



Universidade de Aveiro
Ano 2012

Departamento de Engenharia de
Materiais e Cerâmica

SANDRA FILIPA
HENRIQUES CORREIA

MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS PARA
SENSORES ÓTICOS



**SANDRA FILIPA
HENRIQUES CORREIA**

**MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS PARA
SENSORES ÓTICOS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Materiais e Dispositivos Biomédicos, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António Dias Carlos, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Rute Amorim Sá Ferreira André, Professora Auxiliar com Agregação do Departamento de Física e Investigadora Auxiliar no laboratório associado CICECO da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais.

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutor Pedro Alberto da Silva Jorge
Investigador Auxiliar do INESC - Porto

Prof. Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof.^a Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André
Professora Auxiliar Convidada com Agregação da Universidade de Aveiro
Investigadora Auxiliar no laboratório associado CICECO da Universidade de Aveiro

agradecimentos

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação contou com várias contribuições que, de uma forma ou outra, se tornaram partes essenciais na sua construção.

Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores, o Professor Doutor Luís Carlos e a Professora Doutora Maria Rute André pelo permanente apoio, disponibilidade e ajuda.

Ao Doutor Paulo Antunes pela preciosa e incondicional ajuda e ao Mestre João Prata pelo auxílio técnico.

À Doutora Patrícia Lima pela ajuda na síntese do material e à Professora Doutora Isabel Salvado por ter disponibilizado o equipamento de deposição do material sobre as fibras óticas.

Ao Doutor Carlos Vicente pela explicação técnica para a medição de ângulos de contacto e ao Mestre Carlos Marques pela ajuda na gravação das redes de Bragg.

Ao Professor Doutor Paulo André pela orientação e ajuda no tratamento de dados e ao Instituto de Telecomunicações – Pólo de Aveiro por facultar as instalações e o material necessários para a realização do trabalho.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia pela ajuda financeira.

Ao Sérgio pela compreensão, companheirismo e paciência.

A todos os meus amigos que me acompanharam neste processo, em especial, à Marília por ser a amiga de todas as horas.

O agradecimento mais importante é dirigido à família, em especial aos meus pais e avós pela presença e apoio.

A todos, muito obrigada!

palavras-chave

redes de Bragg; sensores de fibra ótica; humidade relativa; híbridos de organo-sílica.

resumo

Neste trabalho é proposto um sensor de humidade relativa (HR) com base numa rede de Bragg inscrita em fibra ótica, associada a um revestimento de um material híbrido à base de organo-sílica, preparado pelo método sol-gel. Este tipo de sensor beneficia das principais vantagens da tecnologia ótica, tais como a possibilidade de multiplexagem de um grande número de diferentes sensores na mesma fibra ótica, reduzindo a necessidade de cablagem múltipla e pesada utilizada nos sensores eletrónicos convencionais. O revestimento de organo-sílica tem uma forte adesão à fibra ótica e a sua expansão é reversivelmente afetada pela alteração dos valores de HR (15,0 – 95,0 % HR) do ambiente circundante, permitindo uma sensibilidade melhorada devido à presença de um componente inorgânico silicioso.

keywords

fiber Bragg gratings; optical fiber sensors; relative humidity; organo-silica hybrid.

abstract

In this work we proposed a relative humidity (RH) sensor based on a Bragg grating written in optical fiber, associated with a coating of organo-silica hybrid material prepared by the sol-gel method. This type of sensor benefits from the main advantages of the optical technology such as possibility to multiplex a large number of different sensors into the same optical fiber, reducing the need for multiple and heavy cabling used in traditional electronic sensing. The organo-silica-based coating has a strong adhesion to the optical fiber and its expansion is reversibly affected by the change in the RH values (15.0-95.0%) of the surrounding environment, allowing an increased sensitivity due to the presence of a siliceous-based inorganic component.

Índice

o júri

agradecimentos

resumo

abstract

Lista de acrónimos

Lista de símbolos

Lista de figuras

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento, motivação e objetivos	1
1.2	Comunicações científicas	1
2	Sensores de humidade relativa	2
2.1	Sensores convencionais	2
2.2	Sensores de fibra ótica	4
2.2.1	Sensores gravados na fibra ótica	7
3	Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	21
4	Construção do sensor	31
4.1	O híbrido	31
4.1.1	Ângulo de contacto e tensão superficial	33
4.1.2	Viscosidade	37
4.1.3	Deposição do material sobre fibra ótica	38
4.2	Redes de Bragg	42
4.3	Caracterização dos sensores	43
5	Conclusões e perspetivas futuras	50
6	Referências	52
Anexo A		59

Lista de acrónimos

CCD	Dispositivo de acoplamento de carga (<i>Charge Coupled Device</i>)
d-U(600)	Di-ureasil
d-UPTES	Di-ureiapropiltriétoxisilano
FBG	Rede de Bragg em fibra ótica (<i>Fiber Bragg Grating</i>)
HCl	Ácido clorídrico
HOI	Híbrido orgânico-inorgânico
HR	Humidade relativa
ICPTES	Isocianatopropiltriétoxisilano
IV	Infravermelho
LB-ADSA	Análise da forma assimétrica de baixa ligação da gota (<i>Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis</i>)
O-I	Orgânico-Inorgânico
ORMOSILS	Silicatos organicamente modificados (<i>Organically Modified Silicates</i>)
PVA	Álcool polivinílico (<i>Polyvinyl Alcohol</i>)
rpm	Rotações por minuto
RIT	Reflexão interna total
TCFMI	Interferómetro modal de uma fibra de núcleo fino (<i>Thin Core Fiber Modal Interferometer</i>)
TDM	Multiplexagem por divisão temporal (<i>Time Division Multiplexing</i>)
TEOS	Tetraétoxisilano
THF	Tetrahidrofurano
TOPAS®	Copolímero de olefina cíclica

UV

Ultravioleta

WDM

Multiplexagem por divisão espectral (*Wavelength Division Multiplexing*)

Lista de símbolos

$\Delta\lambda_B$	Variação do comprimento de onda de Bragg
A_f	Área da secção transversal da fibra
A_p	Área da secção transversal do revestimento polimérico
E_f	Módulo de Young da fibra
E_p	Módulo de Young do revestimento polimérico
K_s	Constante de calibração dos instrumentos de medida
P_e	Constante fotoelástica da fibra ótica
$S_{\Delta l}$	Sensibilidade da rede de Bragg à deformação
S_T	Sensibilidade térmica da rede de Bragg
W_a	Trabalho de adesão
n_{ef}	Índice de refração efetivo da fibra ótica
n_{ef}^{nu}	Índice de refração efetivo do núcleo da fibra
n_{ef}^{re}	Índice de refração efetiva do revestimento da fibra
p_{11}	Componente do tensor fotoelástico
p_{12}	Componente do tensor fotoelástico
Λ_{FI}	Período das franjas de interferência
$\alpha_{f(x)}$	Coefficiente de expansão térmica ou devido à humidade relativa (conforme a denotação atribuída a x) da fibra ótica
α_n	Coefficiente termo-ótico
$\alpha_{p(x)}$	Coefficiente de expansão térmica ou devido à humidade relativa (conforme a denotação atribuída a x) do revestimento polimérico
α_A	Coefficiente de expansão térmica

γ_L	Energia livre de superfície do líquido
γ_{LV}	Energia livre de superfície da interface líquido-vapor
γ_{LV}	Energia livre de superfície da interface líquido-vapor
γ_L^d	Componente dispersa da energia livre de superfície do líquido
γ_L^p	Componente polar da energia livre de superfície do líquido
γ_S	Energia livre de superfície do sólido
γ_{SL}	Energia livre de superfície da interface sólido-líquido
γ_{SV}	Energia livre de superfície da interface sólido-vapor
γ_S^d	Componente dispersa da energia livre de superfície do sólido
γ_S^p	Componente polar da energia livre de superfície do sólido
$\overline{\delta n_{ef}(z)}$	Variação do valor médio da modulação
$\delta n_{ef}(z)$	Perturbação induzida no índice de refração efetivo ao longo do eixo de propagação z
ε_{HR}	Deformação induzida na fibra ótica como resultado da expansão em volume do material devido à absorção de humidade
ε_T	Deformação induzida na fibra ótica como resultado da expansão térmica
ε_x	Deformação induzida na fibra (x denota humidade relativa ou temperatura)
ε_z	Elongação relativa ao longo do eixo z
λ_B	Comprimento de onda de Bragg
λ_{UV}	Comprimento de onda da radiação ultravioleta
ΔT	Variação da temperatura
ΔU	Variação dos valores de tensão
Δl	Variações mecânicas

Δn	Amplitude de modulação do índice de refração
Δx	Varição dos valores de humidade relativa ou de temperatura (conforme a denotação atribuída a x)
$\Delta \lambda$	Varição do comprimento de onda
η	Viscosidade
T	Temperatura
l	Forma mecânica da fibra
Λ	Período da modulação do índice de refração
α	Ângulo de incidência
ζ	Coefficiente termo-ótico da fibra
θ	Ângulo de contacto
ξ	Visibilidade das franjas gravadas
ν	Coefficiente de Poisson
$\phi(z)$	Varição do período ao longo da rede

Lista de figuras

Figura 2.1 – Imagem de microscopia ótica de uma fibra ótica. Retirada de apontamentos da unidade curricular de Optoeletrónica do Professor Paulo André.....	4
Figura 2.2 –Representação esquemática do princípio da reflexão interna total (RIT). Quando o ângulo de incidência é igual ao ângulo crítico (θ), o raio é refratado de maneira a permanecer no seu meio original (raio B). Qualquer raio que atinja a interface a um ângulo superior a θ , terá toda a sua luz refletida internamente (raio C). Para ângulos de incidência inferiores a θ , existe uma parte do raio que é refratado e outra parte que é refletida (raio A). Adaptada de http://www.britannica.com	5
Figura 2.3 - Representação esquemática do funcionamento de uma FBG com os respetivos espectros de transmissão e reflexão. Adaptada de [35].....	10
Figura 2.4 - Representação esquemática de gravação de redes de Bragg por máscara de fase. Adaptada de [35].	11
Figura 2.5 - Representação esquemática de gravação de redes de Bragg pelo método interferométrico. Adaptada de [35].	12
Figura 2.6 - Representação esquemática de gravação de redes de Bragg pelo método interferométrico com máscara de fase. Adaptada de [35].	12
Figura 3.1 - Representação esquemática da aplicação dos materiais híbridos nos campos industrial e académico. Adaptada de [55].....	22
Figura 3.2 – Pintura de um guerreiro Maia de Bonampak, México (melhorado por computador). Retirada de [57].	24
Figura 3.3 – Esquema das técnicas de processamento de híbridos compatíveis com o método sol-gel. Adaptada de [55].	27
Figura 3.4 – Fotografias de revestimentos de materiais híbridos O-I com propriedades anti-corrosão, de limpeza fácil, de resistência ao risco e decorativas. Adaptada de [55].	28
Figura 3.5 - Exemplos de aplicação dos híbridos O-I na área da energia: baterias flexíveis (esquerda), membranas utilizadas em células de combustível (centro) e células solares (direita). Adaptada de [55].	29
Figura 3.6 - Componentes eletrónicos fabricados a partir de híbridos O-I e sensores óticos de oxigénio e pH que fazem uso das boas propriedades destes materiais. Adaptada de [55].	29

Figura 3.7 - Exemplos da aplicação de híbridos O-I em cuidados de saúde e cosmética. Esquerda: encapsulamento de filtros UV em micropérolas protetoras de sílica para tratamento de acne e proteção solar; Centro: aplicação de híbridos para tratamento capilar (cosmética); Direita: híbridos O-I para aplicações dentárias. Adaptada de [55].	30
Figura 4.1 - Representação da estrutura molecular do d-U(600). Adaptada de [73].	32
Figura 4.2 – Representação esquemática da reação de síntese do d-U(600). Adaptada de [73].	32
Figura 4.3 - Representação da estrutura molecular do d-UPTES: cadeias de polioxietileno de diferentes comprimentos ligadas covalentemente a uma rede siliciosa através de grupos ureia. Adaptada de [73].	33
Figura 4.4 – Imagens de gotas de di-ureasil sob substratos de vidro (direita) e Teflon® (esquerda) a diferentes instantes: (a) e (b) t=0; (c) e (d) t=1,75 horas; (e) e (f) t=1,83 horas; (g) e (h) t=3,33 horas.	34
Figura 4.5 - Evolução temporal do ângulo de contacto do d-U(600) sobre o vidro e sobre o Teflon®. 36	36
Figura 4.6 – Evolução temporal da tensão superficial do di-ureasil de acordo com os valores de ângulo de contacto medidos.	37
Figura 4.7 - Evolução temporal da viscosidade do di-ureasil de acordo com os valores obtidos experimentalmente. Os valores de viscosidade estão apresentados em escala logarítmica.	38
Figura 4.8 – Imagens referentes aos métodos de deposição de material testados. As condições de deposição de cada uma das figuras estão detalhadas na tabela II. A referência de escala nas figuras corresponde ao diâmetro da fibra ótica sem revestimento híbrido.	40
Figura 4.9 - Imagens referentes a fibras com revestimento resultante de diferentes números de deposições, segundo o método de deposição selecionado: (a) 5 deposições; (b) 10 deposições; (c) 20 deposições (d) 40 deposições. A referência de escala nas figuras corresponde ao diâmetro da fibra ótica sem revestimento híbrido.	41
Figura 4.10 – Variação da espessura em função do somatório da viscosidade (η) associado ao número de deposições do material sobre a fibra. Os pontos referem-se sucessivamente a 5, 10, 20 e 40 deposições em instantes consecutivos. A linha a tracejado funciona como guia visual para a variação representada e a zona sombreada inclui os pontos que se encontram dentro dos limites de linearidade dos valores de viscosidade.....	42
Figura 4.11 – Espectro ótico das cinco redes de Bragg utilizadas nos sensores de humidade relativa testados.....	43

Figura 4.12 – Evolução temporal das condições impostas de temperatura e humidade relativa no interior da câmara térmica.....45

Figura 4.13 – Resposta à humidade relativa dos sensores testados na câmara térmica: (a) sensor A; (b) sensor B; (c) sensor C; (d) sensor D; (e) sensor E.46

Figura 4.14 – Comprimento de onda de Bragg para vários valores de humidade relativa a temperatura constante e ajuste à função de Richards, tipo 1: (a) sensor A ($R^2 > 0,99$), (b) sensor B ($R^2 > 0,99$) e (c) sensor E ($R^2 > 0,99$). A linha contínua representa a função de ajuste à equação (20). ...48

1 Introdução

1.1 Enquadramento, motivação e objetivos

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (em inglês, *WHO - World Health Organization*) a principal causa de morte no mundo é a doença cardiovascular. Um diagnóstico precoce de falha cardíaca depende, fortemente, da deteção de sinais biológicos emitidos pelo corpo humano. De entre os vários sintomas associados à doença cardíaca, destaca-se a transpiração e as grandes variações de temperatura corporal. É, então, de extrema importância a monitorização do valor de humidade relativa e temperatura da pele, uma vez que pode permitir um diagnóstico precoce da falha cardíaca.

Neste contexto, um dos desafios tecnológicos e científicos da atualidade é tornar possível a produção de sensores de humidade relativa e temperatura a baixo custo e em larga escala e que estes sejam biocompatíveis.

Assim, abrem-se novos desafios para a Ciência e Engenharia de Materiais, onde os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos se apresentam como candidatos para aplicações em novos sensores. Materiais deste tipo são compostos por componentes orgânicos e inorgânicos de características complementares. Da sua combinação resulta, muitas vezes, um material com propriedades distintas dos materiais que lhe deram origem. Esta é, talvez, a maior particularidade dos materiais híbridos: o facto das suas propriedades finais não serem apenas a soma das contribuições das duas partes que o constituem (orgânica e inorgânica), existindo também uma relação de sinergia entre elas.

O objetivo deste trabalho é desenvolver sensores óticos de temperatura e humidade relativa baseados em redes de Bragg, revestidos com materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e, posteriormente, dar ênfase à monitorização de sinais biomédicos.

1.2 Comunicações científicas

O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação faz parte da seguinte lista de comunicações:

S Correia, P Antunes, E Pecoraro, P Lima, H Varum, LD Carlos, RAS Ferreira, P André. *Optical fiber relative humidity sensor based on a FBG with a di-ureasil coating*, Sensors, vol.12, pp. 8847-8860, 2012. (Anexo A)

2 Sensores de humidade relativa

A quantificação da transpiração humana pode ser feita medindo a humidade relativa (HR) do ar junto à pele. A HR do ar define-se como a razão entre a quantidade de vapor de água presente na atmosfera e a quantidade máxima que a atmosfera pode conter. Para além do contexto biomédico, a monitorização da HR do ar é necessária em outros contextos, como, por exemplo, em meteorologia ou em estruturas de engenharia civil, entre outros, e, por isso, têm sido aplicadas várias técnicas para o efeito, como é o caso dos sensores mecânicos, eletrónicos ou óticos, descritos nas secções abaixo. De maneira a poder organizar os vários tipos de sensores existentes, Yeo e colaboradores publicaram uma revisão acerca das técnicas não óticas utilizadas para medição da humidade relativa e que técnicas baseadas em fibra ótica foram já demonstradas [1].

2.1 Sensores convencionais

Higrómetro mecânico

Os higrómetros baseiam-se na utilização de um material que expande na presença de humidade relativa e contrai na sua ausência. O material em questão pode ser o cabelo humano ou fibras sintéticas. Este material é ligado a um extensómetro de maneira a medir a alteração da forma causada pela alteração das condições de humidade relativa. Este método é barato e de fácil implementação. No entanto, tem um tempo de resposta longo e apresenta histerese e não-linearidade da resposta. Por estes motivos, torna-se inadequado para a maioria das aplicações onde as condições ambientais se alterem rapidamente [1].

