



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DO CEARÁ
IFCE CAMPUS FORTALEZA
PROGRAMA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES**

TIAGO BEZERRA MARINHO

**SENSOR EM FIBRA ÓPTICA POR CAMPO EVANESCENTE PARA
MEDIÇÃO DE PH EM ÁGUA COM O USO DA TECNOLOGIA
SOL-GEL**

**FORTALEZA
2024**

TIAGO BEZERRA MARINHO

SENSOR EM FIBRA ÓPTICA POR CAMPO
EVANESCENTE PARA MEDIÇÃO DE PH EM ÁGUA
COM O USO DA TECNOLOGIA SOL-GEL

Dissertação apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal do Ceará (IFCE) - Campus Fortaleza, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Telecomunicações. Área de concentração: Micro-Ondas e Óptica Integrada.

Orientador: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães.

Fortaleza
2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M337s Marinho, Tiago Bezerra.
 SENSOR EM FIBRA ÓPTICA POR CAMPO EVANESCENTE PARA MEDIÇÃO DE PH EM ÁGUA
 COM O USO DA TECNOLOGIA SOL-GEL / Tiago Bezerra Marinho. - 2024.
 105 f. : il. color.

 Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Engenharia de Telecomunicações,
Campus Fortaleza, 2024.
 Orientação: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães.

 1. Sensor. 2. Fibra óptica nua. 3. Campo evanescente. 4. Sol-gel. 5. pH. I. Título.

CDD 621.382

Dedico este trabalho à minha querida tríade: mãe, irmão e meus amigos.

Agradecimentos

Queria agradecer a todos que de alguma forma me apoiaram e se dispuseram a me ajudar na realização deste trabalho:

A minha mãe, Cláudia, e ao meu falecido pai, Sinval, que mesmo ambos sem compreenderem bem o que eu faço, se dispuseram em me ajudar e incentivar da forma que podiam, o quê fez a total diferença neste processo.

Ao meu irmão Leandro que deu um ponta pé importante na minha entrada no ensino técnico pelo IFCE, quando consegui iniciar meu trabalho na área de Pesquisa e Desenvolvimento e agora me encontro com um projeto de mestrado finalizado, obrigado pelos conselhos. Em conjunto também agradeço a minha cunhada Renata que sempre com um carinho e uma boa escuta me incentivou em momentos difíceis.

Ao meu namorado e melhor amigo Vinícius que mesmo de uma área técnica totalmente diferente, sempre esteve a postos para ouvir minhas reclamações, frustrações e empolgação durante todo o meu dia a dia - além, claro, dos conselhos muito bem assertivos.

A todos os meus amigos, em especial, minhas amigas do ensino médio, Andressa, Lara, Laís e Jéssica, que mesmo não gostando nada de exatas sempre me apoiaram e me ouviram quando precisei; meus amigos da telecom, Victória Escóssio, Pedro Jônatas, Vitória Cholanda e Raiziell, que desde a graduação eu pude contar enquanto amigos de sala e, mesmo após, estiveram dispostos a me ajudar e aconselhar com o quê podiam. E, também, aos meus amigos que entraram comigo no mestrado, Ianna, Aedo, Diana, Bruno e Jô, que desde o começo sempre se mostraram solícitos, apoiando e motivando para o quê fosse necessário nesta jornada acadêmica.

A minha segunda casa formada, além da presença do Vinícius, pelos meus sogros Patrícia e Sérgio e seus pequenos companheiros, o cachorro Apolo e os gatos Cinza e Espirro, que de alguma forma auxiliariam neste processo, seja pelo repouso que necessitei, do carinho recebido ou de alguma outra forma.

Aos meus parceiros e equipe maravilhosa dos "fotônicos" e aqui destaco alguns que tiveram um papel importantíssimo nessa trajetória do mestrado, como o Aedo, Isaac, Glaydiane, Waleska, Luana, Glória, Victor, Alan e Heryk.

Ao meu orientador Glendo que durante todo o meu progresso na área acadêmica da graduação ao mestrado esteve apto a me ouvir e me aconselhar não apenas como orientador e professor, mas como um ser humano incrível, com muita empatia e compreensão, sempre acreditando no meu potencial que às vezes nem mesmo eu enxergava.

A minha banca de qualificação Yosdan Martinez Camejo e Luiz Eduardo dos Santos Tavares que se dispuseram em compartilhar críticas importantes ao meu trabalho com o objetivo

de melhorá-lo.

A minha banca de defesa Marcos Erick Rodrigues da Silva e João Batista Rosa Silva pela dedicação disposta para avaliar e sugerir pontos importantes para a otimização da minha pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram neste processo durante o meu mestrado e que por falha de memória não pude lembrar.

- A água é a força motriz da natureza.
(Leonardo da Vinci)

Resumo

Os sensores de pH para monitorar qualidade de água que são vendidos comercialmente, principalmente para atender a área de aquicultura, geralmente não permitem a automatização do procedimento de medição, visto que é comum a necessidade de um indivíduo ir até o viveiro para coletar uma amostra de água e utilizar um sensor comercial, como os de papel tornassol, ou até mesmo para levar a amostra para um laboratório. Além disso, estas opções que existem comercialmente que tem custo mais acessível (como o tornassol) facilita erros de leitura a depender de qual indivíduo esteja analisando a medida, pois a análise da cor depende da visão da pessoa que define qual valor de pH a amostra de água possui. E em outros casos, como análises laboratoriais, demandam um custo maior de tempo e financeiro para realizar a análise, pois precisa levar a amostra de água para uma empresa responsável para analisar.

Tendo em vista estas dificuldades e a importância da medição do pH em água para a área de aquicultura, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sensor de baixo custo em fibra óptica nua em formato de U com o uso da metodologia sol-gel para aprisionamento do indicador púrpura de bromocresol. A pesquisa descreve uma metodologia própria desenvolvida para o tratamento da fibra nua de modo que facilitasse a retirada da capa e casca da fibra óptica para permitir a interação do campo evanescente com o elemento sensor. O sensor em questão não utiliza conectores para o acoplamento da luz com o objetivo da redução do custo de produção do sensor, mas garantindo potência óptica suficiente para realizar a calibração do sensor. O trabalho também apresenta uma metodologia compacta com a fibra óptica multimodo em formato de U e suportes mecânicos de sua estrutura impressos por impressoras 3D. A sessão nua da fibra óptica, onde foi aplicado o elemento sensor, possui apenas 2 cm. Como fonte de luz óptica e fotodetector, um LED compacto no comprimento de onda de 631 nm e um fotodiodo FDS100, respectivamente, ambos da empresa Thorlabs. A calibração do sensor foi realizada com soluções tampões de pH nos valores de 4, 6 e 8 e os valores de transmitância do sensor foi obtido com o auxílio de um microcontrolador para registrar os dados do sensor. Desta forma, foi obtido um coeficiente de determinação (R^2) de 0,90416.

Palavras-chaves: Sensor. Fibra óptica nua. Campo evanescente. Sol-gel. pH.

Abstract

pH sensors for monitoring water quality commercially available, mainly catering to the aquaculture sector, often do not allow for the automation of the measurement procedure, as it is common for an individual to need to go to the fish farm to collect a water sample and use a commercial sensor, such as litmus paper, or even take the sample to a laboratory. Additionally, these commercially available options, which are more cost-effective (such as litmus paper), facilitate reading errors depending on the individual analyzing the measurement, as color analysis depends on the observer's perception in determining the pH value of the water sample. In other cases, such as laboratory analyses, there is a higher cost in terms of time and finances to conduct the analysis, as it requires taking the water sample to a responsible company for analysis.

Given these difficulties and the importance of pH measurement in water for the aquaculture sector, this work presents the development of a low-cost optical fiber sensor in a U-shaped configuration using the sol-gel methodology to immobilize bromocresol purple indicator. The research describes a proprietary methodology developed for treating the bare fiber to facilitate the removal of the fiber's coating and cladding to allow interaction of the evanescent field with the sensor element. The sensor in question does not use connectors for light coupling in order to reduce sensor production costs, while ensuring sufficient optical power to calibrate the sensor. The work also presents a compact methodology using multimode optical fiber in a U-shape and mechanical supports for its structure printed by 3D printers. The bare section of the optical fiber, where the sensor element was applied, is only 2 cm long. As a source of optical light and photodetector, a compact LED with a wavelength of 631 nm and an FDS100 photodiode, respectively, both from Thorlabs. Sensor calibration was performed with pH buffer solutions at pH values of 4, 6, and 8, and sensor transmittance values were obtained with the aid of a microcontroller to record sensor data. Thus, a determination coefficient (R^2) of 0.90416 was obtained.

Keywords: Sensor. Bare optical fiber. Evanescent field. Sol-gel. pH.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Estrutura da fibra óptica	22
Figura 2 – Fibra óptica nua para geração do campo evanescente	23
Figura 3 – Fluxograma das cinco etapas do processo de busca de artigos para pesquisa do Estado da Arte.	28
Figura 4 – Fluxograma geral das etapas do desenvolvimento do sensor.	37
Figura 5 – Mapa mental dos materiais usados nas etapas experimentais do sensor. . . .	38
Figura 6 – Fonte de luz de tungstênio-halogênio estabilizada.	39
Figura 7 – Espectro da lâmpada de tungstênio-halogênio estabilizada (SLS201L/M). . .	39
Figura 8 – LED acoplado à fibra em 470 nm (M470F4).	40
Figura 9 – Espectro do LED acoplado à fibra em 470 nm (M470F4).	41
Figura 10 – LED de 625 nm (LED625E).	41
Figura 11 – Espectro do LED625E.	42
Figura 12 – Alicates de corte e decapagem de fibra óptica	45
Figura 13 – T12S21 - Ferramenta para descascar fibra (230µm/500µm)	46
Figura 14 – Clivador de fibra óptica	46
Figura 15 – Lâmpada comercial na faixa do ultravioleta em 252 nm	48
Figura 16 – Conector removível de fibra óptica para o terminador BFT1.	49
Figura 17 – Terminador de fibra óptica para conector removível.	49
Figura 18 – Sensor na primeira metodologia de tratamento da fibra óptica	50
Figura 19 – Fibra óptica nua em novo suporte em formato de U.	51
Figura 20 – Pedaco de fibra óptica nua para teste e percepção do campo evanescente. . .	53
Figura 21 – Fibra óptica nua com sol-gel e luz sendo transmitida dentro do seu núcleo. .	54
Figura 22 – Espectrômetro de banda entre 200 e 100 nm acoplado a fibra óptica. . . .	55
Figura 23 – Primeira etapa do sol-gel: sol ou líquida.	58
Figura 24 – Segunda etapa do sol-gel: sol ou gelatinoso.	58
Figura 25 – Terceira etapa do sol-gel: sol-gel ou solidificado.	59
Figura 26 – As interfaces casca e núcleo da fibra óptica visualizada no microscópio. . .	62
Figura 27 – Fibra óptica com sol-gel aplicado e trincas aparentes.	63
Figura 28 – Fibra óptica com sol-gel aplicado e superfície uniforme, sem trincas aparentes.	64
Figura 29 – Varredura de espectro para determinação da faixa do comprimento de onda da luz a ser utilizada no sensor de pH.	65
Figura 30 – Região sensora da fibra óptica sendo mergulhada na solução tampão de pH para medição e preparação da curva de calibração.	67
Figura 31 – Curva de calibração do sensor de pH da segunda metodologia.	68
Figura 32 – Curva de calibração da primeira metodologia do sensor de pH com compri- mento de onda de 470 nm.	70

Figura 33 – Primeira metodologia do sensor durante o teste em campo.	72
Figura 34 – Curva de medida da primeira metodologia do sensor durante o teste em campo.	72
Figura 35 – Estrutura do flutuador da segunda metodologia do sensor.	73
Figura 36 – Desenho 3D da estrutura utilizada na nova metodologia do sensor.	75
Figura 37 – Nova metodologia do sensor com a fibra fixada no sensor impresso e a região sensora curvada.	75
Figura 38 – Teste de comunicação do sensor em laboratório para testar a nova estrutura eletrônica com o protocolo MQTT.	76
Figura 39 – Teste de comunicação do sensor em campo antes de inserir o sensor na água.	76
Figura 40 – Teste em campo do sensor no flutuador.	77
Figura 41 – Fluxograma de funcionamento do sensor.	86
Figura 42 – Placa de circuito impresso do sensor - Microcontrolador.	103
Figura 43 – Placa de circuito impresso do sensor - Controlador de corrente e alimentação.	103

Lista de tabelas

Tabela 1	– Análises qualitativas das fibras ópticas nuas com o elemento sensor do Grupo 1.	61
Tabela 2	– Análises qualitativas das fibras ópticas nuas com o elemento sensor do Grupo 2.	61
Tabela 3	– Dados de calibração do sensor de pH em fibra óptica nua	67
Tabela 4	– Análise dos dados de calibração do sensor	69
Tabela 5	– Análise dos dados de calibração do sensor com a primeira metodologia. . .	71

Lista de abreviaturas e siglas

DMDEOS	do inglês, dimethyldiethoxysilane
pH	potencial hidrogeniônico
LCD	do inglês, liquid crystal display
LED	do inglês, light emitting diode
PAA/PAH	do inglês, polyacrylic acid and poly-allylamine hydrochloride
PCF	do inglês, Photonic-Crystal Fiber
PIB	Produto Interno Bruto
PMMA	do inglês, Polymethyl Methacrylate
RIU	do inglês, Refractive Index Unit
SPR	do inglês, Surface Plasmon Resonance
TEOS	tetraetil ortossilicato
UV	ultravioleta

Lista de símbolos

n	Índice de refração do meio
c	Velocidade da luz
δT	Diferença de atraso
Δ	Diferença relativa do índice de refração
λ	Comprimento de onda

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Motivação	18
1.2	Objetivos	18
1.2.1	Objetivo Geral	18
1.2.2	Objetivos específicos	18
1.3	Organização da Dissertação	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Monitoramento da água potável	20
2.1.1	Sensores de qualidade de água	20
2.2	Fibra óptica	21
2.2.1	A estrutura da fibra óptica	22
2.2.2	Campo evanescente	23
2.2.3	Sensor óptico de pH	24
2.3	Elemento sensor	25
2.3.1	Sol-gel	25
2.3.2	Indicador de pH	26
2.4	Estado da Arte	27
2.4.1	Trabalhos encontrados no Estado da Arte	30
2.5	Análise dos dados do sensor de pH utilizando Regressão Linear	34
3	METODOLOGIA	37
3.1	Materiais utilizados	38
3.1.1	Fonte de luz acoplado à fibra	38
3.1.1.1	Fonte de amplo espectro	38
3.1.1.2	Fonte de luz	40
3.1.2	Fibra óptica multimodo	42
3.1.3	Elemento sensor	43
3.1.4	Primeira metodologia de tratamento da fibra óptica	44
3.1.5	Segunda metodologia de tratamento da fibra óptica	50
3.1.6	Sistema de fotodeteção	54
3.1.7	Análise dos dados	55
4	RESULTADOS	57
4.1	Elemento sensor	57

4.2	Tratamento da fibra óptica nua e otimização do método de aplicação e secagem do elemento sensor	59
4.3	Calibração do sensor de pH	64
4.4	Testes e validação	71
4.5	Conclusão	77
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
5.1	Trabalhos Futuros	80
	REFERÊNCIAS	81
	 ANEXOS	 85
	ANEXO A – FLUXOGRAMA DE FUNCIONAMENTO DO SENSOR	86
	ANEXO B – FIRMWARE DO SENSOR.	87
	ANEXO C – PLACA DE CIRCUITO	103
	ANEXO D – ATA DA DEFESA	104

1 Introdução

A água potável é uns dos recursos humanos que mais necessita do seu uso consciente devido a sua pequena porção de fácil acesso para consumo em comparação com a água salgada, visto que segundo a Agência Nacional das Águas (ANA, 2021) apenas 2,5% da água do mundo é água doce, dentre esta porção apenas 1% da água doce pode ser encontrada em rios e a sua maior parte, cerca de 70%, está concentrada em geleiras, enquanto, por outro lado, a água salgada que não é adequada para o plantio ou consumo humano representa 97,5% da água do planeta.

Tendo em vista a importância deste recurso, é imprescindível a supervisão e monitoramento da qualidade da água para o consumo humano, seguindo normas específicas para preservar a manutenção deste recurso (BRASIL, 2017).

A necessidade deste cuidado não se limita apenas ao consumo direto humano, pois outras atividades econômicas como a aquicultura, que está relacionada com a criação, cultivo e produção dos seres aquáticos (como peixes e crustáceos) em ambientes controlados, precisam da prática do sensoriamento qualidade de água com o objetivo de garantir um melhor uso dos recursos hídricos e reduzir as chances de prejuízos neste setor importante da economia. Isto pode ser visualizado nos dados IBGE que apenas em 2021 o valor financeiro de produção de camarões e tilápias ultrapassaram mais de R\$ 1,5 bilhão e R\$ 2,5 bilhões, respectivamente (IBGE, 2021).

Tendo em vista a importância da aquicultura no cenário econômico no Brasil, foi lançado final de 2021 o "Plano Nacional de Desenvolvimento da Aquicultura - PNDA 2022-2032" com uns dos seus objetivos o "Programa de Modernização da Aquicultura Brasileira" e o "Programa de Apoio à Pesquisa, Inovações Tecnológicas e Extensão" ressaltando, ainda mais, a necessidade de investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias que supram as demandas dos produtores deste setor como, por exemplo, a elaboração de sensores de qualidade de água (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2022).

Dentre os parâmetros existentes da qualidade da água, o pH possui uma extrema importância na produção de peixes, visto que o descontrole no nível de acidez ou alcalinidade na água pode causar sérios danos. O nível de pH deve estar na faixa entre 5,5 e 10 para os peixes viverem, caso contrario, meios mais ácidos ou básicos do que estes valores podem levar inicialmente a infertilidade dos peixes e, até mesmo, a sua morte (ABOWEI, 2010).

Portanto, com o objetivo de realizar um monitoramento constante da qualidade de água em relação ao potencial hidrogeniônico, este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sensor em fibra óptica utilizando o campo evanescente em conjunto com a tecnologia sol-gel para medição de pH em água. Para a validação da metodologia proposta, o sensor será testado em laboratório com diferentes soluções padrões de pH e validação com um sensor comercial de pH.

1.1 Motivação

O monitoramento constante da qualidade de água traz benefícios para o consumo humano e também o setor econômico de aquicultura que necessitam de um ecossistema controlado para a garantia da alta produção de peixes e crustáceos, como as tilápias e camarões.

Setores como este atendem uma alta demanda de consumo e, por consequência, possui um impacto na economia do país como o Brasil, gerando cerca de R\$ 25 bilhões no Produto Interno Bruto (PIB) do país e também emprega cerca de 16 mil trabalhadores brasileiros (SENADO, 2023).

Para isto se faz necessário a medição constante dos parâmetros de qualidade de água e, mais especificamente, o potencial hidrogeniônico (pH), que dita o nível de acidez e basicidade da água e, caso esteja descontrolado, impacta diretamente na vida dos animais aquáticos. Então, nesta pesquisa será discutido e apresentado um sensor em fibra óptica nua utilizando o campo evanescente em conjunto a técnica de sol-gel com o indicador da púrpura de bromocresol para medição de pH em água.

1.2 Objetivos

Tendo compreendido a problemática exposta anteriormente, a seguir serão apresentados os objetivos relacionados a esta pesquisa.

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo desta dissertação de mestrado é apresentar o desenvolvimento de um sensor em fibra óptica multimodo tratada para expor o campo evanescente em uma pequena região em que será aplicada uma camada de sol-gel com o indicador bromocresol roxo para a medição de pH em água.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um elemento sensor via metodologia sol-gel que aprisione o indicador bromocresol roxo;
- Analisar a interação óptica entre o campo evanescente e elemento sensor como metodologia para medição da variação de pH na água;
- Realizar uma análise espectrométrica do elemento sensor para definição da melhor faixa de comprimento de onda para análise óptica do parâmetro;
- Desenvolver a instrumentação eletrônica necessária para leitura e processamento do sinal obtido pelo sensor;

- Calcular a curva de calibração;
- Realizar medições com o sensor calibrado para validação com outro sensor de pH comercial.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação está organizada em 4 capítulos como é definido a seguir: Introdução, Fundamentação Teórica, Metodologia e Resultados parciais.

O Capítulo 1 é referente a contextualização da problemática que levou ao desenvolvimento deste projeto, alinhando as principais motivações e objetivos a serem atingidos. Além também de apresentar como o texto desta dissertação foi estruturado.

O Capítulo 2 trata da fundamentação teórica sobre a importância do monitoramento da qualidade de água e a caracterização dos tipos de sensores em fibra óptica. Também será apresentada a fundamentação conceitual da metodologia aplicada neste trabalho, com a descrição da estrutura da fibra óptica e o embasamento para torná-la sensora, além também do estudo aplicado para implementação do elemento sensor. O capítulo também aponta trabalhos correlatos a este que foram desenvolvidos nos últimos 5 anos, conhecido como Estado da Arte, que tenham como objetivo medir o pH da água.

No Capítulo 3, é apresentado o sensor em fibra óptica nua para medição de pH água usando a tecnologia sol-gel. A metodologia que foi aplicada durante os experimentos realizados em laboratório é detalhada neste capítulo. Os materiais e equipamentos usados foram listados para melhor compreensão da metodologia. Também foi descrito a organização do *setup* do sensor em bancada e como foram realizados os testes durante o desenvolvimento da pesquisa.

Em seguida, no Capítulo 4 são demonstrado os resultados parciais dos experimentos que até o momento foram realizados para a medição do pH em água. Os dados foram analisados estatisticamente para verificar a correlação dos valores medidos pelo equipamento e definir uma curva de calibração para o sensor.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo foi realizada uma revisão bibliográfica com o foco na busca de trabalhos relacionados ao tema de desenvolvimento de sensores de qualidade de água, tanto com técnica eletroquímicas, quanto ópticas, e também de trabalhos que apresentassem técnicas que utilizassem a matriz sol-gel como imobilizadores de indicadores e reagentes para medição de um ou mais parâmetros. Além desses tópicos, foram analisados mais especificamente trabalhos correlatados ao desenvolvimento de sensores ópticos com fibras ópticas em que o guia de onda não tivesse apenas caráter de transmissão da luz, mas, também como região sensora para medição de um ou mais parâmetros.

2.1 Monitoramento da água potável

A água é um elemento indispensável para a humanidade e está inclusa em diversos setores da sociedade, como o industrial, agronomia e no dia a dia do ser humano. Este elemento pode ser encontrado em diferentes condições físico e químicas no planeta Terra, dentre essas condições a água potável é bastante utilizada e pode ser localizada tanto embaixo do chão quanto na superfície, representando apenas cerca de 1,1% dos mais de 97% de água existente no meio ambiente (SYEED et al., 2023).

Mesmo com a baixa quantidade de água potável presente no planeta, existindo uma necessidade de uso consciente da água, as atividades humanas ainda afetam o meio ambiente em relação a manutenção da água potável, gerando crises hídricas para a população e o ecossistema (ABBOTT et al., 2019).

Portanto, é indispensável o estudo e monitoramento da qualidade de água potável para garantir um melhor uso deste elemento seja qual destino aplicar (econômico ou consumo próprio) e, para isto, é possível utilizar algumas metodologias de sensoriamento, como os sensores eletroquímicos para medição de íons de metais pesados em água (RUBINO; QUEIRÓS, 2023), além de sensores ópticos capazes de medir a opacidade e a turbidez da água (MURPHY et al., 2015) e, até mesmo, a vantagem no uso de telecomunicações para a constante supervisão dos parâmetros medidos (GARRIDO-MOMPARLER; PERIS, 2022), o que permite tomadas de decisões mais rápidas garantindo uma boa manutenção da água potável.

2.1.1 Sensores de qualidade de água

O monitoramento constante do pH na água realizado por sensores eletroquímicos tem suma importância nas atividades ambientais e industriais, visto que é possível medir com alta precisão, facilidade na utilização do sensor e por geralmente serem portáteis, além também de

permitir um desenvolvimento sustentável e garantir uma maior proteção à saúde humana (LIU et al., 2023).

A medição de pH e condutividade na água é possível ser realizada via eletrodos interdigitados com hidrogel, que são dispositivos capazes de realizar medição eletroquímica em pequenas quantidades de amostra a partir da mudança das propriedades do hidrogel quando interage com o pH, e tem a finalidade de implementar, inclusive, em ambientes que necessitem de um fluxo de água contínuo, com a possibilidade de medir fluxos de até 30 mL/minuto (BANNA et al., 2014).

Os sensores também podem utilizar técnicas colorimétricas para a medição do pH, principalmente em conjunto com metodologias de sensoriamento óptico, por exemplo, ao inserir uma luz sobre um material sintetizado em que esta potência óptica será absorvida para mais ou para menos de acordo com a variação da intensidade do potencial hidrogeniônico da substância que está sendo mensurada (NAZARI et al., 2023).

Em consideração aos sensores em fibras ópticas, pode-se ainda caracterizá-las em dois grupos: sensores *íntrínsecos* e *extrínsecos*.

- **Sensores *íntrínsecos*:** são os sensores em que a estrutura da fibra óptica é responsável tanto por transmitir a informação, quanto por realizar o sensoriamento a partir de alguma metodologia, como a preparação da fibra nua para gerar o campo evanescente, ou, a partir de interferometria, como a interferometria multimodal com o uso de LASER e da estrutura de fibras monomodo-multimodo-monomodo. Funciona como um guia de onda e um sensor.
- **Sensores *extrínsecos*:** são os sensores em que a estrutura da fibra óptica é responsável por exclusivamente transmitir a informação no sistema, mas não realiza medição no parâmetro analisado. Funciona apenas como um guia de onda.

2.2 Fibra óptica

A capacidade do ser humano de produzir, armazenar e transmitir energia elétrica foi uma grande revolução na história da humanidade. Para a transmissão de energia elétrica a humanidade utiliza o fio de cobre, pois permite com uma menor resistência e perda de energia o tráfego dos elétrons. Porém, este mesmo guia não é útil para a transmissão da luz, ou seja, dos fótons.

