

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

JEAN FILIPE KUHNE

**APLICAÇÕES E MODELAGEM DA RESPOSTA AO ÍNDICE DE
REFRAÇÃO DE REDES DE BRAGG EM FIBRAS CORROÍDAS.**

CURITIBA

2022

JEAN FILIPE KUHNE

**APLICAÇÕES E MODELAGEM DA RESPOSTA AO ÍNDICE DE
REFRAÇÃO DE REDES DE BRAGG EM FIBRAS CORROÍDAS.**

**Applications and modeling of the refractive index response of Bragg gratings
in etched optical fibers**

Tese apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi

CURITIBA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba**



JEAN FILIPE KUHNE

APLICAÇÕES E MODELAGEM DA RESPOSTA AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE REDES DE BRAGG EM FIBRAS CORROÍDAS

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor Em Ciências da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Fotônica Em Engenharia.

Data de aprovação: 21 de Fevereiro de 2022

Prof Ricardo Canute Kamikawachi, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Cicero Martelli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Jose Pedro Mansueto Serbena, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Prof Ronaldo Censi Faria, Doutorado - Universidade Federal de São Carlos (Ufscar)

Prof Valmir De Oliveira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 21/02/2022.

Dedico este trabalho à minha esposa Hellen e
minha filha Naomi, verdadeiros presentes de
Deus para minha vida, cujas lembranças dos
sorrisos amenizavam a dor da ausência, e pelas
quais nenhum esforço é demasiadamente
grande ou em vão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e a seu filho Jesus Cristo, o autor e consumidor da minha fé.

Agradeço ao apoio incondicional da minha esposa, Hellen Sabrina Roa Kuhne, pela paciência e compreensão da ausência. Importante pilar nesse período, sem o qual não teria conseguido chegar até aqui.

Agradeço ao meu orientador Ricardo Canute Kamikawachi, pela referência acadêmica e pessoal.

Agradeço aos membros do grupo Foton, pelo apoio e suporte prestado sempre que necessário. Por quatro anos vocês foram uma família, a qual sempre lembrarei com muito respeito e carinho.

Agradeço ao aluno Anderson Gavim pela amizade e ajuda com a preparação das soluções. Agradeço ao aluno Alfredo Leithold Neto pela acessoria química e suporte nas medições realizadas. Também estendo os agradecimento aos professores que participaram em algum momento deste trabalho, como a professora Andréia Gerniski Macedo, a professora Paula Cristina Rodrigues e o professor Jeferson Ferreira de Deus.

Enfim, a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, minha gratidão e respeito.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

"Bem-aventurado o homem que acha
sabedoria, e o homem que adquire
conhecimento".
(Provérbios 3:13)

RESUMO

Esta tese, estruturada no formato coletânea de artigos científicos, aborda os efeitos da interação do modo propagante de núcleo com o meio externo, em redes de Bragg inscritas em fibras óticas, obtida pela redução da casca sobre a região da rede de Bragg (FBG) utilizando a técnica de corrosão química. Esta interação modula o sinal refletido pela FBG, o que permite a percepção do índice de refração do meio em que se encontra. A monitoração dessa grandeza é de grande interesse pois está associada à presença, concentração ou pureza da substância de interesse. Os artigos apresentados abordam: a resposta oferecida e a modelagem do emprego de redes de Bragg em fibra ótica monomodo perfil degrau e fibra ótica multimodo perfil gradual, mostrando sua aplicação para determinar o grau de pureza de amostras de biodiesel; modelos para estimar a curva de resposta de uma rede de Bragg corroída (EFBG); e a birrefringência induzida em uma EFBG recoberta com filme orgânico para detecção de amônia. O primeiro trabalho evidencia a dependência existente entre o diâmetro modal do campo (MFD) do modo propagante e a sensibilidade da fibra ao meio externo, o que permite que fibras multimodo apresentem maior sensibilidade em função do seu maior MFD. Maiores MFD implicam em menor corrosão da fibra sobre a região da rede, resultando em maior robustez mecânica do sensor quando comparado à fibra monomodo. Também foi verificado que o uso de fibra multimodo permite o aumento da faixa dinâmica de índice de refração para 1,476, o que é útil para medição de substâncias que apresentam maior índice de refração e que não são detectáveis com fibras óticas monomodo, cujo limite é 1,456. O nível de pureza do biodiesel foi verificado como exemplo de aplicação, permitindo determinar sua concentração até a presença de 70% em volume de óleo vegetal no combustível. O segundo trabalho utiliza duas abordagens para apresentar um modelo matemático para descrever a curva de resposta de uma FBG Corroída (EFBG), à partir de uma curva de calibração de referência de outra EFBG. A abordagem por extrapolação, que usa o deslocamento espectral verificado durante a corrosão, torna-se de mais simples aplicação por demandar apenas de um valor do índice de refração do meio externo. Já a abordagem por interpolação, de maior complexidade, apresenta maior acurácia aos resultados experimentais. Os modelos foram aplicados para índices de refração na faixa de 1,333 a 1,458, para sensores na faixa de 1.544,84 nm a 1.552,70 nm. O maior desvio verificado entre os valores estimados e experimentais foram de 0,26 nm e 0,41 nm, para a interpolação e extrapolação, respectivamente. Os modelos matemáticos propostos se demonstraram capazes de estimar com sucesso a curva de resposta das EFBGs de diferentes diâmetros, ferramenta útil para estimar a sensibilidade do sensor antes da sua produção. O terceiro trabalho relata o efeito da birrefringência após a deposição de um filme orgânico sobre a EFBG para medição de amônia. O filme, resultante da solução de derivado do perileno e do copolímero PCDTBT em clorobenzeno, induziu uma separação no picos refletido da EFBG, que permitiu a detecção da presença de amônia na faixa de 3 ppm até 41.700 ppm. Os picos observados apresentaram diferentes sensibilidades, apresentando potencial para medição multi parâmetros.

Palavras-chave: redes de bragg; medição de índice de refração; modelagem; sensor de gás; birrefringência.

ABSTRACT

This thesis, structured in the format of a collection of scientific articles, addresses the effects of the interaction of the fiber core propagating mode with the external environment in etched Bragg gratings inscribed in optical fibers. Such interaction modulates the fiber Bragg grating (FBG) reflected signal, allowing the perception of the surrounding refractive index. The measurement of this parameter is of great interest because it is associated with the presence, concentration or purity of the substance under investigation. The presented articles address: the modeling and the response of a step index single-mode FBG and of a graded index multi-mode FBG, showing their application to evaluate purity degree of biodiesel samples; models to estimate the response curve of an etched fiber Bragg grating (EFBG); and the birefringence induced over an EFBG coated with an organic film for ammonia detection. The first paper evidences the dependence between the modal field diameter (MFD) of the propagating core mode and the fiber's sensitivity to the external environment. The greater sensitivity verified in multimode fibers is due to their higher MFD. Higher MFDs imply in smaller fiber reductions over FBG region, implying in a greater mechanical robustness of the sensor when compared to single-mode fiber. It was also verified that the use of multimode fiber allows an increase in the refractive index dynamic range, from 1.456 to 1.476, when compared to single mode fibers. The higher span allows the measurement of substances that have a higher refractive index, typically not detectable by single mode FBG. The biodiesel purity was verified as an application example, allowing to determine its concentration up to the presence of 70% of vegetable oil in the fuel by volume. The second paper brings two different approaches to present a mathematical model that describes the curve response an EFBG, from a reference calibration curve. The extrapolation approach, which uses the spectral shift verified in the etching process, is of simple application and requires only the refractive index of the external environment. The interpolation approach, which is more complex, presents greater accuracy to the experimental results. The models were applied for refractive indexes ranging from 1.333 to 1.458, for sensors operation from 1544.84 nm to 1552.70 nm range. The largest deviations found between the estimated and experimental values were 0.26 nm and 0.41 nm, for interpolation and extrapolation, respectively. The proposed mathematical models were able to successfully estimate the curve response of different EFBGs diameters, showing up to be a useful tool to estimate the sensor's sensitivity before its production. The third paper reports the birefringence effect verified after the deposition of an organic film over an EFBG for ammonia detection. The film, resulted from the deposition of a perylene derivative and the PCDTBT copolymer solution in chlorobenzene, induced a separation of the EFBG reflected peaks, which allowed ammonia detection in the range from 3 ppm to 41,700 ppm. The observed peaks presented different sensitivities, indicating the potential for multi-parameter measurement.

Keywords: fibre bragg gratings; refractive index measurement; modeling; gas sensor; birefringence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Princípio de funcionamento de uma FBG	28
Figura 2 – Representação de inscrição de uma FBG com máscara de fase	31
Figura 3 – Propagação dos modos em uma fibra ótica.	33
Figura 4 – Representação das cadeias macromoleculares: cadeia linear, cadeia ramificada e cadeia reticulada.	37
Figura 5 – Estrutura molecular do do copolímero PCDTBT	38
Figura 6 – Estrutura molecular do PTCDA e do PDI	39
Figura 7 – Posições baía e imida da molécula de PDI	40
Figura 8 – Resposta ao índice e sensibilidade de sensores EFBG.	87

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Motivações	11
1.2	Sensores químicos com detecção ótica	12
1.3	Estado da Arte	16
1.4	Objetivos	24
1.5	Estrutura do Trabalho	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	Redes de Bragg	27
2.2	Fabricação de redes de Bragg	30
2.3	Sensibilidade ao meio externo	31
2.4	Redução da casca da fibra ótica	34
2.5	Polímeros	35
2.5.1	PCDTBT	38
2.6	Derivado de Perileno Diimida	39
2.7	Birrefringência	40
3	ARTIGO 1: EXPERIMENTAL AND NUMERICAL STUDY ON REFRACTIVE INDEX SENSORS BASED ON FIBRE BRAGG GRATINGS INSCRIBED IN MULTIMODE FIBRE	42
4	ARTIGO 2: ESTIMATION MODELS FOR THE REFRACTIVE INDEX RESPONSE CURVE OF EFBGS	56
5	ARTIGO 3: INDUCED BIREFRINGENCE BY DROP CAST IN EFBG AMMONIA SENSORS	66
6	CONCLUSÃO	78
6.1	Conclusões Gerais	78
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A DESLOCAMENTO ESPECTRAL E SENSIBILIDADE DO SENSOR EFBG	87

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo introdutório aborda os sensores químicos, os apresentando como alternativa para flexibilizar e dinamizar a identificação de substâncias realizada via análises laboratoriais. Seu conceito é extrapolado para os sensores óticos, onde a interação da luz com o material sob análise permite obter informações do analito de interesse. Aplicações de sensores óticos são discutidas, apresentando as redes de Bragg como alternativa para sensoriamento químico. Os objetivos deste trabalho, e a estrutura desta tese, são apresentados ao final do capítulo.

1.1 Motivações

Análises químicas são conduzidas em quase todas as áreas da tecnologia (NARAYANASWAMY; SEVILLA, 1.988). Apesar de comuns, elas ainda estão fortemente associadas a ideia de um laboratório central que demanda mão de obra altamente qualificada, com sofisticados equipamentos de elevados custos, robustez e reduzida mobilidade (WU *et al.*, 2.017).

A adoção de sensores químicos tem sido uma alternativa para flexibilizar e agilizar o processo de identificação e monitoração de espécies químicas (BLOM *et al.*, 1.991). Sensores químicos são dispositivos que possuem a capacidade de medir a concentração ou a atividade de uma espécie química em uma amostra de interesse. Idealmente, tais dispositivos são capazes de operar de maneira contínua e reversível sobre a amostra considerada (ARNOLD, 1.992).

As pesquisas de desenvolvimento de sensores químicos abrangem as mais diversas aplicações, podendo-se destacar mas sem se restringir: monitoramento ambiental de compostos orgânicos voláteis, agentes infecciosos, metais ou outros adulterantes; controle de qualidade na cadeia de produção de alimentos; monitoramento de processos industriais; inspeção de segurança por órgãos governamentais; triagem de toxinas e identificação de aglomerados em ambientes clínicos de emergência; testes alergênicos de produtos alimentares; monitoramento do nível de açúcar no sangue; teste de gravidez (WU *et al.*, 2.017).

Diversos processos industriais demandam constante monitoração e controle. O nível de pureza do produto formado, a concentração dos reagentes, a temperatura e acidez são algumas das variáveis envolvidas nos processos produtivos (NAE, 1.998). O acesso a essas e outras informações, em tempo real, permite fazer uso adequado de matéria prima, melhorar o rendimento do sistema, minimizar desperdícios e maximizar lucros (COUNCIL, 1.995).

A crescente preocupação com questões ambientais e sanitárias demandam identificação e monitoração em tempo real de substâncias nocivas lançadas ao meio ambiente (WIDMER; ERARD; GRASS, 1.984). Dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), amônia (NH₃), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) são exemplos de poluentes que afetam de maneira significativa a biodiversidade. A emissão destes compostos químicos estão associadas a resíduos de processos industriais, pecuária intensiva e uso de combustíveis fósseis. Seus feitos podem ser percebidos na forma de bioacumulação, acidificação ou eutroficação do solo, o que pode

causar declínio ou eliminação de espécies vegetais nativas, vindo a comprometer tanto a flora quanto a fauna local (ASHMORE, 2.013). A preocupação com a exposição dos empregados a níveis adequados de gases gerados por indústrias de fertilizantes e pecuária intensiva (DOOLY *et al.*, 2.011), bem como a exposição de usuários do sistema de metrô, túneis e estacionamentos a níveis adequados de gases nocivos inspiram a criação de legislações para regular os limites de exposição que não comprometam a saúde do ser humano (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2.004).

A fundação Bill e Melinda Gates, no esforço de identificar os grandes desafios para a saúde global, endereçou como décimo quarto grande desafio a necessidade de desenvolvimento de tecnologias no lugar do cuidado (POC - *Point of Care*) que permitam acesso individual para múltiplas condições clínicas e patológicas em países sub desenvolvidos (VARMUS *et al.*, 2.003). A premissa da tecnologia POC é que a detecção seja realizada próxima ao paciente, sem a necessidade de um laboratório central (VASHIST, 2.017). Equipamentos multi análise categorizados como laboratório em chip (LOC - *Laboratory On Chip*) se propõem a atender esta demanda, embarcando sensores químicos em seu interior (CHIN; LINDER; SIA, 2.007).

A identificação e combate a pandemias, bem como a ameaças oferecidas por ataques utilizando agentes biológicos, estão atrelados a métodos de detecção laboratoriais lentos, caros e desprovidos de mobilidade. Os ensaios incluem reconhecimento bioquímico e imunológico, técnicas biomoleculares como reação de cadeia de polimerase (PCR - *Polymerase Chain Reaction*) ou cultura de células. Como verificado no atual cenário pandêmico do Novo Corona Vírus, tais análises podem se estender desde algumas horas até a alguns dias, fazendo com que ações de contingência e tratamentos profiláticos a indivíduos expostos tornem-se morosos e com eficiência reduzida (ROWLAND *et al.*, 2.016). Regiões remotas e sem a estrutura de um laboratório com equipamentos adequados e técnicos treinados tendem a não receber diagnósticos rápidos e cuidados apropriados. Dispositivos POC, embarcados com sensores químicos com resposta rápida, podem ser uma alternativa para o diagnostico de elementos contaminantes com sensibilidade similar às verificadas em análises laboratoriais, só que em poucas horas (WU *et al.*, 2.017).

1.2 Sensores químicos com detecção ótica

O princípio de transdução dos sensores óticos se baseia na interação da radiação eletromagnética, na faixa de comprimentos de onda compreendidos entre a luz ultra violeta e o infra vermelho distante, com a matéria. A natureza quantizada da energia da luz¹ permitiu o desenvolvimento de métodos espectroscópicos de análises químicas (NARAYANASWAMY; SEVILLA, 1.988), que fornecem informações que vão desde a estrutura eletrônica dos átomos até a dinâmica de cadeias poliméricas (JANATA, 2.009). Nestes sensores, a radiação eletromagnética que

¹ A luz, de natureza dual, consiste na oscilação senoidal, perpendicularmente entre si, do campo elétrico e do campo magnético (natureza ondulatória). Transporta energia de maneira bem definida, quantizada (natureza corpuscular) e os efeitos da sua interação com a matéria se dá por números inteiros de quantum ($\Delta E_\lambda = hc\bar{\nu}$). Um quantum equivale a um fóton. (JANATA, 2.009).

passa pela amostra tem algumas das suas propriedades alteradas em função da concentração do analito. Dependendo da natureza do analito, a troca de energia presente nestas interações pode desencadear efeitos tais como: absorção; emissão na forma de fluorescência; espalhamento; deslocamento de fase; alteração de polarização (LÓPEZ-HIGUERA, 2.002).

Diversas plataformas podem ser adotadas para o desenvolvimento de sensores óticos. Um sensor optoeletrônico foi proposto para medição de concentração de gás amônia (MACIAK; PUSTELNY, 2.013). Um transdutor receptor nanoestruturado interferométrico, na forma de um filme fino de cobre-ftalocianina (CuPc), foi depositado por evaporação térmica em uma câmara de vácuo sobre uma lâmina de vidro BK7. O filme foi iluminado por uma fonte de luz branca e variações na cor do filme foram registradas pelo sensor de cores TCS230, após exposição ao gás amônia. O sensor de cor mapeia as intensidades e coordenadas das cores primárias vermelho verde e azul (RGB - *Red Green Blue*), o que permite correlacionar a cor registrada com a concentração do gás. O filtro verde do sensor TCS230 possui uma banda de 450 a 650 nm, enquanto que o filme de CuPc apresenta maior absorbância em 550 nm. Exposição do filme ao gás de amônia faz com haja transferência de elétrons da amônia para a banda de valência do CuPc. Esta transferência causa uma diminuição no número de lacunas e aumenta a distância entre a banda de valência e de condução do filme. Um aumento da resistência elétrica é verificado no filme, e variações na intensidade são percebidas pelo filtro verde do sensor TCS230. Ao se adicionar um filme fino de paládio (Pd) sobre o filme CuPc, os autores relataram melhoras no desempenho do sensor, com aumento da magnitude do sensor de duas ordens de grandeza. O filme de Pd age como um catalizador, o que aumenta a eficiência da quebra de ligações da amônia para sua forma atômica mais reativa, aumentando a reação na superfície do filme durante a detecção dos gases. Os sensores foram expostos a concentrações de 3 a 500 ppm de amônia e o sensor recoberto com filme de Pd apresentou melhor desempenho, com tempo de resposta de 15 segundos e tempo de recuperação de 30 segundos para concentração de 100 ppm de amônia. Técnicas de processamento digital de imagens podem ser aplicadas para determinar a concentração de gases (LAKKIS *et al.*, 2.015). Ao serem submetidos a descargas elétricas, diferentes gases emitem em diferentes comprimentos de onda no espectro visível. A intensidade da emissão está associada ao número de fótons emitidos e à temperatura do gás. Ao se captar as imagens das descargas com um sensor de imagens tipo óxido de metal semiconductor complementar (CMOS - *Complementary Metal Oxide Semiconductor*), a distribuição espectral da energia liberada pode ser adquirida, mapeada e correlacionada com a sua concentração. Após modelagem prévia da emissão individual do oxigênio (O₂), CO₂, argônio (Ar) e He, um sistema para determinação da concentração gasosa por processamento de imagens foi capaz de identificar a quantidade de cada gás em misturas de até quatro gases, em proporções diferentes, demonstrando a seletividade e reprodutibilidade do sistema.

Considerado um dos mais nocivos entre os gases que causam o efeito estufa, o monóxido de carbono (CO) é proveniente da combustão incompleta de combustíveis fósseis. Emitido por fábricas, carros e caminhões, o CO é transparente e inodoro. Considerado um matador si-

lencioso, após inalado ele se combina com a hemoglobina, formando carboxihemoglobina. Este composto compromete o transporte de oxigênio na corrente sanguínea e pode levar a óbito. Um sensor baseado no efeito de ressonância plasmônica de superfície (SPR - *Surface Plasmon Resonance*) foi proposto pra medição rápida de CO (PALIWAL *et al.*, 2.017). A configuração de Kretschmann foi utilizada para excitar os modos de plásmons de superfície na interface entre um filme de ouro e um prisma de vidro BK-7. Um filme fino de ZnO com 200 nm de espessura foi depositado por pulverização catódica sobre o ouro, a 250 °C. Como resultado foi verificado melhora no desempenho do sensor, com resposta em 1 segundo para concentrações de CO entre 0,5 e 100 ppm. O sensor também demonstrou-se altamente seletivo, com interferência negligenciável à exposição de gases como NH₃, CO₂, NO_x, gases liquefeitos de petróleo (LPG - *Liquefied Petroleum Gas*) e H₂.

As fibras óticas despontam como uma plataforma interessante para o desenvolvimento de sensores óticos. São leves, apresentam pequenas dimensões e baixo custo. São imunes a interferências eletromagnéticas. Permitem monitoramento remoto e em tempo real, sem a necessidade de energia elétrica no ponto de medição. São resistentes a ambientes hostis, permitindo operação sob elevadas temperaturas e atmosferas corrosivas. Outro aspecto relevante é a versatilidade de dispositivos sensores que podem ser implementados com fibras óticas, permitindo sua utilização como interferômetros, sensores distribuídos, sensores fluorescentes e sensores baseados em SPR, apenas para citar alguns (URRUTIA; GOICOECHEA; ARREGUI, 2.015).

Um sensor para detecção do gás nitrobenzeno (NB) foi proposto utilizando uma fibra ótica como um interferômetro Fabry-Pérot (BAE *et al.*, 2.013). O NB é uma gás altamente tóxico, inflamável e com odor de amêndoas. Com vasta aplicação industrial, sua utilização se estende desde a fabricação de fármacos, como o analgésico paracetamol, até a explosivos como o 2,4,6-trinitrotolueno (TNT). A cavidade ressonante do interferômetro foi construída sobre o ferrolho de uma fibra ótica, através da deposição por *drop casting* do polímero poli(4-vinilpiridina) (P4VP). A interação das moléculas de NB com as cadeias do polímero causam uma expansão da cavidade, alterando o caminho ótico e conseqüente a condição de casamento de fase do interferômetro. A expansão se deve ao rearranjo das cadeias de P4VP, induzido pela difusão intermolecular do NB, que desfaz as fracas interações π - π entre as cadeias P4VP. Como resultado a periodicidade do espectro é aumentada, resultando em um deslocamento espectral para o vermelho na presença de moléculas do gás de NB. A concentração de 10 ppm de NB apresentou deslocamento espectral superior a 40 nm após 60 minutos de exposição. A concentração de 13 ppm de NB apresentou deslocamento similar em um terço do tempo. Um deslocamento de 0,8 nm pode ser verificado ao se expor o sensor por 4 minutos ao gás, apresentando tempo de recuperação na ordem de 3 minutos. O valor de 5 ppb (partes por bilhão) foi estimado como limite de detecção.

Um sensor distribuído para detecção de amônia gasosa foi desenvolvido ao se impregnar com corante a casca plástica de uma fibra ótica (PCS - *Plastic Clad Silica*) (SCORSONE *et al.*, 2.003). A amônia gasosa, que difunde pela casca, é absorvida pelo corante e desta forma

altera as características de propagação do modo no núcleo em função da sua interação com a amônia. O corante complexo metilado de cobre aumenta a intensidade de transmissão em 734 nm enquanto que o complexo etilado de cobre apresenta aumento da intensidade em 744 nm. A resposta de ambos corantes foram comparadas a um terceiro, o fenol vermelho, cujo aumento na intensidade é verificada em 565 nm. Os tempos de resposta e recuperação dos sensores também foram comparados quando expostos a atmosfera com 5% de amônia e 95% de nitrogênio, tendo sido observados 11 e 27 minutos para o metilado, 8,5 e 26 minutos para o etilado e 6 e 7 minutos para o fenol vermelho. Ao contrário do fenol, para os outros dois corantes a umidade relativa do ar foi considerada irrelevante para patamares inferiores a 50%. Apesar de apresentarem reversibilidade, os autores destacam que o elevado tempo de resposta dos sensores propostos não os tornam adequados para detecção de emergência de vazamento de amônia.

O cádmio, classificado como um carcinogênico humano, é liberado no meio ambiente através do processo de intemperismo de rochas, atividades vulcânicas e incêndios florestais. A contribuição humana a este processo se dá pela mineração do zinco e utilização de lodo da rede de esgoto como fertilizante agrícola. Sua exposição ao ser humano está associada a complicações nos rins, no sistema esquelético e no sistema respiratório. Um sensor que apresenta fluorescência na presença de cátions de Cd foi desenvolvido ao recobrir a extremidade de uma fibra ótica com derivado de cumarina e dipicolilamina (NGUYEN *et al.*, 2016). A dipicolilamina se comporta como o receptor dos íons Cd^{+2} enquanto que o derivado de cumarina é o elemento que fluoresce ao perceber a ligação entre os íons de Cd^{+2} e a dipicolilamina, pelo mecanismo de transferência de elétron foto induzido (PET - *Photoinduced Electron Transfer*). O sistema apresenta excelente seletividade, tendo seu perfil de fluorescência minimamente afetado por cátions normalmente presentes em aplicações de campo como Pb^{+2} , cobre (Cu^{+2}), níquel (Ni^{+2}), cálcio (Ca^{+2}) e magnésio (Mg^{+2}).

A proteína reativa C (CRP - *C Reactive Protein*) é um importante marcador para diagnósticos em seres humanos, sendo um dos mais importantes marcadores de processos inflamatórios do corpo humano. Também é útil para o monitoramento de exacerbações em condições inflamatórias crônicas como artrites reumatóides, doenças inflamatórias intestinais e em diversas síndromes vasculíticas. Apesar de pessoas saudáveis apresentarem concentrações de CRP inferiores a $5 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$, os primeiros estágios de invasão por antígenos causam aumentos desta concentração. Um sensor descartável para monitoramento da CRP foi proposto utilizando o fenômeno SPR sobre uma fibra PCS multimodo (WANG *et al.*, 2017). O núcleo da fibra apresenta diâmetro de $600 \mu\text{m}$ e abertura numérica (NA - *Numerical Aperture*) de 0,37. Uma porção da casca e núcleo da fibra foram removidas próximas ao final da fibra, com 5 mm de extensão. A região foi recoberta com filme de ouro (Au) com 50 nm de espessura enquanto que a extremidade da fibra foi recoberta com filme de prata (Ag) com 300 nm de espessura. A região com filme de Au recebeu um pré-tratamento com solução salina tamponada com fosfato para a imobilização de um filme de dopamina (PDA - *Polidopamine*). Posteriormente o sensor foi imerso

em uma solução com o anticorpo monoclonal anti-PCR, que se ligou por ligações covalentes ao agente reticulador PDA. Esta etapa funcionalizou o sensor, tendo sido a responsável pela especificidade ao CRP. O sensor apresentou resposta satisfatoriamente linear, ($R^2=0.97$), para concentrações de CRP variando entre 0,01 e 20 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. O sensor apresentou sensibilidade de 1,17 nm por $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

A amônia é uma das substâncias químicas mais produzidas no mundo. Sua extração à partir do ar atmosférico, pela síntese de Harber-Bosch, pode ser considerada um dos pilares da sociedade contemporânea. A capacidade de produção das técnicas tradicionais de agricultura adotadas no início no século XX, sem a adoção dos fertilizantes de base nitrogenada, é capaz de prover alimentos para pouco mais de um bilhão de pessoas. A revolução proporcionada por esta técnica permitiu o atual estágio de desenvolvimento das lavouras, que são responsáveis por prover alimento para um número superior a sete bilhões de pessoas (HAGER, 2.009). Contudo, a emissão por ação antropogênica desse composto é responsável por severos impactos ambientais e na saúde do ser humano. Ao depositarem compósitos de nano tubos de carbono e polianilina sobre eletrodos interdigitados de cromo/ouro, Eising *et al.* compararam o desempenho da exposição do filme formado ao gás amônia, após dopagem dos filmes com ácido sulfúrico, ácido canforsulfônico e m-cresol. A resposta do filme dopado com ácido canforsulfônico apresentou melhor resposta, com desempenho 418% superior aos demais sensores formados. Forte adsorção foi verificada na resposta do sensor em baixas concentrações de amônia, permitindo um limite de detecção e 4 ppm (EISING MARCELO; CAVA, 2017).

1.3 Estado da Arte

Dispositivos baseados em redes de Bragg em fibras óticas (FBG - *Fiber Bragg Gratings*) têm assumido um protagonismo cada vez maior nas pesquisas de sensoriamento químico e bioquímico. A possibilidade de medição de analitos de interesse, não rotulados², tem fomentado o interesse no desenvolvimento de sensores baseados em redes de período longo (LPG - *Long Period Gratings*), redes inclinadas (TFBG – *Tilted Fiber Bragg Gratings*) e redes de Bragg corroídas (EFBG - *Etched Fiber Bragg Gratings*) (CHIAVAIOLI *et al.*, 2.017). As vantagens proporcionadas pelas fibras óticas também tornam estes dispositivos de interesse em aplicações biomédicas. Dimensões reduzidas, biocompatibilidade, não toxicidade e inércia química as tornam candidatas a esta aplicação por não dispararem a resposta imunológica do organismo humano. A tradicional imunidade eletromagnética das fibras óticas permite seu uso sem sofrer interferências de equipamentos médicos, como equipamentos de ressonância magnética. Outro fator que deve ser ressaltado, e que é exclusivo das FBGs, é a codificação em comprimento de onda. Esta característica torna o sistema sensor imune a flutuações de intensidade da fonte ótica,

² Em sistemas não rotulados, o analito de interesse interage diretamente com o elemento sensor. Em sistemas rotulados, o biosensor usa espécies moleculares ligadas ao material biológico que ajuda a detectar a substância de interesse. Esta ligação pode ser detectada por colorimetria, fosforescência ou fluorescência. Pode introduzir erros sistemáticos ao sistema sensor (DAMBORSKÝ; VITEL; KATRLÍK, 2016).

além de permitir a multiplexação do canal para medição de outras variáveis (MISHRA *et al.*, 2011).

Dispositivos com redes de Bragg em fibras óticas apresentam uma modulação periódica do índice de refração no núcleo da fibra. A estrutura formada é capaz de satisfazer as condições de casamento de fase entre o modo fundamental propagante no núcleo com outros modos, que podem ser contrapropagantes, de casca ou de radiação. Como resultado, uma transferência controlada e eficiente de energia é verificada entre os modos na fibra. O período da modulação distingue as FBGs das LPGs. As primeiras apresentam período de modulação na ordem de centenas de nanômetros. Comportam-se como um espelho seletivo reflexivo, refletindo parte da energia quando a condição de casamento de fase entre o modo propagante e o modo contrapropagante é verificada. As TFBGs apresentam uma inclinação no padrão de modulação do índice e que acoplam luz para modos de casca resultando em bandas de atenuação em comprimentos de onda menores que o do modo fundamental. As LPGs apresentam período de modulação na ordem de centenas de micrometros. Nestes dispositivos o casamento de fase entre o modo de núcleo e os modos propagantes de casca e resultam em diversas bandas de atenuação no espectro de transmissão, sendo que cada banda corresponde ao acoplamento de um modo de casca específico. Como os modos de casca apresentam uma forte interação com o meio externo, estes dispositivos apresentam sensibilidade ao índice de refração do meio (VENGSARKAR *et al.*, 1996).