Higrómetro de espelho arrefecido

Baseia-se na determinação da temperatura de ponto de orvalho através de uma técnica ótica. É bastante utilizado para a calibração de outros sensores, uma vez que permite obter medidas bastante precisas e fiáveis. Este equipamento contém um espelho onde ocorre condensação, controlada pela temperatura, e uma plataforma optoeletrónica com a função de monitorizar o sinal ótico refletido a partir da superfície do espelho. No caso da temperatura do espelho ser superior à temperatura do ponto de orvalho, é refletido o sinal máximo para o detetor do sensor optoeletrónico; se a temperatura do espelho baixar até ao ponto de orvalho, formam-se gotas na sua superfície, fazendo com que haja dispersão da luz, reduzindo o sinal refletido. Este método, apesar de ser bastante preciso, é caro e necessita de manutenção regular devido à suscetibilidade de contaminação superficial. Fornece resultados com precisão de $\pm 0,1$ °C [1].

Higrómetro de absorção ótica de infravermelhos (IV)

Baseia-se numa técnica de absorção dupla de comprimento de onda que faz uso de um comprimento de onda primário no qual se observa uma forte absorção de radiação ótica e um comprimento de onda secundário onde a absorção é negligível. A medição de humidade relativa é dada sob a forma de razão entre as transmissões nestes comprimentos de onda. Esta técnica permite a medição da absorção da água, com uma deriva negligível e, geralmente, tem um largo intervalo de operação [1].

Psicómetro

Consiste em dois termómetros, em que um tem a extremidade sensora coberta por uma malha porosa húmida para determinar a temperatura de bulbo húmido e o outro serve para medir a temperatura da amostra gasosa (temperatura de bulbo seco). A temperatura de bulbo seco é apenas a temperatura do ar, enquanto que a temperatura de bulbo húmido é a temperatura correspondente à evaporação da água e à transferência de calor latente. A evaporação no termómetro com a extremidade húmida é tanto maior quanto menor for a humidade relativa do ar, anulando-se quando a atmosfera está saturada de vapor de água. Este dispositivo é relativamente barato mas não é adequado para aplicações localizadas em áreas pequenas e fechadas e deve ter-se especial precaução no que respeita à malha que cobre o termómetro húmido para evitar a sua contaminação. Normalmente, oferece precisão de $\pm 0,2$ °C na temperatura e de $\pm 0,3\%$ HR, quando está a operar numa gama de temperaturas entre 5 e 80 °C [1].

Sensores eletrónicos

Este tipo de sensores possuem transdutores que se dividem principalmente em três categorias: capacitivos, resistivos e gravimétricos. No entanto, os mais utilizados são os baseados em transdutores capacitivos e resistivos, estando 75% do mercado deste tipo de sensores entregue aos sensores capacitivos. Estes baseiam-se nas alterações dielétricas de um filme fino higroscópico quando expostos a ambientes com humidade relativa. Os sensores resistivos apoiam-se no mecanismo de transdução que envolve a alteração da condutividade causada pela absorção da humidade relativa num material higroscópico. Este tipo de sensores é barato, tem baixo consumo energético, opera numa vasta gama de valores de HR, possui boa repetibilidade, mas apresenta dependência com a temperatura e sensibilidades cruzadas com algumas espécies químicas [1].

2.2 Sensores de fibra ótica

Perante as limitações inerentes aos sensores não-óticos, tais como a falta de precisão de alguns deles, o custo elevado, a necessidade de manutenção e a incapacidade de serem utilizados em ambientes de natureza perigosa ou explosiva ou, ainda, em situações em que é necessária imunidade a interferências eletromagnéticas, ou a utilização de vários sensores, foram desenvolvidos sensores de fibra ótica para ultrapassar tais problemas [1].

A fibra ótica monomodo padrão de sílica, representada na figura 2.1, tem uma estrutura cilíndrica e é constituída por um núcleo com cerca de 10 μm de diâmetro envolvido numa camada concêntrica com cerca de 125 μm , cujo índice de refração é menor que o do núcleo de maneira a permitir a reflexão total da luz, que é o mecanismo básico de propagação da luz em fibras óticas.

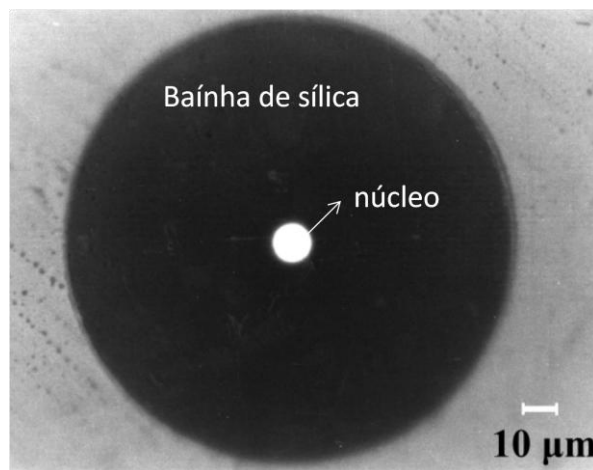


Figura 2.1 – Imagem de microscopia ótica de uma fibra ótica. Retirada de apontamentos da unidade curricular de Optoeletrónica do Professor Paulo André.

O princípio de reflexão interna total (RIT, figura 2.2) baseia-se nos fenómenos de refração e reflexão resultantes do facto de a luz se propagar numa interface de dielétricos com índices de refração diferentes. Existe uma situação limite para a refração onde um raio incidente com um determinado ângulo, menor que 90° , designado ângulo crítico, origina um raio refratado que se propaga paralelamente na interface entre os dois dielétricos. Qualquer raio incidente com um ângulo superior ao ângulo crítico não será refratado, mas será totalmente refletido.

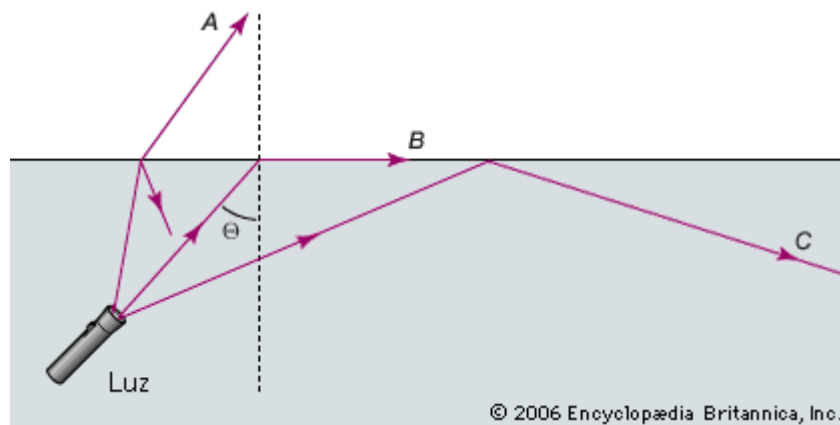


Figura 2.2 –Representação esquemática do princípio da reflexão interna total (RIT). Quando o ângulo de incidência é igual ao ângulo crítico (θ), o raio é refratado de maneira a permanecer no seu meio original (raio B). Qualquer raio que atinja a interface a um ângulo superior a θ , terá toda a sua luz refletida internamente (raio C). Para ângulos de incidência inferiores a θ , existe uma parte do raio que é refratado e outra parte que é refletida (raio A). Adaptada de <http://www.britannica.com>.

A fibra ótica é bastante utilizada como meio de transmissão de dados em redes de comunicação ótica, mas também pode ser inserido no campo dos sensores. Podem utilizar-se fibras óticas para medir várias grandezas como temperatura, tensão, deformação, índice de refração, aceleração e humidade relativa, uma vez que este tipo de sensores apresenta várias vantagens em relação aos sensores não óticos, como o facto de apresentarem peso e tamanho reduzido, baixas perdas de transmissão, imunidade a interferências eletromagnéticas e a capacidade de funcionamento em ambientes adversos, como os que apresentam natureza explosiva, e isolamento elétrico [2].

Os sensores de humidade relativa de fibra ótica têm sido amplamente utilizados em diversas áreas industriais e de engenharia civil, estando também a ser estudada a sua aplicação em situações de alta energia em que existe radiação ionizante no meio, uma vez que demonstram imunidade considerável quando comparados com outros sensores que se utilizam [3]. Estes sensores podem ser classificados segundo os métodos em que se baseiam que podem ser espectroscópicos [4-11], de onda evanescente [12-25], interferométricos [30-34] ou com gravação de redes na fibra [26-29]. As técnicas podem basear-se na alteração das propriedades óticas de um material em contacto com a humidade relativa ou então podem ser sensores análogos aos sensores que não se baseiam em fibra ótica, descritos anteriormente[1].

Sensores baseados em espectroscopia

O sinal ótico obtido é analisado, relacionando a medição da fluorescência ou da absorção com a concentração do analito em causa. A maior parte das configurações deste tipo têm como base reagentes sensíveis à humidade relativa acoplados à extremidade sensora da fibra, normalmente com o auxílio de um material polimérico[1].

Sensores baseados em absorção

Existem vários materiais e reagentes químicos que alteram as suas propriedades de absorção ótica com a alteração das condições de humidade relativa. Alguns exemplos destes reagentes são: cloreto de cobalto (CoCl_2), óxido de cobalto (Co_3O_4), rodamina B e, mais recentemente, alguns materiais como os polímeros eletrocromáticos e o filme biocrómico dopado com bacteriorodopsina, em que a medição é feita através da monitorização da variação da intensidade resultante da absorção que é devida à interação entre os reagentes químicos envolvidos e a humidade relativa [1].

Sensores baseados em fluorescência

Alguns investigadores observaram que alguns materiais apresentavam forte fluorescência em determinados comprimentos de onda. Quando o nível de humidade relativa era alterado, ocorria uma alteração no comprimento de onda emitido e também na intensidade de emissão [1].

Sensores de onda evanescente

Quando a luz se propaga numa fibra ótica, esta é guiada como resultado da reflexão interna total. Em cada ponto de RIT, a interferência entre os sinais incidente e refletido na interface núcleo/revestimento gera uma onda estacionária que se estende para além do núcleo e entra no revestimento. Assim, cria-se um campo evanescente com uma amplitude que diminui exponencialmente com a distância à interface núcleo/revestimento (da ordem de grandeza do comprimento de onda)[1].

Este método permite que a fibra ótica seja utilizada como sensor intrínseco no qual o campo gerado na interface interage com o analito em causa (neste caso, a humidade relativa) que envolve a fibra, fornecendo informação resultante da absorção ótica, da alteração do índice de refração ou da dispersão[1].

Este tipo de sensores pode ter várias configurações. Normalmente, utiliza-se uma fibra ótica revestida com polímero, com uma secção em que esse revestimento é retirado de modo a poder ter acesso ao campo evanescente. Também a estrutura da fibra sem revestimento pode ser modificada

aquecendo e flectindo até a fibra ter uma forma em U, causando uma extensão do campo evanescente para além da interface, melhorando a interação entre a luz e o analito [1].

No grupo dos sensores de onda evanescente, encontram-se os sensores interferométricos. Este tipo de sensores, normalmente, possuem versatilidade geométrica em termos de *design* e têm um elevado nível de sensibilidade na medição. O mecanismo assenta no facto de existir uma perturbação nas propriedades de fase do sinal luminoso que se propaga na fibra provocada pelo ambiente externo [1].

2.2.1 Sensores gravados na fibra ótica

Sensores baseados em redes de Bragg

Uma rede de Bragg é um dispositivo ótico passivo que se baseia na modulação periódica do índice de refração do núcleo de uma fibra. Este tipo de sensores apresenta várias vantagens que estão associadas à fibra ótica em que a rede está gravada, referidas na secção 2.2, e, ainda, as vantagens inerentes à rede de Bragg em si: elevada relação sinal-ruído (cerca de 20 dB) e possibilidade de multiplexagem de vários sensores na mesma fibra. O comprimento de rede Bragg pode variar desde alguns milímetros até alguns centímetros [2].

As redes de Bragg gravadas em fibra ótica (FBG's) são estruturas criadas no núcleo da fibra através da exposição deste a um padrão de interferência ótica de radiação ultravioleta (UV). Assim, forma-se ao longo do núcleo da fibra uma perturbação periódica longitudinal do índice de refração, através de um mecanismo com o nome de fotossensibilidade. Quanto maior for o coeficiente de fotossensibilidade da fibra, menor é o tempo de exposição necessário para a gravação da rede, mantendo as condições experimentais. As fibras óticas convencionais de sílica com núcleo dopado com germânio possuem baixa fotossensibilidade, pelo que é necessário um tratamento adicional antes de proceder à gravação. Uma técnica bastante utilizada é a hidrogenação do núcleo da fibra, imediatamente seguida da gravação da rede [2].

Quando o comprimento de onda do sinal emitido satisfaz a condição de Bragg, os componentes refletidos em cada plano da estrutura são adicionados, resultando no sinal refletido. Quando a condição de Bragg não se verifica, os componentes ficam fora de fase e acabam por desaparecer.

O comprimento de onda de Bragg, λ_B , que é o comprimento de onda do modo de reflexão, é dado pela condição de Bragg de primeira ordem:

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

em que Λ é o período da modulação do índice de refração e n_{ef} é o índice de refração efetivo da fibra ótica [2,35].

A amplitude de modulação do índice de refração, Δn , normalmente, não excede valores da ordem dos 10^{-2} , sendo o valor típico $\Delta n \approx 10^{-4}$. Para uma FBG a funcionar na região do espectro dos 1500 nm, a frequência de modulação típica é de $\Lambda \approx 0,5 \mu\text{m}$. Qualquer variação nas propriedades físicas da fibra onde a rede se encontra, como variações de tensão mecânica ou temperatura, resultam em variações na estrutura da rede e, conseqüentemente, no comprimento de onda de Bragg [2,35].

A perturbação induzida no índice de refração efetivo ao longo do eixo de propagação z , é dada por:

$$\delta n_{ef}(z) = \overline{\delta n_{ef}(z)} \left\{ 1 + \xi(z) \cos \left[\frac{2\pi}{\Lambda} z + \phi(z) \right] \right\} \quad (2)$$

onde, $\overline{\delta n_{ef}(z)}$ representa a variação do valor médio da modulação, ξ a visibilidade das franjas gravadas, que pode assumir valores entre 0 e 1, Λ o período da rede e $\phi(z)$ descreve a variação do período ao longo da rede [2].

Sensibilidade das redes de Bragg a perturbações externas

Tendo em conta a equação (1), o comprimento de onda de Bragg depende do índice de refração efetivo do núcleo da fibra e do período do padrão de interferência e, assim, qualquer perturbação externa que atue sobre estes parâmetros pode ser quantificada pela deslocação do comprimento de onda de Bragg que tais perturbações provocam. A aplicação de uma tensão mecânica ou de variações de temperatura dá origem a uma alteração no índice de refração e no seu período. Tais alterações são quantificadas pelos coeficientes termo-ótico, fotoelástico e de expansão térmica [2,35].

A alteração do comprimento de onda de Bragg devido a variações térmicas, ΔT , e a deformações mecânicas, Δl , é dado por:

$$\Delta \lambda_B = 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{ef}}{\partial T} + n_{ef} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T + 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{ef}}{\partial l} + n_{ef} \frac{\partial \Lambda}{\partial l} \right) \Delta l \quad (3)$$

O primeiro termo da equação diz respeito ao efeito da variação da temperatura enquanto que os efeitos das perturbações mecânicas estão quantificados pelo segundo termo de (3) [35].

Se a rede em questão não estiver sujeita a perturbações mecânicas ($\Delta l = 0$), descreve-se o efeito da temperatura como:

$$\Delta\lambda_B = S_T\Delta T \quad (4)$$

em que S_T é a sensibilidade da rede à temperatura, dado por:

$$S_T = \lambda_B(\alpha_\lambda + \alpha_n) \quad (5)$$

$$\alpha_\lambda = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial T} \right) \quad (6)$$

$$\alpha_n = \frac{1}{n_{ef}} \left(\frac{\partial n_{ef}}{\partial T} \right) \quad (7)$$

onde α_λ é o coeficiente de expansão térmica (no caso da sílica, $\alpha_\lambda \approx 0,55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) e α_n é o coeficiente termo-ótico (no caso da sílica dopada com germânio, $\alpha_n \approx 8,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Para uma rede com comprimento de onda de Bragg centrado em 1550 nm, espera-se uma sensibilidade térmica de 13 pm/ $^\circ\text{C}$ [35].

Se a rede estiver apenas sujeita a perturbações mecânicas ($\Delta T=0$), o efeito destas perturbações é descrito como:

$$\Delta\lambda_B = S_{\Delta l} \varepsilon_z \quad (8)$$

em que $S_{\Delta l}$ é a sensibilidade à deformação, ao longo do eixo longitudinal z e ε_z é a alongação relativa ao longo do mesmo eixo. A sensibilidade a deformações mecânicas pode ser representada por:

$$S_{\Delta l} = \lambda_B (1 - \rho_e) \quad (9)$$

onde ρ_e é a constante fotoelástica efetiva, dado por:

$$\rho_e = \frac{n_{eff}^2}{2} [\rho_{12} - \nu(\rho_{11} + \rho_{12})] \quad (10)$$

em que ν representa o coeficiente de Poisson da sílica e ρ_{11} e ρ_{12} são componentes do tensor fotoelástico. Para um fibra de germano-silicato, tipicamente, os valores de ν , ρ_{11} e ρ_{12} são 0,16, 0,113 e 0,252, respetivamente. Se estes valores forem utilizados nas equações anteriores obtém-se uma sensibilidade à deformação de 1,2 pm/ $\mu\varepsilon_z$ [35].

Caracterização de redes de Bragg

A caracterização de uma FBG pode realizar-se fazendo uso dos seus espectros de reflexão e/ou transmissão (figura 2.3).

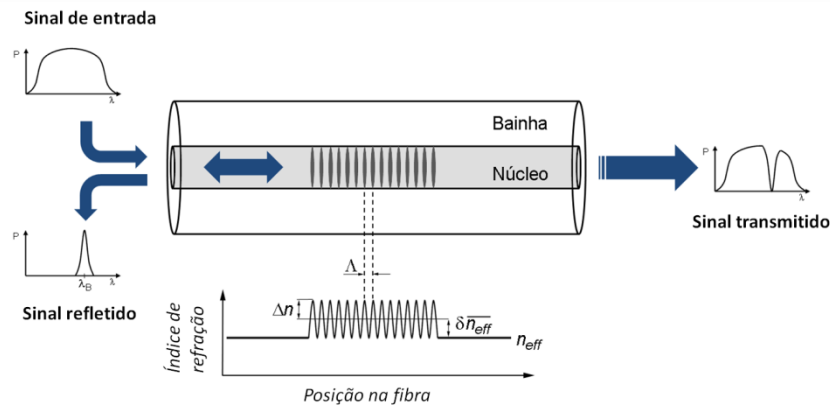


Figura 2.3 - Representação esquemática do funcionamento de uma FBG com os respetivos espectros de transmissão e reflexão. Adaptada de [35].

