  $10^3$  a  $1\text{ s}^{-1}$ , correspondendo a tempos de vida da ordem dos milissegundos a segundos. Este tipo de luminescência também não está isenta de problemas. No caso do indicador fluorescente estar numa solução líquida, a fosforescência não é vista à temperatura ambiente devido à existência de diversos processos de desactivação, tais como decaimentos não radioactivos e processos de *quenching*, que competem com a emissão do indicador [19].

Além dos problemas anteriormente descritos existe o facto de nem sempre ser fácil a distinção entre a 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 possuindo tempos de vida entre os 400 ns e os microsegundos. Este tipo de indicadores funciona como uma ponte entre a fluorescência e a fosforescência.

## 2.2 – Diagrama de Jablonski e desvio de Stokes

Os processos que podem ocorrer entre a absorção e a emissão de radiação são geralmente ilustrados num diagrama de Jablonski. O diagrama de Jablonski 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 [19]. Um diagrama de Jablonski típico está representado na Figura 2.1.

Na Figura 2.1 estão representados os estados electrónicos  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$  que correspondem respectivamente ao estado fundamental, ao primeiro e ao segundo estado electrónico. O primeiro estado tripleto,  $T_1$ , também está representado. Dentro de cada um destes estados electrónicos de energia podem existir um certo número de níveis de energia vibracionais representados por 0, 1, 2, etc. No diagrama de Jablonski da Figura 2.1 está representada 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[20]. 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, íão, etc.) e no seu ambiente, ou seja, o núcleo é considerado estacionário durante as transições electrónicas. 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.

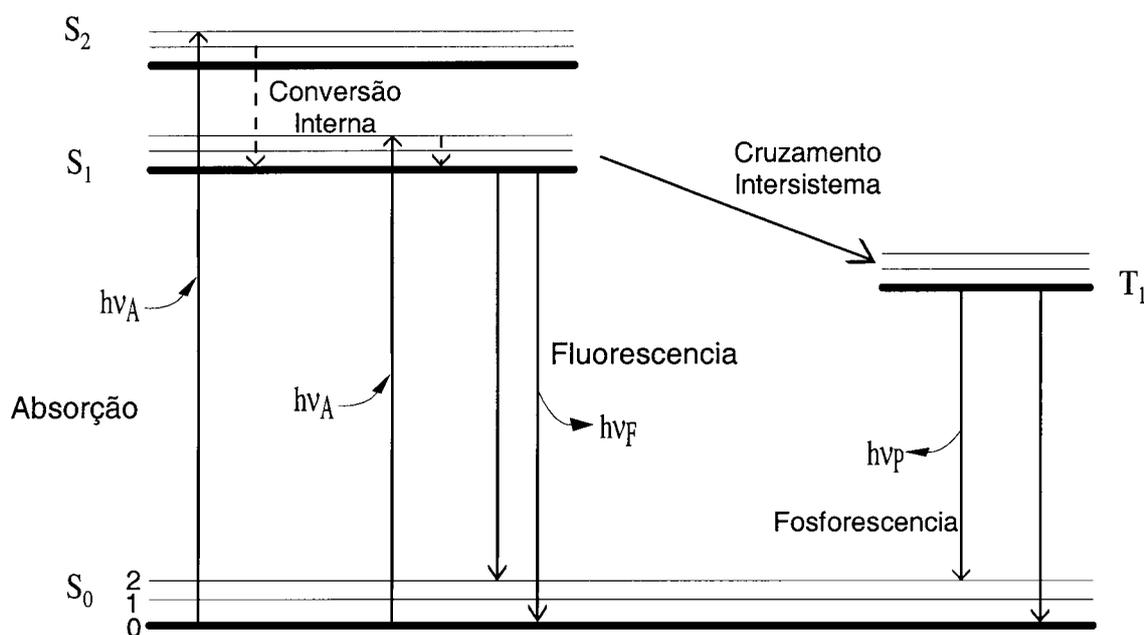


Figura 2.1 – Diagrama de Jablonski.

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 radiactivo. Nos processos não radiactivos a energia devida a um decaimento entre estados excitados, entre o estado excitado e o estado fundamental ou a troca de estados singletos ou tripletos é dissipada no meio.

Um desses processos de decaimento não radiactivo é a conversão interna. Neste processo os electrões decaem dos estados excitados superiores para o primeiro estado excitado ou dos níveis de energia superiores de um estado para o nível inferior de energia. O decaimento é

originado pela dissipação da energia vibracional para diferentes modos vibracionais na molécula ou a dissipação da energia vibracional para energia vibracional ou translacional de outras moléculas, por exemplo, devido às colisões com o solvente nas quais as moléculas excitadas estão diluídas. Desta forma a molécula retorna ao equilíbrio termodinâmico com o seu meio [20].

Num outro processo de decaimento não radiactivo a energia electrónica é convertida em energia vibracional a qual é então dissipada pelo meio. Similar à relaxação vibracional, toda a energia electrónica é dissipada na forma de energia vibracional e translacional para o meio envolvente da molécula. Este processo lidera a relaxação do estado  $S_1$  para o estado fundamental  $S_0$ . A transição não radiactiva entre o estado excitado  $S_1$  e o estado fundamental  $S_0$  requer a excitação de muitos modos vibracionais concorrentes o qual é muito raro acontecer. Isto faz com que o decaimento não radiactivo seja mais lento, donde a fluorescência conseguirá competir com este mecanismo.

O cruzamento intersistema é outro processo de decaimento. O cruzamento intersistema consiste num mecanismo de mudança de spin pelo qual um estado singleto pode ser convertido para um estado tripleto ou vice-versa. Este tipo de transição raramente é observado.

Outro processo de decaimento não radiactivo ocorre quando a energia de excitação é transferida para outras moléculas. Esta situação 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 é descrito com mais pormenor nos capítulos seguintes.

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 dipolos 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 de fluorescência e a sua eficiência quântica. A eficiência quântica avalia o processo de transformação de fótons absorvidos em fótons 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 fóton emitido.

Para uma melhor compreensão do tempo de vida e da eficiência quântica está representado 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 ( $\Gamma$ ) e pela taxa de decaimento não radiactivo para  $S_0$  ( $k_{nr}$ ).

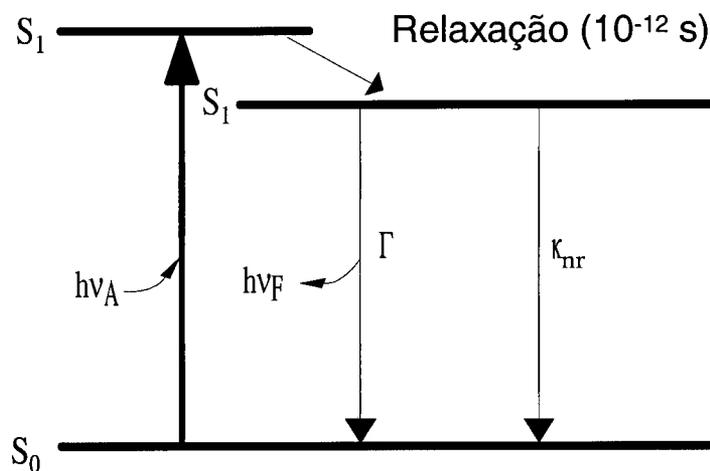


Figura 2. 2 – Diagrama de Jablonski simplificado.

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  $\Gamma$  e  $k_{nr}$ , retiram população ao estado excitado. Assim, a fracção de indicador que decai através da emissão, e consequentemente a eficiência quântica, é dada por:

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

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:

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

Não esquecer que a emissão de fluorescência é um processo aleatório e que só uma pequena parte das moléculas emite fotões no instante  $t=\tau$ . O tempo de vida de um indicador na ausência de decaimentos não radioactivos é designado por tempo de vida natural ou intrínseco e é dado por:

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

Em princípio, o tempo de vida natural,  $\tau_n$ , pode ser calculado a partir dos espectros de absorção e emissão e do coeficiente de extinção do indicador. A taxa de decaimento radioactivo,  $\Gamma$ , pode ser calculada através da seguinte equação [21]:

$$\Gamma = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^3}} G \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}}$$

$$\Gamma = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \langle \bar{\nu}^{-3} \rangle^{-1} G \int \frac{\varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\bar{\nu}} \quad (2.4)$$

em que  $F(\bar{\nu})$  é o espectro da emissão,  $\varepsilon(\bar{\nu})$  é o espectro de absorção e  $n$  o índice de refração do meio. Para esta equação ser válida os espectros tem que ser desenhados na escala de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). O factor  $G$  é a razão das degenerescências do estado inferior com o estado superior. Para o caso de fluorescência  $G=1$ , enquanto para o caso da fosforescência  $G=\frac{1}{3}$ .

Apesar da equação (2.4) dar resultados satisfatórios apresenta contudo algumas falhas. Por exemplo, tais como considera não existir interacção com o solvente, o índice de refração ser considerado constante para os comprimentos de onda de emissão e absorção e não assume possíveis mudanças de geometrias no estado excitado [19]. A equação (2.4) foi derivada a

partir dos coeficientes de Einstein para o caso de se tratar de uma molécula e de o sistema de absorção ser uma solução [21].

A eficiência quântica e o tempo de vida, grandezas descritas respectivamente pelas equações (2.1) e (2.2), representam o caso em que o meio só é afectado por decaimentos não radiactivos e radioactivos. Contudo, quando estas grandezas são afectadas por outros processos, essas equações são modificadas fazendo aumentar ou diminuir o valor do tempo de vida e da eficiência quântica. Um dos processos que afecta as equações (2.1) e (2.2) é o *quenching*. Este processo vai introduzir uma outra taxa de decaimento reduzindo, assim, o tempo de vida e a emissão da fluorescência do indicador.

## 2.4 – Análise da Fluorescência

A análise da fluorescência pode ser efectuada através da análise da intensidade de fluorescência (estado estacionário) ou através da medição do tempo de vida de fluorescência.

### 2.4.1 – Medição de fluorescência baseada na intensidade

Este processo é um dos mais usados para a medição de fluorescência consistindo unicamente na medição da intensidade da radiação emitida pela amostra. Este princípio de medição é muito simples mas serve de base para as outras técnicas de medição.

Em geral, a intensidade de fluorescência medida por um dado instrumento será sempre proporcional à concentração do indicador, podendo ser expressa por:

$$I = \Phi I_0 (1 - 10^{-\epsilon cl}) \quad (2.5)$$

onde  $I$  é a intensidade da fluorescência observada,  $\Phi$  é a eficiência quântica,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar,  $c$  a concentração do indicador e  $l$  o comprimento de interacção. Contudo, o sinal total da amostra também pode ser escrito da seguinte forma:

$$S_T = S_F + S_B \quad (2.6)$$

onde  $S_T$  é a intensidade total medida,  $S_F$  a intensidade de fluorescência e  $S_B$  a intensidade ambiental ou devida ao espalhamento da radiação. Assim sendo, o sinal final vai ser a

contribuição de vários factores. De facto, examinando o sinal do detector este é determinado por:

1. A intensidade da radiação que incide na amostra;
2. A fluorescência da amostra;
3. A eficiência com que os fótons são colectados e entregues no detector;
4. A eficiência do detector;
5. A eficiência do circuito electrónico, principalmente do circuito de amplificação.

Cada um destes factores vai contribuir para a intensidade do sinal a processar, podendo ser descritos por:

1. A intensidade da radiação na amostra =  $I_0 T_{exc} C_{ex}$ , onde  $I_0$  é a intensidade da fonte de radiação,  $T_{exc}$  é a eficiência de transmissão do filtro espectral ou óptico (usado no caso de ser necessário seleccionar o comprimento de onda de excitação) e  $C_{ex}$  corresponde à eficiência da óptica de excitação;
2. Fluorescência da amostra =  $n \epsilon \Phi$ , onde  $\Phi$  é a eficiência quântica,  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção e  $n$  o número moléculas do indicador excitadas;
3. Eficiência de concentração da radiação no detector =  $C_{em} T_{em}$ , onde  $C_{em}$  corresponde à eficiência da óptica de emissão (espelhos, lentes a partir da amostra para o detector) e  $T_{em}$  à eficiência de transmissão do filtro da emissão ( $T_{em}$  é afectado pela fluorescência da amostra para um dado comprimento de onda,  $F\{\lambda\}$ );
4. Eficiência do detector =  $\Phi_{det}$ , a qual corresponde essencialmente à eficiência quântica do detector e correspondente dependência espectral;
5. O ganho do circuito de amplificação =  $G$ , o qual inclui o ganho do detector e a amplificação do circuito electrónico subsequente.

Assim, considerando todos estes factores a expressão para  $S_F$  pode ser escrita da seguinte forma para um dado comprimento de onda,  $\lambda$ :

$$S_F = (I_0\{\lambda\} T_{exc}\{\lambda\}) \times C_{exc} \times (n \epsilon \Phi) \times (F\{\lambda\} \times T_{em}\{\lambda\}) \times C_{em} \times \Phi_{det} \times G \quad (2.7)$$

A equação (2.7) mostra de que forma a intensidade da fluorescência pode ser manipulada para haver um melhoramento no sinal e/ou na sensibilidade. Uma possibilidade, a mais óbvia, é mudar o coeficiente de extinção, a eficiência quântica e o número de moléculas do indicador que estão a ser iluminadas. Uma outra possibilidade é aumentar a intensidade. Contudo, esta possibilidade trás um conjunto de problemas associados, tais como o aumento da radiação de fundo e de radiação espalhada, autofluorescência dos componentes do sistemas e um aumento da fotodegradação da amostra.

Assim, apesar de ser relativamente simples, a análise da fluorescência pela intensidade tem desvantagens, tendo sido algumas já enumeradas. Contudo, existem outras, tais como o de uma medição em intensidade não permitir determinar se estamos na presença de *quenching* dinâmico ou estático, ser susceptível a variações da temperatura, a flutuações de intensidade da fonte óptica, a variação da concentração do indicador, à presença de outros materiais fluorescentes, ao espalhamento de Raman e a efeitos residuais dos filtros [22]. Ou seja, para além do elemento que se pretende quantificar existe um número de factores que podem fazer variar a intensidade a ser detectada. Além disso, devido à potência de retorno ser muito pequena, estes sistemas precisam de fotodetectores de avalanche de forma a ser possível medir variações residuais da intensidade, o que aumenta substancialmente a sua complexidade e custo. Uma alternativa a esta técnica de medição consiste em medir os tempos de vida da fluorescência, assunto que é o objecto da próxima secção.

#### 2.4.2 – Medição de fluorescência baseada nos tempos de vida

A análise da fluorescência também pode ser feita através da análise do tempo de vida dos fótons emitidos. Como já foi referido, o tempo de vida de fluorescência de uma substância é o tempo médio gasto no estado excitado. Uma importante característica é que as propriedades temporais do estado excitado do indicador fluorescente não são dependentes da concentração do indicador. Existem técnicas que permitem explorar a sensibilidade do tempo de vida do indicador a determinados parâmetros, as quais permitem medir quantitativamente os factores ambientais que afectam o estado excitado. Assim, as técnicas baseadas no tempo de vida de fluorescência podem, por exemplo, fornecer informação quantitativa localizada. Outros eventos, tais como a medição da concentração de oxigénio, do pH e do dióxido de carbono podem ser medidos usando instrumentos convencionais. Uma alternativa aos sistemas convencionais é utilizar tecnologia óptica (fibras ópticas) e medir os parâmetros desejados através da análise do tempo de vida do indicador.

Uma das grandes vantagens das técnicas de medição baseadas nos tempos de vida é que, enquanto que a intensidade de uma substância fluorescente pode variar devido a perdas no sistema, sendo portanto difícil de quantificar, o tempo de vida mantém-se constante perante a mesma situação. Além disso permite ainda diferenciar duas substâncias que possam ter propriedades espectrais idênticas mas que possuem tempos de vida diferentes.

Uma das principais características do tempo de vida é a sua sensibilidade ao meio ambiente do indicador. Mas as suas grandes vantagens são o facto de ser imune à fotodegradação, a mudanças na concentração do indicador, à intensidade da radiação de excitação e ao espalhamento da radiação. Outra característica das técnicas baseadas na medição do tempo de vida é sua pouca sensibilidade ao desalinhamento do sistema óptico, ao contrário do que acontece num sistema baseado na medição de intensidade. Tendo em conta estas características, as técnicas de medição de fluorescência baseadas no tempo de vida são mais atractivas e viáveis para sistemas de detecção óptica. Apesar de todas as vantagens, esta técnica tem tido um crescimento lento devido, principalmente, ao alto custo da instrumentação. As duas principais técnicas baseadas na medição do tempo de vida assentam na análise temporal (DT) e na análise no domínio das frequências (DF). A técnica DT é baseada na resposta impulsional do sistema fluorescente quando excitado com um pulso de radiação. Esta técnica é dispendiosa pois requer lasers pulsados e sistemas de detecção rápidos, sendo por isso realizável essencialmente em ambiente laboratorial. A técnica DF, por sua vez, é baseada na resposta do sistema a uma excitação por uma fonte modulada sinusoidalmente. Este tipo de técnica é mais barata pois permite utilizar como fontes ópticas dispositivos menos dispendiosos, tais como leds. Além disso é possível construir sistemas baseados nesta técnica compactos e baratos quando comparados com a técnica DT.

Na secção seguinte vai ser feita uma breve descrição destas duas técnicas com especial incidência na técnica DF, a ser usada no desenvolvimento do sensor óptico de oxigénio.

#### 2.4.2.1 – Técnica no domínio do tempo

Nesta técnica para medição dos tempos de vida, designada por domínio temporal ou fluorometria pulsada [19], a amostra é excitada com um impulso de luz e a informação sobre o tempo de vida é obtida analisando a dependência temporal da emissão como mostra a Figura 2.3.

Os impulsos curtos são conseguidos usando como fontes ópticas lâmpadas (flashes) ou lasers em que a largura do impulso é o mais curta possível e de preferência muito mais curta

que o tempo de decaimento  $\tau$  da amostra. A dependência temporal da intensidade de fluorescência da amostra é medida seguindo o impulso de excitação e o tempo de decaimento  $\tau$  é calculado a partir do gráfico  $\log I(t)$  versus  $t$ , ou então a partir do tempo na qual a intensidade decresce para  $\frac{1}{e}$  do valor em  $t=0$  [19, 23].

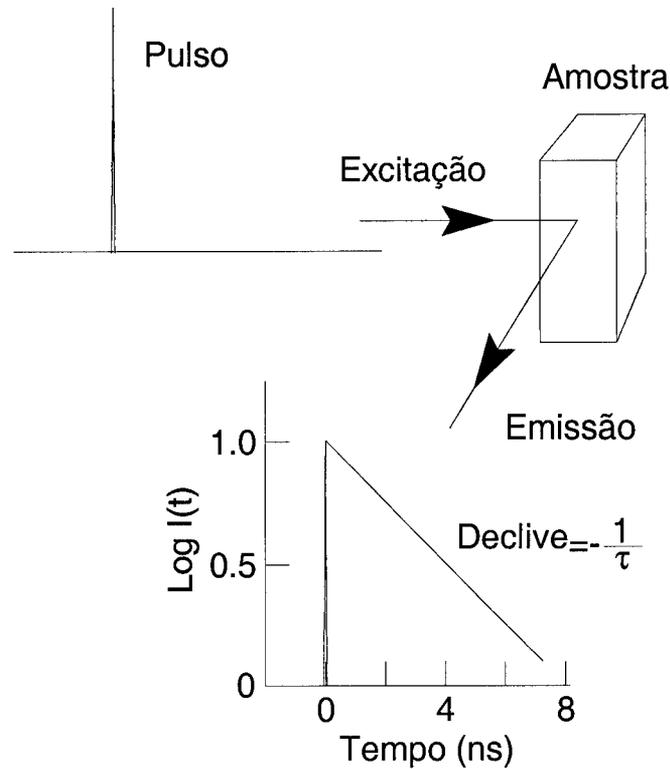


Figura 2.3 – Medição de tempos de vida por fluorometria de pulso.

Considere-se a Figura 2.3 onde a amostra, que contém um indicador, é excitada por um impulso de radiação infinitamente curto (função  $\delta$ ). Desta excitação resulta uma população inicial ( $n_0$ ) de indicador no estado excitado. A população deste estado, por sua vez, vai decair com uma taxa  $\Gamma+k_{nr}$  de acordo com:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(\Gamma + k_{nr})n(t) \quad (2.8)$$

onde  $n(t)$  representa o número de moléculas excitadas no tempo  $t$  a seguir à excitação,  $\Gamma$  é a taxa de emissão de fótons e  $k_{nr}$  representa a taxa de decaimento não radiactivo, já definidas previamente.

A emissão, neste tipo de processos, é aleatória e cada indicador excitado tem a mesma probabilidade de emitir num dado período de tempo, resultando isto num decaimento exponencial da população do estado excitado dado por:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.9)$$

Contudo, nas experiências de fluorescência o que é medido ou observado, não é o número de moléculas excitadas mas sim a intensidade da fluorescência, a qual é proporcional a  $n(t)$ . Então, escrevendo a equação (2.8) em termos da dependência temporal da intensidade,  $I(t)$ , e integrando, obtém-se:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.10)$$

onde  $I_0$  representa a intensidade no instante  $t=0$ . Por sua vez, o tempo de vida,  $\tau$ , é dado pela equação (2.2). Em geral, o tempo de vida é dado pelo inverso da soma de todas as taxas que contribuem para o despovoamento do estado excitado [19].

Após a obtenção da equação que rege o decaimento, o tempo de vida pode ser obtido de duas maneiras. Uma é medindo o tempo que demora a intensidade atingir o valor  $1/e$  do valor inicial. Mais usualmente, o valor do tempo de vida é determinado a partir do declive de um gráfico  $\log I(t)$  versus  $t$ , tal como está representado na Figura 2.3.

Outro processo para se obter o tempo de vida consiste em determinar a média do tempo total que o indicador ficar no estado excitado a seguir à excitação. Este pode ser obtido fazendo a media de  $t$  sobre todo o decaimento de intensidade do indicador:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt} \quad (2.11)$$

O denominador das equação (2.11) é igual a  $\tau$ . Fazendo integração por partes obtém-se o numerador que é igual a  $\tau^2$  [19]. Então, para um decaimento descrito por uma exponencial simples, o tempo médio que o indicador fica no estado excitado é igual ao tempo de vida:

$$\langle t \rangle = \tau \quad (2.12)$$

Contudo, a equação (2.12) não é válida para o caso de os decaimentos não serem exponenciais ou serem multiexponenciais. Mesmo assim, um tempo de vida médio pode ser sempre calculado a partir da observação da lei de decaimento da intensidade usando a equação (2.11), dando origem a uma função complexa para os parâmetros que descrevem a lei de decaimento.

Para o caso de um decaimento multiexponencial, o modelo para a intensidade pode ser escrito como o somatório dos decaimentos exponenciais individuais:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.13)$$

onde  $\tau_i$  é o tempo de decaimento do processo  $i$ ,  $\alpha_i$  é a correspondente amplitude da cada componente no instante  $t=0$  e  $n$  é o número de exponenciais. Este é o modelo mais usado para o caso de decaimentos multiexponenciais, mas o significado dos parâmetros ( $\alpha_i$  e  $\tau_i$ ) depende do sistema que está a ser estudado. Geralmente este modelo é aplicado ao caso da mistura de vários indicadores, os quais apresentam cada um o seu tempo de decaimento  $\tau_i$ . Contudo, existem situações em que só existe um indicador mas este apresenta um decaimento mais complexo que o exponencial simples. Esta situação deve-se ao facto de na amostra coexistirem dois tipos de ambiente diferentes com tempos de decaimento distintos. Esta formação de ambientes diferentes é devida à própria natureza da matriz de suporte [24, 25].

O significado do factor  $\alpha_i$  é diferente para o caso de se tratar de uma mistura de indicadores ou para o caso de um indicador que apresenta um decaimento complexo. Para este último caso, geralmente é assumido que o indicador tem a mesma taxa radioactiva de decaimento para cada ambiente. Neste caso,  $\alpha_i$  representa a fracção de cada molécula na configuração  $t=0$ . Contudo, o significado de  $\alpha_i$  torna-se mais complicado no caso da mistura de indicadores. Nesta situação, o valor de  $\alpha_i$  depende da eficiência quântica e da intensidade de cada indicador para o comprimento de onda de observação, bem como da sua concentração.

Para cada um dos casos anteriores (vários indicadores ou vários ambientes) é útil definir qual a fracção da intensidade para cada tempo de vida. Esta fracção da intensidade é dada por:

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i \tau_i} \quad (2.14)$$

No caso da amostra possuir vários indicadores,  $f_i$  corresponde à fracção da intensidade de cada um deles.

A lei de decaimentos multiexponenciais é usada para determinar o tempo de vida médio dado pela equação (2.11), que no caso de decaimento exponencial duplo se reduz a:

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha_1 \tau_1^2 + \alpha_2 \tau_2^2}{\alpha_1 \tau_1 + \alpha_2 \tau_2} = f_1 \tau_1 + f_2 \tau_2 \quad (2.15)$$

O modelo multiexponencial é uma ferramenta poderosa pois permite fazer o tratamento de todos os tipos de ambientes e decaimentos.

#### 2.4.2.2 – Técnica no domínio da frequência

Uma alternativa mais simples e económica à técnica baseada na medição directa dos tempos de vida é a técnica da fluorometria de fase ou no domínio da frequência. Nesta técnica o indicador é excitado por uma fonte de luz modulada sinusoidalmente, com uma determinada frequência, em vez de um impulso. O indicador vai responder a esta excitação emitindo luz, também modulada sinusoidalmente, com a mesma frequência da onda de modulação da excitação. Contudo, devido ao tempo de vida do estado excitado, a emissão é atrasada no tempo em relação à excitação (Figura 2.4), traduzindo-se esse atraso por uma fase  $\phi$ . Para cada frequência de modulação este atraso é descrito como uma diferença de fase ( $\phi$ ), a qual varia entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$  com o aumento da frequência de modulação. Como a amostra tem um tempo de resposta finito isso resulta também redução da amplitude da emissão por um factor  $m_w$ , o qual decresce de 1 para 0 com o aumento da frequência de modulação.

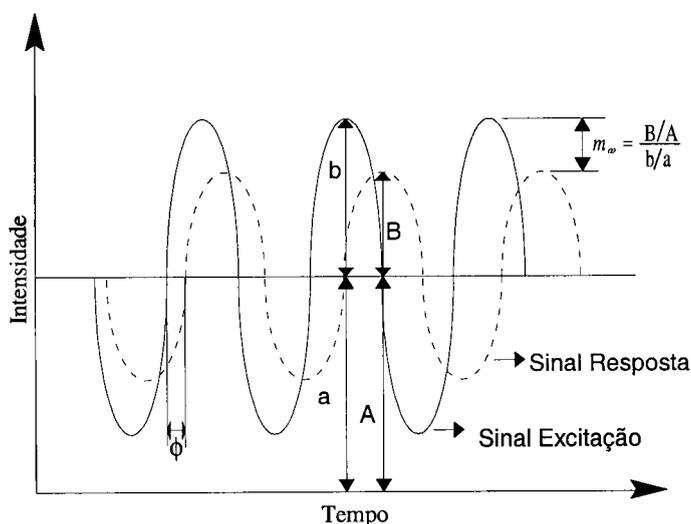


Figura 2.4 – Resposta da técnica de fluorometria de fase.

A diferença de fase e a amplitude da emissão, quando medidas sobre toda a gama de frequências, permitem determinar a resposta em frequência do processo de fluorescência. Assim, medindo a diferença de fase,  $\phi$ , e o parâmetro  $m_w$ , pode-se obter o valor do tempo de vida da amostra em estudo [19].

Considere-se que a excitação da amostra é efectuada com radiação modulada sinusoidalmente, com frequência  $\omega$ :

$$L(t) = a + b \sin \omega t \quad (2.16)$$

de maneira que  $b/a = m_L$  é a profundidade de modulação da radiação de excitação. A emissão da amostra é forçada a responder com a mesma frequência, mas com um desvio de fase e com uma modulação diferente. Pode-se então assumir que a emissão da fluorescência é descrita por:

$$N(t) = A + B \sin(\omega t - \phi) \quad (2.17)$$

sendo  $m_w = \frac{Ba}{bA}$ .

Pretende-se agora estabelecer uma relação entre o tempo de vida,  $\tau$ , o desvio de fase,  $\phi$ , e o parâmetro  $m_w$ . Vamos supor que o decaimento da intensidade devido à excitação de uma amostra por um impulso de radiação de duração  $\delta$ , o qual é desprezível quando comparado com o tempo de vida de fluorescência, é descrita por uma exponencial dada por:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.18)$$

Para um decaimento exponencial simples, a equação diferencial que descreve a dependência temporal da intensidade é,

$$\frac{dI(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} I(t) + L(t) \quad (2.19)$$

Substituindo a equação (2.17) na equação (2.19) obtém-se:

$$\omega B \cos(\omega t - \phi) = -\frac{1}{\tau} [A + B \sin(\omega t - \phi)] + a + b \sin(\omega t) \quad (2.20)$$

A relação entre os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $A$ , e  $B$  e o tempo de vida  $\tau$  pode ser obtida pela expansão das funções seno e cosseno, seguido pela igualização dos termos constantes e dos termos em  $\sin \omega t$  e  $\cos \omega t$ . Desta forma:

$$a - \left(\frac{1}{\tau}\right)A = 0 \quad (2.21)$$

$$\omega \cos \phi - \left(\frac{1}{\tau}\right) \text{sen} \phi = 0 \quad (2.22)$$

$$\omega \text{sen} \phi + \left(\frac{1}{\tau}\right) \cos \phi = \frac{b}{B} \quad (2.23)$$

Da equação (2.22) pode-se obter a seguinte relação:

$$\frac{\text{sen} \phi}{\cos \phi} = \tan \phi = \omega \tau \quad (2.24)$$

Por sua vez, se elevarmos ao quadrado as equações (2.22) e (2.24) após adição, tem-se:

$$\omega^2 + \left(\frac{1}{\tau}\right)^2 = \left(\frac{b}{B}\right)^2 \quad (2.25)$$

A partir deste conjunto de resultados obtém-se:

$$m = \frac{B/A}{b/a} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \quad (2.26)$$

As equações (2.24) e (2.26) dão assim as relações entre o tempo de vida, o desvio de fase e o factor de desmodulação,  $m_\omega$ . Nas equações (2.24) e (2.26),  $\tau = \tau_f$  e  $\tau = \tau_m$  representam os tempos de vida obtidos pela medida da fase e pela amplitude, respectivamente. Para o caso de um decaimento descrito por uma exponencial simples  $\tau_f = \tau_m = \tau$ . Contudo, se a lei que descreve os decaimentos for mais complexa então os tempos de vida calculados senão apenas valores aparentes. Exemplos deste tipo de decaimento ocorrem quando existe uma mistura de indicadores na amostra ou um indicador na mesma amostra com ambientes diferentes, ou, de

uma maneira geral, sistemas heterogêneos, resultando num comportamento multiexponencial e verificando-se que  $\tau_i < \tau_m$ .

Nesta situação, para o caso de decaimento multiexponencial, a equação (2.18) é rescrita da seguinte forma:

$$I(t) = \sum_i \alpha_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2.27)$$

em que  $\alpha_i$  são os factores pre-exponenciais e os  $\tau_i$  os respectivos tempos de vida. Por sua vez, a fracção da intensidade para cada componente do decaimento multiexponencial é dada por:

$$f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_i \alpha_i \tau_i} \quad (2.28)$$

Tal como no caso do decaimento exponencial simples, um indicador que apresenta um decaimento multiexponencial também possui uma relação entre a fase e a frequência de modulação, dada por [19, 23, 26]:

$$\tan \phi_{cw} = \frac{N_w}{D_w} \quad (2.29)$$

e

$$m_{cw} = \sqrt{N_w^2 + D_w^2} \quad (2.30)$$

em que

$$N_w = \sum_i \frac{\alpha_i \omega \tau_i^2}{(1 + \omega^2 \tau_i^2)} \bigg/ \sum_i \alpha_i \tau_i = \sum_i f_i \sin \phi_i \cos \phi_i \quad (2.31)$$

$$D_w = \sum_i \frac{\alpha_i \tau_i}{(1 + \omega^2 \tau_i^2)} \bigg/ \sum_i \alpha_i \tau_i = \sum_i f_i \cos^2 \phi_i \quad (2.32)$$

em que  $\alpha_i$ ,  $\tau_i$  e  $f_i$  foram já definidos previamente.

Em geral, o modelo de decaimento multiexponencial é uma técnica poderosa, pois permite tratar tanto uma situação em que na amostra existe uma mistura de indicadores, cada

um com um decaimento exponencial específico, mas também tratar situações em que o decaimento do indicador da amostra não tem um comportamento exponencial. Nesta situação este modelo é uma boa aproximação para fazer um ajuste e obter assim o tempo de vida. Contudo, com este modelo é difícil obter um valor exacto dos diferentes tempos de vida da amostra, obtendo-se sim um tempo de vida médio resultante da combinação de todos os tempos de vida existentes na amostra [24, 25]:

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_i \alpha_i \tau_i^2}{\sum_i \alpha_i \tau_i} \quad (2.33)$$

Os valores  $\alpha_i$  e  $\tau_i$  são obtidos pelo ajuste às curvas das equações (2.29) e (2.30). Como estes parâmetros são obtidos pelo melhor ajuste entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados, é preciso ter um critério que permita avaliar a qualidade do ajuste. Este critério traduz-se num valor,  $\chi_R^2$ , que é obtido da equação dos mínimos quadrados não lineares [19, 23, 26]:

$$\chi_R^2 = \frac{1}{\nu} \sum \left( \frac{\phi_\omega - \phi_{c\omega}}{\delta\phi} \right)^2 + \frac{1}{\nu} \sum \left( \frac{m_\omega - m_{c\omega}}{\delta m} \right)^2 \quad (2.34)$$

em que  $\phi_\omega$  e  $m_\omega$  são os valores medidos para a fase ( $\phi$ ) e factor de desmodulação ( $m$ ) à frequência  $\omega$ . Os valores  $\phi_{c\omega}$  e  $m_{c\omega}$  correspondem aos valores calculados teoricamente a partir dos valores assumidos de  $\alpha_i$  e  $\tau_i$ . Os termos  $\delta\phi$  e  $\delta m$  são assumidos como a incerteza experimental para as grandezas correspondentes e tomam os valores de 0,2° e 0,005, respectivamente [19, 23]. Obviamente estes valores dependem do equipamento e podem ser ajustados em função das condições experimentais. Por sua vez, a variável  $\nu$  corresponde ao número de graus de liberdade sendo dada em geral pelo número de medições.

O melhor modelo para o ajuste dos pontos vai ser determinado pelo valor de  $\chi_R^2$ . Para o modelo e ruído aleatório apropriado,  $\chi_R^2$  deverá ter um valor próximo de um. Se  $\chi_R^2$  for maior do que um, então tem que se analisar se este valor de  $\chi_R^2$  implica a rejeição do modelo usado. Para isto ocorrer é necessário ter também em conta o facto do valor de  $\chi_R^2$  poder ter sido originado pelo ruído. Para um valor de  $\chi_R^2$  igual a dois o modelo usado deve ser rejeitado [19, 23].

## 2.5 – Indicadores

Os elementos sensores, ou mais propriamente os indicadores, são a área mais importante na espectroscopia de fluorescência. Na realidade, são as propriedades espectrais destes que vão determinar o equipamento a usar, desde fontes ópticas a detectores. A escolha dos indicadores também vai ser determinada pelo mensurado, ou seja, para se medir oxigénio, é necessário ter um indicador que responda eficazmente a este. Só depois da escolha do indicador é que se pode tomar decisões sobre o tipo de instrumentação ou técnicas de medição a utilizar.

Os indicadores podem ser largamente abrangidos por duas categorias: os indicadores intrínsecos e os extrínsecos. Os indicadores intrínsecos são aqueles em que a amostra fluoresce quando excitada, sendo o caso dos amino ácidos aromáticos. Os indicadores extrínsecos são aqueles que são adicionados a uma amostra para promover a fluorescência, quando esta não existe, ou para mudar as suas propriedades espectrais. Exemplos deste tipo de indicadores são as fluoresceínas e as rodaminas. Estes dois tipos de indicadores são geralmente orgânicos. Contudo, este tipo de indicadores tem uma limitação: possuem tempos de vida pequenos, variando entre 1 e 10 ns, existindo, apesar de tudo, alguns com tempos de vida na ordem dos 400 ns. Esta característica funciona como uma limitação à informação dinâmica da fluorescência e torna necessário o uso de instrumentos mais dispendiosos fazendo com que a sua aplicação esteja confinada a certas aplicações.

Para eliminar este tipo de problemas surgiu uma nova classe de indicadores: os indicadores organico-metálicos que possuem tempos de vida longos, possibilitando assim a aplicação da técnica da espectroscopia de fluorescência a outras áreas e tornando esta menos dispendiosa. Uma classe deste tipo de indicadores é a dos complexos metálicos com tempos de vida longos [19, 27]. Estes são tipicamente complexos de ruténio [Ru(II)], de *rhenium* [Re(I)] ou de ósmio [Os(II)] com um ou mais ligandos orgânicos. Este tipo de indicadores possui fluorescência molecular a partir do estado carga-transfêrencia metal-para-ligando. Esta transição é parcialmente proibida fazendo com que os tempos de vida sejam longos. Estes complexos são estáveis e não existe uma dissociação significativa do ligando a partir do metal.

Este tipo de moléculas tem uma gama de tempo de vida que varia entre os 10 ns e os 10  $\mu$ s. Os indicadores deste tipo possuem uma foto-estabilidade elevada e um desvio de Stokes largo. Com o aparecimento deste complexos tornou-se possível medir processos dinâmicos na escala dos microsegundos.

## 2.6 – 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. Foram igualmente referidos os vários tipos de indicadores existentes bem como as principais diferenças entre eles.

## 3 – Concentradores de Luz

### 3.1 – Introdução

O problema fundamental na colecção e concentração de luz é: como conseguir que um dado conjunto de raios com uma divergência angular  $\theta$ , distribuídos por uma determinada área de entrada, sejam eficientemente concentrados na menor área de saída possível?

Um dos processos para resolver este problema da concentração e colecção de luz é usar dispositivos ópticos convencionais, tais como lentes e espelhos. Estes dispositivos conseguem concentrar a radiação através da formação de uma imagem com uma ampliação inferior a 1 mantendo a informação de fase do objecto. Contudo, este não é o melhor processo para obter a mais eficaz concentração de luz, pois fica longe do limite teórico da máxima concentração possível. A razão é simples tem a ver com o facto de apesar das lentes e dos espelhos produzirem uma imagem quase perfeita no plano focal, fora deste a imagem começa a ser mais larga e a perder definição, provocando uma diminuição na concentração da luz. Outra razão é que os elementos ópticos possuem aberrações que vão também diminuir a qualidade da imagem [28].

Além das razões anteriormente apresentadas, existem aplicações em que a informação de fase e a formação de imagem não são necessárias, como por exemplo em sensores ópticos de intensidade. Assim, nos últimos anos surgiu o desenvolvimento de dispositivos para maximizar a concentração e colecção de luz sem as limitações impostas pelo processo de formação de imagem. Estes dispositivos são designados por concentradores.

Devido à alta eficiência de concentração de radiação estes dispositivos são muito utilizados na colecção de energia solar, mas existem muitas outras aplicações que vão da física de altas energia até às fibras ópticas.

A óptica da não-imagem surge nos anos 60 através de V. K Baranov, Martin Ploke e Roland Winston que, independentemente, desenvolveram o primeiro concentrador de radiação. Estes dispositivos são várias vezes designados CPC – *Compound Parabolic Concentrators*. Na realidade esta é uma designação limitativa, pois actualmente existem concentradores com outras formas, tais como superfícies hiperbólicas e elípticas. Contudo, o termo CPC refere-se à classe de dispositivos que concentram a radiação no limite máximo possível.

Uma aplicação dos concentradores de radiação que vai ser explorada neste trabalho é o acoplamento de radiação de um led para uma fibra óptica multimodo e o seu uso para o desenvolvimento de novas cabeças sensoras no âmbito dos sensores fluorescentes. Assim, neste capítulo será introduzida, de uma forma geral, a teoria da óptica de não-imagem, especificamente dos concentradores de radiação.

## 3.2 – Definição da razão de Concentração: Máximo teórico e limites

### 3.2.1 – Limite termodinâmico de concentração

Uma das primeiras questões que tem de ser respondida é: Qual o valor máximo de concentração,  $C$ , que é possível obter? Isto é, qual o limite teórico para o valor máximo de  $C$ ? A resposta à pergunta anterior não é fácil, pois a concentração vai sofrer limitações devido não só aos materiais utilizados, mas também ao tipo de sistemas ópticos que são usados para obter a concentração [29].

Para determinar qual a razão de concentração,  $C$ , considere-se o sistema representado na Figura 3.1.

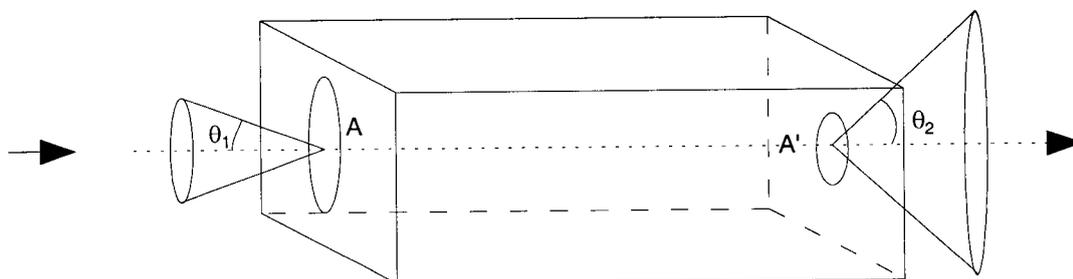


Figura 3.1 – Sistema concentrador genérico.

O modelo representado para o concentrador consiste numa simples caixa com uma abertura de entrada de área  $A$  e uma abertura de saída de área  $A'$ , suficientemente larga para a radiação transmitida emergir. Então,  $C$  é dado simplesmente pela razão entre a área de entrada pela área de saída, ou seja:

$$C = \frac{A}{A'} \quad (3.1)$$

Na situação anteriormente descrita, a compressão da onda de radiação ocorre em ambas as direcções transversais em relação à direcção de propagação. A definição dada pela equação (3.1) não dá informação de qual é o valor máximo possível de atingir fisicamente.

Para obter este máximo de concentração considere-se o seguinte exemplo: pretende-se transferir calor do sol para um corpo negro (absorvedor) através de um sistema óptico semelhante a um concentrador. Esta transferência de calor é feita unicamente por radiação desprezando-se outros possíveis processos físicos que possam ocorrer no meio [30].

Por razões termodinâmicas, a temperatura no corpo negro não pode exceder a temperatura do sol no concentrador desenhado. Este facto diz-nos que este é o limite de concentração que pode ser obtido por um concentrador óptico.

Para determinar qual é o limite máximo de concentração considere-se novamente a Figura 3.1. Para tal, considera-se que a radiação do sol está subentendida num pequeno ângulo sólido de  $\Omega$  esteradianos na área  $A$ , e o corpo negro é plano e corresponde à área  $A'$ . Este corpo negro alcança a sua temperatura máxima se o concentrador radiar sobre todo o ângulo sólido de saída  $2\pi$ . Sob estas condições obtém-se:

$$\Omega A = \pi A' \quad (3.2)$$

então pela definição de concentração dada pela equação (3.1), o valor máximo da concentração,  $C_{\max}$ , é dado por:

$$C_{\max} = \frac{\pi}{\Omega} \quad (3.3)$$

Neste caso assume-se que o concentrador é fabricado num meio de índice de refração unitário. No entanto, este resultado é geral, isto é, não são feitas considerações

sobre o sistema óptico dentro do concentrador, ou seja, não é assumido se neste é ou não usado um sistema de formação de imagem para obter concentração [30].