Similarmente às LPGs, a sensibilidade ao índice de refração do meio verificada nas EFBGs e TFBGs é dada em função da interação do modo ressonante contra propagante e de casca com o meio externo. EFBG é o nome dado a FBG exposta ao processo de corrosão. Uma vez que o modo propagado no núcleo das fibras óticas estão protegidos da interação com o meio externo pela porção da casca, as FBGs tornam-se sensíveis ao meio externo quando submetidas a alguma técnica de redução da casca, como corrosão em ácido fluorídrico (HF). Como resultado, o acoplamento entre os modos e tem suas características, como comprimento de onda e intensidade, moduladas pelo índice de refração externo (CHIAVAIOLI *et al.*, 2017). Este efeito permite a implementação de dispositivos sensores.

Neste contexto, um sensor para medição simultânea de temperatura e salinidade em ambientes costeiros e estuários foi proposto, usando uma FBG e uma EFBG multiplexadas (PEREIRA; FRAZAO; SANTOS, 2004). Em particular, o nível de salinidade é determinante não apenas no desenvolvimento da vida em ambientes aquáticos, mas também como indicador de condutividade da água. Este parâmetro é essencial para adoção de técnicas eletromagnéticas para o estudo da dinâmica das marés, por medição de correntes induzidas geradas por enormes massas de água em movimento. No dispositivo proposto, a temperatura foi medida pela FBG, enquanto que a salinidade foi determinada pela variação do índice de refração água, o qual foi medido pela EFBG. O sensor de temperatura apresentou sensibilidade térmica de $(10,05 \pm 0,05) \text{ pm.}^\circ\text{C}^{-1}$, enquanto que o sensor de salinidade apresentou sensibilidade térmica de $(9,69 \pm 0,06) \text{ pm.}^\circ\text{C}^{-1}$, sensibilidade ao índice de refração de $(7,30 \pm 0,30) \text{ nm.UIR}^{-1}$ (UIR - *Unidade*

de Índice de Refração) e sensibilidade à porcentagem de salinidade de $(1,28 \pm 0,05)$ pm por unidade percentual de salidade para a faixa de 0 a 50% de salinidade.

A sensibilidade das redes de Bragg inclinadas ao meio externo permitiu a sua utilização na medição de soluções de açúcar em água em concentrações de até 60% (CHEN *et al.*, 2.005). A baixa sensibilidade ao índice de refração proporcionada pela inclinação de $0,7^\circ$ foi compensada pela corrosão da fibra multimodo, com dimensão de núcleo de $50 \mu\text{m}$, até o diâmetro de $12 \mu\text{m}$. A concentração da solução de açúcar, de 0 a 60%, equivale aos índices de 1,333 a 1,442. O modo de mais alta ordem da rede de Bragg inclinada e corroída (ETFBG - *Etched Tilted Fiber Bragg Grating*) apresentou maior sensibilidade às variações da concentração de açúcar, apresentando deslocamento de 5,35 nm contra os 2,56 nm do modo fundamental. Desta maneira, o dispositivo EFBG proposto é capaz de detectar variações na ordem de 0,5% da concentração da solução de açúcar.

Um sensor para monitoração da conformidade da gasolina foi proposto com a adoção de uma LPG (FALATE *et al.*, 2.005). Esta rede apresentou um deslocamento em comprimento de onda de 65,5 nm para uma variação do índice na faixa de 1 a 1,4614. A gasolina foi misturada em diferentes proporções em volume com álcool anidro, nafta, aguarrás e tiner. As maiores sensibilidades observadas foram para as misturas de gasolina com álcool anidro e tiner. O sensor foi capaz de detectar concentrações à partir de 8% em volume do adulterante.

Um sensor para detectar a concentração de água em etanol foi proposto utilizando duas EFBGs, uma operando na faixa de 1.300 nm e a outra em 1.500 nm (CORADIN *et al.*, 2.010). Para concentrações acima de 80% de etanol em água, o índice de refração se comporta de maneira anômala, sendo verificado uma diminuição do índice quando o oposto era esperado. Para a temperatura de 25°C , o sensor operando na faixa de 1.300 nm apresentou sensibilidade de $(6.5 \pm 0.2) \text{ nm.UIR}^{-1}$. O sensor operando na faixa de 1.500 nm apresentou sensibilidade de $(2.9 \pm 0.2) \text{ nm.UIR}^{-1}$ para misturas de água-etanol. A limitação imposta para concentrações acima de 80% de etanol foi contornada ao analisar as misturas utilizando apenas um comprimento de onda às temperaturas de 3 e 20°C . A concentração desconhecida é a solução real das raízes da curva de calibração do sensor, obtida com o deslocamento espectral medido. A melhor sensibilidade da EFBG na região de 1.300 nm possibilitou melhores características metrológicas. As incerteza combinadas apresentaram valor de 2,8% para concentrações abaixo de 80% e 7,0% para concentrações acima do valor crítico de 80%.

A detecção de traços de cádmio foi proposta utilizando LPG e EFBG (RAIKAR *et al.*, 2.012). O Cd é um contaminante que também pode estar presente em águas subterrâneas. A resolução CONAMA n° 396 de 2.008, em conformidade com a organização mundial de saúde (OMS), admite o limite máximo de 0,005 ppm de Cd em água. O sensor proposto é formado por uma LPG e uma EFBG e foram utilizadas para determinar a concentração Cd em água. Apesar de não terem sido funcionalizadas, os dispositivos foram capazes de detectar concentrações de 0,01 a 0,04 ppm de Cd, apresentando um deslocamento na ordem de 10 nm para a LPG e 0,07 nm para a EFBG. Os resultados demonstraram-se coerentes com os obtidos pelas técnicas

de espectroscopia de absorção atômica (AAS - *Atomic Absorption Spectrometer*) e acoplamento de plasma indutivo (ICP - *Inductively Coupled Plasma*).

Partindo da premissa de que modos propagantes de casca podem apresentar sensibilidades até mil vezes superiores aos modos de núcleo contrapropagantes, um sensor com redes de Bragg excessivamente inclinadas (Ex-TFG - *Excessively Tilted Fiber Grating*) foi proposto como alternativa para melhorar a resposta de sensores FBG ao índice de refração do meio (YAN *et al.*, 2015). Redes com inclinação de 81° foram gravadas nas fibras comerciais SM1500 e SMF-28. Estas fibras apresentam relação do diâmetro núcleo casca de 4,2/80 μm e 9/125 μm respectivamente. Suas respostas foram comparadas adotando óleos dos laboratórios Cargille. A fibra SM1500 apresentou um desempenho quase cinco vezes superior à fibra SMF-28. Para o índice de interesse biológico de 1,345, a Ex-TFG na fibra SM1500 apresentou resposta de $1.180 \text{ nm.UIR}^{-1}$, enquanto que a fibra SMF-28 apresentou a resposta de 200 nm.UIR^{-1} . As sensibilidades apresentadas são adequadas para medição de pequenas variações em meios de interesse químico e biológico, devendo as medições serem realizadas em transmissão. Maiores sensibilidades podem ser obtidas caso alguma técnica de redução de casca seja empregada.

Na área de matrizes energéticas renováveis, um sensor para verificação de conformidade do processo de produção de biodiesel foi proposto por Corotti et al (COROTTI *et al.*, 2015). O sensor utiliza EFBGs gravadas em fibras óticas multimodo, cujo perfil de índice de refração permite medição de índices até o valor 1,4682. O biodiesel puro apresenta índice de 1.4562. Além de expandir a faixa dinâmica dos sensores de índice de refração em fibra ótica, a faixa de medição verificada neste sensor permite determinação da presença de 0 a 70% de óleo no biodiesel. Valores acima de 1,4562 podem indicar que o processo de transesterificação não foi completo, ou que o biodiesel encontra-se adulterado.

Fibras óticas plásticas (POF - *Plastic Optical Fiber*) têm ganho notoriedade nas pesquisas com biosensores. Um sensor para medição de colesterol foi proposto utilizando uma POF curvada e com 5 ranhuras sobre essa região (YUNianto *et al.*, 2017). As medições consideraram as variações de intensidade em transmissão quando o sensor era exposto a amostras de soro de sangue com diferentes concentrações de colesterol. Operando no espectro visível a partir de um laser He-Ne emitindo a 632,80 nm, o sistema sensor foi capaz de detectar concentrações de colesterol no soro de sangue na faixa de 140 mg.dl^{-1} a 250 mg.dl^{-1} .

Apesar das fibras óticas constituírem uma rica plataforma para o desenvolvimento de diversos sistemas sensores, as suas reduzidas sensibilidades e nulas seletividades limitam seu uso em aplicações de natureza química e biológica (ELOSUA *et al.*, 2017). Progressos recentes na pesquisa de materiais funcionais como polímeros, nanopartículas, nanotubos de carbono e grafeno têm auxiliado a contornar esta limitação. A imobilização destes materiais sobre a região sensora pode contribuir com a seletividade a analitos específicos. Polímeros podem apresentar grupos funcionais, que ao se ligarem a analitos específicos têm suas característica óticas como o índice de refração ou absorvância alteradas. Variações de índice podem ser detectadas pelo campo evanescente da fibra ótica, permitindo ao sistema sensor correlacionar a variação de ín-

dice com a presença ou concentração do analito. A imobilização de polímeros, nanotubos de grafeno ou estruturas MOF alteram a morfologia sobre a região sensora, aumentando a rugosidade e área de superfície do elemento sensor, contribuindo para aumento da sensibilidade do dispositivo (YIN *et al.*, 2018).

A possibilidade do uso de uma grande variedade de rotas químicas sintéticas para obtenção de uma rede polimérica com estrutura bem definida resulta em materiais com excelentes propriedades macroscópicas. Já o controle da estrutura em escala nanométrica permite a criação de filmes finos cujas propriedades físicas, químicas e óticas são superiores às verificadas nos materiais em escala macroscópica. Em função disso a adoção de revestimentos poliméricos em fibras óticas permitem a medição de diversos parâmetros com diferentes seletividade, sensibilidade e tempo de resposta. O revestimento polimérico pode então desempenhar duas funções distintas em um sistema sensor. Ele pode assumir o protagonismo como elemento sensor ou pode se comportar como uma matriz para imobilização de um transdutor químico específico (RIVERO; GOICOECHEA; ARREGUI, 2018).

Filmes poliméricos empregados para o aprisionamento de materiais sensíveis ao analito visam promover uma interação adequada entre o analito e o material sensor. Também permitem adequada distribuição do material sensor, evitando a ocorrência de agregação do material, o que resulta em perdas de sensibilidade. Os polímeros também podem desempenhar um papel ativo no mecanismo de detecção. O elemento ativo do polímero pode modificar sua morfologia, alterando sua espessura e rugosidade por inchaço, ou sua adsorção seletiva a pequenas moléculas (ACHA *et al.*, 2017).

Biossensores, que constituem uma categoria derivada dos sensores químicos, podem ser construídos sobre fibras óticas. Uma camada funcionalizada com um elemento de reconhecimento biológico, como um anticorpo, pode ser imobilizada sobre a região sensora da fibra. A interação do antígeno presente no meio com o anticorpo altera as propriedades óticas da camada imobilizada. Esta alteração é percebida pelo campo evanescente, responsável pelo mecanismo sensor, que identifica a ligação do antígeno e sua concentração no meio. A adoção de elementos de reconhecimento biológicos como enzimas ou anticorpos conferem especificidade ao sensor, tornando desnecessária a adoção de um marcador específico. Em função disso outras biomoléculas presentes no meio não interagem com o elemento de reconhecimento biológico, não alterando assim as características de propagação da fibra ótica (CHIAVAIOLI *et al.*, 2017).

Uma EFBG foi utilizada para detectar a hibridização de uma única faixa de DNA (CHRYSSIS *et al.*, 2005). O DNA foi imobilizado sobre a superfície de uma fibra corroída usando glutaraldeído. Uma sonda de DNA foi hibridizada, tendo sido detectada uma mudança de comprimento de onda de 73 pm, que corresponde a uma alteração de índice de refração de $2,5 \times 10^{-3}$. Como a mudança de comprimento de onda foi detectada, o DNA não precisou ser rotulado com uma partícula fluorescente para ser identificado, simplificando o processo.

Um sensor de oxigênio por fluorescência foi desenvolvido, utilizando a técnica de deposição camada por camada (LBL - *Layer by Layer*) para imobilizar o material sensor na ex-

tremidade distal de uma fibra ótica (ELOSUA *et al.*, 2015). Sensores para detecção de oxigênio são relevantes em aplicações biomédicas, na indústria alimentícia, monitoramento da qualidade do ar e segurança em ambiente de trabalho. Pelo fato do oxigênio ser extremamente inflamável, sensores em fibras óticas tornam-se adequados para sua monitoração uma vez que não utilizam corrente elétrica, não apresentando riscos de induzir faíscas. O elemento sensor, PtTFPP, pertencente à categoria das porfirinas, que são moléculas com um átomo de transição metálica em seus núcleos. O PtTFPP é coordenado com o gás alvo, neste caso, o oxigênio molecular. Para deposição do PtTFPP por LBL, os autores fizeram uso de micelas. O PtTFPP foi dissolvido em acetona e misturado a uma solução de dodecil sulfato de sódio (SDS), utilizado como o surfactante (aniônico) da deposição LBL. O polímero Poli (Cloridrato de Alilamina) (PAH) foi utilizado como polication, auxiliando no aprisionamento do elemento sensor. Após dez repetições do ciclo de deposição, a estrutura apresentou boa rugosidade e porosidade, requisitos necessários para sensores gasosos. O sensor apresentou reversibilidade, tendo sido capaz de detectar variações de 0 a 100% de O₂ com tempo de resposta médio de 5 minutos e tempo de retorno médio de 8 minutos.

Um sensor de pH foi proposto ao utilizar a técnica de deposição LBL sobre uma EFBG (SHIVANANJU *et al.*, 2014). Foi utilizada uma fibra SM1500, com diâmetro de casca de 80 μm e diâmetro de núcleo de 4,2 μm , com índice de refração de núcleo de 1,4749. Um filme foi formado pela deposição intercalada de 6 camadas de polieletrólitos fracos. A estrutura formada apresenta espessura na ordem de 100 nm, formada pelo polímero catiônico cloridrato de poli alilamina (PAH) e um polímero aniônico de ácido poli acrílico (PAA), sob pH de 5,5. O grau de ionização desses polieletrólitos é sensível a variações do pH do meio, sofrendo conformações estruturais de acordo com a acidez do meio. Estas conformações estiram a região sobre a EFBG, causam deslocamento espectral do sinal medido. O sistema pode ser utilizado de maneira reversível para medições de pH na faixa de 5 a 10, apresentando resolução de 0,10638 unidades de pH.

Um sensor baseado em FBG recoberto com um polímero vítreo de acetato de celulose foi proposto para a detecção de compostos químicos encontrados em salas limpas de microeletrônica e em instalações industriais (BOLAND *et al.*, 2006). O acetato de celulose é uma matriz polimérica capaz de concentrar constituintes químicos no interior de sua estrutura. Ele é transparente e apresenta excelente rigidez em função do seu elevado módulo de Young. Quando imerso em alguns analitos, o acetato de celulose se expande, podendo causar o estiramento de uma FBG sobre a qual ele esteja depositado. O sensor proposto foi imerso em diversos analitos, entre eles o peróxido de hidrogênio a 3%, a dimetilformamida, o sulfóxido de Metila e o hidróxido de amônio. O sensor apresentou deslocamento espectral de 1 a 80 pm, com comportamento reversível após lavagem em água deionizada. A fibra utilizada não foi exposta a nenhuma alteração estrutural como desgaste da casca ou corrosão. Este aspecto garante a manutenção da robustez mecânica da fibra e que a sua integridade estrutural não seja degradada. Estes fatores

tornam-se relevantes para aplicações em ambientes hostis sob fortes vibrações, estiramentos e temperaturas elevadas.

Um detector de sulfato de hidrogênio (H_2S) gasoso foi proposto, baseado em uma FBG recoberta com prata, para ser empregado em perfuração de poços de petróleo (ZHOU *et al.*, 2014). Após a remoção da camada de acrilato sobre a rede, um espelho de prata foi criado sobre a casca da fibra ótica. A morfologia do filme de prata é alterada pela adsorção do H_2S em sua superfície, o que altera as condições de contorno na interface casca-filme pela ligação do enxofre com a prata. A interação do campo evanescente nesta interface modula o sinal refletido, repercutindo na diminuição da amplitude do sinal em função da concentração do gás de H_2S . O sensor apresentou resposta linear na faixa de 0 a 9,32% de H_2S , com uma variação de 0,332 % de amplitude e deslocamento espectral de 30 pm para o vermelho.

Um sensor para detecção ótica de glicose tipo D e de hemoglobina glicada (HbA_{1c}) foi proposto com uma EFBG recoberta com ácido aminofenilboron (APBA)-funcionalizada com óxido de grafeno reduzido (RGO - *Reduced Graphene Oxide*) (SRIDEVI *et al.*, 2015). O controle da HbA_{1c} é importante pois alterações nos seus valores são um indicador da diabetes mellitus. Trata-se de uma grave doença metabólica que pode levar a doenças micro e macrovasculares, cegueira, insuficiência renal, cicatrização lenta de feridas, doença cardiovascular, insuficiência renal crônica e retinopatia diabética. FBGs incritas em fibras óticas monomodo padrão foram utilizadas, apresentando diâmetro final de 10 μm após a corrosão. O complexo APBA-RGO foi preparado pela redução de folhas de óxido de grafeno usando moléculas APBA, seguidas funcionalização simultânea de monômeros APBA através de interações π - π na superfície das folhas do GO reduzido. O sensor EFBG recoberto com 4APBA-RGO apresentou sensibilidade superior ao sensor EFBG recoberto com 3APBA-RGO, apresentando resposta linear na faixa de interesse clínico para estimativa média de concentração de glicose no sangue. O sensor demonstrou elevada seletividade, com desvios negligenciáveis quando exposto a interferentes como lactose, galactose, soro de albumina bovino e amostras de hemoglobina. O sensor apresentou desempenho superior a outras análises existentes, apresentando limite de detecção da glicose tipo D de 1 nM para uma faixa linear de detecção que se estende até 10mM. Para a HbA_{1c} , variação da faixa linear de 86 nM a 230 nM foi verificada.

Um sensor para detecção de compostos orgânicos voláteis (VOC - *Volatile Organic Compounds*) foi desenvolvido ao se revestir uma rede de período longo de 110,7 μm de comprimento com um filme fino de estrutura metálica de imidazol zeolítico (ZIF-8) (HROMADKA *et al.*, 2015). A estrutura de ZIF-8 consiste de íons de zinco coordenados por quatro anéis de imidazolato com grandes cavidades (11,6 Å) e pequenos poros (3,4 Å). Trata-se de um material cristalino com porosidade ajustável, que apresenta grande área de superfície interna, além de funcionalidade orgânica, sendo atribuído aos ZIFs a propriedade de adsorção com propriedade de peneiramento molecular. O filme foi imobilizado utilizando a técnica de cristalização in situ em uma lâmina onde a LPG encontrava-se fixada, aplicando camada sobre camada. Foi avaliada a resposta de sensores com duas e cinco camadas. Testes preliminares foram realiza-

dos com acetona, etanol, metanol e propanol-2, com tempo de resposta em até três minutos e tempo de recuperação até 10 minutos, influenciadas pela taxa de evaporação, que varia com o grupo funcional. A maior sensibilidade foi registrada no sensor com cinco ciclos de crescimento na detecção de metanol, exposto a atmosfera variando de 1.790 a 27.900 ppm, com limite de detecção de 1.454 ppm.

Um interferômetro na configuração Mach-Zehnder foi proposto para detecção de amônia gasosa ao se revestir duas LPGs de -3dB com grafeno (HAO; CHIANG, 2.017). Uma camada de grafeno, crescido em um substrato de polimetil-metacrilato (PMMA - *poly(methyl methacrylate)*), foi solta em água deionizada e então transferida e envolta na região entre as duas LPGs. O PMMA foi removido após imersão da região recoberta em acetona por 30 minutos. Alterações na fase dos modos de casca foram verificados quando a adsorção de moléculas de NH₃ alteraram a condutividade do revestimento de grafeno, causando um desvio espectral proporcional à concentração do gás. A sensibilidade de 3 pm.ppm⁻¹ foi verificada para uma faixa de 10 a 180 ppm.

A qualidade do ar em ambientes internos está relacionada a variáveis como umidade relativa, temperatura e compostos orgânicos voláteis. Para monitorar estas variáveis um sensor composto por três LPGs multiplexadas no mesmo canal foi montado (HROMADKA *et al.*, 2.017). Cada LPG ficou responsável pela medição de uma das variáveis, sendo que a LPG responsável pela medição da umidade relativa do ar foi recoberta com 5 camadas do revestimento mesoporoso de sílica nanoparticulada (SiO₂ NPs), depositado via LBL. A LPG responsável pela detecção dos compostos orgânicos voláteis foi revestida com 8 camadas de SiO₂ NPs, se valendo da mesma técnica. A sensibilidade aos VOCs deu-se em função de posterior funcionalização com p-sulphanatocalix[8]arene (CA[8]). Os valores da umidade relativa e da temperatura obtida pelo sensor divergiram de 0,5 °C e 5% em relação aos sensores comerciais utilizados. A avaliação dos VOCs foi realizada pela exposição do sensor a vapores de acetona, benzeno, clorofórmio e tolueno em uma câmara de teste, tendo sido capaz de detectar as concentrações de 298.000 ppm, 125.000 ppm, 210.000 ppm e 28.000 ppm respectivamente.

Uma plataforma para detecção rápida do peptídeo humano N-terminal tipo B-pro natriurético (NT-proBNP) foi proposta utilizando Ex-TFGs (LUO *et al.*, 2.017). O marcador NT-proBNP é um fragmento não bio ativo que contém 76 terminais de aminoácidos. É considerado um excelente biomarcador pois reflete a expansão do volume ventricular, sobrecarga de pressão, indica presença de danos no miocárdio e sua extensão. Anticorpos monoclonais anti-NT-proBNP (MAbs - *Monoclonal Antibodies*) com alto grau de pureza foram imobilizados na superfície da fibra através da proteína estafilococo A (SPA - *staphylococcal protein A*). Ensaios imunológicos foram realizados *in vitro*, monitorando o deslocamento espectral ressonante da Ex-TFG com os MAbs anti-NT-proBNO imobilizados. A menor concentração detectada foi de 0,5 ng.ml⁻¹ por NT-proBNP, e uma sensibilidade média de 45,967 pm.ng⁻¹.mL para a faixa de concentração de 0 a 1 ng.ml⁻¹ de NT-proBNP. A especificidade ao NT-proBNP foi verificada ao expor o sistema sensor a diversas amostras de soro humano. Apesar da plataforma não se

demonstrar tão sensível quanto a plataforma de ensaio imunoabsorvente ligados por enzima (ELISA - *Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay*), ela demonstra potencial elevado como diagnóstico precoce em pacientes com sintomas de falhas no coração por permitir fácil e rápida operação, resultados mais consistentes além de não demandar reagentes ou equipamentos de custo elevado.

1.4 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de um sensor químico para detecção de gases, baseado em redes de Bragg em fibras óticas corroídas, funcionalizado com filme polimérico para detecção de amônia.

Como objetivos específicos, pretende-se estudar as propriedades óticas dos filmes formados com uso do polímero PCDTBT, pela técnica de deposição por gotejamento (*drop casting*). Pretende-se estudar a concentração da solução que propicie uso em EFBG, de modo a possibilitar as condições de guiamento e melhor resposta do sensor formado à exposição de diferentes concentrações de amônia. As propriedades morfológicas do filme formado serão alvo de estudo, buscando estabelecer a relação existente entre solvente utilizado, espessura do filme, rugosidade e índice de refração com a resposta do sensor EFBG. Pretende-se realizar estudo similar com o filme formado pela molécula do derivado de perileno e com o filme formado pela mistura das soluções destes dois compostos, buscando estabelecer a proporção da mistura que propicie a melhor resposta do sensor EFBG à exposição a diferentes concentrações de amônia. Pretende-se determinar as relações existentes entre as propriedades do filme formado e a quantidade do analito sob análise, de modo a desenvolver um sensor com sensibilidade conhecida. Pretende-se avaliar o mecanismo de ligação da amônia ao filme formado, bem como o seu impacto nas propriedades óticas do filme, de modo a compreender o funcionamento do sensor EFBG com o filme funcionalizado. Pretende-se verificar o efeito de outras técnicas de deposição de filme, como imersão (*dip Coating*) e rotação (*spin Coating*), sobre a resposta da EFBG, e desenvolver um modelo matemático para a resposta do sensor.

1.5 Estrutura do Trabalho

Esta tese está estruturada em seis capítulos. No primeiro capítulo os sensores químicos foram definidos. O estado da arte enfatizou sensores químicos desenvolvidos com sensores óticos em redes de Bragg e apresentou sensores químicos desenvolvidos com a adoção de filmes poliméricos.

O segundo capítulo apresenta o embasamento teórico para o desenvolvimento deste trabalho, abordando FBGs, técnica de gravação e corrosão, além do polímero e da molécula utilizada.

O terceiro capítulo apresenta o artigo intitulado Estudo Numérico e Experimental de Sensores de Índice de Refração Baseados em Redes de Bragg Inscritas em Fibras Multimodo (*Experimental and Numerical Study on Refractive Index Sensors Based on Fibre Bragg Gratings Inscribed in Multimode Fibre*)(KUHNE *et al.*, 2018), onde a resposta ao índice de refração do meio de uma FBG corroída, inscrita em uma fibra ótica multimodo, é comparada com a resposta de outra FBG corroída, inscrita em uma fibra ótica monomodo. Os resultados demonstraram que a sensibilidade ao índice de refração do meio e que a faixa de dinâmica dos índices percebidos pela EFBG inscrita em fibra multimodo, com diâmetro na ordem de $17,1 \mu\text{m}$, são maiores do que as verificadas em uma EFBG monomodo, com diâmetro na ordem de $18,4 \mu\text{m}$. Como exemplo de aplicação prática, o desempenho de ambos os sensores foi comparado durante a determinação da concentração de uma mistura de biodiesel e óleo vegetal. Essa relação é importante para verificar a qualidade do biodiesel formado após o processo de transesterificação. A fibra multimodo se demonstrou vantajosa por ter apresentado maior sensibilidade ao meio externo e resposta a uma faixa maior de índices de refração. Outro aspecto relevante é a maior robustez mecânica apresentada pelo sensor, uma vez que uma fibra ótica monomodo apresenta sensibilidade similar com dimensões na ordem de $9,5 \mu\text{m}$, equivalente às dimensões do núcleo da fibra.

O quarto capítulo apresenta o artigo intitulado Modelos de Estimativas para a Curva de Resposta de EFBGs (*Estimation Models for the Refractive Index Response Curve of EFBGs*) (KUHNE *et al.*, 2020b), onde modelos de estimativa de respostas de EFBGs ao índice de refração do meio foram simulados computacionalmente e verificados com dados experimentais. Simulação numérica foi empregada para verificar a dependência do índice de refração efetivo do modo fundamental de núcleo com o raio da fibra e o índice de refração do meio. Um modelo matemático empírico foi desenvolvido com os resultados simulados, do qual derivou os modelos de estimativa. A curva de resposta foi estimada a partir de uma curva de calibração de referência, utilizando duas abordagens diferentes: interpolação e extrapolação. A interpolação foi realizada com a resposta do comprimento de onda da EFBG a dois meios com diferentes índices de refração, e a curva de resposta obtida pela solução de equações lineares. A extrapolação foi realizada com o deslocamento espectral durante o processo de corrosão, o qual foi usado para derivar um fator multiplicativo para a curva de calibração. As curvas de respostas dos modelos estimados apresentaram boa concordância com os resultados experimentais para índice de refração entre 1,333 e 1,458, que corresponde à faixa de operação dos sensores baseados em fibra ótica.

O quinto capítulo apresenta o artigo intitulado Birrefringência Induzida por *Drop Cast* em Sensores EFBG de Amônia (*Induced Birefringence by Drop Cast in EFBG Ammonia Sensors*)(KUHNE *et al.*, 2021), onde um filme fino, resultante da deposição por *drop cast* do derivado de perileno dissolvido em clorobenzeno com o copolímero PCDTBT, induziu birrefringência em uma EFBG. Uma separação na banda de reflexão, que é característica do efeito de birrefringência, foi verificada após a deposição do filme. A resposta dos dois picos formados

foi modelada, em função do tempo, por um par de funções exponenciais, às quais foram atribuídas o processo de adsorção e difusão das moléculas do gás no filme microestruturado. Ambos os processos alteram as condições de contorno do modo propagante, o que permite a detecção indireta de amônia pelo deslocamento espectral da EFBG. Medições experimentais permitiram a detecção de concentrações de 3 ppm (partes por milhão) a 41.700 ppm. A curva de calibração foi plotada para a região de 27 ppm a 6.960 ppm. O pico birrefringente e o pico ressonante de Bragg apresentaram diferentes sensibilidades, o que pode indicar o potencial intrínscico para medição multi parâmetros. A birrefringência pode ser atribuída à uma distribuição assimétrica do filme sobre a região corroída. Esta hipótese foi avaliada numericamente e comparada ao resultado experimental.

O último capítulo apresenta as conclusões e propostas para futuros trabalhos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os fundamentos teóricos das redes de Bragg em fibras óticas, englobando o princípio de funcionamento, produção e os mecanismos que possibilitam sua aplicação como elemento sensor para detecção de parâmetros físicos e químicos são apresentados. Uma breve discussão sobre polímeros e a molécula do derivado de perileno, elementos fundamentais de um dos trabalhos desenvolvidos, é realizada.

2.1 Redes de Bragg

O efeito da fotossensibilidade em fibras óticas foi verificado pela primeira vez por Hill e sua equipe em 1.977. Trata-se de um efeito não linear, verificado após intensa exposição à luz em comprimentos de onda específicos, cujo resultado é a alteração do índice de refração do núcleo de fibras óticas dopadas com germânio (HILL *et al.*, 1.978). Sua descoberta pavimentou o caminho para o desenvolvimento de sensores em fibras óticas baseados em redes de Bragg.

Inicialmente chamadas de redes de Hill, o termo redes de Bragg foi adotado após a verificação de que a condição de Bragg¹ se aplicava às estruturas periódicas formadas no núcleo da fibra ótica (SHEKAR *et al.*, 2.021).