Gravação de redes de Bragg

Existem vários métodos que se podem utilizar para que ocorra a modulação do índice de refração do núcleo da fibra, sendo os mais comuns a gravação com máscara de fase, o método interferométrico e interferométrico com máscara de fase.

Gravação de FBG por máscara de fase

O método de gravação por máscara de fase (figura 2.4) utiliza este elemento ótico difrativo para modular no espaço o feixe UV. A máscara de fase é um elemento ótico de transmissão que contém uma sequência de perturbações na superfície de um substrato de sílica. Normalmente, é obtida através de processos holográficos ou litográficos com varrimento de feixe de eletrões [2].

Esta técnica envolve a incidência de duas ordens de difração no núcleo da fibra ótica, dando origem a um padrão de interferência. As máscaras de fase são construídas de modo a maximizar as ordens de difração 1 e -1 e a minimizar a ordem 0 [2,35].

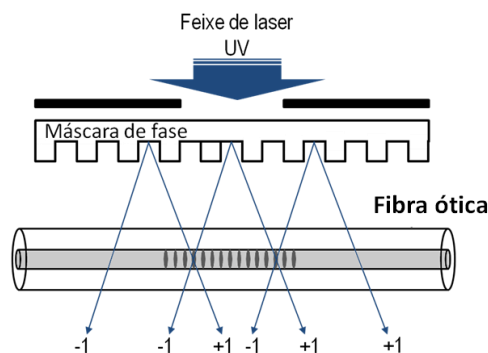


Figura 2.4 - Representação esquemática de gravação de redes de Bragg por máscara de fase. Adaptada de [35].

Gravação de redes de Bragg pelo método interferométrico

Os métodos interferométricos (figura 2.5) baseiam-se na divisão de um feixe laser em duas partes com amplitudes idênticas que são refletidas em espelhos laterais seguido de uma recombinação no núcleo da fibra para formar um padrão de interferência [2,35].

O período das franjas de interferência é dado por:

$$\Lambda_{FI} = \frac{\lambda_{UV}}{2\text{sen}(\alpha)} \quad (11)$$

onde λ_{UV} é o comprimento de onda da radiação [35].

Assim, verifica-se que o período da rede de Bragg é dependente do ângulo de incidência α e do comprimento de onda da radiação incidente λ_{UV} . Este comprimento de onda deve ser selecionado de acordo com a fotossensibilidade da fibra, enquanto que para o ângulo de incidência, α , não há limitações [35].

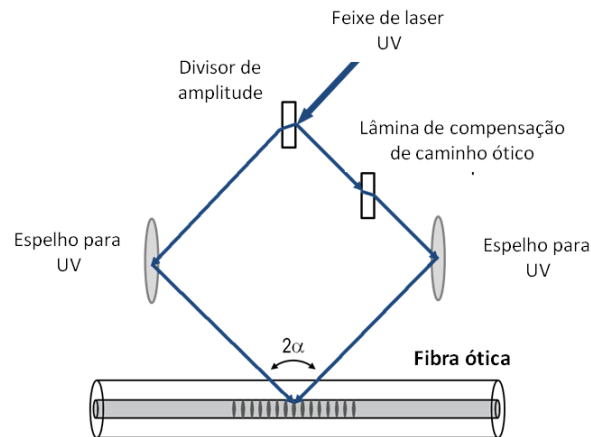


Figura 2.5 - Representação esquemática de gravação de redes de Bragg pelo método interferométrico. Adaptada de [35].

Gravação de redes de Bragg por interferômetro com máscara de fase

Esta técnica é semelhante à anterior, mas utiliza uma máscara de fase para dividir o feixe de radiação incidente (figura 2.6). As ordens de difração são então refletidas nos espelhos laterais e direcionadas para a fibra óptica onde vão formar um padrão de interferência. A utilização da máscara de fase possui a vantagem de simplificar o processo de alinhamento do feixe [35].

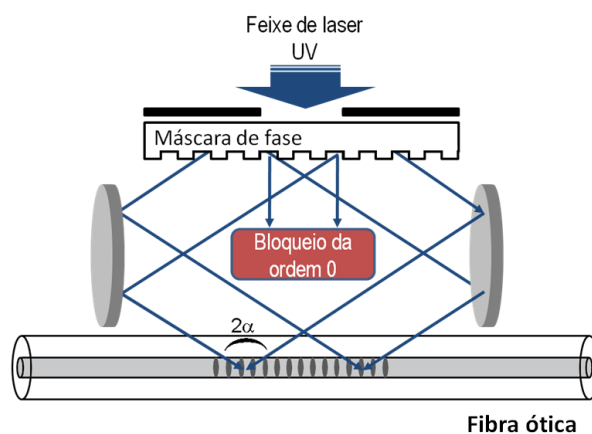


Figura 2.6 - Representação esquemática de gravação de redes de Bragg pelo método interferométrico com máscara de fase. Adaptada de [35].

As principais vantagens da utilização do interferómetro são a possibilidade de gravação de redes com comprimentos de onda de Bragg entre valores próximos de λ_{UV} até ao infinito (quando $\alpha=0$), tornando este método bastante mais flexível. No entanto, é necessário ter em atenção os fatores externos, nomeadamente as vibrações mecânicas dos espelhos, do divisor de amplitude ou de outro componente inserido no circuito e a turbulência do ar que pode deteriorar a gravação por instabilidade do padrão de interferência [35,36]. O método da máscara de fase é o mais comum, uma vez que é bastante simples e eficaz. As principais vantagens desta técnica são a baixa coerência necessária do feixe UV para a formação do padrão de interferência e a boa reprodutibilidade no processo de escrita para se obter comprimentos de Bragg específicos [36]. Assim, para este trabalho foi selecionado o método da máscara de fase.

Sensores com FBG

Os sensores baseados em FBG's têm sido alvo de grande investigação devido a apresentarem várias vantagens em relação aos sensores eletrónicos não óticos. Os sensores de FBG são parte intrínseca do cabo de fibra ótica que pode transmitir o sinal medido por longas distâncias, tem peso e tamanho reduzidos, são imunes a interferências eletromagnéticas, possuem isolamento elétrico, capacidade de funcionamento em ambientes adversos, não utilizam sinais elétricos, possuem a capacidade de multiplexagem de sensores e, por possuírem um tamanho reduzido, podem ser introduzidos no interior de vários tipos de estruturas [2,35].

Quando são utilizados em monitorização estrutural, os sensores com FBG's podem monitorizar: tensão em vigas de betão armado, tensão em infraestruturas de engenharia civil, o processo de cura de cimentos de betão, humidade relativa, nível de pH, aplicações geodinâmicas, entre outro tipo de variáveis [2,35].

Este tipo de equipamento pode ser utilizado para medir simultaneamente parâmetros dinâmicos e estáticos. Apresentam ainda um baixo tempo de resposta, dependente apenas do sistema de aquisição de sinal [35].

O sensor proposto neste trabalho é baseado neste tipo de dispositivo pelas inúmeras vantagens e possíveis aplicações e por já ter sido provada a sua aplicabilidade na medição de níveis de humidade relativa, como descrito abaixo nesta secção.

Os sensores químicos com base em FBG's possuem um material adequado a uma medida específica que induz um efeito secundário, seja ele térmico ou mecânico, ao qual a FBG é diretamente sensível [37].

A base de um sensor de humidade relativa de fibra ótica com a utilização de redes de Bragg é a utilização de um material que aumente de volume em contacto com a humidade relativa que pode ser colocado diretamente na fibra ótica. A expansão do material vai refletir-se na FBG, uma vez que provoca uma deformação mecânica, provocando uma alteração no comprimento de onda de Bragg [38].

A fibra ótica com FBG é imune à humidade relativa, daí a necessidade de revestimento com um material que lhe seja sensível e que funcione como um transdutor que converta a humidade relativa em deformação mecânica, a ser detetada pela FBG através de uma alteração no respetivo comprimento de onda de Bragg [38]. A alteração do comprimento de onda de Bragg por efeito da humidade relativa e da temperatura pode ser dada por [37]:

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = (1 - P_e)\varepsilon_{HR} + (1 - P_e)\varepsilon_T + \zeta \cdot \Delta T \quad (12)$$

onde ζ é o coeficiente termo-ótico da fibra e ε_{HR} e ε_T representam a deformação nela induzida na como resultado da expansão em volume do material higroscópico e à expansão térmica dos materiais e

$$\varepsilon_x = \left[\frac{A_h E_h}{A_h E_h + A_f E_f} \right] (\alpha_{h(x)} - \alpha_{f(x)}) \Delta x \quad (13)$$

onde A é a área da secção transversal do material, E é o módulo de Young do material, α é o coeficiente de expansão com a humidade relativa ou o coeficiente de expansão térmica e os subscritos h e f correspondem a material higroscópico e fibra, respetivamente. x corresponde a HR ou a T [37].

As equações acima descritas demonstram que a deformação induzida na FBG é função dos coeficientes de expansão térmica e de humidade relativa do material selecionado, assim como da sua espessura quando depositado na fibra ótica.

Na altura da escolha do material higroscópico para revestir a FBG, devem ter-se em conta vários fatores. É desejável que o material tenha boas propriedades de expansão em contacto com a humidade relativa, não pondo de parte a possibilidade de o material hidratado não sofrer variação

de volume suficiente para induzir uma deformação detetável na fibra. Deve existir, então, um forte compromisso entre estes dois fatores [37].

Yeo *et al.* em [37] reportam a utilização da poliimida, um material higroscópico, para revestir uma FBG e assim obter um sensor de humidade relativa. Este material polimérico, apesar de não possuir grande capacidade de expansão em contacto com a humidade relativa quando comparado com outros materiais, a sua variação de volume com a humidade relativa é linear e tem-se verificado que os sensores de humidade relativa revestidos com este material apresentam resposta linear e reversível [37].

No estudo acima mencionado, foram utilizadas fibras óticas fotossensíveis dopadas com boro e germânio, com 125 μm de diâmetro, e as redes de Bragg foram gravadas pelo método da máscara de fase. Para melhorar a adesão entre a fibra e o polímero, as fibras foram tratadas previamente com um agente silano. O material foi depositado na fibra por *dip-coating* numa solução de poliimida, utilizando um motor-de-passo para controlar a velocidade do procedimento. Esta velocidade deve ser baixa para obter um revestimento suave na superfície da fibra. Este processo foi repetido até ser obtida a espessura pretendida, com tratamento térmico entre as repetições. Foram preparadas várias fibras, com diferentes espessuras de polímero para melhor avaliar as características do sensor [37].

Os resultados deste estudo demonstraram que é possível obter uma resposta linear e reversível no que diz respeito à alteração do comprimento de onda de Bragg, ao longo de uma vasta gama de valores de HR, com graus de histerese aceitáveis para todos os casos. Verificaram que a sensibilidade à humidade relativa pode ser aumentada se a espessura da camada polimérica for maior, penalizando, no entanto, no tempo de resposta que será aumentado. Nesta estrutura, é necessário implementar um sistema que permita compensar as variações do comprimento de onda de Bragg causadas pelo efeito da variação da temperatura, que pode ser a utilização de uma rede de Bragg sem revestimento polimérico a par do sensor de humidade relativa [37].

Estes autores concluíram que a configuração ótima para este tipo de sensores seria uma camada polimérica de cerca de 24 μm , uma vez que com camadas mais espessas, apesar de obter maior alteração na FBG, o tempo de resposta é muito maior. Para sensores de HR com FBG com uma camada polimérica de cerca de 24 μm , o tempo de resposta é de cerca de 20 minutos e o tempo de recuperação está entre 10 e 15 minutos (HR a variar de 33 % a 75 % e vice-versa num só passo) [37].

Os mesmos autores realizaram um estudo semelhante, fabricando um sensor de humidade relativa baseado em FBG, também com revestimento de poliimida. Neste caso, o revestimento era de 33 μm e foi obtido utilizando as mesmas técnicas descritas anteriormente. Obtiveram um sensor de HR com sensibilidade de 4,5 pm/%HR, num comprimento de onda de 1535 nm. Neste caso, o tempo de resposta para uma variação de 49 % de HR foi de, aproximadamente, 25 minutos para que a leitura estabilizasse [39].

Yeo *et al.* demonstraram ainda que os sensores baseados em FBG em fibra ótica com revestimento de poliimida, utilizando o mesmo processo de fabrico utilizado nos outros estudos publicados, podem ser aplicados na monitorização da humidade relativa que se vai introduzindo numa estrutura de betão e, assim, assegurar a integridade de estruturas de engenharia civil [40].

Huang *et al.* conceberam um sensor de humidade relativa com FBG revestido com o polímero referido nos estudos mencionados em cima, a poliimida. A fibra ótica utilizada possuía diâmetros externo e interno de 125 μm e 8,2 μm , respetivamente, e a rede de Bragg foi gravada pelo método de máscara de fase, originando um comprimento de onda de Bragg de 1559,966 nm. O material foi depositado na fibra através do método de *dip-coating* mas, neste caso, a fibra foi mergulhada na solução de poliimida apenas uma vez, lá permanecendo durante alguns minutos, sendo depois retirada lentamente. A camada polimérica acabou por ficar com uma espessura de 8 μm e o sensor em si possuía um comprimento de 2,5 cm [38].

Estes investigadores utilizaram um método diferente de análise dos dados, medindo a alteração do comprimento de onda de Bragg através de sinais elétricos, relacionando-os por:

$$\Delta U = K_s \Delta \lambda \quad (14)$$

onde ΔU é a variação da tensão, K_s é uma constante a calibrar através dos instrumentos de medida e $\Delta \lambda$ é a variação do comprimento de onda de Bragg [38].

O sensor descrito acima apresentou uma resposta linear e reversível numa gama de operação entre 11 % e 98 % de HR, com um tempo de resposta de cerca de 5 segundos. No entanto, também este sensor é suscetível às perturbações causadas pela variação da temperatura, pelo que é necessário um método de compensação [38].

Os sensores de fibra ótica com FBG também já foram estudados no sentido de controlar a quantidade de água presente no etanol, que é uma das principais fontes de energia do Brasil, sendo utilizado como combustível. A monitorização do conteúdo de água, que é um dos produtos finais das

reações através das quais se obtém o etanol, é fundamental para a sua comercialização, uma vez que o custo e o consumidor final são determinados pela pureza do etanol [41].

Coradin *et al.* elaboraram um estudo onde discutiram a aplicabilidade de um sensor baseado em FBG para determinar a concentração de água na mistura água-etanol, numa gama de 0,0 % a 100,0 %v/v de água em etanol [41].

As redes de Bragg foram gravadas em fibras óticas padrão com 125 μm de diâmetro externo pela técnica da máscara de fase, tendo sido utilizadas duas máscaras de fase com períodos diferentes, dando origem a dois comprimentos de onda de Bragg diferentes: 1308,49 nm e 1539,87 nm. Neste caso, pretendia-se que a humidade relativa fosse detetada a partir da alteração do índice de refração do meio circundante. Uma vez que as FBG não são diretamente sensíveis a tal alteração devido à bainha de sílica da fibra, esse revestimento em torno do local onde se encontra gravada a FBG deve ser diminuído para que o índice de refração efetivo do núcleo da fibra seja afetado significativamente pelo índice de refração do meio externo [41].

Verificou-se uma dependência não linear com a concentração de etanol. O índice de refração aumenta quando a concentração de etanol aumenta de 0,0% v/v até aproximadamente 80,0 %v/v, diminuindo para concentrações superiores. Também se verifica que quando a temperatura diminui, o índice de refração aumenta. Foi notado ainda que a temperaturas mais baixas, o índice de refração das substâncias é maior do que a temperaturas mais elevadas e, conseqüentemente, a sensibilidade do sensor aumenta [41].

Houve ainda quem investigasse a aplicação de FBG's para monitorização da concentração de hidrogénio. Paterno *et al.* implementaram um sensor de hidrogénio gasoso numa fibra padrão com diâmetro reduzido (20 μm), coberto com um filme fino de paládio com 40 nm de espessura, cujo índice de refração se altera na presença de hidrogénio. O sensor foi colocado numa câmara onde passavam fluxos de azoto e hidrogénio de forma controlada, tendo a concentração de hidrogénio variado entre 1 % e 30 %, para ser possível fazer uma avaliação acerca do comportamento do filme fino metálico. O tempo de resposta para uma concentração de 5 % de hidrogénio foi de 67 segundos, diminuindo com o aumento da concentração de hidrogénio [42].

Gu *et al.* propuseram um novo tipo de sensor ótico de HR baseado no interferómetro modal de uma fibra de núcleo fino (TCFMI), de cerca de 3 μm , e numa estrutura híbrida de FBG onde se coloca um nano-revestimento polimérico. O TCFMI é utilizado para medir a alteração do índice de refração do nano-revestimento induzido pela humidade relativa, enquanto que a FBG inscrita no meio do TCFMI

é utilizada para compensação das alterações da temperatura. A investigação demonstrou que o sensor tinha uma elevada sensibilidade à HR num intervalo a variar entre 20 % a 90 % HR, com uma resposta rápida, boa repetibilidade e capacidade de reutilização [43].

Existe, no entanto, quem estude alguns polímeros que são insensíveis à humidade relativa e, por isso, não são suscetíveis de serem utilizados neste tipo de aplicações. É o caso do acrilato, investigado por Chen *et al.* que, quando depositado numa FBG, não permite qualquer alteração no comprimento de onda de Bragg em condições de HR variável [44]. Também Yuan *et al.* reportaram a utilização de um polímero insensível à humidade relativa para aplicação em sensores de fibra ótica para monitorização de temperatura ou deformação, sem sofrer efeitos colaterais provenientes da variação das condições de humidade relativa. Esse material é um copolímero de olefina cíclica, o TOPAS® [45].