Até este momento assumiu-se que na saída está um corpo negro. Contudo, tal não pode ser verdade. Mesmo assim, pode-se continuar a obter a mesma temperatura alcançada com o corpo negro mas com uma razão de concentração inferior a  $C_{max}$ .

### 3.2.2 – Limites de concentração

Na situação anterior foi obtido o limite de concentração para o caso de ângulos de entrada pequenos. Contudo, este limite de concentração também pode ser achado para o caso de ângulos de entrada maiores. Para se obter esse limite, considere-se um sistema óptico qualquer, de formação de imagem ou não, representado na Figura 3.2, com os respectivos planos de entrada e saída, com índices de refração de  $n$  e  $n'$ , respectivamente.

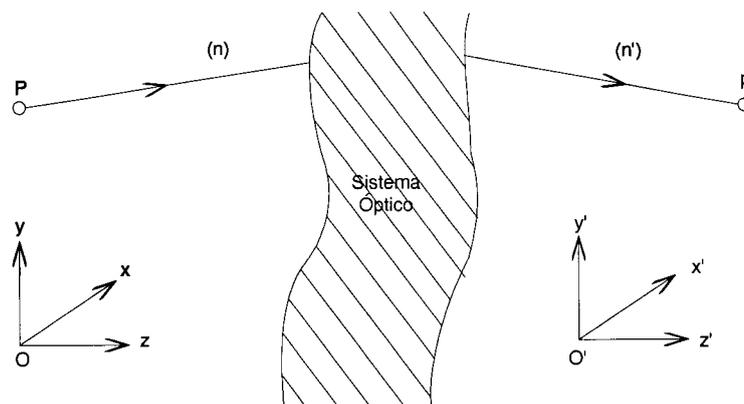


Figura 3.2 – Notação para a generalização do invariante de Lagrange, ou Teorema de Liouville na óptica geométrica

Considere-se que um raio é traçado entre dois pontos  $P$  e  $P'$  localizados no meio de entrada e saída respectivamente, sem sofrer perdas por espalhamento dentro do meio. Contudo, este raio pode sofrer mudanças de direcção dentro do sistema, podendo inclusive voltar para o ponto  $P$  através da abertura de entrada ou perder-se por absorção no meio. Conseguindo um raio que atravessa o meio, em princípio é possível encontrar a posição e a direcção dentro do sistema por traçado de raios. Para tal define-se os sistemas de coordenadas para a entrada e a saída,  $Oxyz$  e  $O'x'y'z'$  respectivamente, como mostra a Figura 3.2. A posição da origem destes sistemas de coordenadas e as direcções dos seus eixos são completamente arbitrários entre si, e relativamente à direcção dos raios e ao sistema óptico.

O raio de entrada é definido pelas coordenadas  $P(x, y, z)$  e pelo coseno director  $(L, M, N)$  e o raio de saída por  $P'(x', y', z')$  e pelo coseno director  $(L', M', N')$ .

Considere-se que o raio de entrada sofre um pequeno deslocamento na posição e na direcção dado por  $dx, dy, dL$  e  $dM$  para os eixos  $x$  e  $y$ . Para o raio de saída temos os desvios correspondentes  $dx', dy', dL'$  e  $dM'$ . Pelo invariante de Lagrange obtém-se a seguinte relação entre os deslocamentos [29, 30]:

$$n^2 dx dy dL dM = n'^2 dx' dy' dL' dM' \quad (3.4)$$

A equação (3.4) tem um significado físico concreto. Ela dá as variações dos raios provenientes de uma certa área e dimensão angular quando passam através do sistema. Às quantidades diferenciais de ambos os lados da equação (3.4) é dado o nome de *étendue*, que consiste no produto da densidade do fluxo de radiação pela área de superfície de radiação ou recepção. O termo *étendue* é usado para determinar os valores absolutos para a energia emitida (ou transmitida), de forma a controlar o balanço total de toda a energia. Uma analogia com a mecânica também pode ser feita quando  $dx, dy, dL$  e  $dM$  são componentes no espaço fase na quarta dimensão. Neste caso  $ndL$  e  $ndM$  são escritas como  $dp$  e  $dq$  e parecidas com as componentes do momento, aparecendo a equação (3.4) como analogia ao teorema de Liouville para a conservação da fase de espaço – volume.

Considere-se agora que o sistema óptico da Figura 3.2 é substituído pelo concentrador genérico representado na Figura 3.1. Este concentrador tem uma área de entrada e de saída definida por  $A$  e  $A'$  respectivamente. A abertura de entrada é preenchida por raios com ângulos entre  $0$  e  $\theta$ . Considere-se ainda que o concentrador permite que todos os raios que o atravessarem vão emergir na saída com um ângulo  $\theta'$  relativamente à normal. Então, integrando-se ambos os lados da equação (3.4) sobre a área e ângulo sólido, obtém-se [30, 31]:

$$n^2 \pi A \sin^2 \theta = n'^2 \pi A' \sin^2 \theta' \quad (3.5)$$

e pela definição de concentração dada pela equação (3.1), obtém-se:

$$C = \frac{A}{A'} = \frac{n'^2 \sin^2 \theta'}{n^2 \sin^2 \theta} \quad (3.6)$$

A equação (3.6) representa a fórmula geral de concentração para o caso 3D. O máximo de concentração possível é obtido quando o ângulo de saída máximo dos raios é igual a  $\frac{1}{2}\pi$ . Nesta situação, o valor máximo de concentração será:

$$C_{\max} = \frac{n'^2}{n^2 \sin^2 \theta} \quad (3.7)$$

A equação (3.7) é o teorema fundamental na óptica de não-imagem. Esta traduz para linguagem da óptica geométrica o limite de concentração imposto pela termodinâmica e que condiciona o desenho dos concentradores.

Até aqui foi feita a dedução para um sistema tridimensional de concentradores de luz. A mesma dedução também pode ser feita para o caso a duas dimensões. Para tal considere-se a Figura 3.3.

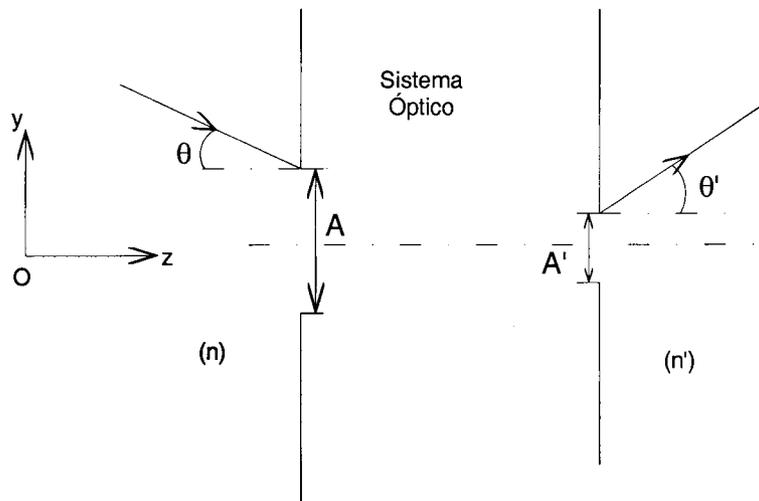


Figura 3.3 – Sistema óptico a 2D.

Para a situação anterior a equação (3.4) fica:

$$n dy dM = n' dy' dM' \quad (3.8)$$

e integrando sobre y e M obtém-se:

$$nA \sin \theta = n' A' \sin \theta' \quad (3.9)$$

Assim, pela equação (3.1) obtém-se a razão de concentração para o caso 2D, dada por:

$$C = \frac{A}{A'} = \frac{n' \sin \theta'}{n \sin \theta} \quad (3.10)$$

Tal como no caso 3D, o valor de concentração máximo para 2D é obtido quando o ângulo de saída é igual a  $\frac{1}{2}\pi$ , ficando:

$$C_{\max} = \frac{n'}{n \sin \theta} \quad (3.11)$$

As equações (3.7) e (3.11) indicam os valores máximos de concentração, os quais podem ser atingidos ou não. Estas equações descrevem também os concentradores ideais. Para o caso de geometria 2D existe um número de formas para concentradores já identificadas. Para o caso 3D é diferente, pois existem situações em que não é possível obter uma forma em que o valor máximo de concentração seja obtido. Para eliminar estas limitações, um concentrador 3D pode ser obtido a partir de um concentrador 2D, rodando este em torno do seu eixo de simetria [32].

Com o decorrer dos anos foram sendo apresentados vários desenhos e formas de concentradores para diversas aplicações. Os concentradores 2D são conhecidos como serem em forma de calhas e os 3D em forma de cones. Os CPC 3D são geralmente designados por cone de Winston. Existe também a possibilidade de o ângulo de saída ser menor do que  $90^\circ$  e, neste caso, os concentradores são designados por transformadores  $\theta_1/\theta_2$  [32, 33].

### 3.3 – Concentrador CPC

Os primeiros concentradores ideais eram formados por secções parabólicas, daí o facto de estes sistemas serem designados genericamente por concentradores de componentes parabólicas, *CPC-Compound Parabolic Concentrator*, como mostra a Figura 3.4.

Um aspecto importante é que este sistema é formado por duas secções de uma parábola, mas o eixo da secção da parábola de cima e de baixo não é o mesmo, como mostra a Figura 3.4 [30, 31].

Estes sistemas eram constituídos por superfícies reflectoras, tais como espelhos, formando uma calha (2D) ou um cone (3D) oco. Contudo existem CPC feitos totalmente em materiais dieléctricos usando o princípio de reflexão interna total para a propagação dos raios dentro do concentrador. Este último caso irá ser tratado mais à frente.

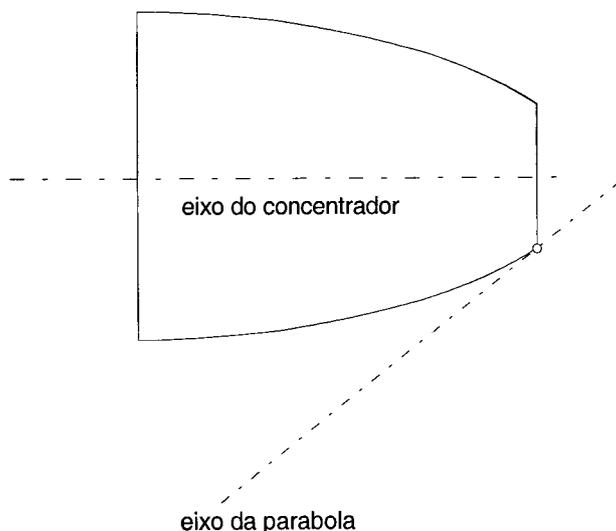


Figura 3.4 – Concentrador com componentes parabólicas.

Para determinar alguns dos parâmetros dos CPC, tais como o comprimento deste e o valor máximo de concentração teórico usa-se o traçado de raios, em particular o *princípio do raio extremo*. Este princípio diz o seguinte [30]:

*Os raios extremos que entram na abertura de entrada também serão extremos na abertura de saída.*

Não existe ainda uma prova rigorosa de que este princípio conduz a um concentrador ideal, contudo, os resultados obtidos provam que este método leva a bom começo para o desenho de concentradores 2D e 3D [29, 30].

Para perceber melhor este princípio considere-se a Figura 3.5. A luz vinda de uma fonte no infinito está subentendida no ângulo de aceitação  $\pm\theta_i$ . Alguns dos raios vão atravessar o concentrador após uma, nenhuma ou várias reflexões. Deste conjunto de raios o mais importantes para a definição da forma do CPC e que conduz ao princípio dos raios extremos são os raios com ângulo  $\theta_i$ . Para estes raios o caminho é bem definido, pois emergem no extremo da abertura de saída [29, 30].

Um concentrador completo tem um eixo de simetria e para se obter um sistema 3D basta rodar a superfície reflectora em torno desse eixo (não em torno do eixo da parábola). Contudo, não se obtém um sistema 3D ideal pois existirá sempre uma pequena porção de raios que vai ser rejeitada. No entanto, este processo é uma boa aproximação para se obter sistemas 3D sem programas de cálculo extensos [30, 31].

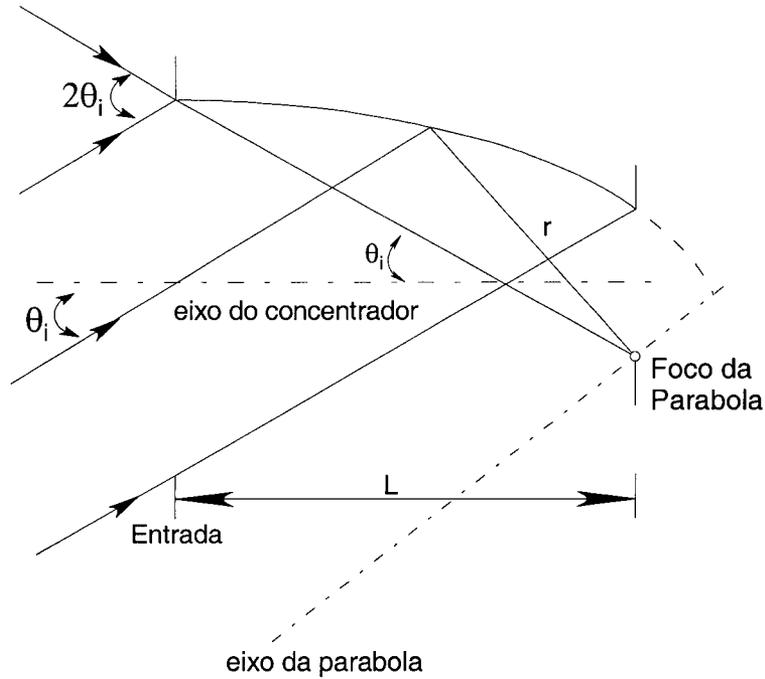


Figura 3.5 – Princípio do raio extremo.

A simetria do sistema determina o comprimento total do concentrador,  $L$ . Para determinar este valor considere-se a Figura 3.6 e utiliza-se o princípio dos raios extremos. Estes raios permitem determinar a distância ente a abertura de entrada e de saída, logo o valor de  $L$ .

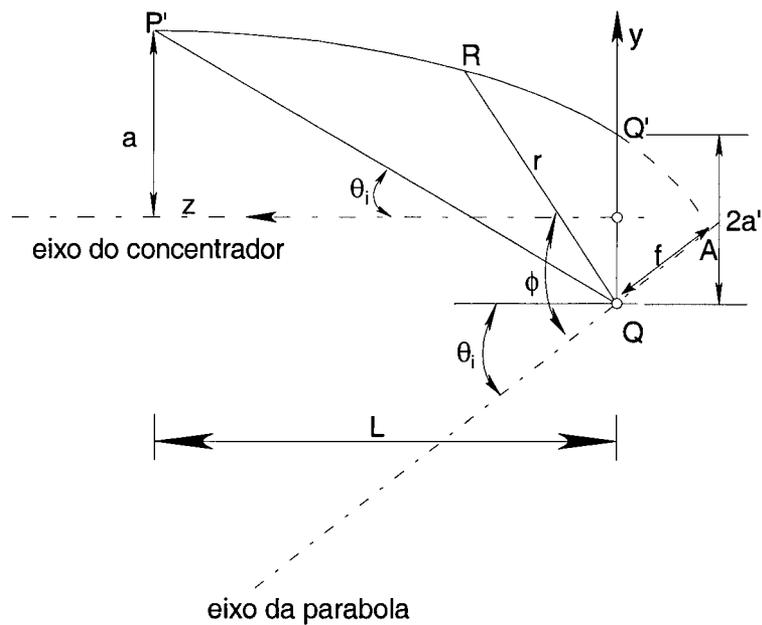


Figura 3.6 – Construção do CPC.

Assim para um dado raio extremo que incide no concentrador com um ângulo  $\theta_i$  pode-se determinar a forma do CPC a partir do valor desse ângulo e do diâmetro de saída,  $2a'$ .

A equação que descreve uma parábola em coordenadas polares é dada por [34]:

$$r = \frac{2f}{1 - \cos \phi} = \frac{f}{\sin^2 \frac{1}{2} \phi} \quad (3.12)$$

em que  $f$  é a distancia entre o foco da parábola e o vértice e  $\phi$  é o ângulo entre o eixo da parábola e  $r$ . Na Figura 3.6 o foco da parábola é  $Q$ .

A partir da equação (3.12) pode-se obter a abertura de saída:

$$QQ' = \frac{2f}{1 - \cos \left( \frac{\pi}{2} + \theta_i \right)} \quad (3.13)$$

e como  $QQ' = 2a'$  e  $\cos(A \pm B) = \cos A \cos B \mp \text{sen} A \text{sen} B$ , o foco pode ser escrito da seguinte forma:

$$f = a'(1 + \sin \theta_i) \quad (3.14)$$

Pela equação (3.12) também se pode achar o valor de  $QP'$ , dado por:

$$QP' = \frac{2f}{1 - \cos 2\theta_i} \quad (3.15)$$

Substituindo a equação (3.14) e dado que  $\cos 2A = 1 - 2\text{sen}^2 A$  obtém-se:

$$QP' = \frac{a'(1 + \text{sen} \theta_i)}{\text{sen}^2 \theta_i} \quad (3.16)$$

Pela Figura 3.6 pode-se obter a soma dos raios das aberturas, isto é,  $a + a'$ :

$$a + a' = QP' \text{sen} \theta_i = \frac{a'(1 + \sin \theta_i)}{\text{sen} \theta_i} \quad (3.17)$$

Da equação anterior obtém-se a seguinte relação:

$$a = \frac{a'}{\text{sen}\theta_i} \quad (3.18)$$

O comprimento  $L$  é finalmente dado por:

$$L = QP' \cos \theta_i = \frac{a'(1 + \text{sen}\theta_i) \cot \theta_i}{\text{sen}\theta_i} = (a + a') \cot \theta_i \quad (3.19)$$

O valor obtido pela equação (3.19) para o comprimento do concentrador é o valor mínimo. Caso o comprimento entre as duas aberturas sejam menor que o valor dado pela equação (3.19) a razão de concentração vai ser também menor, pois os raios extremos passam directamente da abertura de entrada para a abertura de saída [31]. A equação (3.19) também mostra que o comprimento do concentrador depende do ângulo de entrada. Na Figura 3.7 está representada a situação para quatro valores do ângulo de entrada, mas sempre com a mesma abertura de saída. Nestes casos verifica-se que quanto maior é o ângulo de entrada menor será o comprimento do concentrador.

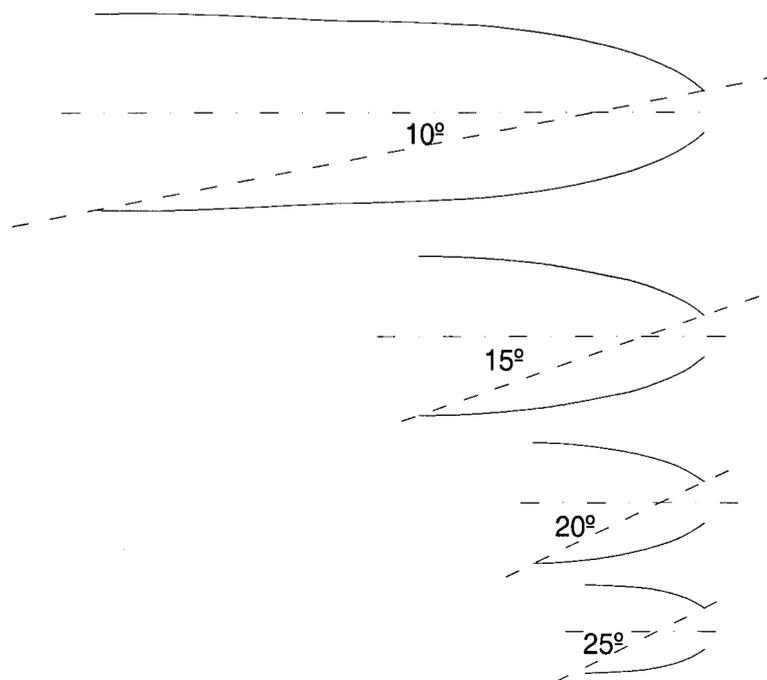


Figura 3.7 – Concentradores CPC com diferentes ângulos de incidência.

Os cálculos feitos até agora são baseados na geometria 2D, para um ângulo de saída  $\theta_o=90^\circ$ , resultando numa curva de transmissão em função do ângulo  $\theta_i$  da forma representada na Figura 3.8 [29].

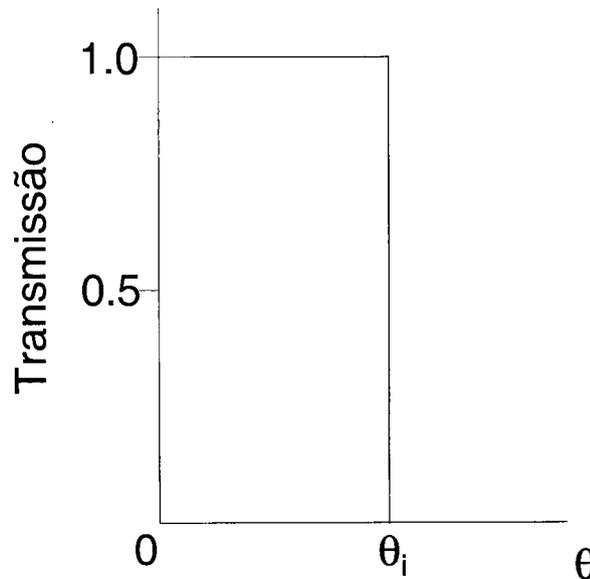


Figura 3.8 – Curva de transmissão para um CPC 2D.

Um CPC 3D, geralmente designado por cone de Winston, pode ser obtido a partir de um CPC 2D através da rotação em torno do eixo de simetria do CPC. Neste caso podem existir alguns raios incidentes com um ângulo menor que o ângulo máximo de aceitação que, após várias reflexões internas, podem voltar a emergir na abertura de entrada, mas o processo contrário também pode acontecer, isto é, alguns raios com ângulos de incidência superior ao máximo podem ser transmitidos após várias reflexões [30]. A curva de transmissão para um CPC a 3D está representada na Figura 3.9 [35].

Como se pode verificar a resposta é similar ao caso 2D, o que é importante pois torna o desenho deste tipo de concentrador mais fácil, sem necessidade de recorrer a cálculos complexos. Neste caso a descontinuidade é gradual, existindo uma região de transição  $\Delta\theta$ . Além disso, em aplicações práticas a distinção entre os dois casos é puramente académico, pois  $\Delta\theta \ll \theta_{\max}$  [35]. Apesar de tudo, isto demonstra a principal diferença entre duas situações. No caso 2D é possível obter facilmente um CPC ideal enquanto a 3D será sempre uma aproximação. A principal razão tem a ver com o facto de o desenho para 2D ser feito a partir do raio meridiano onde se usou todos os graus de liberdade possíveis. O CPC 3D é uma figura de revolução do caso 2D, não se fazendo um estudo dos raios meridionais para esta situação [29].

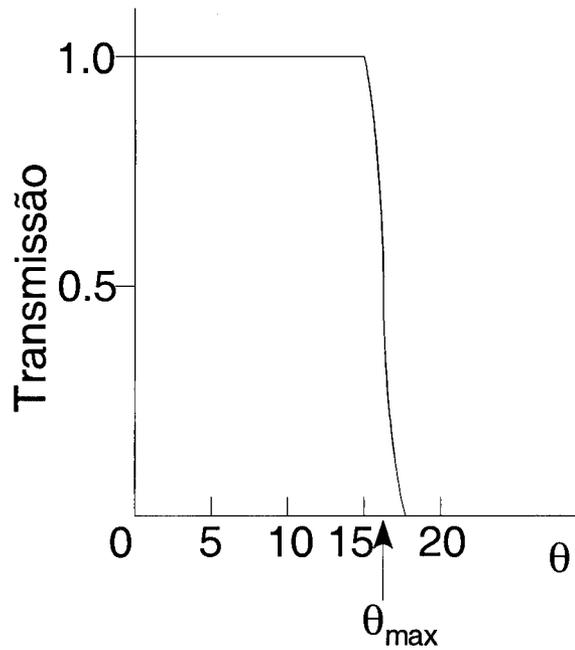


Figura 3.9 – Curva de transmissão para um CPC 3D.

Resumindo, nesta secção foi feito um estudo para o CPC ideal onde foram descritos os princípios básicos que se aplicam a todos os tipos de concentradores.

### 3.4 – Modificações nos CPC ideais

Na secção anterior foi feito um estudo das principais características dos concentradores de luz, em especial do caso de forma parabólica. Contudo, existem outras formas de concentradores e outros parâmetros, como o índice de refração, que podem melhorar o desempenho dos concentradores usando os mesmos princípios básicos dos CPC. Nesta secção irá ser feito um breve estudo dessas variações introduzidas nos CPC.

#### 3.4.1 – CPC dielétrico

Os CPC até agora estudados, tanto para os casos 2D e 3D, eram construídos com superfícies reflectoras sendo o índice de refração no interior do CPC igual a 1. Para este caso, as equações (3.11) e (3.7) podem ser reescritas, ficando:

$$C_{\max}(2D) = \frac{1}{\sin \theta_i} \quad (3.20)$$

$$C_{\max}(3D) = \frac{1}{\text{sen}^2 \theta_i} \quad (3.21)$$

Contudo os CPC podem ser construídos com materiais dielétricos de índice de refração  $n$ , usando o princípio da reflexão interna total. A condição de reflexão interna total ocorre sempre que o ângulo de incidência seja maior que o ângulo crítico,  $\theta_c$ . O ângulo crítico para o caso de uma interface dielétrico-ar é dado por:

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{1}{n}\right) \quad (3.22)$$

Geralmente estes tipos de CPC são designados por DCPC – *Dielectric Compound Parabolic Concentrator*. Um exemplo deste tipo de CPC está representado na Figura 3.10.

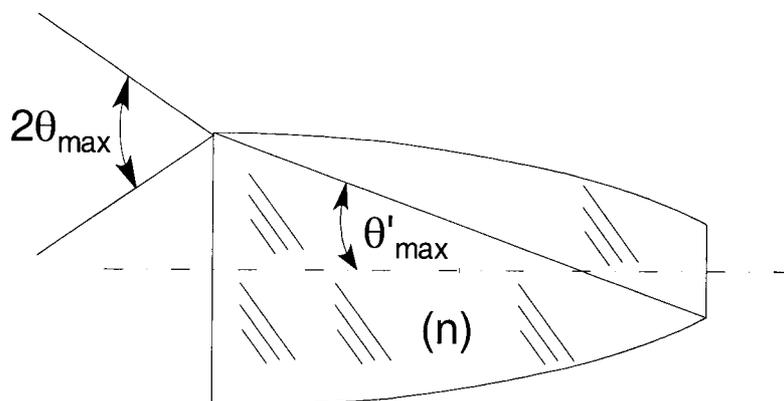


Figura 3.10 – CPC dielétrico.

A razão de concentração para esta situação, em condições ideais, é obtida a partir das equações (3.11) e (3.7), ficando:

$$C_{\max}(2D) = \frac{n}{\text{sen} \theta_i} \quad (3.23)$$

$$C_{\max}(3D) = \frac{n^2}{\text{sen}^2 \theta_i} \quad (3.24)$$

Os DCPC são feitos para que na interface entre o CPC e o meio em volta (geralmente ar) ocorra reflexão interna total, evitando assim perdas nestas reflexões e funcionando a interface

como um espelho. Contudo, este resultado não é esperado, pois a forma da parede externa do CPC é determinada pelas equações (3.23), (3.24) e a condição para a reflexão total interna não tem *a priori* ligação com estas [36].

Vamos então agora tentar achar uma relação entre as equações (3.23) e (3.24) e a condição de reflexão total interna. Para tal vamos usar a lei da refração. O CPC representado na Figura 3.10 vai ser desenhado a partir do novo ângulo de aceitação,  $\theta'_i$ , originado pela transição ar-dielétrico. Este novo ângulo é dado por:

$$\text{sen}\theta'_i = \frac{1}{n} \text{sen}\theta_i \quad (3.25)$$

Por análise da Figura 3.10, verifica-se que havendo reflexão interna total o ângulo entre o raio incidente e o raio reflectido é de  $2\theta_c$ . Por geometria obtém-se que  $\theta'_i = 90 - 2\theta_c$ . Como o raio extremo dá o valor máximo do ângulo de incidência,  $\theta'_{max}$ , facilmente se conclui que a reflexão interna total só ocorre em todos os pontos quando a seguinte condição é satisfeita:

$$\text{sen}\theta'_i \leq \text{sen}(90 - 2\theta_c) \quad (3.26)$$

Substituindo a equação (3.22) e usando relações trigonométricas, a equação (3.26) pode ser escrita da seguinte forma [36]:

$$\text{sen}\theta'_i \leq 1 - \frac{2}{n^2} \quad (3.27)$$

ou

$$\text{sen}\theta_i \leq n - \frac{2}{n} \quad (3.28)$$

Como o ângulo de incidência vai estar entre a gama de valores  $90^\circ \geq \theta_i \geq 0$ , a função seno toma os valores entre 0 e 1. Assim, a gama de índices de refração que satisfazem a condição anterior está compreendida entre  $2 \geq n \geq \sqrt{2}$ , o que é óptimo, pois é nesta gama de índices que estão os materiais ópticos para a região do visível e do infravermelho. As condições descritas pelas equações (3.27) e (3.28) aplicam-se a todos os tipos de CPC, quer sejam 2D ou 3D [29, 36]. Na Figura 3.11 estão representadas as curvas obtidas das equações (3.27) e (3.28) em função do índice de refração.

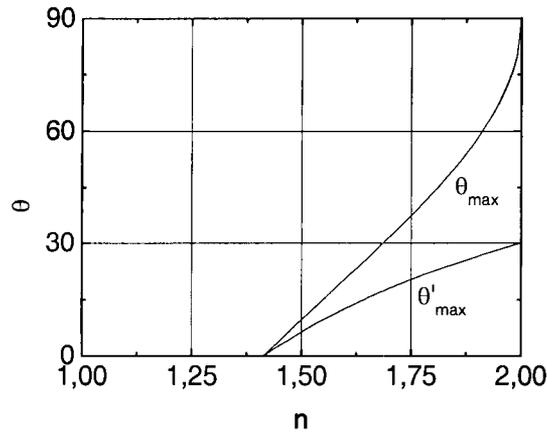


Figura 3.11 – Ângulos máximos em função do índice de refração.

Determinados quais os ângulos máximos de incidência as equações (3.23) e (3.24) podem ser rescritas em função do índice de refração do material, dando:

$$C_{\max}(2D) = \frac{1}{1 - \frac{2}{n^2}} \quad (3.29)$$

$$C_{\max}(3D) = \frac{1}{\left(1 - \left(\frac{2}{n^2}\right)\right)^2} \quad (3.30)$$

A grande vantagem de o CPC ser totalmente dielétrico é que a razão de concentração aumenta um factor  $n$  para o caso 2D e um factor  $n^2$  para o caso 3D. No entanto, podem surgir problemas no caso dos raios emergirem para o ar na abertura de saída. Neste caso pode acontecer que alguns raios sofram reflexão interna total nesta interface voltando assim para trás. Nesta situação o desenho do CPC precisa de ser alterado [29].

### 3.4.2 – CPC com ângulo de saída restrito

Nas secções anterior estivemos a tratar do caso em que o ângulo de saída máximo era de 90°. Este caso corresponde ao concentrador ideal sendo constituído por uma secção de uma parábola onde se obtinha o máximo de concentração possível. Contudo, para certas situações é necessário que a radiação esteja concentrada com um ângulo de divergência menor que 90°, como por exemplo no acoplamento a uma fibra óptica que possui ângulos de aceitação muitos

menores. Assim, pretende-se um concentrador que para além da concentração, faça a conversão de um ângulo de entrada,  $\theta_i$ , para um determinado ângulo de saída,  $\theta_o$ . Este tipo de concentrador é geralmente designado por transformador angular  $\theta_i/\theta_o$ .

As configurações apresentadas nas secções anteriores não permitem ou são ineficientes para o caso de se pretender um ângulo de saída menor que  $90^\circ$ . Assim para se obter um transformador é necessário fazer uma alteração no desenho do CPC como mostra a Figura 3.12 [29]. A alteração consiste na introdução de uma pequena secção recta na parte final do CPC. As razões de concentração para o caso 2D e 3D são dadas pelas equações (3.10) e (3.6) respectivamente.

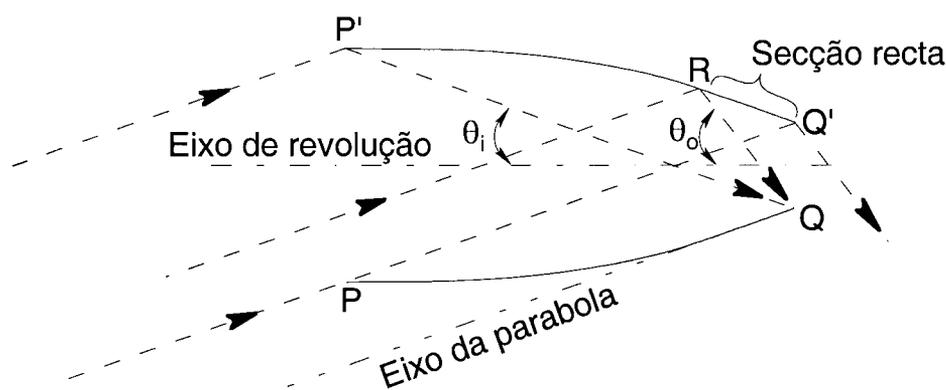


Figura 3.12 – Transformador angular  $\theta_i/\theta_o$ .

A construção deste tipo de concentrador também usa o princípio do raio extremo e convém começar pela abertura de saída e traçar os raios para trás [29, 30]. Tal como nas situações anteriores, a análise do concentrador vai ser feita para o caso 2D sendo a situação para 3D obtida através da rotação do caso 2D em torno do eixo de simetria. Esta é uma boa aproximação para o caso 3D, contudo estes podem possuir aberrações não sendo por isso ideais [32].

Partindo da abertura de saída para a abertura de entrada, pretende-se que todos os raios com um ângulo  $\theta_o$  na abertura de saída  $QQ'$  possuam um ângulo na abertura de entrada de  $\theta_i$ . Uma forma de conseguir esta situação é construir uma secção recta na parte final do concentrador,  $RQ'$ . Esta secção faz um ângulo com o eixo dado por:

$$\frac{1}{2}(\theta_o - \theta_i) \tag{3.31}$$

para que todos os raios vindos de R passem por Q [29, 30].

Em seguida, pelo princípio do raio extremo pode-se obter a secção da parábola do concentrador. Pretende-se para tal que todos os raios que passam pelo ponto Q com um ângulo menor que  $\theta_o$  tenham na abertura de entrada um ângulo  $\theta_i$ . Esta situação é obtida por uma secção parabólica RP' com foco no ponto Q e que faz um ângulo com o eixo de simetria do concentrador de  $\theta_i$  [29, 30]. Neste tipo de concentradores todos os raios com um ângulo de incidência  $\theta_i$  vão emergir, após uma reflexão, com um ângulo de saída menor ou igual  $\theta_o$ .

A partir de uma análise geométrica podemos obter o comprimento total, L, para este tipo de concentrador da mesma forma do que foi feito para o CPC. Para tal considere-se a Figura 3.13.

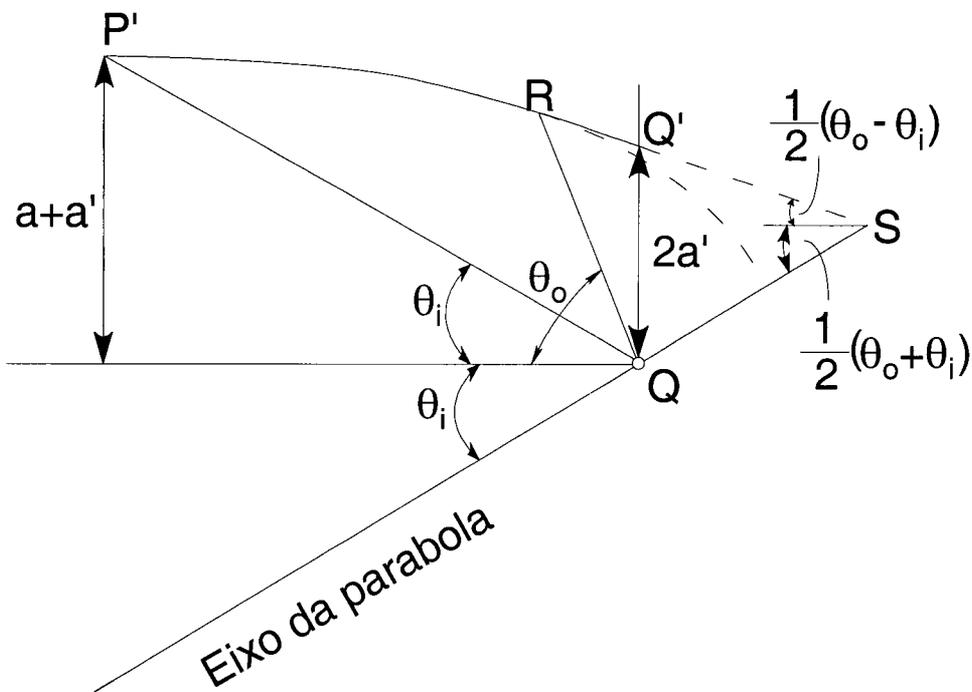


Figura 3.13 – Desenho do transformador  $\theta_i/\theta_o$ .

Por análise do triângulo QQ'S da Figura 3.13 obtém-se:

$$QS = \frac{2a' \cos \frac{1}{2}(\theta_o - \theta_i)}{\text{sen} \frac{1}{2}(\theta_o + \theta_i)} \quad (3.32)$$

Sendo o ângulo  $\widehat{RQS}$  dado por  $\pi - \theta_o - \theta_i$ , o triângulo RQS é isósceles e então  $QR=QS$ .

Pela equação da parábola em coordenadas polares [34], QR é dado por:

$$QR = \frac{2f}{1 - \cos(\theta_o + \theta_i)} \quad (3.33)$$

substituindo a equação (3.32) na equação (3.33), o foco da parábola pode ser determinado, dando:

$$f = 2a' \cos \frac{1}{2}(\theta_o - \theta_i) \operatorname{sen} \frac{1}{2}(\theta_o + \theta_i) = a'(\operatorname{sen} \theta_i + \operatorname{sen} \theta_o) \quad (3.34)$$

Determinado o foco da parábola pode-se determinar a distância  $QP'$  pela equação da parábola, dando:

$$QP' = \frac{2f}{1 - \cos 2\theta_i} = \frac{a'(\operatorname{sen} \theta_i + \operatorname{sen} \theta_o)}{\operatorname{sen}^2 \theta_i} \quad (3.35)$$

Calculado  $QP'$  pode-se calcular a distancia  $a+a'$ , dada por:

$$a + a' = QP' \operatorname{sen} \theta_i = \frac{a'(\operatorname{sen} \theta_i + \operatorname{sen} \theta_o)}{\operatorname{sen} \theta_i} \quad (3.36)$$

Pela equação (3.36),  $QP'$  pode ser escrito da seguinte forma:

$$QP' = \frac{a + a'}{\operatorname{sen} \theta_i} \quad (3.37)$$

O comprimento total,  $L$ , do concentrador por sua vez é dado por:

$$L = QP' \cos \theta_i \quad (3.38)$$

Fazendo a substituição da equação (3.37) na equação (3.38) obtém-se:

$$L = (a + a') \cot \theta_i \quad (3.39)$$

ou seja, o mesmo resultado obtido para o CPC básico. Assim, neste caso, o comprimento do concentrador transformador continua ser dado pela equação (3.19).

Uma das possíveis aplicações deste tipo de concentradores é o acoplamento de luz em fibras ópticas. Como nas fibras ópticas só é acoplada a luz com ângulos de incidência menor ou igual ao da aceitação da fibra, desenhando um concentrador transformador de forma a ter um ângulo de saída próximo do ângulo de aceitação da fibra é possível obter uma boa razão de acoplamento.

### 3.4.3 – Concentrador para fontes a distâncias finitas

Nos concentradores anteriormente descritos é assumido que a fonte se encontra no infinito, o que é verdade para o caso de aplicações de energia solar. Contudo, existem aplicações em que a fonte se encontra a uma distância finita do concentrador. Nesta situação, para se obter uma boa razão de concentração, e querendo usar um CPC pode-se usar em conjunto com este uma lente colimadora. Esta lente colima a radiação funcionando, o conjunto, como uma fonte no infinito. Contudo, este processo introduz efeitos cromáticos originados pela lente [30]. Para eliminar o uso de lentes pode-se também, para o caso de uma fonte a uma distância finita, obter a forma ideal do concentrador. Nesta situação a forma ideal é elíptica, passando os concentradores a ser designados por concentrador de componentes elípticas (CEC- *Compound Elliptic Concentrator*) [29, 37]. Um concentrador deste tipo está representado na Figura 3.14 e, tal como no caso do CPC, os cálculos para se obter a forma da superfície usam o princípio dos raios extremos para 2D, sendo a forma 3D obtida pela rotação do caso 2D em torno do eixo de simetria.

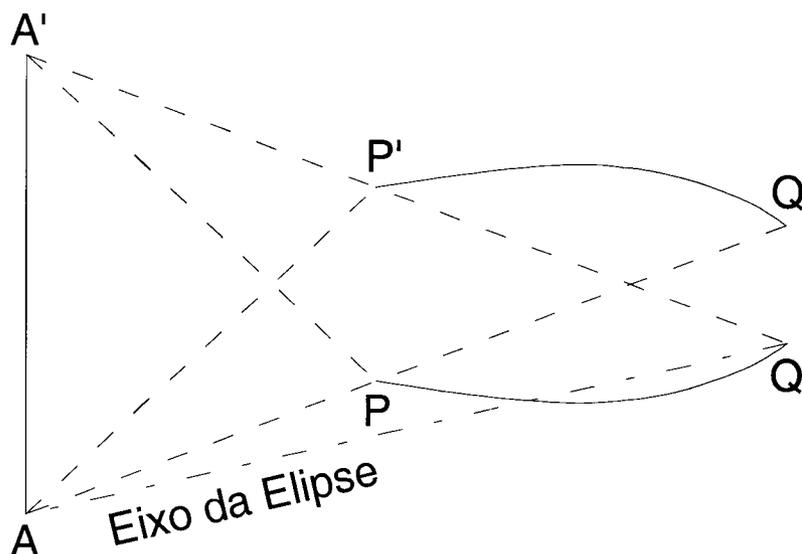


Figura 3.14 – Concentrador de componentes elípticas (CEC).

Na Figura 3.14, AA' representa a fonte, PP' a abertura de entrada do concentrador e QQ' a abertura de saída. Pelo princípio do raio extremo, todos os raios que saiam de A ou A' que sejam extremos nos pontos P e P' terão que ser extremos também nos pontos Q e Q'. Esta situação só é obtida para o concentrador formado pela secção P'Q' da elipse de focos A e Q e pela secção PQ da elipse de foco A' e Q' [29].

Tal como no caso do CPC, as dimensões do CEC também podem ser calculadas através das coordenadas geométricas do sistema. Contudo, esta aproximação é mais complicada neste caso, em parte pela geometria, mas principalmente pelo facto de ser difícil definir um ângulo de colecta para uma fonte a uma distância finita. Assim, para se determinar as dimensões do sistema vai ser usada uma aproximação mais física. Esta aproximação vai ser obtida através do cálculo e comparação dos *étendue* de entrada (PP') e de saída (QQ') [29, 30].