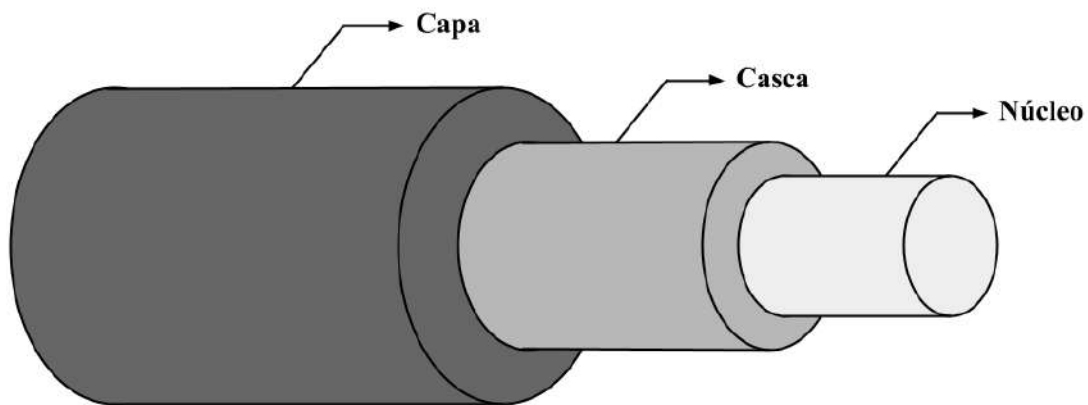
Com o intuito de resolver este problema, a fibra óptica foi desenvolvida. Atualmente, é o principal meio responsável por transportar a luz em pequenas e longas distâncias, tanto para transmissão de dados em telecomunicações (KAUR; SINGH; PATTERH, 2010) quanto para a medição de algum parâmetro, físico ou químico, na área de sensoriamento óptico (MAIA et al., 2022).

A fibra óptica é um guia de onda fabricado principalmente a partir de vidro e foi inicialmente utilizado para fins de exames de imagens médicas, porém, após a década de 70, sucessivas evoluções aconteceram e permitiram a redução da atenuação do sinal óptica que, por consequência, deu-se início a era da comunicação via fibra óptica (AGRAWAL, 2014)

2.2.1 A estrutura da fibra óptica

A fibra óptica é constituída por três camadas cilíndricas: núcleo, casca e capa. A Figura 1 apresenta esta estrutura citada.

Figura 1 – Estrutura da fibra óptica



Fonte: Autor.

A camada mais interna, núcleo, é fabricada principalmente com sílica. A casca e a capa são polímeros e desempenham funções diferentes no guia de onda. Essas diferenças de materiais entre núcleo e casca, resulta, por consequência, dois índices de refração distintos, onde a sílica possui um índice de refração maior do que o polímero sintetizado para a produção da casca.

Esta divergência do índice de refração do núcleo e da casca de uma fibra óptica e considerando o acoplamento ideal da luz na fibra óptica a partir do ângulo limite de incidência, calculado a partir da Lei de Snell-Descartes, são fatores essenciais para que o fenômeno da reflexão interna total ocorra e a onda eletromagnética possa ser transmitida de uma ponta a outra do guia de onda. Ambos fatores são definidos pelo próprio fabricante da fibra óptica, podendo ser conferido na documentação técnica do material.

A terceira camada da fibra óptica, a capa, não tem influência nas propriedades ópticas da fibra, diferentemente da casca, mas a sua função na estrutura é para proteção contra impactos mecânicos, trações e compressões do guia de onda óptico.

Tendo considerado estas características da estrutura da fibra óptica descritas no parágrafo anterior, uma área de estudo de sensoriamento em fibra óptica pode ser explorado: o campo evanescente.

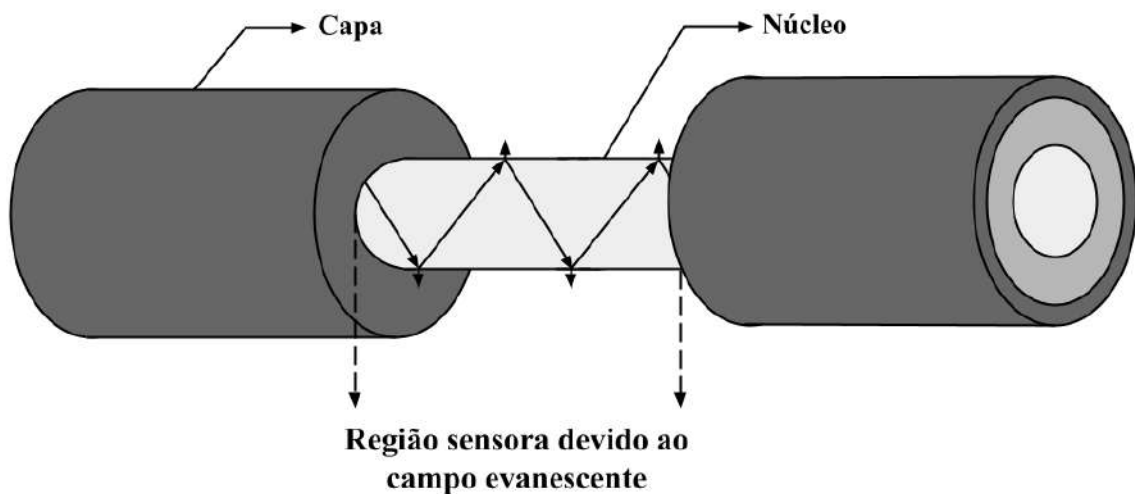
2.2.2 Campo evanescente

É possível transformar a fibra óptica como um dispositivo de sensoriamento intrínseco ao utilizar o campo evanescente do guia de onda. O campo evanescente pode ser obtido na fibra óptica ao retirar as duas camadas mais externas: a capa e a casca.

Na seção em que possuir apenas o núcleo da fibra, a luz que estava sendo transmitida a partir do fenômeno da reflexão interna total, anteriormente citado neste capítulo, será refratado parcialmente devido a ausência da casca do guia de onda.

O campo evanescente será esta fração da luz refratada que se manterá próxima ao núcleo da fibra óptica nua criando, desta forma, uma região sensível ao meio para a medição de parâmetros físicos ou químicos. A representação do campo evanescente e da região sensora poderá ser visualizada na Figura 2.

Figura 2 – Fibra óptica nua para geração do campo evanescente



Fonte: Autor.

A metodologia de campo evanescente acaba sendo bastante abrangente para desenvolvimento de sensores em fibra óptica, considerando que o material torna-se dois em um: guia de onda e sensor.

Assim, é possível atender a diversas demandas de sensoriamento óptico, como na análise de materiais que são utilizados para fins médicos e desenvolvimento de dispositivos optomecânicos (HEIDARNIA et al., 2022), no sensoriamento de campo elétrico com o auxílio de um

polímero com propriedades optoeletrônicas (ZHANG; XIE; HAO, 2017), também na medição também do campo magnético (SHI et al., 2016) e para medir humidade relativa do ambiente, podendo, inclusive, o sensor ser aplicado ao monitoramento da qualidade da respiração humana no quesito de humidade relativa com uma rápida responsividade (MATIAS et al., 2006).

2.2.3 Sensor óptico de pH

Os sensores ópticos de pH se destacam em comparação com os sensores eletroquímicos por oferecerem uma sensibilidade e seletividade aprimoradas, resultado direto dos fenômenos de luminescência. Essa característica permite que os sensores ópticos identifiquem variações mínimas no pH, que podem não ser percebidas pelos sensores eletroquímicos convencionais. Adicionalmente, esses sensores são insensíveis a interferências eletromagnéticas, o que é particularmente benéfico em ambientes onde essas interferências são frequentes, como em instalações industriais ou em sistemas de comunicação complexos (LIN, 2000).

Outra vantagem notável é que os sensores ópticos de pH não requerem um eletrodo de referência, um componente crítico nos sensores eletroquímicos para assegurar medições precisas, mas que também pode ser suscetível a erros e exigir manutenção regular. Essa ausência de necessidade de um eletrodo de referência faz com que os sensores ópticos de pH sejam ideais para aplicações onde o controle remoto e a detecção descartável são essenciais. Essas características são extremamente úteis em cenários de aplicação direta (in situ), onde os sensores devem funcionar de forma eficaz em locais de difícil acesso ou sob condições adversas (BILRO et al., 2012).

O método óptico de medição de pH se baseia no princípio físico da interação da luz com o sensor. Quando um feixe de luz incide sobre o sensor, ele atravessa um filme fino de sol-gel que foi preparado com um indicador químico específico para pH. Esse indicador tem a propriedade de alterar a intensidade do feixe de luz, geralmente por meio de processos de absorção ou emissão de luz (luminescência) (QAZI; MOHAMMAD; AKRAM, 2012). Essencialmente, à medida que o pH do ambiente em volta do sensor se altera, o comportamento do filme de sol-gel também muda, impactando a maneira como o feixe de luz é modificado. Essas variações na intensidade da luz podem ser detectadas e interpretadas, permitindo medições de pH com alta precisão e sensibilidade. Dessa forma, os sensores ópticos de pH não só oferecem uma alternativa viável aos métodos tradicionais, mas também podem superar seu desempenho em muitas aplicações práticas.

Neste projeto será desenvolvido um sensor óptico de pH utilizando sol-gel e um indicador com propriedades optoquímicas, desta forma, a variação do pH na água quando em contato com o sol-gel que irá conter o indicador de pH irá simultaneamente interagir com o campo evanescente da região nua da fibra óptica. Essa interação entre a mudança nas propriedades ópticas do indicador de pH devido a interação com o pH na água mudará também as propriedades do sinal óptico que está sendo transmitido pela fibra óptica, sendo uma parte desta exposta na

região nua pelo campo evanescente do guia de onda. Essa interação do elemento sensor com a luz propagada pelo campo evanescente irá sofrer absorção, mais ou menos a depender da intensidade do pH, que poderá ser medido a partir da transmitância recebida pelo fotodetector que estará localizado no fim da fibra óptica, portanto, permitirá correlacionar a variação do sinal de transmitância (que aumentará ou diminuirá a depender de quanto o sinal óptico do campo evanescente na região nua for absorvido nua pelo indicador de pH em conjunto com o elemento sensor) com a variação dos valores de pH na água.

2.3 Elemento sensor

A fibra óptica com seu núcleo de sílica, sem nenhum tratamento adicional, não possui propriedades físico-químicas capaz de interagir com o potencial hidrogeniônico da água doce ou salgada. Para resolver esta limitação, se faz necessário o uso de um elemento sensor com propriedades químicas, para interagir com o meio que se deseja medir e que, ao mesmo tempo, possua propriedades ópticas como resposta, seja alterando a intensidade de transmissão, de absorção ou da fluorescência da luz que interage com este elemento sensor.

Entretanto, alguns elementos sensores são facilmente diluídos ou consumidos com o meio em que se relaciona, por exemplo, é o caso do elemento sensor púrpura de bromocresol para medição de pH em água que será utilizado neste trabalho devido a sua alta sensibilidade às mudanças do nível de pH.

Para isto, é importante o uso de uma matriz que possa aprisionar o indicador e, simultaneamente, permitir a interação do mesmo com a água, reagindo quimicamente e respondendo opticamente, podendo este aprisionamento ser com o uso de nanocristais (KHANJANZADEH; PARK, 2021) ou sol-gel (TIMBÓ et al., 2016). A matriz utilizada neste trabalho é o sol-gel.

2.3.1 Sol-gel

O sol-gel é uma técnica frequentemente aplicada na sínteses de materiais, com uma possibilidade de aplicações em múltiplas áreas da ciência, dentre elas, o aprimoramento de material para construção civil (NAIR et al., 2021), bem como preparação de nanopartículas com aplicações sanitárias na absorção de partículas de metais, além de propriedades antibactericidas e antifúngicos (BENREZGUA et al., 2022), na área de odontologia para síntese de vidros bioativos para restauração dental (SIMILA; BOCCACCINI, 2022) e, ainda, na área de sensoriamento quando a matriz sol-gel fixa o indicador para medição do parâmetro desejado (CHOODUM et al., 2015).

A técnica sol-gel pode ser definida como a modificação do sistema coloidal em que as partículas sólidas dispersas em um líquido reagem e são transformadas em gel. Durante este processo da síntese, é possível adicionar o elemento aditivo responsável pelo sensoriamento

desejado, como nanopartículas, ou, um indicador de pH para medição do nível de ácido e base em água (EL-NAHHAL; ZOURAB; EL-ASHGAR, 2001).

Com a síntese concluída do sol-gel, o resultado da solução é um líquido gelatinoso que após o tratamento da aplicação e secagem irá se formar um fino filme capaz de aderir a superfície da fibra óptica nua (o núcleo da fibra óptica formado por sílica), além do sol-gel também possuir características porosas que permitirá a interação do indicador com a água, reagindo e modificando a cor do sol-gel a depender no nível de acidez ou basicidade da água medida.

2.3.2 Indicador de pH

O sol-gel em si ele não é capaz de realizar o sensoriamento de um parâmetro, pois necessita de um composto físico ou químico que possa interagir com o meio, que se deseja monitorar, e responder seja eletronicamente ou opticamente para o sistema do sensor. Em vista disto, é indispensável o uso de um indicador de pH que possa interagir com o sol-gel sem que interrompa a capacidade de reação com a água para a medição de acidez e alcalinidade.

Com esta necessidade, foi utilizado o indicador púrpura de bromocresol como elemento que será aprisionado no filme de sol-gel e, ao mesmo, irá interagir com o potencial hidrogeniônico da água, alterando sua coloração.

A escolha da púrpura de bromocresol se dá por dois fatores importantes, dentre eles:

1. Uma alta sensibilidade para variação e medição do parâmetro, possuindo uma rápida resposta ao interagir com o pH;
2. A faixa que a púrpura de bromocresol varia sua coloração é centrada próxima ao valor do pH neutro, que divide a faixa de ácido e base, em comparação a outros indicadores de pH existentes no mercado, visto que a sua coloração é alterada para o amarelo no meio ácido com um $\text{pH} < 5,2$ e, para o meio básico, para o roxo com $\text{pH} > 6,8$ (KHANJANZADEH; PARK, 2021, p. 2).

Outras opções de indicadores, citados anteriormente, que não possui a faixa de transição de cor próxima ao pH neutro são:

- A fenolftaleína que é incolor para pH abaixo de 8,2 e rosa para valores acima de 8,2 (ISLAM; ALSHOAIBI, 2022);
- O alaranjado de metila que para meios ácidos a cor muda para vermelho em pH menor que 3,1 e, para meios alcalinos, a cor se torna laranja já em valores acima de 4,4 (SILVA et al., 2023).

2.4 Estado da Arte

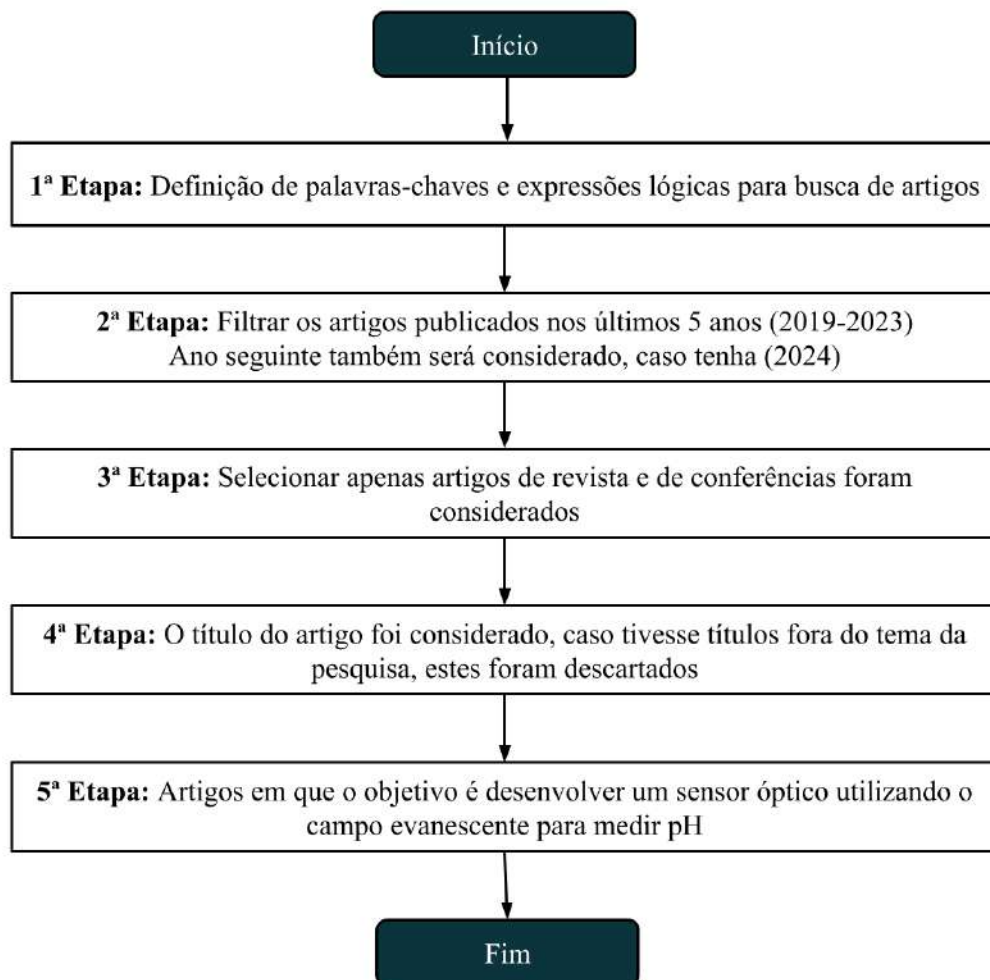
Uma busca de artigos e patentes foram realizadas dos trabalhos mais recentes publicados, também conhecido como Estado da Arte, considerando apenas as publicações dos últimos cinco anos. Durante a pesquisa foram encontrados poucos trabalhos do ano posterior, estes foram considerados caso respeitassem os critérios de inclusão.

O Estado da Arte foi feito dos trabalhos que se correlacionarem com o tema desta dissertação, em outras palavras, publicações sobre sensores ópticos de pH ou que utilizasse uma metodologia similar com a desenvolvida neste trabalho.

A metodologia utilizada nesta pesquisa do Estado da Arte foi a seguinte dividida em cinco passos, sendo estes utilizados como critérios de inclusão ou de exclusão:

1. Definição e utilização de palavras-chaves para montar expressões lógicas que filtrassem os trabalhos correlacionados ao temas desta pesquisa, como "(pH sensor) AND (optical sensor) AND (evanescent wave) AND (water quality) AND (sol-gel)" em uma base e em outra base a expressão "(pH) AND (optical sensor) AND ((evanescent wave) OR (evanescent field))".
2. Filtragem dos trabalhos que foram publicados nos últimos cinco antes até a escrita desta dissertação, sendo de 2019 a 2023. Trabalhos de anos seguintes, no caso de 2024, também foram considerados.
3. Foram considerados dois tipos de publicações: artigos de revistas e artigos de conferências.
4. Os títulos dos artigos também foram considerados, visto que alguns trabalhos que foram filtrados não correspondia com o objetivo desta pesquisa.
5. Por fim, o último critério foram dos trabalhos que tinha como objetivo desenvolver um sensor óptico que utilizasse o campo evanescente para medição de pH.

Um fluxograma, apresentado na Figura 3, foi construído para representar as etapas utilizadas para a pesquisa do Estado da Arte relacionados a trabalhos de sensores ópticos para medição de pH em campo evanescente, como explicado na lista anterior.

Figura 3 – Fluxograma das cinco etapas do processo de busca de artigos para pesquisa do Estado da Arte.

Fonte: Autor.

Após aplicar estas etapas nas base de dados utilizadas, foi possível selecionar os artigos para a escrita do Estado da Arte. A relação desta pesquisa será detalhada a seguir, quantificando os trabalhos encontrados.

Base Utilizada: Science Direct

1ª Etapa - Expressão lógica e palavras-chaves utilizadas: (pH sensor) AND (optical sensor) AND (evanescent wave) AND (water quality) AND (sol-gel). **Quantidade de artigos encontrados:** 337 resultados.

2ª Etapa - Inclusão de artigos apenas dos últimos 5 anos: 2019 a 2023 e, se houver, ano posterior será considerado (2024). **Quantidade de artigos encontrados:** 95 resultados.

3ª Etapa - Tipos de publicação: Inclusão de artigos científicos de revista e artigos de revisão. **Quantidade de artigos encontrados:** 65 resultados.

4ª Etapa - Títulos do artigo: Exclusão de artigos que possuem títulos fora do escopo desta pesquisa. **Quantidade de artigos encontrados:** 14 resultados.

5ª Etapa - Objetivo do artigo: Exclusão de artigos que não tenham como objetivo desenvolver um sensor óptico utilizando o campo evanescente para medir pH. **Quantidade de artigos encontrados:** 4 resultados.

Após este processo de inclusão e exclusão de artigos, a partir da base Science Direct restaram apenas quatro trabalhos que contribuíram com o atual Estado da Arte da tecnologia de sensoriamento em fibra óptica para medição de pH. Outras bases de dados foram utilizadas, somando mais trabalhos relacionados ao tema, como será apresentado a seguir.

Base Utilizada: IEEE Xplorer

1ª Etapa - Expressão lógica e palavras-chaves utilizadas: (pH) AND (optical sensor) AND ((evanescent wave) OR (evanescent field))). **Quantidade de artigos encontrados:** 19 resultados.

2ª Etapa - Inclusão de artigos apenas dos últimos 5 anos: 2019 a 2023 e, se houver, ano posterior será considerado (2024). **Quantidade de artigos encontrados:** 9 resultados.

3ª Etapa - Tipos de publicação: Inclusão de artigos de revista e artigos de conferências. **Quantidade de artigos encontrados:** 9 resultados.

4ª Etapa - Títulos do artigo: Exclusão de artigos que possuem títulos fora do escopo desta pesquisa. **Quantidade de artigos encontrados:** 4 resultados.

5ª Etapa - Objetivo do artigo: Exclusão de artigos que não tenham como objetivo desenvolver um sensor de pH em campo evanescente. **Quantidade de artigos encontrados:** 3 resultados.

A pesquisa de trabalhos correlatos a esta dissertação também foi realizada na base de dados de patentes, sendo realizada uma Prospecção Tecnológica, o Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI), para verificar se há algum registro de patente de um sensor óptico que utiliza o campo evanescente para medir pH em água. As etapas de buscas de patentes no INPI é um pouco diferente do que foi utilizada para busca de artigos anteriormente. Os passos serão destacados abaixo.

Base Utilizada: INPI

1ª Etapa - Palavras-chaves utilizadas: sensor pH campo evanescente

2ª Etapa - Como o site vai utilizar as palavras-chaves Foi selecionado na seção "Contenha" do site do INPI a opção "todas as palavras", ou seja, todas as palavras-chaves da 1ª etapa precisava estar presente na busca de patentes, visto que o intuito desta pesquisa é encontrar trabalhos sobre sensor óptico de pH que utilize o campo evanescente como metodologia para medir.

3ª Etapa - Onde pesquisar as palavras-chaves: Ainda na seção "Contenha" do site do INPI, é necessário selecionar onde será pesquisado as palavras-chaves, portanto, foi selecionado

no "Resumo", pois desta forma aumenta as chances de buscas de patentes com os termos definidos.

Após a execução das três etapas foi clicado no botão "Pesquisar" e, por fim, a busca foi realizada. **Quantidade de artigos encontrados:** 0 resultados.

Portanto, não foram encontrados depósitos de patentes na base de dados INPI de sensores ópticos que utilizem a metodologia do campo evanescente para medição de pH em água.

2.4.1 Trabalhos encontrados no Estado da Arte

A seguir será descrito alguns trabalhos encontrados nas bases de dados apresentadas anteriormente em que tem como um dos seus objetivos a medição de pH em água utilizando uma metodologia de sensoriamento óptico com fibra óptica. Inicialmente os trabalhos da base de dados do Science Direct e, posteriormente, da IEEE Xplore.

Esta pesquisa visa ao desenvolvimento de um sensor de pH inovador, explorando as propriedades da fibra óptica e o campo evanescente. Inspirado pelo estudo de Chauhan e Singh (2020), o sensor adota uma abordagem única ao incorporar duas soluções na região sensora. A primeira solução, composta por sílica e titânio, busca otimizar a interação entre a luz e o meio circundante. A segunda solução, um sol-gel contendo tetraetoxissilano (TEOS) e três indicadores de pH, é aplicada para ampliar a faixa de medição.

A metodologia de implementação envolve a preparação da fibra óptica multimodo de 200 μm da Thorlabs, seguida pela aplicação das soluções por *dip-coating*. As medições são conduzidas utilizando um diodo laser He-Ne de 633 nm, a fibra sensora e um power meter.

Os resultados obtidos evidenciam uma resposta rápida, estabilidade notável e uma sensibilidade significativa de 1,7 $\mu\text{W/pH}$. O sensor destaca-se pela sua viabilidade em medições de pH e temperatura em microambientes, apresentando características como tamanho compacto e robustez. Este trabalho, embora fundamentado nas contribuições prévias de Chauhan e Singh (2020), visa a ampliar as fronteiras da pesquisa em sensores de pH por fibra óptica, introduzindo abordagens inovadoras para atender às demandas em constante evolução na área.

Contudo, o trabalho utiliza equipamentos de alto custo, como o uso de diodo laser He-Ne, o composto de titânio para a preparação do sol-gel e a necessidade de um estável acoplamento da luz na fibra óptica, visto que a fonte de luz é um laser e não um LED, então o mínimo de desacoplamento pode gerar uma perda óptica considerável.

Em um outro trabalho de sensor de pH em fibra óptica, Khanikar e Singh (2019), traz uma metodologia diferente como elemento sensor para a medição do parâmetro ao incorporar uma solução de polianilina (PANI)-álcool polivinílico (PVA) diretamente na região sensora da fibra óptica.

A metodologia adotada é a seguinte: após cortar 30 cm da fibra e remover 2 cm da casca

para expor a fibra nua, uma solução viscosa de PANI-PVA é aplicada por *dip-coating* durante 1 minuto. Essa solução, que modifica suas propriedades ópticas em resposta às variações de pH, permite medições sensíveis através do campo evanescente. Após a aplicação, a fibra é deixada secar durante uma noite em temperatura ambiente antes da utilização. Nas medições, um laser de 630 nm é acoplado à fibra com o auxílio de uma lente objetiva microscópica. Na extremidade oposta, um detector de silicone em conjunto com um power meter completa o conjunto. A região sensora da fibra, fixada em uma célula construída com cola, garante precisão nas medições, evitando perdas por deformação da fibra óptica.

Ainda no trabalho de Khanikar e Singh (2019), os resultados obtidos destacam-se pela sensibilidade do sensor, atingindo 2,79 uW/pH. Validado com soluções padrões de pH de 2 a 9, incluindo pH comercial, o sensor revela bom tempo de resposta e durabilidade do elemento sensor. Testes de retorno da medição, medindo do pH mais ácido ao básico e vice-versa, demonstraram um tempo de retorno de aproximadamente 35 minutos. A durabilidade do elemento sensor também é evidenciada por testes consecutivos realizados durante 7 dias, uma vez por dia, e ao longo de 4 meses, uma vez por mês.

Entretanto, em comparação ao trabalho desenvolvido nessa dissertação, o custo torna-se elevado e uma maior complexidade na instrumentação deste sensor anteriormente explicado, tendo em vista que utiliza de laser como fonte de luz e ainda tem necessidade de usar uma lente objetiva para acoplamento da luz na fibra óptica.

Um outro sensor desenvolvido foi pelo trabalho de Chen et al. (2021) que visa a medição de pH focado em aplicações específicas em microambientes marinhos, utilizando o campo evanescente em uma fibra óptica nuanceada com sol-gel.