Multiplexação de sensores

A possibilidade de multiplexação de sensores na mesma fibra ótica é uma das principais vantagens dos sensores baseados em FBG's, uma vez que permite a colocação de vários tipos de sensores na mesma fibra.

Existem vários métodos possíveis para efetuar a multiplexação mas, geralmente, faz-se por divisão temporal (*TDM – Time Division Multiplexing*) ou por divisão espectral (*WDM – Wavelength Division Multiplexing*) [2].

No caso do sistema TDM, faz-se uso de uma fonte de luz pulsada de banda larga e as redes de Bragg são identificadas pelo tempo que o sinal necessita para atingir o detetor, uma vez que os sinais das redes próximas chegam a este detetor antes dos sinais das redes que se situam mais distantes. No caso de a rede estar sujeita a algum tipo de perturbação externa, o tempo necessário para que o sinal chegue ao detetor, vai ser alterado. A principal desvantagem deste método é o facto de os sensores necessitarem de ter baixa refletividade (por poderem ser inscritos no mesmo comprimento de onda) para que o sinal consiga avançar através das redes que existam na fibra até ao detetor [2,35].

No método WDM, cada FBG tem um comprimento de onda diferente e, assim, podem ser inseridos na mesma fibra ótica vários sensores em diferentes comprimentos de onda, separados apenas por alguns nanómetros. Desta forma, é possível analisar cada sensor através das alterações no seu comprimento de onda individual [2,35].

Discriminação dos parâmetros a avaliar

No caso de um sensor FBG ser submetido a variações térmicas e mecânicas, a variação que se verifica no comprimento de onda de Bragg é fruto de ambos os tipos de perturbação externa. Assim, é necessário criar um método de discriminar as influências de cada um desses parâmetros.

O método mais utilizado baseia-se na utilização de duas redes de Bragg em que uma delas é submetida a variações de temperatura e de tensões mecânicas em simultâneo e a outra submetida apenas às variações térmicas. Deste modo, o comprimento de onda registado pela segunda rede pode ser subtraído à alteração do comprimento de onda de Bragg da primeira rede, obtendo o valor associado às variações de tensão [35].

No entanto, existem vários outros métodos que permitem a discriminação das perturbações. Um grupo de investigadores, em 1994, propôs um sistema baseado em redes de Bragg sobrepostas mas com comprimentos de onda bastante distantes [46]. Também houve quem inscrevesse duas FBG's em fibras óticas com diâmetros diferentes, fazendo com que sejam atingidos diferentes coeficientes de deformação [47].

Foi ainda proposto um sensor com duas redes de Bragg mas com revestimentos poliméricos diferentes, em que este revestimento irá impor diferentes respostas óticas das redes e da sensibilidade do sensor a um parâmetro individual que pode ser, então, determinado [48].

Sensores de fibra ótica para aplicações biomédicas

Numa aplicação *in vivo*, um dos parâmetros mais importantes quando se trata de um sensor, é a sua biocompatibilidade. Investigadores efetuaram estudos que demonstram a possibilidade de aplicação de sensores de fibra ótica como implante definitivo em seres vivos. O facto de não possuírem soldaduras ou cabos elétricos minimizam os riscos de infeção na sua aplicação *in vivo*. Também, é vantajoso o facto de o sinal destes sensores ser ótico e não elétrico [49].

Já foram utilizados sensores de fibra ótica na monitorização *in vitro* das forças no tecido ósseo de cadáveres e em deformações tendo-musculares [49].

Em 1996, alguns investigadores demonstraram que é possível medir as forças tendo-musculares durante a simulação de locomoção num membro inferior de um cadáver de coelho. A técnica utilizada consistia em fazer passar uma fibra ótica através do tendão médio-lateral e transversal até ao eixo de carga. A deformação exercida nos tendões é transferida para a fibra ótica, modela a

intensidade de luz que é, então, transformada em tensão elétrica por fotodetetores, traduzindo assim a deformação. Este estudo permitiu verificar a eficácia dos sensores óticos quanto ao tempo de resposta em sistemas estáticos e dinâmicos e à fácil implantação no organismo sem ser necessário recorrer à cirurgia e apenas com uma invasão mínima nos tecidos vivos [50].

Este estudo serviu de precedente para que outros investigadores aplicassem a mesma técnica em humanos. A tecnologia foi aplicada na monitorização direta do tendão de Aquiles humano. Foi possível medir, em tempo real, durante a locomoção normal, a amplitude de movimentos e a intensidade de contração dos músculos. Para este tipo de medições, é necessário uma calibração prévia dos sensores devido a vários parâmetros que podem influenciar as medições, tais como: posicionamento da fibra ótica, migração da fibra, influência da pele no comportamento do sensor durante a aplicação da carga, entre outros [51-53].

A mesma investigadora realizou um estudo com o objetivo de medir a estabilidade *in vitro* de uma componente femoral cimentada de uma prótese, através da aplicação com cimento de uma rede de sensores de Bragg. Neste estudo, foi avaliada a possibilidade da utilização de FBG's para medir deformações no manto de cimento ósseo, fazendo recurso a um modelo simplificado da haste femoral e, posteriormente, de uma componente femoral comercial. Foi possível estudar, com este tipo de sistemas, a distribuição dinâmica das cargas máximas das forças de contacto. Foi ainda possível medir o pico máximo de temperatura de cura do cimento ósseo verificado no caso de estudo [49].

Neste trabalho, a ideia é construir um sensor de humidade relativa associando as redes de Bragg em fibra ótica e as suas características vantajosas quando utilizadas como sensores a um revestimento híbrido orgânico-inorgânico à base de organo-sílica que funcionará como camada transdutora para que seja possível a deteção da humidade relativa do meio em que o sensor estiver inserido. A opção da utilização de um material híbrido no lugar de um polímero, como tem sido feito por outros investigadores, prende-se com o facto de ser possível obter adesão melhorada entre a fibra e o material devido à presença de organo-sílica, levando, assim, a uma maior sensibilidade do sensor.

3 Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

Apesar de já terem sido incorporados componentes inorgânicos em misturas orgânicas há mais tempo, em tintas, o termo 'híbrido orgânico-inorgânico' começou a ser utilizado nas últimas décadas devido ao aparecimento e desenvolvimento de ORMOSILS, sigla para silicatos organicamente modificados [54-56].

Este tipo de materiais incluem na sua composição componentes orgânicos e inorgânicos com características normalmente complementares que, combinados, originam um material com características distintas dos materiais que o originaram, provenientes da natureza química dos materiais que lhe deram origem, apesar de serem macroscopicamente homogêneos [54]. Os híbridos são, então, sistemas homogêneos originados a partir de monómeros de componentes orgânicos e inorgânicos miscíveis, ou podem ser sistemas heterogêneos (nanocompósitos) em que pelo menos os componentes de um dos domínios possui dimensões que variam de alguns Å a vários nanómetros [57].

A particularidade dos materiais híbridos é o facto de as suas propriedades não serem apenas a soma das contribuições individuais de cada um dos seus constituintes, existe também uma sinergia entre as duas partes dependente da natureza química de cada uma e do tamanho e morfologia de cada um dos domínios orgânico e inorgânico. Também a interface entre os dois domínios é de extrema importância e é a partir desse parâmetro que se classificam os híbridos em diferentes classes [54-56].

Este tipo de materiais tem impacto nos campos industrial e académico, tendo conseguido lugares de destaque em vários mercados, uma vez que o homem vê nos materiais híbridos a possibilidade de obter produtos com níveis de sofisticação e miniaturização elevados, que sejam recicláveis e que consumam pouca energia ou que permitam a diminuição do seu consumo. Assim, tendo como referência a figura 3.1, o processamento de materiais híbridos é efetuado sob uma abordagem *bottom-up* (podendo combinar-se com uma abordagem do tipo *top-down*). A partir de precursores moleculares ou de blocos de nanoconstrução, os materiais são processados diretamente para tomarem a forma de partículas, fibras, revestimentos, espumas ou monolitos. Surge, então, uma vasta gama de aplicações para os materiais híbridos, como representado pelas ramificações da representação esquemática da figura 3.1, tendo como exemplos os revestimentos e membranas inteligentes, as células fotovoltaicas e de combustível, os (bio)vectores terapêuticos, os (bio)sensores, os catalisadores, os têxteis e os componentes para automóveis [55].

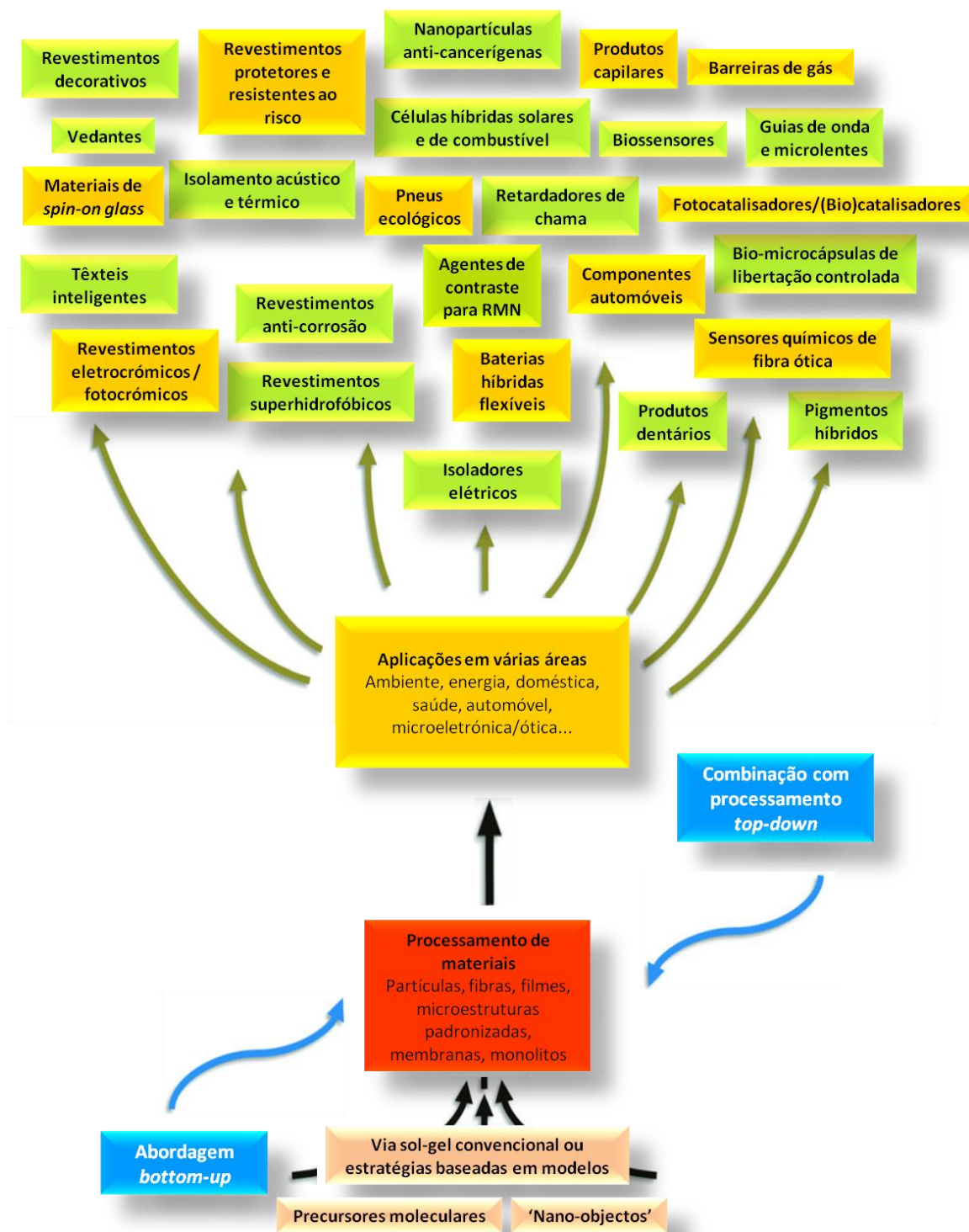


Figura 3.1 - Representação esquemática da aplicação dos materiais híbridos nos campos industrial e acadêmico. Adaptada de [55].

Os principais materiais híbridos com aplicações na indústria são, na sua maior parte, baseados na associação entre óxidos metálicos ou polímeros oxo-metálicos e moléculas orgânicas ou macromonómeros [55].

Classificação

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos classificam-se em duas classes distintas: classe I e classe II.

Nos híbridos de classe I, os domínios orgânico e inorgânico interagem através de forças de ligação fracas (pontes de hidrogénio, forças de van der Waals ou ligações iónicas) [57]. Existem várias formas de preparar este tipo de materiais híbridos:

- a) Os componentes orgânicos podem ser incorporados na matriz inorgânica através da mistura homogénea das duas partes em solução num solvente comum. Durante a condensação do precursor inorgânico, as moléculas orgânicas ficam dispersas e, quando acontece a gelificação, essas moléculas permanecem nos interstícios da rede inorgânica, mesmo depois da remoção do solvente. Pode optar-se por imergir um xerogel inorgânico numa solução de moléculas orgânicas, obtendo-se, também, um híbrido com o mesmo formato, após remoção do solvente [54].
- b) Inserção de monómeros orgânicos nos poros de uma matriz inorgânica, ocorrendo, posteriormente, polimerização iniciada através de radiação UV, por aquecimento ou por agentes iniciadores de polimerização. O polímero resultante fica entrelaçado na rede inorgânica, originando uma rede polimérica semi-interpenetrante orgânica-inorgânica [54].
- c) As duas redes podem ser formadas de forma independente, a partir de precursores orgânicos e inorgânicos, sem ligação química entre as fases. O produto resultante é uma rede polimérica interpenetrante [54].

O pigmento azul Maia é um dos exemplos mais marcantes de um híbrido orgânico-inorgânico fabricado pela mão humana. As pinturas ancestrais do povo Maia são extremamente marcadas pela utilização de uma cor azul brilhante que resistiu ao tempo, apesar dos ambientes adversos em que se encontra (figura 3.2). Este pigmento resistiu à biodegradação do passar dos séculos e apresenta elevada estabilidade quando exposto a solventes ácidos, básicos ou orgânicos [57,58].

O azul Maia é um material híbrido orgânico-inorgânico que tem na sua composição moléculas do azul indigo natural, encapsuladas nos canais de uma argila mineral conhecida por paligorsquite. Combina, então, a cor do pigmento orgânico e a resistência do hospedeiro numa relação de sinergia [57].



Figura 3.2 – Pintura de um guerreiro Maia de Bonampak, México (melhorado por computador). Retirada de [57].

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos de classe II são constituídos por estruturas ligadas através de ligações covalentes ou iônico-covalentes e é nesta classe que estão incluídos os ORMOSILS. Tais materiais podem ser obtidos incorporando polímeros orgânicos em matrizes de sílica, geradas *in situ*, através do processo sol-gel [54]. As moléculas utilizadas como ponto de partida para os híbridos de classe II possuem, pelo menos, duas funcionalidades: os grupos alcóxido (ligações R-OM) que devem experimentar reações de hidrólise-condensação na presença de água e ligações metal-carbono que são estáveis em reações de hidrólise. A natureza da estabilidade destas ligações depende da natureza do cátion metálico. Assim, tais ligações organo-metálicas são estáveis na hidrólise quando o metal é silício, estanho, mercúrio, chumbo ou fósforo. O contrário acontece quando o cátion metálico é de um metal de transição. As ligações M-O-C estáveis na hidrólise podem estabelecer a ligação entre as partes orgânica e inorgânica [59].

As ligações covalentes entre os componentes orgânico e inorgânico nos híbridos de classe II permite que seja formada uma estrutura em que as partes orgânicas e inorgânicas estão separadas a uma escala micro ou nanométrica, resultando, no entanto, num material macroscopicamente uniforme [60].

Preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos

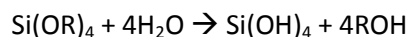
O método mais comum é o processo sol-gel, uma vez que permite misturar componentes orgânicos e inorgânicos à escala nanométrica em condições de síntese bastante acessíveis, tais como os precursores serem, geralmente, baratos e de fácil acesso, utilização de solventes orgânicos, baixas temperaturas de processamento e versatilidade de processamento no estado coloidal [57]. O sol é uma suspensão coloidal (partículas com dimensões entre 1 e 1000 nm) e o gel é formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico), imobilizando a fase líquida nos seus interstícios. As reações químicas envolvidas no processo sol-gel convencional, em que se parte de um alcóxido metálico, são processos de hidrólise e condensação [54].

Na área de investigação do método sol-gel, a classe de precursores mais utilizada são os alcóxidos, nomeadamente os alcóxidos metálicos, de fórmula $M(OR)_n$, em que M é um metal, O é oxigénio e R é um grupo alquilo. O exemplo de alcóxido metálico mais estudado é o tetraetoxissilano (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) [56,61].

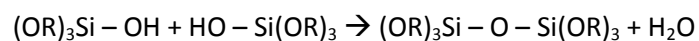
Os alcóxidos metálicos são os precursores mais populares porque reagem rapidamente na presença de água. Essa reação tem o nome de hidrólise, uma vez que um ião hidroxilo se liga ao átomo metálico, segundo a seguinte reação [56]:



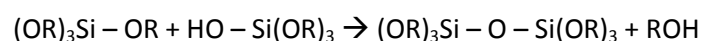
onde R representa um protão ou outro ligando e ROH é um álcool. Dependendo da quantidade de água e de catalisador presente, a hidrólise pode dar-se na totalidade, fazendo com que todos os grupos OR sejam substituídos por grupos OH,



podendo interromper-se enquanto o metal estiver ainda apenas parcialmente hidrolisado. Duas moléculas parcialmente hidrolisadas podem ligar-se numa reação de condensação, como [56]:



ou



Por definição, as reações de condensação resultam na libertação de uma pequena molécula, como água ou álcool. Este tipo de reações pode continuar de maneira a construir moléculas com conteúdo de silício cada vez maiores, por um processo designado por polimerização [56].