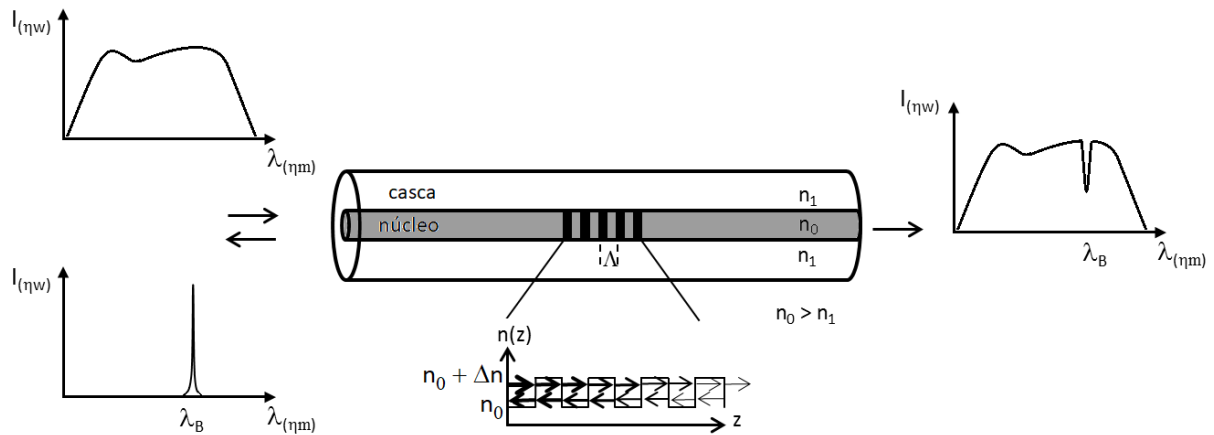
Apesar de proposta inicialmente por Hill et al. como um filtro ajustável para separação de canais em sistemas de multiplexação por divisão de comprimento de onda (WDM - *Wavelength Division Multiplexed*), as pesquisas envolvendo FBGs a muito extrapolaram o campo das telecomunicações. Sua versatilidade tem permitido sua adoção nos mais diversos campos de pesquisa: FBGs podem ser aplicadas no monitoramento estrutural de edificações, como realizado na ponte Trezói (COSTA; FIGUEIRAS, 2.012) e na igreja da Santa Casa da Misericórdia (LIMA *et al.*, 2.008), ambos em Portugal; na determinação da qualidade e conformidade de combustíveis como biodiesel (COROTTI *et al.*, 2.015); no estudo de distribuição de carga e deflexão do formato da asa em projetos de veículos aéreos (NICOLAS; SULLIVAN; RICHARDS, 2.016); como ferramenta para o diagnóstico precoce de lesões em cavalos de competição (GALVAO *et al.*, 2018); em sistema tátil de mão robótica (MASSARI *et al.*, 2019); e até como proposta de sistemas para detecção e localização de impactos por micrometeoritos e lixo espacial na fuselagem de veículos espaciais (RICKMAN *et al.*, 2.017).

As redes de Bragg em fibras óticas consistem em uma perturbação periódica do índice de refração no núcleo da fibra, obtida após uma intensa exposição a um padrão de interferência na região do ultra violeta (UV) (MELTZ, 1.996). Elas operam como um filtro espectral, permitindo a reflexão de uma estreita faixa de comprimentos de onda. O princípio de funcionamento de uma FBG está ilustrado na Figura 1, onde pode ser notado um estreito pico refletido na extremidade

¹ Proposta por William Lawrence Bragg e William Henry Bragg em 1913, utilizada para determinar a periodicidade de estruturas cristalinas em função da difração do raio x, pela relação $n\lambda = 2d\sin\theta$, sendo n a ordem do raio difratado, λ o comprimento de onda do raio x, d a distância entre as camadas adjacentes de átomos e θ o ângulo entre o raio incidente e as camadas do sólido cristalino (RUSSEL, 1994).

na qual a luz é acoplada, no lado esquerdo da ilustração, e a formação de um vale no sinal transmitido, na outra extremidade da fibra ótica.

Figura 1 – Diagrama de funcionamento de uma FBG, no qual uma componente da luz de uma fonte de banda larga é acoplada para modos contrapropagantes enquanto que o restante se propaga para a outra extremidade da fibra.



Fonte: Autoria própria (2.022).

O funcionamento das FBGs é regido pela reflexão de Fresnel, onde a luz que se propaga em meios com diferentes índices de refração sofre simultaneamente reflexão e refração nas suas interfaces. Ao incidir em uma FBG, o feixe de luz sofre espalhamento sucessivo e coerente em cada plano de perturbação de índice de refração (HILL; MELTZ, 1.997). Caso as condições de conservação de energia e do momento sejam satisfeitas, uma porção do feixe incidente será acoplada em um modo de núcleo contra propagante, em comprimento de onda específico, dado por:

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (1)$$

onde λ_B é o comprimento de onda ressonante de Bragg, n_{eff} é o índice de refração efetivo do modo de núcleo da fibra ótica e Λ é o período dos planos de perturbação do índice de refração, também conhecido como período de modulação da rede (OTHONOS; KALLI, 1.999).

O índice de refração efetivo é apresentado na equação 2, onde n_0 é o índice de refração do núcleo da fibra ótica e n_1 é o índice de refração da casca da fibra ótica (KASHYAP, 1.999).

$$n_{eff} = n_1 \left[\left(\frac{n_{eff}^2 - n_1^2}{n_0^2 - n_{eff}^2} \right) \left(\frac{n_0 - n_1}{n_1} \right) + 1 \right] \quad (2)$$

O perfil do índice de refração de uma FBG uniforme inscrita em uma fibra ótica mono-modo é expresso por:

$$n(z) = n_0 + \Delta n \cos\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \quad (3)$$

onde n_0 é o índice de refração do núcleo da fibra ótica, Δn é a amplitude da modulação do índice de refração induzida (tipicamente na ordem de 1×10^{-5} a 1×10^{-3}) e z é a distância ao longo do eixo longitudinal da fibra ótica.

A refletividade de uma FBG com amplitude de modulação e período constantes é dada por:

$$R(l, \lambda) = \frac{\Omega^2 \sinh^2(sl)}{\Delta k^2 \sinh^2(sl) + s^2 \cosh^2(sl)} \quad (4)$$

onde $R(l, \lambda)$ é a refletividade dada em função do comprimento da rede l e do comprimento de onda λ , Ω é o coeficiente de acoplamento, $\Delta k = k - \pi/\lambda$ é o módulo de variação do vetor de onda, k é a constante de propagação dada por $k = 2\pi n_0/\lambda$ e $s^2 = \Omega^2 - \Delta k^2$.

O coeficiente de acoplamento Ω , para variações senoidais do índice de refração ao longo do eixo da fibra, é dado por:

$$\Omega = \frac{\pi \Delta n}{\lambda} M_p \quad (5)$$

em que M_p é uma fração da potência do modo confinada no núcleo da fibra.

Assumindo a formação de redes uniformes, M_p pode ser aproximado por $1 - \nu^2$, sendo que ν é a frequência normalizada dada por $\nu = (2\pi n_0) a (n_0^2 - n_1^2)^{1/2}$. O parâmetro a é o raio do núcleo da fibra ótica, n_0 é o índice de refração do núcleo e n_1 é o índice de refração da casca. Uma vez que Δk assume valor nulo para o comprimento de onda central de Bragg, a refletividade passa a ser expressa da seguinte maneira:

$$R(l, \lambda) = \tanh^2(\Omega l) \quad (6)$$

A refletividade é proporcional a intensidade da modulação do índice de refração induzido e ao comprimento da rede formada.

A equação 1 mostra a dependência do comprimento de onda de Bragg com o índice de refração efetivo do modo de núcleo e com o período de modulação. Esses parâmetros, por sua vez, podem ser afetados por deformações mecânicas e/ou variações de temperatura sobre a FBG, resultando em uma variação na posição em comprimento de onda do espectro da rede de Bragg. Diferenciando a condição de Bragg da equação 1 em relação à temperatura (T) e à deformação mecânica longitudinal (l), chega-se à equação 7, que mostra a dependência do comprimento de onda ressonante de Bragg em relação a variações térmicas e deformações mecânicas (OTHONOS; KALLI, 1999).

$$\Delta \lambda_B = [2(\Lambda \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial l} + n_{\text{eff}} \frac{\partial \Lambda}{\partial l}) \Delta l] + [2(\Lambda \frac{\partial n_{\text{eff}}}{\partial T} + n_{\text{eff}} \frac{\partial \Lambda}{\partial T}) \Delta T] \quad (7)$$

A primeira parcela da equação 7, entre colchetes, representa o efeito elasto-ótico e de deformação mecânica. Estes efeitos indicam a variação que o índice de refração efetivo e que o período de modulação sofrem devido ao estiramento da fibra. A segunda parcela representa o

efeito termo-ótico e a expansão térmica, que indicam a variação que o índice de refração efetivo e que o período de modulação sofrem devido à variação da temperatura. Tais efeitos podem agir simultaneamente sobre a FBG, conferindo ao sensor sensibilidade cruzada a perturbações térmicas e mecânicas. Caso uma dessas variáveis esteja presente no sistema e não seja o objeto de medição, mecanismos de compensação devem ser adotados.

Adicionalmente, a equação acima demonstra que as FBGs são inerentemente sensores de temperatura e de deformação mecânica. Outras variáveis, como o índice de refração do meio, podem ser monitoradas por sensores baseados em FBG, o que é visto no item 2.3. Uma vez que as FBGs não são originalmente sensíveis a esta grandeza, uma alternativa para medição direta do índice de refração do meio consiste na alteração da estrutura física da fibra ótica, como desgaste ou redução da casca sobre a região da rede (KUMAZAKI *et al.*, 2.001), abordado no item 2.4.

2.2 Fabricação de redes de Bragg

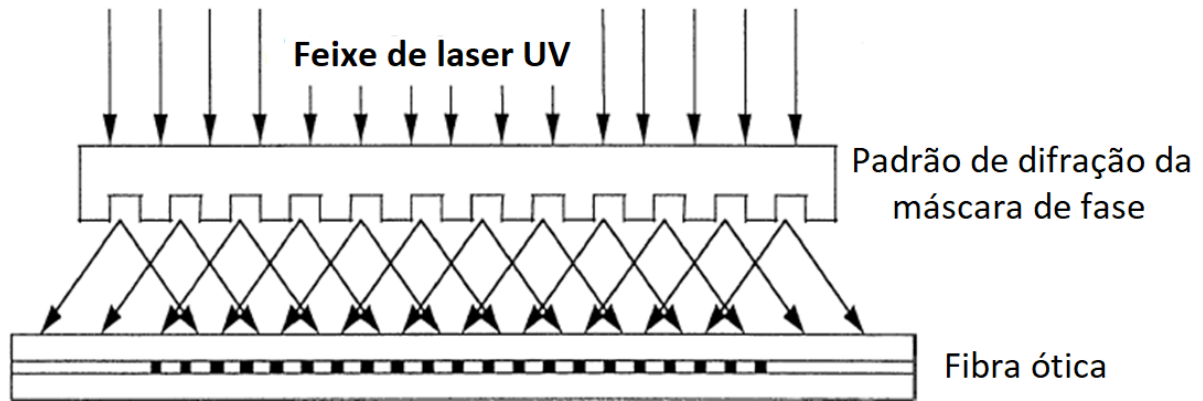
A perturbação periódica do índice de refração, que caracteriza uma rede de Bragg, pode ser induzida por diversas técnicas: método interferométrico (MELTZ; MOREY; GLENN, 1.989); gravação ponto-a-ponto com laser de femtosegundos (WANG *et al.*, 2.015); máscaras de fase (HILL *et al.*, 1.993).

As redes verificadas originalmente por Hill *et al.* foram formadas a partir de um laser de íons Argônio, com emissão contínua no azul (488 nm), iluminando um trecho de fibra ótica monomodo. Em seu experimento, Hill observou que a intensidade da luz refletida, inicialmente baixa em função da reflexão de Fresnel na extremidade clivada da fibra, tornou-se gradativamente mais intensa até que quase toda luz incidente fosse refletida. O aumento da refletividade foi atribuído à fotossensibilidade, efeito não linear desconhecido até a presente época, que permite uma alteração permanente do índice de refração no núcleo da fibra ótica dopada com germânio. A luz coerente emitada pelo laser interferiu com a luz refletida pela extremidade da fibra, formando um padrão de ondas estacionárias. Como resultado, foi verificada alterações do índice de refração nos pontos de máximo, resultando em uma estrutura periódica de variação de índice de refração (HILL; MELTZ, 1.997). As redes produzidas por este método de gravação, conhecido como gravação interna, são chamadas de rede de Hill e possuem como limitações a operação apenas no comprimento de onda visível e com o comprimento de onda de operação próximo ao da gravação.

O uso da técnica de máscara de fase para gravação de FBGs se tornou popular em função da sua simplicidade na implementação, menor sensibilidade à vibração e alinhamento, além de demandar uma fonte de menor coerência (SINGH *et al.*, 2.005). Em sua configuração clássica, uma rede de difração é utilizada para separar o feixe proveniente de um laser em diversas ordens de difração, que interagem entre si gerando o padrão de interferência responsável por modular

especialmente o índice de refração do núcleo da fibra ótica. Uma representação esquemática do processo pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Representação esquemática do padrão de interferência na gravação de uma FBG com iluminação direta da máscara de fase.



Fonte: Adaptado de OTHONOS e KALLI (1.999, p. 155).

Os feixes de laser na região do UV podem ser obtidos por lasers excímeros, que emitem em 193 nm quando utilizam fluoreto de argônio (ArF) e em 248 nm quando utilizam fluoreto de criptônio (KrF).

A máscara de fase é obtida pela produção de depressões periódicas em uma das superfícies da placa de sílica fundida, sendo o período denominado Λ_{mf} . O perfil da superfície periódica de difração é confeccionado de modo a permitir que o feixe UV incidente na máscara de fase minimize os feixes difratados de ordem 0 (tipicamente a 3% da energia transmitida) e maximize os feixes difratados de ordem +1 e -1 (tipicamente a 35% da energia transmitida). Tem-se, assim, um padrão de franjas de campo próximo criado pela interferência dos feixes difratados de ordem +1 e -1 sobre a fibra posicionada atrás da máscara de fase, fotoimprimindo a modulação do índice de refração (HILL *et al.*, 1.993).

O período das franjas criadas na fibra, também conhecido como período de modulação Λ , é metade do Λ_{mf} :

$$\Lambda = \frac{\Lambda_{mf}}{2} \quad (8)$$

Lentes cilíndricas podem ser empregadas para focalizar o padrão de franjas sobre o núcleo da fibra, a qual deve estar levemente afastada da máscara de fase (OTHONOS; LEE, 1.995).

2.3 Sensibilidade ao meio externo

Aplicações tradicionais de fibras óticas, como transmissão de dados, apresentam o modo propagante de núcleo protegido do meio externo pela porção da casca. As condições de fronteira para a ocorrência da reflexão interna total, que é uma das condições para a verificação

da propagação da luz nas fibras óticas, impõe a existência de um campo elétrico na região da casca. Este campo, conhecido como campo evanescente, se propaga na casca ao longo região de fronteira núcleo/casca da fibra ótica (KASAP, 2.012), e é dado pela equação 9:

$$E_{t,\perp}(y,z,t) \propto e^{-\alpha_2 y} e^{-j(\omega t - k_{iz} z)} \quad (9)$$

onde $k_{iz} = k_i \text{sen}(\theta_i)$ é o vetor de onda da onda incidente ao longo do eixo de propagação z , y é a coordenada radial, ω é a frequência angular e α_2 é o coeficiente de atenuação para o campo elétrico penetrando na casca, dado por:

$$\alpha_2 = \frac{2\pi n_1}{\lambda_0} \left[\left(\frac{n_0}{n_1} \right)^2 \text{sen}^2 \theta_1 - 1 \right]^{1/2} \quad (10)$$

As equações 9 e 10 mostram um decaimento exponencial na amplitude do campo na direção radial, fazendo com que o valor do campo tenda a zero na região fronteira casca/meio externo (KASAP, 2.012).

A profundidade de penetração na casca é dada por:

$$\delta = \frac{1}{\alpha_2} \quad (11)$$

Em telecomunicações, a interação do campo evanescente com o meio externo é indesejada, uma vez que pode degradar o sinal propagado. Já na área de sensoriamento, tal interação pode ser benéfica, uma vez que o índice de refração do meio externo pode modular algumas características do modo propagado.

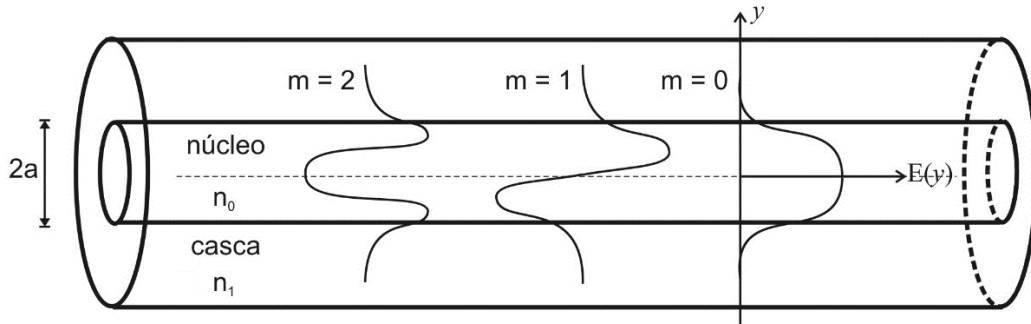
Caso o campo evanescente da fibra se estenda até o meio externo, o índice de refração efetivo do modo propagante será afetado pelo índice de refração deste meio. Desta forma, enquanto o índice de refração do meio externo for inferior ao índice de refração do núcleo, a energia do modo propagante será acoplada no núcleo da fibra e deslocamentos do espectro de Bragg serão observados em resposta a variação índice de refração do meio externo (MELTZ; HEWLETT; LOVE, 1.996).

De acordo com a equação 1, percebe-se que qualquer alteração no índice de refração efetivo do modo propagado causará uma alteração no comprimento de onda ressonante de Bragg.

A Figura 3 ilustra a representação esquemática de algumas componentes radiais do campo elétrico no núcleo de uma fibra ótica. Nela, percebe-se que a profundidade de penetração do campo evanescente é distinta para distintos modos, apesar do mesmo diâmetro da fibra.

A redução de uma porção da casca da fibra ótica pode fazer com que o índice de refração efetivo dos modos de núcleo se tornem dependentes do índice de refração do meio externo. A depender da profundidade, ela pode causar uma redução exponencial do índice de refração

Figura 3 – Representação esquemática do perfil do campo elétrico para modos 0, 1 e 2 de propagação com respectivas porções evanescentes.



Fonte: Adaptado de KASAP (2.012, p. 115).

efetivo, resultando em um deslocamento do comprimento de onda ressonante de Bragg (TSIGARIDAS *et al.*, 2014).

O vetor do campo magnético do modo propagante, dado por $H(x,y,z,t) = H(x,y)e^{i(\omega t - \beta z)}$, satisfaz a equação diferencial parcial $\nabla \times (n^{-2} \nabla \times H) - k_0^2 H = 0$. Ao aplicar o método de análise numérica de elementos finitos, adotando $\sigma = -i\beta$ como autovalor, Tsigaridas *et al.* verificaram que a dependência do índice de refração efetivo em relação ao meio externo pode ser descrita pela equação 12:

$$n_{eff_{meio}} = n_{eff} - A_1 \exp\left(\frac{-a}{a_1}\right) \quad (12)$$

onde $n_{eff_{meio}}$ é o índice de refração efetivo percebido pelo modo propagante em função da influência do meio externo. A_1 e a_1 são parâmetros de ajustes experimentais, dependentes do meio, e a é a relação $a = r_{fibra}/r_{nucleo}$, onde r_{fibra} é raio da fibra após redução da casca e r_{nucleo} é o raio do núcleo.

Também verificaram que o índice de refração efetivo pode ser dado em função do deslocamento espectral do modo ressonante de Bragg, antes e após a redução do raio da fibra:

$$n_{eff_{meio}} = n_{eff} \left(1 + \frac{\lambda_{B_{meio}} - \lambda_B}{\lambda_B}\right) \quad (13)$$

onde $\lambda_{B_{meio}}$ é o deslocamento espectral do modo ressonante após a redução do raio da fibra ótica.

As equações 12 e 13 permitem a rápida determinação do valor de a , e conseqüentemente, do raio de uma fibra ótica com a casca reduzida com base no deslocamento do comprimento de onda de Bragg antes e após o desgaste uniforme da casca da fibra, como verificado nos processos de corrosão.

Ao realizar a análise sob o aspecto da energia do modo guiado, Pereira *et al.* (2004) perceberam que quando o modo guiado em uma fibra corroída é afetado pelo meio externo, a

constante de propagação assume o seguinte formato:

$$\beta = \beta_0 + k\eta_{em}(n_{ext} - n_1) \quad (14)$$

onde β_0 é a constante de propagação para a fibra sem corrosão, dado por $\beta_0 = (2\pi/\lambda)n_{eff}$, n_{ext} é o índice de refração do meio, n_1 é o índice de refração da casca e k é o número de onda. O fator η_{em} é uma fração da energia total do modo não perturbado que flui na região corroída, sendo perdida para o meio. Desta forma a equação do comprimento de onda de ressonância de Bragg pode ser escrita no seguinte formato:

$$\Delta\lambda_B = 2\eta_{em0}(n_{ext} - n_1) \quad (15)$$

Assumindo $\Delta n = (n_{ext} - n_1)$, esta equação pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\Delta\lambda_B = 2\eta_{em0}\Delta n \quad (16)$$

onde a variação do comprimento de onda de Bragg está relacionada apenas com a variação do índice de refração do meio externo (PEREIRA; FRAZAO; SANTOS, 2.004).

Logo, as FBGs com uma porção da casca removida podem ser empregadas para o monitoramento do índice de refração externo ao sensor através da variação de $\Delta\lambda_B$. Esta intervenção na estrutura da fibra ótica expande a possibilidade do emprego de sensores baseados em FBG, permitindo seu uso em aplicações químicas e biológicas para a determinação de concentração de substâncias, do nível de pureza de compostos químicos e detecção de compostos gasosos.

2.4 Redução da casca da fibra ótica

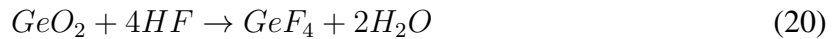
Fibras óticas comerciais podem ter seu campo evanescente interagindo com o meio externo através da adoção de alguma uma técnica para redução da casca. A literatura aborda métodos que vão desde polimento da fibra (BERGH; KOTLER; SHAW, 1.980) até a corrosão por plasma reativo (KUMAZAKI *et al.*, 2.001). Uma técnica comumente utilizada em função do baixo custo e simplicidade no processo é a corrosão com ácido fluorídrico. Com emprego conhecido desde 1.979, onde Sheem e Giallorenzi usaram uma solução na proporção 1:4 em volume de HF e fluoreto de amônio (HF:NH₄F) para construir um acoplador ótico, esta técnica tem se tornado comum para redução da casca da fibra ótica. Pode-se destacar ainda seu uso para indução de *chirp* em redes gravadas sob tensão mecânica (PUTNAM; WILLIAMS; FRIEBELE, 1.995), para uso como dispositivo de compensação de dispersão em sistemas de telecomunicações, além de permitir sintonia de filtros baseado na interação com índice de refração do meio externo (DONG *et al.*, 1.995). As FBGs que tiveram suas cascas reduzidas/removidas por ataque químico são chamadas de EFBG (*Etched Fiber Bragg Grating*).

O HF na forma pura possui massa molar de $20,01 \text{ g.mol}^{-1}$, ponto de ebulição a $19,54 \text{ }^\circ\text{C}$, densidade de $0,99 \text{ g.ml}^{-1}$ e vapor de pressão de 783 mmHg a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (QUIUMEN, 2.015). Tamponada, na proporção 20:1, apresenta índice de refração ($1,360 \pm 0,005$) em 1550 nm (NAMIQ; IBSEN, 2.015). O HF ataca materiais silicatos, propriedade que o torna adequado para corrosão de fibras óticas.

A corrosão da fibra ótica com HF, também conhecida como corrosão úmida, consiste na reação química entre dióxido de silício (SiO_2) e o HF, gerando ácido fluossilícico (H_2SiF_6). A camada protetora de acrilato da fibra ótica deve ser removida antes do processo de corrosão. A reação entre o HF e a fibra ótica pode ser equacionada da seguinte maneira:



Ao atingir a porção do núcleo, assumindo que este seja dopado com germânio (Ge), a reação química entre o dióxido de germânio (GeO_2) e o HF gera ácido fluo germânico (H_2GeF_6), sendo equacionada da seguinte maneira:



O núcleo dopado com GeO_2 apresenta taxa de dissolução maior do que a verificada na casca de SiO_2 puro em HF (OHTSU; HORI, 2.012). A neutralização da corrosão pode ser realizada imergindo a porção da fibra exposta a corrosão em solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) (CUSANO *et al.*, 2.005).

2.5 Polímeros

A possibilidade de desenvolvimento de sensores funcionalizados com polímeros tem despertado o interesse da comunidade científica. Fatores como seletividade, menores dimensões, maior superfície de contato e melhor tempo de resposta têm conduzido à substituição dos

materiais tipicamente usado em sensores por polímeros e materiais nano estruturados (ADHIKARI; MAJUMDAR, 2.004).

Os fundamentos para a pesquisa em polímeros foram lançados em 1.920 pelo químico alemão Hermann Staudinger. Ao conceituar macromoléculas, polimerização e postular que materiais como a borracha natural possuem elevado peso molecular em função da ligação covalente entre diversas unidades moleculares menores e repetidas, Staudinger lançou os alicerces para incontáveis desenvolvimentos modernos na área de ciência de materiais e biociência, propiciou o rápido crescimento da indústria de plásticos, além de ter sido laureado com o prêmio Nobel de química em 1.953 (LANDMARKS, 1.999).

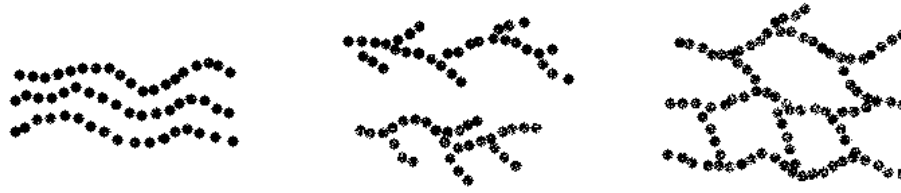
Os polímeros são formados por uma cadeia principal de átomos de carbono unidos por ligações covalentes, ligados também a outros de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e halogênios. A cadeia polimérica apresenta propriedades distintas das moléculas individuais, formando uma molécula maior (macromolécula) que é caracterizada pelo seu elevado peso molecular, na ordem de 10^3 a 10^6 g/mol. As moléculas que se repetem formam o bloco funcional do polímero, sendo conhecidas como monômeros. O grau de polimerização da cadeia é definido pelo valor médio do número de monômeros que se repetem na cadeia. Quando somente uma espécie de monômero está presente na estrutura do polímero, este é chamado de homopolímero. Quando espécies diferentes de monômeros são empregadas, este é chamado de copolímero.

O processo de formação das cadeias poliméricas recebe o nome de polimerização. A condição primordial para a sua ocorrência é que o monômero possua funcionalidade maior ou igual a 2. Isto implica que a molécula deve possuir, ao menos, dois sítios ativos que possam permitir o crescimento da cadeia polimérica. A polimerização pode ser dividida em duas categorias: polimerização por adição (em cadeias) e polimerização por condensação (em etapas). Na polimerização por adição a ligação dupla do monômero é quebrada e outro monômero é adicionado. Este por sua vez terá sua ligação dupla quebrada dando continuidade ao processo. Não há eliminação de pequenas moléculas no processo. Já na polimerização por condensação, duas ou mais substâncias diferentes, como monômeros bifuncionais ou trifuncionais, reagem para formar longas cadeias poliméricas. Pequenas moléculas como H_2O e HCl são eliminadas durante a reação (DIAS; SILVA, 2.012).

A funcionalidade dos monômeros, ou seja, o número dos seus centros ativos, será responsável pela existência ou não de ramificações nas cadeias poliméricas. O processo de polimerização também deve ser considerado por permitir a aparição de diversas conformações espaciais. As mais comuns podem ser vistas na Figura 4, podendo apresentar estrutura linear, ramificada ou em rede (reticulada).

Nos polímeros saturados os orbitais do carbono sofrem hibridização sp^3 , o que permite a formação de 4 ligações simples (σ). Uma molécula que apresenta apenas ligações simples é uma molécula flexível, elástica e dobrável, podendo até enrolar formando uma esfera, caso possua a quantidade de átomos necessários para isso.

Figura 4 – Representação das cadeias macromoleculares: cadeia linear, cadeia ramificada e cadeia reticulada.



Fonte: Autoria própria (2.022).

Os polímeros conjugados apresentam alternância das ligações simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo de sua cadeia. A ligação π é responsável pelas propriedades que tornam esses materiais candidatos potenciais para aplicações em optoeletrônica, como leds orgânicos, células fotovoltaicas e lasers (HUMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1.998).

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, quando um polímero conjugado apresenta uma longa cadeia de orbitais π (ligante) e π^* (anti-ligante), duas bandas de energia são geradas, sendo a primeira menos energética com os orbitais ocupados e a segunda mais energética com os orbitais desocupados. Essas bandas de energia são designadas por HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), correspondendo aos limites das bandas de valência e de condução, respectivamente. A diferença de energia entre os níveis LUMO e o HOMO equivale ao *bandgap* (HUMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1.998).

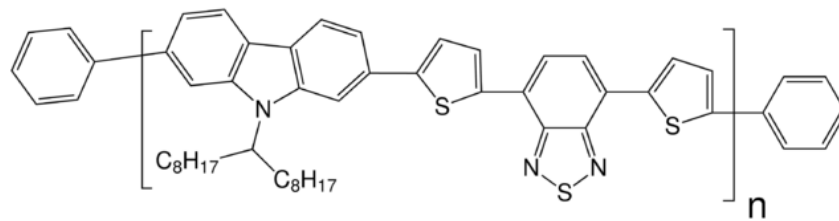
Fótons que incidam sobre o polímero conjugado com energia superior à diferença de energia entre os níveis LUMO e HOMO retiram elétrons do nível de energia HOMO (banda de valência) e os promovem ao nível de energia LUMO (banda de condução). Este processo caracteriza absorção do fóton, que pode retornar ao nível energético HOMO com emissão de fóton na forma de luz. Uma vez que nos polímeros conjugados esta diferença de energia corresponde a fótons de luz visível, leds orgânicos e células fotovoltaicas orgânicas podem ser desenvolvidas com base neste princípio (HUMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1.998).