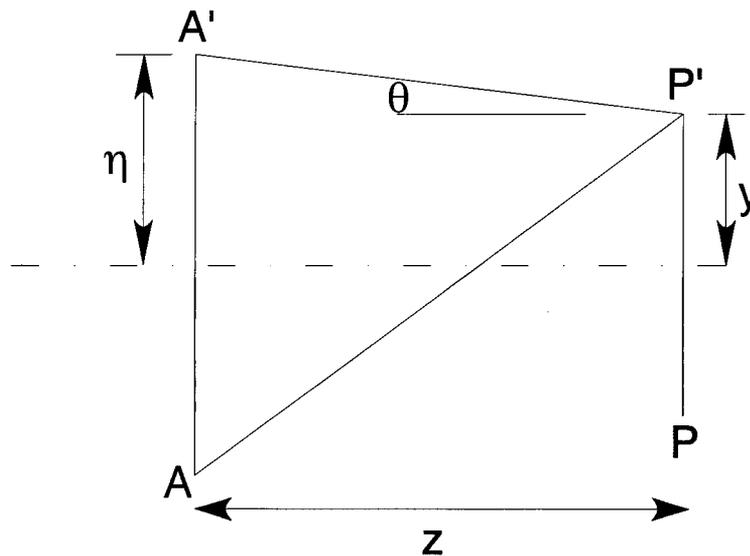


Figura 3.15 – *Étendue* para a fonte AA'.

Na Figura 3.15 está representado o esquema para o calculo do *étendue* para a fonte AA' a uma distância finita do concentrador e em que a abertura de colecta é definida por PP'.

Considere-se que a dimensão da fonte é AA'=2η e que a abertura PP' está situada a uma distância z da fonte. Para a coordenada y medida a partir do centro da abertura, o *étendue* é dado por [29]:

$$\iint d(\text{sen}\theta)dy = \int_{-y_{\max}}^{y_{\max}} \left\{ \frac{\eta - y}{\sqrt{z^2 + (\eta - y)^2}} + \frac{\eta + y}{\sqrt{z^2 + (\eta + y)^2}} \right\} dy$$

$$\begin{aligned}
 &= \left[ -\sqrt{z^2 + (\eta - y)^2} + \sqrt{z^2 + (\eta + y)^2} \right]_{-y_{\max}}^{y_{\max}} \\
 &= 2(AP' - AP)
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

Por sua vez, o resultado obtido na equação (3.40) pode ser escrito da seguinte forma:

$$(A'P + AP') - (A'P' + AP) \tag{3.41}$$

sendo esta expressão descrita por Hottel em 1954, dando contudo a formula correcta para o calculo do *étendue* mesmo quando não existe simetria entre a fonte e a abertura [29, 30, 37], ou seja, quando o centro da fonte e da abertura não estão sobre o mesmo eixo de simetria.

Pela propriedade fundamental da elipse, em que a soma das distâncias a partir dos dois focos para qualquer ponto da curva é constante, para a Figura 3.14 obtém-se:

$$AP + PQ' + Q'Q = AP' + PQ'$$

ou

$$AP' - AP = Q'Q \tag{3.42}$$

então o *étendue* medido na saída é igual  $2Q'Q$ . Este resultado é obtido pela comparação da equação (3.40) com a equação (3.42) e partindo do princípio que um concentrador conserva o *étendue*.

Esta forma de concentrador permite obter o valor máximo teórico para razão de concentração desde que  $Q'Q$  seja perpendicular ao eixo do concentrador.

O valor obtidos anteriormente para o *étendue* foi para o caso 2D, sendo o valor do *étendue* para o caso 3D dado por [37]:

$$\frac{\pi^2 (AP' - AP)^2}{4} \tag{3.43}$$

Contudo, tal como o caso dos CPC, este sistema não é o ideal pois existem alguns raios que podem voltar para trás [29].

A grande diferença entre o cálculo para a construção de um CPC e de um CEC é que no caso do CEC o raio extremo é definido pela fonte e não pelo ângulo máximo de incidência.

Contudo, a razão de concentração ainda continua a ser dada pela razão das áreas de entrada e de saída [30].

#### 3.4.4 – Conjugação de 2 CPC

Nas secções anteriores falou-se das várias formas usuais que os concentradores podem assumir bem como as equações matemáticas que os descrevem. Contudo, os concentradores podem ser usados com a conjugação de outros componentes tais como lentes e concentradores. Um exemplo dessa conjugação está representado na Figura 3.16. Neste caso é a conjugação de dois concentradores.

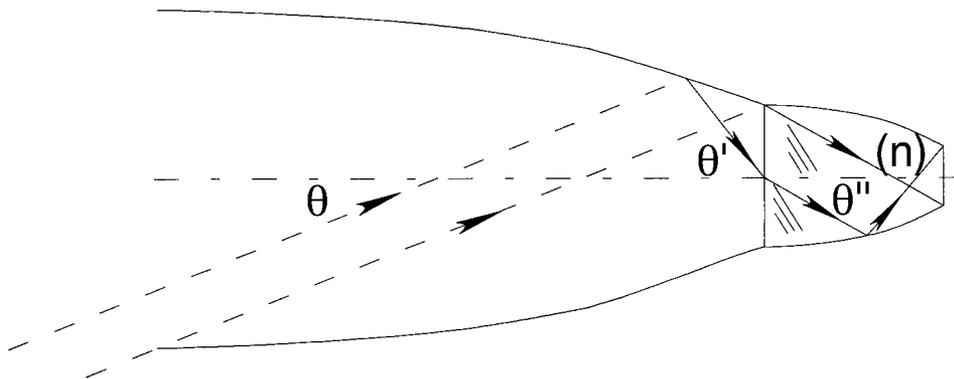


Figura 3.16 – Conjugação de dois CPC.

Este tipo de conjugação é obtido através de dois CPC, mas com índices de refração diferentes. Em geral o índice de refração do segundo concentrador é superior ao do primeiro [29, 38].

Como foi descrito anteriormente, os CPC também podem ser construídos com materiais dielétricos. Fazer este tipo de CPC nem sempre é fácil e torna-se muito dispendiosa a sua aquisição. Contudo, pelos cálculos efectuados anteriormente verifica-se que CPC com índices de refração superiores a 1 permitem obter na saída uma razão de concentração superior. Então é desejável ter um CPC dielétrico.

Uma hipótese para minimizar os custos é fazer uma conjugação de CPC como mostra a Figura 3.16. Geralmente o primeiro concentrador é feito com espelhos que possuem alta reflexão e com baixas perdas, sendo desenhado de forma a que  $\theta_{\max}$  seja apropriado para a divergência angular da abertura de entrada e de modo a funcionar como um transformador angular. O segundo concentrador, por sua vez, é construído com um material dielétrico de

índice superior ao primeiro. Este é desenhado de forma que  $\theta_{\max}$  seja igual ao ângulo crítico. Esta solução minimiza o comprimento do DCPC, pois para se obter o mesmo resultado utilizou-se menos material dielétrico [29, 35].

Este sistema de dois concentradores, se desenhado de forma a ser obtido o máximo de concentração  $n/\text{sen}\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de colecção no ar, terá sempre maiores dimensões que um concentrador CPC normal desenhado para uma concentração de  $1/\text{sen}\theta$  mas com o mesmo ângulo de colecção na abertura. Como se pretende ter o mínimo de dielétrico, então é preciso maximizar o ângulo  $\theta'$  da equação (3.27). O comprimento total do sistema para o caso de índices de refração dos materiais dielétricos mais usados,  $\sqrt{2} < n \leq 2$ , é dado por [29]:

$$L = \left\{ \cot \theta + \frac{n}{n^2 - 2} \cos \theta + \frac{4(n^2 - 1)^{3/2}}{n(n^2 - 2)^2} \text{sen}\theta \right\} \quad (3.44)$$

enquanto que o comprimento de CPC básico é dado por:

$$L = a(\cot \theta + \cos \theta) \quad (3.45)$$

Pela comparação das equações (3.44) e (3.45), facilmente se verifica que o comprimento da conjugação de dois CPC é maior que o caso de um único CPC (com as mesmas características que o conjunto).

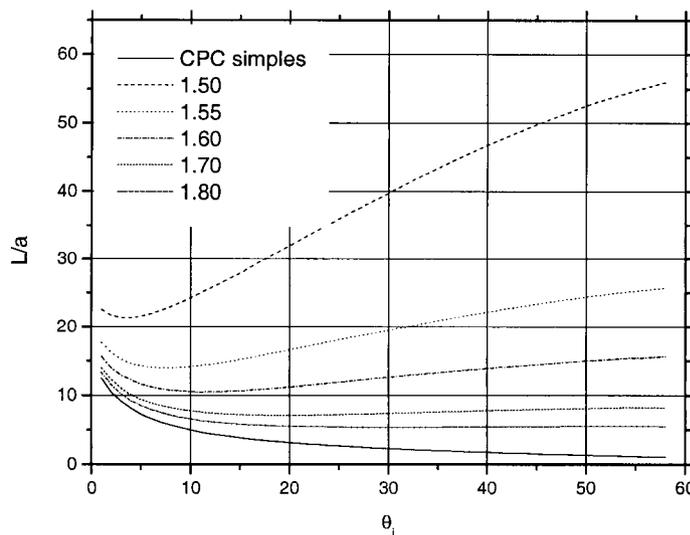


Figura 3.17 – Comparação entre o comprimento de um CPC simples e a conjugação de CPCs.

Na Figura 3.17 está representado um gráfico em que se mostra a variação do comprimento da conjugação de dois CPC variando o índice de refração do segundo. Também é feita a comparação com um CPC simples.

### 3.4.5 – Conjugação CPC com lentes

A solução anteriormente apresentada resolve parcialmente um problema, que é a utilização de um concentrador dielétrico com um comprimento pequeno. Contudo, o comprimento total continua a ser elevado tornando a utilização deste sistema desvantajosa em algumas aplicações. Não nos podemos esquecer que o comprimento do concentrador é proporcional a  $\cotan \theta$ , em que  $\theta$  é o ângulo de entrada.

Uma solução para tentar resolver esta situação é a utilização de lentes conjugadas com concentradores, modificando a forma destes para um ramo de uma hipérbole. Com o desenvolvimento da tecnologia tornou-se possível construir sistemas de concentradores com uma superfície de entrada curva, dando origem a uma lente, feitos totalmente em material dielétrico [30, 39]. Um exemplo deste tipo de sistemas está representado na Figura 3.18.

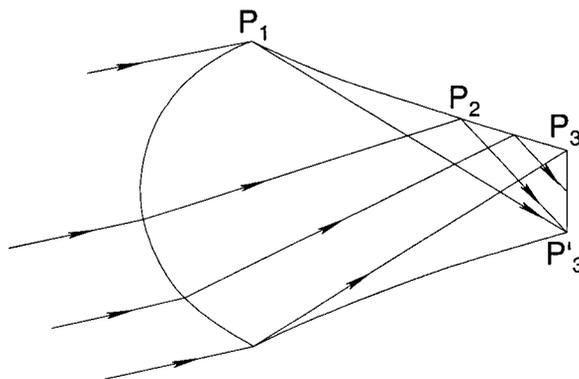


Figura 3.18 – Exemplo de concentrador dielétrico com perfil lenticular na abertura de entrada.

As curvas do sistema concentrador continuam a ser complicadas de manufacturar, pois além da superfície hiperbólica do concentrador é necessário fazer uma superfície esférica na entrada do mesmo. Apesar de tudo, existem situações em que a curva do concentrador pode ser aproximada a uma recta. Contudo, estes sistemas podem apresentar um comportamento não ideal devido à presença nas lentes esféricas de aberrações (aberração esférica e coma). Mesmo assim, este tipo de dispositivo continua a ser uma boa aproximação para usar óptica de não-

imagem no acoplamento de luz em fibras ópticas, visto conseguir funcionar como um transformador de ângulos [32].

Para além de funcionar como um óptimo transformador de ângulos, esta conjugação lente-concentrador permite reduzir o tamanho do sistema como mostra a Figura 3.19.

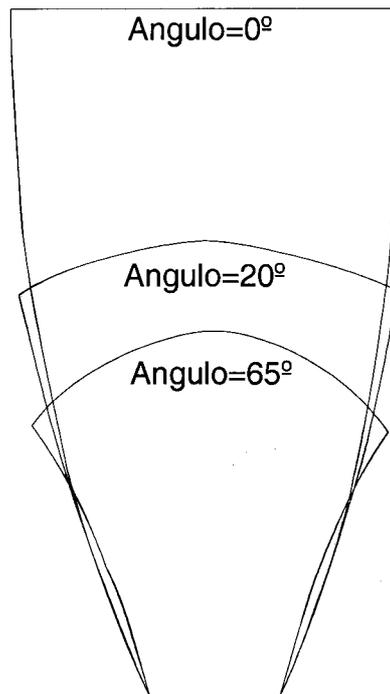


Figura 3.19 – Vários concentradores dielétricos com vários ângulos de curvatura na entrada.

A Figura 3.19 mostra que quanto maior for o ângulo da curvatura da superfície de entrada menor será o comprimento do sistema. Isso tem vantagens na diminuição do custo dos dispositivos e certas aplicações em que pode ser necessário usar sistemas compactos.

Contudo, o tamanho do sistema vai depender da aplicação em vista. Por exemplo, no caso de um acoplamento a uma fibra óptica é necessário que o ângulo de saída do sistema esteja dentro do ângulo de aceitação da fibra (as fibras comerciais standard possuem uma abertura numérica de 0,22, a que corresponde um ângulo máximo de aceitação da ordem dos  $15^\circ$ ). Esta é uma das condições mas existe outra. Pretende-se que os raios de saída possuam um ângulo igual ou menor a  $\theta_0$ , que é determinado pelo raio que passa pelos pontos  $P_1$  e  $P'_3$  (Figura 3.18), o que significa que todos os raios que incidam na porção  $P_2P_3$  tenham que ter ângulos iguais ou inferiores ao mesmo ângulo de saída. Contudo, os raios que incidem na porção  $P_2P_3$  têm que satisfazer a condição de reflexão interna total. Assim o ângulo de saída é dado por [32].

$$\theta_0 = \pi - \Theta - 2\theta_c \quad (3.46)$$

em que  $\theta_c$  é o ângulo crítico da reflexão interna total dado pela equação (3.22). Sabendo qual o ângulo de saída e o índice de refração do material usado determina-se o valor de  $\Theta$ . Este ângulo corresponde ao ângulo máximo que um raio extremo faz com o eixo do sistema. Este ângulo por sua vez pode ser calculado pela seguinte formula [32]:

$$\Theta = \text{sen}^{-1} \left[ \frac{\text{sen}(\theta_a - \varphi)}{n} \right] + \varphi \quad (3.47)$$

em que  $n$  é o índice de refração do meio dielétrico,  $\theta_a$  corresponde ao ângulo de aceitação do sistema e  $\varphi$  é o ângulo do arco da superfície esférica (Figura 3.20).

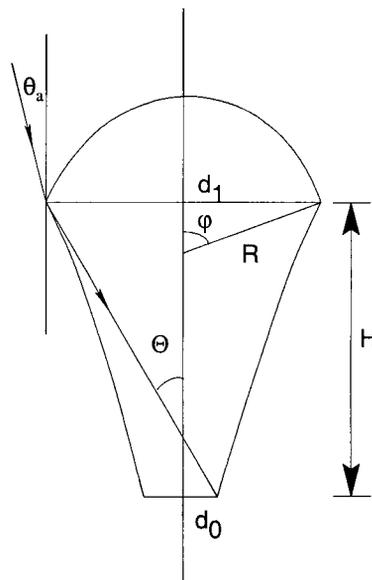


Figura 3.20 – Representação de algumas grandezas importantes do sistema.

Determinado o ângulo  $\Theta$  é possível determinar o comprimento  $H$  da superfície hiperbólica, dado por:

$$H = \frac{1}{2}(d_1 + d_0) \cot \Theta \quad (3.48)$$

A partir do ângulo  $\Theta$  também é possível determinar qual o valor de  $\varphi$ . Conhecido o valor deste ângulo é possível determinar o raio da superfície esférica, dado por:

$$R = \frac{d_1}{2\text{sen}\varphi} \quad (3.49)$$

Determinados os parâmetros anteriores é possível desenhar o sistema que mais se adequa à aplicação desejada.

### 3.5 – Conclusão

Neste capítulo foram descritos dispositivos designados por concentradores e que são geralmente usados na energia solar. Foram mencionadas as suas formas mais básicas e os correspondentes princípios de funcionamento. O objectivo é tentar usar as suas propriedades para aplicações envolvendo fibra óptica no contexto de aumento do desempenho de sensores de intensidade. Em particular, no âmbito deste trabalho pretende-se utilizar os concentradores para otimizar a eficiência de acoplamento à fibra da radiação proveniente de um led e, também, para aumentar a quantidade de luz acoplada à fibra proveniente da fluorescência do indicador destinado à detecção de oxigénio.

## 4 – Fundamentos de um Sensor de Oxigénio

### 4.1 – 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 [18]. Apesar do fornecimento ambiental de Oxigénio ser abundante o custo de preparar, processar, armazenar e usar Oxigénio é considerável. Assim, para diminuir os custos começaram a ser usados 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 [18]. 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.

Este dispositivo pode ser usado tanto num meio gasoso como num meio aquoso. Nestes dispositivos, 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 [17, 18].

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) [40]. 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 [25, 41, 42].

Os sensores de oxigénio usam geralmente complexos de ruténio (II), tais como  $\text{Ru}[\text{dpp}]_3^{2+}$ ,  $\text{Ru}[\text{phen}]_3^{2+}$  e  $\text{Ru}[\text{bpy}]_3^{2+}$ . Estes complexos podem ser adquiridos no mercado directamente ou individualmente os componentes constituintes para posterior sintetização.

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 4.1 estão resumidas algumas das aplicações mais relevantes [18].

Actualmente, existem sensores comerciais em fibra óptica para medição de oxigénio comerciais, tais como o FOXY desenvolvido pela Ocean Optics, o OxyLite™/Oxylab pO<sub>2</sub>™ e o Fluoroprobe™. 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 Fluoroprobe™ 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*.

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

Tabela 4.1 – Exemplos de aplicação de Sensores de Oxigénio.

No caso do sensor OxyLite™/Oxylab pO<sub>2</sub>™ 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.

## 4.2 – 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 [17, 18, 40, 43]:

- 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.

### 4.3 – 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.

### 4.3.1 – Introdução

Qualquer processo que diminua a intensidade de fluorescência é designado por *quenching*. Este processo tem a vantagem de não ser destrutivo [44]. Existe uma variedade de processos pelos quais ocorre *quenching*, tais como, reacções do estado excitado, rearranjos moleculares, formação de complexos no estado fundamental, transferência de energia e colisões entre moléculas (*quenching* dinâmico). Na Figura 4.1 está representado um diagrama Jablonski para dois dos processos de *quenching* mais utilizados em sensores, o *quenching* dinâmico e o de transferência de energia. Contudo o único que irá ser descrito mais pormenorizadamente é o *quenching* dinâmico pois é o processo mais usado para detecção de oxigénio.

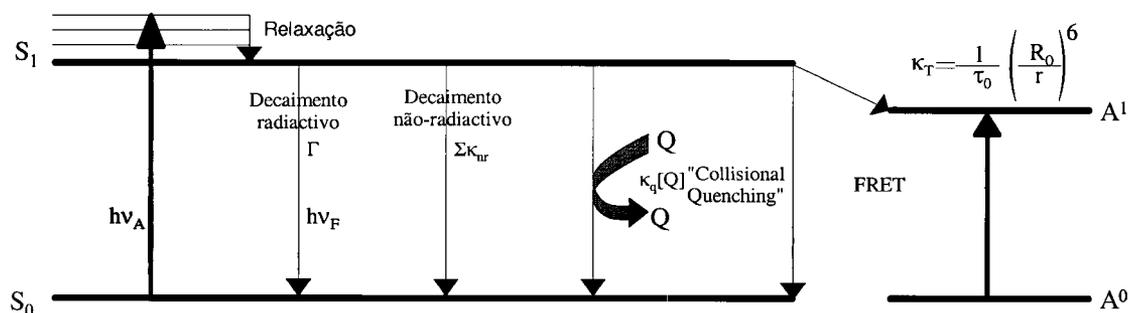


Figura 4.1 – Diagrama de Jablonski simplificado para quenching dinâmico e FRET.

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 interagir 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. Às vezes é mesmo

necessário remover o oxigénio de um dado ambiente para se obterem os valores correctos do tempo de vida ou da produção de fluorescência de um indicador.

Nesta secção vai ser descrito o *quenching* dinâmico que resulta da colisão entre o inibidor e o indicador. 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. 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 [44].

#### 4.3.2 – Teoria de *Quenching* Dinâmico

O *quenching* dinâmico ocorre quando o estado excitado do indicador é desactivado quando em contacto com outras moléculas na solução, as quais se chamam inibidores. Alguns inibidores têm uma particular eficiência em induzir este processo tais como, o oxigénio, os halogéneos e as aminas [19]. Durante este processo o indicador não sofre nenhuma alteração química. Na Figura 4.2 está representado o diagrama de Jablonski para o *quenching* dinâmico.

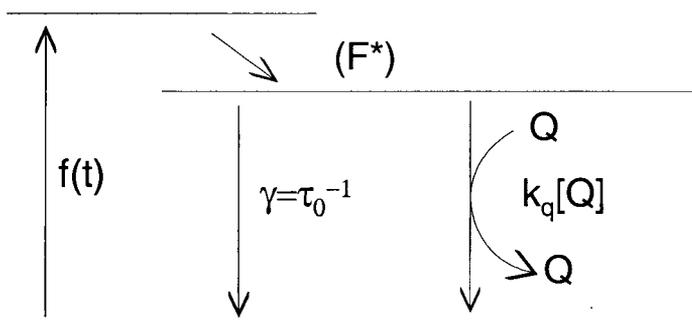


Figura 4.2 – *Quenching* dinâmico.

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

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_D [Q] = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (4.1)$$

Na equação (4.1),  $F_0$  e  $F$  correspondem à intensidade de fluorescência na ausência e na presença de inibidor, respectivamente,  $k_q$  é a constante bimolar de *quenching*,  $\tau_0$  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  $K_{SV}$ .

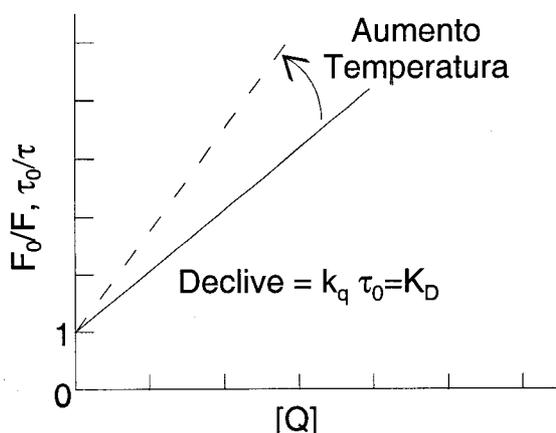


Figura 4.3 – Resposta típica da equação de Stern-Volmer para *quenching* dinâmico.

Geralmente o gráfico obtido a partir de equação (4.1) é linear (Figura 4.3). 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 [45]. 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 (4.1) 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 oxigênio 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 [19, 46]. Contudo estes dois tipos de *quenching* são distinguíveis através da sua dependência com a temperatura e respectivos tempos de vida.

#### 4.3.2.1 – Derivação da equação de Stern-Volmer

A equação de Stern-Volmer pode ser facilmente deduzida a partir da variação da intensidade de fluorescência na presença e ausência de inibidor. A intensidade de fluorescência de um indicador é proporcional à sua concentração no estado excitado  $[F^*]$ . Para uma

iluminação constante, é obtida uma população constante de indicador excitado conduzindo a um estado estacionário, isto é,  $d[F^*]/dt=0$ .

Para descrever as equações diferenciais na presença e ausência de inibidor considere-se o sistema representado na Figura 4.2. Assim, a equação diferencial que descreve o sistema para  $[F^*]$  no estado estacionário e na ausência de inibidor é:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = f(t) - \gamma[F^*]_0 = 0 \quad (4.2)$$

Por outro lado, a equação diferencial na presença do inibidor é dada por:

$$\frac{d[F^*]}{dt} = f(t) - (\gamma + k_q)[F^*] = 0 \quad (4.3)$$

onde  $f(t)$  é a função de excitação e  $\gamma = \tau_0^{-1}$  é a taxa de decaimento na ausência de inibidor. Esta taxa de decaimento é dada pela soma da taxa de decaimento radioactivo,  $\Gamma$ , e não radioactivo,  $k_{nr}$ , ou seja,  $\gamma = (\Gamma + k_{nr})$ . No caso da presença de inibidor a estas duas taxas é adicionada uma outra taxa,  $k_q[Q]$ . No regime estacionário pode-se fazer a divisão da equação (4.2) pela equação (4.3), dando:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\gamma + k_q[Q]}{\gamma} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (4.4)$$

que é a equação de Stern-Volmer.

O *quenching* dinâmico é um processo que provoca uma diminuição da população do estado excitado sem emissão de fluorescência, através da introdução de uma nova taxa de decaimento, dando assim origem a uma nova taxa de decaimento do sistema [19]. Então, irá existir um tempo de vida na ausência de inibidor,  $\tau_0$ , e um outro na presença de inibidor,  $\tau$ . Estes tempos de vida são dados por:

$$\tau_0 = \gamma^{-1} \quad (4.5)$$

$$\tau = (\gamma + k_q[Q])^{-1} \quad (4.6)$$

Fazendo a razão entre as equações (4.5) e (4.6), obtém-se:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (4.7)$$

um resultado idêntico ao obtido pela equação (4.4). Este resultado evidencia a característica mais importante do *quenching* dinâmico: um decréscimo na intensidade de fluorescência é equivalente a um decréscimo do tempo de vida (Figura 4.3), ou seja:

$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (4.8)$$

#### 4.3.2.2 – Constante bimolecular de *quenching*

A eficiência do *quenching* ou a acessibilidade do inibidor ao indicador pode ser determinada e controlada através da constante bimolecular,  $k_q$ . Esta constante consiste no produto da eficiência de *quenching*,  $\varphi$ , pela constante da taxa bimolecular de difusão,  $k_0$  [19, 44], ou seja:

$$k_q = \varphi k_0 \quad (4.9)$$

A constante  $k_0$  pode ser determinada teoricamente usando a equação de Smoluchowski, dada por:

$$k_0 = \frac{4\pi RDN}{1000} = \frac{4\pi N}{1000} (R_f + R_q) (D_f + D_q) \quad (4.10)$$

em que  $R$  é o raio da colisão, geralmente assumido como a soma do raio das moléculas do indicador ( $R_f$ ) e do inibidor ( $R_q$ ),  $D$  é a soma dos coeficientes de difusão do indicador ( $D_f$ ) e do inibidor ( $D_q$ ) e  $N$  é o número de Avogrado.

A equação (4.10) descreve o fluxo da difusão de moléculas com uma constante de difusão  $D$  através da superfície de uma esfera de raio  $R$ . O factor 1000 é necessário para se obter as unidades correctas quando as concentrações são expressas em termos de molaridade. A razão  $N/1000$  converte molaridade em moléculas por centímetro cubico [19]. Por sua vez, os raios das moléculas podem ser obtidos através de modelos moleculares, ou através do seu peso

molecular e da densidade das substâncias em questão. O coeficiente de difusão das moléculas é determinado a partir da equação de Stokes-Einstein [19, 44]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta} \quad (4.11)$$

onde  $k_B$  representa a constante de Boltzmann,  $\eta$  é a viscosidade do solvente,  $T$  a temperatura absoluta e  $R$  o raio das moléculas. Assim, a equação (4.9) pode ser escrita da forma:

$$k_q = \frac{2}{3} \frac{\gamma N}{1000} \frac{T}{\eta} \quad (4.12)$$

Pela análise da equação (4.12) verifica-se que a eficiência do *quenching* varia com  $T/\eta$ . Em geral esta regra é válida. Contudo existem outras situações que podem provocar uma variação em  $k_q$ , como por exemplo, quando o indicador está inserido numa estrutura molecular que torna a difusão mais lenta, ou quando os inibidores só acederem ao indicador a partir de uma direcção definida na matriz. Neste caso o valor máximo de  $k_q$  é de 50% de  $k_0$  [19, 46].

#### 4.3.5 – Teoria do *quenching* estático

Como já foi referido para além do *quenching* dinâmico existe também um mecanismo de *quenching* 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.

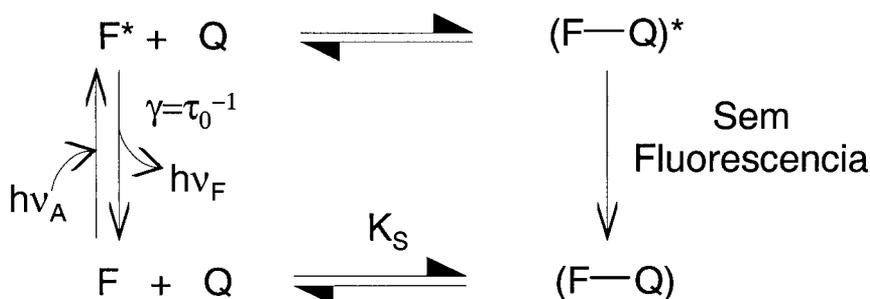


Figura 4.4 – *Quenching* estático.

O novo complexo assim formado absorve a luz de excitação mas retorna imediatamente ao estado fundamental sem emissão de fótons (Figura 4.4).

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:

$$K_s = \frac{[F-Q]}{[F][Q]} \quad (4.13)$$

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:

$$[F]_0 = [F] + [F-Q] \quad (4.14)$$

Substituindo a equação (4.14) na equação (4.13), obtêm-se:

$$K_s = \frac{[F]_0 - [F]}{[F][Q]} = \frac{[F]_0}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad (4.15)$$

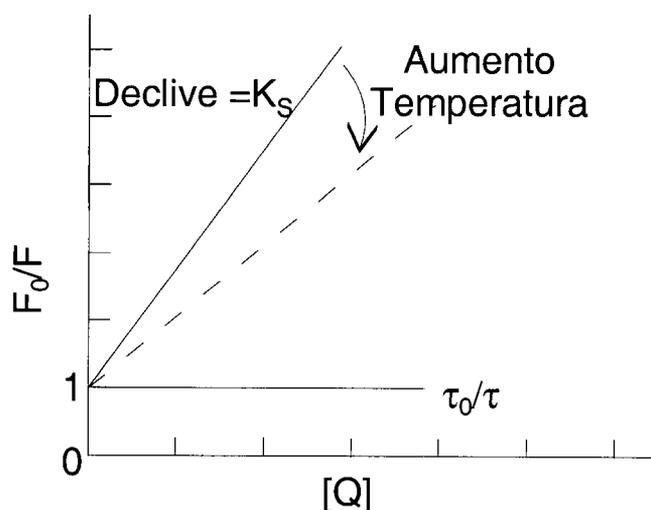


Figura 4.5 – Resposta típica da equação de Stern-Volmer para *quenching* estático.

Na equação (4.15) 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:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_s [Q] \quad (4.16)$$

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 (4.16) está representada na Figura 4.5, e corresponde igualmente a uma dependência linear entre a razão das intensidades e a concentração do inibidor.

#### 4.3.5 – Diferenças entre *quenching* dinâmico e estático

Apesar dos dois mecanismos apresentarem curvas de resposta semelhantes é possível distinguir se estamos numa situação de *quenching* dinâmico ou estático. Um processo para distingui-los é a medição do tempo de vida de fluorescência. No *quenching* estático os complexos par indicador – inibidor formados não são fluorescentes, logo, só o indicador não perturbado é que emite (Figura 4.4). Assim, desde que os complexos de indicador não sejam perturbados o tempo de vida continuará a ser  $\tau_0$ . Então, para o *quenching* estático a razão dos tempos de vida é constante,  $\tau_0/\tau=1$ , enquanto que a razão das intensidades apresenta uma resposta linear como está representado na Figura 4.5. Pelo contrário, a resposta do *quenching* dinâmico representada na Figura 4.3 é regida pela equação (4.8) [46], isto é, o comportamento das intensidades de fluorescência é idêntico ao comportamento dos tempos de vida.

Outro método para distinguir o *quenching* dinâmico e *quenching* estático é analisar o seu comportamento com a temperatura. Como mostra a equação (4.12) a constante bimolecular,  $k_q$ , aumenta com a temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura mais rápida é a difusão do inibidor, aumentando o declive da recta da Figura 4.3. Em contraste, no caso do *quenching* estático um aumento da temperatura reduz a estabilidade dos complexos formados, reduzindo-se assim o valor da constante de *quenching* estático, ou seja, o declive da recta da Figura 4.5 torna-se menor [19, 46].

A distinção entre os dois tipos de *quenching* pode ser feita também através da análise do espectro de absorção do indicador. Como o *quenching* dinâmico afecta unicamente o estado excitado do indicador, tipicamente não existe nenhuma alteração no espectro, enquanto que para o *quenching* estático esse espectro vai sofrer alterações devido à formação de complexos no estado fundamental [19, 46].

4.3.6 – *Quenching* dinâmico e estático combinados

Nas secções anteriores foram descritos os dois tipos de *quenching* separadamente, isto é, considerou-se a actuação de um mecanismo de cada vez. Na realidade, podem existir sistemas em que os dois tipos de *quenching* actuam em simultâneo (Figura 4.6), originando uma modificação na equação de Stern-Volmer.

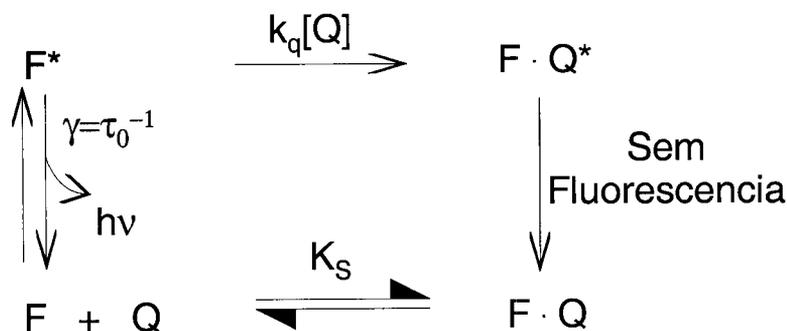


Figura 4.6 – *Quenching* dinâmico e estático em simultâneo.

A principal característica da curva originada pela nova equação de Stern-Volmer (razão das intensidades da fluorescência em função da concentração de inibidor) é esta apresentar uma curvatura para cima, como está representado na Figura 4.7 [19, 46]. Nesta figura também está representada a componente do *quenching* dinâmico, em que a razão das intensidades é igual à razão dos tempos.

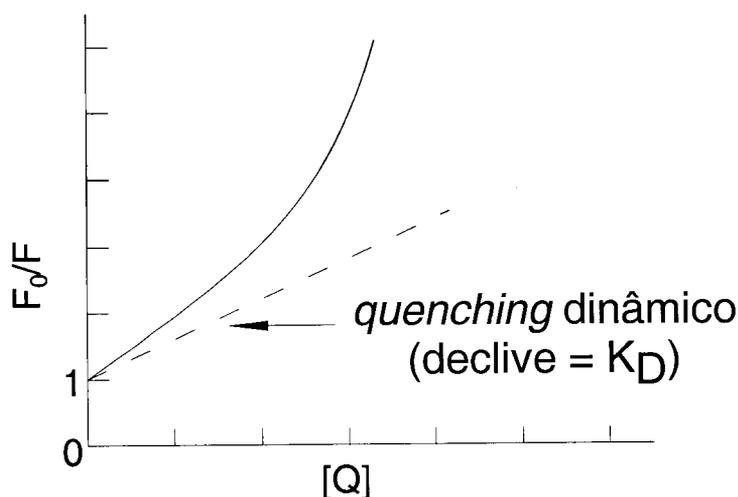


Figura 4.7 – Resposta típica da equação de Stern-Volmer para *quenching* dinâmico e estático combinados.

Neste caso, a razão entre as intensidades de fluorescência sem e com inibidor,  $(F_0/F)$ , é dada pelo produto das equações (4.4) e (4.16), resultando:

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D [Q])(1 + K_S [Q]) \quad (4.17)$$

desenvolvendo o produto dos termos entre parêntesis da equação (4.17), obtém-se:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2 \quad (4.18)$$

Verifica-se que a equação (4.18) é de segunda grau em  $[Q]$ , resultando desse facto a curvatura da resposta quando os *quenching* dinâmico e estático estão presentes em simultâneo.

Como já foi discutido anteriormente, o *quenching* dinâmico pode ser distinguido através da medição dos tempos de vida. Assim, por este método pode-se determinar qual é a porção do *quenching* total que resulta do *quenching* dinâmico.

Contudo, a medição do tempo de vida nem sempre é possível. Uma solução para este problema é modificar a equação (4.18) de forma a permitir uma separação gráfica de  $K_D$  e  $K_S$ , dando origem à seguinte equação:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{ap} [Q] \quad (4.19)$$

onde  $K_{ap}$  representa a constante de *quenching* aparente dada por:

$$K_{ap} = \left( \frac{F_0}{F} - 1 \right) \frac{1}{[Q]} = (K_D + K_S) + K_D K_S [Q] \quad (4.20)$$

A constante  $K_{ap}$  é calculada para cada uma das concentrações do inibidor. O gráfico originado por  $K_{ap}$  em função de  $[Q]$  dá uma recta de declive  $D=K_D K_S$  e com ordenada na origem  $I=K_D+K_S$  (Figura 4.8).

Os valores individuais podem assim ser obtidos a partir do sistema de duas equações assim formado. Em particular para  $K_S$  tem-se:

$$K_S^2 - K_S I + D = 0 \quad (4.21)$$

A componente dinâmica é escolhida em função da magnitude do valor da difusão. Outros valores, como temperatura e viscosidade, podem ser usados como base para escolha dos valores da componente dinâmica.

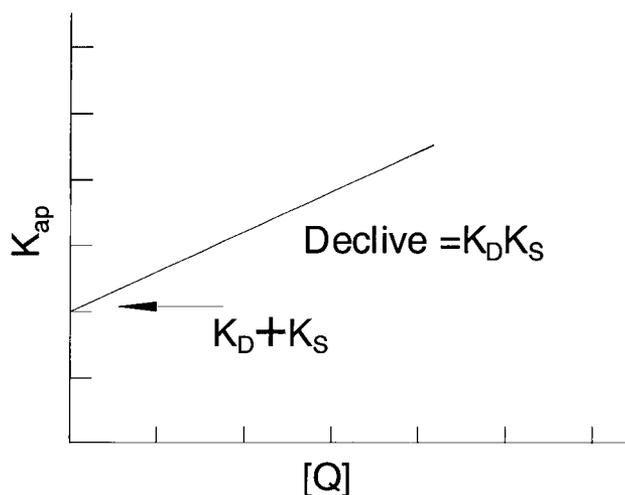


Figura 4.8 – Representação de  $K_{ap}$  em função de  $[Q]$ .

#### 4.3.7 – Desvios da equação de Stern-Volmer.

Na secção anterior fizemos uma descrição do tipo de *quenching* que pode existir num sensor de oxigénio: o *quenching* dinâmico e o estático. Também foram deduzidas as equações que descrevem cada tipo de *quenching*. Em geral, a equação que descreve a resposta do sensor é dada pela equação (4.4) ou (4.7). Estas duas equações dão origem a uma recta. Este resultado é válido sempre que estejamos na presença unicamente de *quenching* dinâmico. Contudo, podemos ter unicamente *quenching* dinâmico e os resultados experimentais apresentarem uma curva para baixo. Esta situação ocorre sempre que a amostra seja heterogénea, isto é, possuir mais que um indicador ou então possuir um único indicador distribuído de forma heterogénea dando origem a vários “ambientes” no seio da matriz. O surgimento destes ambientes pode dever-se ao processo de fabrico da matriz de suporte do indicador.

Neste caso, a equação (4.4) ou (4.7) não pode ser usada para fazer o ajuste dos valores obtidos experimentalmente. Contudo, existem vários métodos para fazer o ajuste deste tipo de resposta, sendo o mais usado o modelo que considera a coexistência de dois ambientes [25, 47].

O modelo mais usado é aquele que considera que o sistema é formado por dois sistemas com o mesmo indicador mas em que estes respondem ao inibidor com tempos de vida

diferentes dado estarem organizados na matriz em dois ambientes distintos, isto é, com condições de acessibilidade distintas. Neste caso, a resposta pode ser descrita por duas exponenciais simples, cada qual com o respectivo tempo de vida [25]. Neste modelo o comportamento da intensidade de fluorescência é descrito por:

$$\frac{I_0}{I} = \left[ \frac{f_1}{1 + K_{SV1}[Q]} + \frac{f_2}{1 + K_{SV2}[Q]} \right]^{-1} \quad (4.22)$$

onde  $f_i$  correspondem às fracções da emissão total, originadas em cada um dos ambientes na ausência do inibidor e  $K_{SVi}$  são os valores da constante de Stern-Volmer para cada uma das componentes. Como  $\sum_i f_i = 1$ , e é admitido que só existem dois ambientes diferentes,  $f_2$  pode ser escrito como  $f_2 = 1 - f_1$ .

Um outro modelo que pode descrever a não-linearidade de resposta é um caso especial do anterior. Nesta aproximação considera-se também que existem dois ambientes diferentes, sendo que um deles sofre o efeito do inibidor e o outro não, ou seja  $K_{SV2} = 0$ , sendo a situação descrita por [48]:

$$\frac{I_0}{I} = \left[ \frac{f_1}{1 + K_{SV}} + f_2 \right]^{-1} \quad (4.23)$$

Isto aplica-se, por exemplo, numa situação em que um dos ambientes da matriz está completamente inacessível ao inibidor.

Já vimos que no caso de estarmos na presença de *quenching* exclusivamente dinâmico a razão das intensidades é igual à razão dos tempos de vida. No caso particular da técnica da fluorometria de fase a razão das tangentes da função de fase linear na ausência e na presença de oxigénio é igual à razão dos tempos de vida e das intensidades, isto é [49]:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I} = \frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} \quad (4.24)$$

O resultado da equação (4.24) vai ser usado em todos os cálculos a serem posteriormente efectuados.

Para além dos modelos descritos pelas equações (4.22) e (4.23), que são os mais usados para o ajuste no caso de uma resposta não linear, existem outros métodos descritos na literatura para esta situação [48, 50], mas que não serão abordados neste trabalho.

#### 4.4 –Frequência de modulação óptima

Um parâmetro importante nos sensores baseados na técnica de modulação da radiação de excitação é a sensibilidade da fase (ou variação da fase) a uma variação do tempo de vida, numa determinada gama de concentração de oxigénio. Essa sensibilidade é máxima quando a fonte é modulada com uma determinada frequência [51]. Nesta secção vamos determinar qual é o valor dessa frequência óptima.

A equação que nos dá o valor da fase na técnica da fluorometria de fase é:

$$\tan \phi = \omega\tau \quad (4.25)$$

ou

$$\phi = \arctan(\omega\tau) \quad (4.26)$$

em que  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  é a frequência de modulação e  $\tau$  o tempo de vida.

A sensibilidade da fase a uma variação do tempo de vida é dada por:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \tau} \arctan(\omega\tau) \quad (4.27)$$

obtendo-se:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{\omega}{1+(\omega\tau)^2} \quad (4.28)$$

A equação (4.28) dá a sensibilidade da fase a uma variação no tempo de vida. Como se verifica pela equação (4.28) a sensibilidade varia com a frequência de modulação ( $\omega = 2\pi f$ ), ocorrendo a sensibilidade máxima quando:

$$\frac{\partial \left( \frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)}{\partial \omega} = 0 \quad (4.29)$$

Resolvendo a equação (4.29) obtém-se finalmente a frequência ótima de modulação na qual sensibilidade é máxima,

$$f_{opt} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.30)$$

A equação (4.30) dá o valor teórico da frequência de modulação para um determinado indicador com um tempo de vida natural de  $\tau$ .

Uma outra forma de se obter a frequência ótima de modulação é através do gráfico obtido a partir da equação (4.25), para vários tempos de vida em função da frequência de modulação (Figura 4.9).

Neste caso a frequência ótima é determinada pelo ponto de intercepção da curva com o valor para o qual o desvio da fase é de 45°. Este é o valor que se obtém quando  $\omega = \frac{1}{\tau}$ . Pelo gráfico da Figura 4.9 verifica-se que a frequência ótima para o caso de um tempo de vida na ordem de 1  $\mu\text{s}$  é de aproximadamente 160 kHz.