O processo sol-gel envolve diversas variáveis, como o tempo, temperatura, natureza do catalisador, concentração de reagentes, entre outras, que condicionam as características finais dos materiais produzidos. O facto de o catalisador ser básico ou ácido influencia em grande escala a cinética da reação e, conseqüentemente, a estrutura final do gel: se o catalisador for básico, a velocidade de hidrólise é superior à velocidade de condensação, levando a cadeias mais ramificadas no início do processo; se o catalisador for ácido, a velocidade de condensação supera a velocidade de hidrólise, levando a cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo [54].

A versatilidade destes materiais no que toca ao seu processamento está diretamente ligada ao sucesso do seu desenvolvimento, em conjunto com o baixo custo e a facilidade com que se adquirem os precursores e os equipamentos de processamento. Assim, uma vez que a reologia da suspensão coloidal dos híbridos pode ser controlada e ajustada, existe uma vasta gama de metodologias que permitem processar tais materiais: métodos de deposição de filmes, técnicas de extrusão (fibras), *electrospinning*, deposição eletroquímica, técnicas baseadas em litografia, por *spray*, impressão *ink-jet*, entre outras. Um dos problemas que se prende com o sol e que pode tornar-se uma mais valia, é a sua reatividade conseqüente das reações de condensação. Essas reações são parcialmente reversíveis e podem ser controladas pelo ajuste de alguns parâmetros, como o conteúdo de água, natureza dos solventes, pH, temperatura, entre outros [55].

De entre as várias técnicas que existem para processamento de materiais híbridos e que são compatíveis com o método sol-gel (figura 3.3), os mais comuns são os que se utilizam para deposição de filmes, como o *dip-coating*, o *spin-coating* e o *spray-coating* [55].

Aplicações

Devido à variedade de combinações de componentes orgânicos e inorgânicos que é possível efetuar, é possível obter materiais com características bastante distintas, permitindo um vasto leque de aplicações [54,55].

Os revestimentos (decorativos, protetores ou ‘inteligentes’) constituem a área onde o papel dos materiais híbridos mais se tem destacado por duas principais razões: em primeiro lugar, a facilidade e a rapidez com que se prepara um material a partir de uma solução, um sol ou um gel são muito

importantes do ponto de vista da entidade que o prepara; em segundo lugar, os materiais produzidos acabam por ser obtidos a baixo custo, uma vez que tanto os precursores como os equipamentos necessários para a deposição são economicamente acessíveis [55]. Os materiais híbridos orgânico-inorgânico de sílica têm sido alvo de bastante pesquisa de modo a serem estudadas as suas propriedades químicas, mecânicas e físicas em termos de rugosidade, ângulo de contacto, energia de superfície, transparência, rigidez e estabilidade térmica [62-65] bem como algumas das suas propriedades óticas como a luminescência, propriedades fotocromicas e de ótica não-linear [66].

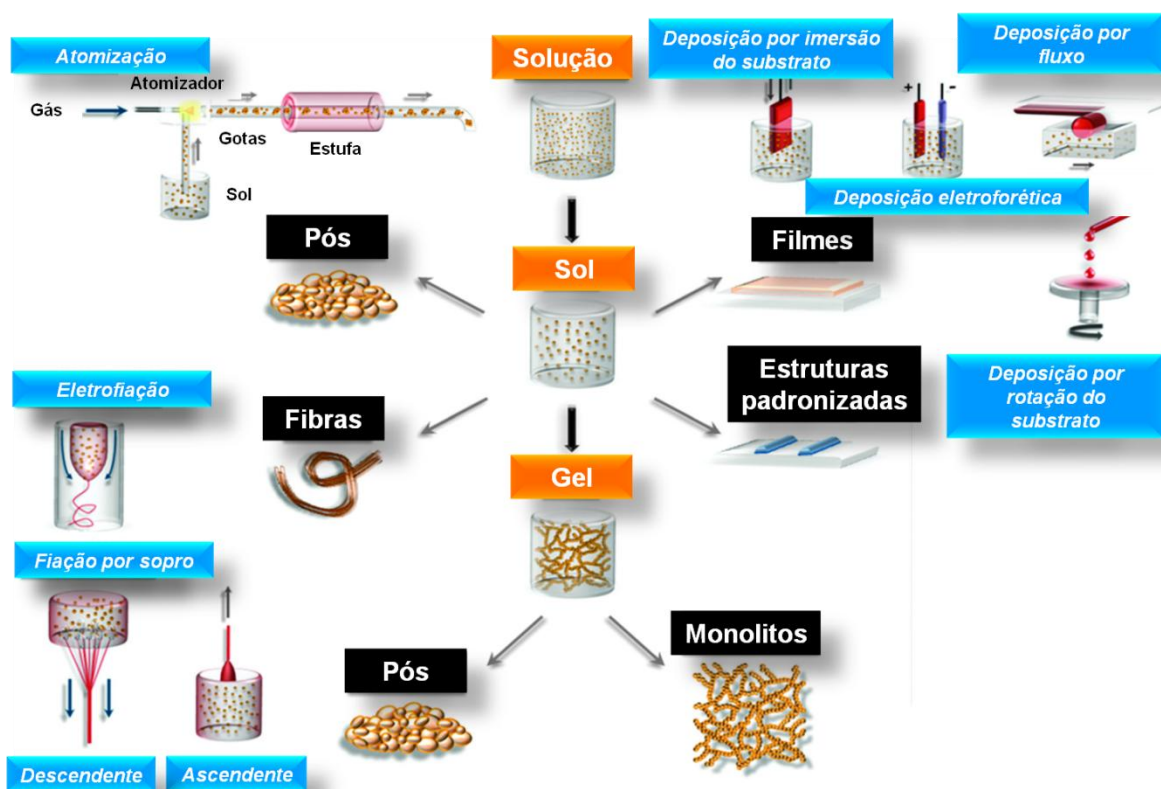


Figura 3.3 – Esquema das técnicas de processamento de híbridos compatíveis com o método sol-gel. Adaptada de [55].

Existem vários tipos de revestimentos híbridos já disponíveis comercialmente, alguns deles representados na figura 3.4. São bastante utilizados no campo da aeronáutica os revestimentos anti-corrosão que são vantajosos relativamente aos revestimentos convencionais devido ao facto de não serem prejudiciais ao ambiente e não conterem agentes carcinogénicos ou tóxicos e no campo automóvel é possível obter e aplicar revestimentos híbridos resistentes ao risco. Também em ambiente doméstico se podem aplicar revestimentos híbridos, como é o caso das superfícies de limpeza fácil aplicáveis em fogões de cozinha. Estes materiais podem ser aplicados com um fim

meramente decorativo, com a vantagem de ser possível obter garrafas de vidro coloridas devido ao revestimento, que sejam perfeitamente recicláveis e, por isso, amigas do ambiente [55].

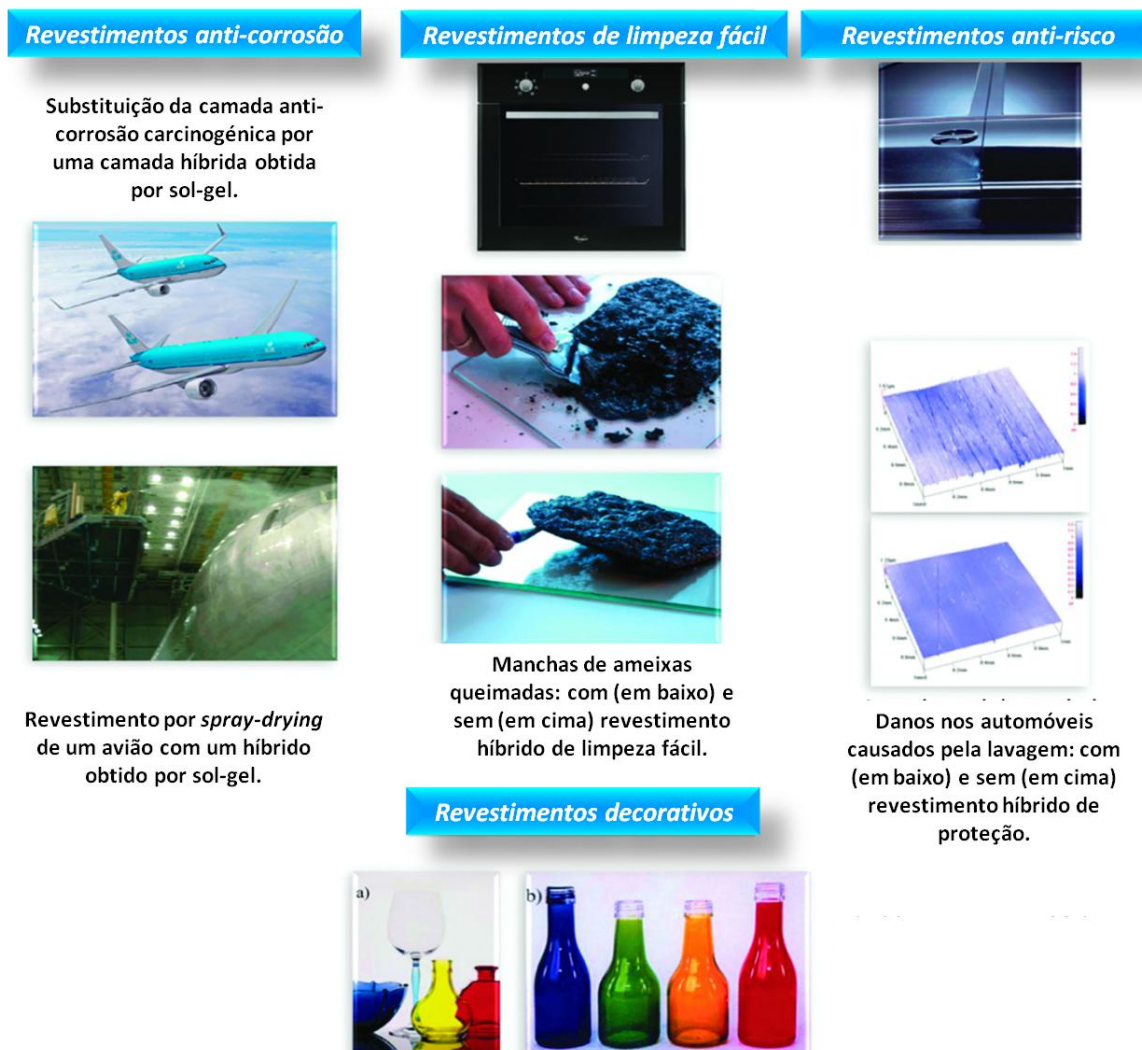


Figura 3.4 – Fotografias de revestimentos de materiais híbridos O-I com propriedades anti-corrosão, de limpeza fácil, de resistência ao risco e decorativas. Adaptada de [55].

Também se têm desenvolvido vários tipos de superfícies hidrofóbicas de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos à base de sílica [67-71] e também revestimentos anti-corrosão com a mesma base [72].

Na área energética, os híbridos são maioritariamente utilizados em baterias de lítio, células de combustível e dispositivos fotovoltaicos (figura 3.5) [55].

Os materiais híbridos orgânico-inorgânico podem ser incluídos no fabrico de circuitos integrados e podem existir componentes eletrónicos completamente construídos a partir deste tipo de materiais.

No que toca a sensores óticos, as suas propriedades de transparência, por exemplo, permitiram o fabrico de sensores de oxigénio e pH (figura 3.6) [55].

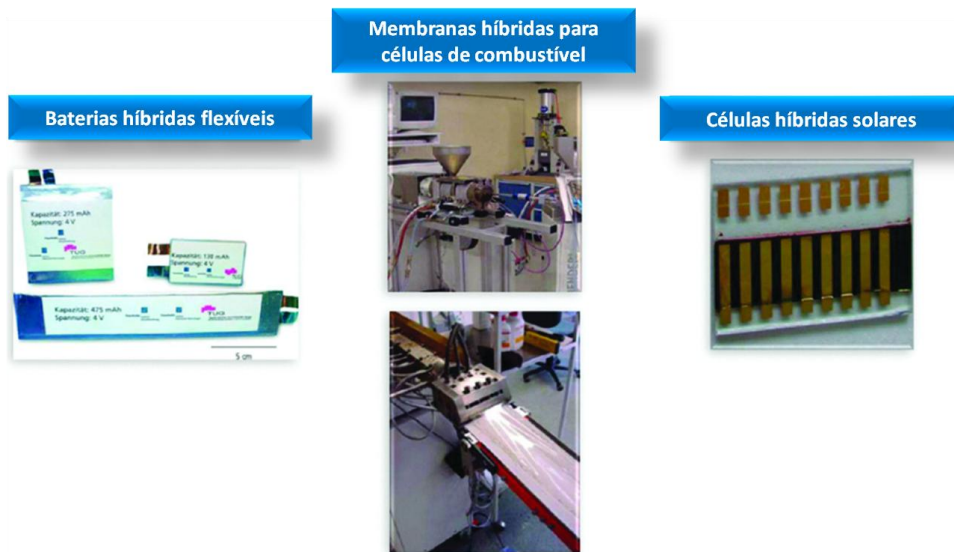


Figura 3.5 - Exemplos de aplicação dos híbridos O-I na área da energia: baterias flexíveis (esquerda), membranas utilizadas em células de combustível (centro) e células solares (direita). Adaptada de [55].

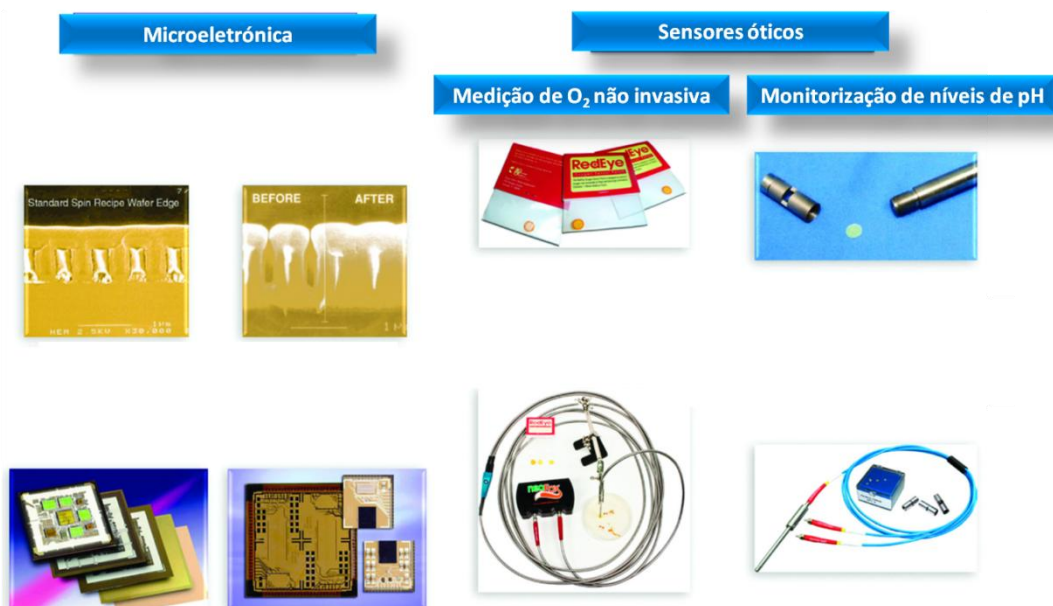


Figura 3.6 - Componentes eletrónicos fabricados a partir de híbridos O-I e sensores óticos de oxigénio e pH que fazem uso das boas propriedades destes materiais. Adaptada de [55].

O facto de se pretender misturar componentes orgânicos ou biológicos com componentes inorgânicos requer condições de processamento bastante suaves, condições essas que são inteiramente compatíveis com o método sol-gel. Já se utilizaram híbridos O-I para fabricar aplicações e dispositivos que estão relacionados com a saúde humana, como é o caso de aplicações dentárias, terapia para cancro, distribuição controlada de fármacos, cuidados corporais e cosmética (figura 3.7) [55].



Figura 3.7 - Exemplos da aplicação de híbridos O-I em cuidados de saúde e cosmética. Esquerda: encapsulamento de filtros UV em micropérolas protetoras de sílica para tratamento de acne e proteção solar; Centro: aplicação de híbridos para tratamento capilar (cosmética); Direita: híbridos O-I para aplicações dentárias. Adaptada de [55].

4 Construção do sensor

Como referido na secção 2.2.1, para que seja possível utilizar uma rede de Bragg gravada em fibra ótica como sensor de humidade relativa, é necessário colocar sobre ela uma camada transdutora que provoque um efeito secundário ao qual a FBG é diretamente sensível. Para o efeito, utiliza-se, então, um material higroscópico sobre a FBG que provocará uma deformação na mesma, detetável pela rede de Bragg por variação de λ_B .

O sensor desenvolvido no âmbito deste trabalho será baseado numa FBG sobre a qual será depositada uma camada de um material híbrido orgânico-inorgânico à base de organo-sílica, o di-ureasil. Sendo este material processado por sol-gel, a sua deposição é influenciada pelo estágio de gelificação que depende, entre outros factores, da temperatura ambiente e do tempo entre o início e o fim das reações de hidrólise e condensação. Assim, para caracterizar o material a depositar foram estudadas algumas das propriedades do material ao longo do tempo como a viscosidade e a interação entre o híbrido e a sílica através de medidas de ângulo de contacto entre o material e lâminas de vidro, servindo, também, para estudar a variação da tensão superficial. Posteriormente, foi efetuada a sua deposição por *dip-coating* nas FBG's previamente gravadas, sendo que todas elas possuíam revestimentos de diferentes espessuras. A fase final do trabalho consistiu nos testes em ambiente controlado, numa câmara térmica, para caracterização dos sensores em termos de sensibilidade e tempo de resposta.

4.1 O híbrido

Para este trabalho o material selecionado foi o di-ureasil, uma vez que expande reversivelmente na presença de água por ter na sua composição uma parte de sílica, que se designa, neste caso, por organo-sílica que também melhora a adesão do material à fibra. A sua estrutura é composta por cadeias de polioxietileno de peso molecular 600 gmol^{-1} , ligado a um esqueleto de silício através de grupos ureia (figura 4.1) [73]. Este material é um híbrido orgânico-inorgânico de classe II representado pela notação d-U(600), onde d se refere ao di, U refere-se ao grupo ureia ($-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-$) e 600 representa o peso molecular médio do precursor orgânico (em gmol^{-1}), correspondendo a 8,5 unidades repetidas de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Neste material, os componentes orgânico e inorgânico encontram-se ligadas por grupos ureia [73].