A tecnologia de sensoriamento adotada emprega um sol-gel preparado com tetraetoxissilano (TEOS) e dimetildietoxissilano (DMDEOS), aprimorando o aprisionamento do indicador de pH meta-cresol purple (MCP). Esse composto é aplicado na seção nua da fibra, permitindo a medição da variação da luz absorvida pelo campo evanescente que interage com o sol-gel.

A metodologia de implementação compreende a preparação do sol-gel contendo MCP, aplicado na região nua da fibra. Na extremidade dessa região, é adicionado um espelho de prata para refletir o sinal de volta à fibra óptica e aumentar a resposta do sensor. Utilizando uma fibra multimodo de 600 μm da Thorlabs, 15 cm são empregados, com a remoção da casca de polímero em 4,5 cm para a região sensora. A ponta destinada ao espelho de prata passa por um processo de polimento e banho em uma solução sintetizada. O espelho é depositado utilizando o método de teste de Tollen, seguido por um tratamento com solução de cloreto para aumentar a aderência. Três depósitos de prata são adicionados para garantir a reflectância da ponta, sendo protegidos por silicone em gel e secos por 24 horas em condições ambiente.

A proporção ideal de TEOS/DDS para o sol-gel é investigada, resultando em uma relação de 4:1. O sol-gel é preparado misturando as soluções em intervalos específicos, e duas camadas

são aplicadas em um período de 3 dias. Após 3 semanas de secagem no escuro, os sensores totalmente revestidos são secos a 70°C por 5 horas antes do uso.

Para as medições, uma lâmpada halógena tungstênio (HL-2000 HP) da Ocean Optics é utilizada, juntamente com um espectrofotômetro UV-Vis (STS-VIS, Ocean Optics). Uma prova de reflexão RP29 da Thorlabs é empregada para captar a luz que passa pela região sensora e é refletida pelo espelho, sendo interpretada pelo espectrofotômetro. A absorbância da luz pela variação de pH é medida em 590 nm.

Os resultados obtidos destacam-se pela precisão de 0,02 pH por unidade (desvio padrão), abrangendo um range de 7,4 a 9,7. O tempo de resposta varia de 2,5 a 6,5 minutos, com um tempo de vida útil do sensor de 7 dias.

O trabalho em questão apresenta uma aplicação interessante, que é o uso de um sensor em microambientes marinhos, além de sintetizar um sol-gel também com TEOS (como essa dissertação desenvolveu), mas trazendo um outro composto (o DMDEOS) para aumentar a durabilidade do elemento sensor. Por outro lado, utiliza de equipamentos de mais alto custo e necessita de uma metodologia mais demorada e complexa para secagem do elemento sensor.

Esta outra pesquisa utiliza uma metodologia parecida com a pesquisa desenvolvida nessa dissertação, pois Islam et al. (2022) realiza a medição de pH por meio de um sensor que utiliza nanocompósitos de titânia, fenol e cresol vermelho incorporados em um sol-gel aplicado à fibra óptica. A abordagem adotada se concentra na absorção do campo evanescente na região nua da fibra, interagindo com o sol-gel.

Na metodologia empregada, uma fibra óptica de 25 cm, com diâmetro de 1012 μm , é cuidadosamente preparada, criando uma região nua de 5 cm no meio da fibra. Esta região é limpa com etanol antes da aplicação do sol-gel. A aplicação do sol-gel é realizada com o auxílio de uma seringa e agulha, depositando 50 μL sobre a região nua. O processo é repetido duas vezes, com intervalos de 25 minutos, e a fibra permanece à temperatura ambiente por 2 dias.

A análise dos resultados ocorre por meio do espectrofotômetro USB2000, utilizado como fotodetector, juntamente com uma fonte de luz branca. A intensidade da luz é avaliada em diferentes valores de pH, variando de 1 a 12. Os nanocompósitos utilizados no sol-gel revelam-se porosos, isentos de trincas e homogêneos. O cresol vermelho demonstra uma sensibilidade de 4.24 counts/pH a 453 nm, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0.95. Já o fenol vermelho exibe 1.66 counts/pH no mesmo comprimento de onda, apresentando um R^2 de 0.99. O sensor demonstra resposta rápida, destacada pelo cresol vermelho no pH 12, atingindo uma medição em 0.28 segundos. Além disso, evidencia repetibilidade e reversibilidade em suas leituras. A unidade "counts" representa a intensidade de luz recebida pelo espectrofotômetro.

Portanto, este trabalho apresenta similares diferenciando pontos como a necessidade de usar mais de um indicador de pH para aumentar a faixa de medição e a necessidade de mais tempo (2 dias) para secagem do elemento sensor na fibra óptica.

Os trabalhos anteriores foram extraídos da base de dados do Science Direct, a seguir será apresentado os trabalhos encontrados pela IEEE Xplore.

Neste estudo os autores Saha et al. (2023) propõem a medição de pH através de um nanorevestimento de PAA/PAH, utilizando um sensor de pH que emprega uma grade de Bragg de polímero e diversas camadas (SiO_2 , Ag e TiO_2) para otimizar o campo evanescente e aumentar a interação com o revestimento sensível PAA/PAH, capaz de detectar variações de pH no meio. Vale ressaltar que este não é um trabalho experimental, como o desenvolvido nesta dissertação, mas sim uma simulação numérica realizada por meio dos softwares COMSOL e MATLAB.

A metodologia empregada nesta pesquisa envolve a construção de uma estrutura de sensor com um guia de onda de núcleo acrílico (polymethyl methacrylate ou PMMA) posicionado em um substrato de sílica fundida revestida de prata. Esta estrutura é revestida por uma camada de dióxido de titânio (TiO_2) de alto índice refrativo, visando ampliar o campo evanescente propagado no núcleo, aprimorando assim a interação com o elemento sensor PAA/PAH, que constitui outro revestimento sobreposto. Além disso, grades de Bragg são adicionadas ao núcleo do guia de onda.

O elemento sensor é composto por Ácido Poliacrílico e Poli-Alilamina Hidroclorato (PAA/PAH), que são dois polímeros, sendo um de acrílico e outro de amina e este possui propriedades químicas que variam conforme o pH do meio, resultando em um ajuste de tamanho na faixa de 400 nm a 150 nm para um intervalo de pH de 4 a 7. Camadas metálicas adicionadas são fundamentais para intensificar o campo evanescente e melhorar a interação deste com a região sensora (nanorevestimento de PAA/PAH).

Os resultados da simulação indicam uma sensibilidade do pH de 10,4 nm/pH. A estrutura compacta, com apenas 0,9 mm, demonstra boa tolerância para fabricação. A estreita largura de banda da luz refletida, aproximadamente 1 nm, facilita a detecção.

Em um outro trabalho, os autores Anik et al. (2020) tiveram como objetivo aprimorar a medição de pH em soluções aquosas de Ácido Acético, o principal composto do vinagre. Utiliza uma abordagem baseada em fibras de cristal fotônico (PCF) e ressonância de superfície plasmônica (SPR), com camadas de ouro e dióxido de titânio para intensificar o campo evanescente.

A metodologia envolve simulações numéricas no COMSOL, utilizando a física de Ondas Eletromagnéticas em Frequência para modelar a PCF. A fibra é concebida com dois buracos característicos da PCF, incorporando um canal retangular de ácido acético para otimizar a sensibilidade. Além disso, buracos elípticos e camadas de ouro sobre dióxido de titânio são simulados para criar a ressonância plasmônica. A camada de ouro possui uma constante de analito para representar o ácido acético. A simulação é conduzida com o Método de Diferenças Finitas e refinamento de malha.

Os resultados revelam que, para valores mais baixos de pH (mais ácido), há um aumento

no índice de refração. As simulações abrangem uma faixa de comprimentos de onda, demonstrando que a sensibilidade máxima alcançada é de 10.000 nm/RIU com alta resolução na faixa de pH de 1.91. O sensor é capaz de medir variações no índice de refração entre 1.33 e 1.37 para diferentes comprimentos de onda.

O presente trabalho não apresenta um dispositivo experimental, mas sim de simulações numéricas em fibras ópticas especiais, que são das cristais fotônicos, as quais tem custo elevado para aquisição. Outro ponto que diferencia da pesquisa dessa dissertação é a medição de pH em soluções de ácido acético e não em água.

Por último, o trabalho dos autores Marinho et al. (2021) tem como objetivo realizar a medição de pH utilizando um sensor baseado no campo evanescente. O trabalho experimental utiliza a tecnologia de sensoriamento adotada utiliza uma fibra óptica nua, na qual foi aplicada uma camada de sol-gel contendo o indicador de pH púrpura de bromocresol.

A metodologia empregada consistiu na preparação de um sol-gel à base de TEOS, preparada em 24 horas, que serviu como fixador do indicador de pH para atuar como elemento sensor do dispositivo. Uma fibra óptica de 400 μm foi utilizada, sendo uma seção de 4,1 cm retirada no meio para extração da capa. Após a extração, a limpeza foi realizada com acetona, e o sol-gel foi aplicado por *dip-coating*, com a região nua tratada mergulhada no elemento sensor e depois exposta a luz ultravioleta por duas horas para secagem. As extremidades da fibra óptica foram preparadas para conectorização.

Os resultados demonstraram medidas precisas entre pH 4 e 7, com um erro padrão inferior a 1%. A medição foi realizada com base em uma curva de calibração da transmitância, onde valores mais ácidos resultavam em menor luz recebida pelo fotodiodo, enquanto valores mais alcalinos resultavam em maior transmitância. Essa variação ocorria devido a maior ou menor absorção pelo indicador de pH presente no sol-gel que variava ao interagir com diferentes valores de pH. O coeficiente de determinação (R^2) alcançado foi de 0.95439.

Algumas informações relevantes, como análise de sensibilidade, durabilidade e tempo de resposta, não foram abordadas no trabalho. Além disso, detalhes sobre a especificação do pano utilizado para remoção da casca da fibra, o fabricante da fibra óptica e outros equipamentos não foram apresentados.

2.5 Análise dos dados do sensor de pH utilizando Regressão Linear

A análise de regressão linear é amplamente utilizada para avaliar a relação entre variáveis e a qualidade de ajuste do modelo. O coeficiente de determinação, denotado por R^2 , é uma medida estatística que quantifica o quão bem os dados se ajustam ao modelo proposto. Este coeficiente indica a proporção da variância dos dados que é explicada pelo modelo linear, sendo amplamente utilizado para verificar a qualidade do ajuste de uma regressão linear. No presente

trabalho, utilizou-se a análise de regressão linear para correlacionar valores de pH medidos com os valores de tensão ou bits gerados pelo sensor de pH, visando determinar a eficácia do sensor na medição de pH.

O coeficiente de determinação R^2 é um indicador fundamental na avaliação da qualidade do modelo de regressão, pois expressa a proporção da variabilidade total da variável dependente que é explicada pelas variáveis independentes do modelo. Um valor próximo de 1 indica que a maior parte da variabilidade dos dados foi explicada pelo modelo, enquanto valores próximos de 0 indicam que o modelo tem pouca capacidade de explicar a variabilidade observada.

Matematicamente, R^2 pode ser definido a partir da relação entre a soma dos quadrados da regressão (SSR) e a soma total dos quadrados (SST). A equação que define o coeficiente de determinação é dada por:

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST}, \quad (2.1)$$

onde:

- SST (Soma Total dos Quadrados) representa a variabilidade total dos dados em relação à média. A SST é uma medida da variância total dos valores observados e é calculada como:

$$SST = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2, \quad (2.2)$$

em que y_i são os valores observados e $\bar{y}$ é a média dos valores de y .

- SSE (Soma dos Quadrados dos Erros) mede a variabilidade dos resíduos, ou seja, a discrepância entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo. Quanto menor for a SSE, melhor será o ajuste do modelo. A SSE é definida como:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2, \quad (2.3)$$

em que $\hat{y}_i$ são os valores preditos pela regressão linear.

Além disso, pode-se definir a SSR (Soma dos Quadrados da Regressão) como a diferença entre a SST e a SSE, representando a parte da variância dos dados que é explicada pelo modelo:

$$SSR = SST - SSE. \quad (2.4)$$

O valor de R^2 é então uma razão que expressa a proporção da variância total dos dados que é explicada pelo modelo de regressão. A equação para o coeficiente de determinação também pode ser expressa como:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST}, \quad (2.5)$$

mostrando diretamente a relação entre a variância explicada e a variância total.

A equação do modelo de regressão linear, que é utilizada para ajustar uma linha reta aos dados, pode ser representada pela equação da reta na forma:

$$\hat{y} = \beta_0 + \beta_1 x, \quad (2.6)$$

onde:

- $\hat{y}$ é o valor predito da variável dependente, - β_0 é o intercepto da reta, representando o valor de $\hat{y}$ quando $x = 0$, - β_1 é o coeficiente angular, que indica a taxa de variação de $\hat{y}$ em relação a x , - x é a variável independente.

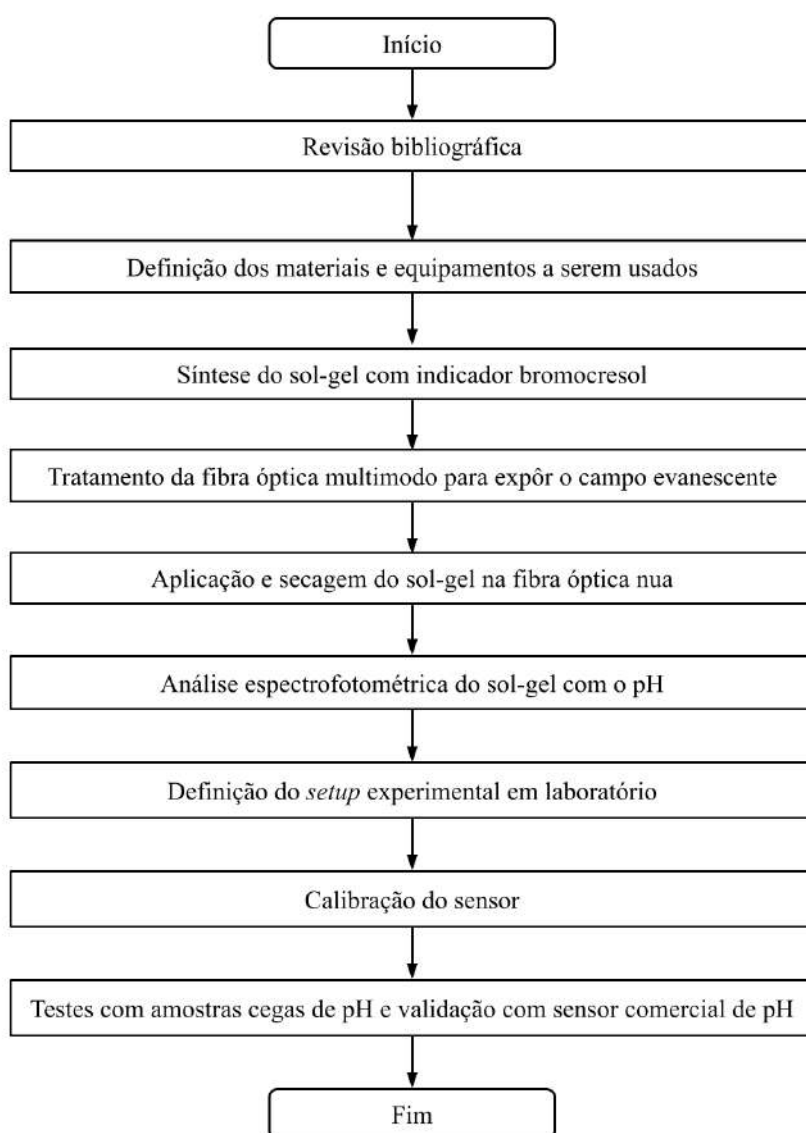
No contexto do presente trabalho, x corresponde aos valores de pH conhecidos (utilizados a partir de soluções tampões), enquanto y são os valores de bits ou de tensão obtidos pelo sensor de pH. Dessa forma, a regressão linear permite estabelecer uma relação matemática entre a variável de entrada (x , valores de pH) e a variável de saída (y , valores de bits ou tensão), facilitando a previsão de novos valores de tensão ou bits a partir dos valores de pH conhecidos para definição da curva de calibração do sensor.

O coeficiente R^2 varia de 0 a 1, sendo que valores mais próximos de 1 indicam que uma maior fração da variabilidade dos dados foi explicada pelo modelo linear. Um valor de R^2 elevado implica em um bom ajuste da linha de regressão aos dados, refletindo uma alta correlação linear entre as variáveis. Isso é particularmente importante no presente estudo, pois um valor de R^2 elevado sugere que a resposta do sensor de pH em termos de tensão ou bits está fortemente correlacionada com o valor de pH medido, indicando a precisão e a confiabilidade do sensor para aplicações práticas a partir da calibração do sensor utilizando soluções tampões de pH com valores conhecidos.

3 Metodologia

Neste capítulo será descrito todo o processo de desenvolvimento do sensor, desde os materiais e equipamentos utilizados da química, óptica e eletrônica quanto os procedimentos experimentais realizados em laboratório para a medição do parâmetro e análise dos dados. Com o objetivo de permitir uma visão geral das etapas do desenvolvimento do sensor foi definido o seguinte fluxograma como mostra a Figura 4.

Figura 4 – Fluxograma geral das etapas do desenvolvimento do sensor.

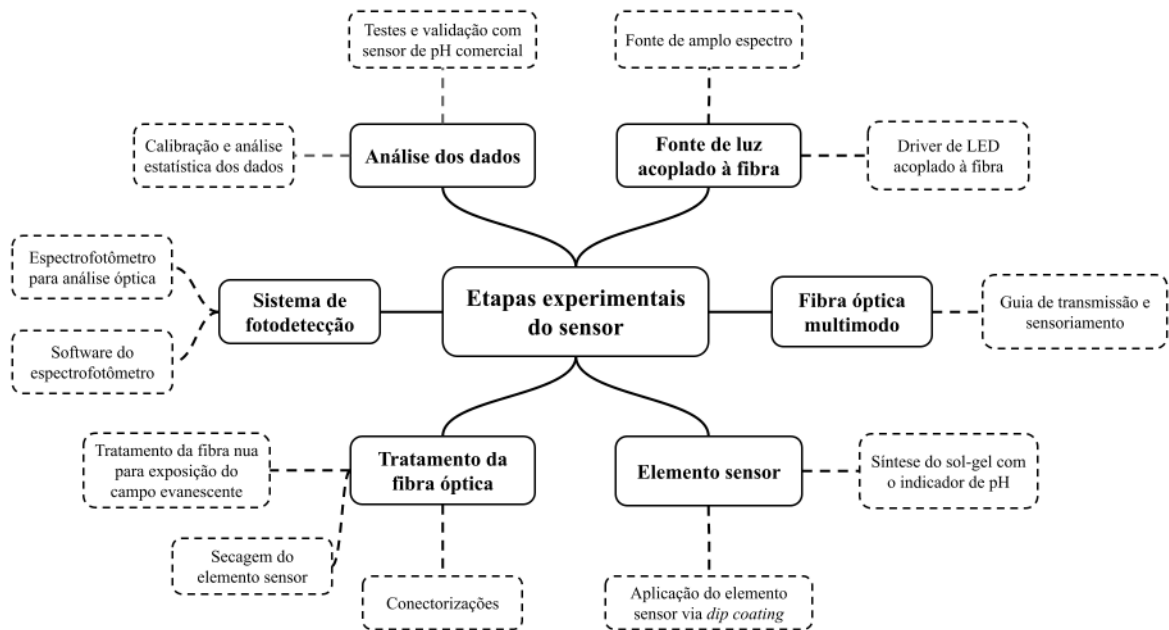


Fonte: Autor.

3.1 Materiais utilizados

É possível visualizar na Figura 5 um mapa mental com as etapas do desenvolvimento experimental do sensor e seus materiais necessários. A seguir, dividido em subseções, serão detalhados quais destes materiais foram utilizados durante os testes do sensor em laboratório.

Figura 5 – Mapa mental dos materiais usados nas etapas experimentais do sensor.



Fonte: Autor.

3.1.1 Fonte de luz acoplado à fibra

Devido ao uso de fibra óptica para transmitir e sensoriar o sinal, se faz necessário a utilização de uma fonte óptica que possua um bom acoplamento à fibra óptica. Caso contrário, a perda por acoplamento pode causar interferências significativas no sensor e impossibilitar as medições do parâmetro. Por este fator, dois equipamentos foram de suma importância para o desenvolvimento experimental deste protótipo.

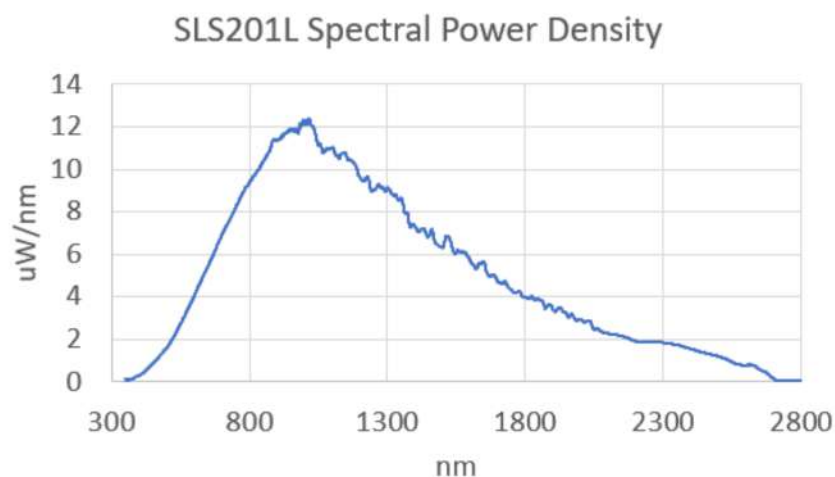
3.1.1.1 Fonte de amplo espectro

A fonte de luz inicialmente utilizada para o desenvolvimento do sensor é uma lâmpada de tungstênio-halogênio estabilizada (SLS201L/M) da empresa Thorlabs como é mostrado na Figura 6. O uso deste equipamento se dá pela amplo espectro de luz que se torna essencial para a análise espectrofotométrica do sensor, ao permitir investigar em qual faixa do comprimento de onda o elemento sensor interage melhor com os níveis de pH medidos.

Figura 6 – Fonte de luz de tungstênio-halogênio estabilizada.

Fonte: Thorlabs (2016a).

A lâmpada em questão fornece uma intensidade constante de 10 mW com um espectro de radiação de corpo negro, pois emite luz desde o ultravioleta até o infravermelho próximo, compreendendo uma faixa de 360 a 2600 nm e o seu espectro correspondente pode ser visualizado na Figura 7 extraída do manual do fabricante.

Figura 7 – Espectro da lâmpada de tungstênio-halogênio estabilizada (SLS201L/M).

Fonte: Thorlabs (2016b).

A estrutura deste equipamento também permite a instalação de filtros ópticos da empresa Thorlabs. Para inserir um filtro é bastante fácil, basta retirar a estrutura que armazena o filtro, desenroscar um disco fixador e inserir o filtro da faixa desejada. Após isso, basta fazer o processo inverso: rosquear o disco fixador e inserir a estrutura que armazena o filtro no lugar em que foi retirado da lâmpada. Esta configuração que permite a inserção de filtros ópticos dá ao pesquisador a chance de analisar uma amostra ou medida apenas em pequenas faixas de comprimento de

onda desejada, ao invés de utilizar toda a região do ultravioleta até o infravermelho próximo disponível pelo equipamento.

3.1.1.2 Fonte de luz

Após o estudo do Estado da Arte e a análise espectrofotométrica realizada em laboratório, foi possível definir o melhor comprimento de onda que o elemento sensor interage com as variações dos níveis de pH. Em seguida, faz-se essencial o uso de uma fonte de luz na faixa específica a ser analisada. Esta especificação permite obter uma maior potência óptica, pois o uso de lâmpada de largo espectro em conjunto com filtros ópticos para selecionar a faixa de interesse ocasiona, de forma inerente, atenuação óptica no sistema.

Outro ponto válido para destacar das fontes de luz de largo espectro, como a fonte SLS201L/M, não possui o mesmo nível de potência óptica em todo o espectro disponível, tendo assim faixas de comprimento de onda que não serão usadas na análise, mas possuindo uma alta intensidade de potência óptica sem uso. O espectro da fonte SLS201L/M pode ser visualizado na Figura 7.

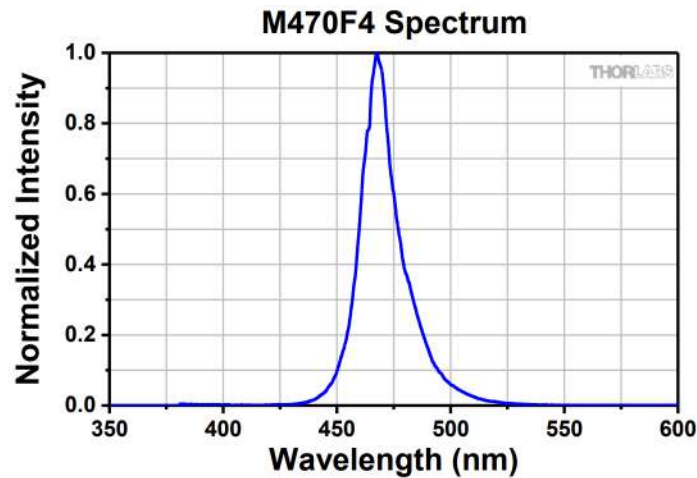
Para resolver este problema e reduzir a atenuação do sistema, uma das possibilidades é utilizar uma fonte de luz de um comprimento mais estreito, desde que seja capaz de interagir com as propriedades optoquímicas do indicador de pH inserido no sol-gel, a púrpura de bromocresol. Conforme é apresentado em Marinho et al. (2021), uma fonte de luz com comprimento de onda de 470 nm permite essa interação. Portanto, para testes iniciais do sensor foi utilizado um LED acoplado à fibra óptica da empresa Thorlabs com em 470 nm (M470F4) que pode ser visualizado na Figura 8.

Figura 8 – LED acoplado à fibra em 470 nm (M470F4).



Fonte: Thorlabs (2022a).

O M470F4 possui uma maior potência centrada na faixa desejada com até 14 mW, onde o espectro tem o pico em 470 nm e pode ser analisado na Figura 9.

Figura 9 – Espectro do LED acoplado à fibra em 470 nm (M470F4).

Fonte: Thorlabs (2022b).

Este modelo de LED acoplado à fibra não possui alimentação direta, para isto se faz necessário o uso de um controlador de corrente elétrica de LED (LEDD1B), também conhecido como driver de LED, do mesmo fabricante para a utilização do LED de 470 nm acoplado à fibra.