O processo de absorção/emissão de fótons em polímeros conjugados apresenta uma peculiaridade. A transferência do elétron da banda de valência para a banda de condução implica em uma redistribuição da densidade eletrônica, ocorrendo uma relaxação elástica da cadeia (ou segmento de cadeia) polimérica, correspondente a um forte acoplamento elétron-fônon. Como consequência, se o elétron retornar à banda de valência, o fará de um nível energeticamente mais baixo, emitindo um fóton de energia menor do que o absorvido. Este comportamento explica o deslocamento para maiores comprimentos de onda (menor energia) dos picos do espectro de fotoluminescência dos polímeros conjugados em relação ao espectro de absorbância. Esta particularidade torna alguns polímeros conjugados úteis na construção de lasers, uma vez que um fóton emitido na cavidade do laser não é reabsorvido, viabilizando assim a inversão de população, responsável pelo fenômeno de emissão estimulada (HUMMELGEN; ROMAN; LIMA, 1.998).

2.5.1 PCDTBT

O polímero conjugado poli[N-9''-hepta-decanil-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazole), também conhecido como PCDTBT, é um copolímero composto por unidades alternadas repetidas de tiofeno-benzotiadiazol-tiofeno (TBT) e carbazole (Cbz). Sintetizado pela primeira vez por Blouin e sua equipe (BLOUIN; MICHAUD; LECLERC, 2.007), apresenta a fórmula linear $(C_{43}H_{47}N_3S_3)_n C_{12}H_{10}$, com estrutura molecular mostrada na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura molecular do copolímero PCDTBT.



Fonte: Autoria própria (2.022).

A cadeia lateral ramificada isolada ao longo dos aproximadamente 2 nm da estrutura da subunidade repetidora é considerada incomum, uma vez que a maioria dos polímeros com longos comprimentos de repetição têm múltiplas cadeias alquílicas com mais material alquílico por unidade de repetição de polímero (LU *et al.*, 2.012). O PCDTBT apresenta temperatura de transição vítrea a 130 °C, excelente estabilidade térmica apresentando degradação de 5% a 430 °C, e solubilidade em tetrahidrofureno (THF), clorofórmio, clorobenzeno (CB), ortodichlorobenzeno e 1,2,4- (TCB). Apresenta massa molecular entre 100.000 e 140.000 g/mol. O filme fino puro de PCDTBT apresenta duas bandas de absorção centradas em 398 nm e 576 nm, com início de absorção em 660 nm (1,88 eV), além de apresentar emissão de fotoluminescência com pico de emissão a 705 nm (BLOUIN; MICHAUD; LECLERC, 2.007). Seu orbital HOMO apresenta energia de 5,5 eV enquanto o orbital LUMO apresenta energia de 3,6 eV, com mobilidade tipo p de $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (SIGMA-ALDRICH, 2.018).

O PCDTBT também apresenta eficiência quântica interna² quase perfeita e tempo de vida estimado em sete anos. Sua estrutura é considerada amorfa para amostras recozidas até 400 °C. Entretanto, PCDTBT no estado *bulk* apresenta como peculiaridades o espaçamento de camada de 20,9 Å e distância de empilhamento π - π de 4,4 Å, que são consideradas muito altas. Grandes distâncias π - π costumam dificultar o acoplamento eletrônico, resultando em dispositivos com baixa performance. Apesar deste grande espaçamento π - π e da estrutura amorfa, dispositivos fotovoltaicos a base de PCDTBT com finas camadas ativas apresentam excelente desempenho (LU *et al.*, 2.012).

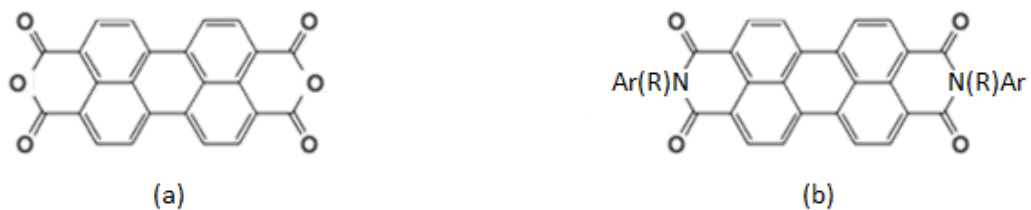
² Eficiência quântica interna é a razão entre o número de portadores de carga coletados e o número de fótons de uma determinada energia que são absorvidos. Parâmetro físico utilizado para caracterizar detectores de radiação eletromagnética.

O PCDTBT desponta como um dos copolímeros doadores-aceitadores mais estudados em função das suas excelentes propriedades optoeletrônicas (LOMBECK *et al.*, 2.016). A possibilidade da produção de dispositivos em finíssimos filmes, permitindo a coberturas de grandes áreas com baixíssimo peso e volume tornam este material, bem como demais polímeros da mesma categoria, candidato adequado para desenvolvimento de transistores de efeito de campo orgânicos (OFET - *Organic Field-Effect Transistors*), diodos orgânicos emissores de luz (OLED - *Organic Light-Emitting Diodes*) e células fotovoltaicas orgânicas (OPV - *Organic Photovoltaic Cells*) (DIAS; SILVA, 2.012).

2.6 Derivado de Perileno Diimida

O derivado do ácido perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico diimida (PDI) é uma molécula altamente conjugada, com dois anéis naftalênicos fundidos e dois grupos imida. A forte interação do empilhamento π em seu núcleo gera uma estrutura muito condensada, com uma densa nuvem eletrônica. Esta característica confere aos compostos com núcleo perileno uma elevada estabilidade, com tradicional uso como corante industrial na forma de tinturas e pigmentos (ARAUJO, 2.017). Os derivados de perileno diimida existem em uma grande variedade de cores, com a paleta variando do vermelho ao violeta, permitindo inclusive alguns tons de preto. Sintetizado à partir do ácido perileno-3,4:9,10-tetracarboxílico dianidrido (PTCDA), cuja estrutura molecular encontra-se representada na Figura 6(a), seu primeiro registro data o ano de 1.913, sob o registro de patente alemã DE 276357 (HUANG; BARLOW; MARDER, 2.011). A estrutura molecular do perileno diimida encontra-se representado na Figura 6(b).

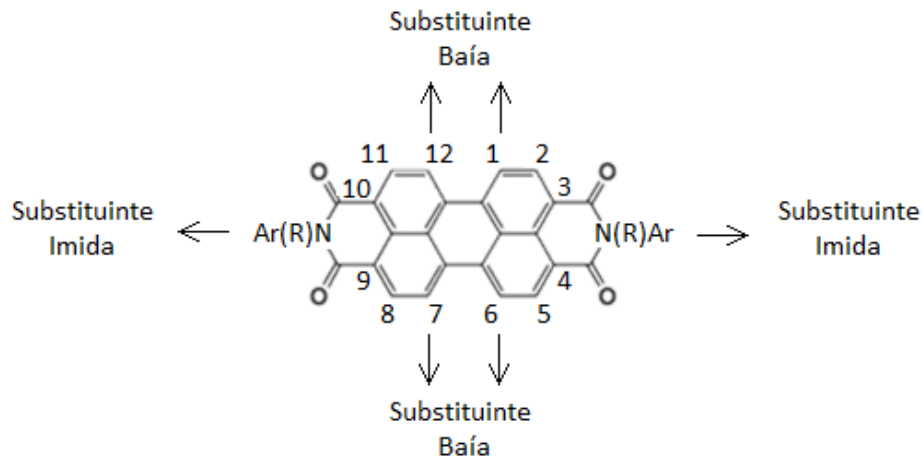
Figura 6 – Estrutura molecular (a) perileno dianídrico e (b) perileno diimida.



Fonte: Adaptado de BIREL (2.017, p. 379).

O PDI possui um núcleo doador e grupos carbonil aceitadores. Diferentes tipos de derivados de perileno podem ser obtidos através de substituições nos grupos imidas e nas posições baía, alterando as propriedades dos PDIs formados. A solubilidade e agregação são alteradas quando a substituição ocorre nos átomos de nitrogênio da imida. As propriedades eletrônicas, óticas e foto físicas são alteradas quando a substituição ocorre nas posições baía 1, 6, 7 ou 12. Variações nas cores dos PDIs formados são obtidas pelas substituições nas funções imidas (BIREL, 2.017). As posições dos substituintes amida e baía estão identificadas na Figura 7.

Figura 7 – Posições baía e imida, além da numeração das posições do sistema de anéis na molécula PDI.



Fonte: Adaptado de BIREL (2.017, p. 380).

As aplicações contemporâneas do PDI extrapolaram a indústria de pigmentos, tendo se ramificado para áreas como materiais foto eletrônicos, laser de corante, OLEDs, sensores químicos e biossensores. A molécula apresenta boa mobilidade de elétrons, elevado rendimento quântico de fluorescência, elevada absorção na região visível do espectro eletromagnético, além de apresentar boa fotoestabilidade, estabilidade térmica e semi condutividade (BIREL, 2.017).

Derivados de PDI simétricos são preparados usando PTCDA em solventes como imidazol fundido ou quinolina usando acetato de zinco anidro como catalisador. Derivados de PDI são obtidos da reação entre o PTCDA e aminas de alquil/anilina. Apesar de problemas de solubilidade em solventes orgânicos, os derivados de perileno apresentam boa solubilidade em solventes alogenados como diclorometano, clorofórmio e clorobenzeno (BIREL, 2.017).

Os picos de absorção característicos dos corantes PDI se encontram em 458, 490 e 526 nm, que são atribuídos às transições eletrônicas (0,2), (0,1) e (0,0) respectivamente. Estes picos de absorção casam com os picos de emissão em 540, 576 e 624 nm. Seu espectro de emissão atende às condições de imagem espelhada do espectro de absorção. Os compostos de perileno demonstram dois picos reversíveis de redução por um elétron. A primeira onda reversível de redução foi observada na faixa de -0,38/-0,42 V e o segundo potencial de redução foi observado na faixa de 0,57/-0,62 V. O mecanismo de redução dos derivados de perileno se dá pela formação de um radical aniônico em função da transferência de um elétron para o LUMO mais baixo. Um diânion é formado com adição de um segundo elétron para o mesmo orbital (BIREL, 2.017).

2.7 Birrefringência

Um material birrefringente é aquele que apresenta dois índices de refração diferentes. Propriedade verificada por Erasmus Barthlinus, em 1669, pode ser resumida como a propriedade de certos materiais gerarem dois raios refratados à partir de um raio incidente. A maioria dos

materiais não cristalinos, como vidros e líquidos, e todos os cristais cúbicos são opticamente isotrópicos, ou seja, o índice de refração é o mesmo em todas as direções (KASAP, 2.012).

Em fibras óticas monomodo tradicionais, a birrefringência não é constante ao longo do seu comprimento, sendo alterada de modo aleatório, tanto em magnitude quanto em direção, devido à variações na forma do núcleo (o qual é elíptico e não circular) e a esforços anisotrópicos que agem sobre o núcleo (AGRAWAL, 2.014).

3 ARTIGO 1: EXPERIMENTAL AND NUMERICAL STUDY ON REFRACTIVE INDEX SENSORS BASED ON FIBRE BRAGG GRATINGS INSCRIBED IN MULTI-MODE FIBRE

KUHNE, J. F.; ROCHA, A. M.; OLIVEIRA, V.; KALINOWSKI, H. J.; KAMIKAWACHI, R. C. Experimental and numerical study on refractive index sensors based on fibre bragg gratings inscribed in multimode fibre. **Measurement Science and Technology**, v. 29, n. 2, p. 025102, jan 2018, <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa9c52>.

© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved.

This is the Accepted Manuscript version of an article accepted for publication in Measurement Science and Technology. IOP Publishing Ltd is not responsible for any errors or omissions in this version of the manuscript or any version derived from it. The Version of Record is available online at <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa9c52>

Experimental and numerical study on refractive index sensors based on fibre Bragg gratings inscribed in multimode fibre

Jean Filipe Kuhne¹, Ana Rocha², Valmir de Oliveira¹, Hypolito José Kalinowski^{2,3}, Ricardo Canute Kamikawachi¹

¹Federal University of Technology - Paraná, 80230-901 Curitiba, Brazil

²Instituto de Telecomunicações, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

³Departamento de Engenharia de Telecomunicações, Universidade Federal Fluminense, 24210-240 Niterói, Brazil

E-mail: canute@utfpr.edu.br

August 2017

Abstract. In this work is reported the experimental and numerical results of the refractive index response of etched fibre Bragg gratings written in a graded index multimode fibre. The responses of the modes coupled by the grating inscribed in a multimode fibre are compared with the mode coupled by a grating inscribed in single mode fibre. The results of this study show that the refractive index sensitivity and the dynamical range of etched fibre Bragg gratings written in multimode fibres are higher than the ones verified in single-mode fibres. The determination of oil-biodiesel blends concentrations are also compared as an example of practical applications. It is showed that greater core diameter of multimode fibre enables the Bragg gratings to exhibit enhanced sensitivity without requiring further fibre diameter reduction.

PACS numbers: 42.81.Pa, 42.79.Dj, 42.81.Wg

Keywords: fibre Bragg grating, multimode optical fibre sensor, refractive index measurement

Submitted to: *Meas. Sci. Technol.*

1. Introduction

Optical fibre sensors have attracted the attention of researchers due to their characteristics such as electromagnetic immunity and electrical passivity, which allow their use in aggressive environment such as under strong electromagnetic field conditions [1], explosive or flammable environments [2], etc. Dong et al. demonstrated for the

first time the tunability of Bragg gratings in etched fibers through interaction of the propagating optical mode with the surrounding media [3]. Due to this interaction optical fibre gratings became a promising device that has emerged as refractive index sensor in the last years [4–14] and recent studies have shown that such device can be improved with the use of thin films in chemical and biochemical applications [15, 16].

Fibre Bragg gratings (FBG) are a periodic modulation of the core refractive index (RI) of an optical fibre. This modulation couples light propagating in the core modes to counter propagating mode at a resonating wavelength given by:

$$\lambda_B = (n_{\text{eff},i} + n_{\text{eff},j})\Lambda \quad (1)$$

where λ_B is the resonating wavelength, $n_{\text{eff},i}$ is the effective index of the propagating mode, $n_{\text{eff},f}$ is the effective index of the reflected counter propagating mode, that is proportional to a propagation constant β , and Λ is the grating period.

When the cladding around the fibre section with the FBG is removed or sufficiently reduced, n_{eff} is strongly affected by the surrounding RI and the corresponding change causes a wavelength shift given by:

$$\Delta\lambda_B = (\Delta n_{\text{eff},i} + \Delta n_{\text{eff},j})\Lambda \quad (2)$$

Etched fibre Bragg gratings (EFBG) have been used to study their temperature sensitivity taking in account the non linear dependence caused by the thermo-optic effects of both the silica glass and surrounding medium [17], and in the determination of the thermo-optic coefficient of liquids where the EFBG was immersed [18]. One of the concerns about sensors development is their sensitivity. The refractive index sensitivity (RIS) of sensors based on FBG can be increased by the reduction of the fibre diameter, which can be achieved by etching process.

Shivananju et al. [19] have shown that EFBG can provide a competitive platform for chemical applications. Tsigaridas et al. [20] presented a theoretical and experimental study of the effects of etching process over FBGs properties. Both works adopt single mode fibre (SMF) as one of the subjects of their study. SMF present a small core diameter, therefore after etching process the fibre becomes fragile.

In despite our previous work with EFBG inscribed in multimode fibres (MMF) showing high potential for sensing higher RI, the increase in its sensitivity when compared with an EFBG inscribed in a SMF is not addressed [21]. Due to the MMF larger core diameters, these fibres have a greater mode field diameter (MFD) when compared with SMF. The greater MFD can provide RIS with a smaller reduction of the fibre diameter, when compared with gratings inscribed in SMF improving a better mechanical robustness. Recently, Yang et al. [22] demonstrated the use of a few-mode fibre grating sensor for simultaneous measurement of RI and temperature, but the advantage of the MMF when compared with SMF is not explored in that work.

In this work we investigate, numerically and experimentally, the RIS of an EFBG written in a graded index MMF. The MMF EFBG response is compared to an EFBG inscribed in a SMF with similar fibre radius. In addition, the RIS of the different modes

that propagate in the MMF are also analysed. The studied devices are used in the determination of oil concentration in oil-biodiesel blends and their performances are compared as well.

2. Numerical simulations

To understand how optical fibre parameters such as diameter and core RI affect the n_{eff} of propagating modes in SMF and MMF, a numerical model was created using the commercially finite element solver COMSOL Multiphysics[®] with the Wave Optics module. The simulation calculates the n_{eff} of the propagating modes. Table 1 summarizes the simulation parameters.

Table 1. Fibres parameters assumed in the simulations.

	$d_{\text{core}}(\mu\text{m})$	$d_{\text{fibre}}(\mu\text{m})$	n_{core}	n_{clad}
SMF	8	125	1.449	1.444
Graded index MMF	50	125	1.46 (centre of fibre)	1.444

MMF simulations evaluated a graded core RI profile fibre based on ITU-T G.651 (02/98) recommendation. The used wavelength was 1550 nm and the external RI was 1.33. Figure 1 shows the simulations results of the n_{eff} changes as a function of the cladding reduction. The LP_{01} mode was calculated for both SMF and MMF.

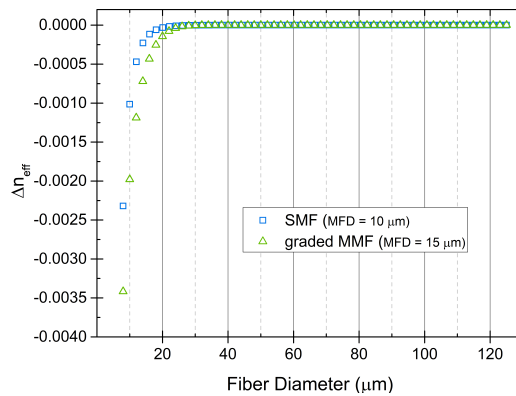


Figure 1. Simulation results showing the changes in the n_{eff} due to cladding reduction for SMF and graded index MMF, for the LP_{01} mode.

We found that the n_{eff} change in MMF was greater than the corresponding changes in SMF. The influence of the external RI in the evanescent wave starts when cladding

4

diameter gets close to the mode field diameter. In graded index MMF, the changes can be observed when the etching exceeds the cladding/core boundary, the associated changes in the MFD due the fibre diameter reduction can be seen in figure 2.

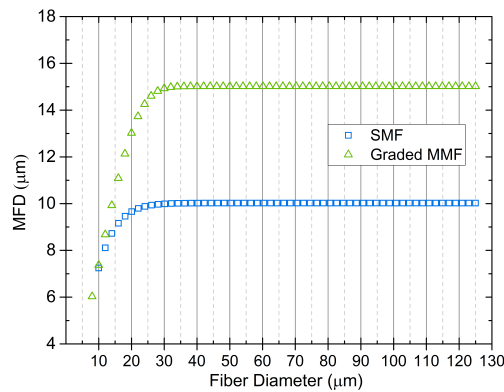


Figure 2. Simulation results showing the changes in the mode field diameter due the fibre diameter reduction for the modelled fibres, for the LP_{01} mode.

These results show that the changes in n_{eff} in etched MMF can be obtained with a smaller diameter reduction when compared to SMF. The larger MFD of the propagated modes in MMF will have stronger interaction with the external medium, making this fibre more appropriate for RI sensing.

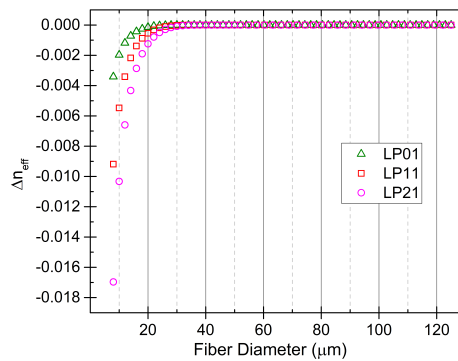


Figure 3. Simulation results showing the changes in the n_{eff} due to cladding reduction for modes LP_{01} , LP_{11} and LP_{21} in a graded index MMF.

Simulations were also performed to analyse the changes of the n_{eff} as a function of

the cladding reduction for modes LP_{11} and LP_{21} in a graded index MMF, figure 3. We found that n_{eff} variations were higher for the highest order mode. As a result of the reduction of the core radius, the higher order modes presented greater sensitivity. The use of higher mode allows observing a greater influence on the effective index in larger final diameters when compared with SMF.

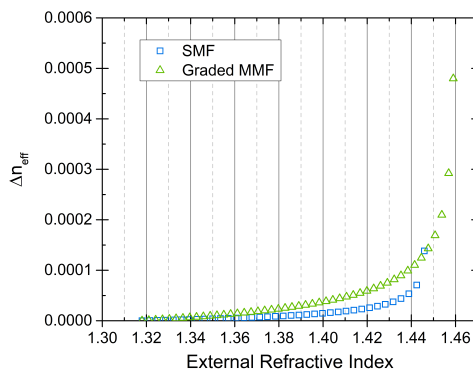


Figure 4. Simulation results showing the changes in effective refractive index due changes in external refractive index for SMF and graded index MMF.

To compare the RIS of the etched FBG inscribed in SMF and MMF, the simulations were carried out by changing the external RI from 1.318 to 1.47. The final fibres diameter considered were $17\ \mu\text{m}$ for all cases, which is similar to the diameter used in the experiments.

The n_{eff} changes shown in figure 4 can be explained just like in figure 1, graded index MMF presents a greater MFD. Besides, for SMF the mode was guided up to a RI limit of 1.446, whereas for graded index MMF this limit reaches up to 1.459. These limits were related to the value of the effective mode index. Therefore, the higher effective mode index in MMF allow the EFBG to operate under higher RI of the external medium when compared to EFBG inscribed in SMF.

The n_{eff} of modes LP_{01} , LP_{11} and LP_{21} were also calculated as a function of the external RI for the graded index MMF, shown in figure 5. The simulation shows that the higher order modes present higher RIS. These modes present good guided conditions until external refractive indexes of the 1.459, 1.457 and 1.455 respectively.

3. Experimental Results

A 5 mm long FBG was inscribed in a 30 cm length of Furukawa graded MMF with $50\ \mu\text{m}$ core diameter, $125\ \mu\text{m}$ cladding diameter and 0.2 numerical aperture, connected center

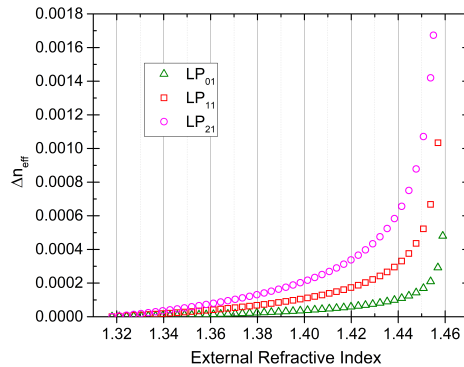


Figure 5. Simulation results showing the changes in n_{eff} due changes in external RI for modes LP_{01} , LP_{11} and LP_{21} in graded MMF.

to center by a splice machine to a single mode fibre pigtail. For comparison purpose, another FBG was inscribed in a 30 cm length section of Draktel SMF, with 8 μm core diameter and 125 μm cladding diameter connected to another single mode fibre pigtail.

Both gratings were inscribed using phase-mask technique, with an ArF Excimer laser (Coherent Xantos 500XS, 193 nm) and IBSEN phase mask (1064.9 nm pitch, unchirped). The exposure time was 4 minutes, with pulse energy of 4 mJ at 250 Hz repetition rate. All spectra were measured using an Optical Spectrum Analyser - OSA (Yokogawa, AQ6375, ± 5 pm of wavelength stability), an optical circulator and an ASE as light source.

Figure 6 shows the MMF Bragg grating spectrum, it can be noticed three reflection bands (denoted as “1”, “2” and “3”). The measurements correspond to the lower mode excitation verified when an infrared light source is used and a SMF pigtail is connected to the MMF FBG [23]. After the gratings inscription, chemical etching of the cladding was performed, over a 2 cm length of the fibre, with the aid of an aqueous solution of hydrofluoric acid (HF) at 40%. The etching process was neutralized by the immersion of the fibre in sodium hydroxide (NaOH) solution. The etching rate was determined by the immersion of fibre samples into HF. One fibre sample was removed from the HF in every 5 minutes, until the corrosion of 100% has been realized. The etched samples were inspected with an optical microscope (OLYMPUS BX51RF, lens 20X, 50X and 100X) to estimate the etching rate.

The MMF diameter as a function of the etching time is shown in figure 7. Both cladding and core were etched, and the etching rates could be determined from the slopes; the rates found were $(1.05 \pm 0.01) \mu\text{m min}^{-1}$ for the cladding region and $(1.67 \pm 0.01) \mu\text{m min}^{-1}$ for the core region, at 22 $^{\circ}\text{C}$.

To study the RI response, a grating inscribed in a graded MMF was etched during

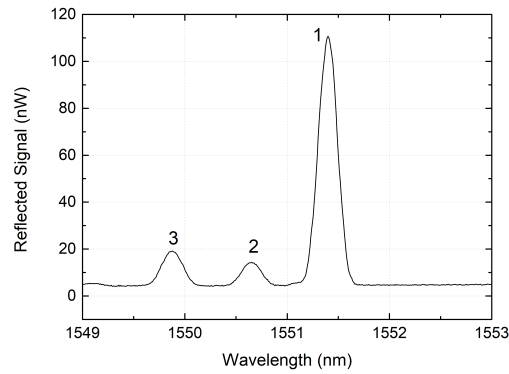


Figure 6. Furukawa graded MMF FBG optical reflection spectrum.

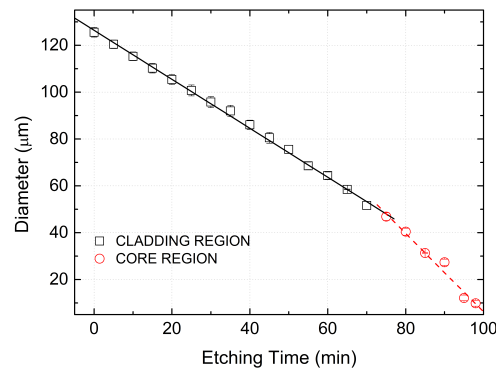


Figure 7. MMF diameter as a function of the time etching, marks denote experimental data and lines are the best linear fit to the experimental data.

87 minutes, resulting in $(17.1 \pm 0.1) \mu\text{m}$ final diameter. To compare MMF EFBG performance against SMF EFBG, another FBG inscribed in a SMF was etched during 99 minutes, $(1.08 \pm 0.02) \mu\text{m min}^{-1}$, getting the final diameter of $(18.4 \pm 0.1) \mu\text{m}$. Both final diameters were measured with the optical microscope.

Figure 8 shows the grating reflected signal of the FBG inscribed in the MMF, after the etching process, when the sensor was immersed in distilled water ($n = 1.333$).

The external RI response was verified by the immersion of the gratings into glycerine-water blends, with different concentrations. Glycerine-water blends were prepared by adding glycerine and water in different proportions, resulting in samples

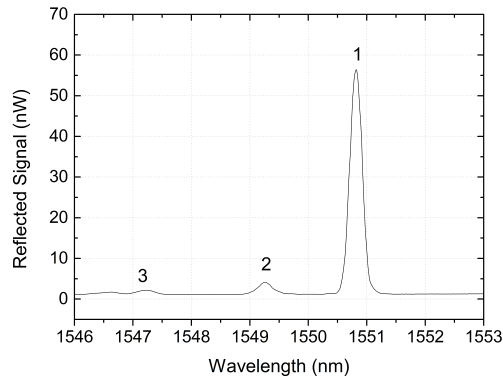


Figure 8. MMF FBG spectrum after etching process.

refractive index range from 1.333 to 1.458. To avoid cross-sensitivity effects, the gratings were kept at $(22.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ with minimal mechanical deformations during the experiments. The refractive indexes of the samples were measured at the same temperature with an Abbe refractometer (Atago, DR-A1) with 2×10^{-4} resolution of refractive index units (RIU), operating in sodium D-line at 589 nm. The produced etched FBG also was tested as a sensor for oil concentration in biodiesel-oil blends. The RI of biodiesel-oil blends were also measured under the same characterization conditions as the glycerine-water blends

The wavelength shifts of both modes 1 and 2 of the MMF EFBG and the fundamental mode of the SMF EFBG are shown in figure 9. For external RI range from 1.333 to 1.458 the wavelength shifts are 0.97 nm and 0.58 nm for modes 1 and 2 but the SMF EFBG wavelength shifts only 0.06 nm. The wavelength shifts of the reflection peaks of modes 1 and 2 are 9.7 and 16.2 times higher, respectively, when compared with the shift of SMF EFBG. The calibrations curves that are shown in figure 9 are the best fitting results using the empirical equation:

$$\lambda = A - \frac{B}{C - n} \quad (3)$$

were A , B and C are fitting parameters shown in Table 2. It also can be noticed that the measured wavelength shift presented a behaviour which is similar with the simulations, like in figures 4 and 5. The experimental results are consistent with the simulations results. The RIS of the gratings were obtained from the numerical derivative of the fittings and are shown in figure 10.

The mode 2 sensitivity was 41.9 nm RIU^{-1} for an external RI of 1.4541, whereas, the RIS of the FBG inscribed in SMF was 1.3 nm RIU^{-1} . Therefore, the mode 2 presents a sensitivity of about 32 times greater in this RI.

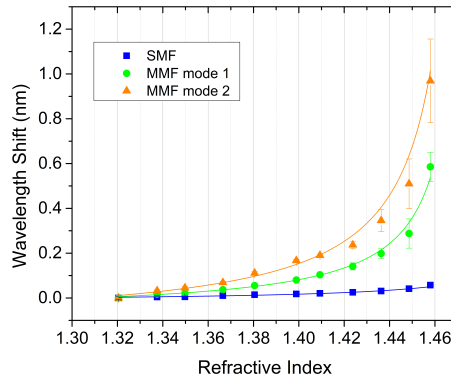


Figure 9. wavelength shift of the MMF mode 1, 2 and SMF peaks when the gratings are immersed in different refractive index media.

Table 2. Resulting best fitting parameters of equation 3 shown in figure 9.

	$A(\text{nm})$	$B(\text{nm})$	C
MMF mode 1	-0.067 ± 0.007	0.011 ± 0.001	1.4770 ± 0.0037
MMF mode 2	-0.127 ± 0.011	0.022 ± 0.001	1.4769 ± 0.0120
SMF	-0.017 ± 0.007	0.004 ± 0.001	1.5167 ± 0.0199

The normalized reflectivity of the grating inscribed in a SMF when immersed in biodiesel-oil blends is shown in figure 11. The refractive index of biodiesel and oil are 1.4567 and 1.4738, respectively. When the grating was immersed in biodiesel-oil blends with 100% and 90% biodiesel concentration, a 0.02 nm wavelength shift and a small decrease in the peak intensity can be observed in the reflection spectrum. When the biodiesel concentration was lower than 90% the reflected spectrum undergoes a strong attenuation by a factor around 100 (inset of figure 11). Such behavior could be explained by the frustrated total internal reflection, also known as optical tunneling. After SMF etching process, the remaining cladding can behave as a thin layer due to its small thickness, with RI smaller than the media and core RI. If the thickness is fewer than several wavelengths distance from the core and the medium, the evanescent wave will pass energy across the remaining cladding into the mediums. A large fraction of the guided light is coupled to the media, explaining the strong attenuation, figure 11. This results show that this SMF EFBG is unsuitable for this operation.