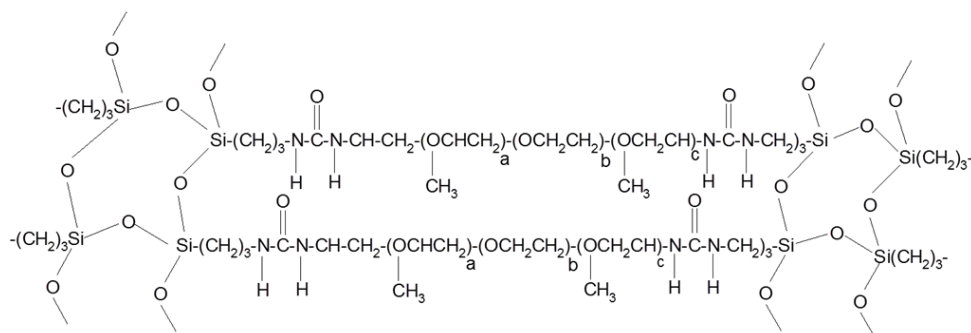


Figura 4.1 - Representação da estrutura molecular do d-U(600). Adaptada de [73].

O material híbrido di-ureasil foi preparado segundo o procedimento descrito em detalhe em vários estudos publicados [73]. A primeira etapa da reação de síntese, representada na figura 4.2, envolve a formação de ligação covalente entre o precursor alcoxisilano (3-isocianatopropiltriatoxisilano, ICPTES) e o segmento oligopolioxielênico, através da reação entre o grupo isocianato do ICPTES e os grupos terminais amina da diamina funcionalizada duplamente, Jeffamine ED-600® (α,ω -diaminopoli(oxielileno-co-oxipropileno). Para tal, uma solução com ICPTES, Jeffamine 600 e tetrahidrofurano (THF, como solvente comum) foi introduzida num sistema de refluxo. A razão molar entre a Jeffamine 600 e o ICPTES foi de 2:1 e o solvente foi adicionado em excesso. A reação de adição do ICPTES à diamina ocorre a 82 °C durante 18h, sob agitação magnética no interior do sistema de refluxo. Após este período, a suspensão obtida é transferida para um evaporador rotativo de maneira a extrair o tetrahidrofurano. Esta etapa ocorre a 60 °C em vácuo. Por fim, a suspensão viscosa de precursor não hidrolisado (designado di-ureapropil-triatoxisilano ou d-UPTES) armazenase num recipiente de vidro e conserva-se a 10 °C.

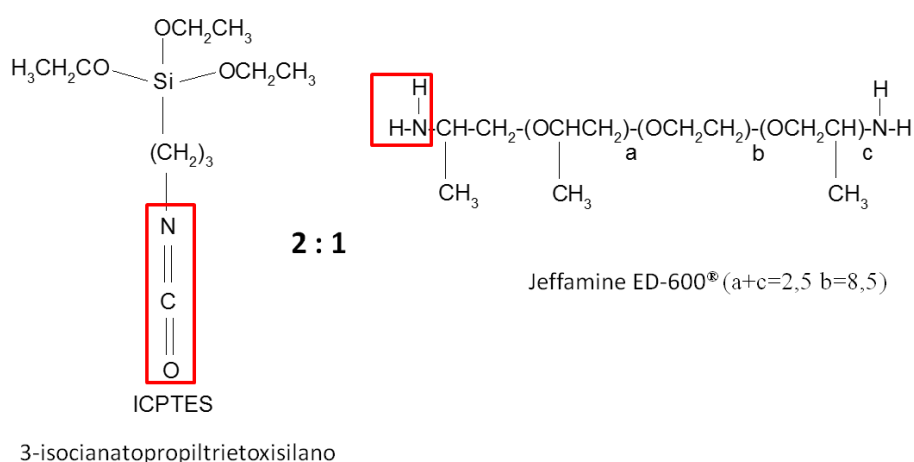


Figura 4.2 – Representação esquemática da reação de síntese do d-U(600). Adaptada de [73].

É produzido, então, o monómero precursor, o d-UPTES, esquematizado na figura 4.3 [73]. A segunda etapa da síntese envolve reações de hidrólise e condensação para a formação da rede híbrida (figura 4.1) [73].

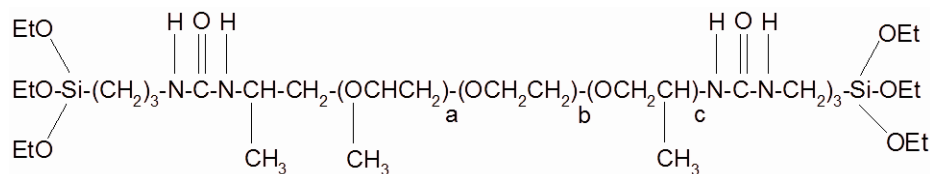


Figura 4.3 - Representação da estrutura molecular do d-UPTES: cadeias de polioxietileno de diferentes comprimentos ligadas covalentemente a uma rede siliciosa através de grupos ureia. Adaptada de [73].

Assim, estando o precursor d-UPTES já preparado, no sentido de promover as reações de hidrólise e condensação, foi adicionado etanol à suspensão de d-UPTES numa razão de 3:1 (massa:volume). Como catalisador, foi utilizada uma solução de HCl 2M (em etanol) num razão de 3:1 (volume total de suspensão:volume de solução de HCl 2M). Com este procedimento, a transformação de sol em gel ocorreu entre 30 e 45 segundos.

Inicialmente, foram utilizadas as proporções descritas acima, uma vez que a deposição do material nas fibras se efetuava com recurso a moldes cilíndricos de poliestireno com diâmetro de 3 mm onde a fibra seria previamente colocada. No entanto, devido a dificuldades na fase de desmoldagem e à impossibilidade de variar a espessura de material sobre a fibra, optou-se, posteriormente, pelo método de *dip-coating* fazendo variar o número de deposições em função da espessura pretendida. Assim, sendo este um processo mais demorado (é conveniente que o *dip-coating* seja efetuado a baixas velocidades de maneira a garantir a homogeneidade do revestimento), foram necessárias algumas alterações na proporções de etanol e HCl para adiar a gelificação do material: para 1,5 g do precursor d-UPTES, foram adicionados 0,5 mL de etanol e 0,1 mL de HCl 1M (em etanol). Desta forma, cada camada de material depositada na fibra levou cerca de 2 minutos a sofrer a transformação de sol em gel.

4.1.1 Ângulo de contacto e tensão superficial

Tratando-se de um material processado por sol-gel, a sua forma e viscosidade vão sofrendo alterações ao longo do tempo, à medida que a transformação do sol em gel vai ocorrendo. Por este motivo, torna-se de extrema importância saber qual a evolução da sua tensão superficial para ser possível estimar o espaço temporal em que é possível efetuar uma deposição bem sucedida sobre a fibra. Estes valores foram obtidos através de medidas de ângulo de contacto entre o material e lâminas de vidro e Teflon® (figura 4.4). Tais ângulos foram medidos colocando uma gota de di-ureasil

em cada um dos substratos simultaneamente, com 5 minutos de intervalo e posterior análise de imagem obtida com uma *WebCam* com sensor CCD (*Creative® Live Ultra*), com resolução 640x480 pixels, 30 frames por segundo. O valor do ângulo de contacto foi estimado com recurso à aplicação informática LB-ADSA (*Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis*), no programa *ImageJ* [74].

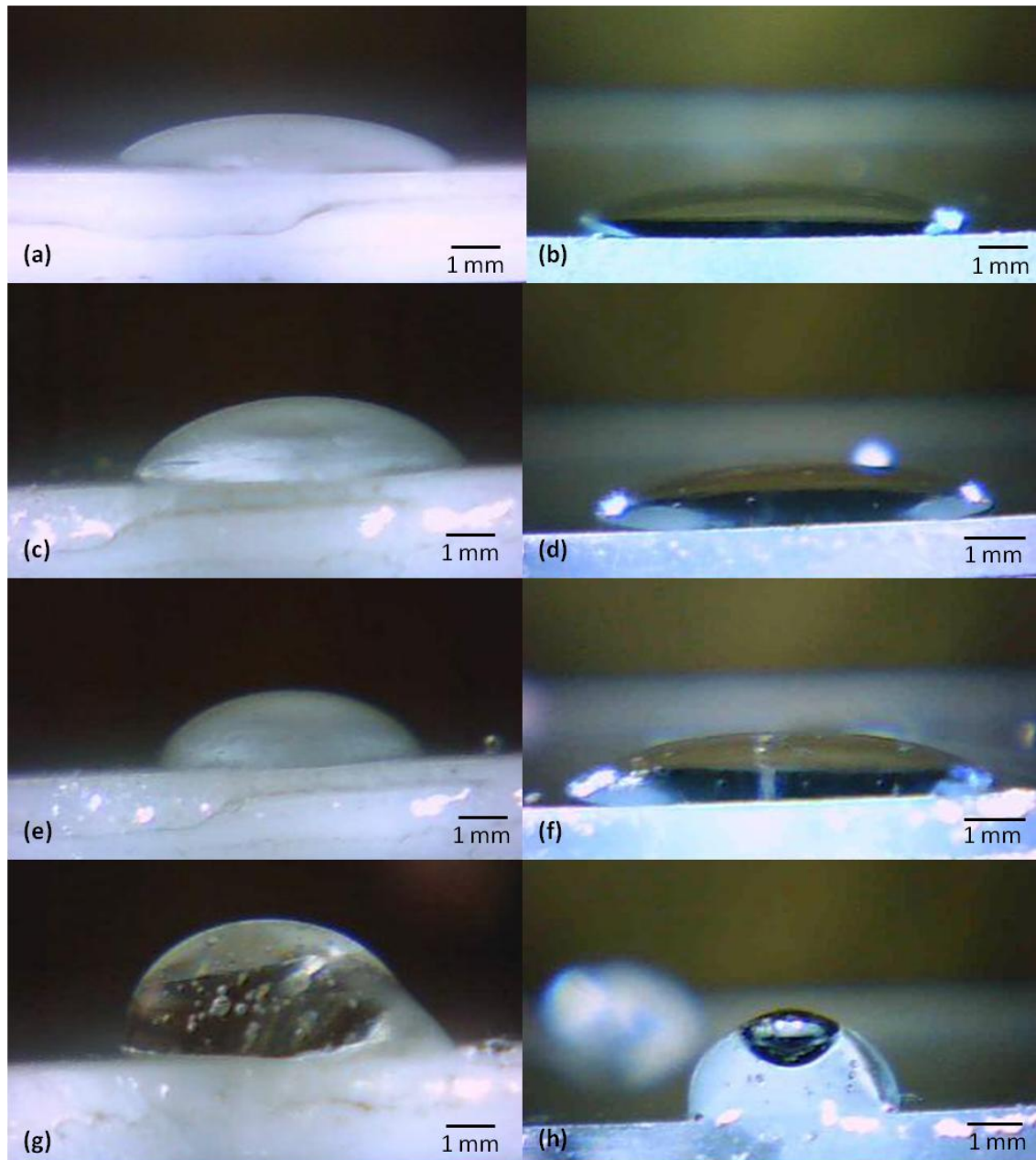


Figura 4.4 – Imagens de gotas de di-ureasil sob substratos de vidro (direita) e Teflon® (esquerda) a diferentes instantes: (a) e (b) $t=0$; (c) e (d) $t=1,75$ horas; (e) e (f) $t=1,83$ horas; (g) e (h) $t=3,33$ horas.

A variação do ângulo de contacto para os dois substratos está expressa na figura 4.5. Este mantém-se sensivelmente constante em $26,1 \pm 4,6^\circ$ até cerca de 2 horas depois do início do teste.

Segundo a aproximação de Owens e Wendt [75], a tensão interfacial líquido-vapor (γ_{LV}) e sólido-vapor (γ_{SV}) podem ser divididas em duas componentes, polar e dispersiva, de acordo com o tipo de interação intermolecular.

Assumindo uma pequena contribuição da fase de vapor e que γ_L e γ_S se referem às tensões superficiais do líquido e do sólido, respetivamente, podemos estabelecer que $\gamma_{LV} = \gamma_L$ e $\gamma_{SV} = \gamma_S$, tal que a contribuição polar e dispersiva na tensão superficial pode ser descrita como:

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (15)$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (16)$$

onde os índices d e p se referem, respetivamente, à contribuição dispersiva e polar. Para um líquido, ambas as contribuições podem ser descritas em termos do coeficiente de adesão reversível:

$$W_a = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right) \quad (17)$$

Combinando a equação (17) com a equação de Young:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos(\theta) \quad (18)$$

Obtém-se:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos(\theta))}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (19)$$

onde θ representa o ângulo de contacto entre as superfícies sólida e líquida.

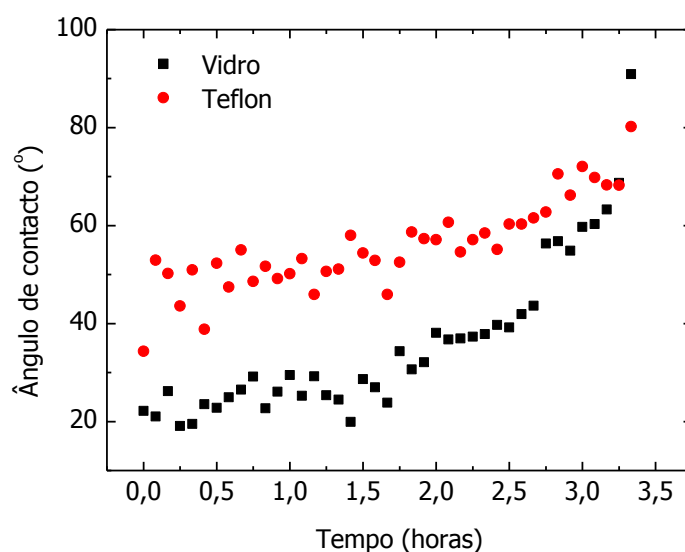


Figura 4.5 - Evolução temporal do ângulo de contacto do d-U(600) sobre o vidro e sobre o Teflon®.

Assim, conhecendo os ângulos de contacto em duas superfícies distintas, com energias livres de superfície tabeladas (tabela I), e segundo a equação (19) torna-se possível obter os valores de tensão superficial do material híbrido para cada instante medido, cuja variação está expressa na figura 4.6.

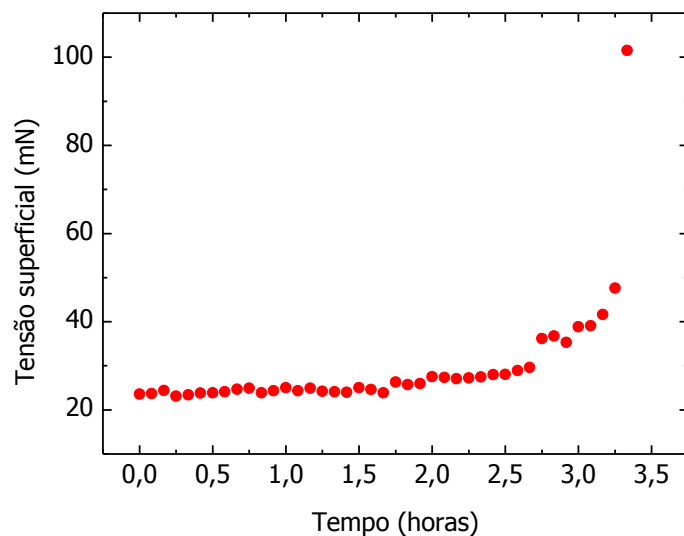
Tabela I – Energia livre das superfícies sólidas utilizadas para medições de ângulo de contacto, segundo [76] para o vidro e <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm> para o Teflon®.

Substrato	Energia Livre de Superfície (mN/m)	
	Dispersiva	Polar
Vidro	21,87	37,08
Teflon®	18,40	1,60

Os resultados obtidos estão de acordo com os dados reportados na literatura que apontam valores de tensão superficial para materiais híbridos à base de sílica entre 14 e 25 mN/m, à temperatura ambiente, na altura da síntese [60,77,78]. Experimentalmente, foram obtidos valores de tensão superficial em $24,5 \pm 1,0$ mN/m, que se foi alterando à medida que ocorria transformação do sol em gel, até ser obtido um máximo de 101,5 mN/m quando atingido o máximo de gelificação.

Estes resultados mostram que existe uma boa interação entre o híbrido e os substratos de vidro e Teflon®, pelo que será expectável uma boa adesão do material na fibra. A reprodutibilidade no que diz respeito à deposição do material na fibra só será possível se tal for efetuado nas primeiras duas

horas após a sua síntese, período durante o qual as medidas de ângulo de contacto e tensão superficial se mantêm sensivelmente constantes.



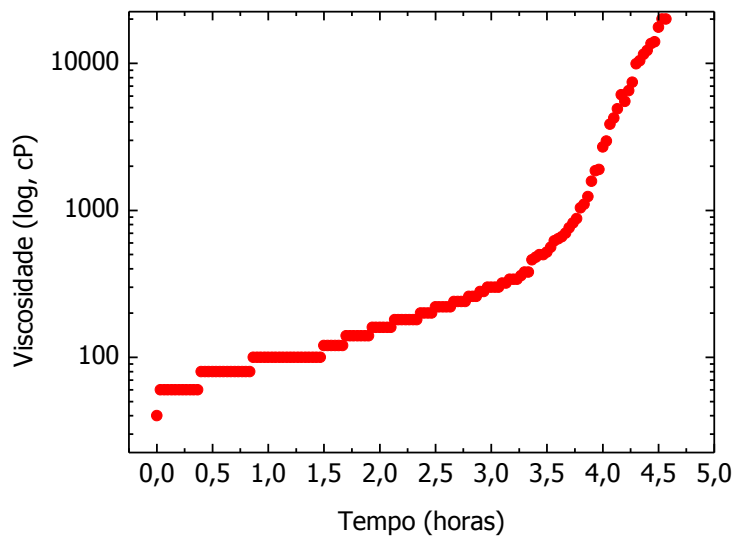


Figura 4.7 - Evolução temporal da viscosidade do di-ureasil de acordo com os valores obtidos experimentalmente. Os valores de viscosidade estão apresentados em escala logarítmica.