Contudo, como apresentado no Capítulo 4 desta dissertação, onde são discutidos os resultados, foi realizada uma segunda varredura e identificado um segundo comprimento de onda que também capaz de interagir com a púrpura de bromocresol quando entra em contato o pH da água e correlacionar com a transmitância ou absorção da luz. O resultado desta análise pode ser vista na Figura 29 e foi identificado que a faixa de 625 nm também permite ser utilizada no desenvolvimento deste sensor. Para isto, foi adquirido o LED625E da empresa Thorlabs com comprimento de onda centrado em 625 nm em que é apresentado na Figura 10.

Figura 10 – LED de 625 nm (LED625E).

Fonte: Thorlabs (2022c).

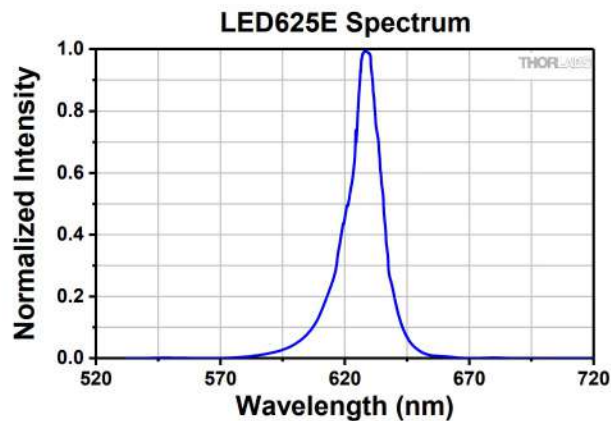
Como é possível visualizar e comparar a Figura 10 e a 8, são duas fontes de luz distintas e desta forma uma traz vantagens sobre a outra para o desenvolvimento deste sensor.

A primeira vantagem a ser destacado é o tamanho, pois o LED625E é mais compacto e leve do que a fonte M470F4. Outra vantagem é o custo financeiro, pois o LED625E é mais barato para adquirir, tanto pela sua estrutura quanto por emitir luz em um comprimento de onda maior (destaca-se que fontes de luz que emitem próximo ou no infravermelho tendem a ter um custo financeiro menor do que as que emitem próximas ou no ultravioleta).

Por fim, também ressalta-se a vantagem do LED625E não necessitar um controlador de corrente para LED como ocorre com a fonte M470F4, que é o dispositivo LEDD1B do mesmo fabricante. Portanto, a versão final do sensor desenvolvido neste projeto irá utilizar o LED625E.

O LED625E possui o seguinte espectro apresentado pelo manual do dispositivo, com um comprimento de onda focado em 625 nm, mas emitindo luz em regiões próximas, como visto na Figura 11.

Figura 11 – Espectro do LED625E.



Fonte: Thorlabs (2022d).

3.1.2 Fibra óptica multimodo

A fibra óptica é o guia de onda utilizado para transmitir a luz, seja em comunicações ou em sensores ópticos. As vantagens da fibra óptica são diversas comparado a outros meios de transmissão, como é possível destacar algumas: a baixa atenuação do sinal por longas distâncias, imunidade a interferências eletromagnéticas, possui uma estrutura leve e ocupa pouco espaço físico (LIU et al., 2022).

E também devido a estas vantagens, o uso deste guia de onda na área de sensoriamento atende diversos problemas de monitoramento, tanto como sensores químicos quanto como biossensores, ao medir, por exemplo, níveis de pH em microfluídicas de zinco em camadas, o monitoramento de diabetes e, até mesmo, a detecção de células cancerígenas (YANG et al., 2022).

A fibra óptica utilizada neste sensor desenvolvido é a FT400UMT da empresa Thorlabs e ela transmite a luz com baixa atenuação desde o ultravioleta até o espectro visível. Este

guia possui um núcleo de sílica puro com o diâmetro de 400 μm e a casca com o material de TECS™ Hard Cladding com o diâmetro de 425 μm , ambas dimensões possuem margens de erro, sendo uma de 8 μm e a outra de 10 μm , respectivamente.

As vantagens desta fibra óptica para este sensor se dá por alguns motivos: possui baixa atenuação o que garante uma boa transmitância da luz pela fibra óptica; em comparação a monomodo, a multimodo é melhor para acoplamento de LEDs que são fontes de luz de largo espectro; a casca é feita de um polímero que reage e pode ser retirada com o uso de fricções de um pano banhado em acetona ou por altas temperaturas, metodologias estas que foram definidas para o tratamento da fibra para o sensor de pH em campo evanescente.

3.1.3 Elemento sensor

O elemento sensor utilizado neste trabalho seguiu a metodologia sol-gel, um procedimento bastante utilizado devido as suas vantagens como a facilidade de incorporar compostos orgânicos e inorgânicos e permitir a formação de matrizes vítreas para aplicações em sensores (TIMBÓ et al., 2016).

Portanto, foi preparado uma solução de sol-gel para aprisionar o indicador de pH púrpura de bromocresol ($\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$), ainda no estado de sólidos em suspensão (sol), para aplicar na seção nua da fibra óptica e realizar o tratamento de secagem e, por consequência, o elemento sensor se solidificou tornando-se em uma matriz vítrea (gel).

A síntese do sol-gel de pH foi feita por meio de hidrólise ácida com o precursor ortossilicato de tetraetila ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$) também conhecido como TEOS, em seu acrônimo do nome em inglês.

O sol-gel foi preparado a partir da mistura da púrpura de bromocresol, etanol, TEOS, água destilada, ácido nítrico (HNO_3), ácido acético (CH_3COOH), álcool metílico (CH_3OH) e o surfactante do Tween 20 ($\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$). A homogenização ocorreu com o auxílio de um agitador magnético e após a solução ser finalizada, o sol-gel foi guardado em um tubo de Falcon para armazenamento na geladeira e assim garantir que o elemento sensor permanecesse no estado sol (sólidos dispersos em líquidos) durante meses, podendo ser utilizado para aplicação na fibra óptica quando necessário.

Vale destacar que o objetivo do surfactante é de agir na mistura como agente de homogeneização e estabilizador do sol-gel. Desta forma, o Tween 20 ajuda na dispersão das partículas coloidais e evita a formação de aglomerados. Outro ponto em questão do Tween 20 é a sua influência nas características do sol-gel como a estabilidade a viscosidade, fatores estes que se não bem definidos podem prejudicar a aplicação na fibra sensora.

Em relação ao armazenamento correto do sol-gel foi considerado um ponto crítico para a sua durabilidade, pois inicialmente o sol-gel não era armazenado na geladeira e desta forma necessitava frequentemente fazer uma nova solução do sol-gel, visto que a solução petrificava e

era impossível de aplicar na fibra óptica. A solução deve ser armazenada dentro da geladeira, pois em temperatura ambiente os líquidos evaporam e o sol-gel torna-se uma matriz vítrea, ou seja, sai do estado em gel para o estado sólido ainda dentro do tubo de Falcon e não se torna mais possível a sua utilização para aplicar na seção nua da fibra sensora.

Portanto, o mal armazenamento desta solução acaba inutilizando a mesma, sendo assim necessário refazê-la para aplicação caso se solidifique. Por outro lado, o armazenamento correto (em temperaturas frias, como dentro da geladeira) permite manter o sol-gel no estado em gel por semanas para diversas aplicações na fibra óptica sensora que utiliza uma pouca quantidade do produto.

3.1.4 Primeira metodologia de tratamento da fibra óptica

Como informado neste Capítulo, foram realizados testes com duas fontes de luz (470 e 625 nm) e para estes dois testes alguns passos da metodologia do tratamento da fibra óptica também foi alterada devido a mudança na estrutura do suporte do sensor. Portanto, a explicação do tratamento da fibra será dividida em duas seções, sendo esta a primeira.

Neste trabalho, o tratamento da fibra óptica é o procedimento responsável para permitir a interação entre o elemento sensor e a luz do campo evanescente que é originado a partir da luz transmitida pela fibra óptica.

Em sua construção mais simples a fibra óptica é definida por dois cilindros, um envolta do outro, sendo o núcleo o mais interno com um maior índice de refração e a casca o outro cilindro com um menor índice de refração (AGRAWAL, 2014).

A fibra óptica FT400UMT utilizada neste sensor é estruturada com três camadas: núcleo, casca e capa. Para o tratamento da fibra óptica sensora, é possível dividir os procedimentos em alguns passos como mostra a lista a seguir que são explicados posteriormente:

1. Corte de uma seção da fibra óptica que será utilizada como guia da luz e sensoramento;
2. Retirada da capa nas pontas da fibra óptica para a conectorização;
3. Retirada de uma pequena seção da capa da fibra óptica onde será a região sensora;
4. Clivagem das pontas da seção de fibra óptica para a conectorização;
5. Retirada de uma pequena seção da casca da fibra óptica onde será a região sensora;
6. Higienização da seção nua para aplicação do elemento sensor;
7. Aplicação do elemento sensor por meio da metodologia *dip-coating*;
8. Secagem do elemento sensor na fibra óptica;

9. Conectorização nas duas extremidades da fibra sensora.

O primeiro passo é o corte de uma seção de aproximadamente 30 cm da FT400UMT com o alicate de corte e decapador FIBEROPTIC STRIPPER FT-2 como apresenta na Figura abaixo 12.

Figura 12 – Alicate de corte e decapagem de fibra óptica



Fonte: Autor.

É válido destacar que a definição do tamanho do corte da fibra óptica não influencia diretamente na análise do parâmetro, visto que apenas uma pequena seção será usada como região sensora e esta seção terá tamanho definido. O tamanho deste corte pode influenciar apenas na questão de atenuação do sinal devido a propagação na fibra óptica, contudo, segundo a ficha técnica da FT400UMT, na região de operação do sensor que é entre 400 a 500 μm a atenuação é na ordem de até aproximadamente $100\text{db}/\text{km}$, ou seja, em centímetros, apenas $0,001\text{db}/\text{cm}$.

O segundo e o terceiro passo se refere a desencapagem. A remoção da capa ocorre com o auxílio do decapador T12S21 e a borracha preta "Garra de fibra" que podem ser visualizadas na Figura 13. O decapador retira a camada mais externa da fibra sem danificar as camadas internas e o seu manuseio é fácil. Basta segurar uma ponta da fibra óptica com a borracha para aumentar o atrito e posicionar a região que deseja desencapar dentro do decapador T12S21. Ao apertar o decapador e puxar lentamente, a capa da fibra óptica será cortada e retirada.

Figura 13 – T12S21 - Ferramenta para descascar fibra (230µm/500µm)

Fonte: Thorlabs (2022b).

As seções que necessitam serem desencapadas são as pontas das fibras ópticas (para conectorização) e a região sensora (para a descascagem). Para as pontas da fibra para conectorização, basta desencapar o tamanho necessário para clivar e a ponta sem capa entrar no conector óptico para o acoplamento ideal. Enquanto a retirada da capa na região sensora foram realizados diferentes tamanhos de cortes para analisar se há diferença entre utilizar o sensor com uma região nua maior ou menor.

O quarto passo é referente a clivagem das pontas do guia de onda. No campo das fibras ópticas, clivagem é um termo referente a um corte limpo e preciso nas extremidades da fibra para obter uma superfície plana e perpendicular ao seu eixo. O termo clivagem deriva do termo em inglês, *cleaver*, e para o tratamento da fibra óptica neste trabalho foi utilizado o clivador FC-6S presente na Figura 14.

Figura 14 – Clivador de fibra óptica

Fonte: Autor.

O quinto passo para a descascagem da fibra na região sensora foi utilizado os lenços sem fiapos de limpeza de componentes ópticos (LFW90), da empresa Thorlabs, umedecido com acetona. Os testes foram feitos inicialmente com acetona p.a., ou seja, acetona "para análise", que é o composto químico na sua forma de alta pureza. Contudo, durante o desenvolvimento dos testes foi observado que um removedor de esmalte comercial que possua em seus ingredientes uma alta concentração de acetona, também é possível utilizá-lo como removedor da casca da fibra óptica. Esta segunda opção é mais viável financeiramente e atende a necessidade do sensor.

Após umedecer o lenço com acetona, foram realizadas suscetivas fricções na região sensora onde não contém mais capa. Após um curto período realizando este procedimento é perceptível, ao toque, que a casca da fibra óptica começa a ser retirada. No fim do processo, a região sensora estará apenas com o núcleo da fibra óptica, tornando-se uma seção nua. Esta seção nua é onde irá ser gerado o campo evanescente quando houver luz sendo propagada dentro da fibra. É válido ressaltar que após a retirada da capa e da casca a região nua se torna menos resistente a trações e impactos mecânicos, pois irá conter, aproximadamente, apenas o núcleo de sílica de 400 μm .

A escolha do lenço umedecido com acetona é indispensável, pois estes materiais separados não realizam a descascagem da fibra, ou seja, apenas a fricção mecânica com o pano (raspagem) não é efetiva e nem deixar a fibra óptica submersa em acetona com o objetivo de diluir a casca. Portanto, o conjunto destes dois materiais são responsáveis para realizar o tratamento da fibra sensora obtendo a seção nua para o campo evanescente.

O sexto passo refere-se a higienização da seção nua com o uso dos lenços LFW90 umedecido com álcool isopropílico. Esta etapa é importante para retirar todas as impurezas externas antes da matriz sol-gel ser aplicada e secar, com o objetivo de evitar que interfira nas medições ou que facilite a trinca da matriz vítrea quando solidificada. A escolha do álcool isopropílico se dá pela fácil e rápida evaporação, além de suas propriedades solventes e desengordurantes que auxiliam a limpeza da fibra óptica.

O sétimo passo condiz com a aplicação do elemento sensor (sol-gel com o indicador de pH) por meio da metodologia *dip-coating* que é bastante utilizada na indústria devido a diversas vantagens, dentre elas a sua facilidade e baixo custo de aplicação (BENREZGUA et al., 2022). Este método se resume em imergir a seção da fibra óptica nua já tratada e higienizada em uma porção do sol-gel. Ao realizar esta imersão, o sol-gel irá cobrir o núcleo da fibra óptica de maneira uniforme, formando uma camada fina do elemento sensor. O procedimento é repetido mais duas vezes para garantir que não haja nenhuma seção descoberta com o sol-gel, pois uma má aplicação pode ocasionar na trinca do elemento sensor quando o mesmo for secar e formar uma matriz vítrea.

A porção do sol-gel destacada anteriormente refere-se a uma pequena quantidade retirada do sol-gel sintetizado e armazenado no tubo de Falcon. A necessidade de tirar apenas uma porção do sol-gel se dá pela pequena quantidade que precisa para cobrir uma seção nua tratada de

fibra óptica, desta forma também evita contaminar todo o elemento sensor e garante um melhor armazenamento, pois o estoque do sol-gel deve ficar resfriado na geladeira para evitar a secagem de todo o produto, o que o tornaria em matriz vítrea e impossibilitaria de aplicar no guia de onda.

O oitavo passo sobre a secagem do elemento sensor na fibra óptica é um passo essencial para garantir a estabilidade e durabilidade do sol-gel na seção nua da fibra óptica. A secagem inadequada do produto pode gerar trincas, ou, até mesmo, a não fixação do elemento sensor no guia de onda o que chegará a lixiviar quando entrar em contato com a água.

Para a secagem do sol-gel na fibra óptica, foi desenvolvida uma metodologia de secagem por exposição à luz UV. Testes foram realizados para chegar no resultado, alternando o método de secagem (secagem por temperatura ambiente e com tratamento de luz UV) e o tempo exposto (horas e dias). Toda a descrição destes testes serão detalhadas na seção de Resultados, posterior a esta seção de Metodologia. Por fim, o melhor procedimento a ser feito para secagem da fibra óptica coberta com o sol-gel é o tratamento por luz ultravioleta durante duas horas. A lâmpada UV utilizada nesta secagem é uma lâmpada Osram Hns 15w Uv-c Germicida G13 - Fluorescente T8 com comprimento de onda em 252 nm que está instalada em uma caixa como mostra a Figura 15.

Figura 15 – Lâmpada comercial na faixa do ultravioleta em 252 nm



Fonte: Autor.

Por fim, o nono passo é a conectorização das duas extremidades da fibra sensora. Os conectores utilizados em laboratório foram os conectores removíveis da Thorlabs formado pelo conjunto dos terminadores de fibra BFT1 e o conector removível FC/PC B30440C de 440 μm destinado a fibra multimodo com até esta dimensão.

O conector óptico removível para a fibra sensora, pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16 – Conector removível de fibra óptica para o terminador BFT1.



Fonte: Thorlabs (2015a).

E em relação ao terminador BFT1, que pode ser utilizado com diversos tamanhos de conectores ópticos removíveis do mesmo fabricante, pode ser visto na Figura 17.

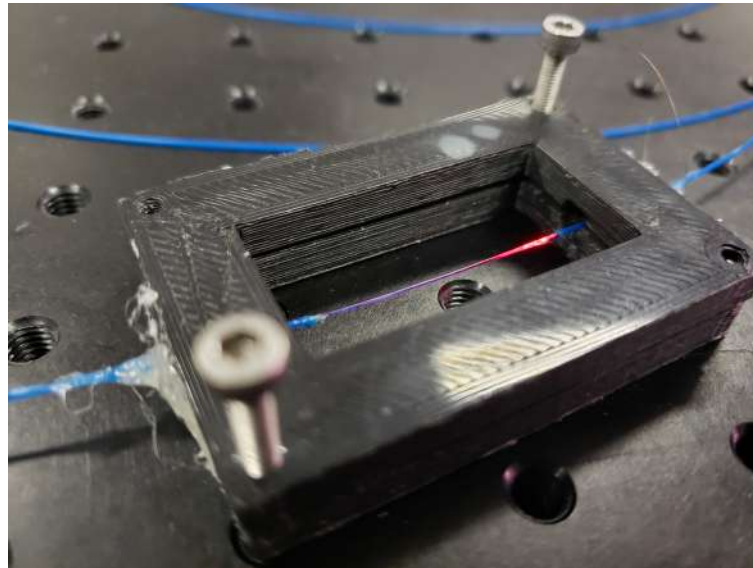
Figura 17 – Terminador de fibra óptica para conector removível.



Fonte: Thorlabs (2015b).

A vantagem de utilizar este *setup* de conectorização removível se dá pela praticidade em conectar e reconectar uma ou mais fibras ópticas diversas vezes. Esta facilidade reduz tempo de preparação do *setup* para medidas e testes de leitura do sensor de pH.

A estrutura final do sensor com esta metodologia pode ser visualizada na Figura 18 a seguir, em que utilizava um suporte retangular fabricado via impressão 3D e serve para aprisionar a fibra, além de dar mais estabilidade a região nua que torna-se mais frágil para possíveis trincas devido a retirada da casca e da capa da fibra óptica.

Figura 18 – Sensor na primeira metodologia de tratamento da fibra óptica

Fonte: Autor (2024).

3.1.5 Segunda metodologia de tratamento da fibra óptica

Portanto, após o estudo e testes realizado com a primeira metodologia de tratamento da fibra, foi prosseguido com experimentos laboratoriais do sensor até que uma nova hipótese testável pudesse ser identificada: modificar a abordagem para expor a fibra óptica (sem revestimento e sem capa), visando reduzir a incidência de quebras durante o processo. Finalmente, constatou-se que a metodologia proposta tornou-se mais eficiente, rápida e capaz de prevenir danos desnecessários à fibra óptica.

Diante de vários contratempos relacionados à quebra da fibra óptica durante a preparação e tratamento, uma nova abordagem foi estabelecida, facilitando a preparação, reduzindo o tempo necessário e diminuindo os custos, graças à menor frequência de perdas de fibras ópticas danificadas.

Inicialmente, na metodologia anterior, uma seção com cerca de 3 cm no centro da fibra tinham seu revestimento removido para o tratamento da fibra exposta. A remoção desses 3 cm era realizada em dois momentos.

O primeiro era feito para retirar a capa da fibra óptica com um decapador da empresa Thorlabs que empurrava o revestimento de um lado da fibra até a ponta, onde o excesso era cortado. Esse procedimento precisava ser realizado antes da clivagem das pontas da fibra óptica, pois caso realizasse depois o trabalho necessitava ser refeito, visto que a remoção do excesso de capa poderia danificar a ponta da fibra óptica.

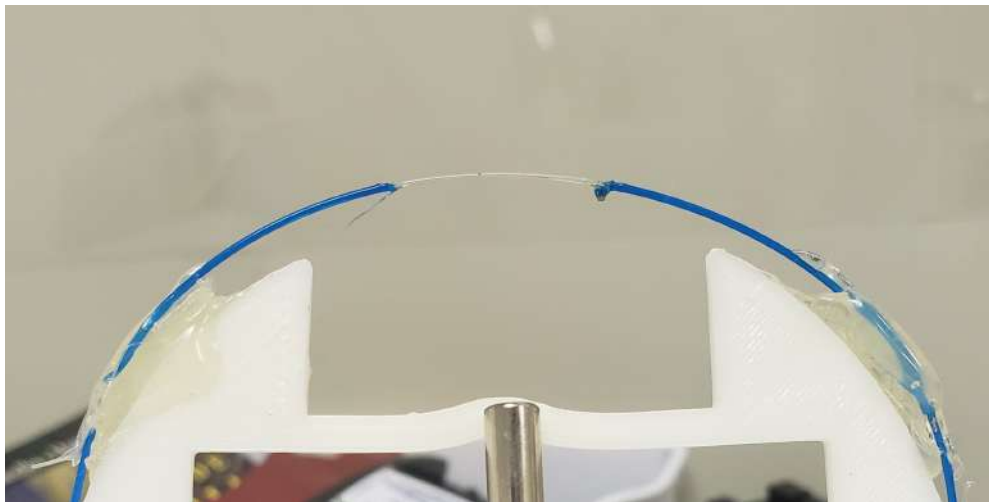
O segundo momento é a remoção da casca utilizando um pano de limpeza de conectores ópticos da empresa da Thorlabs umedecido com removedor de esmalte que contenha seu primeiro ingrediente acetona. O uso da acetona P.A. também é possível. Com o pano molhado com

removedor de esmalte ou acetona P.A., era realizado suscetivas fricções passando o pano na região desencapada da fibra óptica até a remoção da casca por completo. Como a casca é um polímero, a acetona e o processo de fricção retirava essa camada e deixava a fibra nua. O processo tinha a desvantagem de como é um processo manual e realizava diversas fricções do pano na fibra que estava sendo retirada a casca, com cerca frequência a fibra óptica nua quebrava e todo o processo precisava iniciar do começo.

Após analisada as desvantagens do processo de preparação da fibra óptica e a possibilidade de adaptar a fibra óptica em uma nova estrutura em formato de U, levemente curvada, garantindo a integridade do guia de onda, foi desenvolvido uma nova metodologia de tratamento da fibra óptica que será explicado posteriormente à Figura 19.

A nova estrutura em formato de U é apresentada a seguir na Figura 19 em que a fibra óptica está tratada após o novo procedimento, ainda sem elemento sensor e fixada na estrutura em formato de U.

Figura 19 – Fibra óptica nua em novo suporte em formato de U.



Fonte: Autor (2024).

Então, com a nova metodologia desenvolvida, todo o processo de remoção de capa e casca é realizado utilizando um soprador térmico comum em kit de soldagem para dispositivos eletrônicos, o mesmo equipamento responsável por derreter termorretrátil de fios. O soprador térmico, devido ao seu cano pequeno que libera ar quente com uma boa velocidade, permite derreter os dois polímeros da fibra óptica (capa e casca), mantendo a integridade do núcleo da fibra óptica que por ser feito majoritariamente de sílica, possui um ponto de fusão superior aos dos polímeros, ou seja, não é derretido ou danificado durante o uso do soprador térmico para tratamento da fibra óptica.

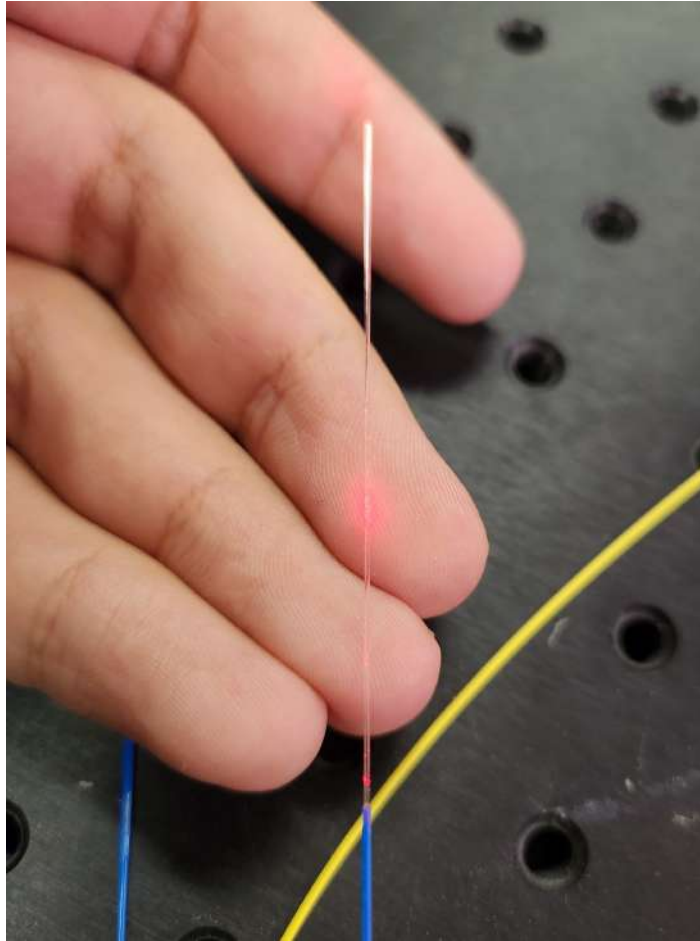
Desta forma, uma seção da fibra óptica é cortada e as suas pontas tratadas (procedimento de decapagem apenas nas pontas, relacionado a clivagem e higienização) para melhor acoplamento da luz nos dispositivos optoeletrônicos.

Após a preparação das pontas, a fibra óptica é fixada na estrutura em U com o auxílio de cola quente e então é levada para o soprador térmico para retirada da capa e da casca. A estrutura da fibra óptica é fixada em uma morsa, mas podendo ser qualquer outra estrutura que garanta fixação temporária e estabilidade durante o procedimento de retirada das camadas da fibra.

Posteriormente, o soprador térmico é ligado com velocidade máxima na configuração da saída de ar e a temperatura cerca de 400 °C, como é definido pelo visor do equipamento. Segurando o soprador térmico com a mão, o vento é direcionado para a região central da fibra óptica e é mantido o vento quente até perceber o derretimento das duas camadas, restando apenas o núcleo da fibra óptica. O soprador térmico libera ar quente suficiente para retirar as duas camadas e apenas direcionando o jato de ar pela seção de 2 a 3 cm, toda a capa e casca em volta da fibra óptica nesta seção é derretida.