The normalized reflectivity of the EFEBG inscribed in a MMF immersed in biodiesel-oil blends is shown in figure 12a. A decrease in the reflectivity for the modes 1 and 2

10

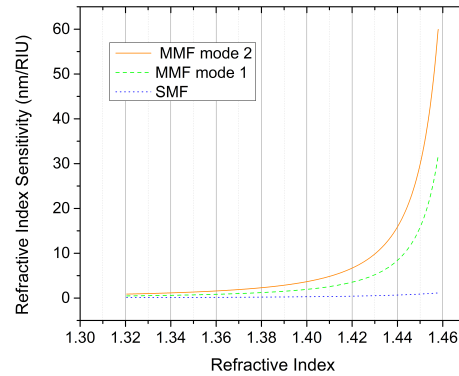


Figure 10. Refractive index sensitivity of the MMF mode 1, 2 and SMF gratings.

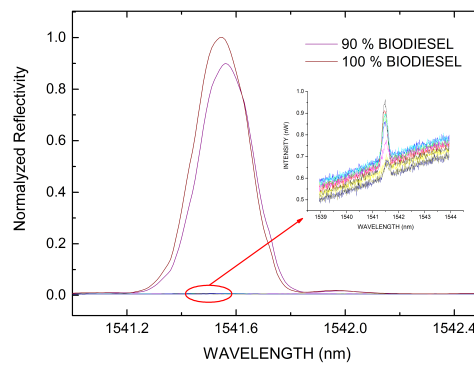


Figure 11. SMF EFBG reflection spectra for different biodiesel concentrations in oil-biodiesel blends. Inset: from top to bottom traces, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 0%, of biodiesel in the blend.

can be observed when the biodiesel concentration decreases. Mode 1 spectrum can be observed for biodiesel concentration down to 30% whereas mode 2 spectrum can be found for biodiesel concentration down to 40%. As discussed in section 2 the RI limits were related to the value of the effective mode index, lower order modes allow to measure higher RI. Given that the effective mode index in MMF is higher than in the SMF, this fibre enable to measure higher oil concentrations. The sensor calibration curves for mode 1 and 2 can be seen at figure 12b , as well as the best fitted curves

using the empirical equation 3.

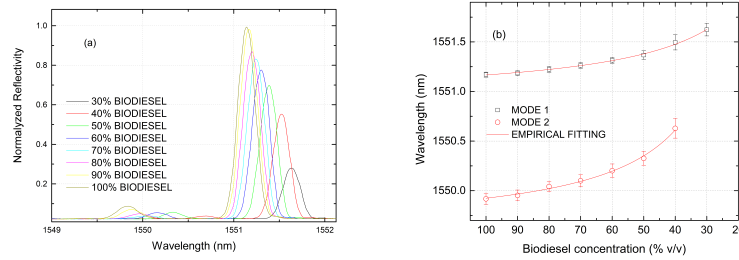


Figure 12. (a) Behaviour of the MMF EFBG reflection spectra for different biodiesel concentrations in oil-biodiesel blends. (b) Response and calibration curves EFBG inscribed in MMF for evaluating oil-biodiesel blends.

Sensitivity and sensor resolution can be seen in figure 13. The sensor sensitivity was obtained by the derivative of the calibration curve and is shown in figure 13a. Sensor resolution was obtained by the division of OSA wavelength stability by the sensitivity curve and is shown in Figure 13b. It can be seen that mode 2 can determine oil concentrations in blends as small as 0.13% (v/v). But the range of measurement was limited to 40% of biodiesel concentration; this limit was extended to 30% by using the mode 1, increasing the resolution to 0.27% (v/v).

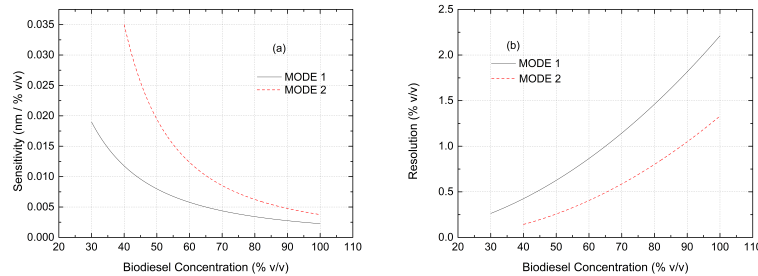


Figure 13. (a) Sensitivity and (b) resolution plots for modes 1 and 2 of EFBG inscribed in MMF when device is used as oil concentration sensor.

4. Conclusion

In this work, we have shown the advantage of using graded index MMF in the production of etched fibre Bragg gratings for applications based on RI measurements. The results show that it was possible to get an improved sensitivity to the external RI with a smaller

reduction of the MMF diameter when compared with FBG inscribed in SMF, providing a mechanical robustness improvement of the sensor. The results also showed that for fibres with close diameters, the gratings produced in MMF had a higher sensitivity than the FBG produced in SMF. The higher effective mode index in the MMF allows its use as sensors in applications with higher external refractive index, extending the dynamic range of the measure system and allowing measurement where the SMF originally cannot detect.

Acknowledgment

The authors acknowledge FINEP, CAPES, SETI, CNPq and Fundao Araucária for scholarships and funding. FBGs were fabricated at the Photo Refractive Devices Unit of Federal University of Technology - Paraná, associated laboratory of INCT Fotonicom.

References

- [1] Kleiton de Moraes Sousa, Werner Probst, Fernando Bortolotti, Cicero Martelli, and Jean Carlos Cardozo da Silva. Fiber bragg grating temperature sensors in a 6.5-mw generator exciter bridge and the development and simulation of its thermal model. *Sensors*, 14(9):16651–16663, 2014.
- [2] Rosane Falate, Ricardo Canute Kamikawachi, Marcia Muller, Hypolito José Kalinowski, and José Luis Fabris. Fiber optic sensors for hydrocarbon detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105(2):430 – 436, 2005.
- [3] L. Dong, J. L. Cruz, L. Reekie, and L. Archambault. Tuning and chirping fiber bragg gratings by deep etching. *IEEE Photonics Technology Letters*, 7(12):1433–1435, Dec 1995.
- [4] A. Iadicicco, A. Cusano, S. Campopiano, A. Cutolo, and M. Giordano. Thinned fiber bragg gratings as refractive index sensors. *IEEE Sensors Journal*, 5(6):1288–1295, Dec 2005.
- [5] A. Iadicicco, S. Campopiano, A. Cutolo, M. Giordano, and A. Cusano. Refractive index sensor based on microstructured fiber bragg grating. *IEEE Photonics Technology Letters*, 17(6):1250–1252, June 2005.
- [6] Karima Chah, Valérie Voisin, Damien Kinet, and Christophe Caucheteur. Surface plasmon resonance in eccentric femtosecond-laser-induced fiber bragg gratings. *Opt. Lett.*, 39(24):6887–6890, Dec 2014.
- [7] Jacques Albert, Li-Yang Shao, and Christophe Caucheteur. Tilted fiber bragg grating sensors. *Laser & Photonics Reviews*, 7(1):83–108, 2013.
- [8] Haiyun Chen and Zhengtian Gu. Design of a gas sensor based on a cladding-reduced long period fiber grating coated with a sensitive film. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 124(3):219 – 224, 2013.
- [9] Jixiang Dai, Minghong Yang, Xun Yu, Kun Cao, and Junsheng Liao. Greatly etched fiber bragg grating hydrogen sensor with pd/ni composite film as sensing material. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 174:253 – 257, 2012.
- [10] Bin bin Luo, Ming fu Zhao, Xiao jun Zhou, Sheng hui Shi, Xi Han, and Ying Wang. Etched fiber bragg grating for refractive index distribution measurement. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 124(17):2777 – 2780, 2013.
- [11] Sergiy Korposh, Roman Selyanchyn, Wataru Yasukochi, Seung-Woo Lee, Stephen W. James, and Ralph P. Tatam. Optical fibre long period grating with a nanoporous coating formed from silica nanoparticles for ammonia sensing in water. *Materials Chemistry and Physics*, 133(2):784 – 792, 2012.

- [12] Ginu Rajan, Yusof Mohd Noor, Bing Liu, Eliathamby Ambikairaja, David J. Webb, and Gang-Ding Peng. A fast response intrinsic humidity sensor based on an etched singlemode polymer fiber bragg grating. *Sensors and Actuators A: Physical*, 203:107 – 111, 2013.
- [13] I. Abe, J. Oliveira, E. Simes, P. Caldas, and O. Frazo. Monitoring the quality of frying oils using a nanolayer coated optical fiber refractometer. *Talanta*, 83(1):291 – 293, 2010.
- [14] Jixiang Dai, Minghong Yang, Zhi Yang, Zhi Li, Yao Wang, Gaopeng Wang, Yi Zhang, and Zhi Zhuang. Enhanced sensitivity of fiber bragg grating hydrogen sensor using flexible substrate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196:604 – 609, 2014.
- [15] B.N. Shivananju, G.R. Prashanth, S. Asokan, and Manoj M. Varma. Reversible and irreversible ph induced conformational changes in self-assembled weak polyelectrolyte multilayers probed using etched fiber bragg grating sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 201:37 – 45, 2014.
- [16] Sridevi S, K.S. Vasu, N. Jayaraman, S. Asokan, and A.K. Sood. Optical bio-sensing devices based on etched fiber bragg gratings coated with carbon nanotubes and graphene oxide along with a specific dendrimer. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 195:150 – 155, 2014.
- [17] Ricardo Canute Kamikawachi, Ilda Abe, Hypolito Jose Kalinowski, José L Fabris, and João Lemos Pinto. Nonlinear temperature dependence of etched fiber bragg gratings. *IEEE Sensors Journal*, 7(9):1358–1359, 2007.
- [18] Ricardo Canute Kamikawachi, Ilda Abe, Aleksander Paterno, Hypolito José Kalinowski, Marcia Muller, João Lemos Pinto, and José L Fabris. Determination of thermo-optic coefficient in liquids with fiber bragg grating refractometer. *Optics Communications*, 281:621–625, 2008.
- [19] B. N. Shivananju, M. Renilkumar, G. R. Prashanth, S. Asokan, and M. M. Varma. Detection limit of etched fiber bragg grating sensors. *Journal of Lightwave Technology*, 31(14):2441–2447, July 2013.
- [20] G. Tsigaridas, D. Polyzos, A. Ioannou, M. Fakis, and P. Persephonis. Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber bragg gratings. *Sensors and Actuators A: Physical*, 209:9 – 15, 2014.
- [21] Raquel de Paiva Corotti, Juliana Thaler, Hypolito José Kalinowski, Marcia Muller, José Fabris, and Ricardo Canute Kamikawachi. Etched FBG written in multimode fibers: sensing characteristics and applications in the liquid fuels sector. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, 14:51 – 59, 06 2015.
- [22] Hang Zhou Yang, Muhammad Mahmood Ali, Md. Rajibul Islam, Kok-Sing Lim, Dinusha Serandi Gunawardena, and Harith Ahmad. Cladless few mode fiber grating sensor for simultaneous refractive index and temperature measurement. *Sensors and Actuators A: Physical*, 228:62 – 68, 2015.
- [23] T. Mizunami, T. V. Djambova, T. Niiho, and S. Gupta. Bragg gratings in multimode and few-mode optical fibers. *Journal of Lightwave Technology*, 18(2):230–235, Feb 2000.

4 ARTIGO 2: ESTIMATION MODELS FOR THE REFRACTIVE INDEX RESPONSE CURVE OF EFBGS

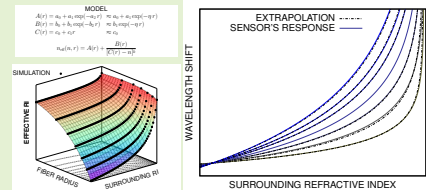
J. F. Kuhne, A. M. Rocha, R. C. Barreto and R. C. Kamikawachi, "Estimation Models for the Refractive Index Response Curve of EFBGs," **IEEE Sensors Journal**, vol. 20, no. 22, pp. 13394-13402, 15 Nov.15, 2020, doi: 10.1109/JSEN.2020.3005596.

Estimation models for the Refractive Index response curve of EFBGs

Jean F. Kuhne, Ana M. Rocha, Rafael C. Barreto, and Ricardo C. Kamikawachi

Abstract— Estimation models for the surrounding refractive index response of EFBGs were developed from computer simulations and tested on experimental data. Numerical simulations were used to investigate the fundamental core mode's effective refractive index dependence with the fiber radius and the surrounding refractive index. An empirical mathematical model was developed upon the simulation results, and it was used to derive the estimation models. The response curve is estimated from a reference calibration curve using two different approaches: interpolation and extrapolation. The interpolation is performed using the wavelength response of the EFBGs at two different surrounding refractive index values. Then, the response curve is obtained solving a simple pair of linear equations. The extrapolation is performed using the wavelength shift observed during the etching process, which is used to derive a multiplicative factor for the calibration curve. The response curves estimated by the model were compared with the experimental results, showing good agreement within the experimental uncertainties. Considering the surrounding refractive index ranging from 1.333 RIU to 1.458 RIU, with the sensors' response ranging from 1544.84 nm to 1552.70 nm, the maximum deviation between the estimation and the experimental results were 0.26 nm and 0.41 nm, and the maximum standard deviation were 0.03 nm and 0.05 nm, respectively for interpolation and extrapolation.

Index Terms— estimation, etched fiber Bragg grating, modelling, optical fiber sensor, refractive index measurement



I. INTRODUCTION

ETCHED fiber Bragg gratings (EFBG) have been applied as refractive index sensors since the first demonstration of their tunability through a controlled etching process [1]. In the early years of the 21st century, the potential application of EFBGs as a refractive index sensor has attracted great interest from the optical fiber sensor community. Iadicicco *et al.*'s seminal work is a remarkable example, in which they presented experimental, numerical and theoretical results in the study of refractive index sensors based on FBGs inscribed in

thinned, non-uniform thinned and micro-structured fibers [2]–[5]. Recently, Urrutia *et al.* published a comprehensive review of optical fiber refractometers where they compared the performance of interferometers, grating-based and resonance-based structures [6]. EFBG applications still draw the attention of many researchers [7]–[13]. Bekmurzayeva *et al.* proposed a biosensor based on an EFBG functionalized with aptamer as a ligand for thrombin detection [7]. Kumar *et al.* reported an EFBG coated with graphene oxide for ethanol detection in petrol showing a significant detection enhancement when compared with uncoated EFBG [8]. Corotti *et al.* reported an EFBG coated with diphenylalanine nanotubes capable to detect methanol in methanol-ethanol blend vapors [9]. Korganbayev *et al.* presented a compact sensor for multi-parametric measurements using a partially etched chirped fiber Bragg grating [10]. Bui *et al.* proposed a novel method for biochemical sensors using etched fiber Bragg gratings integrated in a fiber ring laser structure, without the need of a spectrometer [11]. For chemical and biochemical detection purposes, higher sensitivities are an important feature for obtaining detection limits in the order of ng/mL. Shivananju *et al.* studied EFBG coated with polyelectrolytes thin films, using computational simulation and experimental measurements [14]. They provided an estimation for the detection limit of the sensor considering the noise levels of the interrogation system. They found that sufficiently narrowed EFBGs can provide a competitive platform for real-time measurements of molecular interactions while

Manuscript received month xx, 2020. This work was supported in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brazil, under Grant 001, in part by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) under Grant 443134/2014-6, in part by Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), in part by Fundação Araucária, in part by Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) and by the European Regional Development Fund (FEDER), through the Competitiveness and Internationalization Operational Programme (COMPETE 2020) of the Portugal 2020 framework under the projects MCTechs (POCI-01-0145-FEDER-029282), UIDB/50008/2020-UIDP/50008/2020. The associate editor coordinating the review of this article and approving it for publication was Dr. XXXXXX XXXX. (Corresponding author: Ricardo Canute Kamikawachi.)

J. F. K., R. C. B. and R. C. K. are with the Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 80230-901, Curitiba, Brazil; (e-mails: kuhne@alunos.utfpr.edu.br, baarreth@gmail.com and canute@utfpr.edu.br).

A. M. R. is with the Instituto de Telecomunicações, Campus Universitário de Santiago, 3810-193, Aveiro, Portugal; (e-mail: arocha@av.it.pt).

simultaneously leveraging the high multiplexing capabilities of fiber optics. In previous works, our group showed that the refractive index sensitivity and the dynamic range of EFBG inscribed in multimode fibers are higher than those verified on single-mode fibers [15]. We have also shown that such gratings can be used in simultaneous measurements of refractive index and temperature [16]. These features make this device very promising for distributed sensing and/or multi-parameter measurements. Tsigaridas *et al.* presented a theoretical and experimental study on the effect of the etching process over the FBG properties [17]. They proposed a simple analytical expression between the effective refractive index and the radius of the etched FBG. Namiq and Ibsen presented a technique to measure the diameter of an optical fiber during the etching process using an FBG [18].

In this paper, we present a model developed from numerical simulations that allows estimating the surrounding refractive index response of an EFBG. Since the EFBG response curve depends on the fiber's characteristics (dimensions and material properties), the estimation of the response requires at least the determination of a reference curve. The results using the estimation models are compared with experimental measures, and show consistency within the experimental uncertainties. The results presented in this work are complementary to those reported by Tsigaridas *et al.* [17], and Namiq and Ibsen [18], and can be useful tools in EFBG analysis and design.

II. NUMERICAL SIMULATIONS AND MODELING

In order to understand the EFBG response, a series of computational simulations were performed using the commercially finite element solver COMSOL Multiphysics® with the Wave Optics module.

Fig. 1 presents the effective refractive index (n_{eff}) of the propagating modes as function of the fiber radius r , with surrounding refractive index (SRI) set to 1.31 RIU (in order to simulate an HF aqueous solution). Over the fiber radius interval from 6 μm to 15 μm , the calculated n_{eff} fits very well to a single exponential function, presented as Equation (1), as proposed by Tsigaridas *et al.* [17]. The fit results were $\eta = (0.4246 \pm 0.0015) \mu\text{m}^{-1}$, $n_{e_0} = (1.44616 \pm 0.00001) \text{RIU}$, and $n_{e_1} = (-0.09792 \pm 0.00091) \text{RIU}$. The maximum deviation of the simulated n_{eff} using this function was less than $3 \times 10^{-5} \text{RIU}$. Adopting a grating period Λ of 532.45 nm, and the Bragg wavelength ($\lambda = 2n_{\text{eff}}\Lambda$), it was possible to calculate the fiber radii corresponding to 1 nm wavelength shift intervals. These wavelength shifts values were chosen for the sake of comparison with the experimental results.

$$n_{\text{eff}}(r) = n_{e_0} + n_{e_1} \exp(-\eta r) \quad (1)$$

Based on the results presented in Fig. 1, seven different radii were chosen to calculate n_{eff} as a function of the SRI. Fig. 2 presents these results, with the SRI ranging from 1.310 RIU to 1.445 RIU. For each radius, the calculated n_{eff} fits very well to a non-linear function in the form of (2). In this equation, n is the SRI, while A , B , C and k are parameters related to the fiber characteristics, such as core and cladding geometry and refractive index. The k values were approximately the same

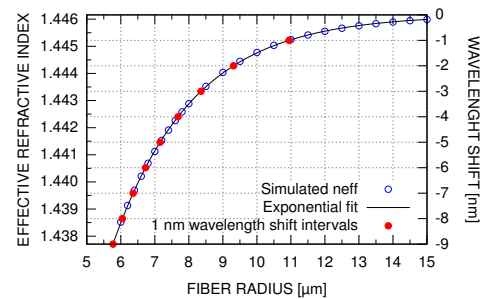


Fig. 1. Simulation of the effective refractive index as a function of the fiber radius. The simulation result was fit using (1). The corresponding Bragg wavelength is also presented in 1 nm intervals.

for all radii, with mean value of 0.3128 ± 0.0026 . Through this, Equation (2) was used again to fit the simulated n_{eff} , but with k fixed at 0.3128. These fit results are presented in Fig. 2. The maximum deviation of the calculated n_{eff} using (2) with this fixed k was less than $1 \times 10^{-5} \text{RIU}$. It is worth mentioning that our group has studied a simplified version of (2) with $k = 1$ [16], which is still a good approximation. For the sake of comparison, the maximum deviation of the calculated n_{eff} using that simpler equation ($k = 1$) was less than $3 \times 10^{-4} \text{RIU}$.

$$n_{\text{eff}}(n) = A + \frac{B}{(C - n)^k} \quad (2)$$

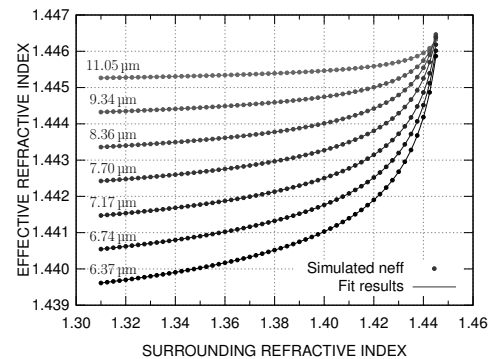


Fig. 2. Simulation of the effective refractive index as a function of the surrounding refractive index for seven different values of the fiber radius. The simulation results were fit using (2).

The dependence of A , B and C with the fiber radius is presented in Fig. 3. The C parameter is linear with the fiber radius r , while both A and B present an exponential behaviour, which was expected after the results presented in Fig. 1.

The dependence on r of A , B and C is presented in (3). By substituting $A(r)$, $B(r)$ and $C(r)$ into (2), an equation with 9 parameters is derived, which can be used to describe n_{eff}

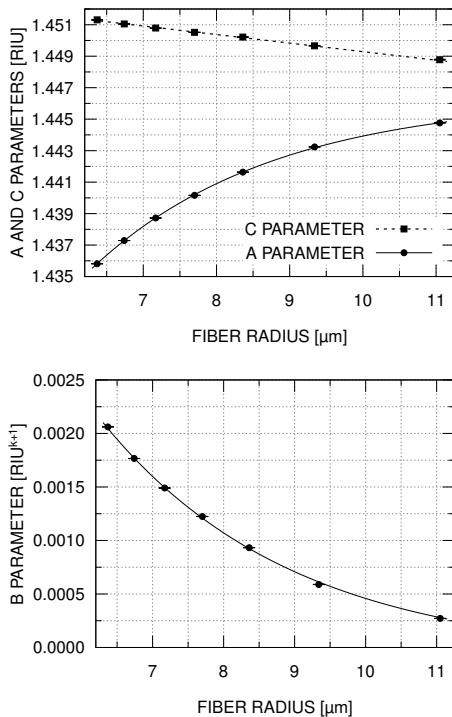


Fig. 3. Fit parameters from (2) over the data presented in Fig. 2 as a function of the fiber radius. These results were modelled using (3).

as a function of the SRI and the fiber radius, simultaneously. A surface fit is presented in Fig. 4, while Table I presents the corresponding fit parameters. The maximum deviation of the calculated n_{eff} using the surface fit was less than 5×10^{-5} RIU.

$$\begin{aligned}
 A(r) &= a_0 + a_1 \exp(-a_2 r) \\
 B(r) &= b_0 + b_1 \exp(-b_2 r) \\
 C(r) &= c_0 + c_1 r \\
 n_{\text{eff}}(n, r) &= A(r) + \frac{B(r)}{[C(r) - n]^k}
 \end{aligned} \quad (3)$$

Over the SRI range and fiber radii considered, the combined contribution of b_0 and c_1 is significantly small (about 2% to the n_{eff} at $n = 1.44$), and the exponents a_2 and b_2 differ for less than 10%. This means that the surface equation may be simplified by making $\eta = a_2 = b_2$, $b_0 = 0$ and $c_1 = 0$, and this is presented as (4). The maximum deviation of the calculated n_{eff} using (4) was less than 2×10^{-4} RIU, and is significantly lesser for smaller SRI values. This is consistent with the results presented in Fig. 1, since Equations (1) and (4) share the same functional structure for fixed SRI, whose equivalence is presented in (5). In this equation, n_c refers to

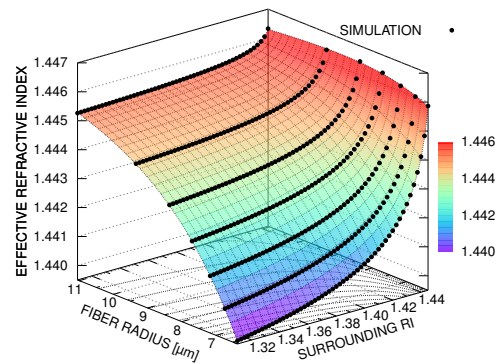


Fig. 4. Simulated n_{eff} surface as a function of the fiber radius and the surrounding refractive index. The surface fit was done using (3).

the SRI during the cladding etching ($n_c = 1.31$). In order to compare with the results of (3), the fit results using (4) are also presented in Table I.

$$n_{\text{eff}}(n, r) = a_0 + \left[a_1 + \frac{b_1}{(c_0 - n)^k} \right] \exp(-\eta r) \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
 n_{e_0} &\equiv a_0 \\
 n_{e_1} &\equiv a_1 + \frac{b_1}{(c_0 - n_c)^k}
 \end{aligned} \quad (5)$$

A. Estimating the sensor's response

Equation (4) is useful to estimate the change in the n_{eff} for two different r values at the same n , which is presented as (6).

$$\begin{aligned}
 \Delta_r n_{\text{eff}} &= n_{\text{eff}}(n, r) - n_{\text{eff}}(n, r_0) \\
 &= \left[a_1 + \frac{b_1}{(c_0 - n)^k} \right] [\exp(-\eta r) - \exp(-\eta r_0)]
 \end{aligned} \quad (6)$$

Therefore, for a pair of EFBG which differ only by their fiber radius, if (4) is a good approximation, then (6) may be used to estimate the relative change in $\Delta_r n_{\text{eff}}$ as a function of n . For convenience, n_c will be used as SRI reference, and this is presented at (7). In this equation, the denominator was substituted by n_{e_1} , from (5). The remarkable property of (7) is that it does not explicitly depend on r .

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta_r n_{\text{eff}}(n)}{\Delta_r n_{\text{eff}}(n_c)} &= \frac{a_1 + \frac{b_1}{(c_0 - n)^k}}{a_1 + \frac{b_1}{(c_0 - n_c)^k}} \\
 &= \frac{1}{n_{e_1}} \left[a_1 + \frac{b_1}{(c_0 - n)^k} \right]
 \end{aligned} \quad (7)$$

Since the Bragg wavelength is proportional to n_{eff} , $\Delta_r \lambda$ is also proportional to $\Delta_r n_{\text{eff}}$. Through this, the wavelength

TABLE I
FIT RESULTS OF EQUATIONS (3) AND (4) OVER THE SIMULATED n_{eff} .

Equation (3)		Equation (4)		Unit
Parameter	Value	Parameter	Value	
k	0.3120 ± 0.0087	k	0.3122 ± 0.0141	—
a_0	1.446 43 ± 0.000 02	a_0	1.446 12 ± 0.000 01	RIU
a_1	-0.1347 ± 0.0017	a_1	-0.1499 ± 0.0026	RIU
a_2	0.3987 ± 0.0018	η	0.4200 ± 0.0009	μm^{-1}
b_0	-0.000 14 ± 0.000 01	—	<i>neglected</i> —	RIU^{1+k}
b_1	0.0221 ± 0.0011	b_1	0.0261 ± 0.0021	RIU^{1+k}
b_2	0.3626 ± 0.0034	—	<i>same as η</i> —	μm^{-1}
c_0	1.454 62 ± 0.000 38	c_0	1.450 87 ± 0.000 30	RIU
c_1	-0.000 53 ± 0.000 03	—	<i>neglected</i> —	RIU/ μm

difference of a fiber pair can be mapped in terms of $\Delta_r\lambda(n_c)$ and n , which is presented in (8). In this, $\Delta_r\lambda(n_c)$ is simply represented as $\Delta\lambda_c$.

$$\Delta_r\lambda(n) = \frac{1}{n_{e1}} \left[a_1 + \frac{b_1}{(c_0 - n)^k} \right] \Delta\lambda_c \quad (8)$$

At this approximation, if we compare two fibers which differ only by their radii, at the same SRI, their wavelength difference from the same reference should be proportional. This result is presented in (9).

$$\frac{\Delta_{r2}\lambda(n)}{\Delta_{r1}\lambda(n)} = \frac{\Delta\lambda_{c2}}{\Delta\lambda_{c1}} \implies \Delta_{r2}\lambda(n) = \frac{\Delta\lambda_{c2}}{\Delta\lambda_{c1}} \Delta_{r1}\lambda(n) \quad (9)$$

Equation (9) suggests that it is possible to estimate the wavelength response of a EFBG (λ_2) by knowing the response of a similar one (λ_1), and the ratio of their wavelength shift during the cladding removal (at $n = n_c$). An obvious reference to be used in (9) is λ_0 for no cladding removal, which is insensitive to the SRI, that is, $n_{\text{eff}} \rightarrow n_{e0} \implies \lambda_0 = 2 n_{e0} \Lambda$. By using this reference, Equation (9) can be rewritten as (10), and $\Delta\lambda_c$ must be reinterpreted as the wavelength shift during the cladding removal.

$$\lambda_2(n) = \lambda_0 \left(1 - \frac{\Delta\lambda_{c2}}{\Delta\lambda_{c1}} \right) + \frac{\Delta\lambda_{c2}}{\Delta\lambda_{c1}} \lambda_1(n) \quad (10)$$

Equation (10) can be used in interpolation. If one knows the response curve for λ_1 , and λ_2 at two different SRI, then by solving $\lambda_2 = h_0 + h_1\lambda_1$ for h_0 and h_1 , it is possible to estimate λ_2 over the same SRI range. Additionally, we can remove the first term in the right side of (10) by subtracting the wavelength at another SRI reference (n_0), resulting in (11).

$$\lambda_2(n) - \lambda_2(n_0) = \frac{\Delta\lambda_{c2}}{\Delta\lambda_{c1}} [\lambda_1(n) - \lambda_1(n_0)] \quad (11)$$

Equation (11) can be used in extrapolation. By knowing the response curve for λ_1 , the wavelength shift of λ_1 and λ_2 during the cladding removal, and λ_2 at n_0 , then it is possible to estimate λ_2 over the same SRI range of λ_1 .

B. Interpolation procedure

- 1) For a first sensor, construct its wavelength response curve (wavelength vs SRI) using the experimental data

fitting with (12). This equation relates to (2) by $A' = 2A\Lambda$ and $B' = 2B\Lambda$;

$$\lambda_1(n) = A' + \frac{B'}{(C-n)^k} \quad (12)$$

- 2) For the first, and a second sensor with same characteristics except the fiber radius after the cladding removal, measure their wavelength after at two different SRI values n_a and n_b . Let these wavelengths be λ_{1a} and λ_{1b} for the first sensor, and λ_{2a} and λ_{2b} for the second one, respectively;
- 3) From (10), expressed as $\lambda_2 = h_0 + h_1\lambda_1$, solve the following linear system for h_0 and h_1 :

$$\begin{cases} \lambda_{2a} = h_0 + h_1\lambda_{1a} \\ \lambda_{2b} = h_0 + h_1\lambda_{1b} \end{cases}; \quad (13)$$

- 4) Finally, the second sensor's wavelength response curve is given by:

$$\lambda_{2i}(n) = h_0 + h_1\lambda_1(n), \quad (14)$$

where the i index refers to the interpolation procedure.