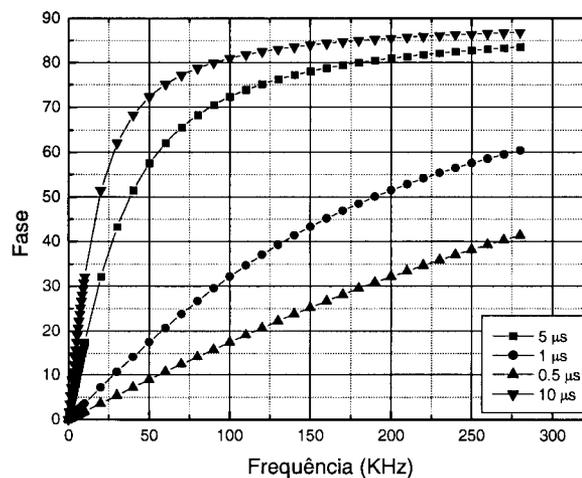


Figura 4.9 – Determinação da frequência ótima de modulação para vários tempos de vida.

Na realidade a frequência ótima obtida pela equação (4.30) ou pelo gráfico da Figura 4.9 é um valor obtido assumindo condições ideais, não tendo em conta as possíveis influências

do ruído na fase. Esse ruído resulta da soma de todas as fontes intrínsecas de ruído do sistema (da parte óptica, optoelectronica e electrónica) e outros, e traduz-se numa componente de ruído sobreposta ao sinal de fase [51]. Este ruído na fase vai ser posteriormente traduzido num ruído no tempo de vida, para uma dada concentração de oxigénio, ou flutuações na determinação da concentração de oxigénio.

Como já foi dito anteriormente, um aumento na frequência de modulação provoca um decréscimo na intensidade de luminescência. Um decréscimo da potência vai implicar um maior ruído no resultado final devido à diminuição da razão sinal/ruído. Assim, é necessário fazer uma correcção ao valor da frequência óptima dada pela equação (4.30), pois o ruído na fase vai aumentar com o incremento da frequência de modulação. É necessário chegar a um compromisso entre o aumento da sensibilidade e o aumento de ruído, tentando encontrar uma frequência que minimize o ruído na fase para o maior valor possível de sensibilidade. O valor dessa frequência é dado por [51]:

$$f_{opt\_n} = \frac{1}{\sqrt{2}(2\pi\tau_0)} = \frac{f_{opt}}{\sqrt{2}} \quad (4.31)$$

O que dá uma frequência óptima de modulação  $\sqrt{2}$  vezes menor que a calculada a partir da equação (4.30) ou obtida a partir do gráfico da Figura 4.9.

## 4.5 – Complexos metálicos com tempos de vida longos

### 4.5.1 – Introdução

Na maioria das aplicações pretende-se que os sensores ópticos de oxigénio tenham uma elevada sensibilidade a baixas concentrações de oxigénio. Isto implica que o indicador na ausência de oxigénio deve possuir um tempo de vida,  $\tau_0$ , elevado. Um tipo de indicadores que possui esta propriedade é os complexos organo-metálicos. Os metais base para estes indicadores pertencem ao grupo da platina (Ru, Os, Re, Rh e Ir) [27].

Os complexos mais usados nos sensores de oxigénio são os complexos de Ruténio, Ru(II)L<sub>3</sub><sup>2+</sup> em que L é um ligando orgânico. Os ligandos orgânicos mais usados para os complexos de ruténio para detecção de oxigénio são: 2,2'- *bipyridine* – (bpy), tris(1,10

phenanthroline) - (phen) e tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) – (dpp) ou (Ph<sub>2</sub>phen). Estes ligandos estão representados na Figura 4.10.

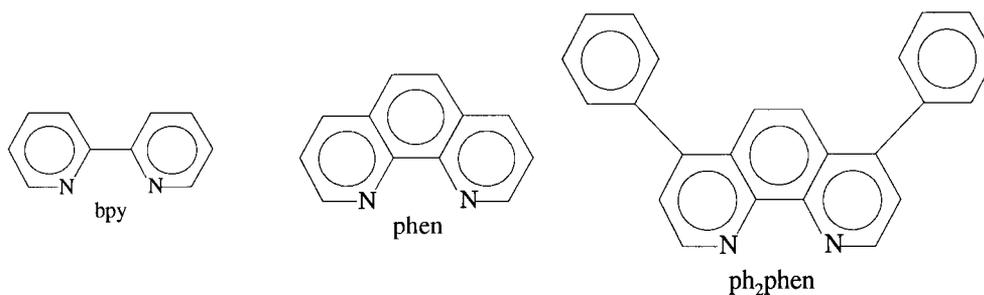


Figura 4.10 – Estrutura dos ligandos.

Na Figura 4.11 esta representada a estrutura química de dois dos complexos de Rutênio mais usados nos sensores de oxigênio, Ru(dpp) e o Ru(bpy).

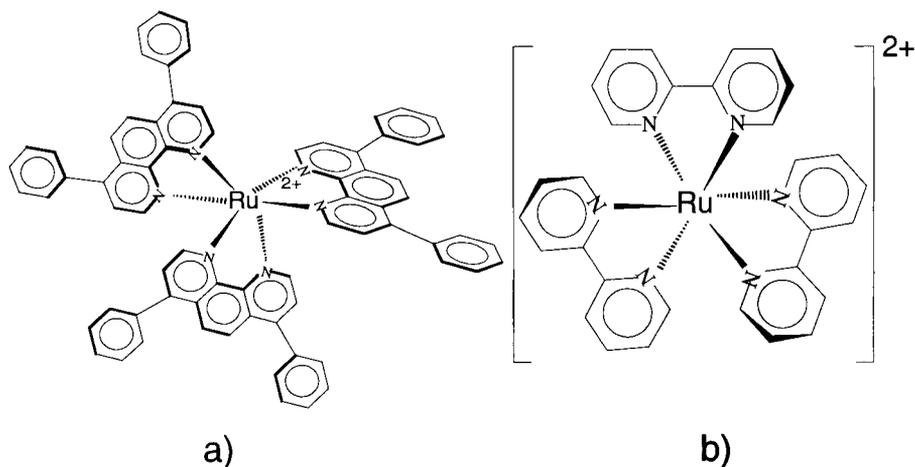


Figura 4.11 – Estrutura de complexos de Rutênio: a) Ru (dpp); b) Ru (bpy).

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 Rutênio no azul), o que simplifica o desenho do sensor e possibilita a utilização de uma grande gama de fontes de excitação [27, 52, 53]. Por exemplo, um led super-brilhante, hoje amplamente disponível, é suficiente para fonte de excitação dos complexos de Rutênio. 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 Rutênio têm absorção centrada na região do azul (460 nm) e emitem na região do vermelho (620 nm).

A alta eficiência quântica, foto-estabilidade, robustez térmica, química e foto-química são vantagens a ter em consideração neste tipo de indicadores [27, 53].

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.

#### 4.5.2 – Estados dos complexos metálicos

Para se entender a luminescência e a aplicação dos complexos metálicos é útil entender a sua estrutura electrónica. Estes complexos são caracterizados por possuírem as orbitais d parcialmente preenchidas. A ocupação e ordenação dessas orbitais vão determinar as propriedades da emissão [19, 27]. Na Figura 4.12 está representado o diagrama de estado e orbitais dos complexos metálicos que são usados para detecção de oxigénio.

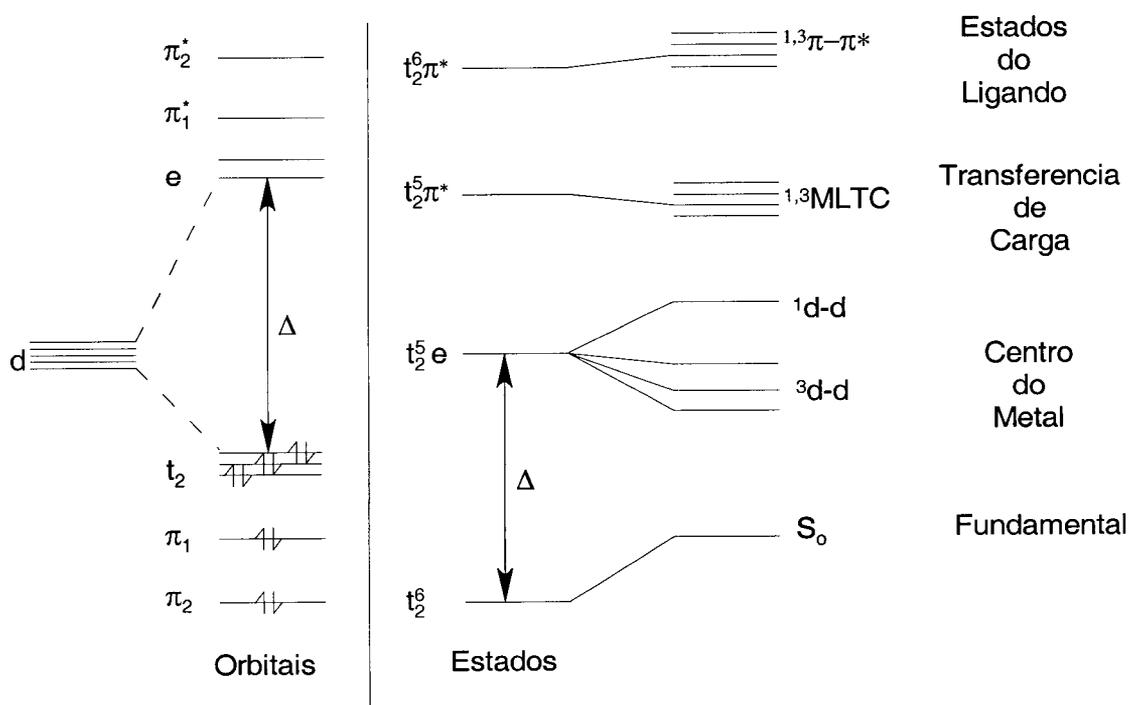


Figura 4.12 – Estados electrónicos e orbitais de complexos metal-ligandos.

As orbitais  $\pi$  estão associadas aos ligandos orgânicos e as orbitais  $d$  associadas ao metal. Os complexos mais usados para detecção de oxigénio tem 6 electrões  $d$  [19]. A presença dos ligandos orgânicos divide o nível de energia das orbitais  $d$  em três orbitais  $t$  e duas orbitais  $e$  [19, 27]. A extensão desta divisão é determinada pela energia do campo cristalino,  $\Delta$ , o qual é um parâmetro importante cuja grandeza é determinada pela energia do campo cristalino dos

ligandos e do íon do metal [27]. As propriedades de luminescência do complexo podem ser controladas pela alteração dos ligandos, da geometria e do íon do metal. A distribuição dos electrões entre os níveis  $t$  e  $e$  é afectada por  $\Delta$ . No caso de um  $\Delta$  forte os 6  $d$  electrões irão preencher as três orbitais  $t$ .

Os ligandos possuem orbitais  $\pi$  e  $\sigma$ , mas somente as orbitais  $\pi$  são importantes para a espectroscopia na região do visível, possuindo  $\pi$  ligante e  $\pi$  antiligante ( $\pi^*$ ). Geralmente os estados  $\pi$  estão preenchidos [27].

Os estados espectroscopicos são derivados das várias configurações das orbitais (Figura 4.12). Os estados excitados são obtidos pela promoção de um electrão para uma orbital não ocupada. A classificação dos estados é determinada pela orbital inicial e final. Os três tipos de estados excitados são: estado  $d-d$  originado pela promoção de um electrão de uma orbital  $d$  para outro nível  $d$ ; estado  $\pi-\pi^*$  originada pela promoção de um electrão da orbital  $\pi$  para uma orbital  $\pi^*$ ; e estado de transferência de carga que surge devido à transferência de um electrão  $d$  para uma orbital  $\pi^*$  ou pela promoção de um electrão em  $\pi$  para uma orbital  $d$  não preenchida [27].

Das transições anteriores a mais importante é a terceira, a qual envolve a transferência de carga entre o metal e o ligando orgânico, porque as transições  $\pi-\pi^*$  ocorrem no ligando e espectroscopicamente são semelhantes às ocorridas no caso dos ligandos orgânicos livres. Por sua vez, as transições  $d-d$  são formalmente proibidas e se ocorrerem são caracterizadas por tempos de vida longos e por uma susceptibilidade elevada ao meio ambiente, dando origem a uma luminescência baixa à temperatura ambiente [19, 27].

No caso dos estados excitados por transferência de carga tanto o metal como o ligando estão envolvidos. Este processo pode ocorrer de duas formas: através de transferência de carga metal-ligando (MLTC – *Metal-to-Ligand Charge Transfer*) que envolve a transferencia de um electrão a partir de uma orbital do metal para uma orbital do ligando, ou por transferencia de carga ligando-metal (LMTC – *Ligand-to-Metal Charge Transfer*) envolvendo a transferência de um electrão do ligando para a orbital do metal [27, 52]. Estas transições tem uma maior tendência para serem permitidas que as transições  $d-d$ . Assim, estas possuem tempos de vida de radiação pequenos e são menos susceptíveis à extinção intramolecular ou ambiental. Também os coeficientes de extinção molar são elevados o que faz com que estados de transferência de carga sejam fáceis de bombear opticamente.

A transição MLTC é a origem da intensa absorção dos complexos metálicos do Ruténio perto dos 450 nm. A emissão destes estados é semelhante à fosforescência, contudo estes estados tem tempos de vida da ordem dos  $\mu$ s, mais pequenos pois dos que os usualmente

associados à fosforescência [19]. Na realidade pode-se dizer que a emissão deste tipo de complexos está entre a fluorescência e a fosforescência.

Um problema neste tipo de indicadores é a sua sensibilidade à temperatura. Se os níveis  $d-d$  estiverem próximos do nível MLTC, então o estado  $d-d$  é termicamente acessível. Nestes casos, um aumento da temperatura resulta num decréscimo no tempo de vida devido à população térmica do estado  $d-d$ , seguida por uma rápido decaimento por perdas de radiação [19]. Um aumento da temperatura iria então provocar uma alteração no tempo de vida natural o que irá influenciar a resposta do sensor.

## 4.6 – 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 [54]. 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 [55].

Uns 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, configuração campo evanescente e configuração fibra interrompida.

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 [56]. 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 [57, 58].

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[57].

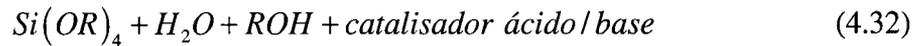
Apesar destas desvantagens, a imobilização do indicador na fibra por processo sol-gel ainda é a técnica mais indicada. As desvantagens podem ser minimizadas através de uma fabricação controlada e recorrendo a tratamentos térmicos que dão uma maior estabilidade à matriz e, devido à sua versatilidade, 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 [56].

#### 4.6.1 – 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) [59], num líquido (sol) e da gelatinização 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 [60].

O processo de sol-gel envolve um processo de hidrólise e condensação de uma mistura homogénea de um precursor metal alcóxidos, água e solvente. A forma genérica da solução precursor para sol-gel pode ser descrita por [41, 58]:



onde  $R$  é o grupo álcool. Os precursores mais usados para o fabrico de elementos sensores são o tetraetoxisilano (TEOS) e o tetrametoxisilano (TMOS). Contudo, nos últimos anos os ormosil (silicatos organicamente modificados), tais como os MTEOS (*methyltriethoxysilane*) também são usados para elaboração de elementos sensores [47, 58, 61].

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. No caso da porosidade, o TEOS permite um melhor controlo que o TMOS [58].

De uma forma genérica, no processo de sol-gel, para se obter solução descrita pela equação (4.32), ocorrem os seguintes processos:

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

Estes processos estão esquematicamente representados na Figura 4.13.

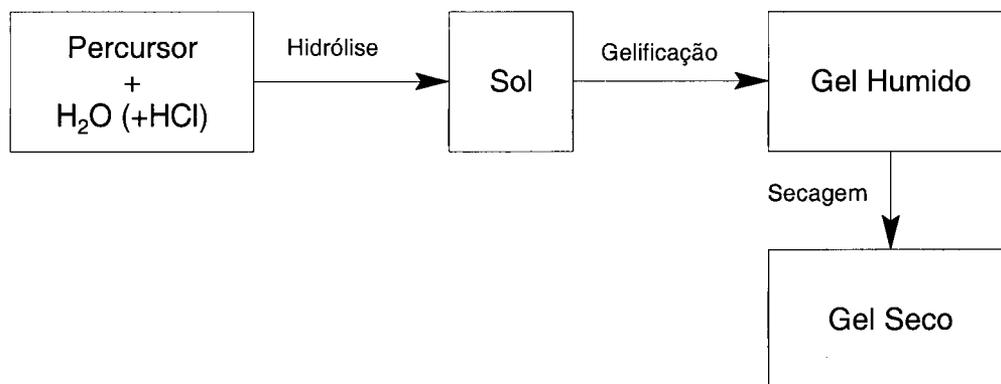


Figura 4.13 – Processo Sol-gel.

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 hidrolizadas podem ligar-se entre elas, processo a que se chama condensação. A continuação deste processo dá origem a grandes moléculas de silicone ( chama-se polimerização) [60]. 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 [61]. 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 [61]. 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.

#### 4.6.2 – Controlo da porosidade da matriz

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

Um dos parâmetros que permite controlar a sua porosidade é o pH da solução. O pH do sol é definido relativamente ao ponto isoeléctrico da sílica, que corresponde ao valor do pH para o qual a mobilidade electrónica e carga superficial são nulas e tem um valor de  $\text{pH} \sim 2$  [58, 60]. Este valor do pH forma uma fronteira entre catálise ácida que produz uma rápida hidrólise e uma estrutura pouco porosa e uma catálise base, na qual a hidrólise é mais lenta produzindo assim matrizes mais porosas [58, 62].

Um outro parâmetro que permite controlar a porosidade da matriz é a razão água/percursor (R). Para um dado valor de pH o aumento de R aumenta a hidrólise, o que origina matrizes densas, ou seja com uma porosidade baixa [58].

Geralmente, no processo de fabrico do sol solventes como o etanol são usados para facilitar a mistura e produzir um sol mais homogéneo. Contudo, o solvente influencia a hidrólise e a condensação. O solvente pode influenciar a taxa de hidrólise pelo aumento ou decréscimo da actividade catalítica. O solvente pode igualmente reduzir as taxas de reacção pela diluição do sol a partir da redução da concentração do precursor. A razão solvente/percursor também influencia a porosidade da matriz. O aumento desta razão diminui a porosidade do sol. Isto deve-se à retardação do processo de gelificação com o aumento do solvente resultando num crescimento lento das partículas [58].

Outro parâmetro a ter em conta, para a porosidade da matriz, é o envelhecimento da solução. Este processo pode ser efectuado à temperatura ambiente ou com temperaturas elevadas num período de tempo no qual a reacção de hidrólise e a condensação causa a agregação e ligações cruzadas. Para além de melhorar a porosidade, o envelhecimento também aumenta a estabilidade da matriz [58].

Para além da porosidade, que influencia a resposta do sensor através da dificuldade do analito em circular entre os poros da matriz de sol-gel e chegar ao indicador, um outro parâmetro vai influenciar a resposta. Esse parâmetro é a temperatura. Pela equação (4.11), que descreve a difusão, a temperatura tem um papel importante na difusão do analito pela matriz, dando origem a uma variação na constante de Stern-Volmer. Para além de ter um papel na difusão, a temperatura tem um papel importante na cura dos filmes de sol-gel. Em geral a curva de Stern-Volmer pode não ser linear. Esta não linearidade é causada pelo facto de o filme ser constituído por vários ambientes com o mesmo tempo de vida, mas com constantes de difusão diferentes, dando origem a filmes heterogéneos. Uma solução para tornar a resposta do filme mais linear é fazer uma cura a altas temperaturas. A cura a altas temperatura tem a vantagem de tornar o filme mais homogéneo [47].

Apesar de ter vantagens, a cura a altas temperaturas tem também algumas desvantagens. Uma delas surge devido ao substrato (no nosso caso a fibra) e a matriz terem coeficientes de expansão diferentes. Isto pode originar fracturas no filme, reduzindo a sua qualidade. Uma outra desvantagem é que o aumento da temperatura de cura provoca uma diminuição na intensidade de fluorescência no filme resultante, o que diminui a razão sinal/ruído. Contudo, esta desvantagem pode ser minimizada, pois nesta situação verifica-se um aumento do tempo de vida [63]. Como em geral para a análise de fluorescência se usa a técnica de fluorometria de fase, que é baseada no tempo de vida, o problema da diminuição da intensidade é minimizado.

## 4.7 – 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 [58, 64].

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 [58].

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 4.14).

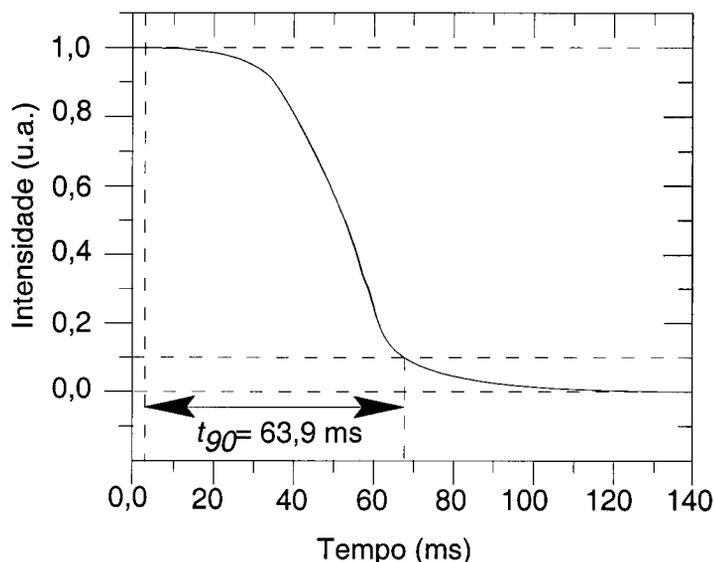


Figura 4.14 – Definição de  $t_{90}$ .

Na situação representada na Figura 4.14 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 [64].

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  $K_{SV}$  [65]. 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  $\mu$ s.

Normalmente, o tempo de vida natural de um indicador não é muito sensível à matriz de suporte nem à solubilidade do oxigénio [65]. 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 [66]:

$$Q = \frac{I_0 - I_{O_2}}{I_0} \quad (4.33)$$

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 (4.33) descreve o caso de detecção de oxigénio em meios gasosos. No caso de detecção de oxigénio dissolvido,  $Q$  é dado por [66]:

$$Q_{DO} = \frac{I_{deox} - I_{ox}}{I_{deox}} \quad (4.34)$$

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.

## 4.8 – 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 desta tese.



## 5 – Sensor de Oxigénio em Fibra Óptica

### 5.1 – Introdução

Nos capítulos anteriores foram descritos as técnicas e princípios necessários para o desenvolvimento de um sensor em fibra óptica para detecção de oxigénio baseado na fluorescência de um indicador e usando a técnica de fluorometria de fase.

O sensor de oxigénio a desenvolver está esquematicamente representado na Figura 5.1.

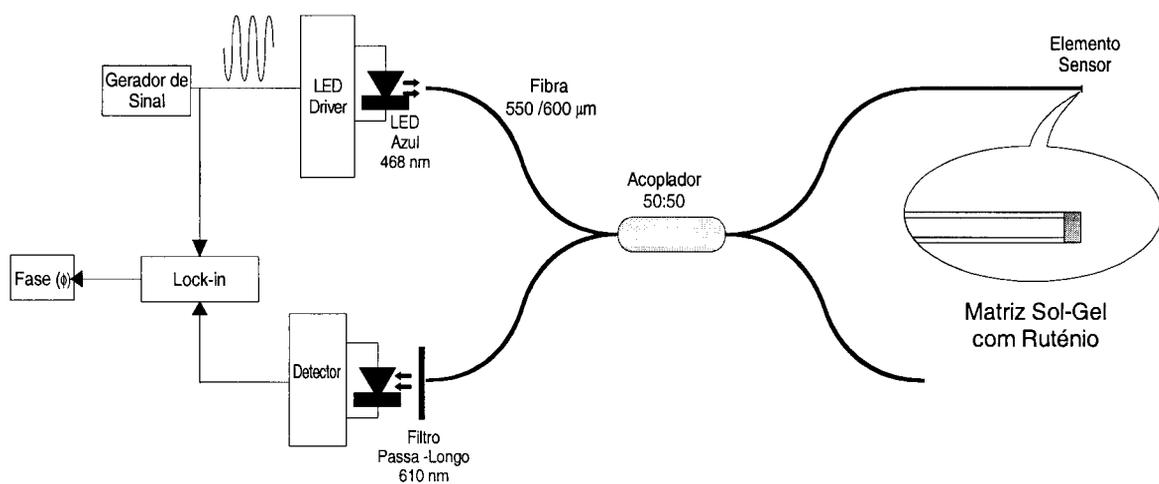


Figura 5.1 – Esquema da montagem do sensor.

O sensor baseia-se na técnica de fluorometria de fase usando como indicador fluorescente o complexo de ruténio Ru(bpy). O objectivo final é imobilizar o complexo de ruténio na ponta da fibra óptica uma matriz de sílica porosa, fabricada por processo de sol-gel de forma a estas poderem ser inseridas dentro da câmara de NMR para efectuar a medição da concentração de oxigénio.

A fonte óptica usada para excitação é o led azul NBS500 (Nichia) em que o pico central do espectro, para uma corrente de funcionamento de 20 mA, ocorre aos 468 nm, possuindo uma largura a meia altura de aproximadamente 21 nm (Figura 5.6). A potência óptica para a corrente de funcionamento é de aproximadamente 5 mW. Como o Ru(bpy) tem o máximo de absorção perto dos 460 nm [67] este led é uma ótima fonte de excitação.

Como o princípio de medição é a técnica de fluorometria de fase, é necessário modular a corrente do led. Neste caso, o led é modulado com uma onda sinusoidal de amplitude de 27 mA<sub>pp</sub> obtida por um gerador de funções (Philips PM 5138). Este gerador permite ainda variar a frequência de modulação. Posteriormente a luz do led é acoplada directamente num dos braços de um acoplador direccionado 50:50 em fibra multimodo *step index*, 550/600 μm (Figura 5.2). As características fornecidas pelo fabricante estão no Anexo 3. Este acoplador divide a radiação do led, sendo apenas 50% aproveitada para excitar a ponta com o indicador. A outra metade perde-se pois a ponta é colocada dentro de *index matching gel* de forma a eliminar os 4% de reflexão na interface.

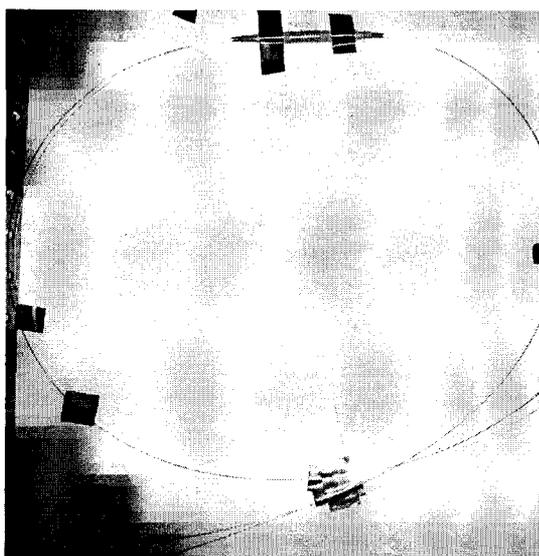


Figura 5.2 – Acoplador multimodo 50:50.

A radiação resultante da emissão do indicador faz o percurso inverso à da excitação sendo detectada por um fotodíodo, PDA55 (Anexo 2). Entre a fibra de saída e o detector foi colocado um filtro passa alto, OG 550 (Figura 5.3). A função deste filtro, o qual funciona por absorção (Anexo 5), é eliminar a fracção da radiação azul que, por reflexão ao longo do sistema, se propaga para o bloco de detecção.

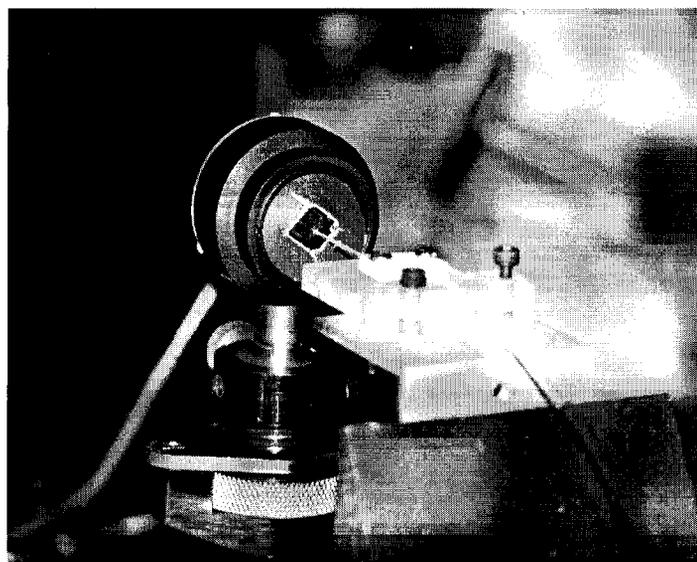


Figura 5.3 – Detecção do sinal.

O detector tem ganho variável entre os 0 dB e os 40 dB. Contudo ao variar o ganho a largura de banda de detecção também varia, diminuindo enquanto o ganho aumenta. Em todos os testes, o ganho foi ajustado a 20 dB, a que corresponde uma largura de banda de 700 kHz.

Em seguida, e apesar do detector ter um ganho elevado, foi introduzido um pré-amplificador, SR568, com ganho variável e baixo ruído. Este dispositivo permite ainda ajustar a largura de banda do sistema. Para o trabalho efectuado o pré-amplificador foi configurado para ter um ganho de 2000 e funcionar como um filtro passa-alto com uma frequência de corte de 300 Hz.

O sinal de emissão fluorescente e um sinal de referência da modulação do led foram introduzidos num *lock-in*, de onde era lido o valor da diferença de fase entre os dois sinais e a intensidade de emissão após amplificação. O *lock-in* usado, SR 850 DSP, tem uma frequência máxima de operação de 102 kHz. Este facto é uma limitação pois não permite trabalhar com frequências de modulação mais elevadas na análise dos sensores baseados na fluorometria de fase. Tendo em conta que o complexo de ruténio usado (Ru (bpy)) tem um tempo de vida natural inferior a 1  $\mu$ s, a frequência óptima de modulação dada pela equação

(4.31) é superior aos 102 kHz. Para o caso de um tempo de vida da ordem de  $1 \mu\text{s}$  a frequência de modulação ótima seria de 113 kHz. Assim, o sensor não pode ser operado na frequência onde a sensibilidade seria máxima.

## 5.2 – Caracterização do led

Uma das primeiras fases para o desenvolvimento do sensor foi a caracterização da fonte óptica. Os leds foram oferecidos pela Nichia Corporation e tinham dois diâmetros de encapsulamento: 5 e 3 mm.

Para determinar qual a divergência do led utilizou-se o esquema representado na Figura 5.4.

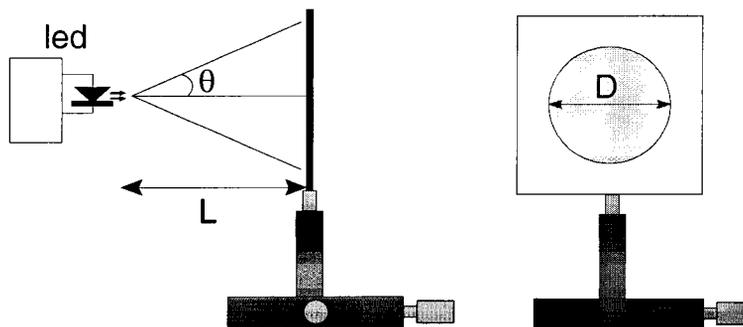


Figura 5.4 – Determinação da divergência do led.

Para o efeito foram registadas várias distâncias,  $L$ , entre o led e um alvo e medido o diâmetro da mancha,  $D$ , projectada no alvo. O ângulo de divergência é calculado através da seguinte relação:

$$\theta = \arctan \left[ \frac{D/2}{L} \right] \quad (5.1)$$

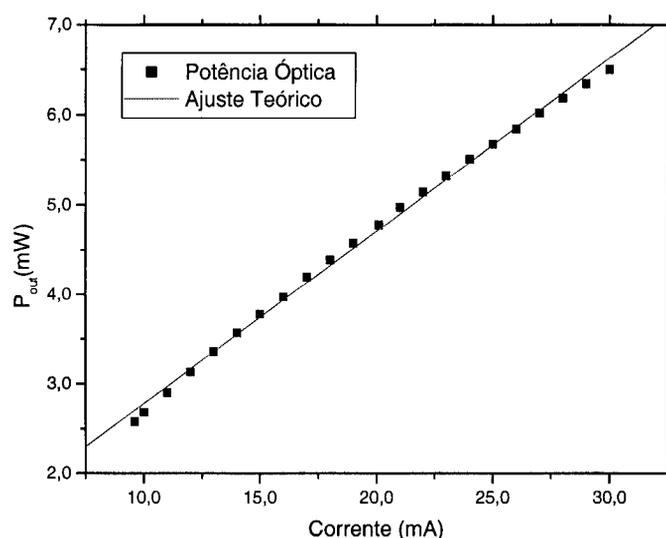
Na Tabela 5.1 estão os valores obtidos para as várias medidas bem como o ângulo de divergência obtido nas diversas medições.

O valor médio do ângulo de divergência obtido experimentalmente é de  $15,8^\circ$  o que está próximo do valor que o fabricante fornece ( $\theta = 15^\circ$ ). Assim, o valor do ângulo de aceitação de um sistema de acoplamento terá que suportar raios com ângulos de incidência iguais ou inferiores a  $15^\circ$ .

L (cm)	D (cm)	$\theta$ (°)
5,6	3,1	15,5
6,1	3,5	16,0
6,6	3,8	16,1
7,1	4,0	15,7
7,6	4,3	15,8
8,1	4,6	15,8

Tabela 5.1 – Medição do ângulo de divergência do led.

Efectuou-se igualmente a medição da potência do led em função da corrente. A potência óptica foi medida com a ajuda de um multimetro óptico da Newport colocado directamente à frente do led. A medição foi feita para correntes entre os 10 mA e os 30 mA, que é a corrente de funcionamento máxima recomendada pelo fabricante. Na Figura 5.5 está representado o resultado da variação da potência óptica em função da corrente.

Figura 5.5 – Potência óptica *versus* corrente.

Com ajuda de um analisador de espectros óptico, foi registado o espectro do led utilizado (Figura 5.6). Pela análise do resultado verifica-se que o led tem um comprimento de onda central,  $\lambda_c$ , de 468 nm e uma largura a meia altura de aproximadamente 21 nm.

A escolha deste led foi feita tendo em consideração que o complexo de ruténio tem uma forte absorção na região do azul, mais precisamente perto dos 460 nm. Mais informações sobre o led usado estão no Anexo 2.

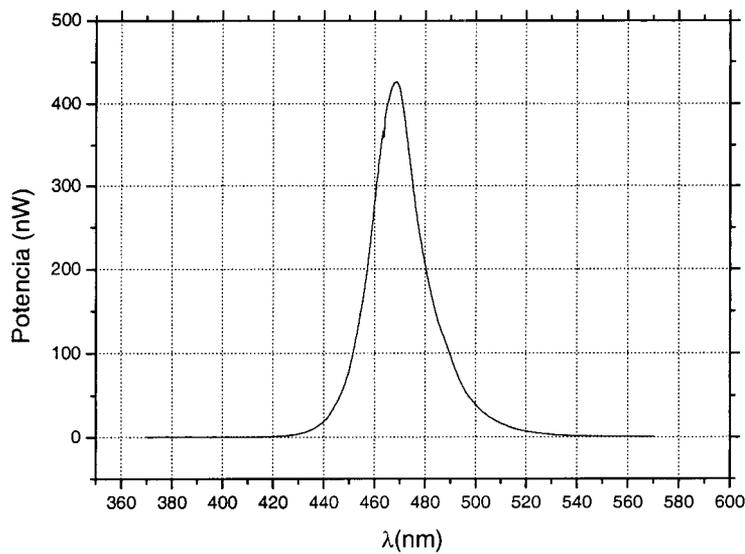


Figura 5.6 – Espectro óptico do LED usado.

### 5.3 – Acoplamento de Luz

Todas as medidas anteriores foram efectuadas para um led com encapsulamento de 5mm de diâmetro. Em todos os teste experimentais o led foi usado com uma corrente de 20 mA, que é a corrente de funcionamento recomendada pelo fabricante. A fibra usada tinha um diâmetro externo de 600  $\mu\text{m}$  e um diâmetro de núcleo de 550  $\mu\text{m}$  e uma abertura numérica, NA, de 0,22 ao que corresponde um ângulo de aceitação máximo de aproximadamente 13°. Assim, um dos primeiros problemas a resolver no desenvolvimento deste sensor foi o acoplamento de radiação na fibra a partir de uma fonte extensa, como é o led. Quanto maior a quantidade de radiação de excitação acoplada maior será o sinal de emissão do indicador.

A hipótese mais simples de acoplamento de luz para a fibra é acoplamento directo encostando a fibra ao led. Nesta situação, o máximo de potência detectada no extremo de uma fibra com dois metros foi de 55  $\mu\text{W}$ . Para melhor compreensão dos resultados é mais fácil falar em termos relativos. Para o nosso caso, a eficiência de acoplamento é dada por:

$$\eta [\%] = \frac{P_{out}}{P_{20mA}} \times 100 \quad (5.2)$$

Para esta situação  $\eta=1,15\%$ , o que é um valor muito baixo. Como na situação anterior a eficiência de acoplamento era reduzida, aplicou-se a solução clássica no

acoplamento de luz de uma fonte óptica para uma fibra: o uso de duas objectivas de microscópio, com ampliação de 10x e abertura numérica de 0,25. O dispositivo utilizado pode ser observado na Figura 5.7.

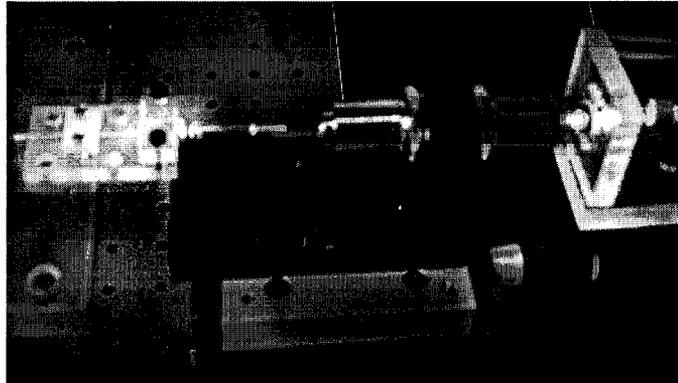


Figura 5.7 – Acoplamento usando duas objectivas de microscópio.

A potência óptica máxima obtida neste caso foi de  $122 \mu\text{W}$ , ao que corresponde uma eficiência  $\eta = 2,55\%$ . Nesta situação o acoplamento também não é muito eficiente. Conseguiu-se duplicar a potência relativamente à situação anterior mas com o custo de um sistema mais complexo e com alinhamento muito mais sensível. O facto de esta técnica clássica não resultar, neste caso, deve-se principalmente ao facto de o led ser uma fonte extensa o que dificulta a colimação da fonte, dando origem a uma mancha no foco da segunda lente muito maior que o diâmetro da fibra.

Um outro factor limitativo é que as lentes formam imagens o que ao tentar-se obter uma melhor colimação do led obtia-se no foco da segunda lente a imagem da junção do led, diminuindo assim a eficiência de acoplamento e aumentando as perdas de potência óptica do sistema.

Assim tornou-se necessário a busca de novas alternativas para aumentar a eficiência de acoplamento. Nesta busca surgiu a possibilidade de se usar sistemas de não formação de imagem, mais propriamente concentradores de luz.

Pela teoria descrita no capítulo 3, uma solução para este problema passaria por usar um concentrador de componentes elípticas – CEC, por estamos na situação de uma fonte a uma distância finita. Igualmente pretende-se que o concentrador funcione como um transformador de ângulos pois a fibra só aceita radiação com ângulos inferiores a  $13^\circ$ . Contudo, o desenho e principalmente a manufacturação destes dispositivos são difíceis. Outra solução era usar concentradores com lentes acopladas e formas de concentradores

hiperbólicas. Esta aproximação tem a vantagem de, em certas aplicações, a forma da curva se aproximar de uma recta tornando mais fácil o seu desenho e fabrico.

Antes de iniciar-se os cálculos para o desenho do dispositivo concentrador é necessário definir dois parâmetros importantes: o diâmetro de saída do concentrador e o ângulo de saída da radiação. O diâmetro de saída do concentrador deve ser o mais próximo possível do diâmetro do núcleo da fibra, ou seja da ordem dos 550  $\mu\text{m}$ . O ângulo de saída deve ser igualmente próximo do ângulo máximo de aceitação da fibra, da ordem dos 13° (NA da fibra é de 0.22). Os leds disponíveis têm dois diâmetros possíveis: 5 mm e 3 mm. Vamos então agora aplicar a equação para a concentração dada por:

$$C = \frac{A}{A'} = \frac{n'^2 \sin^2 \theta'}{n^2 \sin^2 \theta} \quad (5.3)$$

A partir da equação (5.3) pode-se calcular o valor de concentração e qual o ângulo de entrada no concentrador para se ter um ângulo de saída de 13°. Para os cálculos a efectuar assume-se que o índice de refração do concentrador é de 1,5 e o índice do meio externo é 1. Os valores obtidos estão na Tabela 5.2.

LED	5 mm	3 mm
$C$	82.6	29.75
$\theta_i$ (°)	2.12	3.55

Tabela 5.2 – Cálculo de  $C$  e  $\theta_i$ .

Pelos valores obtidos, o ângulo de entrada para cada um dos led tem que ser baixo. Como os leds têm o mesmo ângulo de divergência determinado anteriormente (da ordem dos 15°), então pelos valores obtidos é necessário ter uma lente na entrada do concentrador de forma a fazer uma colimação prévia da radiação para se obter na entrada do concentrador os ângulos da ordem de grandeza dos da Tabela 5.2. A solução passa então por se usar o concentrador com uma superfície esférica na entrada e curvas hiperbólicas que neste caso vão ser aproximadas a rectas. Para o cálculo das dimensões do concentrador vão ser usadas as seguintes equações:

$$\theta_0 = \pi - \Theta - 2\theta_c \quad (5.4)$$

$$\Theta = \text{sen}^{-1} \left[ \frac{\text{sen}(\theta_a - \varphi)}{n} \right] + \varphi \quad (5.5)$$

$$H = \frac{1}{2}(d_1 + d_0) \cot \Theta \quad (5.6)$$

$$R = \frac{d_1}{2 \text{sen} \varphi} \quad (5.7)$$

em que os elementos de cada equação foram identificados na Figura 3.20 do capítulo 3. Na Tabela 5.3 estão os valores obtidos aplicando as equações anteriores.

led	5 mm	3 mm
$\theta_a$ (°)	15	15
$\theta_c$ (°)	41.8	41.8
$\Theta$ (°)	83.4	83.4
$\varphi$ (°)	122.8	122.8
$H$ (mm)	1,79	1,14
$R$ (mm)	2,97	1,78

Tabela 5.3 – Valores para o desenho do concentrador.

Pelos cálculos anteriores, e fazendo uma aproximação das curvas hiperbólicas a uma recta, chega-se a uma forma de um concentrador como mostra a Figura 5.8. Pelo desenho e pelas dimensões calculadas, a realização deste dispositivo torna-se complexa e dispendiosa. Assim, para testar a aplicabilidade deste tipo de dispositivos para o acoplamento de luz de uma fonte a distância finita optou-se por abordagens mais simples.