É importante observar a retirada por completo das duas camadas durante o tratamento térmico, visto que a exposição do núcleo da fibra óptica a luz propagada internamente no núcleo da fibra óptica será refratada por esta seção nua, devido a ausência da casca e, assim, irá gerar o campo evanescente, essencial para o funcionamento do sensor. Esse campo é manipulado para interagir com uma camada de sol-gel, possibilitando as medições. Esse efeito é possível visualizar na Figura 20 apresentada a seguir em que o tratamento térmico foi realizado em um pedaço de fibra óptica de teste e uma luz foi inserida em uma das pontas da fibra óptica, permitindo visualizar na região nua a luz sendo refratada quando um material externo (no caso um dedo em contato com a fibra) entra em contato. Caso houvesse sido aplicado o elemento sensor, a luz refratada estaria interagindo com a camada de sol-gel.

Figura 20 – Pedaco de fibra óptica nua para teste e percepção do campo evanescente.

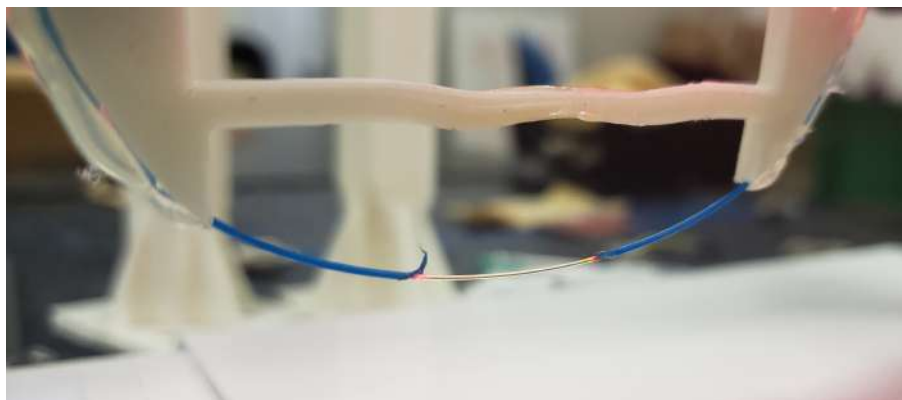


Fonte: Autor (2024).

Com a fibra exposta, a região nua é limpa com álcool etílico ou isopropílico, para a remoção de possíveis impurezas que tenham ficado antes da aplicação do sol-gel. Após a limpeza, aguarda-se um curto período para a evaporação do álcool. Uma pequena quantidade de sol-gel é aplicada em uma superfície adequada para mergulhar a seção exposta da fibra óptica. Em seguida, essa seção é imersa no sol-gel, movimentando-a para garantir uma camada uniforme. Após a aplicação, a fibra óptica exposta com sol-gel é colocada em frente a uma lâmpada UV por 2 horas consecutivas para acelerar a secagem.

O último processo de tratamento da fibra é o acoplamento dos dispositivos optoeletrônicos (fonte de luz e fotodetector) que são adicionados nas pontas da fibra óptica para permitir tanto a transmissão da luz dentro do guia de onda, que irá interagir com o elemento sensor responsável pela medição e, também, o processo de captação da informação luminosa que será convertido para o domínio elétrico e seus dados interpretados. Na Figura 21 é possível visualizar a fibra óptica nua com o sol-gel e tendo luz transmitida dentro de si pelo núcleo a partir de uma fonte de luz de cor vermelha.

Figura 21 – Fibra óptica nua com sol-gel e luz sendo transmitida dentro do seu núcleo.



Fonte: Autor (2024).

É importante destacar que todo esse processo de tratamento da fibra óptica ocorre dentro do suporte previamente apresentado na Figura 19. Isso se deve ao fato de que quando a fibra é tratada e seu núcleo exposto, ela torna-se mais frágil a curvaturas realizadas posteriormente, além também de possíveis impactos mecânicos, sendo ideal que esteja firmemente fixada no suporte desde o início.

O nível de curvatura do suporte também respeita as limitações físicas da fibra nua, pois caso o suporte tivesse uma curvatura mais acentuada, a fibra óptica iria quebrar durante o procedimento, como mostrou os vários testes realizados durante esta pesquisa a partir da produção de alguns modelos e estruturas em U que chegasse a suportar a fibra óptica nua sem quebrar.

3.1.6 Sistema de fotodetecção

Para a análise espectrofotométrica com o objetivo de analisar o melhor comprimento de onda que interage com o indicador de pH do elemento sensor faz necessário o uso de um espectrômetro.

Foi utilizado nesta análise o espectrômetro compacto da empresa Thorlabs CCS200/M que opera na faixa do ultravioleta ao infravermelho próximo, sendo de 200 a 1000 nm. O equipamento com seus acessórios periféricos podem ser visualizados na Figura 22.

Figura 22 – Espectrômetro de banda entre 200 e 100 nm acoplado a fibra óptica.



Fonte: Thorlabs (2012).

A análise espectrofotométrica é realizada com a fonte de luz de amplo espectro. Contudo, após a definição da faixa de comprimento de onda específica, que foi analisado a melhor correlação entre as variações da intensidade de pH em $470nm$, o mesmo equipamento CCS200M pode ser usado para captar a intensidade óptica.

O espectrômetro é acompanhado de um software da própria empresa para o estudo da luz que é captada no equipamento. O software permite analisar em tempo real, pausar e exportar os dados em diversos formatos de arquivos.

3.1.7 Análise dos dados

O comportamento da absorção de luz devido à púrpura de bromocresol ao interagir com a variação de intensidade de pH é linear. Devido a esta característica, a metodologia aplicada para análise dos dados é a regressão linear.

A análise de regressão é umas das técnicas estatísticas mais utilizadas e serve para examinar e avaliar a relação entre variáveis. Esta técnica atende diversas áreas como a química, a biologia, a física, as ciências sociais e as engenharias (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2021). O modelo de regressão linear é definido pela equação a seguir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \varepsilon \quad (3.1)$$

Onde na equação temos os seguintes termos:

- Y que é a variável dependente, ou também conhecida com a variável de resposta;
- B_0 : é o coeficiente linear que está correlacionado com o valor de Y quando X_1 é zero;

- ε é o termo de erro referente a parte aleatória ou não explicada da relação entre as variáveis.

Desta forma foi correlacionado a variável dependente (potência óptica) que é a intensidade de luz do sensor captada pelo sistema de fotodetecção com a variável independente (pH) que são os valores de amostras de pH que são utilizados para a calibração do sensor durante os testes.

Esta correlação permite criar a curva de calibração do sensor definida por uma equação do modelo de regressão linear, da forma da Equação 3.1, que será utilizada para medir os valores de pH a serem registrados pelo sensor.

Após a calibração realizada, o sensor deve ser validado com testes de amostras de pH de valores conhecidos e, simultaneamente, utilizar um sensor de pH comercial para medir as mesmas amostras. Ao comparar os valores dos dois sensores, o desenvolvido neste trabalho e o comercial, é possível analisar o erro de precisão das medidas sensor para uma validação com um sensor comercial.

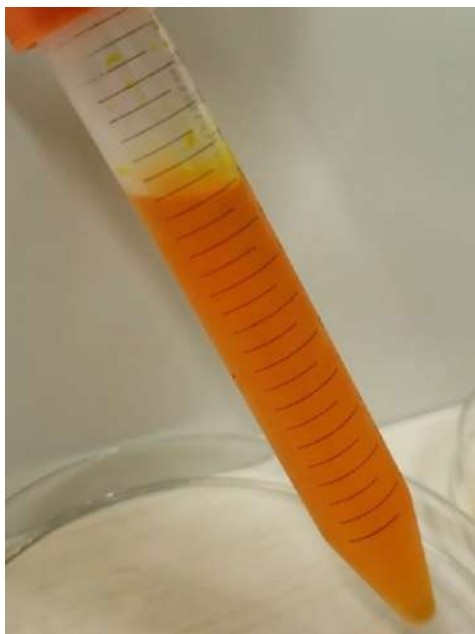
4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa. Os resultados serão discutidos e apresentados em texto e elementos gráficos, como figuras, curvas de calibração e tabelas. A discussão destes resultados serão em relação à síntese do elemento sensor do sol-gel com o indicador de pH, ao tratamento da fibra óptica nua para aplicação do sol-gel, às calibrações das duas metodologias desenvolvidas do sensor de pH e também aos testes e validações do sensor inseridos em ambiente relevante.

4.1 Elemento sensor

O elemento sensor foi desenvolvido seguindo a metodologia descrita no Capítulo 3 desta dissertação. O objetivo da síntese deste material é para permitir o aprisionamento do indicador de pH, a púrpura de bromocresol, de uma forma que ainda consiga interagir com a água sem que se dissolva por completo. Para isto, foi utilizada a tecnologia sol-gel para criar um filme fino que aprisionasse o indicador de pH e se firmasse na seção nua da fibra óptica, onde se encontra o campo evanescente da fibra, para permitir a interação da luz do campo evanescente com as propriedades optoquímicas do indicador de pH que será alterada ao entrar em contato com o pH da água.

O sol-gel possui três fases, mudando inclusive o estado físico da solução. A primeira fase que pode ser chamada de fase "sol", sólidos dispersos em líquidos, acontece logo quando a receita é finalizada em laboratório. Neste momento ocorre dispersão coloidal das partículas sólidas em líquido, visto que ainda existe uma alta concentração dos solventes presentes. Nesta primeira etapa é crucial garantir o armazenamento correto da solução para permitir a aplicação do sol-gel nas fibras ópticas, pois caso o sol-gel avance para outra etapa, será necessário refazê-lo para aplicar na fibra óptica. A solução deve ser armazenada em temperaturas mais baixas, como dentro de uma geladeira, não sendo necessário o seu congelamento. A Figura 23 demonstra a solução na primeira fase.

Figura 23 – Primeira etapa do sol-gel: sol ou líquida.

Fonte: Autor (2024).

A segunda fase do sol-gel, também conhecida como "gel", a solução torna-se gelatinosa, pois a situação da primeira fase se inverte e torna líquidos dispersos em sólidos. A passagem da primeira para a segunda etapa ocorre com o auxílio da luz ultravioleta após a aplicação do elemento sensor na região nua da fibra óptica ainda no estado líquido. A lâmpada UV catalisa o processo de secagem para retirar o excesso de solvente presente e dar início a formação do filme fino na fibra óptica. Neste estado gelatinoso o sol-gel ainda não está pronto para entrar em contato com a água para realizar medidas. A Figura 24 apresenta a fase gelatinosa do sol-gel.

Figura 24 – Segunda etapa do sol-gel: sol ou gelatinoso.

Fonte: Autor (2024).

A terceira fase do sol-gel é denominada sol-gel e ocorre quando os líquidos evaporam por completo e, ao mesmo tempo, acontece a formação da estrutura do filme fino. Neste estado o sol-gel passa a ser completamente sólido e o seu contato com a água é possível para a realização das medidas pelo sensor. Destaca-se que mesmo solidificado, o sol-gel neste estado ainda é poroso, pois desta forma permite o contato entre a água e o indicador de pH aprisionado. Ao mesmo tempo, é nesta fase que pode apresentar trincas na formação do filme fino caso o procedimento de tratamento da fibra óptica, aplicação e secagem do elemento sensor não tenha sido de maneira correta. Estas trincas muitas vezes não são visíveis a olho nu e caso ocorra as trincas o processo de saída do elemento sensor da fibra óptica, quando em contato com a água, será acelerado e prejudicará as medições. A Figura 25 exibe a fase final do sol-gel quando solidificado.

Figura 25 – Terceira etapa do sol-gel: sol-gel ou solidificado.



Fonte: Autor (2024).

4.2 Tratamento da fibra óptica nua e otimização do método de aplicação e secagem do elemento sensor

Para a definição do melhor tratamento da fibra óptica nua para aplicação do sol-gel foram realizados alguns testes os quais serão descritos abaixo. Os testes realizados tinham como objetivo tanto facilitar e aprimorar a remoção da casca da fibra óptica, quanto também a aplicação e secagem do elemento sensor.

1. Grupo 1: Fibras ópticas sem casca com sol-gel aplicado por pipeta em toda a seção nua.

a. Secagem por temperatura ambiente:

- I. 24 horas
 - II. 48 horas
 - III. 72 horas
 - IV. 1 semana
 - b. Secagem com ultravioleta:
 - I. 60 minutos
 - II. 120 minutos
 - III. 60 minutos e aguardar 24 horas
 - IV. 120 minutos e aguardar 24 horas
 - c. Fibra com casca retirada por raspagem.
- 2. Grupo 2: Fibras ópticas sem casca com sol-gel aplicado por *dip-coating* (mergulhando a seção nua no sol-gel).**
- a. Secagem por temperatura ambiente:
 - I. 24 horas
 - II. 48 horas
 - III. 72 horas
 - IV. 1 semana
 - b. Secagem com ultravioleta:
 - I. 60 minutos
 - II. 120 minutos
 - III. 60 minutos e aguardar 24 horas
 - IV. 120 minutos e aguardar 24 horas
 - c. Fibra com casca retirada por raspagem.

O estudo envolveu o tratamento de fibras ópticas nos Grupos 1 e 2, aplicando sol-gel por pipeta e mergulho, respectivamente. As fibras foram analisadas com o auxílio de um microscópio e lentes de aumento de 4x, 10x e 40x, pois assim era possível visualizar a existência ou não de trincas do elemento sensor. Os resultados serão descritos nos quadros abaixo, sendo cada um para um dos grupos de testes listados anteriormente.

Para abreviação do texto no quadro abaixo (1 e 2), a expressão "temperatura ambiente" será abreviada e referenciada como TA.

Como resultado final dos testes realizados no Grupo 1 como mostra a Tabela 1 e do Grupo 2 como mostra a Tabela 2 destaca-se primeiramente alguns pontos como: o Grupo 2 que é a aplicação do sol-gel pela metodologia *dip-coating*, metodologia esta conhecida na indústria e

Tabela 1 – Análises qualitativas das fibras ópticas nuas com o elemento sensor do Grupo 1.

Fibra	Condição	Observações
A - I	Secagem à TA (24 horas)	-
A - II	Secagem à TA (48 horas)	Trincas visíveis
A - III	Secagem à TA (72 horas)	Trincas visíveis
A - IV	Secagem à TA (1 semana)	Sem trincas, cor uniforme
B - I	Secagem UV por 60 min	Sem trincas, mas cor não uniforme
B - II	Secagem UV por 120 min	Sem trincas e uniforme
B - III	Secagem UV por 60 min + 24 horas TA	Sem trincas e uniforme
B - IV	Secagem UV por 120 min + 24 horas TA	Uniforme, sem trincas
C	Raspagem mecânica	Não satisfatório, sem repetibilidade

Tabela 2 – Análises qualitativas das fibras ópticas nuas com o elemento sensor do Grupo 2.

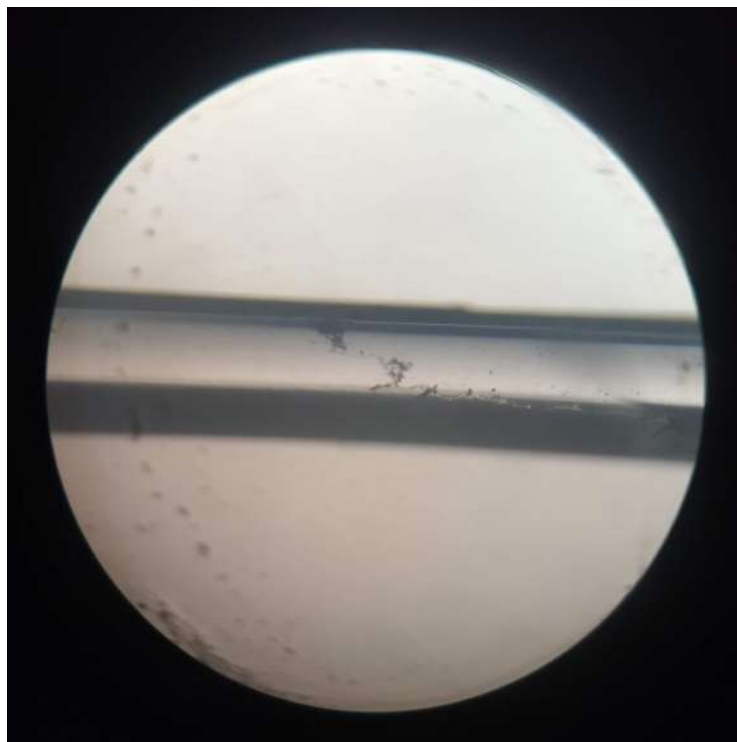
Fibra	Condição	Observações
A - I	Secagem à TA (24 horas)	Trincas e não uniforme
A - II	Secagem à TA (48 horas)	Sem trincas e uniforme
A - III	Secagem à TA (72 horas)	Sem trincas e uniforme
A - IV	Secagem à TA (1 semana)	Sem trincas e uniforme
B - I	Secagem UV por 60 min	Sem trincas e uniforme
B - II	Secagem UV por 120 min	Sem trincas e uniforme
B - III	Secagem UV por 60 min + 24 horas TA	Sem trincas e uniforme
B - IV	Secagem UV por 120 min + 24 horas TA	Coloração uniforme, mas com trincas
C	Raspagem mecânica	Não satisfatório, sem repetibilidade

produções acadêmicas no processo de aplicação de filmes em superfícies, apresentou no geral melhores resultados, descritos na coluna da tabela chamada de Observações como "Sem trincas e uniforme"; dentre o menor tempo de secagem temos duas possibilidades que é a secagem por luz ultravioleta durante 60 e 120 minutos, mas considerando o fato que o tempo de 120 minutos foi um tempo também satisfatório para o Grupo 1 este foi considerado como melhor condição de secagem do elemento sensor.

Portanto, após este estudo e as conclusões destacadas anteriormente foi definido que a metodologia de secagem do elemento sensor será aplicação do sol-gel na fibra óptica nua por *dip-coating* e secagem utilizando luz UV por 2 horas (120 minutos).

Abaixo será apresentada três fotos tiradas com o auxílio de um smartphone e um microscópio que mostram três cenários do estudo realizado anteriormente, os quais são: a fibra óptica com a casca removida em apenas uma parte da fibra (Figura 26), a fibra óptica nua com o sol-gel com trincas aparentes após procedimento de secagem por temperatura ambiente (Figura 27) e a fibra óptica nua com o sol-gel sem trincas aparentes após secagem com duas horas de ultravioleta (Figura 28). As seções das fibras analisadas no microscópio estão desencapadas (sem a camada mais externa) para a visualização da casca, do núcleo e a camada do sol-gel.

Figura 26 – As interfaces casca e núcleo da fibra óptica visualizada no microscópio.

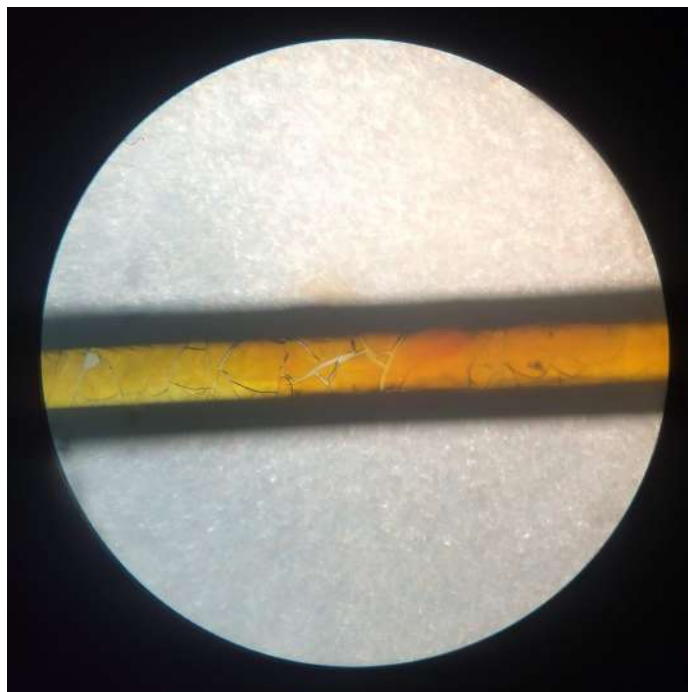


Fonte: Autor (2022).

Na Figura 26 podemos visualizar a interface das duas camadas da fibra óptica: núcleo e a casca. Na região mais a esquerda e mais espessa está a fibra óptica ainda com a casca (ou seja, núcleo e casca) e mais a direita da imagem está a fibra óptica nua, apenas com o núcleo e a casca removida. Vale lembrar que a casca e o núcleo são dois materiais transparentes, em que a casca é um polímero e o núcleo é de vidro. A região preta próxima ao núcleo e a casca é apenas a sombra da fibra óptica gerada pela luz do microscópio.

Essa visualização em imagem é importante, pois desta forma é possível analisar a efetividade da remoção da casca que permite o surgimento do campo evanescente na seção nua (que conterá apenas o núcleo da fibra). Portanto, mesmo com uma espessura pequena de casca, cerca de $25\ \mu\text{m}$ de espessura segundo a folha técnica do fabricante, a presença desta camada não permite o surgimento do campo evanescente e, por consequência, não seria possível realizar a análise de absorção da luz quando o sol-gel interagisse com o pH da água.

Figura 27 – Fibra óptica com sol-gel aplicado e trincas aparentes.

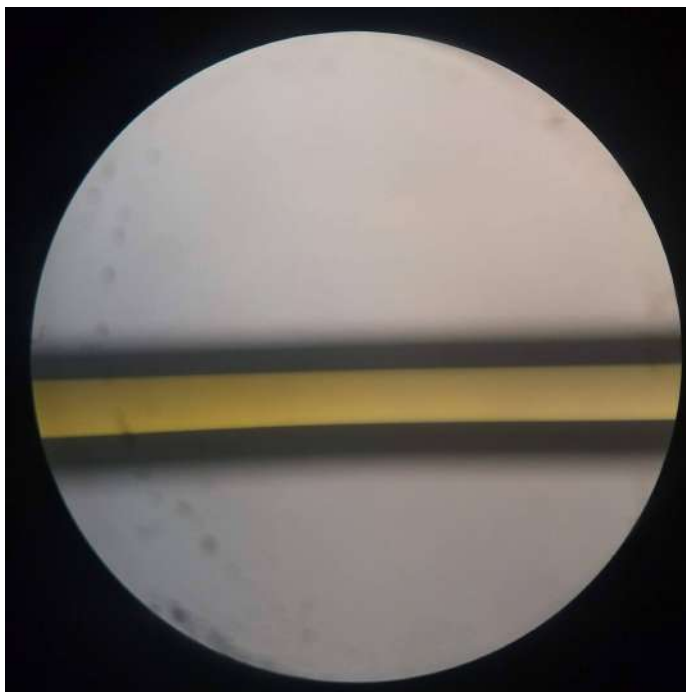


Fonte: Autor (2022).

A imagem anterior representa a fibra óptica nua com sol-gel, ou seja, a fibra óptica apenas com o núcleo e a camada de onde seria a casca da fibra é adicionado uma camada do elemento sensor.

Contudo, essa imagem representa o caso oposto ao ideal que é quando a camada de sol-gel, após o seu processo de secagem que torna-se sólida, está com bastante trincas. O excesso de trincas quando a região sensora entrar em contato com a água irá facilitar o processo de lixiviação e, por consequência, o elemento sensor irá sair mais rapidamente da fibra óptica, diminuindo assim a sensibilidade do sensor em medir o pH da água. Portanto, este caso de sol-gel com trincas deve ser evitado.

Figura 28 – Fibra óptica com sol-gel aplicado e superfície uniforme, sem trincas aparentes.



Fonte: Autor (2022).

Por fim, na Figura 28, é possível visualizar o cenário ideal da fibra óptica nua com o sol-gel aplicado e após o processo de secagem. Essa fibra óptica teve aplicação pela metodologia *dip-coating* e a secagem utilizando duas horas de luz ultravioleta.

Como é possível visualizar, a camada do elemento sensor está uniforme e sem trincas aparentes. Este comportamento é ideal, pois diminui a possibilidade de lixiviar com facilidade o elemento sensor na água e, então, aumenta a durabilidade do elemento sensor na fibra óptica o quê tende a manter a calibração, estabilidade e sensibilidade do sensor.

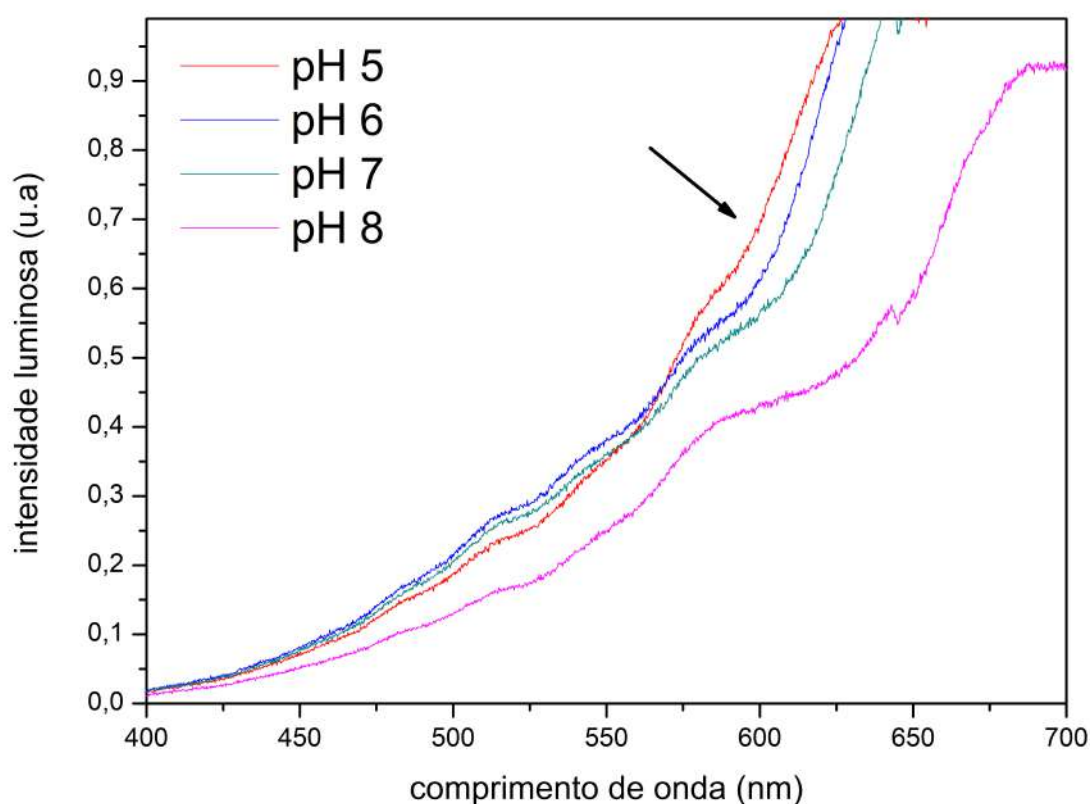
4.3 Calibração do sensor de pH

Antes de definir como a calibração no sensor seria realizada, foi necessário definir o melhor comprimento de onda da fonte de luz que seria acoplada no sensor avaliando algumas características importantes como: garantir uma boa sensibilidade do sensor de pH (um comprimento de onda capaz de interagir com a absorção de luz ocasionada pelo púrpura de bromocresol); a possibilidade de comprar no mercado nacional; fonte de luz com uma potência óptica suficiente para a medição na fibra óptica nua; um dispositivo compacto e também com um custo menor em comparação aos outros dispositivos comerciais. Os mesmos critérios foram reutilizados para definir a aquisição do fotodetector que fossem, inicialmente, compatível com o comprimento de onda da fonte de luz.