C. Extrapolation procedure

- 1) For a first sensor, measure its wavelength shift during the cladding removal, $\Delta\lambda_{c1}$;
- 2) Follow the same first step of the Interpolation procedure, that is, for the first sensor, construct its wavelength response curve $\lambda_1(n)$ using the experimental data fitting with (12);
- 3) For a second sensor, measure its wavelength shift during the cladding removal, $\Delta\lambda_{c2}$;
- 4) For the first and second sensor, measure their wavelength responses at some SRI reference n_a . Let these wavelengths be λ_{1a} and λ_{2a} , for the first and second sensor, respectively;
- 5) Finally, the second sensor's wavelength response curve is given by:

$$\lambda_{2e}(n) = \lambda_{2a} + \frac{\Delta\lambda_{c2}}{\Delta\lambda_{c1}} [\lambda_1(n) - \lambda_{1a}], \quad (15)$$

where the e index refers to the extrapolation procedure.

D. Testing the estimation models

In order to test these estimation models, it was used the same radii of Fig. 2, whose values are presented in Table II. The SRI reference was $n_0 = n_c = 1.31$. The effective refractive index n_{eff} was calculated using (3). The wavelength λ_c was obtained from the calculated n_{eff} , considering $\Lambda = 532.45$ nm. The reference for $\Delta\lambda_c$ was $\lambda_0 = 2n_{e0}\Lambda = (1540.014 \pm 0.008)$ nm, with $n_{e0} = (1.44616 \pm 0.00001)$ RIU, obtained from the fit using (1), which was presented in Fig. 1. For the interpolation, the second reference for λ_2 was arbitrarily chosen as $n = 1.43$. Fig. 5 presents the wavelength shift estimation for the seven radii presented in Table II. The response curve used as reference for both extrapolation and interpolation was $r_4 = 7.70$ μm with $\Delta\lambda_{c4} = -3.97$ nm (fourth row). Table II also presents the estimation results. In general, both maximum deviation (δ_{max}) and standard deviation (σ) for the extrapolation are higher than the interpolation. The higher deviations occur with the lower radii, which present higher sensitivity.

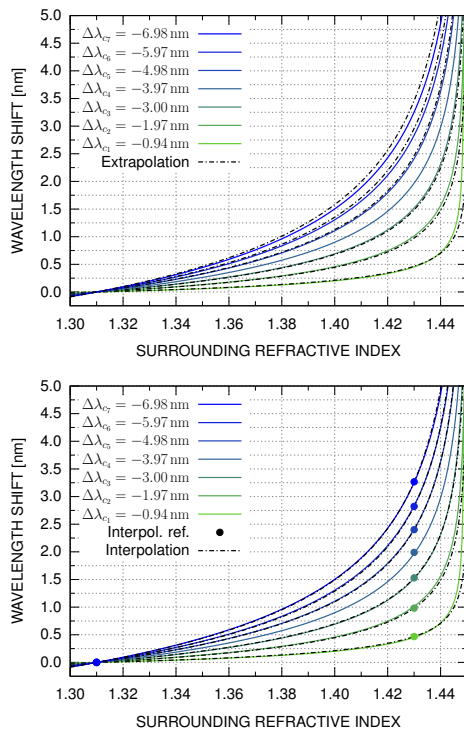


Fig. 5. Extrapolation (top) and interpolation (bottom) of the wavelength response simulated for seven different fiber radii. Solid line represents the simulation data fitting with (12). The wavelength response references used in the interpolation procedure (second step) are represented with circles.

III. MATERIALS AND METHODS

In order to test the estimation models, 7 FBGs were inscribed and the cladding were reduced using different etching times to present different refractive index sensitivities. The fiber gratings were inscribed in a single mode fiber (Draka, G.652) using the phase-mask technique, with an ArF excimer laser (Coherent Xantos 500XS) emitting at 193 nm. An Ibsen photonics phase mask with 1073.5 nm pitch was used. The exposure time was 4 min, with pulse energy of 4 mJ at 250 Hz repetition rate. The chemical etching of the cladding was performed in aqueous solution of hydrofluoric acid (HF). The reaction was stopped by the fiber immersion in water, and neutralized by its immersion in sodium hydroxide (NaOH) solution. The etching process was performed with 7 fibers, and stopped after observing wavelength shifts from 1 nm to 7 nm, in 1 nm intervals. These 7 gratings were named as FBG_n , with n ranging from 1 to 7. After each etching, the fibers were immersed in water at room temperature ($n = 1.333$) in order to register a wavelength reference and the corresponding wavelength shift due to the cladding removal ($\Delta\lambda_c$). All measurements were realized using an Optical Spectrum Analyser—OSA (Yokogawa, AQ6375), with ± 5 pm of wavelength stability, and an ASE as light source. The refractive index responses were determined by immersing the gratings into glycerine-water blends, with different concentrations. Glycerine-water blends were prepared by adding glycerine and water in different proportions, resulting in samples refractive index range from 1.3330 to 1.4580. To avoid cross-sensitivity effects, the gratings were kept at (22.0 ± 0.5) °C with minimal mechanical deformations during the experiments. The refractive indexes of the samples were measured at the same temperature with an Abbe refractometer (Biobrix - 2WJ) with 2×10^{-4} resolution, operating in sodium D-line at 589 nm. The measurements were performed 5 times under repeatability conditions.

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

Chemical etching is an exothermic process that initially causes a red shift in the wavelength ($\Delta\lambda_{RS}$). However, as the evanescent field penetrates the external medium, the wavelength presents a blue shift. Fig. 6 presents this process for FBG_2 . After the wavelength shift returned to zero, the acid solution is replaced by a lower concentration one in order to reduce the etching speed and to have a better control of the process. Through this, it was possible to construct seven different sensors with $\Delta\lambda_c$ ranging from -1 nm to -7 nm, in approximately 1 nm intervals. Table III presents the initial wavelength responses λ_0 , the wavelength shift due to the cladding removal $\Delta\lambda_c$ (using water as reference), and the observed red shift during the etching $\Delta\lambda_{RS}$ for each sensor. Theoretically, λ_0 and $\Delta\lambda_{RS}$ should be the same for all sensors, since the fiber model, the grating period and experimental procedure were the same. Also, $\Delta\lambda_{RS}$ should be proportional to the temperature change, which depends on the reaction rate, and consequently the acid concentration. For all sensors, the “high concentration” stage of the chemical etching was performed in aqueous solution of HF at 40%. However,

TABLE II
PARAMETERS AND RESULTS FOR THE ESTIMATION MODELS APPLIED OVER SEVEN DIFFERENT FIBER RADII. EXTRAPOLATION USES THE WAVELENGTH SHIFT DURING THE CLADDING REMOVAL ($\Delta\lambda_c$). THE VALUES FOR δ_{max} AND σ WERE CALCULATED WITH THE SRI RANGING FROM 1.310 RIU TO 1.445 RIU.

i	r [μm]	n_{eff} [RIU]	λ_c [nm]	$\Delta\lambda_c$ [nm]	Extrapolation		Interpolation	
					δ_{max} [nm]	σ [nm]	δ_{max} [nm]	σ [nm]
1	11.05	1.44528	1539.08	-0.94	0.10	0.01	0.09	0.01
2	9.34	1.44431	1538.05	-1.97	0.20	0.03	0.18	0.03
3	8.36	1.44334	1537.02	-3.00	0.14	0.02	0.04	0.01
4	7.70	1.44243	1536.04	-3.97	— reference —	— reference —	— reference —	— reference —
5	7.17	1.44149	1535.04	-4.98	0.19	0.03	0.06	0.01
6	6.74	1.44055	1534.04	-5.97	0.42	0.07	0.14	0.02
7	6.37	1.43960	1533.03	-6.98	0.69	0.12	0.29	0.04

given the characteristic experimental uncertainties, these wavelengths fluctuate with mean values $\lambda_0 = (1552.12 \pm 0.15)$ nm and $\Delta\lambda_{RS} = (0.72 \pm 0.02)$ nm. The uncertainties in the wavelength shifts are expected to be lesser than those of the absolute wavelength (λ_0) due to cancellation of systematic error. Therefore, we can assume the uncertainty for each $\Delta\lambda_c$ value was at least 0.02 nm. In addition, it is worth mentioning that the reduction of the fiber diameter changes the guidance conditions allowing the existence of higher order modes, as observed by Ayupova *et al.* [19]. However, these modes had a very small intensity and were not analyzed in this work.

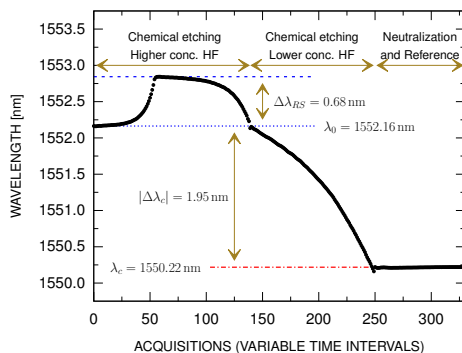


Fig. 6. Wavelength response during the etching process for FBG_2 . After a red shift ($\Delta\lambda_{RS}$), the reduction of the cladding results in a blue shift. The etching was performed until the $\Delta\lambda_c$ was approximately equal to -2 nm.

The wavelength as a function of the refractive index of the 7 EFBGs are shown in Fig. 7. In this, the response curves were fit using (12), and the fit parameters are presented in Table IV. These curves were determined in 2 steps. First, for each EFBG, all four parameters of (12) were optimized. The mean characteristic exponent was determined as $k = 0.101 \pm 0.008$, and it was fixed for all EFBGs in the next step, when the parameters A' , B' and C were optimized again. The asymmetric wavelength shifts between the curves presented in Fig. 7 are consistent with the experimental $\Delta\lambda_c$ values presented in Table III and Fig. 8, and they contrast with the symmetry presented by the simulation results (Fig. 2).

TABLE III
REFERENCE WAVELENGTHS FOR THE SEVEN FBG SENSORS ETCHED WITH PROGRESSIVE $\Delta\lambda_c$. THE UNCERTAINTIES ARE 0.15 nm FOR λ_0 , AND 0.02 nm FOR $\Delta\lambda_c$ AND $\Delta\lambda_{RS}$.

Sensor	λ_0 [nm]	$\Delta\lambda_c$ [nm]	$\Delta\lambda_{RS}$ [nm]
FBG_1	1551.92	-1.00	0.73
FBG_2	1552.16	-1.95	0.68
FBG_3	1552.04	-2.95	0.72
FBG_4	1552.00	-3.93	0.73
FBG_5	1552.15	-5.07	0.73
FBG_6	1552.37	-5.95	0.72
FBG_7	1552.16	-7.12	0.73

The C parameter was approximately constant with $C = (1.4612 \pm 0.0007)$ RIU. The results for A' and B' are presented in Fig. 8 as a function of $\Delta\lambda_c$. As (10) suggests, A' and B' have a strict linear dependence with the wavelength shift due to the cladding removal $\Delta\lambda_c$. As $\Delta\lambda_c \rightarrow 0$ it was expected to $B' \rightarrow 0$, however $B' = 0$ at $\Delta\lambda_c = (0.73 \pm 0.03)$ nm through extrapolation, which coincides with the observed red shift $\Delta\lambda_{RS}$ during the etching. This suggests the etching process does not simply reduce the cladding, but also result in an annealing effect changing the wavelength permanently. Through this, the measured $\Delta\lambda_c$ should be corrected, and our best estimation for that is subtracting the red shifts $\Delta\lambda_{RS}$ observed during the etching.

TABLE IV
FIT RESULTS FOR EACH EFBG SENSOR USING (12) OVER THE DATA PRESENTED IN FIG. 7.

Sensor	A' [nm]	B' [nm · RIU ^k]	C [RIU]
FBG_1	1547.67 ± 0.08	2.60 ± 0.06	1.4613 ± 0.0006
FBG_2	1545.02 ± 0.26	4.16 ± 0.21	1.4618 ± 0.0014
FBG_3	1542.30 ± 0.10	5.51 ± 0.08	1.4609 ± 0.0003
FBG_4	1539.48 ± 0.09	6.90 ± 0.07	1.4607 ± 0.0002
FBG_5	1536.36 ± 0.23	8.67 ± 0.18	1.4611 ± 0.0007
FBG_6	1534.02 ± 0.24	10.00 ± 0.19	1.4616 ± 0.0005
FBG_7	1530.29 ± 0.15	11.83 ± 0.13	1.4609 ± 0.0006

A. Estimating the experimental results

Fig. 9 presents the estimation of the experimental wavelength response of the EFBGs, through interpolation and extrapolation, using Equations (14) and (15), respectively.

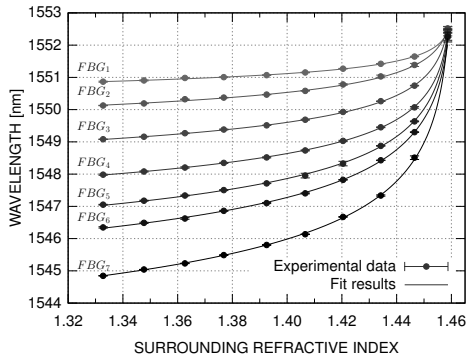


Fig. 7. Wavelength response for the 7 EFBGs as a function of the refractive index.

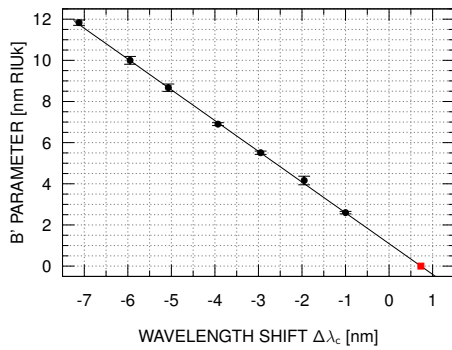
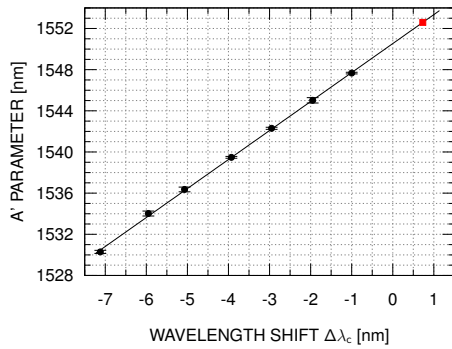


Fig. 8. Fit parameters (A' and B') from (12) over the data presented in Fig. 7 as a function of the wavelength shift due to the cladding removal ($\Delta\lambda_c$). The red squares represent the extrapolation for $B' \rightarrow 0$, when the sensor should be insensitive to the SRI. This value correspond to $\Delta\lambda_c = (0.73 \pm 0.03)$ nm and $A' = (1552.59 \pm 0.08)$ nm.

The wavelength shift of FBG_4 was used as the calibration

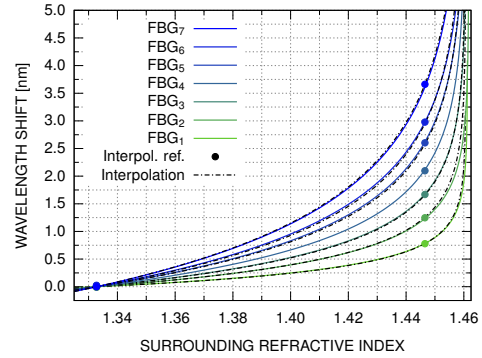
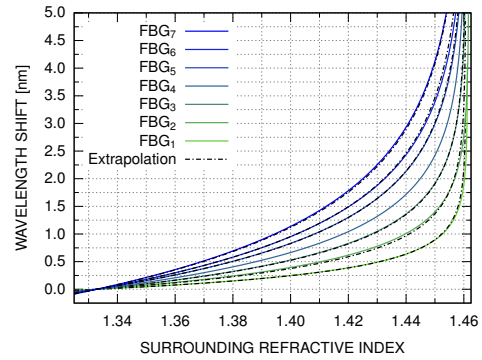


Fig. 9. Extrapolation (top) and interpolation (bottom) of the wavelength response for seven EFBGs. Solid line represents the experimental data fitting with (12). The wavelength response references used in the interpolation procedure (second step) are represented with circles.

curve. Water was the SRI reference for all wavelength shifts ($n_a = 1.333$ RIU), since it was used to clean the fibers after the etching, determining $\Delta\lambda_c$ (Fig. 6). Table V presents the effective etching wavelength shift ($\Delta\lambda'_c$), which was determined as the wavelength shift due to the cladding removal subtracted by the red shift during the etching, $\Delta\lambda'_c = \Delta\lambda_c - \Delta\lambda_{RS}$. This effective shift $\Delta\lambda'_c$ was used in place of $\Delta\lambda_c$ in (15). The extrapolation procedure is simpler than the interpolation because it requires only the etching wavelength shifts $\Delta\lambda_c$ to estimate the wavelength response. The interpolation procedure is expected to have a better accuracy, but it requires at least another SRI reference (n_b), which demands further measurements. For the interpolation procedure, the second SRI reference was chosen to be $n_b = 1.447$ RIU. Using these two SRI references, it was possible to calculate the h_1 parameter from (14). As expected, $h_1 \approx \Delta\lambda'_c / \Delta\lambda'_{c_{ref}}$, with maximum relative difference of 5% (for FBG_2).

The agreement between the estimated curves and the experimental data fitting was evaluated through maximum deviation (δ_{max}) and standard deviation (σ), considering the SRI interval from 1.333 RIU to 1.458 RIU. Table V presents δ_{max} and

TABLE V
RESULTS FOR THE ESTIMATION MODELS APPLIED OVER THE EFBG SENSORS. THE WAVELENGTH SHIFT DUE TO THE CLADDING REMOVAL WAS CORRECTED WITH THE RED SHIFT DURING THE ETCHING ($\Delta\lambda'_c = \Delta\lambda_c - \Delta\lambda_{RS}$). THE VALUES FOR δ_{max} AND σ WERE CALCULATED WITH THE SRI RANGING FROM 1.333 RIU TO 1.458 RIU.

Sensor	$\Delta\lambda'_c$ [nm]	Extrapolation			Interpolation		
		δ_{max} [nm]	σ [nm]	$\Delta\lambda'_{c_1}/\Delta\lambda'_{c_4}$	δ_{max} [nm]	σ [nm]	h_1
FBG_1	-1.72	0.06	0.01	0.37	0.05	0.01	0.37
FBG_2	-2.63	0.07	0.02	0.56	0.19	0.03	0.59
FBG_3	-3.67	0.03	0.00	0.79	0.02	0.01	0.78
FBG_4	-4.65	— reference —			— reference —		
FBG_5	-5.79	0.17	0.02	1.24	0.07	0.02	1.22
FBG_6	-6.66	0.41	0.05	1.43	0.26	0.03	1.39
FBG_7	-7.84	0.04	0.01	1.69	0.17	0.03	1.73

σ between the estimated and experimental curves responses for each FBG . In general, the results for extrapolation and interpolation are similar. The largest deviation occurred for FBG_6 , which can be visualized in Fig. 9. However, when compared to the simulation (Fig. 5 and Table II), the accuracy of the estimation for the experimental results is embarrassingly good for both extrapolation and interpolation. These results show that the proposed estimation methods are useful and reliable to estimate the response curve of an EFBG using only a calibration curve of a similar sensor and few additional measurements.

V. CONCLUSION

In this work, an empirical mathematical model was proposed to describe the response curve of the EFBG external refractive index. The model was developed from the results of numerical simulations and it was verified experimentally. From this model, it was possible to construct two estimation approaches, in which the response curve of an EFBG could be predicted based on a reference calibration curve of a similar EFBG with a different etching. The extrapolation approach is simpler than the interpolation, since it only needs one value of surrounding refractive index for the wavelength response reference. However, the interpolation model provided better accuracy when compared to the experimental measurements. The proposed mathematical model and the estimation approaches can successfully predict EFBGs' response curves, which may be useful for the design of sensors with arbitrary sensitivity.

ACKNOWLEDGMENT

The used FBGs were fabricated at the Multi-User Photonics Facility-UTFPR-CT, associated laboratory of INCT FOTONICOM.

REFERENCES

- [1] L. Dong, J. L. Cruz, L. Reekie, and L. Archambault, "Tuning and chirping fiber bragg gratings by deep etching," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 7, no. 12, pp. 1433–1435, Dec 1995.
- [2] A. Iadicicco, S. Campopiano, A. Cutolo, M. Giordano, and A. Cusano, "Microstructured fibre bragg gratings: analysis and fabrication," *Electronics Letters*, vol. 41, no. 8, pp. 466–468, April 2005.
- [3] A. Iadicicco, A. Cusano, S. Campopiano, A. Cutolo, and M. Giordano, "Thinned fiber bragg gratings as refractive index sensors," *IEEE Sensors Journal*, vol. 5, no. 6, pp. 1288–1295, Dec 2005.
- [4] A. Iadicicco, S. Campopiano, A. Cutolo, M. Giordano, and A. Cusano, "Nonuniform thinned fiber bragg gratings for simultaneous refractive index and temperature measurements," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 17, no. 7, pp. 1495–1497, July 2005.
- [5] A. Iadicicco, S. Campopiano, A. Cutolo, M. Giordano, and A. Cusano, "Refractive index sensor based on microstructured fiber bragg grating," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 17, no. 6, pp. 1250–1252, June 2005.
- [6] A. Urrutia, I. Del Villar, P. Zubiate, and C. R. Zamarreño, "A comprehensive review of optical fiber refractometers: Toward a standard comparative criterion," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 13, no. 11, p. 1900094, 2019.
- [7] A. Bekmurzayeva, K. Dukenbayev, M. Shaimerdenova, I. Bekniyazov, T. Ayupova, M. Sypabekova, C. Molardi, and D. Tosi, "Etched fiber bragg grating biosensor functionalized with aptamers for detection of thrombin," *Sensors*, vol. 18, no. 12, 2018. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1424-8220/18/12/4298>
- [8] P. Kumar, S. Kumar, J. Kumar, G. S. Purbia, O. Prakash, and S. K. Dixit, "Graphene-oxide-coated fiber bragg grating sensor for ethanol detection in petrol," *Measurement Science and Technology*, vol. 31, no. 2, p. 025109, nov 2019.
- [9] R. D. P. Corotti, B. B. Cunha, R. C. Barreto, A. L. C. Conceição, and R. C. Kamikawachi, "Diphenylalanine nanotube coated fiber bragg grating for methanol vapor detection," *IEEE Sensors Journal*, vol. 20, no. 3, pp. 1290–1296, 2020.
- [10] S. Korganbayev, T. Ayupova, M. Sypabekova, A. Bekmurzayeva, M. Shaimerdenova, K. Dukenbayev, C. Molardi, and D. Tosi, "Partially etched chirped fiber bragg grating (pecfbg) for joint temperature, thermal profile, and refractive index detection," *Opt. Express*, vol. 26, no. 14, pp. 18708–18720, Jul 2018. [Online]. Available: <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-26-14-18708>
- [11] H. Bui, T. B. Pham, V. A. Nguyen, V. D. Pham, T. C. Do, T. V. Nguyen, T. H. C. Hoang, H. T. Le, and V. H. Pham, "Novel method of dual fiber bragg gratings integrated in fiber ring laser for biochemical sensors," *Measurement Science and Technology*, vol. 29, no. 5, p. 055105, mar 2018.
- [12] S. M. Pabbiseti Vayu Nandana Kishore, Sai Shankar Madhuvarasu, "Stimulus responsive hydrogel-coated etched fiber bragg grating for carcinogenic chromium (vi) sensing," *Optical Engineering*, vol. 57, no. 1, pp. 1 – 7 – 7, 2018.
- [13] W. Bao, X. Qiao, Q. Rong, and F. Chen, "Fiber-optic vector magnetometer based on magnetic fluid and fiber bragg grating written on a multi-clad fiber," *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 18, pp. 7486–7491, Sep. 2018.
- [14] B. N. Shivananju, M. Renilkumar, G. R. Prashanth, S. Asokan, and M. M. Varma, "Detection limit of etched fiber bragg grating sensors," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 31, no. 14, pp. 2441–2447, July 2013.
- [15] J. F. Kuhne, A. M. Rocha, V. de Oliveira, H. J. Kalinowski, and R. C. Kamikawachi, "Experimental and numerical study on refractive index sensors based on fibre bragg gratings inscribed in multimode fibre," *Measurement Science and Technology*, vol. 29, no. 2, p. 025102, jan 2018.
- [16] D. Fernandes, R. C. Barreto, A. G. Macedo, J. C. C. D. Silva, and R. C. Kamikawachi, "A simple equation to describe cross-sensitivity between temperature and refractive index in fiber bragg gratings refractometers," *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, no. 3, pp. 1104–1110, Feb 2018.
- [17] G. Tsigaridas, D. Polyzos, A. Ioannou, M. Fakis, and P. Persephonis,

“Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber bragg gratings,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 209, pp. 9 – 15, 2014.

- [18] M. F. Namiq and M. Ibsen, “Simple technique of determining the fibre diameter during etching,” *Opt. Express*, vol. 26, no. 25, pp. 32 908–32 917, Dec 2018.
- [19] T. Ayupova, M. Sypabekova, C. Molardi, A. Bekmurzayeva, M. Shaimerdenova, K. Dukenbayev, and D. Tosi, “Wavelet-based demodulation of multimode etched fiber bragg grating refractive index sensor,” *Sensors*, vol. 19, no. 1, p. 39, Dec 2018.



Ricardo Canute Kamikawachi received the B.Sc. in Physics from Federal University of Paraná (UFPR) and the M.Sc. and Ph.D. degrees (with sandwich period at the University of Aveiro in Portugal) from Federal University of Technology - Paraná (UTFPR). He is a member of the Brazilian Society of Microwave and Optoelectronics (SBMO) and the Brazilian Photonics Society (SBFoton). He is currently a Professor of the Physics Department at UTFPR, where he is developing fiber Bragg gratings sensors for physical, chemical and biochemical applications.



Jean Filipe Kuhne graduated in Industrial Electrical Engineering (2013), emphasis in Electronics / Telecommunications, with specialization in Industrial Automation (2015) from the Federal University of Technology - Paraná. Master (2015) and doctorate (in progress) in Sciences by the graduate program in Electrical and Computer Engineering at the Federal University of Technology - Paraná. Conducts research with optical sensors based on fiber Bragg gratings.



Ana Maria Rocha graduated in Physics Engineering from University of Aveiro in 2002 and completed her master degree in 2007 and PhD in 2012 both in Physics Engineering from University of Aveiro. At present, she is a Research Scientist in Instituto de Telecomunicações, where she has been working in the Optical Components and Subsystems group. She has authored or co-authored 60+ papers in international scientific journals and conference proceedings. She also collaborates with the Universidade de Aveiro as a lecture. Her main current research interests include high-capacity communications, Spatial Division Multiplexing system, wideband optical amplifiers, optical fiber devices and optical sensors. She is a member of the IEEE Photonics Society, the Optical Society of America and the Portuguese Society of Optics and Photonics(SPOF)



Rafael Carvalho Barreto received the B.Sc. degree in Physics from State University of Londrina (UEL) and the M.Sc. and Ph.D. degrees from the University of São Paulo (USP) in the field of atomic and molecular physics. He is currently a Professor at the Physics Department at UTFPR and he has experience on computational simulation, electronic structure calculation, modeling, simulation of liquids, computational physics and software development.

In reference to IEEE copyrighted material which is used with permission in this thesis, the IEEE does not endorse any of Universidade Tecnológica Federal do Paraná's products or services. Internal or personal use of this material is permitted.

If interested in reprinting/republishing IEEE copyrighted material for advertising or promotional purposes or for creating new collective works for resale or redistribution, please go to http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/rights_link.html to learn how to obtain a License from RightsLink. If applicable, University Microfilms and/or ProQuest Library, or the Archives of Canada may supply single copies of the dissertation.

5 ARTIGO 3: INDUCED BIREFRINGENCE BY DROP CAST IN EFBG AMMONIA SENSORS

Kuhne, J.F.; Prediger, N.d.C.; Torres, B.B.M.; Barreto, R.C.; Kamikawachi, R.C. Induced Birefringence by Drop Cast in EFBG Ammonia Sensors. **Photonics** 2021, 8, 346. <https://doi.org/10.3390/photonics8090346>.

Communication

Induced Birefringence by Drop Cast in EFBG Ammonia Sensors

Jean Filipe Kuhne ¹, Nathalia de Campos Prediger ¹, Bruno Bassi Millan Torres ², Rafael Carvalho Barreto ¹ and Ricardo Canute Kamikawachi ^{1,*}

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba 80230-901, Brazil; kuhne@alunos.utfpr.edu.br (J.F.K.); nprediger@alunos.utfpr.edu.br (N.d.C.P.); barreto@utfpr.edu.br (R.C.B.)

² Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos 13566-590, Brazil; brunobassi@ifsc.usp.br

* Correspondence: canute@utfpr.edu.br

Abstract: In this paper, an induced birefringence was observed on an ammonia sensor based on an etched fiber Bragg grating (EFBG) coated with an organic film. The film was prepared with a solution of the perylene derivative, along with the copolymer PCDTBT in chlorobenzene. The EFBG was coated by drop cast technique, and a split in the reflection band, characteristic of birefringence, was observed after deposition. The response of the two observed peaks as a function of time was modeled by a pair of exponentials that could represent two processes: adsorption followed by diffusion of the gas molecules in the microstructured film. Such phenomena alter the boundary conditions of the optical fiber propagating mode, which allows an indirect ammonia detection by monitoring the EFBG wavelength shift of the reflected peaks. The sensor was experimentally tested in a concentration range from 3 ppm to 41,700 ppm, and the calibrations curves were determined in a range from 27 ppm to 6960 ppm. The two observed peaks showed different sensitivities, which presents an intrinsic potential for multiparameter measurements. The split in the reflection band was hypothesized to be birefringence induced by the formation of an asymmetric film. This hypothesis was numerically evaluated and compared with the experimental results.

Keywords: birefringence; conjugated polymers; fiber Bragg gratings; gas sensor



Citation: Kuhne, J.F.; Prediger, N.d.C.; Torres, B.B.M.; Barreto, R.C.; Kamikawachi, R.C. Induced Birefringence by Drop Cast in EFBG Ammonia Sensors. *Photonics* **2021**, *8*, 346. <https://doi.org/10.3390/photonics8090346>

Received: 23 July 2021
Accepted: 24 August 2021
Published: 25 August 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Ammonia (NH₃) is a hazardous substance that is highly toxic and corrosive to the skin, eyes and lungs [1,2]. Anthropogenic emissions are mainly from agricultural, domestic and industrial activities, and they are predominant when compared to natural emissions [3]. In vapor state, it is colorless and presents a pungent odor, which perception by smell is around 50 ppm [2]. At low concentrations, ammonia is irritating to the respiratory system, skin and eyes; at high concentrations (from 300 ppm), it can lead to immediate and severe irritation of the nose and throat, pulmonary edema and even serious or fatal respiratory illnesses, depending on the exposure time [2]. Regarding the local environment, long-term exposure at low concentrations (up to 15 ppm) is a hazard to the vegetation, which can cause metabolic disturbance and leaf damage to plants [4].