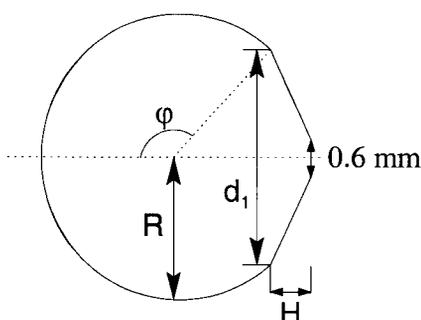


Figura 5.8 – Esquema do concentrador obtido.

Tentou-se a conjugação de esferas de vidro de vários diâmetros (Figura 5.9), a funcionar como lentes, e um cone em acrílico (Figura 5.10).



Figura 5.9 – Esfera.

O cone foi desenhado como uma aproximação ao sistema de concentração e com o objectivo de ser conjugado com lentes, funcionando pois como um ponto de partida para se obter a configuração ideal.

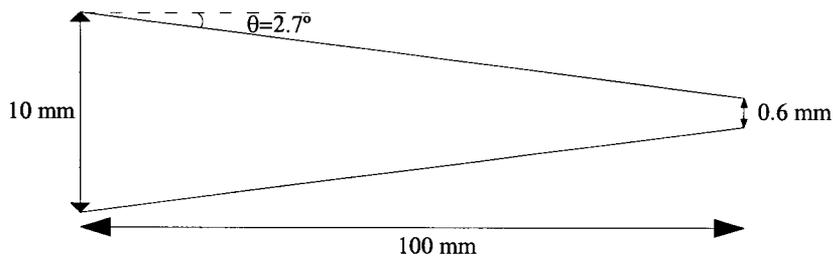


Figura 5.10 – Concentrador usado.

Este cone, em acrílico, foi feito manualmente num torno (Figura 5.11). Este possui um índice de refração de 1.5 e uma área de saída aproximadamente igual à da face de entrada da fibra óptica.

Antes de testar a conjugação esfera mais cone, tentou-se o acoplamento usando unicamente a esfera para acoplar luz na fibra. Partindo das condições iniciais,  $I = 20 \text{ mA}$  e  $P_{\text{out}} = 5 \text{ mW}$ , a potência óptica detectada no fim de uma fibra com dois metros era de  $375.5 \mu\text{W}$  usando uma esfera de 10 mm de diâmetro. Aplicando a equação (5.2), obtém-se para este caso uma eficiência de acoplamento de  $\eta = 8 \%$ . O valor obtido nestas condições

é consideravelmente superior ao registado nos casos anteriores. Além disso ainda existe a vantagem de ser mais fácil o alinhamento que no caso das lentes. Este resultado está de acordo com a teoria que indica que no caso de a fonte óptica ser maior que a fibra óptica uma das melhores eficiências de acoplamento obtém-se usando esferas.

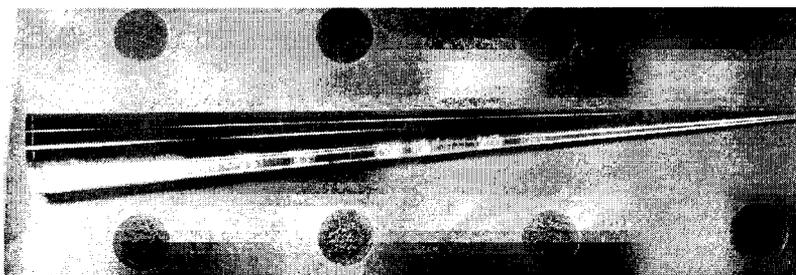


Figura 5.11 – Concentrador.

Em seguida foi testado o cone representado na Figura 5.11. Unicamente com o cone a potência obtida no detector após acoplamento à fibra era de  $42 \mu\text{W}$ , ao que corresponde a eficiência de acoplamento  $\eta = 0.9 \%$ . Esta eficiência é muito inferior à registada nos casos anteriores e pode dever-se ao facto de existirem perdas nas reflexões internas e o ângulo de saída do cone ser muito superior ao ângulo de aceitação da fibra. A conjugação dos dois dispositivos (concentrador + esfera) dá origem a uma potência no final da fibra que é inferior ao caso do uso das objectivas ou do uso da esfera. Este resultado já era esperado, pois a forma final do sistema de concentração está muito longe da forma ideal pois os meios disponíveis não permitiram fabricar o dispositivo desejado.

Após consulta da teoria surgiu a hipótese de usar os concentradores para acoplamento de luz, aproximando a curva deste a uma recta. Essa possibilidade consiste em usar o concentrador invertido e feito na própria fibra funcionando como um transformador angular  $90/\theta_2$  [32]. A situação ideal era ter uma fonte lambertiana e um concentrador com formas parabólicas. No entanto, seria muito difícil fabricar tal dispositivo, e além disso para uma configuração 3D não existe uma forma ideal. Assim, neste caso, a aproximação a uma recta terá de ser suficiente, perdendo-se no entanto alguma potência óptica relativamente à situação ideal (Figura 5.12). Este concentrador na fibra pode ser feito através de um polimento ou de um ataque químico à fibra. Esta situação, obviamente, funciona em situações em que a fonte emissora é de dimensões inferiores à da fibra



Figura 5.12 – Acoplamento fonte fibra.

Assim, para tentar otimizar a injeção de luz na fibra foi testada a configuração representada na Figura 5.12. Para tal tornou-se necessário polir o encapsulamento do led até muito perto da junção. Em princípio a área de emissão do led deveria ser inferior à área da face de entrada da fibra óptica. Sem o efeito de focagem do encapsulamento, a divergência do led passou dos  $16^\circ$  para os  $45^\circ$ . Após o polimento, com a ajuda do microscópio, foi observada a área de emissão do led, a qual está representada esquematicamente na Figura 5.13.

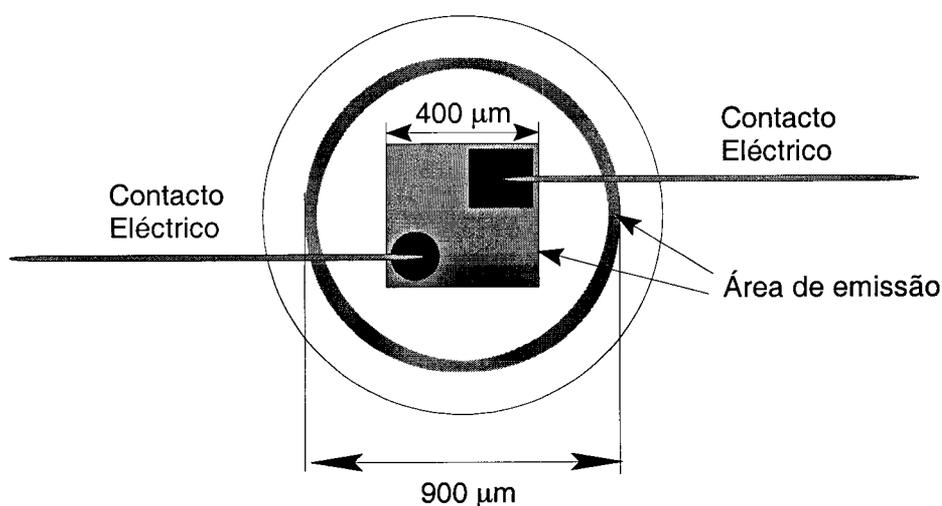


Figura 5.13 – Emissão do Led.

Pela Figura 5.13 verifica-se que o led tem duas áreas de emissão, uma de forma quadrada com um comprimento de aproximadamente  $400\ \mu\text{m}$  de lado, onde estão os eléctrodos do led, e um anel com um diâmetro de  $900\ \mu\text{m}$ . O anel pode ser devido ao reflector que existe por baixo da junção e que permite aproveitar a radiação que é emitida para baixo.

O facto da zona central ter dimensões inferiores à da fibra é positivo pois permite fazer um polimento ou um ataque químico à fibra de forma a ter a mesma área de emissão. Contudo devido à existência do anel este polimento na fibra torna-se desnecessário pois a potência do led está distribuída pelas duas áreas e a área do anel excede a área da fibra.

Uma solução para este problema seria usar fibras com área maior, o que é um inconveniente pois o acoplador a usar no sensor tem uma fibra de 550  $\mu\text{m}$ . Apesar de tudo, o procedimento de usar uma fibra maior (diâmetro de núcleo de 1 mm) foi tentado obtendo-se na saída uma potência de 1 mW. O mais prático seria conseguir uma fonte com uma área de emissão mais pequena e aí tentar fazer um concentrador que optimize o acoplamento da luz.

Assim, optou-se então por encostar a fibra de 550  $\mu\text{m}$  ao led polido obtendo-se na saída da fibra com 2 metros uma potência de 388  $\mu\text{W}$ . Este valor de potência foi obtido muito facilmente sem a necessidade de grandes ajustamentos e corresponde a uma eficiência de  $\eta = 8 \%$ .

Feitos estes testes, usando várias configurações para o acoplamento de luz na fibra, passou-se a utilizar no laboratório o sistema mais eficaz para o sensor, isto é, injeção de luz directamente na fibra do acoplador. Deverá ser recordado que os dois melhores sistemas para acoplamento eram o uso das esferas e o led polido com a fibra encostada directamente.

Todos os testes anteriormente feitos foram para o caso do uso de uma fibra de 2 metros de comprimento. Contudo, no dispositivo experimental do sensor a luz é acoplada directamente no acoplador direccionado. O melhor resultado para acoplamento de luz foi obtido com a esfera. A potência disponível no final dos braços do acoplador era de 70  $\mu\text{W}$ .

## 5.4 – Efeito da electrónica na fase e erro da fase

Um dos problemas a ter em atenção em medições de fase de um sinal eléctrico é o efeito da electrónica de detecção sobre o seu valor final. Sempre que se utiliza electrónica para fazer uma filtragem do ruído ou amplificação do sinal, está-se a introduzir uma fase adicional. Neste caso a fase adicional é originada principalmente pela electrónica de amplificação do sinal. Na Figura 5.14 está representada a evolução da fase do sinal detectado para vários valores de ganho do detector em função da frequência de modulação do led. Este resultado foi obtido colocando um espelho no fim de um braço do acoplador e detectando o sinal da luz reflectida. Como não existia nenhum mecanismo que altere o valor da fase do sinal reflectido, para além do percurso óptico, que é muito pequeno (da ordem dos dois metros), o desvio de fase lido no *lock-in* deve-se principalmente à electrónica de detecção. Deve-se referir que o sinal do detector era posteriormente

amplificado por um pré-amplificador de baixo ruído com um ganho de 2000, o qual não introduziu desvios de fase significativos.

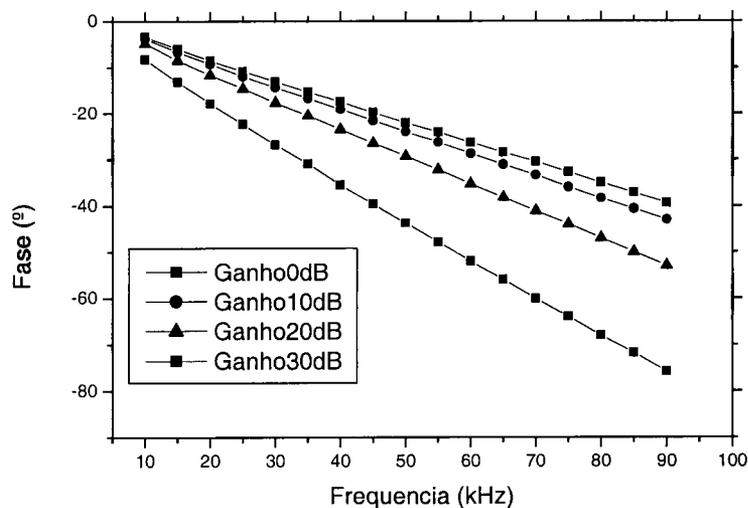


Figura 5.14 – Variação da fase do sinal óptico reflectido em função da frequência de modulação, para vários ganhos do detector.

Um aspecto a ter em conta é que o aumento do ganho do detector provoca uma diminuição da largura de banda. Pelo gráfico da Figura 5.14 verifica-se que a diferença de fase aumenta enquanto a largura de banda diminui. Assim, a todos os valores lidos no *lock-in* para a fase do sinal de emissão é necessário retirar o valor da fase resultante da electrónica. Para uma frequência de modulação fixa, a diferença de fase da electrónica é constante (valor DC da fase), logo não afecta as medições.

Como já foi referido foi colocado um filtro óptico para eliminar a componente azul de retorno, resultante de reflexões, para evitar a sobreposição na detecção desta radiação com o sinal de fluorescência. Um aspecto a ter em atenção é que o sinal resultante dos 4% da reflexão de Fresnel do azul na ponta da fibra é mais intenso que o sinal resultante da fluorescência do indicador e que, apesar de o detector ter um filtro óptico que atenua o azul por absorção, uma pequena fracção desta radiação ainda é detectada. Então o sinal lido no *lock-in* vai ser a combinação de um sinal devido à radiação azul com uma fase  $\phi_1$  e uma amplitude  $A_1$ , com a radiação da emissão de fluorescência com uma fase  $\phi_2$  e uma amplitude  $A_2$ . Desta forma, a fase  $\phi$  e a amplitude  $A$  lidas no *lock-in* é dada por:

$$A \sin(\omega t + \phi) = A_1 \sin(\omega t + \phi_1) + A_2 \sin(\omega t + \phi_2) \quad (5.8)$$

onde  $\omega = 2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência de modulação, tendo-se:

$$A^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) \quad (5.9)$$

$$\tan\phi = \frac{A_1 \sin\phi_1 + A_2 \sin\phi_2}{A_1 \cos\phi_1 + A_2 \cos\phi_2} \quad (5.10)$$

Assim, quando o que se pretende é medir a fase do sinal de fluorescência ( $\phi_2$ ) o que efectivamente se mede no *lock-in* é o valor de  $\phi$ . Pela análise das equações (5.9) e (5.10) conclui-se que o valor da fase  $\phi$  vai aproximar-se mais do valor real  $\phi_2$  quanto menor for o valor da amplitude do sinal azul detectado. Para se verificar a afirmação anterior foram feitos teste em lamelas fabricadas no ITQB que continham o indicador Ru(bpy).

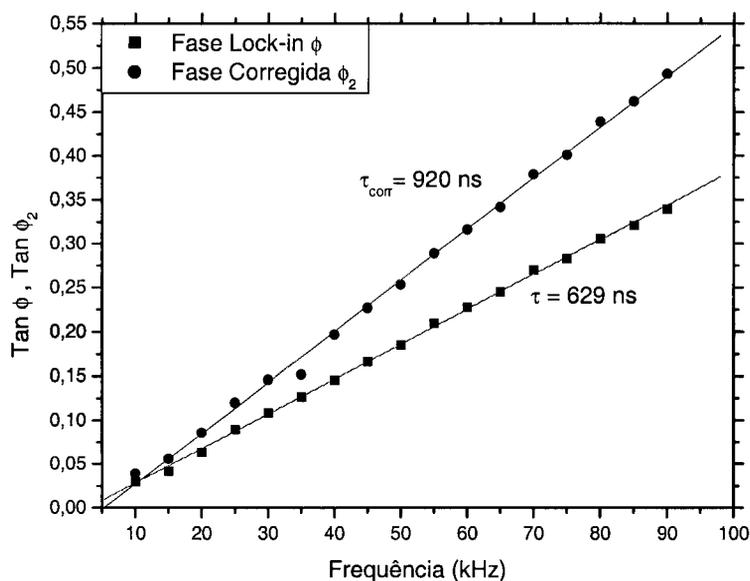


Figura 5.15 – Correção do tempo de vida para o pior caso analisado.

Os tempos de vida (para a mesma concentração de oxigénio) foram obtidos através do declive do juste linear à curva  $\tan \phi$  versus frequência de modulação. Na Figura 5.15 pode-se ver as curvas  $\tan \phi$  e  $\tan \phi_2$  em função da frequência para o caso em que a amplitude da emissão fluorescente é apenas 4 vezes superior à emissão azul. São também indicados os tempos de vida obtidos em cada uma destas situações.

Por sua vez, na Figura 5.16 estão representados os resultados para o melhor caso, em que a amplitude de emissão é 8 vezes superior à amplitude do azul. Também neste caso se

faz a comparação do tempo de vida do indicador corrigido e o obtido directamente através das medidas efectuadas.

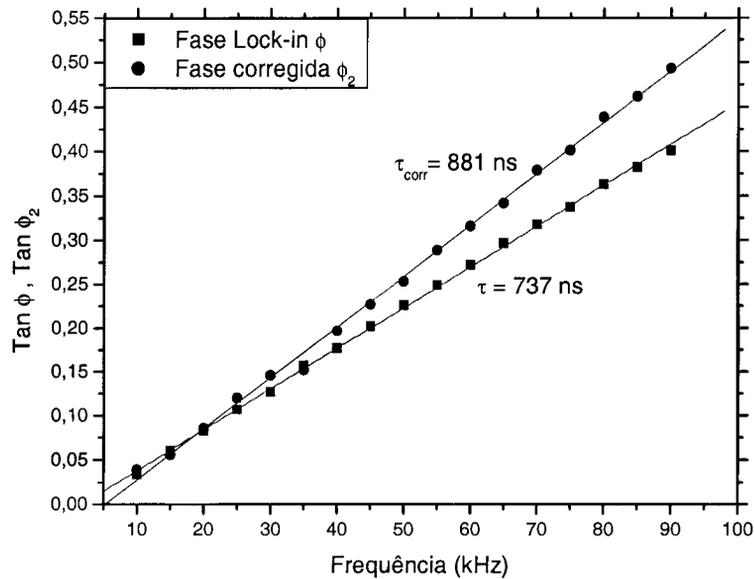


Figura 5.16 – Correção do tempo de vida o para melhor caso analisado.

Pelos resultados anteriores facilmente se verifica que quanto maior for o sinal de emissão do indicador mais aproximados se tornam os valores corrigidos e os valores lidos pelo *lock-in*.

Assim, para todas as medições tentou-se reduzir o valor do azul de retorno usando para o efeito dois filtros ópticos no detector e *index – matching gel* em todas as interfaces de forma a reduzir as reflexões do azul. Com os filmes produzidos, e principalmente na fibra, as reflexões do azul são muito inferiores e a potência de retorno da emissão maior, sendo uma boa aproximação a subtração directa entre a fase lida no *lock-in* e a fase devida à electrónica.

Após conversas com os especialistas do ITQB acerca dos resultados obtidos, e também no sentido de se conseguir uma maior flexibilidade operacional, foi decidido fabricar os próprios filmes em sol-gel, tanto em lamelas como nas pontas da fibra, com a concentração adequada e com controlo dos vários parâmetros que podem influenciar a porosidade da matriz, conforme considerado no capítulo 4.

Esta orientação foi possível atendendo às facilidades de microfabricação existentes na Unidade de Opoelectrónica e Sistemas Electrónicos do INESC Porto.

## 5.4 – Preparação dos filmes de sol-gel

Para a fabricação dos filmes de sol-gel dopados com Ru (bpy) foi usado como precursor o TEOS. Este precursor é muito usado para este tipo de sensores e tem a característica de se obter uma boa resposta na detecção de oxigénio gasoso.

Assim, e com base nos conceitos descritos no capítulo 4, para o caso da porosidade tivemos em conta três parâmetros importantes: a razão molar água/precursor (R); a razão volumétrica do solvente/precursor e o pH da solução. Todos os cálculos dos ingredientes para fazer sol-gel são feitos a partir do número de moles ( $n$ ) excepto para a razão solvente/precursor.

Assim, para o cálculo a efectuar das quantidades para produzir a solução final é necessário conhecer os parâmetros densidade ( $\rho$ ) e massa molar ( $M$ ) de cada ingrediente (Tabela 5.4). Os ingredientes necessários para o fabrico dos filmes são: o precursor, neste caso o TEOS, um solvente (Etanol) e água destilada à qual é adicionada umas gotas de solução 0,01M de HCl para ajustar o pH da solução final.

	TEOS	Etanol	Água	HCl	Ru(bpy)
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,9335	0,7893	0,9982	1,18	
$M$ (g/mol)	208,33	46,1	18	36,46	748,63

Tabela 5.4 – Ingredientes com as respectivas massas molares e densidades.

O número de moles para uma dada substância ( $x$ ) de densidade  $\rho(x)$  e volume  $V(x)$  é dado por:

$$n(x) = \frac{\rho(x)V(x)}{M(x)} \quad (5.11)$$

O solvente e o precursor foram misturados com uma razão de volume 1:1. Utilizou-se um volume de 8 ml de TEOS. A este volume, de acordo com a equação (5.11) e os valores da Tabela 5.4, corresponde um número de moles de  $n = 0,0353$  mol.

Para a razão água/precursor escolheu-se um valor R=4. O número de moles de água necessário é então de 0,1434, que corresponde a um volume de 2,58 ml. A água que se adiciona ao precursor é na realidade uma solução aquosa com 0.01M de HCl (para um

volume de água de 200 ml tem que se adicionar 0,174 ml de HCl). Nestas condições o pH da solução final deve ser aproximadamente igual a 2.

Assim o volume total da solução sol-gel é de 18,58 ml. Pretende-se que os filmes tenham uma concentração de rutênio da ordem dos  $10 \text{ mmol l}^{-1}$  [62]. Para se obter esta concentração no volume de 18,58 ml é necessário adicionar 139 mg do complexo de rutênio. Na Tabela 5.5 estão resumidos os valores para o fabrico da matriz sensora por processo sol-gel.

Ingredientes	Quantidade
TEOS	8 ml
Etanol	8 ml
Água + HCl	2,58 ml
Ru (bpy)	139 mg

Tabela 5.5 – Quantidades usadas para o fabrico da matriz sensor por processo sol-gel.

O fabrico da solução foi feito de acordo com o seguinte procedimento. O volume do etanol foi dividido em partes iguais. Uma parte foi usada para dissolver o Ru(bpy) e a outra parte foi usada para dissolver o TEOS.

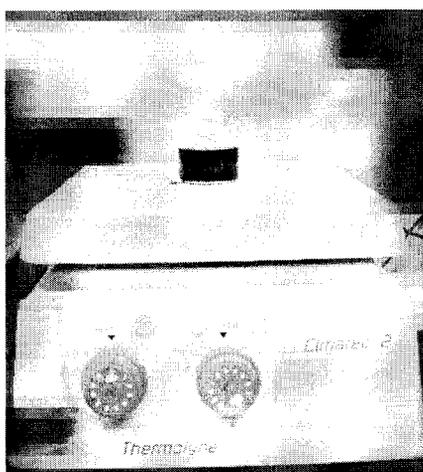


Figura 5.17 – Agitação magnética do sol-gel.

Assim, num frasco foram introduzidos o solvente, o precursor e um magnete. Desta forma com um agitador magnético (Figura 5.17) a solução foi uniformemente e continuamente agitada. Em seguida, e lentamente, foi adicionada a água à solução sempre

com agitação magnética. Durante 10 minutos esta solução foi deixada a agitar até estar a mais homogénea possível.

Ao fim destes 10 minutos foi adicionado o ruténio dissolvido ficando o processo concluído. Foi obtida uma solução sensora homogénea como se mostra na Figura 5.18. Antes de se fazer os filmes a solução foi deixada a agitar durante uma hora com o frasco vedado.



Figura 5.18 – Sol-gel dopado com ruténio.

## 5.5 – Limpeza dos suportes dos filmes

Antes da deposição dos filmes por *dip-coating*, é necessário limpar os substratos, as lamelas de sílica e as fibras ópticas também de sílica. As lamelas foram limpas seguindo o seguinte procedimento: em primeiro lugar foram lavadas com detergente para eliminar vestígios de gordura e em seguida secas com ar comprimido. Depois passou-se para uma lavagem mais cuidada das superfícies recorrendo-se a ultra-sons. O processo começou com as lamelas submersas em triclorotileno durante 15 minutos. Após este tempo as lamelas foram retiradas e colocadas em acetona, também durante 15 minutos. A lavagem com acetona é necessária para retirar os vestígios de triclorotileno que possam ter ficado nas lamelas. Posteriormente, estas lamelas foram colocadas em etanol durante 15 minutos. Ao fim deste processo de lavagem com ultra-sons as lamelas eram lavadas com água pura e secas com ar comprimido. Durante este processo a manipulação das lamelas foi efectuado

com pinças de forma a evitar contaminação. Esta receita deve-se ao facto do etanol não eliminar os vestígios do triclorotileno e a água não eliminar a acetona.

Para as fibras o processo anterior não foi seguido na totalidade. Devido ao revestimento especial que possuem ser facilmente danificado pela acetona, optou-se unicamente por ser dado um banho de etanol durante 5 minutos e posteriormente lavadas com água pura e secas com ar comprimido.

## 5.6 – Fabrico de filmes

Após a limpeza das lamelas e das fibras, foram depositados filmes por *dip-coating* com a ajuda da máquina ilustrada na Figura 5.19.

Os filmes por *dip-coating* para as lamelas e para as fibras foram depositados com duas velocidades diferentes. Foram usadas as velocidades de 1,93 mm/s e de 2,898 mm/s, respectivamente.

Uma aspecto a ter em conta é que a maiores velocidades de deposição correspondem espessuras mais elevadas do filme resultante, uma vez que [62]:

$$d \propto v^n \quad (5.12)$$

em que  $d$  é a espessura do filme,  $v$  a velocidade de deposição e  $n$  (que está entre 0,5 e 0,7) é um parâmetro que depende da viscosidade da solução.

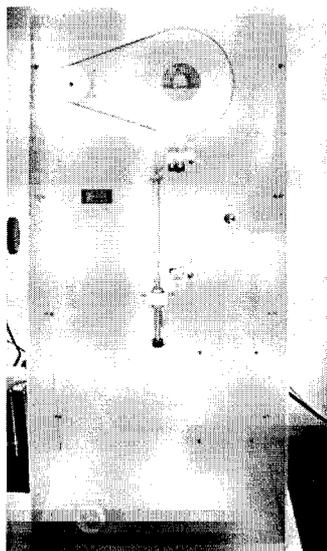


Figura 5.19 – Máquina de *Dip-Coating*.

Na Figura 5.20 pode-se ver o momento em que o substrato é mergulhado na solução. Para as fibras usou-se o mesmo método com a ajuda de um suporte especialmente desenhado para esta aplicação.

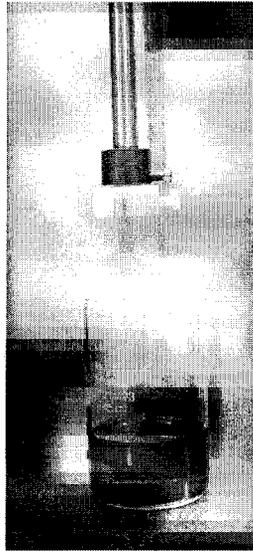


Figura 5.20 – Fabrico de filmes em lamelas.

## 5.7 – Teste dos elementos sensores

Após o fabrico dos elementos sensores estes foram testados em ambientes com diferentes níveis de oxigênio. Para o efeito foi construída uma câmara estanque em acrílico como mostra a Figura 5.21. Foram colocadas três entradas, com torneiras, que permitiam a entrada e a saída de oxigênio ou azoto fornecido através de garrafas (Figura 5.22).

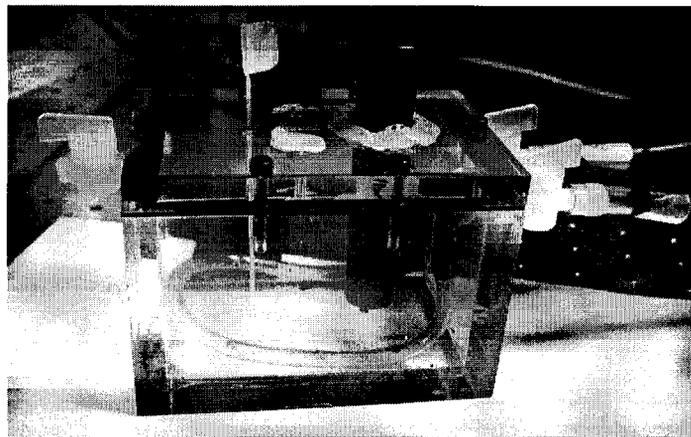


Figura 5.21 – Câmara estanque com entradas de oxigênio e azoto para realização dos testes experimentais.

As torneiras, juntamente com vedantes de borracha e silicone permitiam tornar estanque a câmara e fazer com que o nível de oxigénio permanecesse constante durante o processo de medição.

A tampa da câmara era amovível de forma a permitir o acesso ao seu interior, o que é importante no caso da medição dos filmes em lamelas. A tampa também possuía furos de forma a permitir inserir a fibra óptica para encostar à lamela ou inserir o elemento sensor constituído por um filme na ponta da fibra. Um exemplo pode ser observado na Figura 5.21.

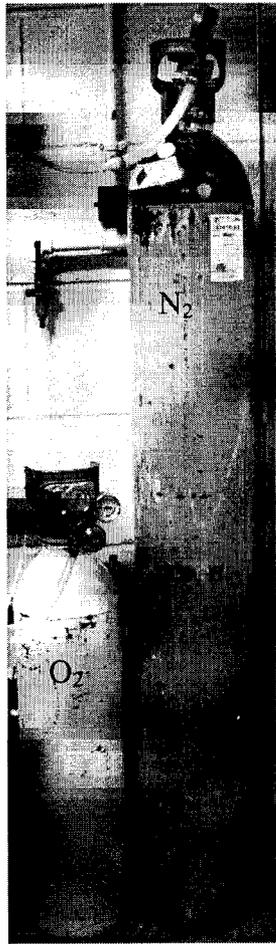


Figura 5.22 – Garrafas de  $N_2$  e  $O_2$ .

Num outro orifício da tampa era introduzido um sensor comercial para monitorização do nível de oxigénio dentro da câmara. Este sensor é necessário para que se possa fazer uma calibração do sensor óptico. O dispositivo funciona tanto num meio aquoso (ppm) como num meio gasoso (%). O princípio de funcionamento do sensor convencional baseia-se na alteração provocada pelo oxigénio na condutividade de uma solução electrolítica na qual esta submerso um eléctrodo. A leitura da corrente que passa no eléctrodo depende

directamente do nível de oxigénio na solução. O eléctrodo e a solução electrolítica estão na extremidade do sensor e a comunicação com o meio ambiente faz-se através de uma membrana permeável ao oxigénio. Tanto a membrana como a solução podem ser facilmente substituídos e têm de ser mudados periodicamente.

Foram produzidos elementos ópticos com várias configurações. Os primeiros a ser fabricados foram filmes em lamelas pois a técnica de *dip-coating* permite obter filmes de boa qualidade neste tipo de substratos. Nestas condições foi possível obter filmes de boa qualidade, uniformes e sem fracturas. Os filmes foram usados para caracterizar as propriedades sensoras da solução de sol-gel dopado com ruténio.

Depois de caracterizar os filmes obtidos em lamelas procedeu-se à deposição de filmes directamente na extremidade de várias fibras ópticas com diferentes configurações. Na configuração mais simples o filme foi depositado directamente no topo de uma das extremidades da fibra, previamente polida e limpa. Numa outra configuração a fibra foi estirada por um processo térmico, sendo obtida uma forma alongada (*taper*) e o filme dopado com ruténio depositado na parte estirada da fibra. Finalmente, na terceira configuração usando fibra óptica foi dada à fibra uma forma cónica, tipo concentrador, através de um ataque químico controlado, sendo o filme depositado no topo e na paraste cónica. Todos os elementos sensores foram depositados usando a técnica de *dip-coating*.

Essencialmente, nos elementos sensores foram testados os seguintes parâmetros: os tempos de resposta ao oxigénio  $t_{90\downarrow}$  e o tempo de recuperação  $t_{90\uparrow}$ ; determinação da curva de Stern-Volmer e respectivo ajuste teórico (curva de calibração) e determinação do valor da constante de Stern-Volmer. A curva de Stern-Volmer foi obtida aplicando ao sensor vários níveis de oxigénio e registando os respectivos patamares de resposta. No caso de uma resposta linear a curva é dada por:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = 1 + k_{sv} [Q] \quad (5.13)$$

No caso de a curva obtida experimentalmente não ser linear o ajuste teórico vai ser obtido pela seguinte equação:

$$\frac{I_0}{I} = \left[ \frac{f_1}{1 + K_{sv1} [Q]} + \frac{f_2}{1 + K_{sv2} [Q]} \right]^{-1} \quad (5.14)$$

Esta equação descreve a situação em que existem dois ambientes com taxas de difusão de oxigénio diferentes no mesmo filme. Os valores da fase para se obter as curvas de calibração são obtidos pelo cálculo da média do valor da fase de cada patamar de oxigénio.

A taxa de *quenching*,  $Q$ , foi determinada igualmente para todos os casos estudados. O valor de  $Q$  é dado por:

$$Q = \frac{I_0 - I_{O_2}}{I_0} \quad (5.15)$$

em que  $I_0$  corresponde à intensidade de fluorescência na ausência de oxigénio e  $I_{O_2}$  à intensidade de fluorescência para a saturação de oxigénio. Os valores da intensidade vão ser determinados a partir dos valores médios para o caso de 0% e 100% lidos a partir dos gráficos da intensidade quando se faz o ciclo de oxigénio.

Em alguns casos também será determinado qual o tempo de vida do indicador para dois casos distintos: uma situação em que o ambiente está saturado de oxigénio ( $\tau_{100\%}$ ) e uma outra em que a presença deste é próxima de zero ( $\tau_{0\%}$ ). Um estudo do efeito da temperatura na cura dos filmes também será realizado, mas unicamente para o caso das lamelas.

### 5.7.1 – Lamelas

Os primeiros testes experimentais foram realizados com os filmes depositados em lamelas. Foram depositados filmes para dois valores diferentes de velocidade de deposição. Também foram depositados filmes com diferentes tempos de envelhecimento da solução de sol-gel. Um dos lados da lamela foi parcialmente protegido para que o filme ficasse depositado num só lado da mesma. Depois da secagem a protecção era tirada ficando exposta uma zona de fronteira filme/lamela a partir da qual foi efectuada uma medição aproximada da espessura do filme. A espessura dos filmes foi medida com a ajuda de um perfilometro, sendo registadas espessuras da ordem dos 800 nm. Os parâmetros característicos das lamelas são apresentados resumidamente no Anexo 5. Todas as medidas nas lamelas foram efectuadas na região da lamela que possuía filme somente numa das faces.

Para a realização dos testes finais (tempo resposta, determinação do tempo natural de vida do indicador e a curva de Stern-Volmer) foram escolhidas lamelas aleatoriamente. As lamelas escolhidas foram: a lamela 2 (TR2), a lamela 5 (TR5), a lamela 6 (TR6), a lamela 7 (TR7) e a lamela 13 (TR13). Em todos os testes efectuados nas lamelas a frequência de modulação do led era de 75 kHz. A excitação e colecção de radiação do filme sensor através da mesma fibra óptica pode ser observada na Figura 5.23.

Observando a Figura 5.23, pode-se verificar que uma grande parte do sinal fluorescente se propaga na bainha da fibra, acabando-se por se perder. Este sistema, encostar a fibra ao filme sensor, demonstrou ser pouco eficiente na recolha do sinal de fluorescência e de alinhamento sensível.

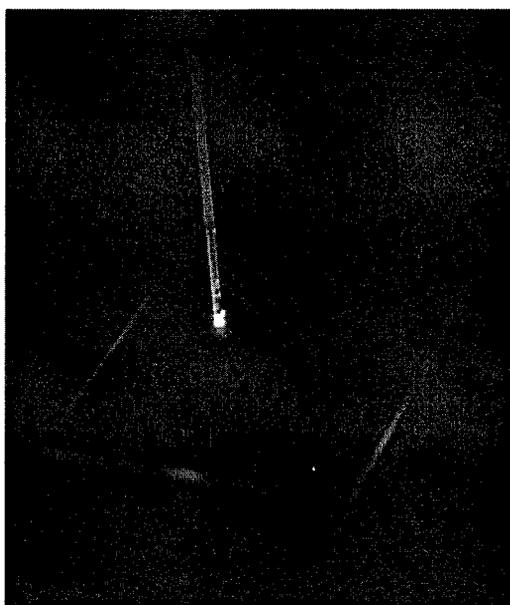


Figura 5.23 – Excitação e colecção de fluorescência do filme sensor através de uma fibra óptica.

#### 5.7.1.1 – Lamela TR2

A lamela TR2 é caracterizada por possuir um tempo de envelhecimento de 2h:38 e uma velocidade de *dip-coating* de 2,989 mm/s. O tempo de envelhecimento foi contado a partir do momento em que o indicador foi adicionado à solução sol-gel.

O primeiro teste a ser efectuado foi um ciclo para saturação e ausência de oxigênio, cujo resultado se mostra na Figura 5.24.

Pela análise da Figura 5.24 verifica-se a presença de flutuações na fase. Estas flutuações devem-se a uma pequena razão sinal/ruído (SNR) e vai traduzir-se em erros na leitura do valor da concentração do oxigênio, diminuindo a resolução do sensor.

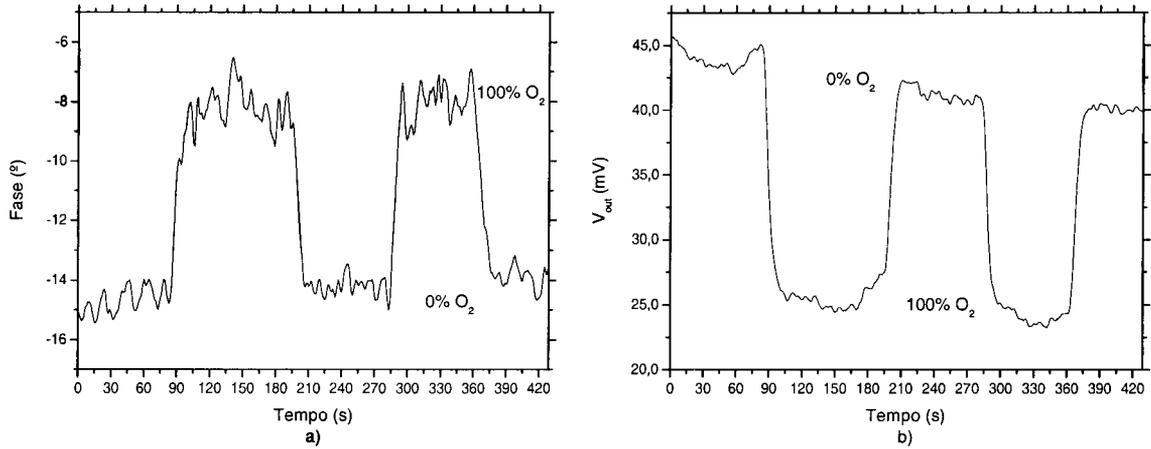


Figura 5.24 – Ciclo de oxigénio para a lamela TR2: a) Fase; b) Intensidade.

A análise de resposta do sensor a estes ciclos permite determinar qual a taxa de *quenching*,  $Q$ , para este filme. Para o cálculo das intensidades  $I_0$  e  $I_{O_2}$  determinou-se o valor médio da intensidade em cada patamar de saturação e ausência de oxigénio, respectivamente. O valor de  $Q$  obtido para esta lamela é:

$$Q[\%] = \frac{41.94 - 25.03}{41.94} \times 100 = 40.3\% \quad (5.16)$$

O valor de  $Q$  é razoável, o que significa que as moléculas de oxigénio atuam no indicador com alguma eficiência. Outro valor que se pode retirar dos gráficos da Figura 5.24 é o  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$ . Nos gráficos da Figura 5.25 estão representados os valores obtidos usando os resultados da intensidade por ser mais estável.

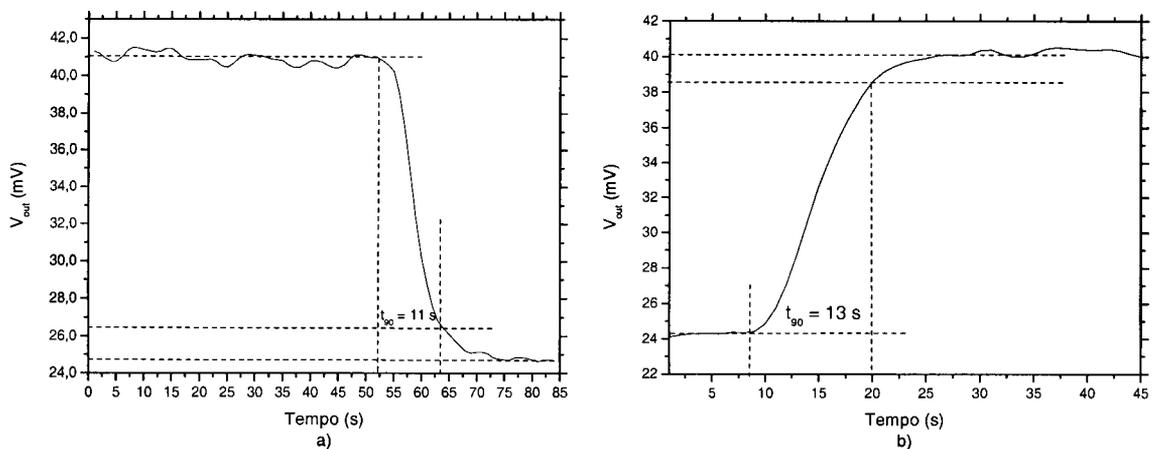


Figura 5.25 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

Os tempos  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  obtidos foram de 11s e 13s respectivamente. Este resultado é coerente com a teoria em que  $t_{90} \uparrow > t_{90} \downarrow$  [68, 69, 70].

Tentou-se estimar o tempo de vida do indicador inserido dentro da matriz. Para tal, fez-se variar a frequência entre a gama dos 10 kHz e os 90 kHz retirando o valor da fase para cada uma das frequências (Figura 5.26). Os tempos de vida foram estimados para duas situações, uma em que a presença do oxigénio era mínima fazendo corresponder o valor obtido ao tempo de vida natural  $\tau_{0\%}$ , sendo para este caso da ordem dos 629 ns. A outra situação correspondia ao caso de saturação de oxigénio dando origem a um tempo  $\tau_{100\%}$ , de 552 ns.

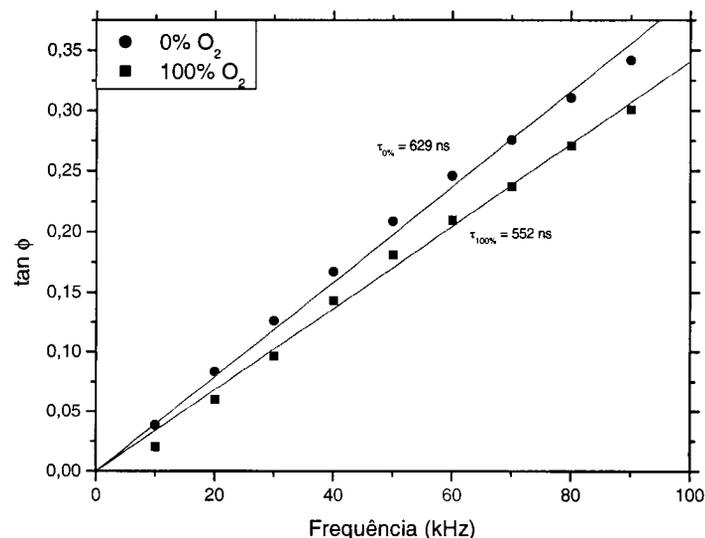


Figura 5.26 – Curvas para a determinação dos tempos de vida para a lamela TR2.

Os valores obtidos estão dentro da gama dos tempos de vida para os complexos *bipyridyl*, que são da ordem das centenas de ns [70, 71]. A diferença de tempos entre as duas situações,  $\Delta\tau = \tau_{0\%} - \tau_{100\%}$ , dá o grau de sensibilidade a pequenas variações de oxigénio, ou seja, quanto maior for a diferença de tempos maior a capacidade de detectar pequenas variações da concentração de oxigénio. Neste caso a diferença é de  $\Delta\tau = 77$  ns.