Com a utilização da fonte de luz de amplo espectro, o SLS201L/M e o espectrofotômetro Thorlabs CCS200/M foi realizada uma varredura no comprimento de onda de luz visível (entre

400 e 700 nm) e desta forma foi observado uma boa correlação e distinção entre os pontos medidos de pH na faixa de 600 nm, a qual será utilizada no sensor. Esta faixa também atende ao requisito da redução de cusco na fonte de luz, visto que fontes de luz no espectro próximo ao infravermelho possuem um custo menor do que fontes de luz próximas ao ultravioleta. A varredura para escolha da faixa a ser utilizada no sensor pode ser visualizada a seguir na Figura 29.

Figura 29 – Varredura de espectro para determinação da faixa do comprimento de onda da luz a ser utilizada no sensor de pH.



Fonte: Autor (2024).

O gráfico apresenta curvas de medidas utilizando o sensor de pH em fibra óptica. Com exceção dos valores 6 e 7 que se aprixomaram durante as medições, é perceptível a diferença de amplitude do sinal com a variação dos valores de pH. No gráfico nota-se que ao incrementar os valores de pH, ou seja, quando a região sensora da fibra está em contato com uma água ou solução de pH de valores básicos (acima de 7), a intensidade luminosa diminui. Ou seja, quanto maior a basicidade da solução que o sensor está medindo, mais luz será absorvida pelo elemento sensor e, por consequência, o valor final de intensidade luminosa que será captada pelo fotodetector também será menor. Desta forma, torna-se possível correlacionar a variação da

amplitude do sinal com a variação dos valores de pH da solução que está sendo medida.

Destaca-se, ainda, que o processo contrário também deve ocorrer: ao diminuir os valores de pH (soluções mais ácidas com pH abaixo de 7), a intensidade luminosa aumenta, em outras palavras, menos luz é absorvida pela interação do elemento sensor com o pH. Por consequência, a luz captada no final da estrutura pelo fotodetector será em maior intensidade em comparação a pH mais básicos.

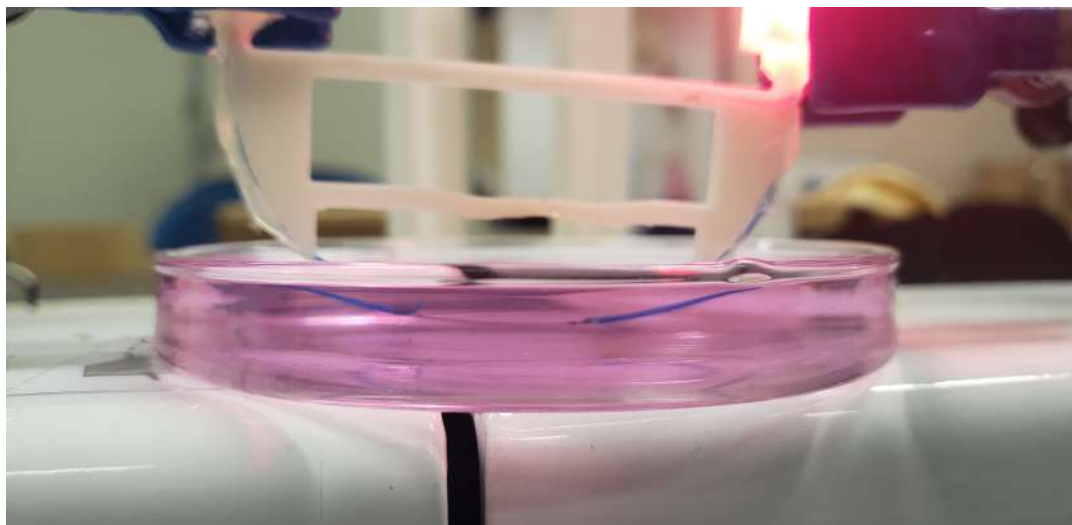
Os valores medidos que são apresentados na Figura 29 foram realizadas com o auxílio de soluções tampões de pH nos valores de 5, 6, 7 e 8. O uso inicial de soluções tampões traz a vantagem de possuir valores de pH mais estáveis com uma pequena faixa de variação. Portanto, aumenta a confiabilidade para a calibração do sensor e também permite com mais facilidade a repetibilidade da calibração do sensor. As soluções tampões de pH foram utilizadas do fabricante Dinâmica Química Contemporânea LTDA.

Portanto, para a realização da calibração do sensor foi inserida uma quantidade de solução tampão de pH em uma placa de petri para mergulhar a região sensora da fibra óptica. Cada valor de pH da solução tampão foi colocado em placas de petris distintas, para evitar a reutilização de um mesmo recipiente para diversas soluções de pH, o que poderia alterar a solução tampão.

A estrutura do sensor foi segurada com a utilização de dois suportes universais de laboratório, comumente utilizado em laboratórios de química, para permitir o controle na imersão da região sensora dentro da placa de petri com as soluções tampões. Além disto, o uso desse suporte universal também permitiu estabilidade da estrutura durante as medições, sem deixar a fibra vibrar ou cair.

Para cada valor de pH, o sensor foi mergulhado em uma solução de pH e aguardado 2 minutos para garantir a total estabilização de medida. Após registrar o valor da medição do sensor a partir da leitura do fotodiodo, o sensor foi secado com papel toalha cuidadosamente para retirar o excesso da solução que pôde restar no sensor antes de mergulhá-lo em outra placa de petri com valor de pH diferente. Após a secagem, o procedimento de imersão foi repetido, aguardado 2 minutos e a leitura da medição foi registrada. Uma parte deste procedimento pode ser visualizada abaixo enquanto a região sensora da fibra é mergulhada na solução tampão de pH inserida na placa de petri, como mostra a Figura 30.

Figura 30 – Região sensora da fibra óptica sendo mergulhada na solução tampão de pH para medição e preparação da curva de calibração.



Fonte: Autor (2024).

Em relação a curva de calibração do sensor ela foi preparada com os valores de três soluções tampões de pH (4, 6 e 8) que abrange o range do meio ácido ao meio básico de pH, os valores foram medidos pelo fotodetector e enviado para um microcontrolador para registrar os dados. Foi realizada uma média das medidas captadas pelo fotodetector para cada valor de pH. A Tabela 3 é composta pelos valores de pH das soluções tampões 4, 6 e 8 e dos valores de transmitância do sensor que foram captados pelo fotodetector em conjunto com o microcontrolador.

Tabela 3 – Dados de calibração do sensor de pH em fibra óptica nua

pH	transmitância
4	1118
6	950
8	347,5

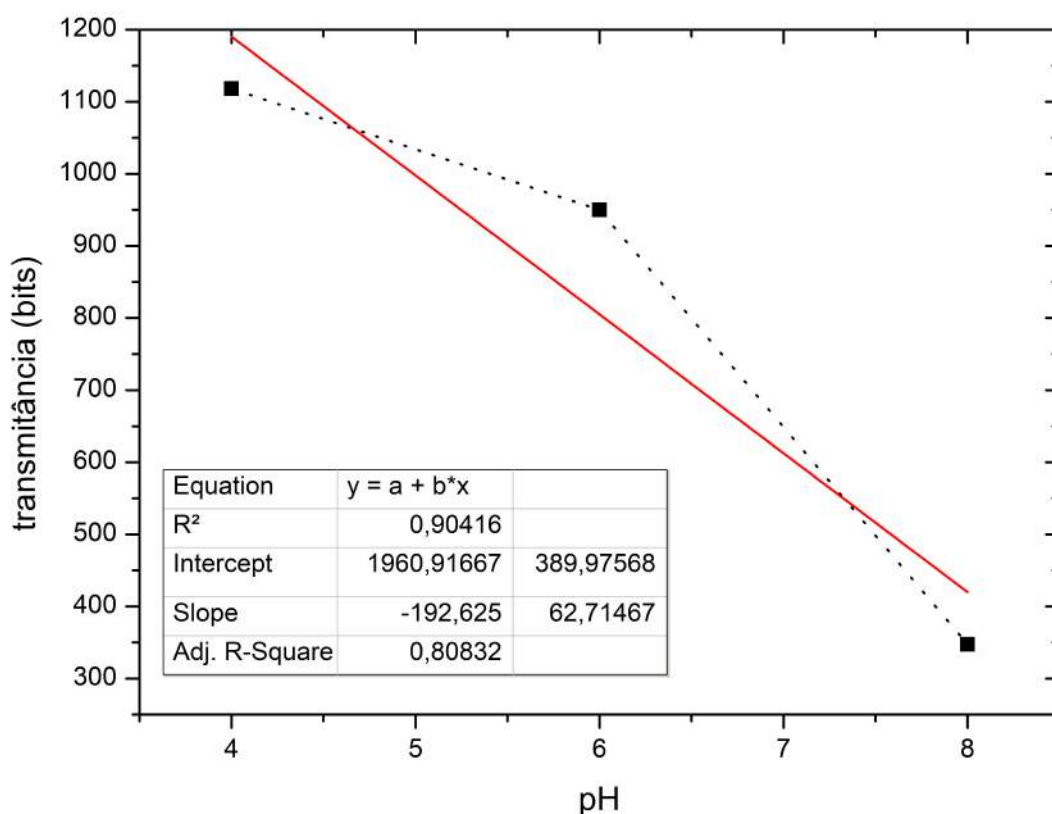
Para a leitura do sinal, utilizou-se um microcontrolador responsável por converter o sinal analógico gerado pelo fotodiodo em um sinal digital. O valor da transmitância, presente na tabela de resultados, é representado pela média dos valores lidos em bits pelo microcontrolador. Para garantir a confiabilidade da medição e minimizar possíveis ruídos, foram realizadas 10 leituras consecutivas do sinal, com um intervalo de 1 segundo entre cada leitura. Posteriormente, calculou-se a média dessas 10 leituras, resultando em um valor de transmitância mais estável e representativo do sistema.

Esse procedimento de média das leituras foi adotado para reduzir a influência de flutuações momentâneas e interferências ambientais, proporcionando maior precisão na caracterização da transmitância do sinal óptico. Assim, o valor médio obtido reflete de forma mais robusta a

interação óptica entre o campo evanescente e o elemento sensor, garantindo a qualidade dos dados utilizados para análise.

E com os dados anterior, a curva de calibração foi preparada com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,90416 a partir da análise de regressão linear e este resultado pode ser analisado a seguir na Figura 31.

Figura 31 – Curva de calibração do sensor de pH da segunda metodologia.



Fonte: Autor (2024).

Nesta seção, são apresentados os resultados da análise estatística dos dados de calibração do sensor de pH. Para caracterizar a precisão e a confiabilidade dos dados obtidos, foram calculadas a média, o desvio padrão (σ), o erro padrão (ε), bem como os limites inferiores e superiores para cada valor de pH avaliado, como mostrado na Tabela 4.

Sobre a análise estatística realizada, foi obtido a média que é uma medida estatística que representa o valor central dos dados coletados, sendo obtida pela soma das observações dividida pelo número de observações. Para cada valor de pH, foram realizadas três medições, cujas médias estão apresentadas na Tabela 4. A média permite uma avaliação preliminar da tendência central dos valores de tensão ou bits medidos pelo sensor.

O desvio padrão (σ) indica a dispersão dos dados em relação à média. Em outras palavras, o desvio padrão quantifica a variabilidade das medições, sendo uma métrica importante para avaliar a consistência do sensor nas leituras. Valores de desvio padrão mais baixos sugerem que as medições são mais consistentes, enquanto valores mais altos indicam maior variação entre as medições.

O erro padrão (ε) é definido como o desvio padrão dividido pela raiz quadrada do número de medições (n), conforme a equação abaixo:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \quad (4.1)$$

onde n é o número de medições realizadas para cada valor de pH. O erro padrão fornece uma estimativa da incerteza associada à média das medições, permitindo determinar quão próxima a média amostral está da média verdadeira da população.

Com base no erro padrão, foram determinados os limites inferiores e superiores, que representam o intervalo de confiança para a média verdadeira. Esses limites são calculados como:

$$\text{Limite Inferior} = \bar{y} - t \cdot \varepsilon \quad (4.2)$$

$$\text{Limite Superior} = \bar{y} + t \cdot \varepsilon, \quad (4.3)$$

onde $\bar{y}$ é a média amostral e t é o valor da distribuição t de Student correspondente ao nível de confiança desejado e ao número de graus de liberdade. Na Tabela 4, os limites foram calculados assumindo um nível de confiança de 95%, sendo o valor de t correspondente ao número de medições e ao nível de significância.

A Tabela 4 apresenta os valores de transmitância que compõem a média da Tabela 3.

Tabela 4 – Análise dos dados de calibração do sensor

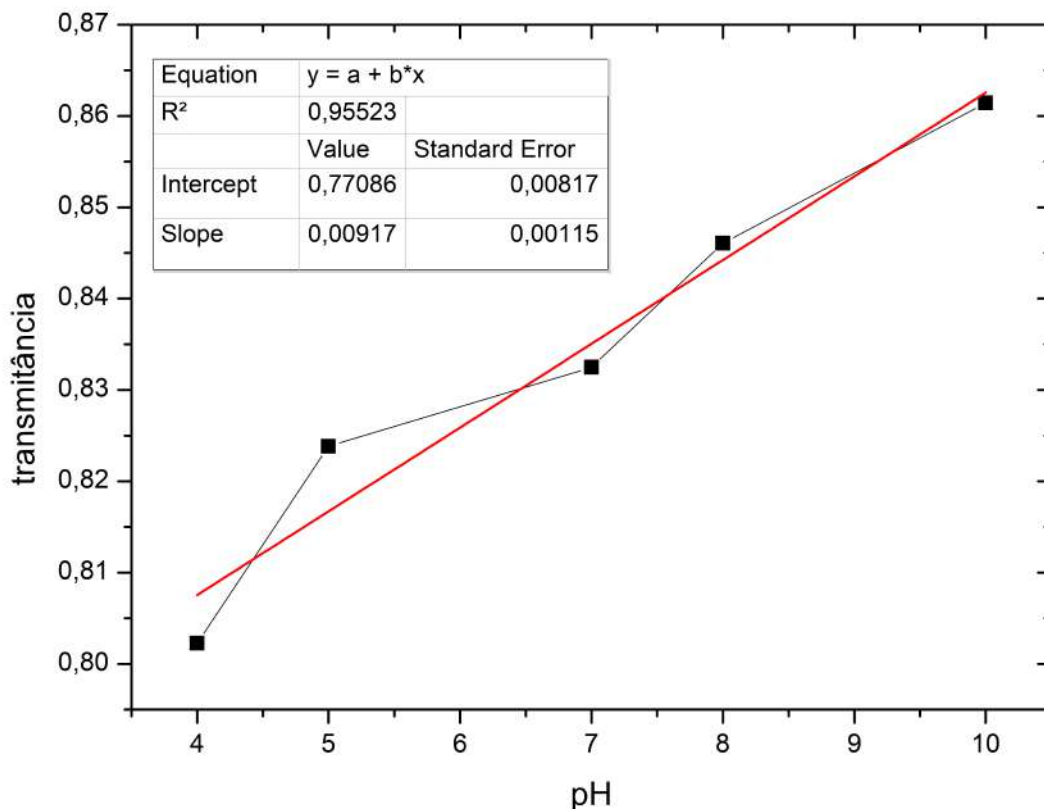
pH	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	σ	ε	Lim. inf.	Lim. sup.
4	1118	1117	1119	1118,000	1,000	0,577	1116,845	1119,155
6	950	950	950	950,000	0,000	0,000	950,000	950,000
8	349	348	347	348,000	1,000	0,577	346,845	349,155

Os limites inferiores e superiores permitem definir um intervalo de confiança dentro do qual a verdadeira média populacional das medições provavelmente se encontra. No contexto do presente trabalho, observa-se que, para os diferentes valores de pH avaliados, os limites superiores e inferiores não se sobrepõem, indicando que as medidas de transmitância para cada valor de pH são distintas, corroborando a curva de calibração apresentada na Figura 31. Dessa forma, é possível afirmar que o sensor foi capaz de distinguir de forma confiável os diferentes

valores de pH, conforme evidenciado pelos valores distintos de transmitância obtidos para cada um deles.

A calibração do sensor de pH utilizando o comprimento de onda de 470 nm também foi realizada. A curva de calibração pode ser visualizada na Figura 32 e foi realizada em laboratório.

Figura 32 – Curva de calibração da primeira metodologia do sensor de pH com comprimento de onda de 470 nm.



Fonte: Autor (2024).

A mesma metodologia de calibração foi utilizada na primeira metodologia do sensor, sendo apenas com valores distintos das soluções de pH. Como mostra o gráfico anterior, foi possível obter um coeficiente de determinação (R^2) de 0,95523 e o comportamento para o comprimento de onda de 470 nm é o oposto de 625 nm, em que para menos valores de pH, menos luz é transmitida para o fotodetector, formando uma curva linear crescente da de menores para maiores valores de pH.

Os dados que formaram a curva de calibração serão apresentados a seguir na Tabela 5.

Os resultados discutidos nesta seção atenderam os objetivos propostos inicialmente. A interação óptica entre o campo evanescente e o elemento sensor foi analisada como metodologia para a medição da variação de pH em amostras de água. Essa interação possibilitou a detecção

Tabela 5 – Análise dos dados de calibração do sensor com a primeira metodologia.

pH	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	σ	ε	Lim. inf.	Lim. sup.
4	0,7916	0,8085	0,8067	0,8023	0,0092	0,0054	0,792	0,813
5	0,8219	0,8243	0,8253	0,8238	0,0017	0,0010	0,822	0,826
7	0,8389	0,8302	0,8283	0,8325	0,0057	0,0033	0,826	0,839
8	0,8553	0,8438	0,8391	0,8460	0,0083	0,0048	0,836	0,856
10	0,8590	0,8648	0,8605	0,8614	0,0030	0,0017	0,858	0,865

das alterações no meio aquoso, evidenciando a eficácia do método para a aplicação pretendida. Destaca-se também o próprio desenvolvimento do elemento sensor que foi validado durante os testes experimentais de calibração do sensor.

Adicionalmente, foi realizada uma análise espectrométrica detalhada do elemento sensor, a qual permitiu determinar a melhor faixa de comprimento de onda para a análise óptica do parâmetro de interesse. Essa definição foi essencial para otimizar a resposta do sensor, garantindo precisão e reprodutibilidade dos resultados.

No âmbito da instrumentação, desenvolveu-se a eletrônica necessária para a leitura e processamento do sinal óptico obtido pelo sensor, os quais geraram dados para a realização da análise estatística apresentada nesta seção por meio de tabelas.

Por fim, as curvas de calibração do sensor foram calculadas para os dois comprimentos de ondas, a partir dos dados experimentais, permitindo a correlação direta dos sinais medidos com os valores das soluções de pH. Essa curva mostrou uma boa linearidade dentro da faixa de pH estudada, corroborando a confiabilidade do método proposto e a adequação do sensor para o monitoramento de pH em água.

4.4 Testes e validação

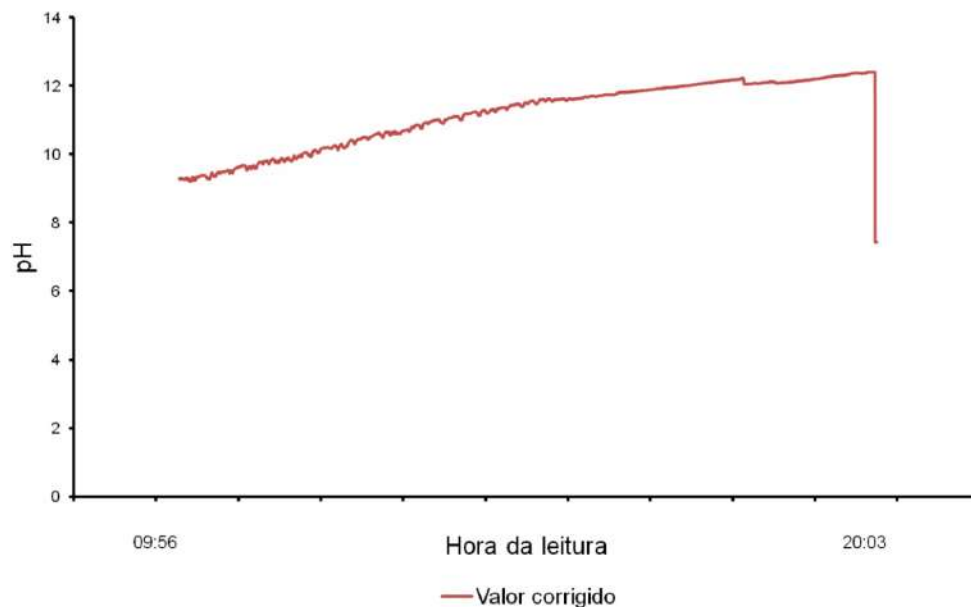
Ambas estruturas foram testadas em campo para validação do sensor em alguns pontos, como medição do parâmetro pH, durabilidade da fibra e estrutura em contato com a água e a telemetria realizada por uma placa eletrônica projetada para o sensor. Os testes em campo foram realizadas em água doce, mais especificamente em viveiro de tilápias e camarões.

O primeiro teste em campo foi da primeira metodologia do sensor desenvolvida que se refere a fonte de luz com o comprimento de onda de 470 nm e o suporte de fibra retangular. A estrutura da região nua da fibra óptica, onde contém o suporte, foi mergulhada na água para a realização da medição. O sensor já se encontrava calibrado, como explicado e apresentado anteriormente neste capítulo. Uma foto foi retirada após o sensor entrar em contato com a água e pode ser visualizado na Figura 33.

Figura 33 – Primeira metodologia do sensor durante o teste em campo.

Fonte: Autor (2024).

As medidas foram captadas pelo microcontrolador presente no sistema eletrônico projetado e enviado via protocolo MQTT para uma rede local. A proposta do sensor era ficar em funcionamento por 24 horas, contudo, devido a sensibilidade desta primeira metodologia, a fibra óptica trincou e as medidas foram paradas. Mas durante o seu funcionamento foi possível registrar as medidas que podem ser visualizadas a seguir na Figura 34.

Figura 34 – Curva de medida da primeira metodologia do sensor durante o teste em campo.

Fonte: Autor (2024).

Os valores de pH medidos iniciaram coerentes com a situação atual do pH na água, valor na faixa de pH 8 como medido com um pH-metro comercial no momento da medida. Contudo, os valores do sensor tenderam a subir aumentando a intensidade de pH após algumas horas de

medição contínua, o quê não condiz com a realidade da água em que estava sendo testada. Este teste de medição contínua por várias horas ainda não tinha sido realizada em laboratório antes do teste em campo. Entretanto, a partir da análise dos diversos testes realizados em laboratório, concluiu-se que o aumento do valor de pH neste caso deve ter sido pela saída do elemento sensor, o sol-gel, da fibra óptica, prejudicando a real medição do sensor. Quanto a queda na curva no final da medição, isto ocorreu devido a quebra da região nua da fibra óptica. Isto foi possível confirmar visualmente no dia seguinte ao recolher o sensor.

Portanto, a partir do teste em campo da primeira metodologia concluiu-se, além dos testes realizados em laboratório com as soluções tampões de pH, que é possível realizar medição de pH em água. Entretanto, é necessário aprimorar a estrutura que suporta a região nua da fibra óptica para garantir melhor durabilidade do sensor. Outro ponto a ser avaliado também é quantificar a duração do elemento sensor quando o mesmo fica em contato com a água de forma contínua.

No segundo teste em campo, utilizando a segunda metodologia do sensor de pH com o comprimento de onda de 625 nm, o sensor foi adaptado para uma nova estruturada chamado de flutuador. Foi utilizada um suporte de partilha de cloro para piscina para inserir todo o circuito eletrônica, bateria e a estrutura óptica do sensor. O flutuador pode ser visualizado na Figura 35.

Figura 35 – Estrutura do flutuador da segunda metodologia do sensor.



Fonte: Autor (2024).

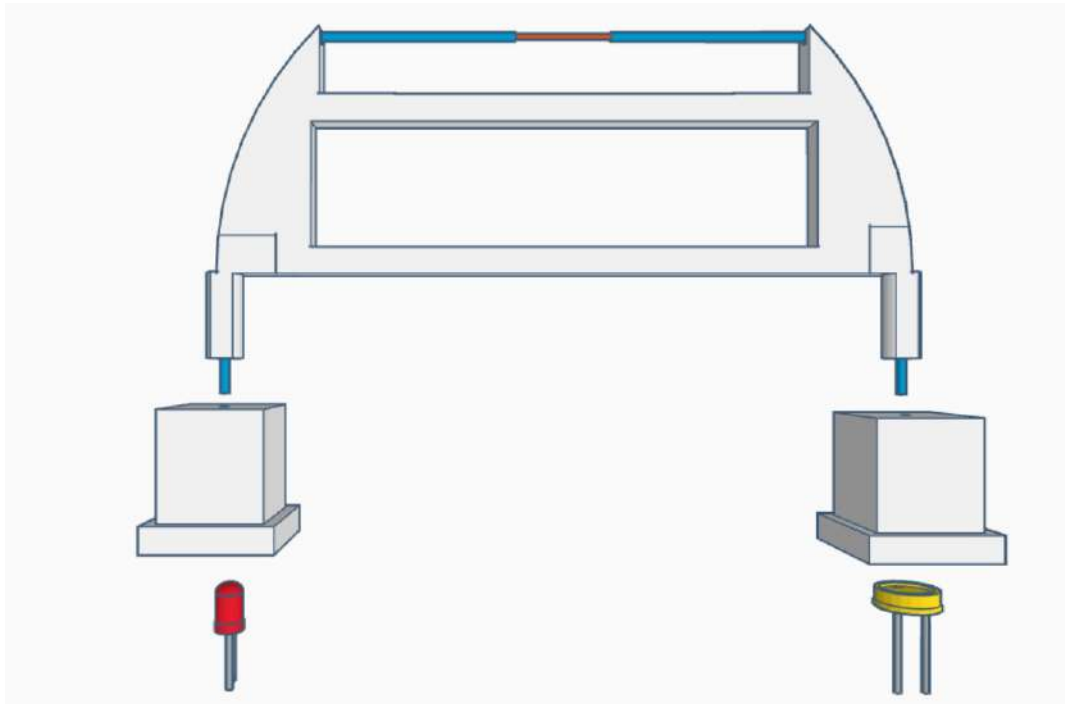
Esta nova estrutura trouxe diversas mudanças no desenvolvimento da pesquisa. A primeira

delas foi o tamanho de todas as estruturas usadas, desde os circuitos eletrônicos que tiveram de diminuir de tamanho para tornar-se compacto e caber dentro do flutuador. A redução do tamanho total da fibra óptica para apenas alguns centímetros, enquanto a outra estrutura utilizava uma dimensão maior para permitir que apenas a região nua entrasse em contato com a água, enquanto o restante da estrutura eletrônica ficasse em solo, como é possível ver que na Figura 33 que apenas a região sensora entra em contato com a água.