In recent years, different approaches have been proposed for the ammonia sensors fabrication. Andre et al. [5] reported the fabrication of an efficient NH₃ sensing hybrid material based on In₂O₃ nanofibers (NFI) functionalized with partially reduced graphene sheets (rGO). Tabr et al. [6] presented the fabrication and properties of new ammonia sensors with sensitive layer of nickel nanoparticles decorated on three-dimensional nitrogen-doped graphene-based frameworks/polyaniline. Vinoth and Gopalakrishnan [7] present ZnO-based Ag sputtered interdigitated electrode ammonia sensor. Polymers are also good candidates for the development of ammonia sensors [8,9]. The interaction between NH₃ molecule and perylene derivative (PDI) may result in a charge transfer complex, which would change the film optical absorbance and/or the film refraction index [10,11]. Therefore, PDIs are promising materials for the development of optical sensors for ammonia

detection. In recent years, several authors presented high sensitivity ammonia sensors based on functionalized optical fibers applied to detect ammonia in gas phase and liquid solution [12–17]. A recent review of fiber optic sensors for gases, vapors and ions can be found at [18]. Fiber Bragg gratings are a class of optical sensors that have attracted attention of researchers in recent decades due to properties such as wavelength coding, multipoint remote sensing, electrical passivity and electromagnetic immunity. In 2018, Fu et al. proposed a microfiber Bragg grating (MFBG) to detect ammonia gas with high sensitivity [12]. Recently, Mohammed and Yaacob presented an etched-tapered fiber Bragg grating coated with polyaniline/graphite nanofibers (PANI/GNF) nanostructures as a sensing layer for the ammonia sensor [14]. Another advantage of fiber Bragg grating-based sensors is the ability to measure multiple parameters. In a previous work, we demonstrated the use of two distinct wavelengths to discriminate temperature and refractive index using an EFBG inscribed in a multimode fiber [19]. Birefringent fibers pose as an alternative for multimode fibers for multiparameter measurements since they present two distinct wavelength responses [20]. For simultaneous measurements, FBG inscribed in high birefringence (Hi-Bi) fibers have also been studied extensively [20–22]. In Hi-Bi FBG, the difference in response of each peak is used to discriminate the quantities of interest.

In this work, the conjugated polymer poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl] (PCDTBT) and a perylene derivative, *N,N'*-bis(decyl)-perylene-3,4,9,10-tetracarboxyldiimide (PDI) were used as an EFBG functional coating for the detection of ammonia vapor. The PCDTBT and the PDI were processed in thin film to modulate the resonant Bragg wavelength due to ammonia vapor interaction. After film deposition, a splitting of the reflection band was observed due to a possible induced birefringence. This hypothesis is numerically investigated and compared with experimental results.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride, Poly[[9-(1-octylonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl], decylamine, imidazole and zinc acetate were purchased from Sigma-Aldrich, and they were used without any further purification. Imidazole was purchased from Alfa Aesar. Spectroscopic grade solvents were used for all the experiments.

2.2. Synthesis of PDI *n*-Decyl

The perylene derivative was synthesized following the standard condensation method [23,24]. Briefly, a mixture of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (300 mg, 0.76 mmol), decyl amine (216 mg, 1.67 mmol), zinc acetate (catalytic amount) and 5.0 g of imidazole was heated at 140 °C for 8 h under continuous stirring. The reaction mixture was then allowed to cool and poured into water. Then a 2.0 mol/L HCl solution was added to the mixture under continuous stirring to obtain a precipitate. The resultant mixture was centrifuged and washed several times with water followed by drying under vacuum to acquire the red colored solid product. PDI-*n*-decyl was further purified by column chromatography using hexane-chloroform as an eluent.

The conjugated polymer PCDTBT was used as a matrix to the PDI molecule, the chemical structure of the PDI and PCDTBT derivative is shown in Figure 1.

The compounds solutions were prepared as follows: 1 mg/mL PBI molecule (PBI: 1 mg; chloroform: 1 mL), 0.25 mg/mL PCDTBT polymer (PCDTBT: 0.5 mg; chloroform: 2 mL) and the samples of PCDTBT:PDI were prepared at 1:2 vol/vol.

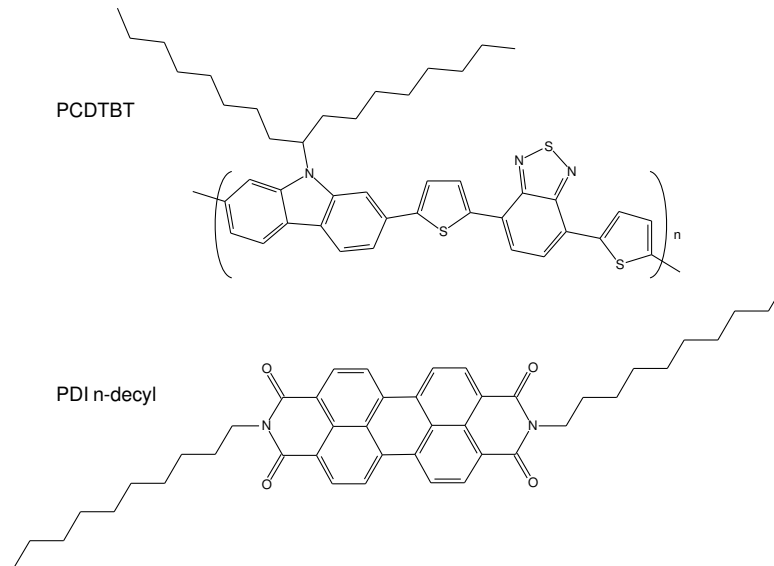


Figure 1. Chemical structures of PDI n-decyl and PCDTBT.

2.3. FBG Fabrication and Characterizations

The FBG was inscribed in a Draka Comteq single mode fiber, with $(125.0 \pm 0.7) \mu\text{m}$ cladding diameter and $(8.5 \pm 0.5) \mu\text{m}$ core diameter. The gratings were inscribed applying the phase mask technique (Ibsen photonics, 1073.5 nm pitch), after 4 min exposure to an ArF excimer laser (Xantos XS, Coherent®). The laser emits at 193 nm and it was set to an emission rate of 250 Hz at 2.5 mJ energy per pulse.

The fiber cladding was removed by chemical etching to provide the interaction between the evanescent field and the coating film. The FBG sensor was dipped in a 40% HF solution until a 4 nm blue shift could be observed. The etching process was neutralized in NaOH solution and the fiber was washed in deionized water. The EFBG was left to dry overnight and fastened into a glass slide. The volume of 20 μL of the PCDTBT:PDI was drop casted over the EFBG. The sensor was kept sheltered from light for 24 h, at room temperature.

Both the FBG inscription and cladding removal were monitored with the Yokogawa AQ-6375 optical spectrum analyzer (OSA), operating with a 0.05 nm resolution. The Ammonics ASM-10-M amplified spontaneous emission (ASE) light source and a Thorlabs 6015-5-FC optical circulator were also applied.

A 3 L flask was used as vapor chamber. To create ammonia vapor, a fixed volume of 50 μL of NH_4OH , under different concentrations, was injected into the chamber using a micropipette. To ensure concentration, each NH_4OH sample had its own chamber. The sensor is kept exposed to the ammonia vapor within the chamber for 15 min. Thereafter, the sensor is exposed to air for the same period of time. The vapor concentration within each chamber was calculated according to Equation (1) [25]:

$$C = \frac{V_a D_a}{M_a V_c} 2.24 \times 10^7 \quad (1)$$

where C is the vapor concentration (in ppm), V_a is the volume of the pipetted analyte (in μL), D_a is the analyte density (in g/mL), V_c is the chamber volume (in mL) and M_a is the molecular weight of the analyte in the liquid phase (in g/mol). For measures of lower ammonia concentration fourteen samples were prepared ranging from 3 ppm to 41,700 ppm.

The sensor was alternately exposed to atmospheres with and without NH_3 . The Bragg wavelength shift was monitored with the SM-125 optical interrogator (Micron Optics), at a 2 Hz scan rate and wavelength accuracy of 1 pm. The interrogation procedure was performed at room temperature and isolated from external illumination sources.

3. Experimental Results and Discussions

The PCDTBT:PDI film was characterized by SEM (EVO MA 15, Carl Zeiss Microscopy). Figure 2 presents the SEM image showing a complex morphology with amorphous micrometric structures. There are relatively large spaces among the micrometric structures, which may enhance the adsorption and further diffusion of the vapor molecules.

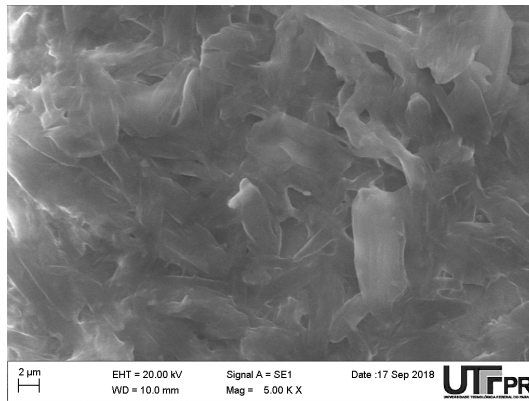


Figure 2. Microstructures of the PCDTBT:PDI observed through SEM image.

The Figure 3a shows the FBG spectrum before and after the etching process. The spectrum of the unetched FBG shows a reflectivity peak at 1552.08 nm. The etching process over the FBG was stopped after a 4.06 nm wavelength blue shift had been verified. The final spectrum of the etched FBG, in deionized water, shows a reflectivity peak at 1548.02 nm. The wavelength observed during the etched process allowed to estimate the fiber diameter at approximately 8 μm [26]. Such diameter indicates that optical fiber cladding was fully removed.

The spectra after the film deposition are showed in Figure 3b, which presents 2 peaks at 1548.10 nm and 1549.62 nm. A hypothesis for the appearance of these separated peaks is a birefringence induced by an asymmetric deposition of the film around the fiber. Drop cast deposition can lead to a thicker film in the direction parallel to the microscope slide surface. An interesting mini-review about the asymmetric deposition and reproducibility issues of drop casted surfaces can be found at [27]. The thicker film in this direction increases the propagation constant, which explains the appearance of the band at 1549.62 nm, with a wavelength shift of 1.6 nm in relation to the original position. Whereas in the direction orthogonal to the slide surface, it was possible to observe a wavelength shift of 0.08 nm which can be attributed to a smaller film thickness. From this point on, these modes will be called parallel and orthogonal modes.

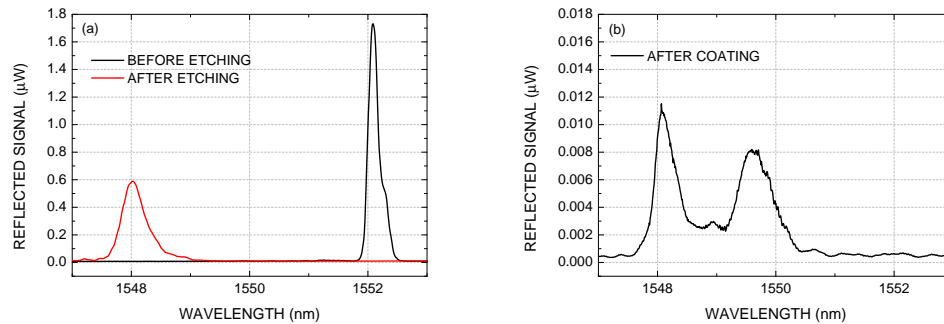


Figure 3. FBG reflected spectra: (a) before and after the etching process, and (b) after the PCDTBT:PDI film deposition.

The Figure 4 shows the wavelength response of the two bands of the PCDTBT:PDI coated sensor, for ammonia concentrations ranging from 27 ppm to 6960 ppm, at room temperature. In this range, the wavelength shift seems to increase linearly with the logarithm of the ammonia concentration. Exposure to ammonia causes a wavelength shift to higher values indicating an increase in the effective refractive index. And exposure to air causes the wavelength to return to lower values. The PDI molecules are a n-type organic semiconductor materials that can act as electrons acceptors [28–31]. It is expected that in the presence of electron donor materials, such as amine, changes in the PDI optical and electrical behavior should be verified. One possible mechanism is a charge transfer interaction between PDI molecules and amine, resulting in conformational changes and increasing of the molecular polarizability. In addition, the microscopically irregular coating surface may improve the diffusion of gas molecules, which can also change the refractive index of the film, and consequently, the effective index.

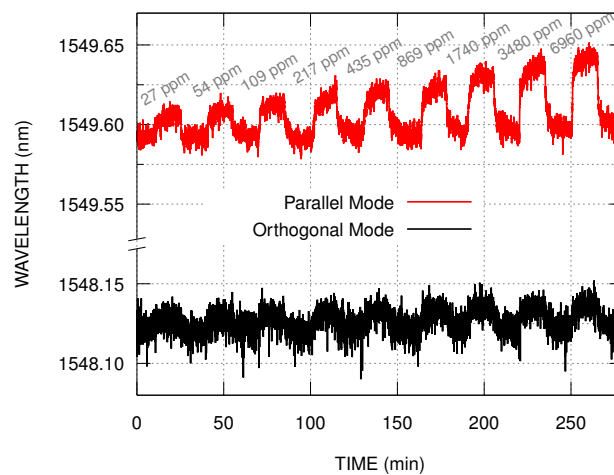


Figure 4. Wavelength shifts of the parallel and the orthogonal modes in the presence of ammonia vapor with concentration ranging from 27 ppm to 6960 ppm.

Figure 4 shows that the band at 1549.62 nm (parallel mode) presents a greater wavelength shift in the presence of ammonia when compared to the band at 1548.10 nm (orthogonal mode). For both modes, with ammonia concentrations lower than 27 ppm, the wavelength shift is constant, and may be explained by the water vapor interaction with the film. For ammonia concentrations higher than 6960 ppm, the wavelength shift is non-linear with the logarithm of the ammonia concentration. This may be explained by additional effects, such as the ammonia condensation over the film.

The wavelength response of the sensor as a function of the exposition time was analyzed using two approaches. The first one uses a pair of exponential functions in the form [32]:

$$\lambda(t) = A - B_1 e^{-t/\tau_1} - B_2 e^{-t/\tau_2}, \quad (2)$$

where A represents the asymptotic value of the wavelength response; τ_1 and τ_2 represent characteristic time constants; and B_1 and B_2 represent wavelength shift amplitudes. As discussed by Corotti et al. [32], this approach can be used to describe two interdependent processes, one fast and another one slower, such as the vapor adsorption followed by the molecular diffusion. The second approach is a simplified version of the first one, and it uses a single exponential that would represent only the adsorption process.

The Figure 5 shows the comparison between the results of the fit using the two proposed models to describe the sensor's response with ammonia vapor at 3480 ppm. In both approaches, within the measurement time interval and uncertainties, the wavelength shifts converge to similar values, both when exposed to ammonia and to air. When analyzing the sensor's response using the 2-processes model (Equation (2)), with $\tau_1 < \tau_2$, the fitting results $B_1 > B_2$, with τ_1 being one order of magnitude smaller than τ_2 , and B_1 being twice the value of B_2 (in average). This means that most of the sensor's response is produced by the fast process, which we are hypothesizing to be the adsorption. It was observed a small red shift in the asymptotic wavelength after the recovery, which is perceptible for higher ammonia concentrations (see Figure 4). This small difference could be associated with the presence of residual diffused molecules within the film matrix. As diffusion is considered a slower process, it may take longer for the sensor to return to the initial wavelength for higher concentrations. The calculated response and recovery times also differ according to the model used, with the single exponential model resulting, on average, half the times of the 2-processes model.

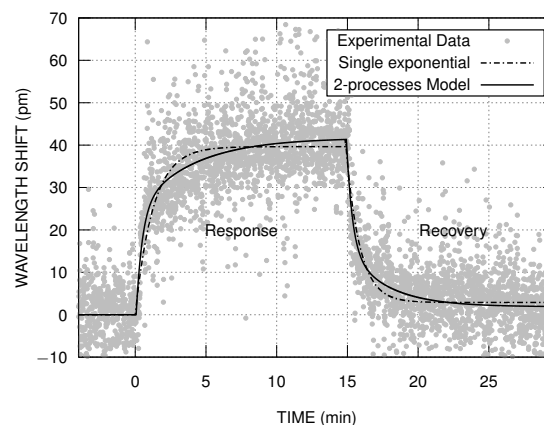


Figure 5. Comparison between the two fitting models used to study the sensor's response with ammonia vapor at 3480 ppm.

Table 1 shows the wavelength shift, and the response and recovery times for each exposure considering the 2-processes model. The wavelength shift was calculated by averaging the response and recovery shifts. The response and recovery times were obtained when the wavelength shift reached 90% of its magnitude. The average response and recovery times were similar, respectively with (4.8 ± 0.7) min and (3.8 ± 0.5) min for the parallel mode, and (3.3 ± 0.5) min and (4.4 ± 0.6) min for the orthogonal mode.

Table 1. Mean values of the fit results using Equation (2) for each $[\text{NH}_3]$ concentration regarding the parallel and the orthogonal modes.

NH_3 (ppm)	Wavelength Shift (pm)	Response Time (min)	Recovery Time (min)
Parallel Mode			
27	14.0 ± 5.8	6.8 ± 0.6	0.9 ± 0.1
54	16.6 ± 5.5	4.7 ± 0.4	3.3 ± 0.3
109	20.2 ± 5.9	2.4 ± 0.3	3.9 ± 0.2
217	26.3 ± 5.8	8.6 ± 0.4	3.8 ± 0.3
435	26.7 ± 5.9	5.2 ± 0.2	6.0 ± 0.3
869	29.4 ± 5.5	5.1 ± 0.2	5.0 ± 0.3
1740	33.6 ± 5.6	2.8 ± 0.1	3.5 ± 0.2
3480	40.7 ± 5.9	5.5 ± 0.2	3.4 ± 0.1
6960	43.9 ± 6.0	2.4 ± 0.1	4.1 ± 0.2
Orthogonal Mode			
27	6.9 ± 2.9	2.2 ± 0.4	4.3 ± 0.3
54	7.7 ± 3.2	3.0 ± 0.2	1.3 ± 0.1
109	8.6 ± 3.1	1.2 ± 0.1	6.0 ± 0.4
217	11.1 ± 3.2	5.7 ± 0.3	2.9 ± 0.3
435	10.8 ± 3.0	3.9 ± 0.3	7.1 ± 0.4
869	11.7 ± 3.0	5.5 ± 0.4	4.3 ± 0.2
1740	12.7 ± 2.8	2.6 ± 0.1	5.0 ± 0.2
3480	12.6 ± 2.9	3.1 ± 0.2	4.8 ± 0.3
6960	14.3 ± 2.8	2.6 ± 0.1	4.2 ± 0.2

The wavelength shifts shown in Table 1 were used to determine the sensor's calibration curve (Figure 6). The empirical model used to fit the experimental wavelength shift ($\Delta\lambda$) as a function of the concentration ($[\text{NH}_3]$) is expressed by Equation (3). In this equation, $\Delta\lambda_{1\text{ppm}}$ represents the extrapolation of the fit for the ammonia concentration at 1 ppm, and the logarithm in base 2 was chosen for convenience, to ease the comparison with the experimental results. The parameter k represents how much the wavelength shift changes when the ammonia concentration doubles. The fitting results for k were (3.7 ± 0.2) pm and (0.88 ± 0.07) pm, for the parallel and orthogonal modes, respectively. The parameter k is associated with the sensor's sensitivity, and the parallel mode response is about 4 times greater than the orthogonal mode. The best sensitivity was 0.20 pm/ppm with a resolution of 29 ppm, which was obtained at 27 ppm for the parallel mode. Considering the hypothesis of induced birefringence, the greater sensitivity is due to the greater thickness of parallel mode, since the variation in the effective index depends on the refractive index and thickness of the film.

$$\Delta\lambda = \Delta\lambda_{1\text{ppm}} + k \log_2[\text{NH}_3] \quad (3)$$

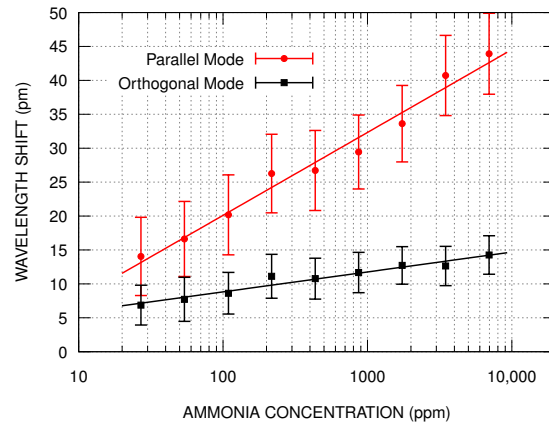


Figure 6. Calibration curves of parallel and orthogonal modes of the sensor in the presence of ammonia vapor with concentration ranging from 27 ppm to 6960 ppm.

4. Theoretical Results and Discussions

To verify if an asymmetric film could induce a birefringence effect and explain the observed behavior, a numerical model was created using the commercially finite element solver COMSOL Multiphysics® with the Wave Optics module. Figure 7 presents the geometry used in the simulation. The fiber core radius was set to $4\ \mu\text{m}$, with a refractive index of 1.449. For simplicity, the surrounding asymmetric film was considered to be an elliptical geometry with a semi-major axis of $4.5\ \mu\text{m}$, semi-minor axis of $4.005\ \mu\text{m}$, with a refractive index of 1.56934, and the external medium refractive index of 1. For the fiber core, the parameters were chosen based on the previous work of Kuhne et al. [26]. The parameters chosen for the asymmetric film were initially optimized to reproduce the experimental wavelength of the orthogonal mode. To simulate the ammonia exposure, the refractive index of the asymmetric film was changed considering the experimental wavelength shift of the parallel mode (Table 1). By dividing the wavelength shifts by 2Δ , the changes in the effective refractive indices were obtained. Finally, the asymmetric film's refractive indices were set to numerically reproduce these empirical changes in the effective refractive indices.

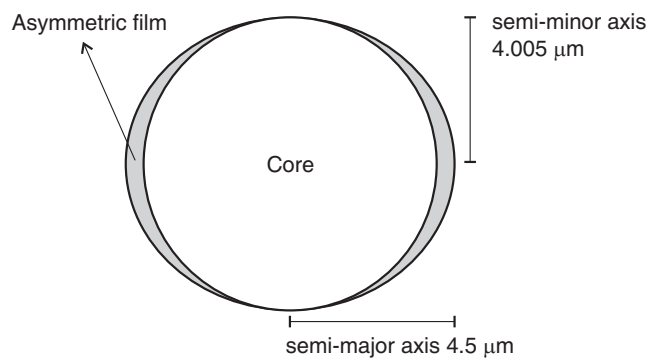


Figure 7. Fiber model geometry used in the computational simulation, representing a circular core and an elliptical film.

Figure 8 presents the simulation results of the sensor's response, for both modes, in the effective refractive index range corresponding to the presence of ammonia vapor with concentration ranging from 27 ppm to 6960 ppm. As expected, the asymmetric film removes the superposition of the fundamental core mode polarizations, which explains the splitting of the reflected band. Equation (3) also was used to determine the sensor's calibration curve of the simulated results. The fitting values for k were (3.98 ± 0.08) pm and (0.95 ± 0.05) pm, for parallel and orthogonal modes, respectively.

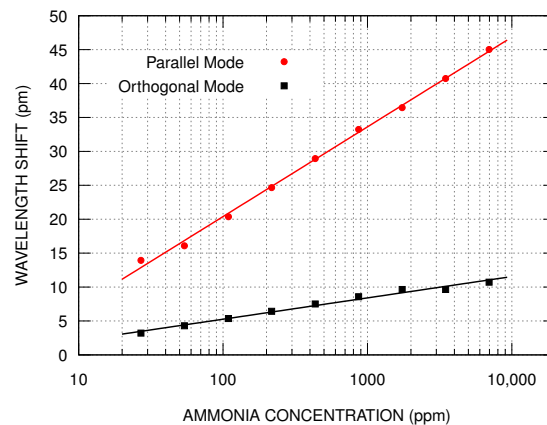


Figure 8. Simulation results of the sensor's response for both modes in the same range as Figure 6 to ease the comparison. The ammonia concentration was mapped using the effective refraction index of the parallel mode.

5. Conclusions

In this work, an induced birefringence on an EFBG ammonia gas sensor functionalized with a PCDTBT:PDI thin film is presented and investigated. The film was carried out by drop cast, and after the deposition, a split in the reflection band was observed. Our hypothesis for the division of the reflection band is a birefringence induced by the asymmetric deposition of the film. The numerical simulation showed that an asymmetrical coating results in different effective index for each mode, which supported our hypothesis. The band located at a longer wavelength is associated with the polarization in which the film is thicker, and it presented a sensitivity four times higher than the band located at the shorter wavelength. To the best knowledge of the authors, for the first, it was reported the division of the reflection band of an EFBG after a film coating. The possibility of obtaining birefringence from film deposition may combine advantages from both functionalization with nanostructures and birefringent gratings, which can result in sensors for multiparameter measurements with selectivity.

Author Contributions: J.F.K. designed and implemented the experiments, N.d.C.P. performed the numerical simulations, B.B.M.T. synthesized the PDI, R.C.B. develop the model, R.C.K. designed this study and proposed the birefringence hypothesis. All authors contributed to the results analysis and discussions and write/revision the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Brazil, under Grant 001, in part by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) under Grant 443134/2014-6.

Acknowledgments: FBGs were fabricated at the Multi-User Photonics Facility-UTFPR-CT, associated laboratory of INCT Fotonicom. The authors would also like to thank the Multi-User Center for Materials Characterization—CMCM of UTFPR-CT, and Paula Cristina Rodrigues for the useful suggestions.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

1. Kwak, D.; Lei, Y.; Maric, R. Ammonia gas sensors: A comprehensive review. *Talanta* **2019**, *204*, 713–730. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Timmer, B.; Olthuis, W.; van den Berg, A. Ammonia sensors and their applications—A review. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *107*, 666–677. [[CrossRef](#)]
3. Van Damme, M.; Clarisse, L.; Whitburn, S.; Hadji-Lazaro, J.; Hurtmans, D.; Clerbaux, C.; Coheur, P.F. Industrial and agricultural ammonia point sources exposed. *Nature* **2018**, *564*, 99–103. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Krupa, S. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: A review. *Environ. Pollut.* **2003**, *124*, 179–221. [[CrossRef](#)]
5. Andre, R.S.; Mercante, L.A.; Fature, M.H.; Mattoso, L.H.; Correa, D.S. Enhanced and selective ammonia detection using In₂O₃/reduced graphene oxide hybrid nanofibers. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 133–140. [[CrossRef](#)]
6. Ahmadi Tabr, F.; Salehiravesh, F.; Adelnia, H.; Gavvani, J.N.; Mahyari, M. High sensitivity ammonia detection using metal nanoparticles decorated on graphene macroporous frameworks/polyaniline hybrid. *Talanta* **2019**, *197*, 457–464. [[CrossRef](#)]
7. Vinoth, E.; Gopalakrishnan, N. Fabrication of interdigitated electrode (IDE) based ZnO sensors for room temperature ammonia detection. *J. Alloys Compd.* **2020**, *824*, 153900. [[CrossRef](#)]
8. Bittencourt, J.C.; de Santana Gois, B.H.; Rodrigues de Oliveira, V.J.; da Silva Agostini, D.L.; de Almeida Olivati, C. Gas sensor for ammonia detection based on poly(vinyl alcohol) and polyaniline electrospun. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47288. [[CrossRef](#)]
9. Eising, M.; Cava, C.E.; Salvatierra, R.V.; Zarbin, A.J.G.; Roman, L.S. Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2017**, *245*, 25–33. [[CrossRef](#)]
10. Zhang, S.; Wang, X.; Huang, Y.; Zhai, H.; Liu, Z. Ammonia sensing properties of perylene diimides: Effects of core-substituted chiral groups. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *254*, 805–810. [[CrossRef](#)]
11. Kalita, A.; Hussain, S.; Malik, A.H.; Subbarao, N.V.V.; Iyer, P.K. Vapor phase sensing of ammonia at the sub-ppm level using a perylene diimide thin film device. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10767–10774. [[CrossRef](#)]
12. Fu, H.; Zhang, J.; Ding, J.; Wang, Q.; Li, H.; Shao, M.; Liu, Y.; Liu, Q.; Zhang, M.; Zhu, Y.; et al. Ultra sensitive NH₃ gas detection using microfiber Bragg Grating. *Opt. Commun.* **2018**, *427*, 331–334. [[CrossRef](#)]
13. Mohammed, H.A.; Rashid, S.A.; Abu Bakar, M.H.; Ahmad Anas, S.B.; Mahdi, M.A.; Yaacob, M.H. Fabrication and Characterizations of a Novel Etched-tapered Single Mode Optical Fiber Ammonia Sensors Integrating PANI/GNF Nanocomposite. *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, *287*, 71–77. [[CrossRef](#)]
14. Mohammed, H.; Yaacob, M. A novel modified fiber Bragg grating (FBG) based ammonia sensor coated with polyaniline/graphite nanofibers nanocomposites. *Opt. Fiber Technol.* **2020**, *58*, 102282. [[CrossRef](#)]
15. Leal-Junior, A.G.; Frizzera, A.; Marques, C. Low-cost Fiberoptic Probe for Ammonia Early Detection in Fish Farms. *Remote Sens.* **2020**, *12*. [[CrossRef](#)]
16. Thangaraj, S.; Paramasivan, C.; Balusamy, R.; Arumainathan, S.; Thanigainathan, P. Evanescent wave optical fibre ammonia sensor with methylamine hydroiodide. *IET Optoelectron.* **2020**, *14*, 292–295. [[CrossRef](#)]
17. Fan, X.; Deng, S.; Wei, Z.; Wang, F.; Tan, C.; Meng, H. Ammonia Gas Sensor Based on Graphene Oxide-Coated Mach-Zehnder Interferometer with Hybrid Fiber Structure. *Sensors* **2021**, *21*, 3886. [[CrossRef](#)]
18. Pawar, D.; Kale, S.N. A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions. *Microchim. Acta* **2019**, *186*, 253. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
19. Fernandes, D.; Barreto, R.C.; Macedo, A.G.; Cardozo Da Silva, J.C.; Kamikawachi, R.C. A Simple Equation to Describe Cross-Sensitivity Between Temperature and Refractive Index in Fiber Bragg Gratings Refractometers. *IEEE Sens. J.* **2018**, *18*, 1104–1110. [[CrossRef](#)]
20. Abe, I.; de Góes, R.E.; Fabris, J.L.; Kalinowski, H.J.; Müller, M.; Fugihara, M.C.; Falate, R.; Diesel, B.W.; Kamikawachi, R.C.; Barbosa, C.L. Production and characterization of refractive index gratings in high-birefringence fibre optics. *Opt. Lasers Eng.* **2003**, *39*, 537–548. [[CrossRef](#)]
21. Chehura, E.; Ye, C.C.; Staines, S.E.; James, S.W.; Tatam, R.P. Characterization of the response of fibre Bragg gratings fabricated in stress and geometrically induced high birefringence fibres to temperature and transverse load. *Smart Mater. Struct.* **2004**, *13*, 888–895. [[CrossRef](#)]
22. Leandro, D.; Lopez-Amo, M. All-PM Fiber Loop Mirror Interferometer Analysis and Simultaneous Measurement of Temperature and Mechanical Vibration. *J. Light. Technol.* **2018**, *36*, 1105–1111. [[CrossRef](#)]
23. Türkmen, G.; Erten-Ela, S.; Icli, S. Highly soluble perylene dyes: Synthesis, photophysical and electrochemical characterizations. *Dye. Pigment.* **2009**, *83*, 297–303. [[CrossRef](#)]