A curva de Stern-Volmer também foi determinada. Para o cálculo desta curva foram registados os valores da fase lida no lock-in para diferentes valores de concentração de oxigénio. O resultado obtido para este caso pode ser observado no gráfico da Figura 5.27.

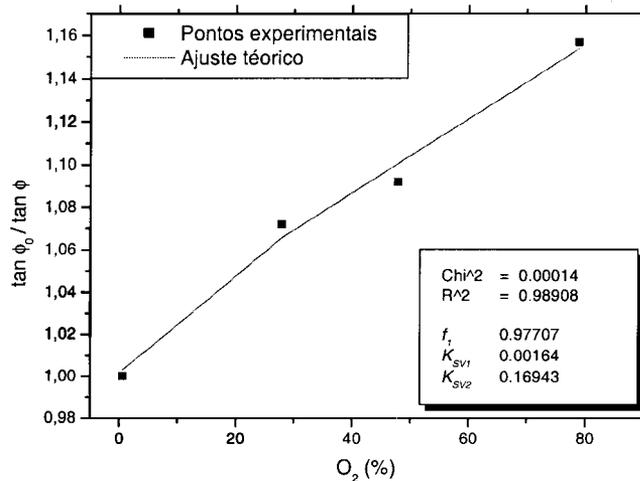


Figura 5.27 – Curva de Stern-Volmer e ajuste teórico para TR2.

Pela análise do gráfico nota-se uma ligeira curvatura. Assim foi decidido fazer um ajuste não linear aos pontos experimentais usando a equação (5.14). O resultado deste ajuste resulta na seguinte relação:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = \left[ \frac{0.977}{1 + 0.00164[O_2]} + \frac{0.023}{1 + 0.169[O_2]} \right]^{-1} \quad (5.17)$$

Este ajuste é razoável pois obtém-se  $\chi^2 = 0.00014$ . Ajustes com  $\chi^2 = 0.0077$  são considerados óptimos [57].

### 5.7.1.2 – Lamela TR5

O filme da lamela TR5 foi depositado após 5h:25 de envelhecimento com uma velocidade de *dip-coating* de 2,989 mm/s. Com o envelhecimento, a porosidade da matriz deveria aumentar fazendo com que a difusão do oxigénio aumentasse. Tal como no caso anterior o teste foi realizado de forma a que a fibra iluminasse a parte da lamela onde existe apenas filme numa das faces.

Nesta lamela também foram efectuados ciclos de saturação e ausência de oxigénio. Os resultados deste teste encontram-se nos gráficos da Figura 5.28.

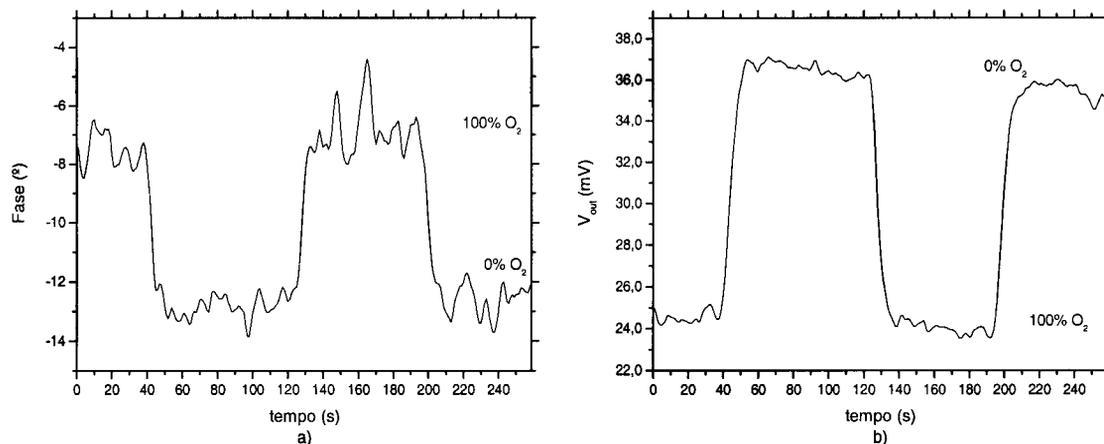


Figura 5.28 – Ciclo de oxigênio para a lamela TR5: a) Fase; b) Intensidade.

Como no caso da lamela TR2, a fase apresenta bastantes flutuações o que diminui a resolução do sensor. Igualmente, também foi determinado o valor de  $Q$ .

$$Q[\%] = \frac{36.14 - 24.22}{36.14} \times 100 = 33\% \quad (5.18)$$

Neste caso verifica-se uma diminuição relativamente ao anterior. Os tempos  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  também foram determinados, obtendo-se  $t_{90} \downarrow = 10\text{s}$  e  $t_{90} \uparrow = 13\text{s}$  o que está de acordo com a teoria.

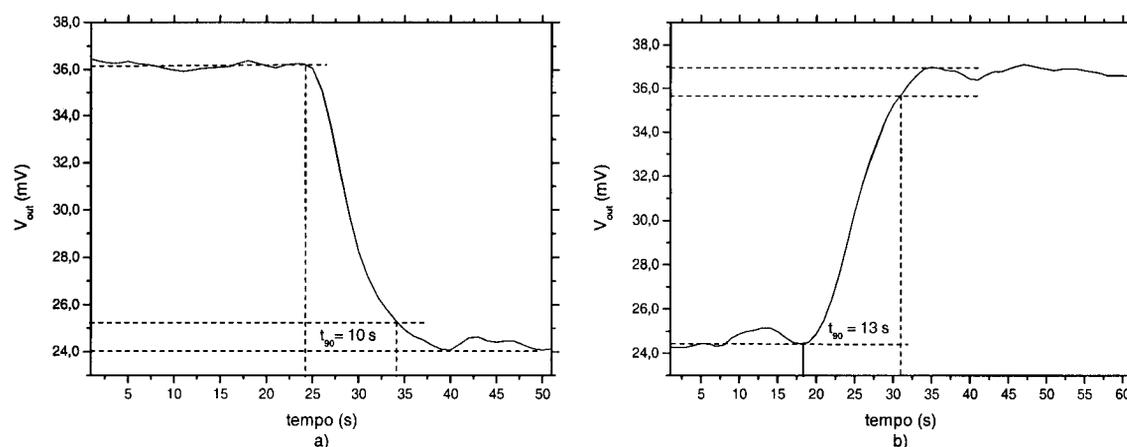


Figura 5.29 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

Também foi estimado qual o tempo de vida nas duas situações extremas, ausência e saturação de oxigênio (Figura 5.30).

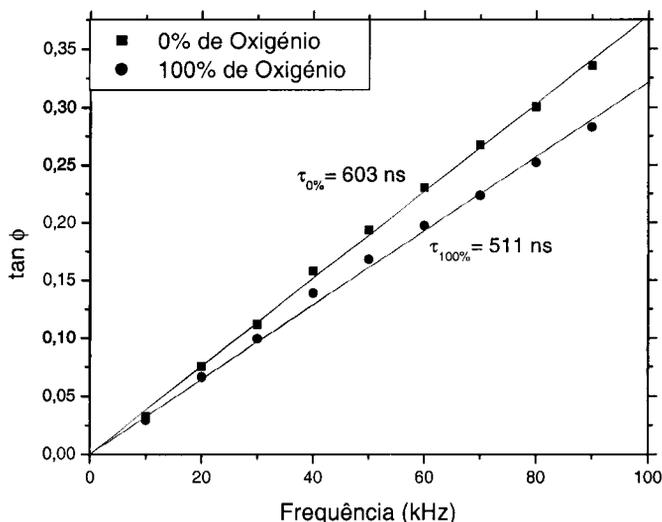


Figura 5.30 – Curvas para a determinação dos tempos de vida para a lamela TR5.

Os tempos obtidos para esta lamela foram de 603 ns para a ausência de oxigênio e de 511 ns para a saturação. Verifica-se uma diminuição dos tempos para as duas situações relativamente ao caso anterior. No entanto, a diferença de tempos para as duas concentrações de oxigênio é maior, sendo agora de  $\Delta\tau = 92$  ns. Teoricamente o aumento de diferença de tempos entre as duas situações deve aumentar a sensibilidade à presença de oxigênio

A curva de Stern-Volmer para esta lamela também foi determinada e está representada na Figura 5.31. Tal como no caso anterior verifica-se uma resposta não linear. Assim, foi necessário fazer um ajuste teórico usando o modelo que considera existirem dois ambientes na matriz e que é descrito pela equação (5.14).

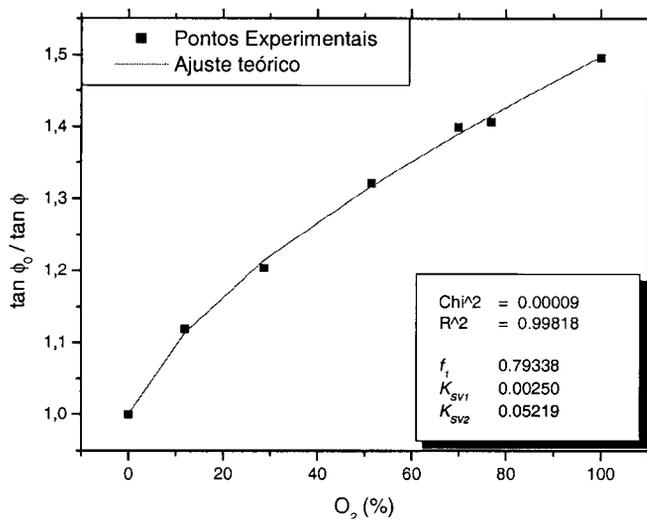


Figura 5.31 – Curva de Stern-Volmer e ajuste teórico para TR5.

O resultado da aplicação da equação (5.14) está representado na Figura 5.31 e é descrito pela equação (5.19).

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = \left[ \frac{0.793}{1+0.00250[O_2]} + \frac{0.207}{1+0.0522[O_2]} \right]^{-1} \quad (5.19)$$

O  $\chi^2$  para esta situação é de 0.00009, o que é excelente. Isto significa que o ajuste usado é apropriado aos pontos. Em comparação com a lamela 2 a constante  $k_{SV1}$  é da mesma ordem de grandeza, enquanto a constante  $k_{SV2}$  diminuiu. A fracção de intensidade  $f_2$  também aumentou. No entanto verifica-se que a principal fracção da intensidade e que mais contribui para o sinal final é  $f_1$  sendo 73% superior a  $f_2$ .

### 5.7.1.3 – Lamela TR6

A lamela TR6 é caracterizada por ter um envelhecimento de 22h:45 e uma velocidade de *dip-coating* de 1.932 mm/s. Com a diminuição da velocidade a espessura do filme deveria ser menor. Contudo, e como já foi referido a espessura dos filmes produzidos a velocidades diferentes deram espessuras muito semelhantes. De acordo com a teoria a porosidade do filme desta lamela deveria ser maior que nos casos anteriores.

Os resultados obtidos para o ciclo de oxigénio entre 0% e 100% podem ser observados na Figura 5.32.

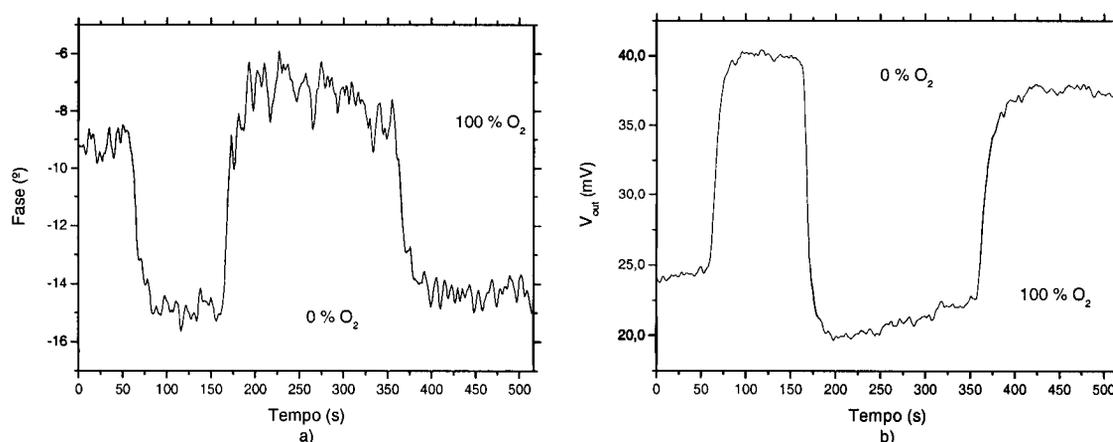


Figura 5.32 – Ciclo de oxigénio para a lamela TR6: a) Fase; b) Intensidade.

À semelhança dos resultados anteriores, também neste filme o sinal de fluorescência detectado é muito fraco, sendo pois baixa a razão sinal/ruído (SNR). Assim mantém-se as flutuações tanto na fase como na intensidade.

O valor de  $Q$  para este filme é dado por:

$$Q[\%] = \frac{38,27 - 21,27}{38,27} \times 100 = 44,42\% \quad (5.20)$$

a que corresponde um aumento em relação aos casos anteriores. Este aumento pode ter sido originado pelo aumento da porosidade que, em princípio, torna o acesso do oxigénio ao indicador mais fácil. Contudo  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  aumentaram, sendo de 14s e 19s, respectivamente, como mostram os gráficos da Figura 5.33. Apesar da porosidade ter teoricamente aumentado, o tempo de resposta da lamela aumentou comparado com as situações anteriores. O aumento dos tempos pode ser devido, e apesar de os filmes terem quase a mesma espessura, ao facto da fibra estar colocada numa região onde o filme é mais espesso.

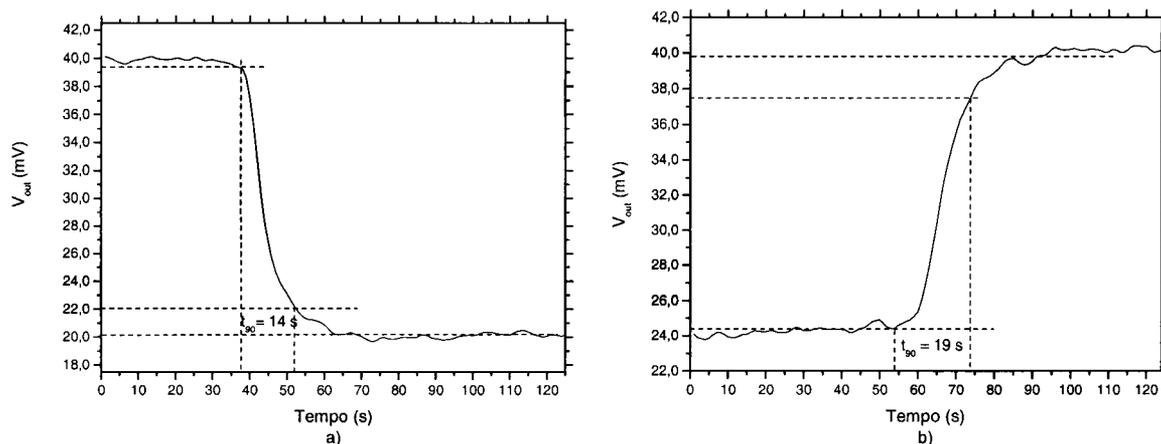


Figura 5.33 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

Os tempos de vida para as duas situações extremas já descritas anteriormente também foram determinados, como mostra o gráfico da Figura 5.34, resultando um tempo de 593 ns para ausência de oxigénio e de 454 ns para o caso de saturação.

Mais uma vez verifica-se uma diminuição nos tempos relativamente às lamelas anteriores, contudo a diferença entre os tempos aumenta, sendo agora de 139 ns.

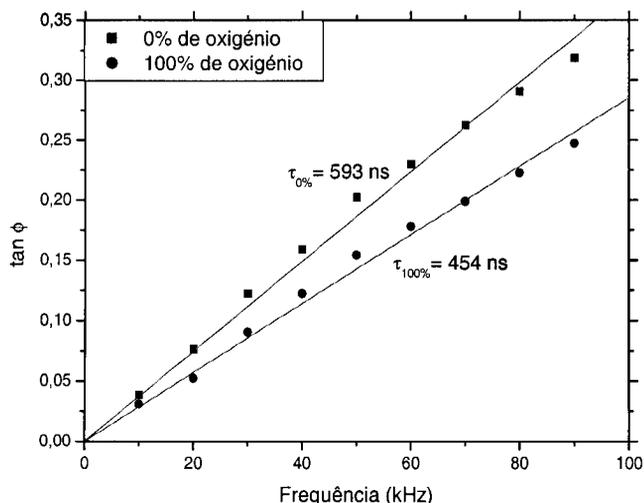


Figura 5.34 – Curvas para a determinação dos tempos de vida para a lamela TR6.

Para esta lamela também se tentou traçar a curva de Stern-Volmer. A curva está representada no gráfico da Figura 5.35.

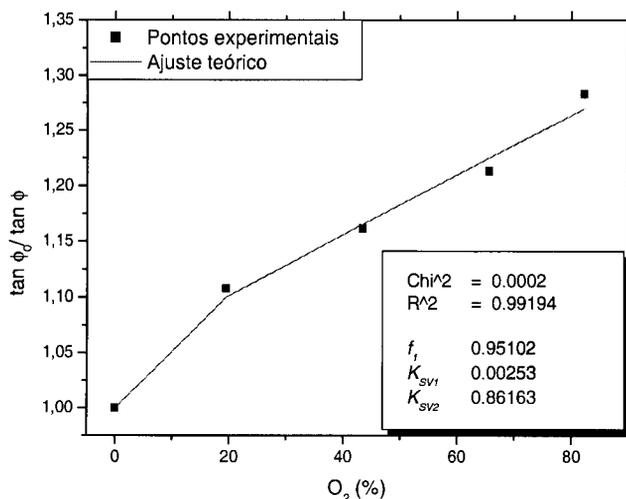


Figura 5.35 – Curva de Stern-Volmer e ajuste teórico para a lamela TR6.

Tal como nas situações anteriores a lamela tem uma resposta não linear. Assim, o ajuste a uma curva teórica para determinar as diversas constantes vai ser efectuado usando a equação (5.14). O resultado deste ajuste está representado na Figura 5.35, dando origem à seguinte equação:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = \left[ \frac{0.951}{1 + 0.00253 [O_2]} + \frac{0.049}{1 + 0.8616 [O_2]} \right]^{-1} \quad (5.21)$$

para o qual resulta um  $\chi^2$  de 0,0002.

Comparando com as lamelas anteriores a resposta do elemento sensor mantém-se, dando valores da mesma ordem de grandeza e a mesma curva de calibração.

#### 5.7.1.4 – Lamela TR7

Outra lamela a ser testada foi a lamela TR7. Esta lamela é caracterizada por ter um tempo de envelhecimento igual ao da lamela TR6 mas a velocidade de *dip-coating* é diferente sendo de 2.90 mm/s. Como tem o mesmo tempo de envelhecimento estas duas lamelas devem ter a mesma porosidade.

O primeiro teste, tal como nas lamelas anteriores, foi o ciclo de oxigênio 0%-100%. O resultado obtido está na Figura 5.36.

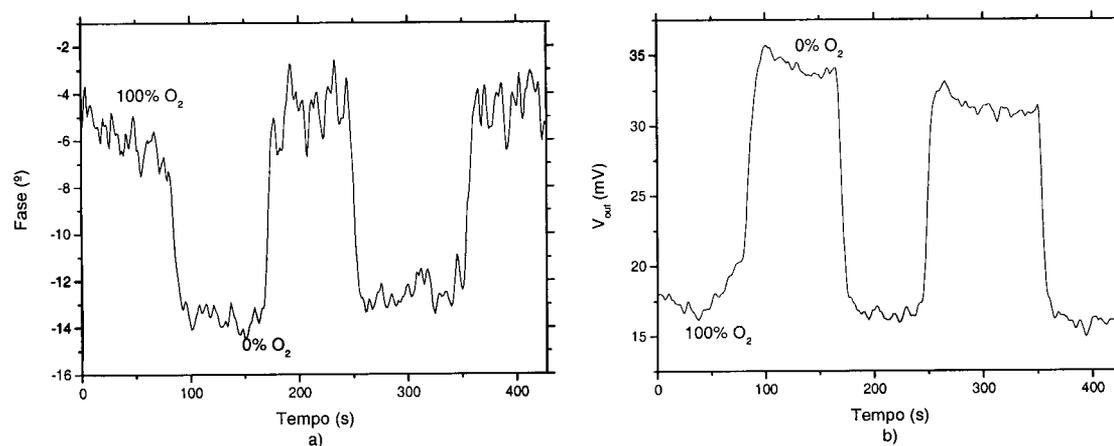


Figura 5.36 – Ciclo de oxigênio para a lamela TR7: a) Fase; b) Intensidade.

Tal como nas situações anteriores a fase apresenta bastantes flutuações para uma dada concentração de oxigênio. O valor de  $Q$  para este caso sofreu um ligeiro aumento, como mostra a equação (5.22).

$$Q[\%] = \frac{32,61 - 16,87}{32,61} \times 100 = 48,27\% \quad (5.22)$$

Os  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  neste caso são 9s e 11s, respectivamente (Figura 5.37). Os tempos continuam de acordo com a teoria em que  $t_{90} \downarrow < t_{90} \uparrow$ , mas neste caso os tempos obtidos

são inferiores aos tempos obtidos anteriormente, em especial aos da lamela TR6 que possui o mesmo tempo de envelhecimento.

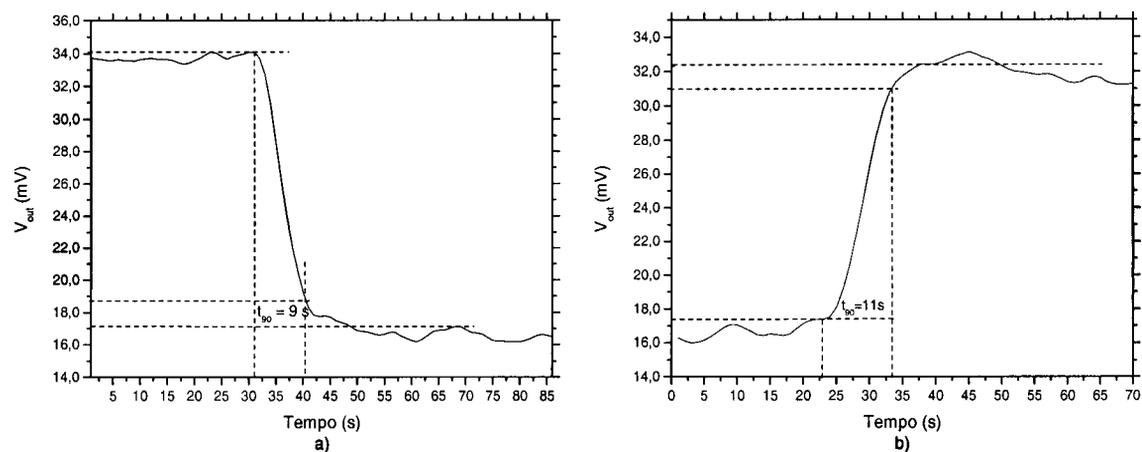


Figura 5.37 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

Os tempos de vida para as duas situações extremas também foram determinados (Figura 5.38). Os tempos obtidos foram de 546 ns e 370 ns para 0% e 100% de oxigênio, respectivamente. Igualmente, relativamente aos casos anteriores verifica-se uma diminuição do valor dos tempos, mas a diferença entre eles aumenta, sendo para esta lamela de 176 ns, aumentando assim a sensibilidade do sistema.

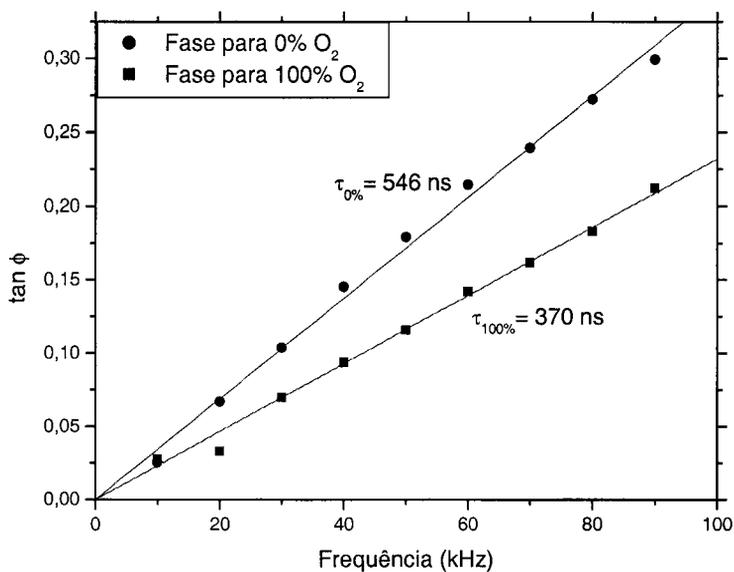


Figura 5.38 – Curvas para a determinação dos tempos de vida para a lamela TR7.

Como nas situações anteriores a curva de Stern-Volmer não é linear (Figura 5.39). Assim, mais uma vez, para se determinarem as várias constantes da curva de calibração vai-se efectuar um ajuste à equação (5.14).

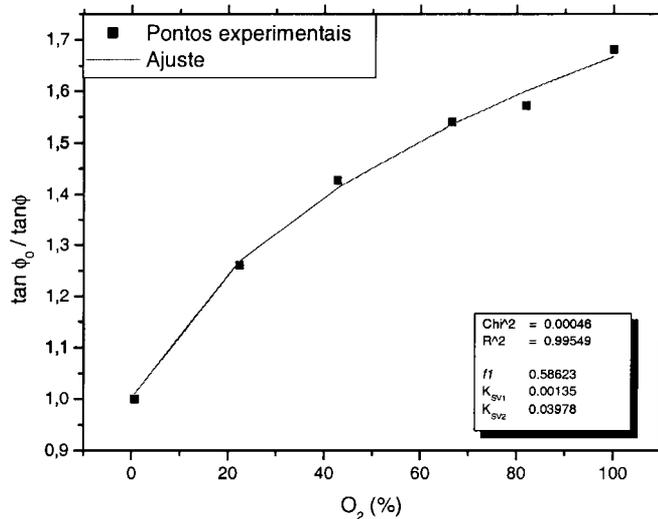


Figura 5.39 – Curva de Stern-Volmer e ajuste teórico para a lamela TR7.

Pelo ajuste da curva teórica aos pontos experimentais obteve-se a seguinte equação, a que corresponde um  $\chi^2$  de 0.0005.

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = \left[ \frac{0.586}{1 + 0.00135[O_2]} + \frac{0.414}{1 + 0.03978[O_2]} \right]^{-1} \quad (5.23)$$

Comparando as lamelas TR6 e TR7 a única diferença entre elas é a velocidade de *dip-coating* com que os filmes foram depositados, dando a origem a um filme mais espesso para o caso da lamela TR7. Contudo e por comparação de resultados a variação deste único parâmetro, mantendo a porosidade, é suficiente para dar origem a pequenas variações na resposta dos elementos sensores, nomeadamente nos tempos de resposta e de recuperação.

Como se verificou até este momento a curva de Stern-Volmer não é linear. De acordo com a literatura a não linearidade pode-se dever à presença de heterogeneidades no filme. Isto é, podem coexistir na matriz locais com tempos diferentes de acessibilidade do oxigénio ao ruténio, o que se traduz em diferentes tempos de resposta. Uma forma de eliminar ou atenuar este efeito é fazer uma cura dos filmes a temperatura constante durante algumas horas [47]. Assim, foi feita uma cura ao filme da lamela TR7 durante 3 horas a uma temperatura aproximada de 80°C. O resultado da curva de Stern-Volmer obtido após a

cura está representado na Figura 5.40. Um aspecto a ter em conta neste caso é que a cura do filme pode provocar fracturas devido á diferença de coeficientes de expansão entre o filme e o substrato.

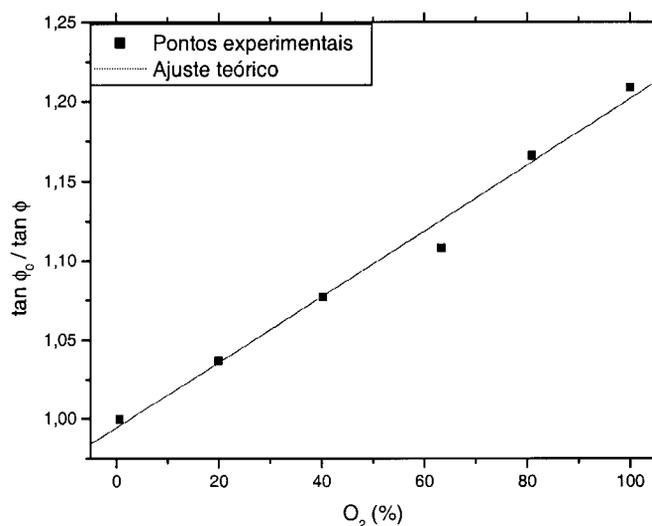


Figura 5.40 – Curva de Stern-Volmer e ajuste teórico para a lamela TR7 após tratamento térmico.

Após o tratamento térmico, e de acordo com o previsto na teoria, a não linearidade da curva de Stern-Volmer foi praticamente eliminada. A temperatura provoca um rearranjo da matriz tornando-a mais homogénea. A curva de Stern-Volmer teórica neste caso é uma recta e é dada por:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = 1 + 0.00207 [O_2] \quad (5.24)$$

Neste caso obtém-se uma única constante de Stern-Volmer, sendo esta da mesma ordem de grandeza da constante associada à maior fracção de intensidade do caso não-linear,  $f_1$ .

Verifica-se assim que a não linearidade da resposta pode ser eliminada através de um tratamento térmico adequado do filme. O facto de a resposta do sensor ser linear tem vantagens óbvias, pois torna a análise dos resultados mais directa e permite fazer mais facilmente a calibração do sensor.

Após o aquecimento da lamela submeteu-se o filme a um ciclo de 0% – 100% de oxigénio para verificar se houve alteração nas propriedades sensoras do filme. Na Figura 5.41 podem ver-se os gráficos obtidos após o tratamento térmico.

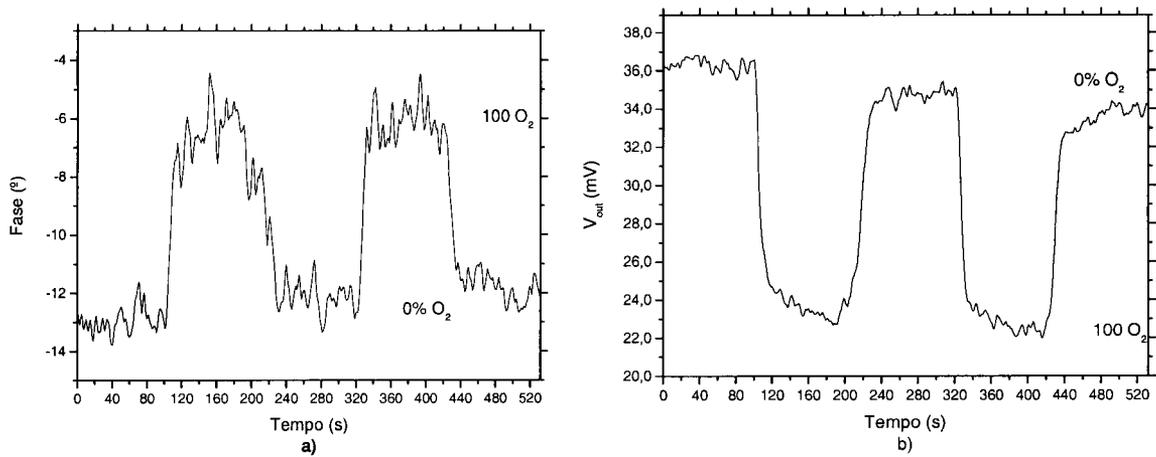


Figura 5.41 – Ciclo de oxigênio para a lamela TR7 após tratamento térmico: a) Fase; b) Intensidade.

O valor de  $Q$  calculado após o tratamento térmico dá:

$$Q[\%] = \frac{38.69 - 23.93}{38.69} \times 100 = 38.15\% \quad (5.25)$$

Após o aquecimento verifica-se que  $Q$  diminuiu, sendo essa diminuição da ordem dos 20%. Esta diminuição pode dever-se ao facto de após o aquecimento a intensidade de fluorescência diminuir. Além disso, também não são garantidas condições de acoplamento idênticas de teste para teste. Outro factor a ter em conta é que devido ao rearranjo provocado pelo tratamento térmico pode existir uma diminuição da porosidade, isolando mais as moléculas do complexo de ruténio e diminuindo assim a capacidade de acesso do oxigênio ao indicador. Os valores de  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  também foram calculados (Figura 5.42).

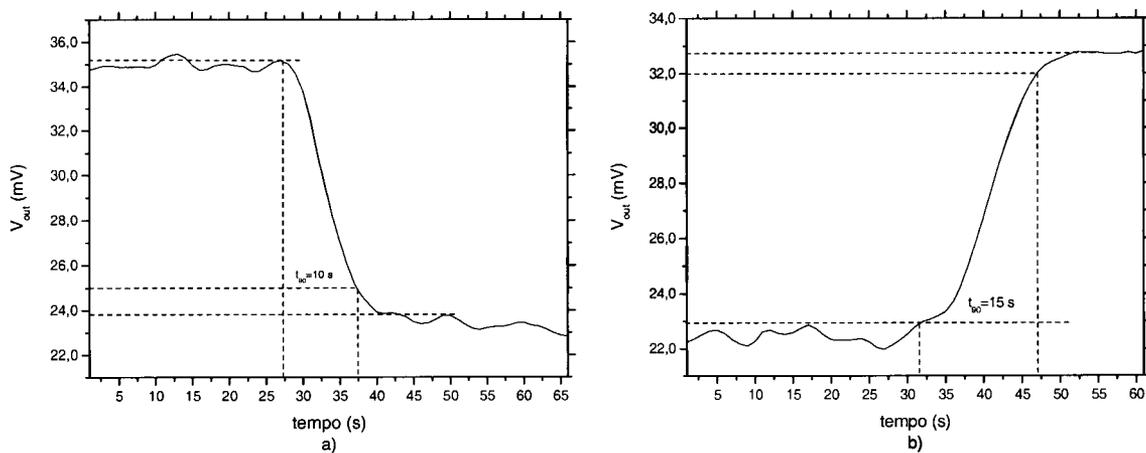


Figura 5.42 – Determinação dos tempos após tratamento térmico: a) resposta; b) recuperação.

O  $t_{90} \downarrow$  neste caso é da ordem dos 10 s e o  $t_{90} \uparrow$  é da ordem dos 15 s, mantendo-se dentro da ordem de grandeza da verificada nos casos anteriores e continuando  $t_{90} \downarrow < t_{90} \uparrow$ .

Na Tabela 5.6 estão resumidos os valores obtidos para as duas situações de teste da lamela TR7, sem e com tratamento térmico.

	Lamela TR7	
	Sem tratamento térmico	Com tratamento térmico
$t_{90} \uparrow$ (s)	11	15
$t_{90} \downarrow$ (s)	9	10
Q (%)	48.27	38.15
Resposta	curvilínea	linear
Constante de Stern-Volmer $K_{SV}$ ( $\%^{-1}$ )	0.00135	0.00207
	0.03979	

Tabela 5.6 – Resumo dos resultados obtidos para a lamela TR7.

Pela análise dos resultados da Tabela 5.6, a grande diferença dos resultados obtidos antes e depois do tratamento térmico é a linearidade da curva de Stern-Volmer. Este resultado está de acordo com a teoria [47]. Esta linearidade é uma vantagem pois torna a calibração do sensor mais simples. No entanto, verifica-se uma diminuição da sensibilidade. Dependendo da aplicação, se é mais importante uma grande sensibilidade ou linearidade deve-se encontrar um compromisso entre estas duas propriedades.

#### 5.7.1.5 – Lamela TR13

O teste efectuado na lamela TR13 foi realizado após esta ter sofrido um tratamento térmico igual ao da lamela TR7. O objectivo é confirmar que para lamelas diferentes e após um tratamento térmico a resposta é sempre linear.

A lamela TR13 é caracterizada por possuir um tempo de envelhecimento de 150h:51 e uma velocidade de *dip-coating* de 2,9 mm/s. Relativamente ao caso anterior só variou o tempo de envelhecimento, sendo de esperar que a porosidade desta matriz seja maior.

O primeiro teste a realizar-se foi um ciclo de oxigénio, como mostra a Figura 5.43.

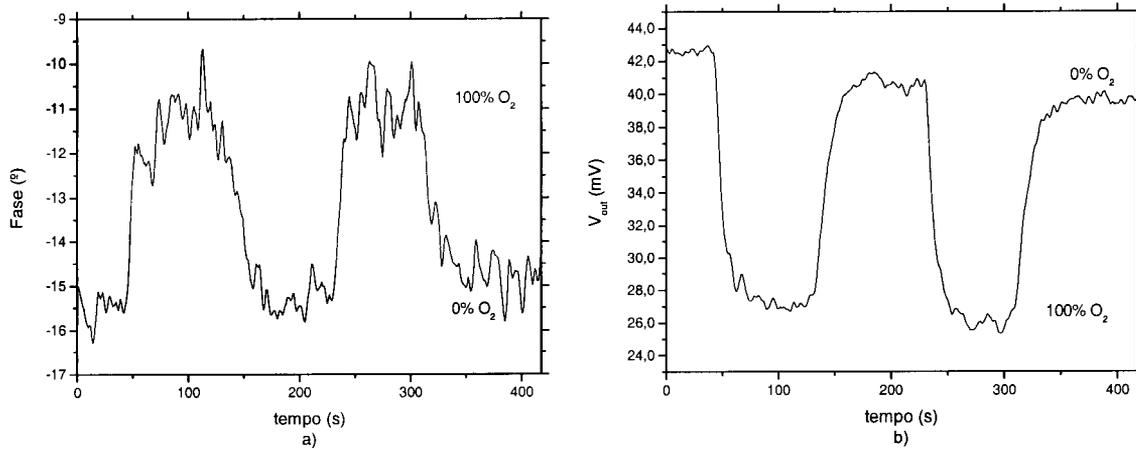


Figura 5.43 – Ciclo de oxigénio para a lamela TR13: a) Fase; b) Intensidade.

Tal como nos casos anteriores a fase apresenta bastantes flutuações para um determinado nível de oxigénio, o que é desvantajoso pois introduz uma incerteza na determinação da concentração de oxigénio.

O valor de  $Q$  também foi determinado a partir do gráfico da intensidade da Figura 5.43 b. O valor obtido foi:

$$Q[\%] = \frac{40.33 - 26,83}{40.33} \times 100 = 33.5\% \quad (5.26)$$

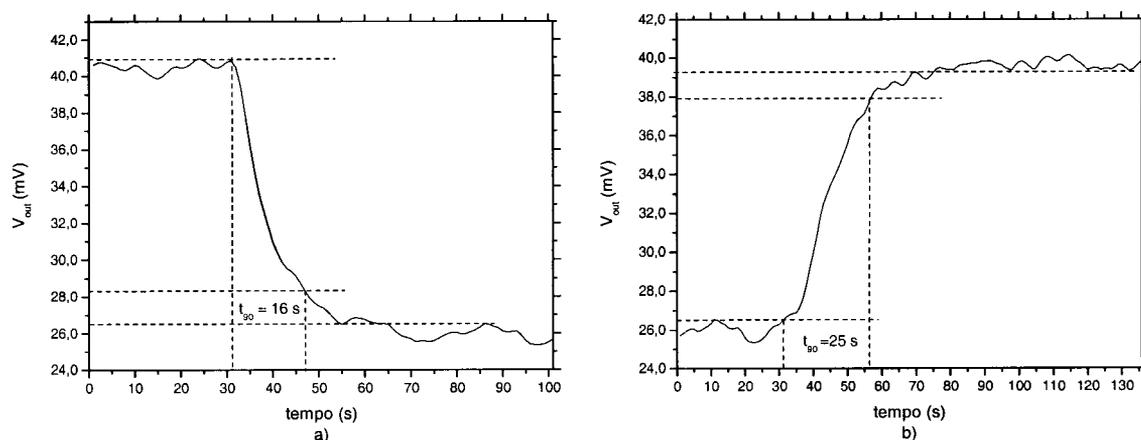


Figura 5.44 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

O valor para este caso é semelhante ao caso para a lamela TR7. De igual modo os valores de  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  foram também determinados (Figura 5.44), sendo de 16s e 25s,

respectivamente. Estes valores são superiores aos obtidos com a lamela TR7, contudo  $t_{90} \downarrow < t_{90} \uparrow$  mantém-se.

O objectivo ao testar esta lamela após o tratamento térmico era verificar se a resposta ao oxigénio era linear. Como mostra a Figura 5.45 a resposta para esta lamela é de facto linear.

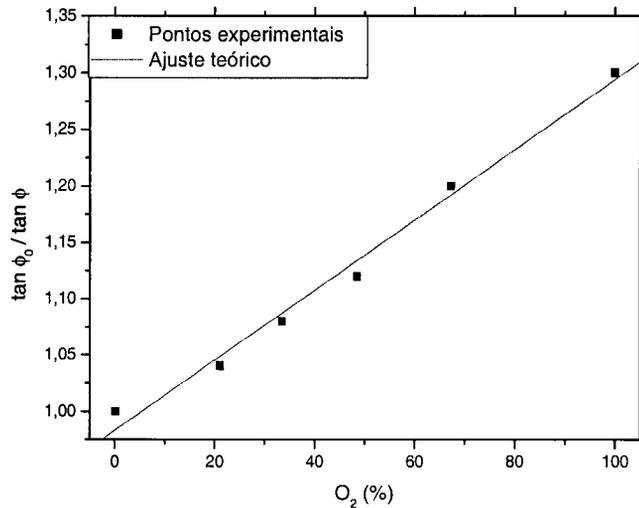


Figura 5.45 – Curva de Stern-Volmer e ajuste teórico para a lamela TR13.

A curva teórica obtida para este caso é dada pela equação (5.13), obtendo-se:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = 1 + 0,0031[O_2] \quad (5.27)$$

O valor de  $K_{SV}$  é da mesma ordem de grandeza mas superior ao caso da lamela TR7. Este resultado era de esperar pois esta lamela terá em princípio uma porosidade superior, o que se traduz numa constante de difusão maior. Como  $K_{SV}$  é proporcional à constante de difusão então o seu valor deverá aumentar.

A Tabela 5.7 resume os principais resultados obtidos nos testes realizados em todas as lamelas com e sem tratamento térmico. Analisando a tabela com todos os resultados, várias conclusões importantes podem ser retiradas. Uma das conclusões mais importante é que a resposta do filme sensor ao oxigénio passa a ser linear após um tratamento térmico adequado. Outra conclusão interessante é que a diferença entre os tempos de vida para uma situação de saturação e ausência de oxigénio vai aumentando com o tempo de envelhecimento da solução antes da deposição. Isto pode verificar-se comparando os

resultados das lamelas TR2, TR5 e TR7 em que o único parâmetro variável foi o tempo de envelhecimento. Contudo, para tempos de envelhecimento idênticos mas velocidades de *dip-coating* diferentes (lamelas TR6 e TR7) também se observa um aumento da diferença dos tempos,  $\Delta\tau$ .

Lamela	$Q$ (%)	$\tau_{max}$ (ns)	$\tau_{min}$ (ns)	$K_{SV1}$ (% <sup>-1</sup> )	$K_{SV2}$ (% <sup>-1</sup> )	$f_1$	$f_2$	$t_{90} \downarrow$ (s)	$t_{90} \uparrow$ (s)
Sem Aquecimento									
TR2	40.31	629	552	0.00164	0.169	0.977	0.023	11	13
TR5	33.0	603	511	0.00250	0.0922	0.793	0.203	10	13
TR6	44.42	593	454	0.00253	0.8616	0.951	0.049	14	19
TR7	48.27	546	370	0.00135	0.0398	0.586	0.414	9	11
Com Aquecimento									
TR7	38.15			0.00207		1		10	15
TR13	33.5			0.00311		1		16	25

Tabela 5.7 – Resumo dos resultados obtidos com as lamelas.