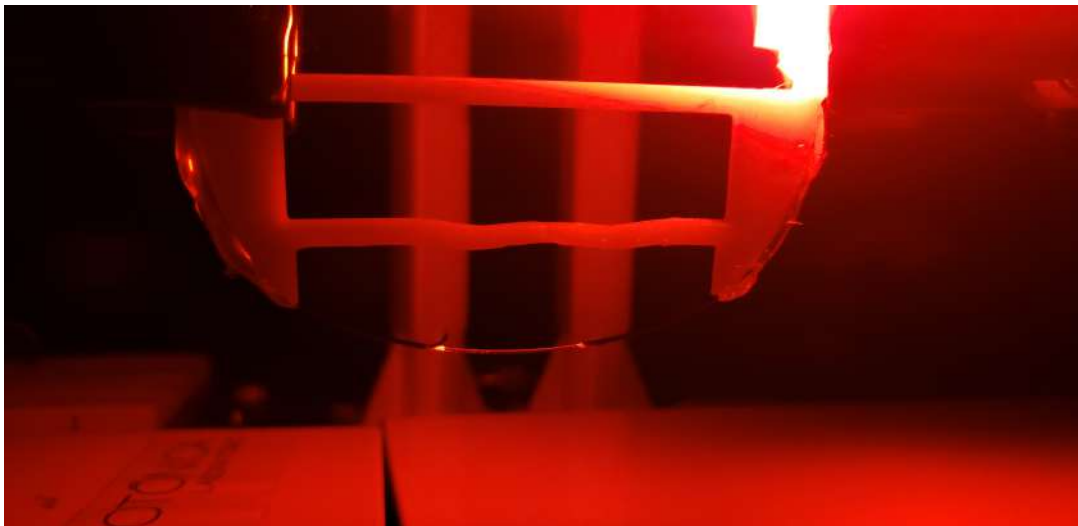
A mudança no tipo de fonte óptica, em que a primeira necessitava de um driver de LED ligado a tomada de 220 V, enquanto esta é alimentada por um circuito eletrônico com tensão de 5V e alimentação por bateria. Outra característica que mudou é o formato do sensor, nesta nova estrutura a fibra encontra-se mais bem protegida devido a grade de plástico do flutuador. O sensor também possui um novo formato, em U, em que a região nua está curvada, mas sem trincar. Este formato da região sensora em U permitiu que os dispositivos optoeletrônicos estejam verticalmente e isolado da região curvada da fibra óptica.

Na primeira estrutura o isolamento dos dispositivos optoeletrônicos, como a fonte da luz e o fotodetector, se dava pelo tamanho extenso da fibra óptica que separava os dispositivos de entrar em contato com a água. Por fim, outro fator a ser destacado nesta mudança é o fato da estrutura não utilizar conectores ou adaptadores ópticos, reduzindo o custo de produção do sensor e também o seu peso. A fonte de luz e o fotodetector são acoplados a fibra óptica por meio de um adaptador impresso via impressão 3D em conjunto com o suporte em U da fibra óptica.

Toda essas mudanças descritas anteriormente podem ser visualizadas no desenho da Figura 36 que foi utilizado para a impressão 3D, apenas ressalta-se que a fibra óptica apresentada no desenho está reta por limitações da plataforma Thinkercad em que o desenho foi realizado, mas o sensor foi desenvolvido com a fibra realizando uma curvatura como mostra a Figura 37.

Figura 36 – Desenho 3D da estrutura utilizada na nova metodologia do sensor.

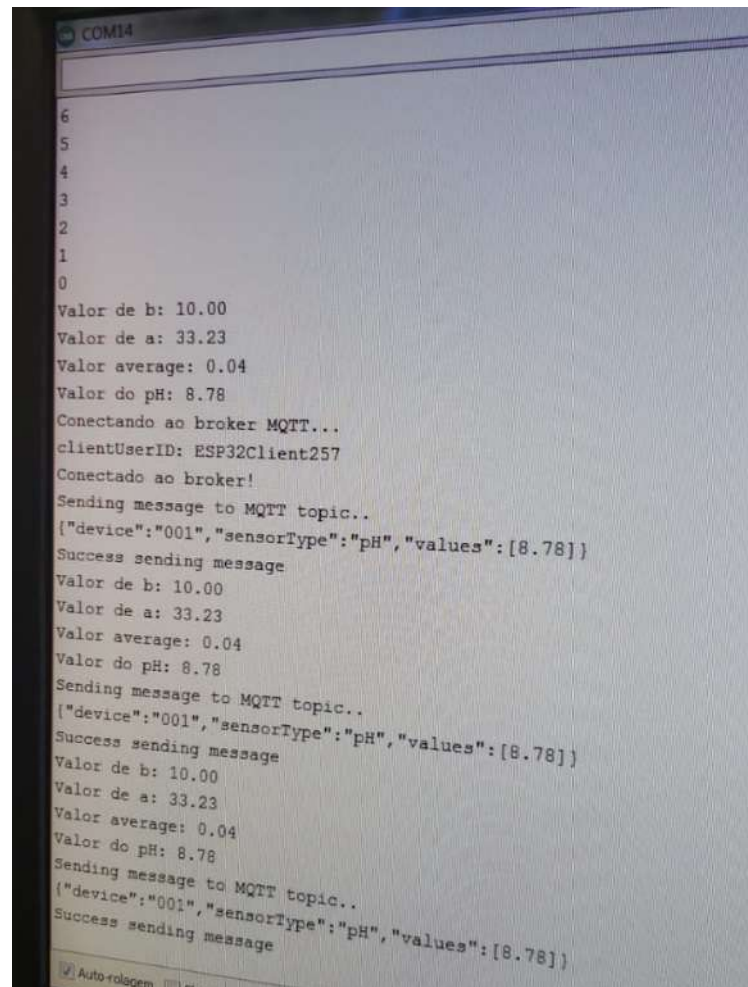
Fonte: Autor (2024).

Figura 37 – Nova metodologia do sensor com a fibra fixada no sensor impresso e a região sensora curvada.

Fonte: Autor (2024).

Testes de comunicação foram realizados em laboratório nesta nova estrutura do sensor para verificar o envio de dados via MQTT antes de realizar o teste em campo. Os testes de comunicação ocorreram com sucesso como mostra o log do microcontrolador na Figura 38. O teste estava sendo realizado em contato com uma solução de aproximadamente pH 9.

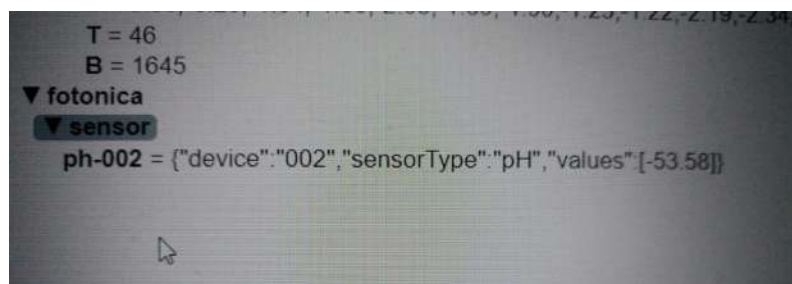
Figura 38 – Teste de comunicação do sensor em laboratório para testar a nova estrutura eletrônica com o protocolo MQTT.



Fonte: Autor (2024).

Um outro teste de comunicação foi realizado, mas já em campo com o intuito de verificar se o sensor estava ativo para receber as medidas quando entrasse em contato com a água. O valor de pH dá diferente da margem comum, pois o dispositivo ainda não estava em contato a água como mostra a Figura 39.

Figura 39 – Teste de comunicação do sensor em campo antes de inserir o sensor na água.



Fonte: Autor (2024).

A água escolhida para a medição de pH utilizando a nova estrutura do flutuador também

foi uma água de viveiro de tilápia e camarão. Contudo, durante o teste apenas uma parte da água foi coletada e inserida num balde a partir ao invés de inserir o sensor no viveiro como aconteceu com a primeira estrutura. O sensor foi inserido na água, como mostra a Figura 40, entretanto, devido a limitações mecânicas de vedação da estrutura interna, a água entrou em contato com todo o sistema eletrônico e danificou o sensor.

Figura 40 – Teste em campo do sensor no flutuador.



Fonte: Autor (2024).

4.5 Conclusão

Mesmo com o impedimento da realização do teste em campo com a nova metodologia do sensor devido a entrada de água nos sistemas eletrônicos, foi permitido validar em laboratório que esta nova metodologia, tão como a primeira metodologia, atingiu um dos objetivos específicos definidos que é medir o pH a partir da correlação entre a absorção da luz na região nua quando o elemento sensor interage com diferentes níveis de pH da água.

Outra característica do sensor que foi possível validar é a substituição de conectores ópticos comerciais por adaptadores modelados via impressão 3D que tem, por consequência, um custo financeiro menor de aquisição e também um menor peso para a estrutura.

Em relação aos sistemas eletrônicos desenvolvidos, a nova metodologia permitiu uma estrutura compacta que fosse possível ser armazenada dentro de um flutuador de pasta de cloro de piscina, sem ainda utilizar dispositivos *Surface Mount Device* (SMD).

Este trabalho também traz a definição de duas formas de tratar a fibra óptica para torná-la nua, destacando como melhor resultado a segunda metodologia do sensor de pH, pois apresenta uma redução de custo financeiro e tempo em comparação com a primeira metodologia definida. Concluiu-se que apenas com o auxílio de um soprador térmico, removedor de esmalte de unhas comercial e um lenço para limpeza de dispositivos ópticos foi possível retirar a capa e a casca da fibra óptica, tornando-a nua para utilizar o campo evanescente que é emanado pelo núcleo da fibra óptica do sensor.

Em relação a eletrônica outro objetivo foi alcançado que é o desenvolvimento da instrumentação eletrônica do sensor. O sistema eletrônico desenvolvido permitiu a automatização da rotina de medida do sensor e a telemetria a partir do uso do protocolo MQTT para envio dos dados à distância. Em relação as informações sobre o funcionamento automático da rotina do sensor, o firmware do microcontrolador e os projetos das placas de circuito eletrônica desenvolvidos serão anexados no final desta dissertação.

A nova estrutura da fibra óptica em U com o suporte em impressão 3D também foi validada garantindo uma maior integridade para a fibra óptica, podendo ser transportada com mais facilidade sem tanto risco de trinca fibra nua, diferente da primeira metodologia do sensor que possuía uma maior facilidade de trincas e quebras na região nua ao transportar o sensor.

Por fim, foram obtidas duas curvas de calibrações com correlações lineares entre as variáveis independentes (pH) e dependente (transmitância da luz), uma para cada metodologia do sensor de pH em fibra nua em que foram utilizados dois comprimentos de ondas distintos. Para a primeira metodologia com uma fonte de luz na faixa de 470 nm (azul) a curva de calibração definida possui um coeficiente de determinação (R^2) de 0,95523 e enquanto na segunda metodologia com a fonte de luz na faixa de 625 nm (vermelho) a curva de calibração alcançou um R^2 de 0,90416.

5 Considerações finais

Neste trabalho de mestrado foi desenvolvido um sensor de pH em água com base na metodologia do campo evanescente a partir da fibra nua. O sensor funciona a partir de uma rotina automática controlada por um microcontrolador, a ESP32 o quê permite o envio dos dados via protocolo MQTT para melhor acompanhamento.

O elemento sensor utilizado para permitir a interação opto química da luz com o parâmetro de qualidade de água foi a púrpura de bromocresol que foi aprisionado a partir da metodologia de sol-gel definida.

A correlação entre a amplitude do sinal óptico transmitido e a variação do pH foi observada em dois comprimentos de ondas 470 e 625 nm, referentes as cores azul e vermelho, respectivamente, ambos no espectro visível em que duas metodologias do sensor foram definidas.

O comportamento desta correlação se inverte entre os dois comprimento de onda. Na luz azul, quanto mais baixo o valor do pH, menos luz é transmitida. Já na luz vermelha o oposto ocorre, ou seja, para valores mais baixos de pH a amplitude da luz transmitida é maior. Em ambos comprimento de onda a correlação é linear e foi observado uma coeficiente de determinação (R^2) de 0,95523 para a 470 nm e 0,90416 para 625 nm.

Como destacado anteriormente, duas metodologias foram desenvolvidas neste projeto. A segunda metodologia apresentou melhores resultados no tratamento da fibra óptica nua, pois de forma mais prática foi possível retirar a capa e a casca da fibra diminuindo a possibilidade de trincas da fibra óptica durante o tratamento e também após a finalização do sensor, quando este era locomovido para testes na água. Também foi projetado uma estrutura nova nesta segunda metodologia por impressão 3D que retirou a necessidade de conectores ópticos comerciais, reduzindo o custo financeiro e peso da estrutura, além da nova estrutura definir um tamanho compacto do sensor com a fibra em U. Outra vantagem da segunda metodologia é a redução do tamanho dos dispositivos optoeletrônicos e também a redução de custo financeiro em comparação com os dispositivos da primeira metodologia que eram mais robustos e mais caros.

Também foi avaliado a metodologia de secagem do sol-gel na fibra óptica, avaliando diferentes tempos e métodos de secagem, resultando no uso da luz ultravioleta como o melhor procedimento durante 2 horas (120 minutos) e aplicação do sol-gel na fibra nua a partir da metodologia de *dip-coating*.

5.1 Trabalhos Futuros

- Realizar mais testes com mais valores de soluções tampões de pH para uma curva de calibração com mais pontos.
- Realizar mais análises gráficas das medidas do sensor, como tempo de resposta e sensibilidade.
- Quantificar o tempo de durabilidade do sol-gel fixado na região nua da fibra óptica.
- Avaliar uma nova estrutura mecânica do flutuador para impermeabilização dos dispositivos eletrônicos, garantindo que funcione sem imergir.
- Testar menores tempos de secagem com a luz ultravioleta para a redução das 2 horas.
- Desenvolver uma plataforma para armazenamento, visualização e monitoramento dos dados tanto em dispositivos móveis quanto em computador.
- Realizar a segunda metodologia com uma fibra multimodo de menor diâmetro, com o objetivo de avaliar a redução na possibilidade de possíveis trincas.
- Testar dispositivos optoeletrônicos de mais baixo custo, como os resistores dependente de luz, também conhecido como LDR.

Referências

ABBOTT, B. W. et al. Human domination of the global water cycle absent from depictions and perceptions. **Nature Geoscience**, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 7, p. 533–540, 2019.

ABOWEI, J. Salinity, dissolved oxygen, ph and surface water temperature conditions in nkoro river, niger delta, nigeria. **Advance journal of food science and technology**, Maxwell Science Publishing, v. 2, n. 1, p. 36–40, 2010.

AGRAWAL, G. **Sistemas de comunicação por fibra óptica**. [S.l.]: Elsevier Brasil, 2014. v. 4.

ANA. **Água no Mundo**. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/ana/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/cooperacao-internacional/agua-no-mundo>>. Acesso em: 03 jun. 2023.

ANIK, M. H. K. et al. A novel highly sensitive photonic crystal fiber sensor for detecting ph levels of acetic acid aqueous solution based on surface plasmon resonance. In: **2020 11th International Conference on Computing, Communication and Networking Technologies (ICCCNT)**. [S.l.: s.n.], 2020. p. 1–5.

BANNA, M. H. et al. Miniaturized water quality monitoring ph and conductivity sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 193, p. 434–441, 2014. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513014743>>.

BENREZGUA, E. et al. Synthesis and properties of copper doped zinc oxide thin films by sol-gel, spin coating and dipping: A characterization review. **Journal of Molecular Structure**, v. 1267, p. 133639, 2022. ISSN 0022-2860. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286022012959>>.

BILRO, L. et al. Optical sensors based on plastic fibers. **Sensors**, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 12, n. 9, p. 12184–12207, 2012.

BRASIL. **Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de setembro de 2017**. 2017. Disponível em: <<https://www.gov.br/saude/pt-br/composicao/sectics/farmacia-popular%20old/legislacao/prc-5-portaria-de-consolida-o-n-5-de-28-de-setembro-de-2017.pdf/view>>. Acesso em: 05 jun. 2023.

CHAUHAN, M.; SINGH, V. K. Fiber optic ph sensor using tio₂-sio₂ composite layer with a temperature cross-sensitivity feature. **Optik**, v. 212, p. 164709, 2020. ISSN 0030-4026. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402620305453>>.

CHEN, W.-H. et al. Self-referencing optical fiber ph sensor for marine microenvironments. **Talanta**, v. 225, p. 121969, 2021. ISSN 0039-9140. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914020312601>>.

CHOODUM, A. et al. A sol–gel colorimetric sensor for methamphetamine detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 215, p. 553–560, 2015. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515004335>>.

EL-NAHHAL, I. M.; ZOURAB, S. M.; EL-ASHGAR, N. M. Encapsulation of phenolphthalein ph-indicator into a sol-gel matrix. **Journal of dispersion science and technology**, Taylor & Francis, v. 22, n. 6, p. 583–590, 2001.

GARRIDO-MOMPARLER, V.; PERIS, M. Smart sensors in environmental/water quality monitoring using iot and cloud services. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 35, p. e00173, 2022. ISSN 2214-1588. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214158822000204>>.

HEIDARNIA, Z. et al. Comprehensive investigation on chalcogenide thin film coated multimode optical fiber: Visible evanescent-wave absorption refractometer. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 586, p. 121567, 2022. ISSN 0022-3093. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309322001752>>.

IBGE. **Cidades | IBGE**. 2021. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/18/16459>>. Acesso em: 05 jun. 2023.

ISLAM, S.; ALSHOAIBI, A. Self-assembled phenolphthalein functionalized zincite doped silica-anatase nanocomposite as fast responsive optical ph sensor. **Optical Materials**, v. 127, p. 112285, 2022. ISSN 0925-3467. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722003196>>.

ISLAM, S. et al. Thermally stable mesoporous ph dyes encapsulated titania nanocomposites for opto-chemical sensing. **Materials Research Bulletin**, v. 146, p. 111605, 2022. ISSN 0025-5408. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540821004025>>.

KAUR, G.; SINGH, M.; PATTERN, M. Impact of fibre nonlinearities in optical dwdm transmission systems at different data rates. **Optik**, Elsevier, v. 121, n. 23, p. 2166–2171, 2010.

KHANIKA, T.; SINGH, V. K. Pani-pva composite film coated optical fiber probe as a stable and highly sensitive ph sensor. **Optical Materials**, v. 88, p. 244–251, 2019. ISSN 0925-3467. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346718307791>>.

KHANJANZADEH, H.; PARK, B.-D. Covalent immobilization of bromocresol purple on cellulose nanocrystals for use in ph-responsive indicator films. **Carbohydrate Polymers**, v. 273, p. 118550, 2021. ISSN 0144-8617. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861721009371>>.

LIN, J. Recent development and applications of optical and fiber-optic ph sensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Elsevier, v. 19, n. 9, p. 541–552, 2000.

LIU, C. et al. Multiparameter sensor based on micro/nano-structured optical fiber and composites. **Heliyon**, v. 8, n. 10, p. e10941, 2022. ISSN 2405-8440. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844022022290>>.

LIU, Y. et al. Renewable antimony-based ph sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Elsevier, v. 928, p. 117085, 2023.

MAIA, L. S. P. et al. Optical current and magnetic field sensor using multimodal interference in fiber optics with carbon steel. **IEEE Sensors Journal**, IEEE, v. 22, n. 13, p. 12877–12885, 2022.

MARINHO, T. B. et al. Development of evanescent field optical fiber sensor for ph measurement using sol-gel technology. In: **2021 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC)**. [S.l.: s.n.], 2021. p. 1–3.

- MATIAS, I. R. et al. Evanescent field fiber-optic sensors for humidity monitoring based on nanocoatings. **IEEE Sensors Journal**, IEEE, v. 7, n. 1, p. 89–95, 2006.
- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Desenvolvimento da Aquicultura (PNDA) 2022-2032**. 2022. Disponível em: <=> <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/mpa/aquicultura-1/plano-nacional-de-desenvolvimento-da-aquicultura-pnda-2022-2032>. Acesso em: 05 jun. 2023.
- MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. **Introduction to linear regression analysis**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2021.
- MURPHY, K. et al. A low-cost autonomous optical sensor for water quality monitoring. **Talanta**, v. 132, p. 520–527, 2015. ISSN 0039-9140. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914014008236>>.
- NAIR, P. A. K. et al. A review on applications of sol-gel science in cement. **Construction and Building Materials**, v. 291, p. 123065, 2021. ISSN 0950-0618. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821008254>>.
- NAZARI, S. et al. Optimized formulation of polyaniline-pectin optical film sensor for ph measurement. **Materials Science and Engineering: B**, v. 294, p. 116517, 2023. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510723002593>>.
- QAZI, H. H.; MOHAMMAD, A. B. b.; AKRAM, M. Recent progress in optical chemical sensors. **Sensors**, Molecular Diversity Preservation International (MDPI), v. 12, n. 12, p. 16522–16556, 2012.
- RUBINO, A.; QUEIRÓS, R. Electrochemical determination of heavy metal ions applying screen-printed electrodes based sensors. a review on water and environmental samples analysis. **Talanta Open**, v. 7, p. 100203, 2023. ISSN 2666-8319. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666831923000243>>.
- SAHA, N. et al. A compact, highly sensitive ph sensor based on polymer waveguide bragg grating. **IEEE Photonics Journal**, v. 15, n. 2, p. 1–7, 2023.
- SENADO. **Pesca e aquicultura no Brasil: audiência mostra potencial de crescimento**. 2023. <<https://chat.openai.com/?model=text-davinci-002-render-sha>> Acesso em: 30 jun. 2023.
- SHI, J. et al. Remote magnetic field sensor based on intracavity absorption of evanescent field. **IEEE Photonics Journal**, IEEE, v. 8, n. 2, p. 1–7, 2016.
- SILVA, L. P. et al. A yellow to magenta multielectrochromic, ph sensor polymer based on 2,5-di(thienyl)pyrrole modified with methyl orange azo dye. **Synthetic Metals**, v. 292, p. 117241, 2023. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677922002351>>.
- SIMILA, H. O.; BOCCACCINI, A. R. Sol-gel bioactive glass containing biomaterials for restorative dentistry: A review. **Dental Materials**, v. 38, n. 5, p. 725–747, 2022. ISSN 0109-5641. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0109564122000598>>.
- SYEED, M. M. et al. Surface water quality profiling using the water quality index, pollution index and statistical methods: A critical review. **Environmental and Sustainability Indicators**, Elsevier, p. 100247, 2023.

THORLABS. **CCS200/M - Espectrômetro de Banda 200nm - 1000nm, metrico**. 2012. <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=CCS200/M#ad-image-2>>. Acesso em: 29 jun. 2023.

THORLABS. **B30440C - Conector de fibra optica multimodo tipo FC/PC, virola de ceramica, 440 um, para BFT1**. 2015. <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=B30440C>>. Acesso em: 27 jun. 2023.

THORLABS. **BFT1 - Terminacao temporaria para fibra**. 2015. <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=BFT1>>. Acesso em: 27 jun. 2023.

THORLABS. **Thorlabs - SLS201L/M Stabilized Tungsten-Halogen Light Source**. 2016. <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=SLS201L/M>>. Acesso em: 14 jun. 2023.

THORLABS. **Thorlabs - SLS201L/M Stabilized Tungsten-Halogen Light Sources User Guide**. 2016. <https://www.thorlabs.com/drawings/e4a561e0b9a2cd4d-7C385007-0F7D-E316-7DCF546005DEDAEE/SLS201L_M-Manual.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2023.

THORLABS. **Thorlabs - 470 nm, 14 mW (Min) Fiber-Coupled LED, 1000 mA, SMA, M470F4**. 2022. <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=M470F4>>. Acesso em: 18 jun. 2023.

THORLABS. **Thorlabs - Fiber-Coupled LED, 470 nm, M470F4, Spec Sheet**. 2022. <<https://www.thorlabs.com/drawings/2ace4c9533b48ede-11A99B7C-96B8-7FFD-EA396524D27EC218/M470F4-SpecSheet.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2023.

THORLABS. **Thorlabs - LED625E - 625 nm Epoxy-Encased LED, 9 mW, T-1 3/4**. 2022. <<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=LED625E>>. Acesso em: 18 jun. 2023.

THORLABS. **Thorlabs - Unmounted Single-Color LED, 625 nm, Spec Sheet**. 2022. <<https://www.thorlabs.com/drawings/2d04cf66b5948557-34B8D3A1-CECF-1F97-09BC76268C0E9EA9/LED625E-SpecSheet.pdf>>. Acesso em: 18 jun. 2023.

TIMBÓ, Á. P. et al. ph optical sensor based on thin films of sol–gel with bromocresol purple. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 223, p. 406–410, 2016.

YANG, J. et al. Optical fiber current sensing based on a macro-bending no-core fiber structure and magnetic fluid. **Optics Laser Technology**, v. 155, p. 108365, 2022. ISSN 0030-3992. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399222005229>>.