A literatura reporta valores de viscosidade semelhantes aos que foram obtidos experimentalmente para alcóxidos modificados organicamente, nomeadamente tetraetoxissilano (TEOS), com uma curva viscosidade vs. tempo de reação sol-gel também idêntica [79-81]. As eventuais diferenças que possam existir devem-se, muito provavelmente, aos catalisadores de reação utilizados e da própria composição do híbrido em questão.

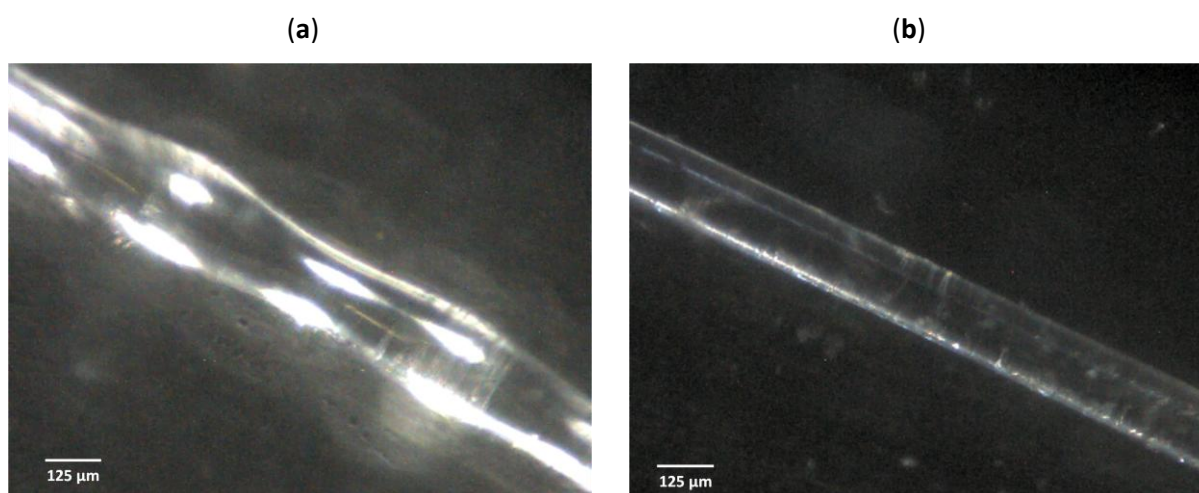
4.1.3 Deposição do material sobre fibra ótica

Foi utilizado um equipamento de *dip-coating* (fabricado no Departamento de Engenharia Mecânica, cuja velocidade é controlada por um motor de passo) para revestir a fibra com o material híbrido. Previamente à deposição do material, era removida a camada polimérica de proteção da fibra numa das suas extremidades, ficando com um diâmetro de 125 μm , sendo essa a parte da fibra que seria coberta por di-ureasil numa extensão de cerca de 2 cm. Assim, de maneira a averiguar qual seria o melhor método de deposição do material, seis fibras óticas sem redes gravadas foram sujeitas a deposição de material segundo várias metodologias diferentes, detalhadas na tabela II. Na figura 4.8 estão representadas imagens de microscopia ótica (ampliação 4x) de fibras referentes a cada um dos métodos. Após análise das imagens, tendo em conta a regularidade morfológica da camada de material, foi selecionado o método referente à figura 4.8(b), ou seja, deposições sucessivas à velocidade de 1,4 mm/s, sem tempo de imersão no sol e com 2 minutos de espera entre deposições.

Estando selecionado o método de deposição, seria conveniente estudar a relação entre o número de deposições e a espessura da camada de material resultante, medida com auxílio de microscopia ótica (tabela III e figura 4.9). Uma vez que se trata de uma reação sol-gel, também é de considerar o tempo decorrido entre o momento da síntese e o momento da deposição. Ao longo do tempo, a viscosidade do material vai aumentando (figura 4.7), assim como a sua tensão superficial (figura 4.6), condicionando a quantidade de material que adere à fibra em cada deposição.

Tabela II – Condições de deposição de material nas fibras nos testes de deposição fazendo referência à imagem correspondente da figura 4.8.

Figura 4.8	Número de deposições	Tempo de imersão no material	Velocidade	Tempo entre deposições
a)	3	1 minuto	1,5 mm/s	2 minutos
b)	5	-----	1,4 mm/s	2 minutos
c)	5	1 minuto	1,4mm/s	3 minutos
d)	15	-----	1,4 mm/s	3 minutos
e)	15	-----	1,4 mm/s	-----
f)	20	-----	1,4 mm/s	-----



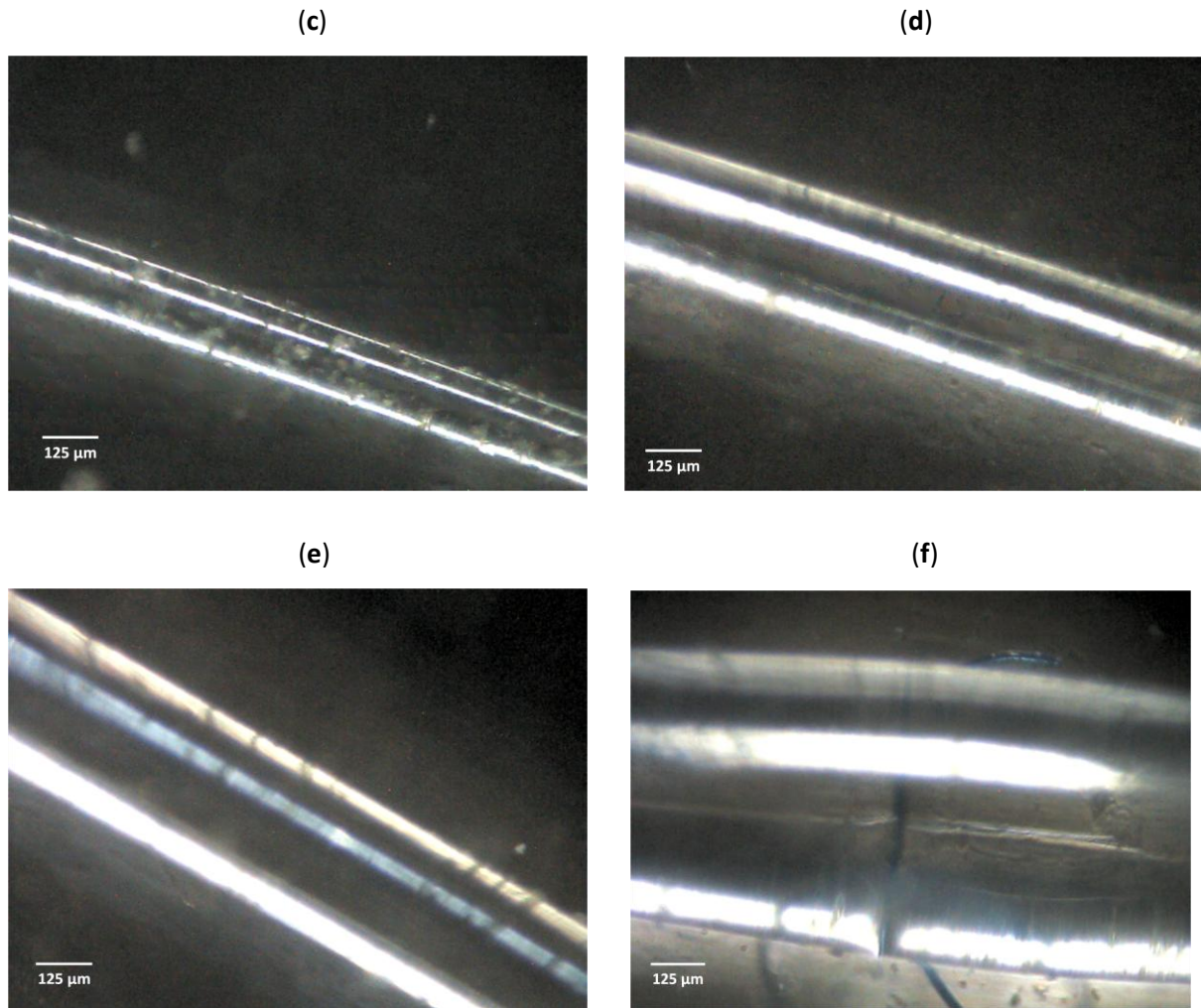


Figura 4.8 – Imagens referentes aos métodos de deposição de material testados. As condições de deposição de cada uma das figuras estão detalhadas na tabela II. A referência de escala nas figuras corresponde ao diâmetro da fibra ótica sem revestimento híbrido.

A zona da fibra que contém a rede de Bragg, cuja largura é de 4 mm, encontra-se a cerca de 1 cm da extremidade da fibra imersa. A rede estará, então, na parte central da zona revestida onde a camada depositada é uniforme, em termos de espessura. Assim, interessa estudar a variação da espessura nessa zona em função do número de deposições, observando-se um aumento da espessura de $38 \pm 2 \mu\text{m}$ para $658 \pm 23 \mu\text{m}$ com a variação do número de deposições entre 5 e 40 (tabela III).

Tabela III – Tabela de relação entre o número de deposições e a espessura da camada de d-U(600) sobre a parte onde estarão gravadas as redes de Bragg.

Nº de deposições	Tempo após síntese (t_2 , horas)	Média (μm)	Desvio-padrão (μm)
5	0,25	38	2
10	0,75	182	3
20	1,75	274	16
40	3,75	658	23

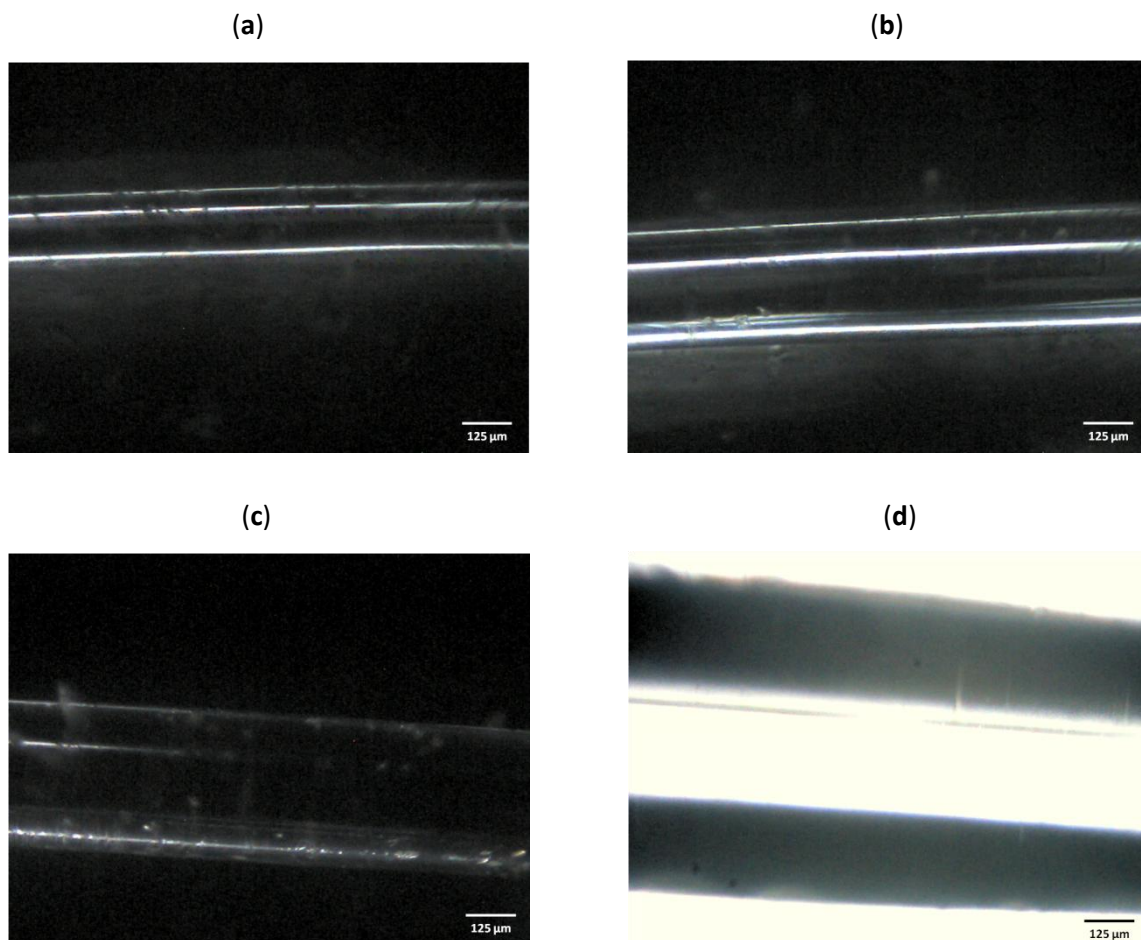


Figura 4.9 - Imagens referentes a fibras com revestimento resultante de diferentes números de deposições, segundo o método de deposição selecionado: (a) 5 deposições; (b) 10 deposições; (c) 20 deposições (d) 40 deposições. A referência de escala nas figuras corresponde ao diâmetro da fibra ótica sem revestimento híbrido.

Tendo em conta os dados anteriores e a necessidade de controlar a espessura em função do número de deposições, é de extrema importância incluir o fator viscosidade do material no instante em que se fazem as deposições, uma vez que este parâmetro determina o incremento de espessura no revestimento em cada deposição. Tal relação está representada na figura 4.10, onde se mostra a variação da espessura em função da área integrada relativa à variação temporal da viscosidade (Figura 4.7), dada por $\int_{t_1}^{t_2} \eta(t) dt \cong \sum_{t=t_1}^{t_2} \eta(t)$, onde t_1 e t_2 representam, respetivamente, o instante inicial e final da deposição. Interessa realçar que as fibras foram revestidas de modo sucessivo, pelo que a cada 5 deposições de material acrescentem 15 minutos no tempo decorrido após a síntese do material. Assim, o revestimento da fibra à qual correspondem as 40 deposições terminou em $t_2=3$ horas e 45 minutos da síntese do material e daí resulta um aumento significativo da espessura em relação ao revestimento das restantes fibras, uma vez que, segundo a figura 4.7, a linearidade na viscosidade só se verifica nas primeiras duas horas de reação.

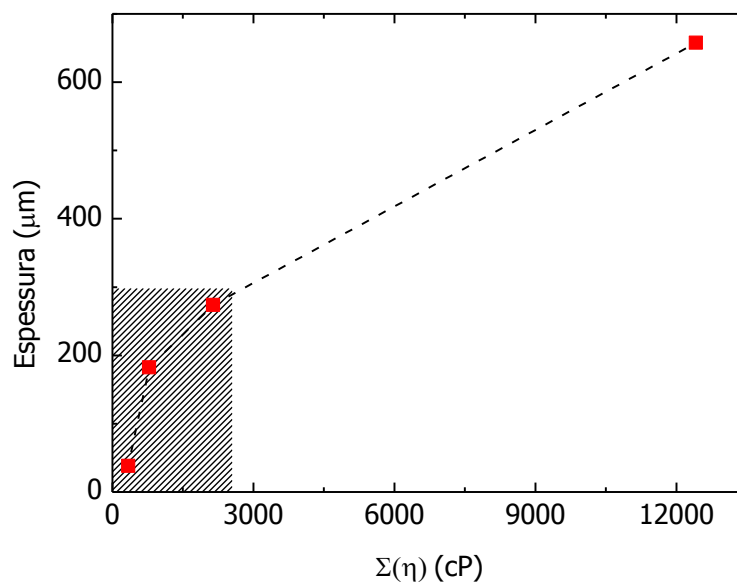


Figura 4.10 – Variação da espessura em função do somatório da viscosidade (η) associado ao número de deposições do material sobre a fibra. Os pontos referem-se sucessivamente a 5, 10, 20 e 40 deposições em instantes consecutivos. A linha a tracejado funciona como guia visual para a variação representada e a zona sombreada inclui os pontos que se encontram dentro dos limites de linearidade dos valores de viscosidade.

4.2 Redes de Bragg

As redes de Bragg utilizadas no fabrico dos sensores de humidade foram gravadas no Instituto de Telecomunicações – Pólo de Aveiro, pelo método da máscara de fase (secção 2.2.1). Foram gravadas cinco redes distintas em fibras óticas (identificadas pelas letras de A a E) a partir da incidência de um laser UV pulsado de excímeros (KrF), modelo *BraggStar* Industrial da *Coherent*, com comprimento de

onda de 248 nm e com frequência de 500 Hz. Cada uma das redes tinha um comprimento de onda de Bragg diferente de todos os outros, como representado na figura 4.11 e na tabela IV.

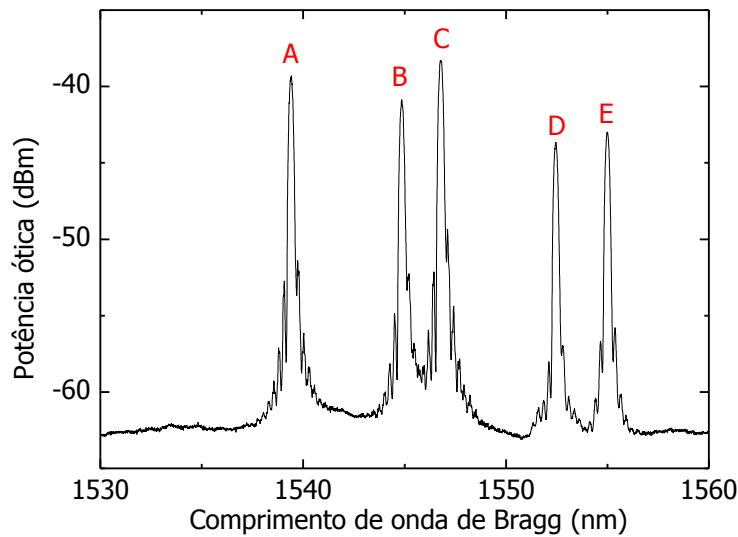


Figura 4.11 – Espectro ótico das cinco redes de Bragg utilizadas nos sensores de humidade relativa testados.

Tabela IV – Comprimento de onda de Bragg das redes gravadas.