A constante  $K_{SV1}$  obtida sem tratamento térmico é da mesma ordem de grandeza que a constante  $K_{SV}$  obtida após tratamento térmico. Isto significa que a constante dominante é a que permite uma melhor difusão do oxigénio no filme. Também, e de acordo com a teoria, os  $t_{90} \uparrow$  são superiores aos  $t_{90} \downarrow$  para todas as situações. Este aspecto tem a haver com o facto de a difusão do oxigénio ser diferente conforme se trata de entrar ou sair do filme [68]. Outro aspecto a ter em conta é que embora se obtenha a linearidade após o tratamento térmico o valor de  $Q$  diminuiu. Esta diminuição pode estar relacionada com o rearranjo da matriz que ficando mais densa dificulta o acesso do oxigénio ao indicador. Este fenómeno pode também explicar o facto dos tempos de resposta serem ligeiramente superiores após o tratamento térmico. Quanto às diferenças observadas nos tempos de resposta nas várias lamelas sem tratamento térmico podem dever-se ao facto do calculo destes valores ser efectuado com base nos gráficos das intensidades, os quais apresentam algumas flutuações que se traduzem numa imprecisão na determinação desses valores.

### 5.7.2 – Filme no topo da fibra

Após a realização dos testes aos filmes depositados em lamelas foi adquirida uma maior sensibilidade ao efeito de cada parâmetro do processo de fabricação sobre as propriedades do filme resultante. Com base nos conhecimentos adquiridos passou-se à deposição de filmes directamente no topo de uma fibra óptica. Na Figura 5.46 pode ser visto o resultado de uma destas deposições.



Figura 5.46 – Filme depositado por *dip-coating* no topo da fibra.

A técnica de *dip-coating* revelou-se não ser a mais adequada para depositar filmes uniformes no topo da fibra. Esta técnica resulta bem nas lamelas e nas superfícies laterais da fibra (Figura 5.47) em que são obtidos filmes de espessura uniforme e sem fracturas. No entanto, devido à acção da gravidade e da tensão superficial da solução, durante a deposição forma-se no topo da fibra uma “gota” da solução. Assim, após a secagem no topo da fibra o filme resultante vai ser muito espesso com profundidade variável. Isto provoca o aparecimento de fracturas e até o descolamento do filme (Figura 5.46).

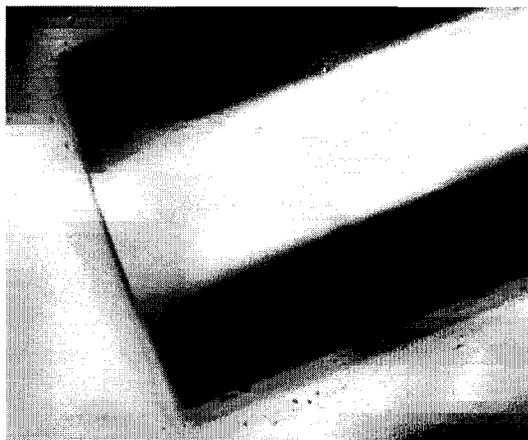


Figura 5.47 – Filme na superfície lateral da fibra.

Para se evitar este fenómeno, tentou-se colocar a fibra com o topo para cima durante a secagem, mas neste caso resulta um filme também espesso e em forma de “donuts”.

Nesta configuração, o filme das paredes laterais da fibra não contribui em nada para o sinal de fluorescência pois encontra-se depositado por cima da bainha. Nestas condições mesmo que haja uma excitação do ruténio a radiação emitida por este não é reacoplada à fibra.

Contudo e apesar destes inconvenientes, o resultado final é um aumento da potência detectada relativamente ao caso das lamelas pois o filme é mais espesso e está “colado” na fibra diminuindo as interfaces e tornando o acoplamento mais eficaz e menos sensível ao desalinhamento. Do problema da não uniformidade na espessura dos filmes podem resultar respostas não lineares devido ao facto de espessuras diferentes corresponderem a tempos diferentes de acesso do oxigénio ao indicador. Nestas condições a resposta do filme resulta da combinação de respostas com diferentes tempos de vida cujo ajuste não linear pode ser feito pela equação (5.14).

Apesar destes contratempos, foram efectuados alguns testes com uma frequência de modulação de 75 kHz de forma ser possível estabelecer uma comparação com os resultados anteriores.

O primeiro teste a ser realizado foi um ciclo de oxigénio alternado entre a saturação e 20% de oxigénio. O resultado pode ser observado na Figura 5.48.

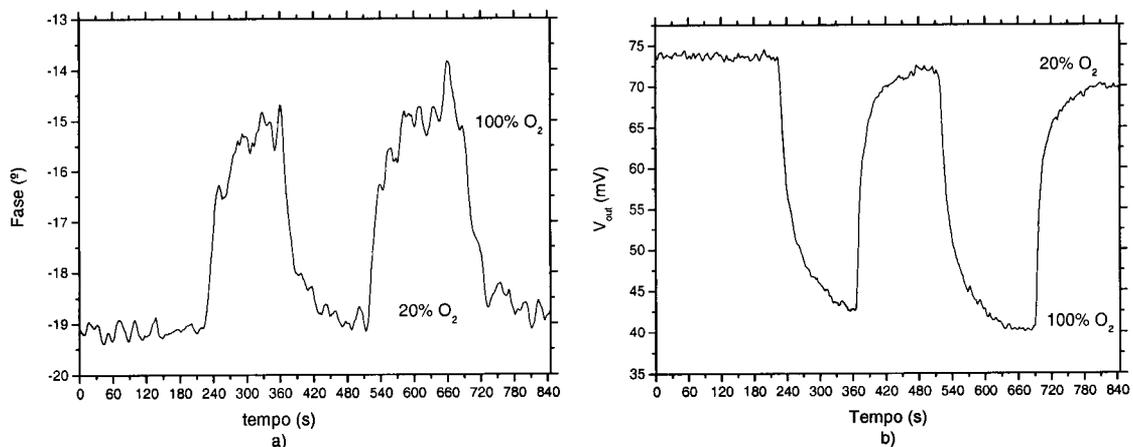


Figura 5.48 – Ciclo de oxigénio para filme depositado no topo da fibra óptica: a) Fase; b) Intensidade.

Neste caso verificou-se um aumento significativo na intensidade detectada, mas a fase continua a apresentar flutuações elevadas quando comparadas com a diferença entre as respostas relativas a 20% e 100% de oxigénio, resultando pois numa reduzida SNR.

O valor de  $Q$  para esta situação não pode ser calculado pois devido a problemas com o fornecimento de azoto não foi possível realizar testes em atmosferas com menos de 20% de oxigênio. Assim calculou-se o parâmetro  $Q'$ :

$$Q' = \frac{I_{20\%} - I_{100\%}}{I_{20\%}} \quad (5.28)$$

O valor obtido com a fibra estudada foi:

$$Q' [\%] = \frac{72,43 - 41,8}{72,32} \times 100 = 42,3\% \quad (5.29)$$

Foram também calculados os tempos de resposta e de recuperação através das curvas da Figura 5.49. Os valores de  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  obtidos para este elemento sensor são de 65s e 68s, respectivamente. Estes tempos são muito mais longos do que os obtidos com as lamelas. Este aumento de tempos deve-se, em princípio, à não uniformidade e muito maior espessura do filme estudado.

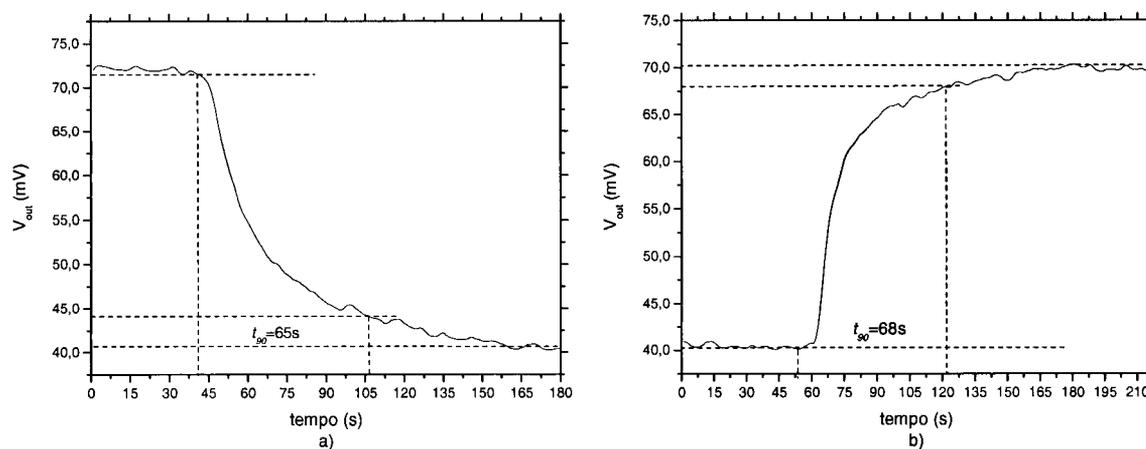


Figura 5.49 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

A curva de Stern-Volmer para este elemento sensor pode ser vista na Figura 5.50.

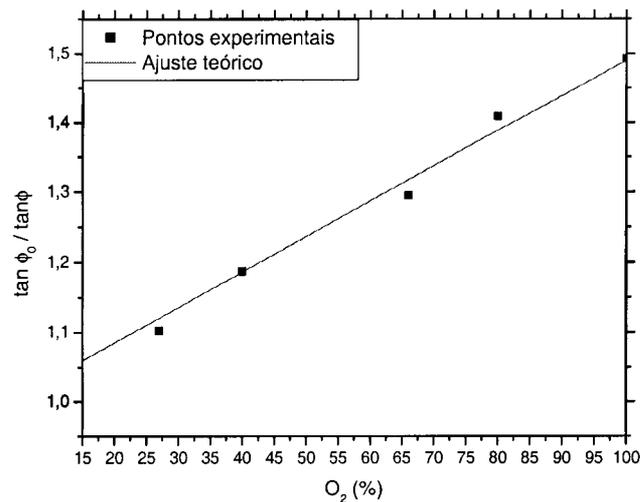


Figura 5.50 – Curva de Stern-Volmer e respectivo ajuste teórico para um filme depositado no topo de uma fibra óptica.

O ajuste melhor aos pontos experimentais é uma recta, descrita por:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = 1 + 0,0051[O_2] \quad (5.30)$$

Assim, a curva obtida para este elemento sensor corresponde a uma situação semelhante à que se obtém para as lamelas após o tratamento térmico. No entanto, neste caso a ponta não sofreu nenhum tratamento. O valor da  $K_{SV}$  é da mesma ordem de grandeza que no caso das lamelas, sofrendo no entanto um ligeiro aumento. A aparente ausência de não-linearidade neste caso deve-se sobretudo ao facto de não terem sido efectuadas medições para concentrações de oxigénio inferiores a 20%. É precisamente nesta região de baixas concentrações que a não linearidade é observada.

Os resultados aqui descritos e comparados com as lamelas levam a concluir que, como era de esperar, a colocação do elemento sensor na ponta da fibra é mais vantajoso a nível de intensidade de emissão detectada. Contudo, o fabrico dos filmes é um processo complicado, pois a obtenção de filmes de boa qualidade é difícil, resultando em geral em filmes com espessuras elevadas, de alguns micrómetros. Este facto leva a que os filmes tenham respostas mais lentas do que as lamelas. Assim, para aproveitar as vantagens e minorar as desvantagens da deposição em fibras ópticas foram testadas outras configurações.

Uma possibilidade de configuração alternativa consiste em depositar o filme na fibra óptica previamente estirada (Figura 5.51).

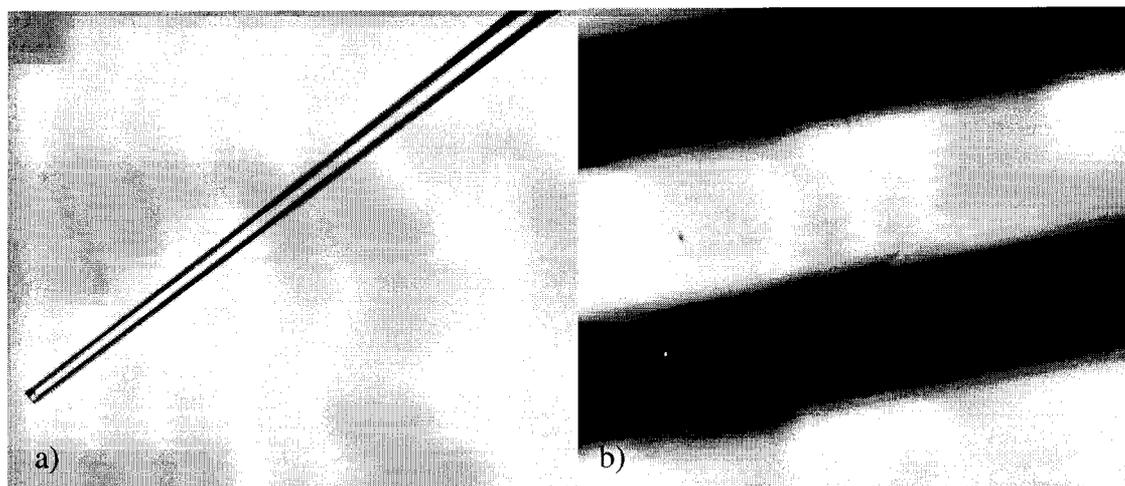


Figura 5.51 – Filme depositado sobre um *taper* em fibra óptica: a) extremidade do *taper*; b) base do *taper*.

Esta situação corresponde ao que se chama um *taper* em fibra óptica. Este *taper* foi obtido através do aquecimento e estiramento da fibra, conseguindo-se uma redução gradual dos 600  $\mu\text{m}$  para alguns micrómetros na ponta. Neste caso, devido ao estiramento a bainha da fibra é praticamente eliminada, e um filme que seja depositado na parte lateral poderá ser excitado e emitir para o núcleo da fibra. Como já foi referido, por *dip-coating* obtém-se filmes de boa qualidade na superfície lateral da fibra, podendo então esta configuração ser uma boa aproximação. Contudo o processo de estiramento ainda não está controlado e o *taper* obtido possuía uma ponta demasiado fina, eliminado praticamente a área de deposição no topo. Como a maior contribuição da emissão é devido ao filme que é depositado no topo a emissão torna-se menor que no caso anterior. Devido ao facto do comprimento da fibra em que o *taper* foi fabricado ser muito pequeno ( $\sim 25$  cm) o alinhamento com a fibra do acoplador tornou-se muito difícil e com perdas no acoplamento devido à ausência de polimento na base do *taper*. Assim não foi possível realizar os mesmos testes que foram efectuados para os outros elementos sensores.

Apesar de tudo foi obtido um filme de muita boa qualidade pelo que esta configuração não foi totalmente abandonada. Um dos avanços nesta configuração é usar uma fibra de maior comprimento e um maior controlo de estiramento de forma ser possível obter um topo de área maior.

### 5.7.3 – Ponta de prova com concentrador em fibra óptica

Devido ao facto de os dispositivos em fibra testadas até agora não terem o comportamento desejado, avançou-se para outra configuração alternativa. Assim, foi testado uma nova configuração de elementos sensores inspirada na teoria dos concentradores. Esta abordagem surgiu da ideia inicial de usar concentradores para o acoplamento da luz do led para a fibra. Em princípio, os concentradores devem proporcionar também uma maior captação da luz no lado da emissão [72]. A configuração tipo concentrador na ponta da fibra tem a vantagem de poder aproveitar a radiação obtida quer pelo filme na parte lateral quer pelo filme no topo da fibra. Além disso há excitação directa de uma superfície muito maior.



Figura 5.52 – Esquema do concentrador.

De facto, como se pode verificar pelo esquema da Figura 5.52, o concentrador é usado nos dois sentidos, aproveitando o facto de funcionar como um CPC ideal, com um ângulo de saída de  $90^\circ$  e do indicador emitir em todas as direcções.

O concentrador obtido na ponta da fibra é uma aproximação a um CPC ideal de curvas parabólicas. Neste caso as curvas do concentrador são aproximadas a rectas. O concentrador foi obtido através de um ataque químico com HF (Ácido Fluorídrico) diluído a 40 %. Usando a máquina de *dip-coating* a fibra foi lentamente mergulhada no ácido. Assim a ponta da fibra ficava exposta muito mais tempo que a sua base, dando origem a um desgaste gradual ao qual corresponde uma variação gradual do diâmetro da fibra. As características do concentrador fabricado são: diâmetro de entrada  $600\ \mu\text{m}$ ; diâmetro da ponta  $300\ \mu\text{m}$ ; comprimento do concentrador 2 cm. O filme foi depositado sobre o concentrador pela técnica de *dip-coating* com uma velocidade de 2,90 mm/s. Como a bainha da fibra foi previamente retirada o filme obtido é depositado sobre o núcleo, sendo assim facilmente excitado e aumentada a área de emissão e interacção com o oxigénio. No topo, apesar da redução da área disponível, verifica-se a presença do mesmo tipo de problema que no caso anterior: maior espessura, não uniformidade e surgimento de

fracturas. Apesar de tudo em muito menor grau que no caso anterior e não se verificando qualquer descolamento do filme.

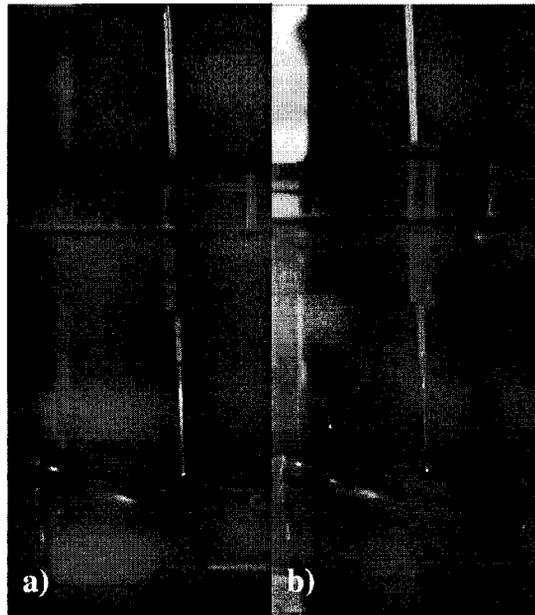


Figura 5.53 – Intensidade de fluorescência do filme depositado sobre um concentrador em fibra óptica: a) 0% de Oxigênio; b) 100% de Oxigênio.

O dispositivo sensor resultante foi testado com uma frequência de modulação do led de 75 kHz para permitir uma comparação com os valores obtidos com os restantes dispositivos. Foi realizado um teste final com uma frequência de modulação de 90 kHz.

Na Figura 5.53 pode ver-se a variação da intensidade de fluorescência na extremidade da fibra quando exposta a 100% de oxigênio ou a 100% de azoto. Na figura observa-se claramente que a presença do oxigênio reduz significativamente a intensidade de fluorescência (Figura 5.53 b). Por outro lado, quando o oxigênio não está presente a intensidade de fluorescência é muito maior (Figura 5.53 a). Nesta ponta sensora o sinal detectado era da ordem dos 150 mV para uma modulação de 75 kHz. Com o aumento do sinal de retorno aumentou-se a razão SNR e o sinal de fase tornou-se mais estável.

Para determinar qual o valor mínimo de diferença de fase que este elemento sensor pode detectar recorreu-se à seguinte expressão:

$$\phi_{\min} = \frac{2\Delta\phi}{\sqrt{\beta}} \quad (5.31)$$

em que  $\Delta\phi$  é o desvio padrão das flutuações de fase para uma determinada concentração e  $\beta$  é a largura de banda de detecção do sistema, neste caso 78 mHz.

À semelhança do que foi feito para os outros dispositivos foram registadas curvas de  $\tan \phi$  em função da frequência de modulação para determinar o tempo de vida do filme sensor com saturação e ausência de oxigénio.

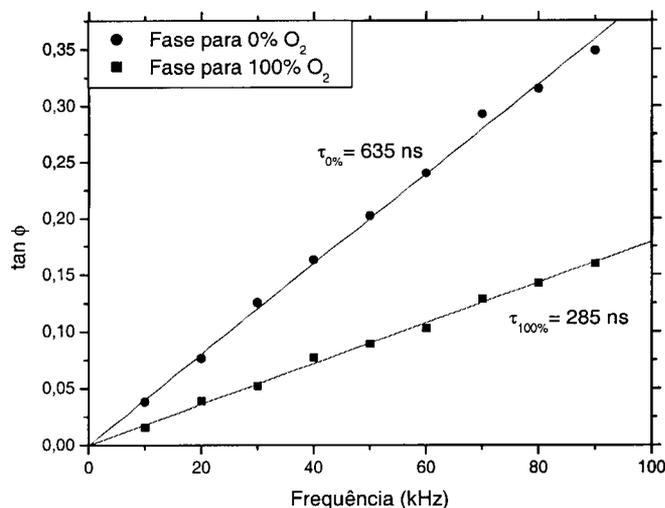


Figura 5.54 – Determinação dos tempos de vida.

Pela análise da Figura 5.54 verifica-se que com o aumento da frequência de modulação aumenta também a diferença de fase registada entre as situações de saturação com oxigénio e de ausência de oxigénio. Nesta configuração obteve-se a maior diferença entre os tempos de vida  $\tau_{0\%}$  e  $\tau_{100\%}$ , sendo de 350 ns. Contudo verifica-se que o valor de  $\tau_{0\%}$  é da mesma ordem de grandeza dos obtidos para os elementos sensores anteriormente testados. Um aumento da diferença de tempos traduzir-se-á numa maior sensibilidade do sensor a uma variação de oxigénio. O aumento da sensibilidade pode dever-se a vários factores. A solução foi envelhecida durante muito mais tempo a uma temperatura de 5°C retardando a gelificação. Este envelhecimento pode-se traduzir numa maior porosidade, logo uma maior difusão do oxigénio pela matriz aumentando a sensibilidade.

Nesta configuração o sinal azul reflectido é praticamente eliminado, deixando de influenciar o sinal da radiação de fluorescência (equações (5.9) e (5.10)).

### 5.7.3.1 – Teste do concentrador a 75 kHz

Com os testes realizados a uma frequência de modulação de 75 kHz foram obtidos resultados que permitem comparação directa com os obtidos nos dispositivos anteriores.

O primeiro teste a ser realizado foi um ciclo de oxigénio entre os 100% e os 0% de oxigénio, como mostra a Figura 5.55.

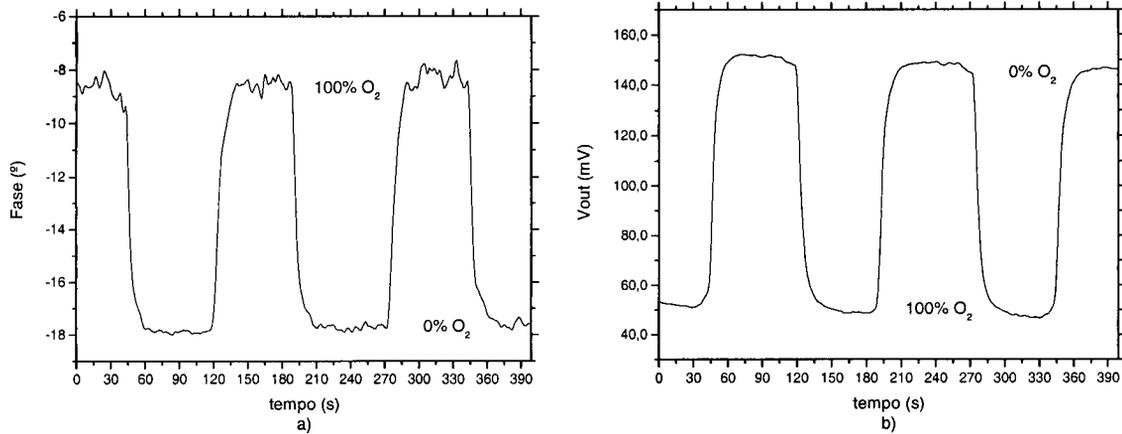


Figura 5.55 – Ciclo de oxigénio para ponta concentradora em fibra óptica: a) Fase; b) Intensidade.

O valor de Q para esta ponta de prova é:

$$Q[\%] = \frac{148.47 - 49.8}{148.47} \times 100 = 66.5\% \quad (5.32)$$

o que representa uma melhoria significativa.

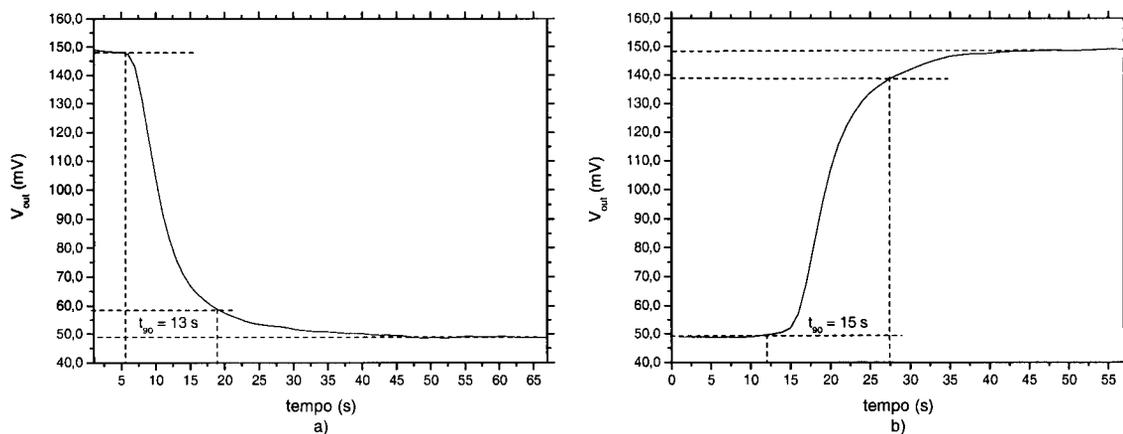


Figura 5.56 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

Os tempos de resposta e de recuperação (Figura 5.56),  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$ , são de 13s e 15s respectivamente, o que está na mesma ordem de grandeza dos anteriores. Assim sendo, pode concluir-se que, em princípio, o filme resultante tem espessura e porosidade semelhantes às que foram obtidas nas lamelas.

A curva de Stern-Volmer (Figura 5.57) apresenta uma não linearidade, tal como as lamelas.

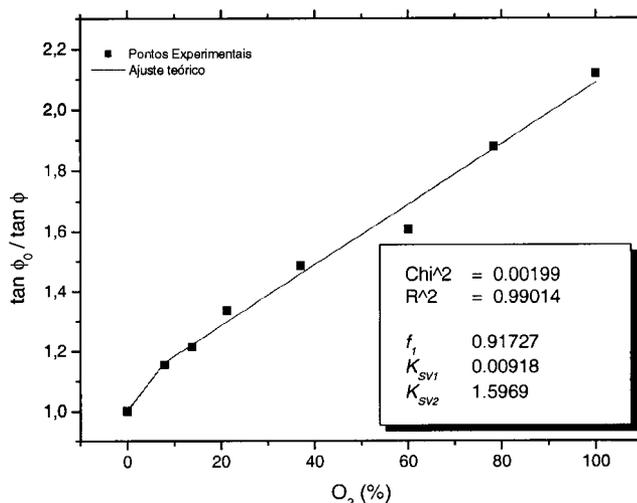


Figura 5.57 – Curva de Stern-Volmer.

O ajuste teórico é dado pela seguinte equação:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = \left[ \frac{0.9123}{1 + 0.00918 [O_2]} + \frac{0.088}{1 + 1.5969 [O_2]} \right]^{-1} \quad (5.33)$$

com um  $\chi^2$  de 0.00199.

Para esta frequência o mínimo da diferença de fase detectável é:

$$\phi_{\min} = \frac{2 \times 0,056}{\sqrt{0,078}} = \frac{0.4^\circ}{\sqrt{Hz}} \quad (5.34)$$

Comparando este elemento sensor com os anteriores a principal vantagem é o aumento do sinal de emissão. De facto, o sinal captado é praticamente o dobro do conseguido na configuração do filme depositado no topo da fibra. Este aumento no sinal traduz-se numa maior estabilidade do sinal de fase e também num aumento da sensibilidade do sensor. Outro aspecto a ter em conta é que os desalinhamentos provocados

no caso das lamelas aqui não se verificam. Neste caso a área de iluminação mantém-se constante. Comparando com o *taper* na secção anterior, o filme lateral tem uma contribuição maior pois está directamente em contacto com o núcleo. Assim, e apesar da forma do concentrador não estar optimizada este tipo de configuração é vantajoso, pois além de permitir um maior sinal também possui uma maior área de interacção com o oxigénio. No entanto o seu fabrico é demorado pois é feito com um ataque químico gradual, demorando várias horas até se ter um elemento sensor com a forma pretendida.

### 5.7.3.2 – Teste do concentrador a 90 kHz

Os testes anteriores foram efectuados para uma frequência de modulação de 75 kHz. Contudo, para o tempo de vida natural do indicador, que é inferior a 1  $\mu$ s, a frequência óptima de modulação, dada pela equação (4.31), é aproximadamente 113 kHz ( frequência óptima para um tempo de vida de 1  $\mu$ s). Devido ao facto de a largura de banda do *lock-in* disponível ser apenas de 102 kHz, fez-se um teste final à ponta de fibra concentrador com uma frequência de 90 kHz. Deste modo trabalha-se mais próximo da frequência ideal evitando, no entanto, o limite do *lock-in*. Ao trabalhar no limite do *lock-in* poderia introduzir-se um erro na leitura de fase adicional ao erro devido à electrónica do sistema. Os testes realizados para uma frequência de modulação de 90 kHz foram os mesmos que os anteriores. O primeiro foi um ciclo de oxigénio (Figura 5.58) que vai permitir determinar qual o tempo de recuperação e de resposta e a taxa de *quenching*  $Q$ .

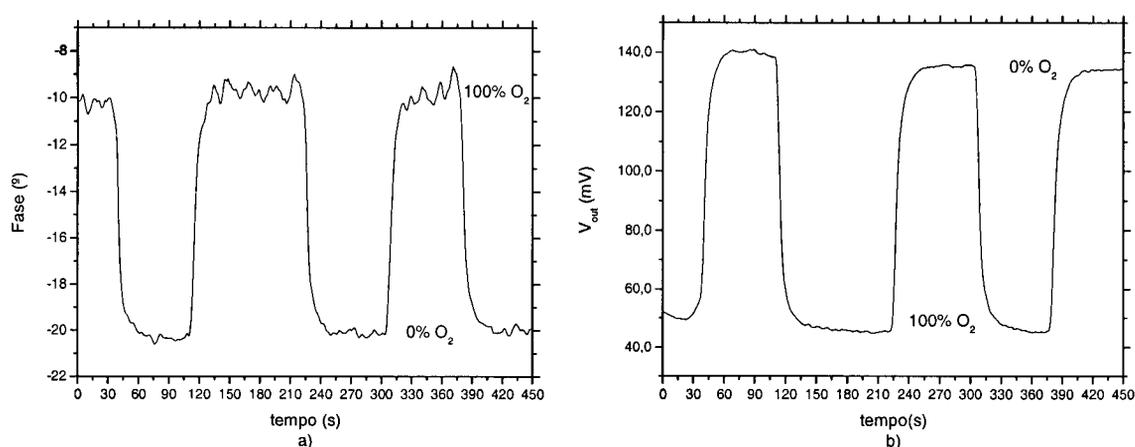


Figura 5.58 – Ciclo de oxigénio para ponta concentradora em fibra óptica: a) Fase; b) Intensidade.

De acordo com a teoria o aumento da frequência de modulação vai aumentar a diferença de fase mas diminui a intensidade do sinal. Este aspecto pode ser uma desvantagem pois a diminuição da intensidade pode fazer diminuir a razão sinal/ruído. Contudo, observando o gráfico da Figura 5.53 b e comparando com o gráfico da Figura 5.58 b verifica-se que a diminuição de intensidade é apenas de 8 %. Por outro lado, a diferença de fase para a variação de 0% para 100 % passa dos 9,2° no caso de uma modulação a 75 kHz para uma diferença de 10,25° para os 90 kHz, o que era de esperar dado estar-se mais próximo da frequência óptima de modulação. Este incremento na fase representa um acréscimo de 10%, e como as leituras de concentração são baseadas na diferença de fase este acréscimo é útil pois torna o sistema mais sensível a pequenas variações de oxigénio.

O valor de  $Q$  para esta frequência de modulação é:

$$Q[\%] = \frac{136.35 - 46.72}{136.35} \times 100 = 65.7\% \quad (5.35)$$

Como seria de esperar, o valor de  $Q$  é próximo do obtido para o caso da modulação a 75 kHz pois os parâmetros da matriz mantêm-se constantes, existindo apenas uma diminuição na intensidade igual para qualquer nível de oxigénio.

De igual modo,  $t_{90} \downarrow$  e  $t_{90} \uparrow$  são iguais ao obtido para uma modulação a 75 kHz, como mostra a Figura 5.59. Este comportamento era de esperar pois o único parâmetro que varia é a frequência de modulação e esta só tem influência na amplitude da variação de fase, aumentando assim a sensibilidade e não a difusão do oxigénio na matriz e espessura desta.

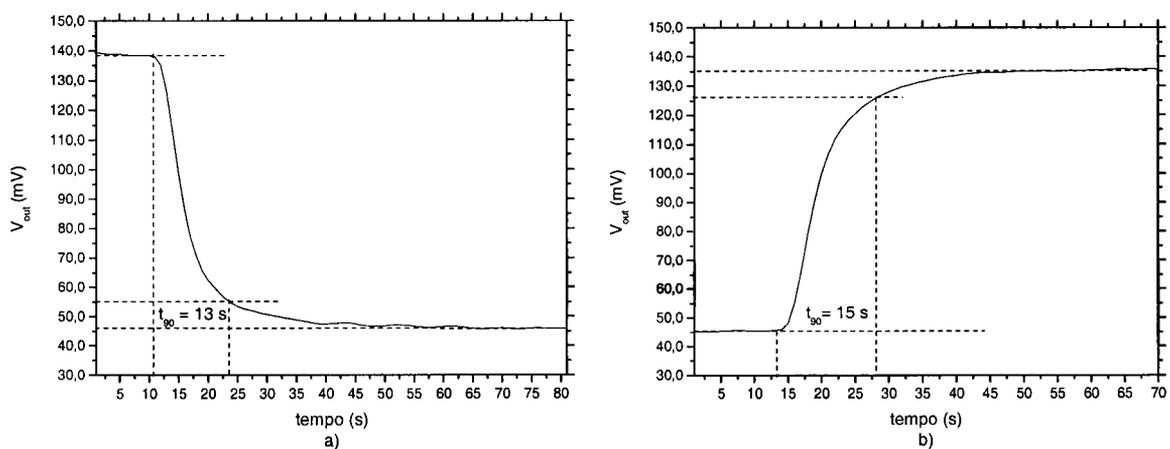


Figura 5.59 – Determinação dos tempos: a) resposta; b) recuperação.

Na Figura 5.60 está representada a variação da fase ao longo do tempo para vários níveis de oxigénio. Por análise directa verifica-se que a diferença de fase é muito maior para as concentrações entre 0% e 20% do que entre 80 e 100%, isto é, existem diferentes sensibilidades em distintas gamas de concentração.

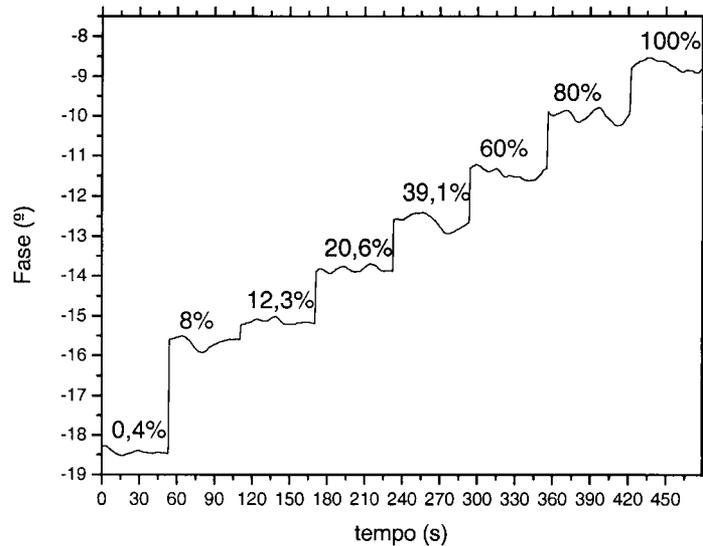


Figura 5.60 – Resposta do sinal de fase a vários patamares de concentração de oxigénio.

A curva de Stern-Volmer, como seria de esperar, continua a ser não linear como mostra a Figura 5.61.

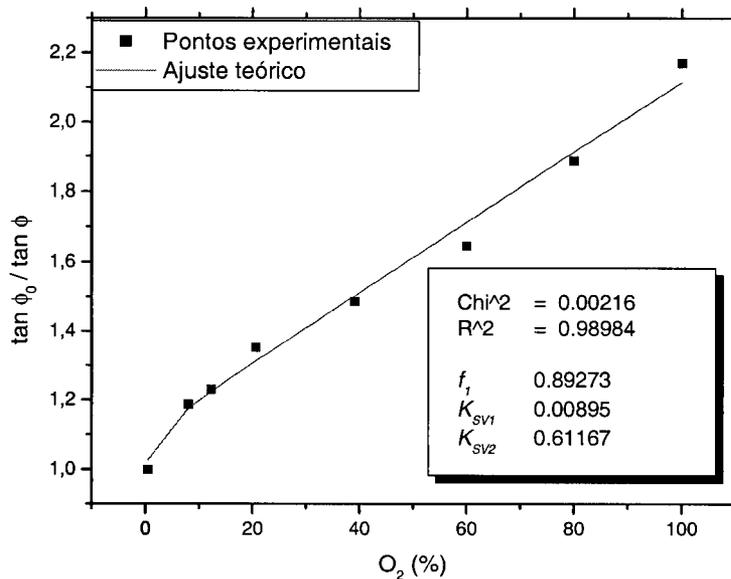


Figura 5.61 – Curva de Stern-Volmer.

O ajuste teórico, usando o princípio de dois ambientes com diferentes acessibilidades, dá origem à seguinte equação:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = \left[ \frac{0.893}{1 + 0.00895[O_2]} + \frac{0.107}{1 + 0.61167[O_2]} \right]^{-1} \quad (5.36)$$

com um  $\chi^2$  de 0.00216.

Tal como seria de esperar, a principal diferença entre a modulação de 75 kHz e a de 90 kHz é um aumento da diferença de fase e uma diminuição da intensidade de emissão. Este aumento da diferença de fase entre as duas situações extremas é importante pois permite um aumento da sensibilidade a pequenas variações de oxigénio. Os outros parâmetros analisados mantêm-se pois são características intrínsecas do filme. Neste caso o valor de  $\phi_{min}$  é de:

$$\phi_{min} = \frac{2 \times 0,108}{\sqrt{0,078}} = \frac{0.8^\circ}{\sqrt{Hz}} \quad (5.37)$$

Este valor representa uma diminuição para metade no valor da resolução relativamente à frequência de 75 kHz. Este aumento pode ser devido ao facto de estarmos a trabalhar muito próximo do limite do *lock-in*. Isto é, além de diminuir a resposta em intensidade, existe também uma atenuação do sinal eléctrico detectado devido à largura de banda do *lock-in*, o que vai diminuir a razão sinal/ruído, aumentando assim as flutuações na diferença de fase.

Analisando o gráfico da Figura 5.61 para a curva de Stern-Volmer verifica-se que uma outra aproximação pode ser feita. Nele verifica-se que até aos 20% de oxigénio os pontos têm um determinado declive, enquanto de 20% até 100% exibem outro declive. Como em ambos os casos existe um comportamento aproximadamente linear podem fazer-se ajustes a rectas para as duas situações, sendo que uma corresponde à calibração para situações de baixas concentrações (inferiores a 20% de oxigénio) e outra à calibração para concentrações elevadas (superiores a 20% de oxigénio). Esses ajustes são indicados na Figura 5.62.

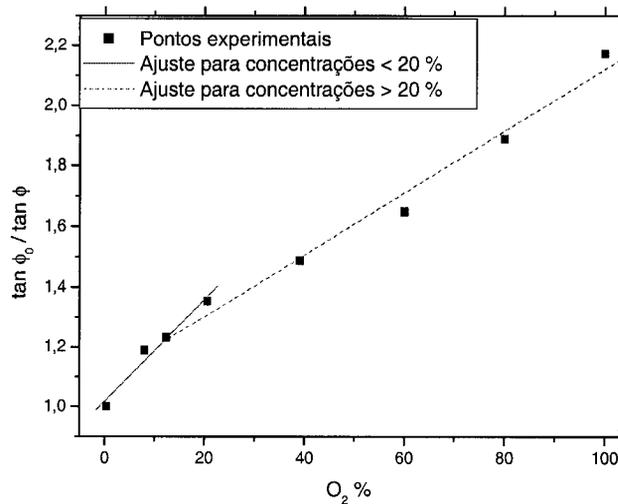


Figura 5.62 – Ajustes a duas rectas.

Assim, usando este princípio, resulta para concentrações inferiores a 20% de oxigénio:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = 1 + 0.01706 [O_2] \quad (5.38)$$

e para concentrações superiores a 20% de oxigénio resulta:

$$\frac{\tan \phi_0}{\tan \phi} = 1 + 0.01022 [O_2] \quad (5.39)$$

As constantes  $K_{SV}$  assim obtidas são próximas uma da outra. Estas curvas permitem assim calcular a concentração de oxigénio, com uma calibração mais simples, em diferentes gamas de concentração.

Como o objectivo do sensor é a medição de concentrações baixas então estamos interessados unicamente na equação (5.38). Assim, com o valor obtido pela equação (5.37) podemos determinar qual é o valor mínimo de oxigénio que se pode detectar, isto é, a resolução para baixas concentrações. A menor variação de oxigénio que este elemento sensor permite detectar é de:

$$O_2 [\%] = \left( \frac{\tan 71.31}{\tan (71.31 - 0.8)} - 1 \right) \frac{1}{0.01706} = 2,7\% \quad (5.40)$$

O facto de, ao contrário do que se esperava, a resolução ter diminuído com o aumento da frequência de modulação, pode dever-se ao facto de se estar a trabalhar no limite da largura de banda eléctrica do sistema de detecção síncrona. Para se obter melhores resultados era necessário um *lock-in* com uma largura de banda mais elevada. Com este instrumento será possível trabalhar com a frequência óptima de modulação, onde a sensibilidade é máxima, e eliminar os problemas relacionados com a largura de banda do sistema.

## 5.8 – Análise de Resultados

A análise dos resultados obtidos pode ser dividida em duas partes: o acoplamento de radiação numa fibra óptica e o desenvolvimento de elementos sensores e respectiva análise. Contudo as duas partes estão relacionadas, pois um aumento na radiação de excitação corresponde a um aumento na emissão. Este aumento traduz-se num acréscimo da razão sinal ruído obtendo-se uma maior estabilidade da fase lida no *lock-in*.

Na primeira parte do trabalho foram estudados vários métodos e dispositivos com o objectivo de maximizar o acoplamento de luz de um led (fonte extensa) para a fibra óptica. Foram testadas as seguintes configurações: 1- fibra óptica encostada directamente ao led; 2- colimação e focagem com objectivas de microscópio; 3- colimação e focagem com esferas de vidro; 4- fibras ópticas de 600 $\mu$ m e de 1mm de diâmetro directamente encostadas a um led polido. Na Tabela 6.1 estão resumidas as eficiências máximas de acoplamento obtidas para cada um dos casos.