24. Singh, T.; Erten, S.; Günes, S.; Zafer, C.; Turkmen, G.; Kuban, B.; Teoman, Y.; Sariciftci, N.; Icli, S. Soluble derivatives of perylene and naphthalene diimide for n-channel organic field-effect transistors. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 480–489. [[CrossRef](#)]
25. Kaneti, Y.V.; Zhang, Z.; Yue, J.; Zakaria, Q.M.D.; Chen, C.; Jiang, X.; Yu, A. Crystal plane-dependent gas-sensing properties of zinc oxide nanostructures: Experimental and theoretical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11471–11480. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
26. Kuhne, J.F.; Rocha, A.M.; Barreto, R.C.; Kamikawachi, R.C. Estimation models for the Refractive Index response curve of EFBGs. *IEEE Sens. J.* **2020**, *20*, 13394–13402. [[CrossRef](#)]
27. Kaliyaraj Selva Kumar, A.; Zhang, Y.; Li, D.; Compton, R.G. A mini-review: How reliable is the drop casting technique? *Electrochem. Commun.* **2020**, *121*, 106867. [[CrossRef](#)]
28. Che, Y.; Datar, A.; Yang, X.; Naddo, T.; Zhao, J.; Zang, L. Enhancing One-Dimensional Charge Transport through Intermolecular π -Electron Delocalization: Conductivity Improvement for Organic Nanobelts. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6354–6355. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Zang, L.; Che, Y.; Moore, J.S. One-Dimensional Self-Assembly of Planar π -Conjugated Molecules: Adaptable Building Blocks for Organic Nanodevices. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1596–1608. [[CrossRef](#)]
30. Hu, J.; Kuang, W.; Deng, K.; Zou, W.; Huang, Y.; Wei, Z.; Faul, C.F. Self-Assembled Sugar-Substituted Perylene Diimide Nanostructures with Homochirality and High Gas Sensitivity. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4149–4158. [[CrossRef](#)]
31. Huang, Y.; Wang, J.; Wei, Z. Modulating supramolecular helicity and electrical conductivity of perylene dyes through an achiral alkyl chain. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8343–8345. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Corotti, R.D.P.; Cunha, B.B.; Barreto, R.C.; Conceição, A.L.C.; Kamikawachi, R.C. Diphenylalanine Nanotube Coated Fiber Bragg Grating for Methanol Vapor Detection. *IEEE Sens. J.* **2020**, *20*, 1290–1296. [[CrossRef](#)]

6 CONCLUSÃO

6.1 Conclusões Gerais

Apesar de pouco exploradas, o primeiro artigo mostrou que as fibras óticas multimodo podem ser utilizadas em sensores óticos baseados em EFBG. Foi demonstrado pelas simulações que, para o mesmo diâmetro, as fibras óticas multimodo apresentam melhor resposta ao meio quando comparadas às fibras óticas monomodo. Este melhor desempenho é justificado pelo diâmetro modal do campo, que é maior nas fibras multimodo. O melhor desempenho também foi verificado nas medições experimentais. Ao se comparar o desempenho de uma fibra ótica monomodo corroída, de $18,4 \mu\text{m}$ de diâmetro, com o desempenho de uma fibra ótica multimodo corroída, de $17,1 \mu\text{m}$, verificou-se que para o meio com índice de refração 1,4472, a fibra monomodo apresentou sensibilidade na ordem de 1 nm/UIR (Unidade de índice de refração), enquanto que os modos identificados como 1 e 2 da fibra multimodo apresentaram sensibilidade de 14 nm/UIR e 28 nm/UIR, respectivamente. Fibras monomodo corroídas apresentam sensibilidade similar a do modo 2 para diâmetros na ordem de $9,5 \mu\text{m}$, como pode ser visto na Tabela 1 do Apêndice A. Esta dimensão equivale a pouco mais que a metade do diâmetro da fibra monomodo utilizada, evidenciando que o uso de fibra multimodo, para medição de índice de refração, pode demandar corrosões menos profundas, o que proporciona maior robustez mecânica ao sistema. As simulações evidenciaram que o maior índice de refração efetivo das fibras óticas multimodo proporcionam um aumento na faixa dinâmica do sensor. As medições experimentais com fibra multimodo apresentaram respostas para meios cujos índices de refração se estendem até o valor de 1,4680, o que permitiu atender aos requisitos de conformidade de pureza do biodiesel, que deve apresentar teor de ester de pelo menos 96,5%.

Em relação ao comportamento dos sensores EFBG, foi demonstrado ser possível estimar a resposta de dispositivos com raios arbitrários, com base em uma curva de resposta previamente conhecida. O modelo matemático proposto no segundo artigo permite levantar a curva de resposta de um sensor EFBG com apenas duas medições. O modelo também se propõe a explicar o deslocamento espectral verificado para maiores comprimentos de onda durante a corrosão como um efeito de *annealing*, que altera o deslocamento espectral de maneira permanentemente.

A deposição por *drop casting* de uma solução PCDTBT:PDI 1:2 vol/vol, sobre a região sensora de uma EFBG monomodo, formou um filme que permitiu a detecção de amônia para uma faixa de concentração de 3 a 41.700 ppm (partes por milhão). O terceiro artigo relata a formação de dois picos no espectro de reflexão da EFBG, separados por 1,52 nm, após a deposição do filme. A hipótese para a formação do pico à direita do espectro, centrado em $1.549,62 \text{ nm}$, é o fenômeno de birrefringência. A sua ocorrência foi atribuída a uma deposição assimétrica do filme ao redor da fibra, que gerou uma fina camada sobre a região sensora e uma espessa camada, paralela ao eixo da fibra. A porção espessa aumenta a constante de propagação, o que justifica o aparecimento da banda em $1.549,62 \text{ nm}$. Esta hipótese é coerente com as simulações

realizadas no *software* COMSOL, onde uma fibra com raio de $4\ \mu\text{m}$, e índice de refração do núcleo de 1,4490 foi modelada. A deposição assimétrica do filme foi modelada com o formato de uma elipse, cujo semi-eixo maior apresenta $4,54\ \mu\text{m}$ e o semi-eixo menor apresenta $4,005\ \mu\text{m}$, com índice de refração de 1,56934. Este modo foi referenciado como paralelo. O modo mais à esquerda, centrado em $1.548,10\text{nm}$, foi referenciado como ortogonal. O sensor formado apresenta resposta linear ao aumento logarítmico da concentração de amônia na faixa de 27 a 6960 ppm. Para concentrações abaixo de 27 ppm não foi verificada variação na resposta, o que foi atribuído à interação do vapor de água com o filme. Para concentrações acima de 6960 ppm, a variação do comprimento de onda acontece de maneira não linear e pode ser atribuído à condensação da amônia sobre o filme. Na faixa de 27 a 6960 ppm, o modo paralelo apresenta resposta na ordem de quatro vezes superior à resposta do modo ortogonal. A melhor sensibilidade foi obtida no modo paralelo, no valor de $0,20\ \text{pm/ppm}$, com resolução de 29 ppm, para a concentração de 27 ppm. A maior sensibilidade do modo paralelo é atribuída à espessura do filme. A variação do índice efetivo é dependente do índice de refração e da espessura do filme. A exposição à amônia causa um deslocamento para maiores comprimentos de onda, indicando aumento no índice de refração efetivo. A exposição ao ar faz com que o comprimento de onda retorne para os valores mais baixos. As moléculas do PDI são moléculas orgânicas semicondutoras do tipo-n, que se comportam como aceitadoras de carga. Na presença de materiais doadores de elétron, como as aminas, é esperada alteração no comportamento óptico e elétrico. Um mecanismo possível é a transferência de carga entre as moléculas de PDI e amina, resultando em mudanças conformacionais e aumento da polarizabilidade molecular. Além disso, o revestimento microscopicamente irregular da superfície pode melhorar a difusão de moléculas de gás, o que também pode alterar o índice de refração do filme e, conseqüentemente, o índice efetivo do modo propagado.

REFERÊNCIAS

- ACHA, N. D. *et al.* Luminescence-based optical sensors fabricated by means of the layer-by-layer nano-assembly technique. **Sensors**, v. 17, n. 12, 2.017.
- ADHIKARI, B.; MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. **Progress in Polymer Science**, v. 29, n. 7, p. 699 – 766, 2.004.
- AGRAWAL, G. P. **Sistemas de Comunicação por Fibra Óptica**. [S.l.]: Elsevier Science, 2.014. (Woodhead Publishing Series in Biomaterials). ISBN 9788553264258.
- ARAUJO, G. **Síntese de Novos Compostos com Núcleo Perileno Bisimida**. 2.017. Disponível em: https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/176857/Resumo_54235.pdf?sequence=1. Acesso em: 15 de julho de 2018.
- ARNOLD, M. A. Fiber-optic chemical sensors. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 21, p. 1015–1025, November 1.992.
- ASHMORE, M. Air pollution. In: LEVIN, S. A. (Ed.). **Encyclopedia of Biodiversity**. Second edition. [S.l.]: Academic Press, 2.013. p. 136 – 147.
- BAE, M.-K. *et al.* Ultra-highly sensitive optical gas sensors based on chemomechanical polymer-incorporated fiber interferometer. **Opt. Express**, v. 21, n. 2, p. 2018–2023, Jan 2.013.
- BERGH, R. A.; KOTLER, G.; SHAW, H. J. Single-mode fibre optic directional coupler. **Electronics Letters**, v. 16, n. 7, p. 260–261, March 1.980.
- BIREL, O. A review on perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimide molecules. **Celal Bayar Universitesi Fen Bilimleri Dergisi**, p. 379 – 386, 2.017.
- BLOM, N. *et al.* Implementing chemical sensors in industry: novel approaches. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 5, n. 1, p. 75 – 78, 1.991.
- BLOUIN, N.; MICHAUD, A.; LECLERC, M. A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells. **Advanced Materials**, v. 19, n. 17, p. 2295–2300, September 2.007.
- BOLAND, P. *et al.* Fiber bragg grating multichemical sensor. **Proc.SPIE**, v. 6371, p. 6371 – 6371 – 11, 2.006.
- CHEN, X. *et al.* Optical chemsensor based on etched tilted bragg grating structures in multimode fiber. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 17, n. 4, April 2.005.
- CHIAVAIOLI, F. *et al.* Biosensing with optical fiber gratings. **Nanophotonics**, v. 6, p. 178, jun. 2.017.
- CHIN, C. D.; LINDER, V.; SIA, S. K. Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities. **Lab Chip**, v. 7, p. 41–57, 2.007.
- CHRYSSIS, A. N. *et al.* Detecting hybridization of dna by highly sensitive evanescent field etched core fiber bragg grating sensors. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 11, n. 4, p. 864–872, July 2.005.
- CORADIN, F. *et al.* Etched fiber bragg gratings sensors for water-ethanol mixtures: a comparative study. **J. Microw. Optoelectron. Electromagn. Appl.**, v. 9, n. 2, p. 131–143, Dec 2.010.

- COROTTI, R. de P. *et al.* Etched fbg written in multimode fibers : sensing characteristics and applications in the liquid fuels sector. **J. Microw. Optoelectron. Electromagn. Appl.**, v. 14, n. 1, 2.015.
- COSTA, B. J. A.; FIGUEIRAS, J. A. Evaluation of a strain monitoring system for existing steel railway bridges. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 72, p. 179 – 191, 2.012.
- COUNCIL, N. R. **Expanding the Vision of Sensor Materials**. Washington, DC: The National Academies Press, 1.995. ISBN 978-0-309-05175-0.
- CUSANO, A. *et al.* Thinned and micro-structured fibre bragg gratings: towards new all-fibre high-sensitivity chemical sensors. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 7, n. 12, p. 734, 2.005.
- DAMBORSKÝ, P.; VITEL, J.; KATRLÍK, J. Optical biosensors. In: **Essays in biochemistry**. [S.l.: s.n.], 2016. v. 60, p. 91–100.
- DIAS, I.; SILVA, M. D. **Polimeros Semicondutores**. [S.l.]: LIVRARIA DA FISICA, 2.012.
- DONG, L. *et al.* Tuning and chirping fiber bragg gratings by deep etching. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 7, n. 12, p. 1433–1435, Dec 1.995.
- DOOLY, G. *et al.* In-situ low concentration monitoring of ammonia using an optical fibre sensor. In: **SENSORS, 2011 IEEE**. [S.l.: s.n.], 2.011. p. 242–245.
- EISING MARCELO; CAVA, C. E. S. R. V. Z. A. J. G. R. L. S. Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical vol. 245**, v. 245, jun 2017.
- ELOSUA, C. *et al.* Layer-by-layer assembly of a water-insoluble platinum complex for optical fiber oxygen sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 683 – 689, 2015.
- ELOSUA, C. *et al.* Micro and nanostructured materials for the development of optical fibre sensors. **Sensors**, v. 17, n. 10, 2.017.
- FALATE, R. *et al.* Fiber optic sensors for hydrocarbon detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 105, n. 2, p. 430 – 436, 2.005.
- GALVAO, J. R. *et al.* Optical fiber bragg grating instrumentation applied to horse gait detection. **IEEE Sensors Journal**, v. 18, n. 14, p. 5778–5785, 2018.
- HAGER, T. **The Alchemy of Air: A Jewish Genius, a Doomed Tycoon, and the Scientific Discovery That Fed the World But Fueled the Rise of Hitler**. [S.l.: s.n.], 2.009. 316 p.
- HAO, T.; CHIANG, K. S. Graphene-based ammonia-gas sensor using in-fiber mach-zehnder interferometer. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 29, n. 23, p. 2035–2038, Dec 2.017.
- HILL, K. O. *et al.* Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. **Applied Physics Letters**, v. 32, n. 10, p. 647–649, 1.978.
- HILL, K. O. *et al.* Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by uv exposure through a phase mask. **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 10, p. 1035–1037, 1.993.
- HILL, K. O.; MELTZ, G. Fiber bragg grating technology fundamentals and overview. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, n. 8, p. 1263–1276, Aug 1.997.
- HROMADKA, J. *et al.* Multi-parameter measurements using optical fibre long period gratings for indoor air quality monitoring. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 244, p. 217 – 225, 2.017.

- HROMADKA, J. *et al.* Optical fibre long period grating gas sensor modified with metal organic framework thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 891 – 899, 2.015.
- HUANG, C.; BARLOW, S.; MARDER, S. R. Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid diimides: Synthesis, physical properties, and use in organic electronics. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n. 8, p. 2386–2407, 2.011.
- HUMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. d. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1.998.
- JANATA, J. **Principles of Chemical Sensors**. 2nd ed. 2nd printing.. ed. [S.l.]: Springer Publishing Company, Incorporated, 2.009. ISBN 0387699309, 9780387699301.
- KASAP, S. O. **Optoelectronics & Photonics: Principles & Practices**. 2nd. ed. [S.l.]: Pearson, 2.012. ISBN 0132151499, 9780132151498.
- KASHYAP, R. **Fiber Bragg Gratings**. [S.l.]: Elsevier Science, 1.999. (Electronics & Electrical). ISBN 9780124005600.
- KUHNE, J. F. *et al.* Induced birefringence by drop cast in efbg ammonia sensors. **Photonics**, v. 8, n. 9, 2021. ISSN 2304-6732. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2304-6732/8/9/346>.
- KUHNE, J. F. *et al.* Estimation models for the refractive index response curve of efbgs. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 22, p. 13394–13402, 2020.
- KUHNE, J. F. *et al.* Estimation models for the refractive index response curve of efbgs © 2022 ieee. reprinted, with permission, from (KUHNE *et al.*, 2020a). **IEEE Sensors Journal**, v. 20, n. 22, p. 13394–13402, 2020.
- KUHNE, J. F. *et al.* Experimental and numerical study on refractive index sensors based on fibre bragg gratings inscribed in multimode fibre. **Measurement Science and Technology**, IOP Publishing, v. 29, n. 2, p. 025102, jan 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa9c52>.
- KUMAZAKI, H. *et al.* Tunable wavelength filter using a bragg grating fiber thinned by plasma etching. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 13, n. 11, p. 1206–1208, Nov 2.001.
- LAKKIS, S. *et al.* New optical gas sensor for gas concentration measurement using digital image processing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 207, p. 321 – 329, 2.015.
- LANDMARKS, A. C. S. I. H. C. **Foundations of Polymer Science: Hermann Staudinger and Macromolecules**. 1.999. Disponível em: <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/staudingerpolymerscience.html>. Acesso em: 30 de julho de 2018.
- LIMA, H. *et al.* Structural health monitoring of the church of santa casa da misericórdia of aveiro using fbg sensors. **Sensors Journal, IEEE**, v. 8, p. 1236 – 1242, 08 2.008.
- LOMBECK, F. *et al.* Pcdtbt: From polymer photovoltaics to light-emitting diodes by side-chain-controlled luminescence. **Macromolecules**, v. 49, n. 24, p. 9382–9387, 2.016.
- LÓPEZ-HIGUERA, J. **Handbook of Optical Fibre Sensing Technology**. [S.l.]: Wiley, 2.002. ISBN 9780471820536.
- LU, X. *et al.* Bilayer order in a polycarbazole-conjugated polymer. **Nature Communications**, v. 3, n. 795, 2.012.

- LUO, B. *et al.* Human heart failure biomarker immunosensor based on excessively tilted fiber gratings. **Biomed. Opt. Express**, v. 8, n. 1, p. 57–67, Jan 2.017.
- MACIAK, E.; PUSTELNY, T. An optical ammonia (nh₃) gas sensing by means of pd/cupc interferometric nanostructures based on white light interferometry. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 189, p. 230 – 239, 2.013.
- MASSARI, L. *et al.* Tactile sensing and control of robotic manipulator integrating fiber bragg grating strain-sensor. **Frontiers in Neurobotics**, v. 13, 2019. ISSN 1662-5218. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fnbot.2019.00008>.
- MELTZ, G. **Overview of fiber grating-based sensors**. 1.996. 2838 - 2838 - 21 p.
- MELTZ, G.; HEWLETT, S. J.; LOVE, J. D. **Fiber grating evanescent-wave sensors**. 1.996. 2836 - 2836 - 9 p.
- MELTZ, G.; MOREY, W. W.; GLENN, W. H. Formation of bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method. **Opt. Lett.**, v. 14, n. 15, p. 823–825, Aug 1.989.
- MISHRA, V. *et al.* Fiber grating sensors in medicine: Current and emerging applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 167, n. 2, p. 279 – 290, 2.011.
- NAE, N. A. of E. **Frontiers of Engineering: Reports on Leading Edge Engineering from the 1997 NAE Symposium on Frontiers of Engineering**. Washington, DC: The National Academies Press, 1.998. ISBN 978-0-309-05983-1.
- NAMIQ, M. F.; IBSEN, M. Hydrofluoric acid refractive index determination using in-situ monitoring of etched fibre bragg gratings. **Advanced Photonics 2015**, p. SeS3C.4, 2.015.
- NARAYANASWAMY, R.; SEVILLA, F. Optical fibre sensors for chemical species. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 21, n. 1, p. 10, 1.988.
- NGUYEN, T. H. *et al.* Development of a fiber-optic chemical sensor for the detection of cadmium. In: **2016 IEEE SENSORS**. [S.l.: s.n.], 2.016. p. 1–3.
- NICOLAS, M. J.; SULLIVAN, R.; RICHARDS, W. L. Large scale applications using fbg sensors: Determination of in-flight loads and shape of a composite aircraft wing. **Aerospace**, v. 3, p. 18, 06 2.016.
- OHTSU, M.; HORI, H. **Near-Field Nano-Optics: From Basic Principles to Nano-Fabrication and Nano-Photonics**. [S.l.]: Springer US, 2.012. (Lasers, Photonics, and Electro-Optics). ISBN 9781461548355.
- OTHONOS, A.; KALLI, K. **Fiber Bragg Gratings: Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing**. [S.l.]: Artech House, 1.999. (Artech House optoelectronics library). ISBN 9780890063446.
- OTHONOS, A.; LEE, X. Novel and improved methods of writing bragg gratings with phase masks. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 7, n. 10, p. 1183–1185, Oct 1.995.
- PALIWAL, A. *et al.* Carbon monoxide (co) optical gas sensor based on zno thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 250, p. 679 – 685, 2.017.
- PEREIRA, D. A.; FRAZAO, O.; SANTOS, J. L. Fiber bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature. **Optical Engineering**, v. 43, p. 43 – 43 – 6, 2.004.

PUTNAM, M. A.; WILLIAMS, G. M.; FRIEBELE, E. J. Fabrication of tapered, strain-gradient chirped fibre bragg gratings. **Electronics Letters**, v. 31, n. 4, p. 309–310, Feb 1.995.

QUIUMEN, F. **Ácido Fluorídrico**. 2.015. Disponível em: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/acido-fluoridrico>. Acesso em: 19 de dezembro de 2.015.

RAIKAR, U. *et al.* Cd concentration sensor based on fiber grating technology. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 818 – 823, 2.012.

RICKMAN, S. L. *et al.* Micrometeoroid/orbital debris (mmod) impact detection and location using fiber optic bragg grating sensing technology. **Procedia Engineering**, p. 233–240, 12 2.017.

RIVERO, P. J.; GOICOCHEA, J.; ARREGUI, F. J. Optical fiber sensors based on polymeric sensitive coatings. **Polymers**, v. 10, n. 3, 2.018.

ROWLAND, C. E. *et al.* Nanomaterial-based sensors for the detection of biological threat agents. **Materials Today**, v. 19, n. 8, p. 464 – 477, 2.016.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**: Vol. 1, 2 ed. São Paulo, SP: Pearson Makron Books, 1994. 621 p.

SCORSONE, E. *et al.* Fibre-optic evanescent sensing of gaseous ammonia with two forms of a new near-infrared dye in comparison to phenol red. **Sensors and Actuators B: Chemical: international journal devoted to research and development of physical and chemical transducers**, v. 90, p. 37–45, 4 2.003.

SHEKAR, P. V. R. *et al.* Optimal parameters for fiber bragg gratings for sensing applications: a spectral study. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 666, 05 2.021.

SHIVANANJU, B. *et al.* Reversible and irreversible ph induced conformational changes in self-assembled weak polyelectrolyte multilayers probed using etched fiber bragg grating sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 201, p. 37 – 45, 2.014.

SIGMA-ALDRICH. **PCDTBT**. 2.018. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/753998?lang=pt®ion=BR>. Acesso em: 14 de julho de 2018.

SINGH, N. *et al.* Fiber bragg grating writing using phase mask technology. **J Sci Ind Res**, v. 64, 02 2.005.

SRIDEVI, S. *et al.* Optical detection of glucose and glycated hemoglobin using etched fiber bragg gratings coated with functionalized reduced graphene oxide. **Journal of Biophotonics**, v. 9, n. 7, p. 760–769, 2.015.

TSIGARIDAS, G. *et al.* Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber bragg gratings. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 209, p. 9 – 15, 2014.

URRUTIA, A.; GOICOCHEA, J.; ARREGUI, F. J. Optical fiber sensors based on nanoparticle-embedded coatings. **Journal of Sensors**, p. 18, 2.015.

VARMUS, H. *et al.* Grand challenges in global health. **Science**, v. 302, n. 5644, p. 398–399, 2.003.

VASHIST, S. K. Point-of-care diagnostics: Recent advances and trends. **Biosensors**, v. 7, n. 4, p. 62, 2.017.

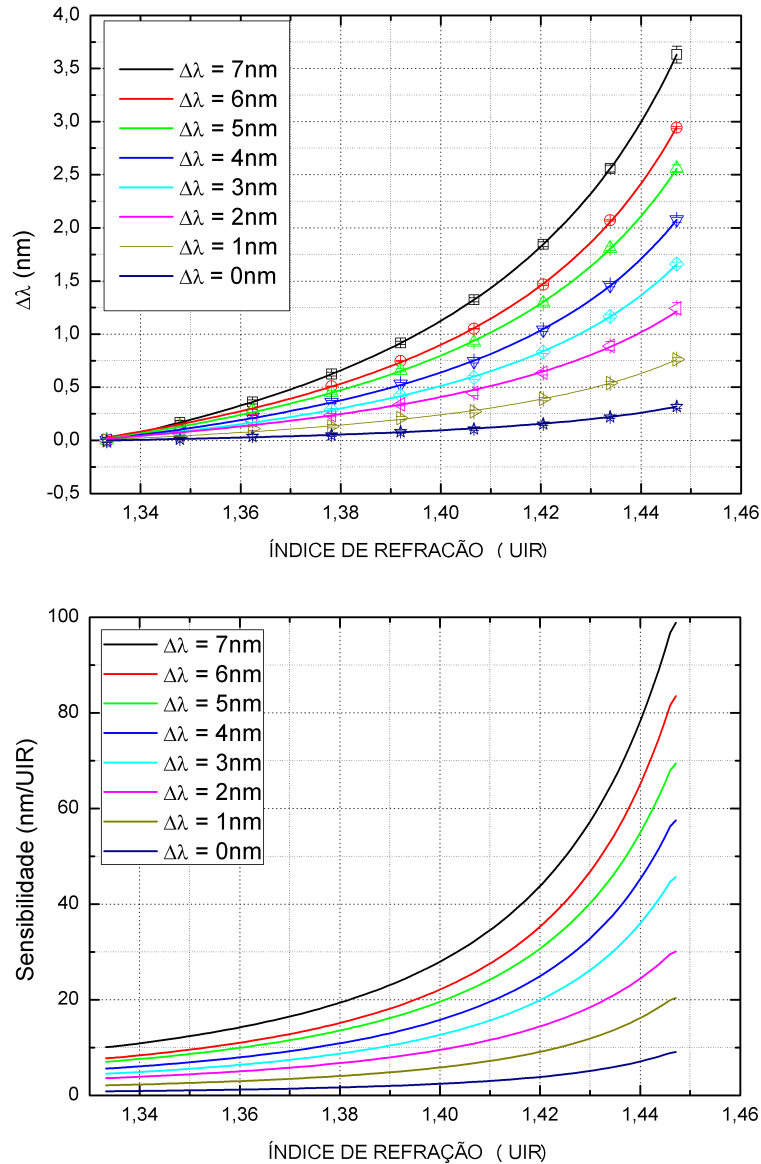
VENGSAKAR, A. *et al.* Long-period fiber gratings as band-rejection filters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 14, n. 1, p. 58–65, 1996.

- WANG, Q. *et al.* Refractive index sensor based on side-polished fiber bragg grating. In: **2015 Optoelectronics Global Conference (OGC)**. [S.l.: s.n.], 2.015. p. 1–4.
- WANG, W. *et al.* A label-free fiber optic spr biosensor for specific detection of c-reactive protein. **Scientific Reports**, v. 7, n. 16904, p. 8, 2.017.
- WIDMER, H. M.; ERARD, J. F.; GRASS, G. Automated monitor systems for the continuous surveillance of environmental samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 18, n. 1-2, p. 1–10, 1.984.
- WU, M. Y.-C. *et al.* Point-of-care detection devices for food safety monitoring: Proactive disease prevention. **Trends in biotechnology**, v. 35, n. 4, p. 288–300, 2.017.
- YAN, Z. *et al.* Numerical and experimental analysis of sensitivity-enhanced ri sensor based on ex-tfg in thin cladding fiber. **Journal of Lightwave Technology**, v. 33, n. 14, p. 3023–3027, July 2.015.
- YIN, M. jie *et al.* Recent development of fiber-optic chemical sensors and biosensors: Mechanisms, materials, micro/nano-fabrications and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 376, p. 348 – 392, 2018.
- YUNianto, M. *et al.* Design of a fiber optic biosensor for cholesterol detection in human blood. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 176, n. 1, p. 012014, 2.017.
- ZHOU, H. *et al.* Study on fiber-optic hydrogen sulfide gas sensor. **Physics Procedia**, v. 56, p. 1102 – 1106, 2014.

APÊNDICE A – Deslocamento Espectral e Sensibilidade do sensor EFBG

A Figura 8 consolida a resposta e sensibilidade de sensores EFBG, com diferentes diâmetros, expostos a diferentes índices de refração. Os sensores foram gravados em fibra ótica monomodo padrão, fabricada pela da Draktel, compatível com o padrão G.652.

Figura 8 – Resposta ao índice e sensibilidade de sensores EFBG de diferentes diâmetros.



Fonte: Autoria própria (2.022).

Os índices de refração foram obtidos com auxílio de um refratômetro Abbe, que opera na linha D do sódio a 589.29 nm, à partir de misturas de água e glicerina. As misturas foram preparadas com diferentes proporções em volume de ambos os líquidos, à partir de um volume fixo.

A Tabela 1 consolida as informações pertinentes ao diâmetro, deslocamento espectral e sensibilidade dos sensores para índice de refração de 1,4472. As medidas de diâmetro foram obtidas à partir de imagens do MEV do CMCM da UTFPR, sede Centro.

Tabela 1 – Desempenho dos sensores a diferentes meios.

Sensor	Diâmetro [μm]	$\Delta\lambda$ [nm]	Sensibilidade [nm.UIR^{-1}]
$\Delta\lambda = 0$ nm	13,87	$0,32 \pm 0,02$	9,08
$\Delta\lambda = 1$ nm	10,44	$0,76 \pm 0,01$	20,39
$\Delta\lambda = 2$ nm	9,55	$1,21 \pm 0,05$	30,09
$\Delta\lambda = 3$ nm	8,81	$1,66 \pm 0,02$	45,67
$\Delta\lambda = 4$ nm	8,48	$2,08 \pm 0,02$	57,53
$\Delta\lambda = 5$ nm	8,16	$2,55 \pm 0,03$	69,46
$\Delta\lambda = 6$ nm	7,02	$2,95 \pm 0,01$	83,51
$\Delta\lambda = 7$ nm	6,02	$3,63 \pm 0,08$	98,87

Fonte: Autoria própria (2.022).