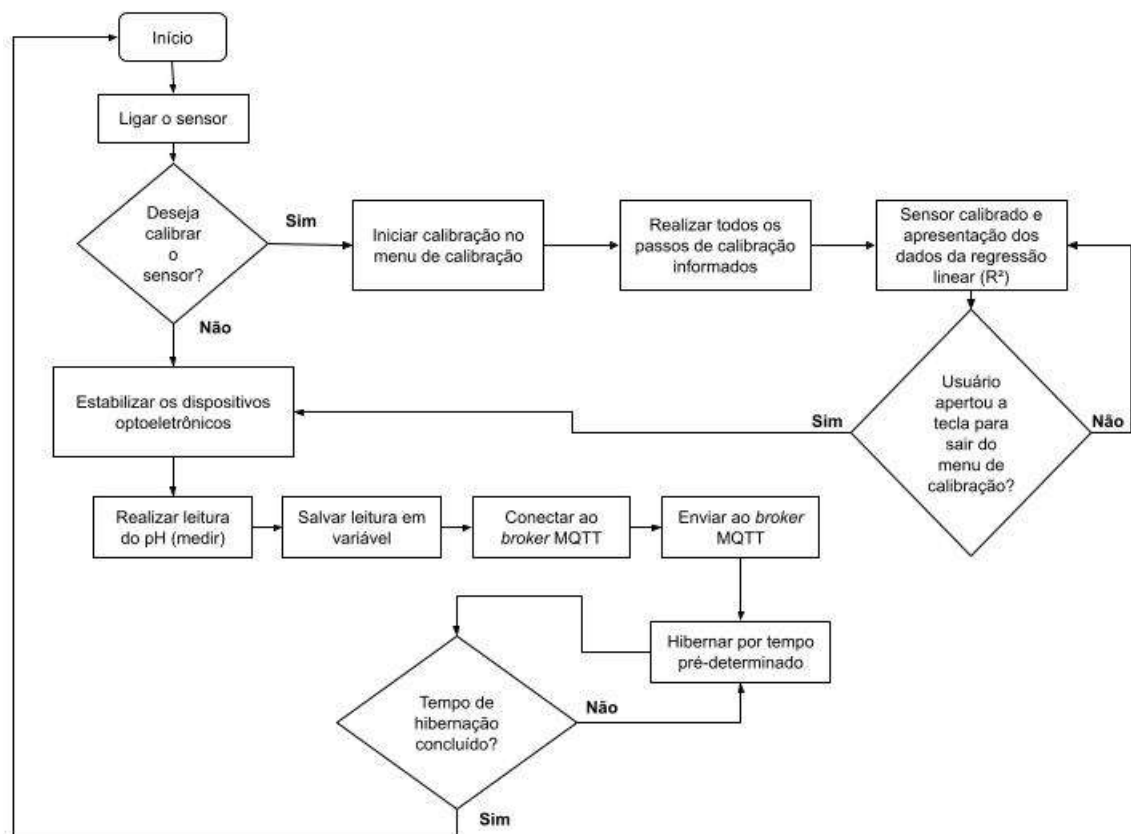
ZHANG, C.; XIE, S.; HAO, X. Electric field sensor based on evanescent field of micro-nano fiber and electro-optic polymer. In: IEEE. **2017 International Topical Meeting on Microwave Photonics (Mwp)**. [S.l.], 2017. p. 1–4.

Anexos

ANEXO A – Fluxograma de funcionamento do sensor

Na Figura 41 é apresentada o fluxograma de funcionamento da rotina automatizada do sensor que é definido pelo firmware programado no microcontrolador que foi projetado junto com a placa eletrônica.

Figura 41 – Fluxograma de funcionamento do sensor.



Fonte: Autor (2024).

ANEXO B – Firmware do sensor.

Abaixo segue o firmware do sensor utilizado para a rotina de automatização. Nele consta a lógica para calibração do sensor, medição, configuração do MQTT com broker e envio dos dados, registrar as medidas no armazenamento interno (EEPROM) e a rotina de hibernação/despertar para economizar energia da bateria. O firmware foi desenvolvido na IDE do Arduino utilizando a linguagem de programação C/C++ e foi programado na placa de desenvolvimento ESP32.

```
#include <EEPROM.h>
#include <Adafruit_ADS1X15.h>
#include <esp_sleep.h>
#include <WiFi.h>
#include <ArduinoJson.h>
#include <PubSubClient.h>

#define uS_TO_S_FACTOR 1000000 /* Conversion factor for micro
seconds to seconds */
#define TIME_TO_SLEEP 300 /* Time ESP32 will go to sleep (in seconds) */

//Adafruit_ADS1015 ads; /*Use this for the 12-bit version */
Adafruit_ADS1115 ads; /* Use this for the 16-bit version */

//mqtt
//const char* mqttServer = "indoorsense-iot.ddns.net";
const char* mqttServer = "147.182.237.182";
const int mqttPort = 1883;
const char* mqttUser = "indoorclient";
const char* mqttPassword = "p0r-ng-tv";

String clientID = "ESP32Client";
String clientID2 = clientID + (random(1,999));
const char* clientUserID = clientID2.c_str();

//wifi
const char* ssid = "indoorsense";
const char* password = "indoorsense";
WiFiServer server(80);
```

```
WiFiClient espClient;
PubSubClient cliente(espClient);

char mensagem[30];

const int numReadings = 10; // Número de amostras para a leitura

double vetoaux[3] = {0.18, 0.12, 0.06}; //Vetor utilizado
para a calibração manual(testes)

float pHTriplicata[3];
String leiturapH[3] = {"A solução padrão de pH4", "A solução padrão de pH6",
"A solução padrão de pH8"}; // Atualizar as legendas quando mudar
os valores para calibração.

//Variaveis da leitura analógica suavizada(smoothing)

int readings[numReadings];      // the readings from the analog input
int readIndex = 0;              // the index of the current reading
int total = 0;                  // the running total
int average = 0;                // the average
float Medicao = 0;

int menu = 6; // Variavel de controle dos menus.
0 menu 6 é o menu do relógio (contagem de 120 segundos).
// 0 código já começa no relógio para depois ir para medição.
Se o usuário pedir para calibrar, daí é que vem para calibração.
int i = 0;

//Variaveis de controles da calibração a - controla o vetor de string leiturapH,
z é o número de amostras para pH, nesse exemplo são 3 (4,6,8)
e por fim c controla a amostra da triplicata
int a = 0, z = 3, c = 0;
//Z precisa variar ao mudar os parametros, porque são pH 4, 6 e 8, por exemplo.
Se for 4, 6, 8, 10 -> z = 4.

int relógio = 120; // Cronometro para leitura e estabilização do LED/amostra
de pH/Fotodiodo
```

```
unsigned long previousMillis = 0;
//Utilizado no relógio (menu 6) como delay de 1s
unsigned long previousMillis_sleep = 130000; //
Utilizado no relógio para entrar no modo deep_sleep depois de medir

//Coeficientes de calibração
double values[3] = {4, 6, 8}; //y precisa variar ao mudar os parametros
double points2[3]; //precisa variar ao mudar os parametros
typedef struct c
{
    float a;
    float b;
    float r2;
} coeffs;

coeffs linearEq;

//Inicializando funções
coeffs linearRegression(double points[],
int sizePoints, double values[], int sizeValues);

void escreveEEPROM(float numero, int addr);

float leEEPROM(int addr);

void flagEEPROM(float A, float B, int addr);

void setup() {
    // put your setup code here, to run once:
    Serial.begin(9600);
    Serial.println("Aperte a letra 'c' em minúsculo (sem as aspas simples)

    para iniciar a calibração:");

    pinMode(13, OUTPUT); // Pino do LED

    // Inicia o vetor de leitura como 0 em todos os indices
```

```
for (int thisReading = 0; thisReading < numReadings; thisReading++) {
  readings[thisReading] = 0;
}
//Inicia a eeprom com o size de 1000
if (!EEPROM.begin(1000)) {
  Serial.println("Failed to initialise EEPROM");
  Serial.println("Restarting...");
  delay(1000);
  ESP.restart();
}
//Caso o ads não inicie, essa mensagem irá sinalizar o erro
if (!ads.begin()) {
  Serial.println("Failed to initialize ADS. Please verify the ADS
and restart the ESP32.");
  while (1);
}

Serial.println();
}

void loop() {
  int16_t adc0, adc1, adc2, adc3;
  float volts0, volts1, volts2, volts3;

  WiFiClient client = server.available();
  client.println("Server iniciado!");
  //Serial.println("Server iniciado!");
  client.println("Aguardando medidas de pH...");
  //Serial.println("Aguardando medidas de pH...");

  // Menu 2 responsável por ler o valor de medição do pH
  if (menu == 2) {
    total = total - readings[readIndex];
    // read from the sensor:
    readings[readIndex] = ads.readADC_SingleEnded(0);
    // add the reading to the total:
    total = total + readings[readIndex];
    // advance to the next position in the array:
    readIndex = readIndex + 1;
```

```
if (readIndex >= numReadings) {
    readIndex = 0;
}

// calculate the average:
average = total / numReadings; // Média dos valores do AD
em bits (atualmente 10 leituras do AD).
float valor = leEEPROM(10);
float valor1 = leEEPROM(13);
int comparador = EEPROM.read(0);

Serial.print("Valor de b: ");
Serial.println(valor);
Serial.print("Valor de a: ");
Serial.println(valor1);

float pH = average * 6.144 / pow(2, 15); // Média dos valores do AD em
volts(atualmente 10 leituras do AD).
Serial.print("Valor average: ");
Serial.println(pH); // Tensão do AD (média dos 10 valores).
Serial.print("Valor do pH: ");

if (comparador == 0) {
    Medicao = -1 * valor + -1 * valor1 * (pH); // Da equação da reta
    (y = ax + b), medicao é o y, valor é o b, valor1 é o a, pH é o x.
} else if (comparador == 1) {

    Medicao = -1 * valor + valor1 * (pH);

} else if (comparador == 2) {
    Medicao = valor + -1 * valor1 * (pH);

} else if (comparador == 3) {
    Medicao = valor + valor1 * (pH);
}
```

```
reconnectawifi();
delay(1000);
reconnectabroker();

Serial.println(Medicao); // Esta variável "Medicao" é o valor do pH medido
                        // pelo nosso sensor. Dado que será enviado via WiFi/Serial para o operador.
Serial.flush();
client.println(Medicao);
client.flush();

delay(1000);

//Envia dados para mqtt server

//    sprintf(mensagem, "", Medicao);
//    cliente.publish("fotonica/sensor/ph-001", mensagem);
//    Serial.print("Mensagem enviada ao MQTT: ");
//    Serial.println(mensagem);
StaticJsonBuffer<300> JSONbuffer;
JsonObject& JSONencoder = JSONbuffer.createObject();

JSONencoder["device"] = "001";
JSONencoder["sensorType"] = "pH";
JsonArray& values = JSONencoder.createNestedArray("values");

values.add(Medicao);
delay(1000);

char JSONmessageBuffer[100];
JSONencoder.printTo(JSONmessageBuffer, sizeof(JSONmessageBuffer));
Serial.println("Sending message to MQTT topic..");
Serial.println(JSONmessageBuffer);
Serial.flush();

if (cliente.publish("fotonica/sensor/ph-001", JSONmessageBuffer) == true) {
    Serial.println("Success sending message");
} else {
    Serial.println("Error sending message");
}
```

```
//Serial.flush();
//client.flush();
//delay(1000);

/*
  if (client){
    Serial.println("Novo client conectado!");
    //String currentLine = "";
    while (client.connected()) {
      if (client.available()) {
        client.println(Medicao);
        client.flush();
        //client.println(count);
        //count++;
      }
    }
  } */

unsigned long currentMillis = millis();

if (Serial.read() == 99) {
  Serial.println("Aperte a letra 'c' em minúsculo (sem as aspas simples)
  para iniciar a calibração:");
  menu = 0;
  // Menu para confirmar se o usuário vai calibrar ou não.
  i = 0;
}

if (currentMillis >= previousMillis_sleep) { // colocar em 10000 (10 segs)
  WiFi.disconnect();
  cliente.disconnect();
  esp_sleep_enable_timer_wakeup(uS_TO_S_FACTOR * TIME_TO_SLEEP);
  esp_deep_sleep_start();
}
}

// Menu responsável pela interação do usuário que deseja
calibrar o dispositivo
```

```
if (menu == 0 && (Serial.available() > 0)) {
  char c = Serial.read();
  Serial.println(c);
  // Serial.println("Aperte C para iniciar a calibração");

  if (c == 99 && i == 0) {
    Serial.println("-----Iniciando Calibração
    -----");
    Serial.println("Digite 's' para prosseguir ou 'n' para retornar:");
    i = 1;
  }
  if (c == 115 && i == 1) {
    Serial.println("Insira a solução padrão de pH correspondente");
    Serial.println("3 - pH 4");
    Serial.println("1 - pH 6");
    Serial.println("1 - pH 8");
    Serial.println("/-----/");
    menu = 6; // Função relógio para ligar o LED/Fotodiodo e
    estabilizar os dados para a calibração (calibração será no menu 1).
    i = 2;
  }

  else if (c == 110 && i == 1) {
    Serial.println("Retornando");

    Serial.println("Aperte C para iniciar a calibração");
    i = 0;
    menu = 2;
  }
}

// Menu de calibração para o valor mais baixo será feito uma triplicata,
para os demais serão apenas armazenados no vetor points[2]
responsável pela função de calibrar
if (menu == 1) {
  while (a < z) {
    if (a == 0) {

      while (c < 3) {
        Serial.println(leiturapH[a]);
```

```
Serial.println(c + 1);
total = total - readings[readIndex];
readings[readIndex] = ads.readADC_SingleEnded(0);
total = total + readings[readIndex];
readIndex = readIndex + 1;

if (readIndex >= numReadings) {
    readIndex = 0;
}

float armazenamentoTriplicata = total / numReadings;

Serial.println(armazenamentoTriplicata * 6.144 / 32768);
delay(500);
if (Serial.read() == 115) { // 115 é a letra s para salvar.

    pHTriplicata[c] = armazenamentoTriplicata * 6.144 / 32768;

    Serial.print(c + 1);
    Serial.print(" valor salvo: ");

    Serial.println(pHTriplicata[c]);
    delay(1000);
    c++;
}
}

float media = (pHTriplicata[0] + pHTriplicata[1] + pHTriplicata[2])
/ 3;
// Media da triplicata do pH mais ácido.
float desvioP = sqrt((pow((pHTriplicata[0] - media), 2)
+ pow((pHTriplicata[1] - media), 2) + pow((pHTriplicata[2]
- media), 2)) / 2);
// Cálculo do desvio padrão da amostra a ser medida.
//points2[a] = vetoaux[a];
// Aqui salva o valor de teste de calibração na variável points2
que será salva na EEPROM.
points2[a] = media;
// Aqui salva o valor REAL da medição em points2
```

```
    que depois irá para a EEPROM.
    escreveEEPROM(media, 28);
    escreveEEPROM(desvioP, 31);
    a++;

} else {

    Serial.println(leiturapH[a]);
    total = total - readings[readIndex];
    readings[readIndex] = ads.readADC_SingleEnded(0);
    total = total + readings[readIndex];
    readIndex = readIndex + 1;
    if (readIndex >= numReadings) {

        readIndex = 0;
    }

    float armazenamento = total / numReadings;
    Serial.println((armazenamento * 6.144 / 32768));
    delay(500);
    if (Serial.read() == 115) {
        //points2[a] = vetoaux[a];
        // Aqui salva o valor de teste de
        calibração na variável points2 que será salva na EEPROM.
        points2[a] = (armazenamento * 6.144 / 32768);
        // Aqui salva o valor REAL da medição em points2 que
        depois irá para a EEPROM.
        Serial.print("Valor salvo: ");
        Serial.println((armazenamento * 6.144 / 32768));
        delay(1000);
        a++;

    }
}

c = 0;
```

```
a = 0;
menu = 4;

int sizePoints = sizeof points2 / sizeof * points2;
int sizeValues = sizeof values / sizeof * values;
linearEq = linearRegression(points2, sizePoints, values, sizeValues);
flagEEPROM(linearEq.b, linearEq.a, 0);
escreveEEPROM(linearEq.b, 10);
escreveEEPROM(linearEq.a, 13);

// digitalWrite(Led, LOW);

}
//Menu responsável por nos fornecer a equação correspondente
if (menu == 4) {
    Serial.println("/-----/");
    Serial.println("Equação e R2");
    Serial.print(linearEq.b);
    Serial.print(" + ");
    Serial.print(linearEq.a);
    Serial.print("x");
    Serial.println(" ");
    Serial.print("R2 = ");
    Serial.println(linearEq.r2);

    Serial.println("Aperta 'q' em minúsculo e sem aspas simples para SAIR:");

    delay(250);
    if (Serial.read() == 113) {
        // Caso o Botão1 seja pressionado, ele incrementará a variavel I,
        // que por sua vez trocará o parametro menu = 2;
        // Volta para o menu de medição.
    }
}
// Menu responsável pelo cronometro de estabilização da leitura das amostras
// e do LED/Amostra de pH/Fotodiodo na hora de medir e na hora de calibrar.
if (menu == 6) {

    digitalWrite(13, HIGH); // Liga CAT para ligar o LED
```

```

    total = total - readings[readIndex];
    readings[readIndex] = ads.readADC_SingleEnded(0);
    total = total + readings[readIndex];
    readIndex = readIndex + 1;
    if (readIndex >= numReadings) {

        readIndex = 0;
    }
    unsigned long currentMillis = millis(); // Inicia a contagem
    dos milissegundos do clock da ESP32. Antes desta linha é zero.
    // Serial.println("Aguarde...");
    if (relogio == -1) {
        if (i == 2) { // Para i == 2, que é quando o usuário pediu para
            calibrar, vai para o menu 1 para fazer a calibração.
            menu = 1;
        } else {
            menu = 2; // Para i diferente de 2, ou seja, quando
            o usuário pediu para medir, vai para o menu 2 para a medição.
        }
        relogio = 30;
    }
    else if (currentMillis - previousMillis >= 1000) {
        previousMillis = currentMillis;
        Serial.println(relogio);
        relogio--;
    }
}

//Menu 10 utilizado para testes da leitura da EEPROM
/*if (menu == 10) {
    Serial.println(leEEPROM(10));
    Serial.println(leEEPROM(13));
}*/
}

//Função de calibração - retorna b,a, e r2
coeffs linearRegression(double points[],
int sizePoints, double values[], int sizeValues) {

```

```

coeffs results;
if (sizePoints == sizeValues) {
    int n = sizePoints;
    int k;
    float *Vx, *Vy;
    float R, R2, a, b, somax = 0, somay = 0, somaxy = 0, somax2 = 0,
    somay2 = 0;
    Vx = (float*) malloc(n * sizeof(float));
    Vy = (float*) malloc(n * sizeof(float));
    for (k = 1; k <= n; k++) {
        Vx[k - 1] = points[k - 1];
        Vy[k - 1] = values[k - 1];
        somax = somax + Vx[k - 1];
        somay = somay + Vy[k - 1];
        somaxy = somaxy + Vx[k - 1] * Vy[k - 1];
        somax2 = somax2 + pow(Vx[k - 1], 2);
        somay2 = somay2 + pow(Vy[k - 1], 2);
    }

    R = (n * somaxy - somax * somay) / (sqrt(n * somax2 - pow(somax, 2))
    * sqrt(n * somay2 - pow(somay, 2)));
    R2 = pow(R, 2);

    a = (n * somaxy - somax * somay) / (n * somax2 - pow(somax, 2));
    b = (somay - a * somax) / n;
    free(Vx);
    free(Vy);
    results.a = a;
    results.b = b;
    results.r2 = R2;
    return results;
}
else {
    Serial.print("Error invalid numbers");
    return results;
}
}

```

// Reconstroi o número armazenado que foi particionado em 3

diferentes endereços da eeprom

```
float leEEPROM(int addr) {  
    int parte1 = EEPROM.read(addr);  
    int parte2 = EEPROM.read(addr + 1);  
    int parte3 = EEPROM.read(addr + 2);  
    float valor_original = ((float)parte3 / 100 + (float)parte2) *  
    10 + (float)parte1 / 100;  
    return valor_original;  
}
```

//Particiona um número float em 3 endereços seguidos da eeprom

```
void escreveEEPROM(float numero, int addr) {  
    int endereco1 = addr;  
    int endereco2 = addr + 1;  
    int endereco3 = addr + 2;  
    int parteinteira = 0, partefrac = 0, parteinteira2 = 0, aux = 0,  
    numeroaux2 = 0;  
    if (numero < 0) {  
        numero = numero * -1;  
    }  
    parteinteira = numero;  
    partefrac = (numero - parteinteira) * 100;  
    float numeroaux = (float)parteinteira / 10;  
    numeroaux2 = numeroaux;  
    aux = (numeroaux - numeroaux2) * 100;  
    EEPROM.write(addr, partefrac);  
    EEPROM.write(addr + 1, numeroaux2);  
    EEPROM.write(addr + 2, aux);  
  
    EEPROM.commit();  
}
```

//na eeprom só permite números inteiros positivos de 0 a 255, portanto
essa flag é utilizada no código na hora de imprimir a medição,
para saber se o número de fato é positivo ou negativo

```
void flagEEPROM(float A, float B, int addr) {  
    if (A < 0 && B < 0) {  
        EEPROM.write(addr, 0);  
    }  
}
```

```
else if (A < 0 && B > 0) {

    EEPROM.write(addr, 1);

} else if (A > 0 && B < 0) {
    EEPROM.write(addr, 2);

} else if (A > 0 && B > 0) {
    EEPROM.write(addr, 3);

}

}

void reconectawifi()
{
    Serial.print("Conectando-se a ");
    Serial.println(ssid);
    WiFi.begin(ssid, password);

    while (WiFi.status() != WL_CONNECTED) {
        delay(500);
        Serial.print(".");
    }

    Serial.println("");
    Serial.println("WiFi conectada.");
    Serial.println("Endereço de IP: ");
    Serial.println(WiFi.localIP());

    server.begin();
}

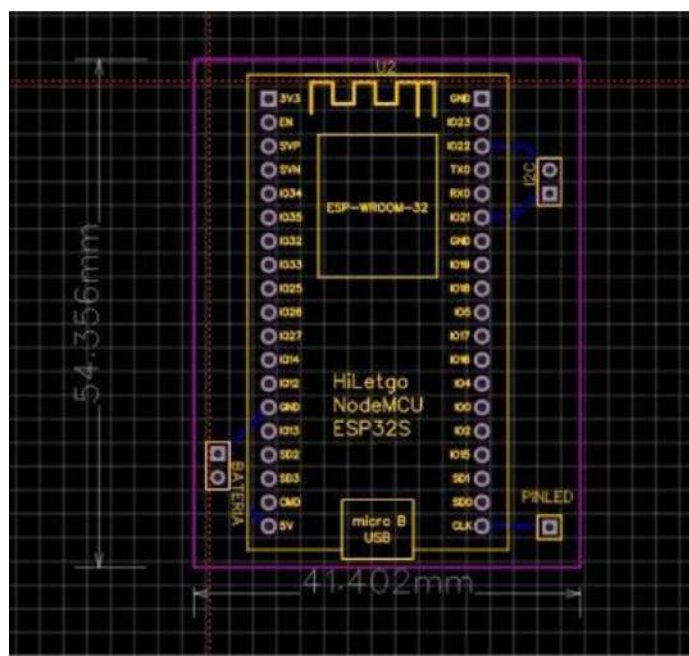
void reconectabroker()
{
    //Conexao ao broker MQTT
    cliente.setServer(mqttServer, mqttPort);
    while (!cliente.connected())
    {
```

```
Serial.println("Conectando ao broker MQTT...");
Serial.print("clientUserID: ");
Serial.println(clientUserID);
if (cliente.connect(clientUserID, mqttUser, mqttPassword))
{
    Serial.println("Conectado ao broker!");
}
else
{
    Serial.print("Falha na conexao ao broker - Estado: ");
    Serial.print(cliente.state());
    delay(2000);
}
}
```

ANEXO C – Placa de circuito

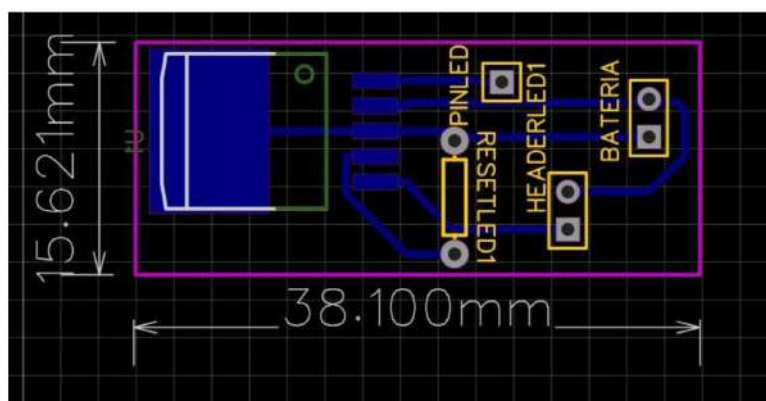
Na Figura 42 e 43 é possível visualizar os dois módulos de placa de circuito impresso que foram modelados e impresso utilizando ma prensa térmica e papel fotográfico em placa de cobre. A primeira imagem é referente a placa utilizada para o microcontrolador e a segunda imagem para o controlador de corrente que alimenta o LED, além da conexão com a alimentação elétrica que vem da bateria. As outras partes dos circuitos foram complementadas com fios e soldagem. A redução da quantidade de circuito foi com o objetivo de compactar ao máximo os componentes que seriam inseridos dentro do flutuador, devido ao espaço restrito.

Figura 42 – Placa de circuito impresso do sensor - Microcontrolador.



Fonte: Autor (2024).

Figura 43 – Placa de circuito impresso do sensor - Controlador de corrente e alimentação.



Fonte: Autor (2024).

ANEXO D – Ata da Defesa



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
Av. 13 de maio, 2081, - Bairro Benfica - CEP 60040-531 - Fortaleza - CE - www.ifce.edu.br

ATA

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE TELECOMUNICAÇÕES

Ata de defesa do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Telecomunicações, do Curso de Mestrado Acadêmico em Engenharia de Telecomunicações (PPGET), ofertado pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE, apresentado e defendido pelo mestrando **TIAGO BEZERRA MARINHO**.

No dia 19 de abril de 2024, às 10 horas, foi realizada a defesa de dissertação do mestrando **TIAGO BEZERRA MARINHO** sob o título: "SENSOR EM FIBRA ÓPTICA POR CAMPO EVANESCENTE PARA MEDIÇÃO DE PH EM ÁGUA COM O USO DA TECNOLOGIA SOL-GEL". Obedecendo ao disposto no Regulamento do PPGET, a Banca Examinadora foi constituída pelos seguintes professores: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães (orientador) - IFCE Campus Sobral, Marcos Erick Rodrigues da Silva - IFCE Campus Fortaleza, como membro externo o Prof. Dr. João Batista Rosa Silva - UFC.

O professor orientador apresentou o mestrando e os membros da Banca Examinadora bem como explicitou a dinâmica da defesa. Em continuidade, o presidente cedeu a palavra ao mestrando para expor seu trabalho de pesquisa. Uma vez concluída a exposição pelo mestrando, a Banca Examinadora procedeu às avaliações, sendo assegurado ao mestrando o direito de resposta ou de esclarecimento. Continuando o processo, a Banca Examinadora reuniu-se privativamente para emitir o parecer e, sequencialmente, informou ao mestrando que a sua dissertação foi considerada:

☒ aprovado

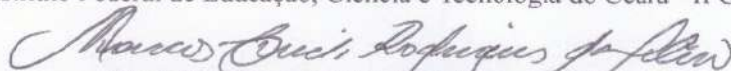
☐ reprovado

A Banca Examinadora indicou, ainda, ajustes e procedimentos necessários para a consolidação da pesquisa.

Nada mais havendo a tratar, o presidente da Banca Examinadora lavrou esta Ata de Exame de defesa que, após assinada pelos seus membros, será encaminhada à Coordenação do PPGET/IFCE para registro acadêmico na documentação do mestrando.


Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães - orientador

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Prof. Dr. Marcos Erick Rodrigues da Silva

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE


Prof. Dr. João Batista Rosa Silva

Universidade Federal do Ceará - UFC

Mestrando: **TIAGO BEZERRA MARINHO**