Configuração	Eficiência( $\eta$ )
1	1,2%
2	2,6%
3	8%
4 (fibra de 600 $\mu$ m)	8%
4 (fibra de 1mm)	20%

Tabela 6.1 – Eficiência de acoplamento.

Verifica-se facilmente que a situação mais eficaz é quando se usa a fibra de 1mm de diâmetro com o topo encostado a um led polido. Após o polimento do encapsulamento do

led verificou-se a existência de duas áreas de emissão distintas: uma área quadrada de 400 $\mu\text{m}$  de lado envolvida por uma outra em forma de anel com raio de 900 $\mu\text{m}$ . Isto explica a grande diferença de eficiência obtida para a fibra de 600 $\mu\text{m}$  e a de 1mm. Com a fibra de 600 $\mu\text{m}$  toda a radiação emitida pelo anel circular é perdida. No entanto, por questões de disponibilidade foram usadas a fibra e acoplador com diâmetros de 600 $\mu\text{m}$ . Assim sendo, optou-se pela solução com as esferas (configuração 3). A eficiência de acoplamento é idêntica à da configuração 4, o alinhamento é relativamente simples e evita-se a delicada tarefa de polir o led. Esta situação corresponde à segunda melhor eficiência de acoplamento alcançada e foi utilizada no sistema implementado no laboratório para o teste dos elementos sensores.

Foram desenvolvidos vários elementos sensores em sol-gel dopado com ruténio e compreendendo três configurações: filmes depositados em lamelas de sílica, filmes depositados no topo de fibra de 600 $\mu\text{m}$  de diâmetro e filmes depositados num concentrador em fibra. Os vários elementos sensor foram obtidos através de deposição por *dip-coating* da solução dopada. Tendo em conta que alguns aspectos poderiam influenciar a resposta do sensor, principalmente a porosidade do filme, o pH e a razão água/percursor, foram depositados filmes em várias condições com vista a estudar a influência destes parâmetros.

Dos resultados obtidos para todos os elementos sensores, o principal é que o complexo de ruténio responde ao oxigénio embora de forma não linear. Esta não linearidade é devida à existência de ambientes diferentes dentro da matriz que possuem diferentes taxas de difusão e conseqüentemente tempos de vida diferentes. Contudo, como se verificou no caso da lamela TR7, se for aplicado um tratamento térmico ao filme a resposta passa a ser aproximadamente linear. Na realidade é desejável que a resposta do sensor seja linear pois a calibração torna-se mais simples. No entanto, um sensor com uma resposta não linear também pode funcionar, mas a sua calibração é mais complexa.

Após tratamento térmico, a constante de Stern-Volmer obtida é de 0.00207[%]<sup>-1</sup>, sendo da mesma ordem de grandeza que a constante  $K_{SVI} = 0.00135[%]^{-1}$  associada à fracção de maior intensidade do caso não linear.

Outro resultado importante é que com o aumento da razão sinal/ruído a estabilidade da fase aumenta diminuindo as flutuações e aumentando a sensibilidade do elemento sensor. Analisando todos os resultados pode verificar-se um crescimento da razão sinal/ruído e também da sensibilidade à medida que a intensidade de fluorescência detectada aumenta. Registou-se um aumento por um factor de 3,5 para a configuração concentrador e de 1.8 para a configuração do filme depositado no topo da fibra, relativamente à intensidade máxima obtidas nas lamelas.

Verificou-se igualmente que, com o aumento do tempo de envelhecimento da solução sol-gel, a diferença de tempos de vida do indicador para uma situação de ausência e saturação de oxigénio aumentava. Isto traduz-se directamente num aumento da sensibilidade. Com o aumento do tempo de envelhecimento a porosidade da matriz também aumenta o que se traduz numa maior facilidade de difusão do oxigénio na matriz, podendo explicar o aumento da sensibilidade. Estas conclusões podem ser verificadas analisando os resultados obtidos com as lamelas TR2 e TR5, que possuem tempos de envelhecimento de 2h:38 e 5h:25 respectivamente. Como a constante de Stern-Volmer é directamente proporcional à constante de difusão, um aumento da difusão implica um incremento na constante de Stern-Volmer. Nestes dois casos as constantes associadas à maior fracção de intensidade são respectivamente de  $0.00164[\%]^{-1}$  e  $0.00250[\%]^{-1}$ , o que representa efectivamente um aumento da sensibilidade.

Pela análise dos tempos de resposta e recuperação verifica-se que a espessura também tem uma influência importante na resposta do sensor. Na configuração topo, em que o filme obtido tem uma espessura muito superior (alguns micrómetros) às obtidas com as outras configurações (~800nm), os tempos de resposta e de recuperação são de 65s e 68s, respectivamente. Em média os tempos de resposta obtidos para as outras configurações, todas com espessuras idênticas, são em média de 12s para a resposta e de 16s para a recuperação (Tabela 5.7). Verifica-se assim que com o aumento da espessura do filme os tempos de resposta aumentam. Estes resultados indicam também que a técnica de *dip-coating* não é a mais apropriada para depositar filmes no topo de uma fibra, uma vez que estes ficam demasiado espessos, aumentando o tempo de reacção do sensor. Além disso, a elevada espessura do filme origina a fractura e uma fraca adesão à fibra. Assim para depositar filmes no topo da fibra será necessário encontrar uma outra técnica.

Outro parâmetro determinado foi a taxa de *quenching*,  $Q$ . Para o caso das lamelas verificou-se que com o aumento do tempo de envelhecimento da solução e logo da porosidade esta taxa aumentava. Este aumento pode estar relacionado com a estrutura da matriz que influencia o acesso do oxigénio ao indicador, principalmente a porosidade. Contudo um rearranjo da matriz através de um tratamento térmico provoca uma diminuição deste valor. Esta diminuição pode ser devida à densificação da matriz tornando a difusão mais difícil dentro da matriz. Para o caso dos filmes depositados nas fibras estes valores foram bastantes superiores aos registados nas lamelas. Esse aumento deve-se ao facto de o filme depositado nas fibras ter um envelhecimento muito superior ao do caso das lamelas (2 semanas a uma temperatura constante de 5°C).

No caso do concentrador foram realizados testes a duas frequências de modulação diferentes, uma a 75kHz de forma a ser possível uma comparação com os resultados dos outros elementos sensores, e a 90kHz, mais próximo da frequência ideal de modulação. Com este incremento da frequência verificou-se um resultado já esperado, a diminuição da intensidade de fluorescência e um aumento da diferença de fase entre 0% e 100% de oxigénio, da ordem dos 10%. Este aumento traduz-se, em princípio, numa maior sensibilidade do sensor, pois a concentração do oxigénio é determinada a partir da fase.

Para esta última configuração foi feita a estimativa de qual o mínimo valor de concentração de oxigénio que era possível determinar. Para uma frequência de modulação de 75 kHz a mínima variação de fase detectada é de  $0,4^\circ$  enquanto que para uma frequência de 90 kHz o mínimo é de  $0,8^\circ$ . Para esta frequência esperava-se ter uma maior sensibilidade, contudo tal não se verificou.

Para a diminuição efectiva de sensibilidade podem ter contribuído vários factores. Um é que devido ao aumento da frequência de modulação ocorre uma diminuição da profundidade da modulação da intensidade de fluorescência, o que resulta numa diminuição do sinal detectado pelo *lock-in*. Outro factor para a diminuição da sensibilidade pode ser o facto de a frequência de modulação de 90kHz estar muito próxima do limite da largura de banda do *lock-in*, o que pode ter atenuado ainda mais a intensidade da fluorescência processado. Tudo isto implica uma diminuição da razão sinal/ruído e logo um aumento das flutuações de fase, o que se traduz numa diminuição da resolução do sistema.

Assim, na actual configuração será necessário procurar um compromisso entre o aumento da frequência de modulação e a correspondente diminuição da fluorescência.

Numa configuração optimizada, com um *lock-in* de maior largura de banda, o aumento da frequência de modulação para valores mais próximos do ideal irá traduzir-se num aumento real da resolução final do sistema.



## 6 – Conclusões e trabalho futuro

### 6.1 – Conclusão

O trabalho realizado e apresentado nesta tese é o resultado da investigação teórica e experimental para a implementação de um sensor de fluorescência óptico para detecção de oxigénio. Os testes até agora efectuados fornecem uma base e um ponto de partida para um objectivo posterior e que motivou o início deste estudo, a implementação de um sensor para medição de baixas concentrações de oxigénio dissolvido num sistema de NMR.

Os ensaios experimentais permitiram identificar alguns problemas existentes neste tipo de sistemas, tais como a resposta não linear e a influência da matriz de suporte no resultado final. Foi também identificado que o indicador utilizado não é o mais apropriado para o desenvolvimento de sensores para detecção de baixas concentrações. Existem no mercado indicadores com sensibilidades ao oxigénio bastante superiores sendo, no entanto, mais caros.

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.

Foi também realizado um estudo exploratório dos concentradores, já utilizados na energia solar, aplicados às fibras ópticas.

O trabalho desenvolvido induziu novas ideias e perspectivas para trabalho futuro, em especial o uso dos concentradores em fibra óptica.

## 6.2 – Trabalho futuro

Após a análise dos resultados obtidos e tendo em vista o objectivo inicial, medição *in vivo* de concentrações de oxigénio dissolvido num sistema NMR, surgiram aspectos importantes a serem estudados e desenvolvidos num trabalho futuro. Alguns destes aspectos são:

- Desenvolver e melhorar as técnicas estudadas de acoplamento de radiação à fibra óptica;
- Melhorar a sensibilidade do sensor de forma a permitir a medição de concentrações de oxigénio inferiores 1%, usando um indicador com um tempo de vida superior. O uso do complexo de ruténio Ru (dpp), que possui um tempo de vida natural de 6  $\mu$ s, pode ser uma boa solução;
- A utilização de percursos híbridos, que de acordo com a literatura são os mais adequados para medição de oxigénio dissolvido;
- Aumentar a porosidade da matriz de suporte através da alteração do pH e da razão precursor/água. O aumento da porosidade permite reduzir o tempo de recuperação e de resposta e aumentar a taxa de *quenching*;
- Optimizar os elementos sensores de forma a obter-se uma melhor razão sinal/ruído. Esta optimização pode ser feita através da melhoria da forma do concentrador usado;
- 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.

Após estes estudos pretende-se implementar um protótipo de um sensor óptico baseado em fluorescência capaz de medir *in vivo* baixas concentrações de oxigénio dissolvido num sistema NMR.

## **Anexos**

## Anexo 1 – Ressonância magnética

A técnica NMR usa as propriedades magnéticas dos átomos, principalmente as propriedades magnéticas do núcleo. O núcleo de um átomo é constituído por neutrões e protões. O caso mais simples de analisar é o átomo de hidrogénio visto o núcleo só possuir um protão. Além disso todas as substâncias vivas têm na sua constituição moléculas de água, isto é, as substâncias vão possuir átomos de hidrogénio.

A energia potencial do momento magnético do protão  $\mu$  num campo magnético externo  $\mathbf{B}$  é dada por [73]:

$$u = -\mu \cdot B \quad (\text{A.1})$$

A energia potencial é mais baixa quando o momento magnético estiver alinhado com o campo magnético e mais alta quando estiver orientado em oposição ao campo. Como o número quântico do spin do protão é  $1/2$ , o momento magnético do protão tem duas orientações possíveis num campo externo: paralelo ao campo (spin para cima) ou antiparalelo ao campo (spin para baixo). A diferença de energia entre estas duas orientações é:

$$\Delta E = 2\mu_z B \quad (\text{A.2})$$

Quando os átomos de hidrogénio forem irradiados com fotões de energia  $\Delta E$ , parte dos núcleos é induzida a fazer transições entre o estado de energia mais baixa para o estado de energia mais elevada. Estes núcleos vão depois decair emitindo fotões com energia  $\Delta E$ . A frequência dos fotões absorvidos e emitidos é dada por:

$$hf = \Delta E = 2\mu_z B \quad (\text{A.3})$$

A frequência de ressonância dos protões para o caso de campos magnéticos externos elevados situa-se na região das radiofrequências. Medindo esta frequência de ressonância pode-se determinar qual o momento magnético do protão.

Quando um átomo de hidrogénio está numa molécula, o campo magnético no núcleo é igual à soma do campo magnético externo e do campo magnético local, provocado pelos átomos e pelos núcleos das vizinhanças. Uma vez que a frequência de ressonância é proporcional ao campo magnético total que actua sobre o protão, a medição desta frequência pode dar informações sobre o campo magnético interno da molécula. Este é o princípio em que se baseia a ressonância magnética nuclear.

## Anexo 2 – Especificações do fotodetector PDA55

Detector	
Detector	Silicone
Área	3.6*3.6 mm
Resposta	320–1100 nm
Pico de Resposta	0.6 A/W @ 960 nm
Largura de Banda	10 MHz DC
NEP (960nm, 0dB)	$1 \cdot 10^{-11}$ W/ $\sqrt{\text{Hz}}$
NEP (960nm, 10dB)	$8 \cdot 10^{-12}$ W/ $\sqrt{\text{Hz}}$
NEP (960nm, 20dB)	$5 \cdot 10^{-12}$ W/ $\sqrt{\text{Hz}}$
NEP (960nm, 30dB)	$5 \cdot 10^{-12}$ W/ $\sqrt{\text{Hz}}$
NEP (960nm, 40dB)	$4 \cdot 10^{-12}$ W/ $\sqrt{\text{Hz}}$
Voltagem de saída (50 $\Omega$ ) <sup>1</sup>	0 – 5 V
Voltagem de saída <sup>1</sup>	0-10 V
Impedancia de Saída <sup>1</sup>	50 ohms
“Load Impedance” <sup>1</sup>	Hi – $\square$ - 50 ohms
Degraus de Ganho	0, 10, 20, 30, 40 dB
Limite de Estrago	100 mW CW 0.5 J/cm <sup>2</sup> 10 ns PW
Temperatura de Operação	-20 - 70 °C
Temperatura Limite	-55 – 125 °C
Tamanho da Cabeça Óptica	$\phi$ 1.5” *0.79”
Saída	BNC
Alimentação	220-240 VAC-EC

Nota 1: O PDA55 possui uma resistência de 50 $\Omega$  em serie com a saída do amplificador. Isto forma um divisor de tensão com qualquer “Load Impedance” ( com 50 $\Omega$  obtém-se metade do sinal).

Performance	Min	Tipico	Max
0 dB			
Ganho transimpedancia <sup>1</sup>		1.5*10 <sup>4</sup> V/A	
Ganho transimpedancia (50 Ω) <sup>1</sup>		0.75*10 <sup>4</sup> V/A	
Largura de Banda		10 MHz	
Ruído (RMS)	0.28 mV	0.33 mV	0.44 mV
Offset	-5 mV	6 mV	15 mV
10 dB			
Ganho transimpedancia <sup>1</sup>		4.7*10 <sup>4</sup> V/A	
Ganho transimpedancia (50 Ω) <sup>1</sup>		2.35*10 <sup>4</sup> V/A	
Largura de Banda		2.3 MHz	
Ruído (RMS)	0.30 mV	0.35 mV	0.40 mV
Offset	-5 mV	8 mV	15 mV
20 dB			
Ganho transimpedancia <sup>1</sup>		1.5*10 <sup>5</sup> V/A	
Ganho transimpedancia (50 Ω) <sup>1</sup>		0.75*10 <sup>5</sup> V/A	
Largura de Banda		700 KHz	
Ruído (RMS)	0.36 mV	0.40 mV	0.46 mV
Offset	-10 mV	10 mV	20 mV
30 dB			
Ganho transimpedancia <sup>1</sup>		4.7*10 <sup>5</sup> V/A	
Ganho transimpedancia (50 Ω) <sup>1</sup>		2.35*10 <sup>5</sup> V/A	
Largura de Banda		170 KHz	
Ruído (RMS)	0.48 mV	0.53 mV	0.60 mV
Offset	-20 mV	20 mV	50 mV
40 dB			
Ganho transimpedancia <sup>1</sup>		1.5*10 <sup>6</sup> V/A	
Ganho transimpedancia (50 Ω) <sup>1</sup>		0.75*10 <sup>6</sup> V/A	
Largura de Banda		60 KHz	
Ruído (RMS)	0.74 mV	0.81 mV	1.0 mV
Offset	-100 mV	20 mV	100 mV

Nota 1: O PDA55 possui uma resistência de  $50\Omega$  em serie com a saída do amplificador. Isto forma um divisor de tensão com qualquer "Load Impedance" (com  $50\Omega$  obtém-se metade do sinal).

Saída (V/W)

Posição	Ganho (dB)	Ganho Transimpedancia (V/A)	Saída 470 nm (V/W)	Saída 610 nm (V/W)
1	0	$1.5 \cdot 10^4$	$3.60 \cdot 10^3$	$6.15 \cdot 10^3$
2	10	$4.7 \cdot 10^4$	$1.13 \cdot 10^4$	$1.93 \cdot 10^4$
3	20	$1.5 \cdot 10^5$	$3.60 \cdot 10^4$	$6.15 \cdot 10^4$
4	30	$4.7 \cdot 10^5$	$1.13 \cdot 10^5$	$1.93 \cdot 10^5$
5	40	$1.5 \cdot 10^6$	$3.60 \cdot 10^5$	$6.15 \cdot 10^5$

NEP (470 nm)

Ganho (dB)	Min (W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ )	Típico (W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ )	Max (W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ )
0	$2.46 \cdot 10^{-11}$	$2.90 \cdot 10^{-11}$	$3.86 \cdot 10^{-11}$
10	$1.75 \cdot 10^{-11}$	$2.04 \cdot 10^{-11}$	$2.33 \cdot 10^{-11}$
20	$1.19 \cdot 10^{-11}$	$1.33 \cdot 10^{-11}$	$1.53 \cdot 10^{-11}$
30	$1.03 \cdot 10^{-11}$	$1.14 \cdot 10^{-11}$	$1.29 \cdot 10^{-11}$
40	$8.39 \cdot 10^{-12}$	$9.18 \cdot 10^{-12}$	$1.13 \cdot 10^{-12}$

NEP (610 nm)

Ganho (dB)	Min (W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ )	Típico (W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ )	Max (W/ $\sqrt{\text{Hz}}$ )
0	$1.44 \cdot 10^{-11}$	$1.70 \cdot 10^{-11}$	$2.26 \cdot 10^{-11}$
10	$1.02 \cdot 10^{-11}$	$1.19 \cdot 10^{-11}$	$1.37 \cdot 10^{-11}$
20	$6.99 \cdot 10^{-12}$	$7.77 \cdot 10^{-12}$	$8.94 \cdot 10^{-12}$
30	$6.03 \cdot 10^{-12}$	$6.66 \cdot 10^{-12}$	$7.54 \cdot 10^{-12}$
40	$4.91 \cdot 10^{-12}$	$5.38 \cdot 10^{-12}$	$6.64 \cdot 10^{-12}$



## Anexo 4 – Características do LED

### 1. SPECIFICATIONS

#### (1) Absolute Maximum Ratings (Ta=25°C)

Item	Symbol	Absolute Maximum Rating	Unit
Forward Current	IF	30	mA
Pulse Forward Current	IFP	100	mA
Reverse Voltage	VR	5	V
Power Dissipation	PD	120	mW
Operating Temperature	Topr	-30 ~ + 85	°C
Storage Temperature	Tstg	-40 ~ +100	°C
Soldering Temperature	Tsld	265°C for 10sec.	

IFP Conditions : Pulse Width  $\leq$  10msec. and Duty  $\leq$  1/10

#### (2) Initial Electrical/Optical Characteristics (Ta=25°C)

Item	Symbol	Condition	Min.	Typ.	Max.	Unit	
Forward Voltage	VF	IF=20[mA]	-	3.6	4.0	V	
Reverse Current	IR	VR= 5[V]	-	-	50	$\mu$ A	
Luminous Intensity	Rank T	Iv	IF=20[mA]	4120	4800	5760	mcd
	Rank S	Iv	IF=20[mA]	2880	3460	4120	mcd
	Rank R	Iv	IF=20[mA]	2060	2400	2880	mcd

\* Measurement Uncertainty of the Luminous Intensity :  $\pm$  10%

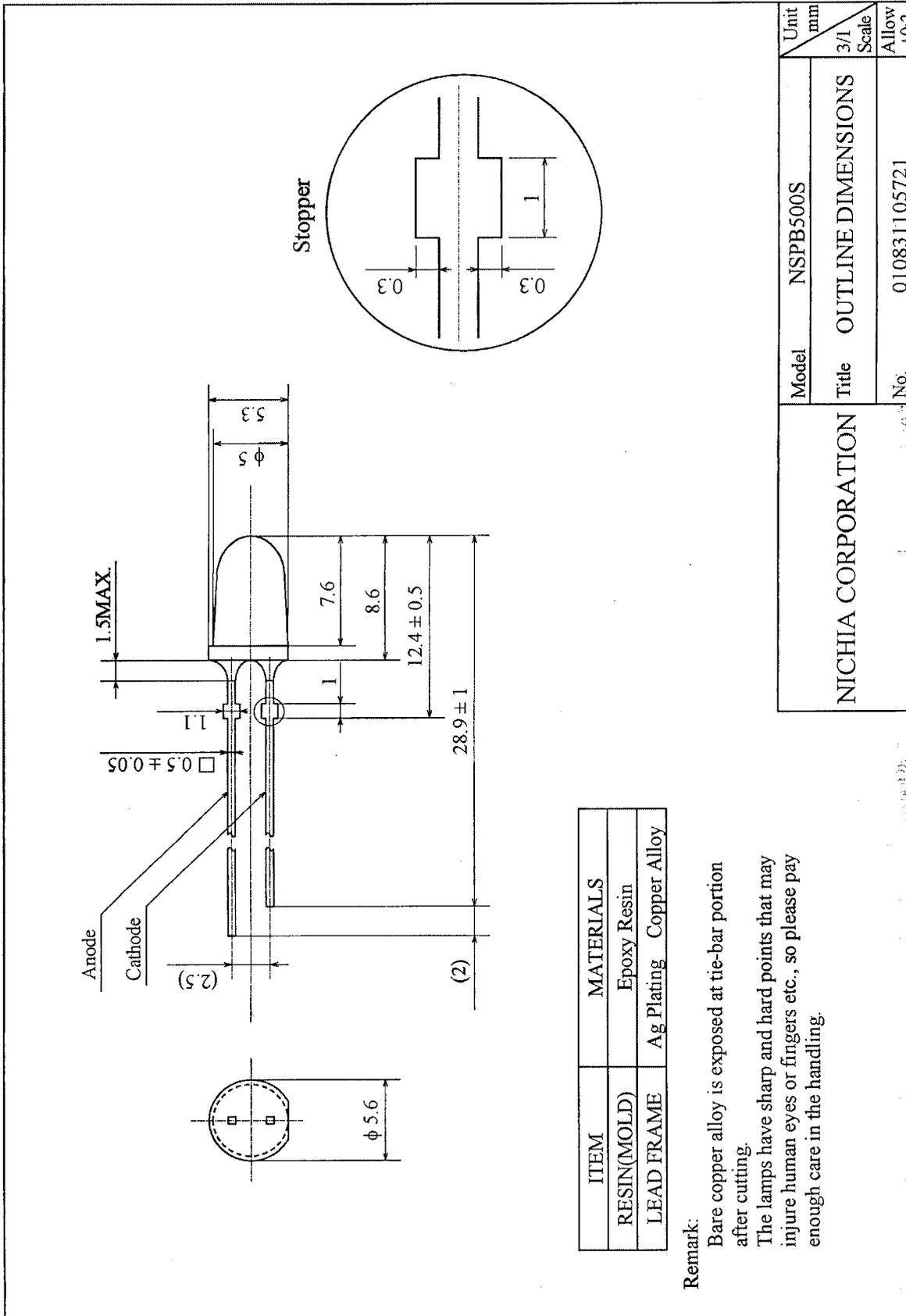
#### Color Rank (IF=20mA, Ta=25°C)

	Rank W			
x	0.11	0.11	0.15	0.15
y	0.04	0.10	0.10	0.04

\* Measurement Uncertainty of the Color Coordinates :  $\pm$  0.01

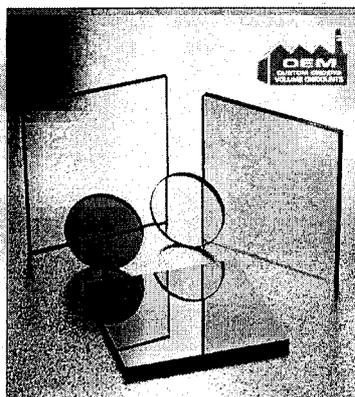
\* One delivery will include up to one color rank and three luminous intensity ranks of the products.

The quantity-ratio of the ranks is decided by Nichia.



Unit mm	Model	NSPB500S
	Title	OUTLINE DIMENSIONS
3/1 Scale	No.	010831105721
Allow ±0.2	NICHIA CORPORATION	

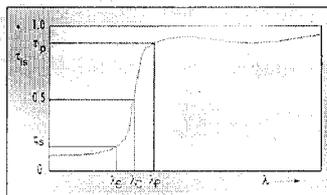
## Anexo 5 – Características do filtro



### LONGPASS GLASS COLOR FILTERS

- UV, VIS and IR Pass Ranges
- VIS Can Be Used for Color Bandpass

A longpass filter has low transmission in the shortwave region (stopband) and high transmission in the longwave region (passband).



Dimensional Tolerances: ±0.015" (0.38mm)

Material Thickness: 3mm

Surface Quality: 80-50

P<sub>d</sub> Reflection Factor: P<sub>d</sub>=0.91 for all filters except WG305 & WG320 (P<sub>d</sub>=0.92) and GG395 & WG320 (P<sub>d</sub>=0.90)

Properties applicable to these filters are:

τ<sub>i</sub> internal spectral transmittance

λ<sub>s</sub> limit of stopband: specified at 0.001% internal transmittance

λ<sub>c</sub> cut-off position: specified at 50% internal transmittance

λ<sub>p</sub> limit of the passband: above this value τ<sub>p</sub> ≥ 99%

ρ density

T<sub>g</sub> transformation temperature

Notes: For GG series λ<sub>p1</sub> and λ<sub>p2</sub> are at 95% and 99% τ<sub>p</sub> respectively.

For RG series the λ<sub>p1</sub> and λ<sub>p2</sub> are at 90% and 97% τ<sub>p</sub> respectively.

\*Value at 90% τ<sub>i</sub>

Range	Schott Ref. No.	λ <sub>s</sub> (nm)	λ <sub>c</sub> (nm)	λ <sub>p</sub> (nm)	λ <sub>p2</sub> (nm)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	Color Visual	12.5mm Diameter		1" Diameter		2" Square	
									Stock No.	Price 1-9	Stock No.	Price 1-9	Stock No.	Price 1-9
UV	WG 295	265	299±6	340	—	2.51	557	Clear	E46-416	\$11.80	E46-417	\$19.90	E46-418	\$39.90
UV	WG 305	275	309+4/-8	360	—	2.59	546	Clear	E54-646	\$11.80	E45-066	\$19.90	E45-061	\$39.90
UV	WG 320	300	315±6	365	—	3.22	413	Clear	E46-419	\$11.80	E46-420	\$19.90	E46-421	\$39.90
UV	GG 385	340	385±3	460	700	3.22	459	Clear	E54-647	\$11.80	E32-751	\$19.90	E32-761	\$39.90
UV	GG 395	350	395±3	470	700	3.61	438	Clear	E54-648	\$11.80	E46-055	\$19.90	E46-056	\$39.90
VIS	GG 400	370	400±6	475	700	2.75	595	Yellow	E46-422	\$11.80	E46-423	\$19.90	E46-424	\$39.90
VIS	GG 420	380	420±6	495	700	2.76	586	Yellow	E46-425	\$11.80	E46-426	\$19.90	E46-427	\$39.90
VIS	GG 435	390	435±6	510	700	2.75	605	Yellow	E54-649	\$11.80	E32-752	\$19.90	E32-762	\$39.90
VIS	GG 455	410	455±6	530	700	2.76	600	Yellow	E54-650	\$11.80	E45-068	\$19.90	E45-063	\$39.90
VIS	GG 475	430	475±6	530	—	2.75	594	Yellow	E54-651	\$11.80	E46-057	\$19.90	E46-058	\$39.90
VIS	GG 495	450	495±6	550	—	2.75	600	Yellow	E54-652	\$11.80	E32-753	\$19.90	E32-763	\$39.90
VIS	OG 515	470	515±6	570	—	2.76	597	Yellow	E54-653	\$11.80	E45-069	\$19.90	E45-064	\$39.90
VIS	OG 530	490	530±6	590	—	2.76	595	Yellow	E54-654	\$11.80	E46-059	\$19.90	E46-060	\$39.90
VIS	OG 550	510	550±6	610	—	2.76	597	Orange	E54-655	\$11.80	E32-754	\$19.90	E32-764	\$39.90
VIS	OG 570	520	570±6	630	—	2.76	596	Orange	E54-656	\$11.80	E46-061	\$19.90	E46-062	\$39.90
VIS	OG 590	540	590±6	640	—	2.75	599	Red	E54-657	\$11.80	E46-063	\$19.90	E46-064	\$39.90
VIS	RG 610	560	610±6	660	—	2.75	595	Red	E46-428	\$11.80	E46-429	\$19.90	E46-430	\$39.90
VIS	RG 630	580	630±6	680	—	2.76	597	Red	E54-658	\$11.80	E32-755	\$19.90	E32-765	\$39.90
VIS	RG 665	620	665±6	730	—	2.75	592	Red	E54-659	\$11.80	E45-070	\$19.90	E45-065	\$39.90
IR	RG 695	640	695±6	760	—	2.76	599	Black	E54-660	\$13.50	E32-756	\$23.10	E32-766	\$44.10
IR	RG 715	600	715±9	780	—	2.75	589	Black	E54-661	\$13.50	E46-065	\$23.10	E46-066	\$44.10
IR	RG 780	640	780±9	850	900	2.90	571	Black	E54-662	\$13.50	E32-757	\$23.10	E32-767	\$44.10
IR	RG 830	660	830±9	900	1100	2.94	569	Black	E54-663	\$13.50	E32-758	\$23.10	E32-768	\$44.10
IR	RG 850	700	850±9	950	1200	2.93	571	Black	E54-664	\$13.50	E32-759	\$23.10	E32-769	\$44.10
IR	RG 1000	770	1000±6	1300*	—	2.75	478	Black	E54-665	\$13.50	E32-760	\$23.10	E32-770	\$44.10

## Anexo 5 – Tabela das lamelas com Sol-Gel

Nome da Lamela:	TR1	
Velocidade :	10	
Envelhecimento:	2:42	
Nº de camadas	1	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	56.92	0.850
Fase (°):	-61.18	0.314

Nome da Lamela:	TR2	
Velocidade :	15	
Envelhecimento:	2:48	
Nº de camadas	1	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	60.39	1.607
Fase (°):	-61.12	0.412

Nome da Lamela:	TR3	
Velocidade :	15	
Envelhecimento:	2:52	
Nº de camadas	5	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	55.63	0.809
Fase (°):	-61.55	0.331

Nome da Lamela:	TR4	
Velocidade :	10	
Envelhecimento:	5:21	
Nº de camadas	1	

Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	45.63	0.649
Fase (°):	-61.17	0.36

Nome da Lamela:	TR5	
Velocidade :	15	
Envelhecimento:	5:25	
Nº de camadas	1	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	55.84	0.76
Fase (°):	-61.97	0.30

Nome da Lamela:	TR6	
Velocidade :	10	
Envelhecimento:	22:45	
Nº de camadas	1	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	49.74	1.06
Fase (°):	-61.79	0.38

Nome da Lamela:	TR7	
Velocidade :	15	
Envelhecimento:	22:49	
Nº de camadas	1	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	51.60	1.07
Fase (°):	-61.75	0.36

Nome da Lamela:	TR8	
Velocidade :	15	
Envelhecimento:	25:58	
Nº de camadas	1	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	56.92	1.056
Fase (°):	-62.37	0.325

Nome da Lamela:	TR9	
Velocidade :	15	
Envelhecimento:	28:31	
Nº de camadas	2	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	85.42	1.147
Fase (°):	-63.71	0.240

Nome da Lamela:	TR10	
Velocidade :	19.83	
Envelhecimento:	28:33	
Nº de camadas	2	
Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	94.61	1.213
Fase (°):	-63.89	0.242

Nome da Lamela:	TR11	
Velocidade :	15	
Envelhecimento:	50:51	
Nº de camadas	1	

Frequência de Modulação(kHz)	75	
	Valor médio	Desvio
Potência (mV):	53.46	0.79
Fase (°):	-62.72	0.35

Nome da Lamela:	TR13	
Velocidade:	15	
Envelhecimento:	150:51	
Nº de camadas	1	
Frequência de Modulação(kHz)	75	

Conversão de velocidade

10-----1.932 mm/s

	Valor médio	Desvio
Potência na lamela sem Ruténio (mV):	9.12	0.23
Fase na lamela sem Ruténio (°):	-45.2	1.4



---

## REFERÊNCIAS

- [1] - "Optical Sensor Technologies", [http://www.itri.loyola.edu/opto/c6\\_s3.htm](http://www.itri.loyola.edu/opto/c6_s3.htm) consultada em 07/01/2002
- [2] - A. Selvarajan, "Fiber Optic Sensors and their Applications", <http://www.ntu.edu.sg/mpe/research/programmes/sensors/sensors/fos/fossilva.htm> consultada em 07/01/2002
- [3] - Eric Udd, "An overview of fiber-optic sensors", *Review of Scientific Instruments* **66** (1995), 4015-4030.
- [4] - António Barbosa Lobo Ribeiro, "Sensores interferométricos em fibra óptica", *Gazeta de Física* **21** (1998), 16-21.
- [5] - António Barbosa Lobo Ribeiro, "Esquemas de Multiplexagem de Sensores de Fibra óptica", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências-Universidade do Porto, Porto (1996)
- [6] - Luís Alberto de Almeida Ferreira, "Interferometria de Luz Branca e Processamento de Sinal em Sensores de Fibra Óptica", Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências-Universidade do Porto, Porto (1994)

- 
- [7] - A. K. Ghosh and P. K. Paul, "Alignment considerations in extrinsic fiber-optic sensors", *Applied Optics* **36** (1997), 6256-6263.
- [8] - Eric Udd, "Fiber Optic Sensors: An Introduction for Engineers and Scientists". John Wiley & Sons, Inc.:(1991).
- [9] - Richard B. Thompson, Fluorescence-Based Fiber-Optic Sensors in "Topics in Fluorescence Spectroscopy: Principles" Vol.2, Plenum Press:New York-London 345-363(1991).
- [10] - Gerhard Holst and Boris Mizaikoff, Fiber Optic Sensors for Environmental Applications in "Handbook of Optical Fibre Sensing Technology" John Wiley & Sons, LTD 729-755(2002).
- [11] - M. T.Murtagh, D. E. Ackley, and M. R. Shahriari, "Development of a highly sensitive fibre optic O<sub>2</sub>/DO sensor based on a phase modulation technique", *Electronics Letters* **32** (1996), 477-479.
- [12] - 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.
- [13] - 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.
- [14] - 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.
- [15] - M. K. Krihak and M. R. Shahariari, "Highly sensitive, all solid state fibre optic oxygen sensor based on the sol-gel coating technique", *Electronics Letters* **32** (1996), 240-242.
- [16] - J. Y. Ding, M. R. Shahariari, and Jun. G. H. Sigel, "Fiber optic pH sensors prepared by sol-gel immobilisation technique", *Electronics Letters* **27** (1991), 1560-1562.
-

- 
- [17] - Venkatesh Vadde and Vivek Srinivas, "A closed loop scheme for phase-sensitive fluorometric", *Review of Scientific Instruments* **66** (1995), 3750-3754.
- [18] - 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.
- [19] - Joseph R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", 2edn. Kluwer-Plenum:New York (1999).
- [20] - "5. Electronic Spectroscopy II: Fluorescence Spectroscopy", <http://www.biologie.uni-konstanz.de/folding/6-Fluorescence%20Spec%20PI.pdf> consultada em 25/03/2002
- [21] - S. J. Strickler and R. A. Berg, "Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules", *Journal of Chemical Physics* **37** (1962), 814-822.
- [22] - Richard B. Thompson and Joseph R. Lakowicz, "Fiber optic pH sensor based on phase fluorescence lifetimes", *Analytical Chemistry* **65** (1993), 853-856.
- [23] - Joseph R. Lakowicz and Ignacy Gryczynski, Frequency-domain fluorescence spectroscopy in "Topics in Fluorescence Spectroscopy" Vol.1: Techniques, Plenum:New York 293-335(1991).
- [24] - E. R. Carraway, J. N. Demas, and B. A. DeGraff, "Luminescence quenching mechanism for microheterogeneous systems", *Analytical Chemistry* **63** (1991), 332-336.
- [25] - 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.
- [26] - P. Herman, B. P. Maliwal, H.-J. Lin, and Joseph R. Lakowicz, "Frequency-domain fluorescence microscopy with the LED as a light source", *Journal of Microscopy* **203** (2001), 176-181.
-

- 
- [27] - J. N. Demas and B. A. DeGraff, "Design and applications of highly luminescent transition metal complexes", *Analytical Chemistry* **63** (1991), 829A-837A.
- [28] - Roland Winston, "Nonimaging optics", *Scientific American* (March 1991), 52-57.
- [29] - Walter T. Welford and Roland Winston, "The Optics of Nonimaging Concentrators Light and Solar Energy". Academic Press:New York (1978).
- [30] - I. M. Bassett, Walter T. Welford, and Roland Winston, Nonimaging Optics for Flux Concentration in "Progress in Optics" Vol.XXVII, North-Holland:Amsterdam 163-226(1989).
- [31] - William Cassarly, Nonimaging Optics:Concentration and Illumination in "Handbook of Optics" Vol.III, McGraw-Hill:New York 2.1-2.53(2000).
- [32] - Xiaohui Ning, "Three-dimensional ideal  $\theta_1/\theta_2$  angular transformer and uses in fiber optics", *Applied Optics* **27** (1988), 4126-4130.
- [33] - Ari Rabl and Roland Winston, "Ideal concentrators for finite sources and restricted exit angles", *Applied Optics* **15** (1976), 2880-2883.
- [34] - Lorenzo Abellanas and Murray R. Spiegel, "Fórmulas e Tabelas de Matemática Aplicada". McGraw-Hill:(1990).
- [35] - Roland Winston, "Light Collection within the framework of geometrical optics", *Journal of the Optical Society of America* **60** (1970), 245-247.
- [36] - Roland Winston, "Dielectric compound parabolic concentrators", *Applied Optics* **15** (1976), 291-292.
- [37] - Roland Winston, "Cone collectors for finite sources", *Applied Optics* **17** (1978), 688-689.
- [38] - Harald Ries, Akiba Segal, and Jacob Karni, "Extracting concentrated guided light", *Applied Optics* **36** (1997), 2869-2874.
-

- 
- [39] - Xiaohui Ning, Roland Winston, and Joseph O'Gallagher, "Dielectric totally internally reflecting concentrators", *Applied Optics* **26** (1987), 300-305.
- [40] - 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.
- [41] - 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.
- [42] - M. Krihak, M. Murtagh, and M. R. Shahriari, "Fiber optic oxygen sensors based on the sol-gel coating technique", *Proc. SPIE* 2836 (1996), 105-115.
- [43] - Mehrab Mehrvar, Chris Bis, Jenó M. Scharer, Murray Moo-Young, and John H. Luong, "Fiber-optic biosensors-trends and advances", *Analytical Sciences* **16** (2000), 677-692.
- [44] - Maurice R. Eftink, *Fluorescence Quenching: Theory and Applications in "Topics in Fluorescence Spectroscopy: Principles" Vol.2*, Plenum Press:New York-London 53-120(1991).
- [45] - 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.
- [46] - Cris D. Geddes, "Optical halide sensing using fluorescence quenching: theory, simulations and applications-a review", *Measurement Science and Technology* **12** (2001), R33-R88.
- [47] - Xi Chen, Zhenming Zhong, Zhen Li, Yaqi Jiang, Xiaoru Wang, and Kwokyin Wong, "Characterization of ormosil film for dissolved oxygen-sensing", *Sensors and Actuators B* **87** (2002), 233-238.
- [48] - E. R. Carraway, J. N. Demas, and B. A. DeGraff, "Photophysics and oxygen quenching of transition-metal complexes on fumed silica", *Langmuir* **7** (1991), 2991-2998.
-

- 
- [49] - Gerhard Holst, Oliver Kohls, Ingo Klimant, Bettina König, Michael Kuhl, and Thomas Richter, "A modular luminescence lifetime imaging system for mapping oxygen distribution in biological samples", *Sensors and Actuators B* **51** (1998), 163-170.
- [50] - Andrew Mills, "Optical sensors for oxygen: a log-gaussian multisite-quenching model", *Sensors and Actuators B* **51** (1998), 69-67.
- [51] - Vladimir I. Ogurtsov and Dmitri B. Papkovsky, "Selection of modulation frequency of excitation for luminescence lifetime-based oxygen sensors", *Sensors and Actuators B* **51** (1998), 377-381.
- [52] - 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.
- [53] - 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.
- [54] - B. A. DeGraff and J. N. Demas, "Luminescent Sensors: Sensor Support", <http://www.chemistry.mcmaster.ca/~iaps/nl-may96/nl-may96.html> consultada em 28/02/2002
- [55] - 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.
- [56] - 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.
- [57] - 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.
-

- 
- [58] - 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.
- [59] - Larry L. Hench and Jon K. West, "The sol-gel process", *Chemical Reviews* **90** (1990), 33-72.
- [60] - C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". Academic Press:San Diego, CA (1990).
- [61] - 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.
- [62] - Brian D. MacCraith, Colette M. McDonagh, Gerard O'Keeffe, Emmetine T. Keyes, Johannes V. Vos, Brendan O'Kelly, and John F. McGilp, "Fibre optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of evanescent-wave excited ruthenium complexes in sol-gel derived porous coatings", *Analyst* **118** (1993), 385-388.
- [63] - Plinio Innocenzi, Hiromitsu Kozuka, and Toshinobu Yoko, "Fluorescence properties of the Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> complex incorporated in sol-gel-derived silica coating films", *Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997), 2285-2291.
- [64] - 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.
- [65] - Andrew Mills, "Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors", *Sensors and Actuators B* **51** (1998), 60-68.
- [66] - 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.
- [67] - Sang-Kyung Lee and Ichiro Okura, "Porphyrin-doped sol-gel glass as a probe for oxygen sensing", *Analytica Chimica Acta* **342** (1997), 181-188.
-

- 
- [68] - Andrew Mills and Francine Collé Williams, "Chemical influences on the luminescence of ruthenium diimine complexes and its response to oxygen", *Thin Solid Films* **306** (1997), 163-170.
- [69] - Hui Zhu, Yuguang Ma, Yuguo Fan, and Jiacong Shen, "Fourier transform infrared spectroscopy and oxygen luminescence probing combined study of modified sol-gel derived film", *Thin Solid Films* **397** (2001), 95-101.
- [70] - C. Malins, H. G. Glever, T. E. Keyes, J. G. Vos, W. J. Dressick, and Brian D. MacCraith, "Sol-gel immobilised ruthenium(II) polypyridyl complexes as chemical transducers for optical pH sensing", *Sensors and Actuators B* **67** (2000), 89-95.
- [71] - Karen F. Mongey, Johannes V. Vos, Brian D. MacCraith, and Colette M. McDonagh, "The photophysical properties of monomeric and dimeric ruthenium polypyridyl complexes immobilized in sol-gel matrices", *Coordination Chemistry Reviews* **185-186** (1999), 417-429.
- [72] - Lisa C. Shriver-Lake, George P. Anderson, Joel P. Golden, and Frances S. Ligler, "The effect of tapering the optical fiber on evanescent wave measurements", *Analytical Letters* **25** (1992), 1183-1199.
- [73] - Paul A. Tipler, "Física", 3edn. Vol. 4: Óptica e Física Moderna, Editora Guanabara Koogan S.A.:Rio de Janeiro (1995).