FBG	λ_B (nm)
A	1539,53
B	1544,99
C	1546,98
D	1553,62
E	1555,12

4.3 Caracterização dos sensores

Foram produzidos cinco sensores de humidade relativa mergulhando cerca de 2 cm de umas das extremidades de cinco fibras, já desprovidos de revestimento polimérico, retirado na altura da gravação das redes de Bragg no sol de d(U)-600, por um processo de *dip-coating*, detalhado na secção 4.2.3. Todas as camadas de material obtidas possuíam espessuras diferentes, consoante o número de deposições efetuadas. No entanto, verificou-se que mesmo quando o número de deposições se mantinha, a espessura da camada apresentava algumas variações, como representado na tabela V. Tal acontece para as fibras de 40 e 55 deposições cujo processo de deposição leva um período superior ao tempo de linearidade das propriedades do material, referido nas secções anteriores.

Tabela V – Tabela de relação entre comprimento de onda de Bragg, número de deposições de material híbrido e espessura da camada de material híbrido obtida, para cada um dos sensores.

Sensor	λ_B (nm)	Nº deposições	Espessura (mm)
A	1539,53	40	0,49±0,02
B	1544,99	25	0,25±0,01
C	1546,98	55	1,05±0,01
D	1553,62	55	1,29±0,01
E	1555,12	40	0,59±0,03

Para calibração e teste dos sensores de humidade relativa foi utilizada uma câmara térmica, modelo 340 da *Challenge Angelantoni Industrie* do Instituto de Telecomunicações, com sensibilidades à temperatura e à HR de 0,1 °C e 0,1 %, respetivamente, onde é possível obter um ambiente controlado no que diz respeito a estas duas variáveis. Os sensores foram colocados no interior do equipamento e sujeitos à variação de humidade relativa entre 15,0 % e 95,0 %, mantendo uma temperatura constante de 30,0 °C, como demonstrado na figura 4.12, com o objetivo de obter a sua sensibilidade à humidade relativa. Cada degrau representa uma subida de 10,0 % HR em 30 minutos, sendo o período de estabilização fixado em 1 hora

A resposta dos sensores às condições impostas em termos de variação de λ_B foi monitorizada por uma unidade interrogadora SM125 da *Micron Optics*. Os dados obtidos encontram-se representados na figura 4.13 e a partir dos mesmos é possível obter a sensibilidade à humidade relativa, como detalhado nos parágrafos seguintes.

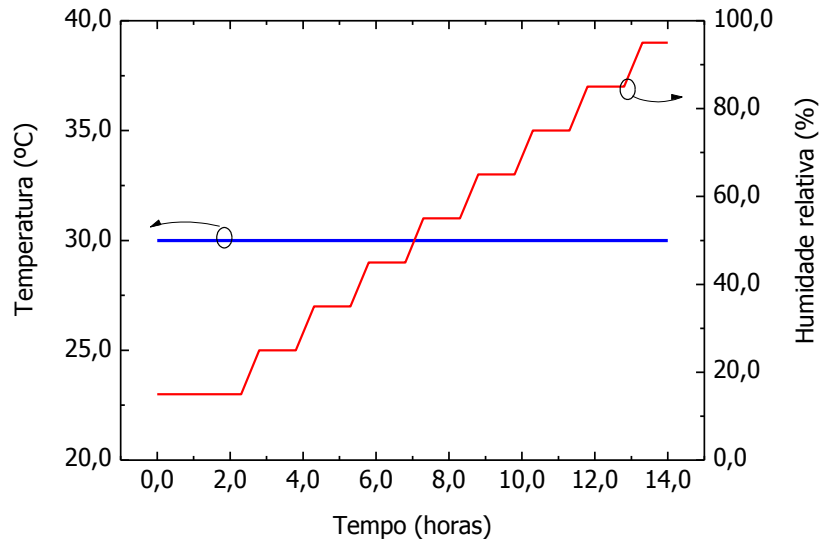
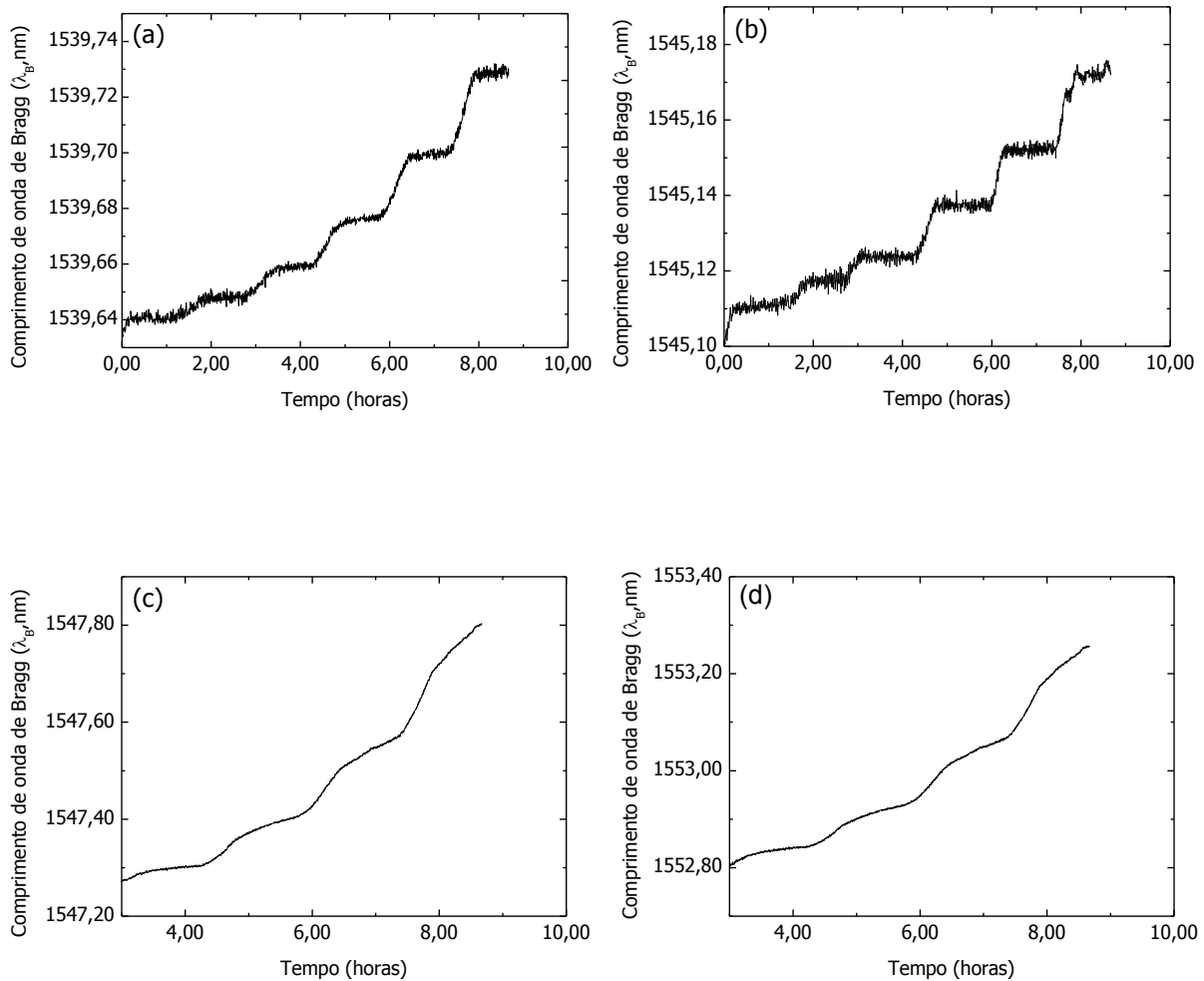


Figura 4.12 – Evolução temporal das condições impostas de temperatura e humidade relativa no interior da câmara térmica.



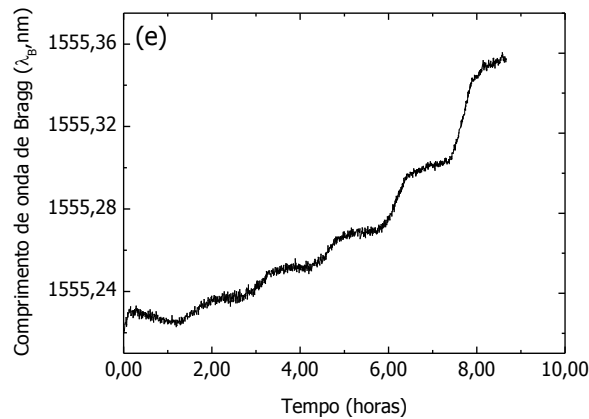


Figura 4.13 – Resposta à humidade relativa dos sensores testados na câmara térmica: (a) sensor A; (b) sensor B; (c) sensor C; (d) sensor D; (e) sensor E.

Para a mesma variação de humidade relativa, os sensores C e D demonstraram um tempo de resposta demasiado elevado, de $38,8 \pm 0,7$ e $40,9 \pm 0,8$ minutos, relativamente ao tempo de estabilização da câmara térmica que estava estabelecido em 1h para cada patamar de HR. Assim, não foi atingido um comprimento de onda de Bragg estável associado a cada nível de HR e, por esse motivo, os dados obtidos não permitiram uma análise da variação de comprimento de onda em função da HR. Além disso, apenas está representado nos gráficos correspondentes a estes dois sensores a variação da HR a partir das 3 horas de teste, uma vez que esse foi o tempo necessário ao híbrido para libertar a humidade absorvida enquanto se encontrava exposto às condições atmosféricas até atingir o patamar de 15 %. Quanto ao sensor B, ao qual corresponde a camada de híbrido menos espessa, verifica-se por análise da figura 4.13(b), que os degraus de transição dos níveis de HR são bastante definidos devido ao reduzido tempo de resposta do sensor de cerca de $2,9 \pm 0,11$ minutos. No entanto, a variação de λ_B é menor para este sensor do que para os outros dois restantes. Para os sensores A e E, os tempos de resposta verificados foram de $4,8 \pm 0,2$ e $17,4 \pm 0,6$ minutos, respetivamente. Tais diferenças entre os sensores devem-se às diferenças na espessura das camadas de revestimento híbrido: uma camada mais espessa é sinónimo de maior sensibilidade, penalizando o tempo de resposta do sensor, fazendo com que aumente (relação representada na tabela VI). A variação de λ_B depende da humidade relativa do ambiente em que o sensor se encontra inserido e é não linear (figura 4.14). Assim, dividindo os dados experimentais em dois grupos de valores, de 15,0 a 35,0 % e de 45,0 a 65,0 % de HR, e fazendo um ajuste linear desses pontos em separado, obtém-se dois valores de sensibilidade distintos para cada sensor. A tabela VI revela que todos os sensores são tanto mais sensíveis quanto mais elevado for o nível de HR do meio. No

entanto, a sensibilidade dos sensores, para os dois grupos de níveis de HR, é tanto maior quanto maior for a camada transdutora de di-ureasil.

Tabela VI – Valores de sensibilidade e tempo de resposta para cada um dos sensores com dados viáveis para análise.

Sensor	Tempo de resposta (minutos)	Sensibilidade	
		15,0 – 35,0 % HR (pm/%)	45,0 – 65,0 % HR (pm/%)
A	4,8±0,2	1,0	2,6
B	2,9±0,1	0,7	1,8
E	17,4±0,6	1,2	4,1

Os dados reportados na literatura para sensores deste tipo, com base numa FBG revestida com poliimida, apontam para uma resposta linear e valores de sensibilidade entre 1,4 e 5,6 pm/%HR para revestimentos com espessura a variar entre 10 e 42 μm , respetivamente. Já o tempo de resposta para estes sensores varia entre 18 e 45 minutos, respetivamente, para os sensores com menos e mais espessura [37]. Assim, comparando com os sensores desenvolvidos neste trabalho, verifica-se que os valores de sensibilidade referidos na literatura correspondem a camadas transdutoras mais espessas de di-ureasil do que do polímero utilizado no estudo considerado. Também a não-linearidade dos sensores desenvolvidos constitui uma diferença notável em relação aos sensores de poliimida. Quanto ao tempo de resposta, os sensores desenvolvidos neste trabalho apresentam valores mais reduzidos do que os sensores de poliimida que possuíam revestimentos menos espessos, o que se revela uma vantagem.

Os dados experimentais são bem descritos por uma função de crescimento, tendo sido selecionada a função sigmoideal modificada de Richards, tipo 1, dada por:

$$HR = \begin{cases} [a^{1-d} - e^{-k(\lambda_B - \lambda_0)}]^{1/1-d}, & d < 1 \\ [a^{1-d} - e^{-k(\lambda_B - \lambda_0)}]^{1/1-d}, & d > 1 \end{cases} \quad (20)$$

onde a , d , k e λ_0 são parâmetros de ajuste. Os resultados do ajuste estão representados na figura 4.14 e os parâmetros de ajuste à equação (20) obtidos encontram-se na tabela VII.

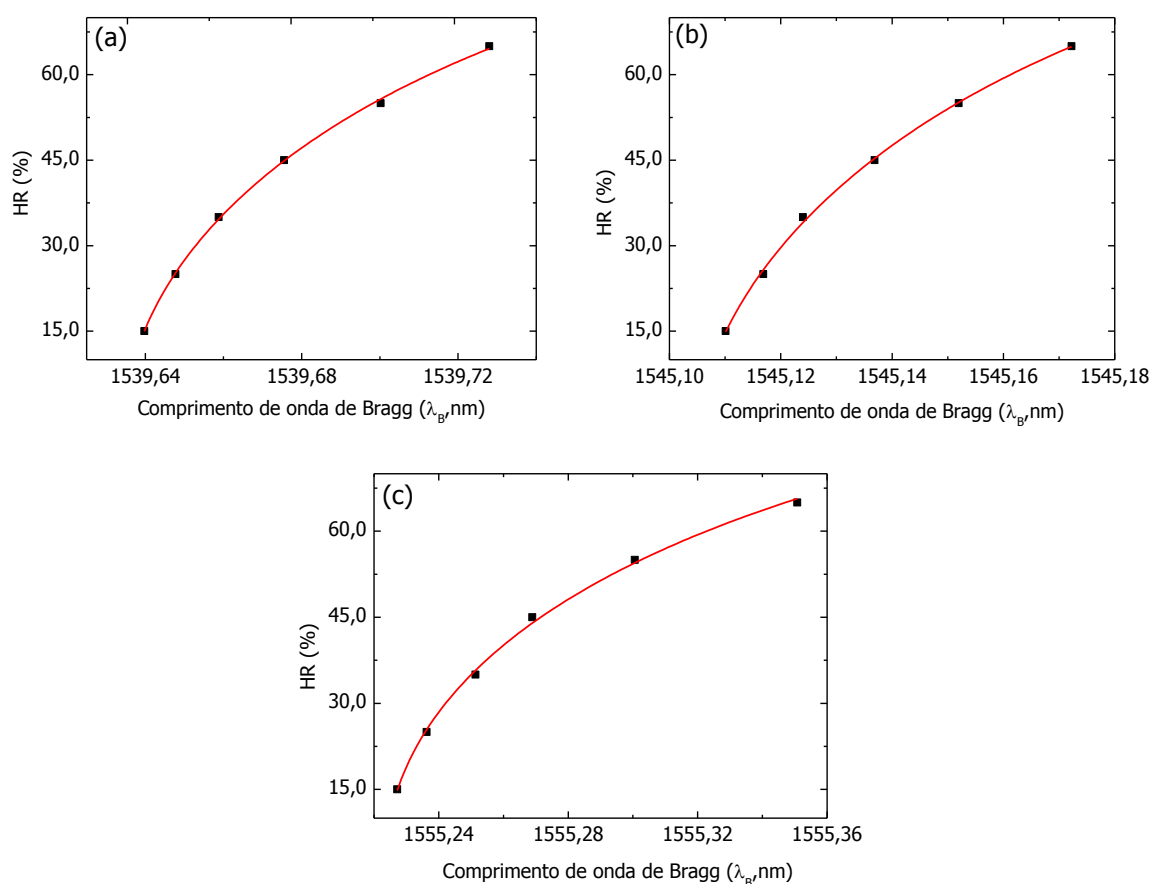


Figura 4.14 – Comprimento de onda de Bragg para vários valores de umidade relativa a temperatura constante e ajuste à função de Richards, tipo 1: (a) sensor A ($R^2 > 0,99$), (b) sensor B ($R^2 > 0,99$) e (c) sensor E ($R^2 > 0,99$). A linha contínua representa a função de ajuste à equação (20).

Tabela VII – Coeficientes de ajuste à expressão (20) para os três sensores analisados.

Parâmetro	Sensor A	Sensor B	Sensor E
a (%)	100	100	100
λ_0 (nm)	$1541,0 \pm 0,1$	$1545,9 \pm 0,1$	$1557,7 \pm 0,4$
d	$-0,9 \pm 0,9$	$-0,7 \pm 0,1$	$-1,2 \pm 0,1$
k (nm^{-1})	$6,3 \pm 0,4$	$10,1 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,4$

Fica provado que os sensores desenvolvidos são capazes de medir valores de umidade relativa numa gama larga que engloba os valores normais de umidade relativa associada à camada de pele

mais externa no corpo humano que ronda os 15 - 20 %¹, que podem sofrer alterações consoante as condições atmosféricas de temperatura e humidade relativa.

¹ Informação retirada de <http://www.dermaamin.com>.

5 Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho foram desenvolvidos sensores de humidade relativa baseados em redes de Bragg gravadas em fibra ótica associadas a um revestimento híbrido orgânico-inorgânico, designado por di-ureasil, selecionado por sofrer variações de volume reversíveis na presença de água. Tais variações de volume vão provocar uma deformação mecânica na fibra ótica onde a rede de Bragg está inscrita, fazendo deslocar o pico do seu espectro ótico, designado por comprimento de onda de Bragg, sendo esse o parâmetro a monitorizar.

O material foi estudado com o objetivo de obter um maior conhecimento das suas propriedades para aumentar o grau de reprodutibilidade dos sensores. Assim, foi avaliada a interação da sílica com o material híbrido através de medidas de ângulo de contacto, assim como a variação da viscosidade e da tensão superficial ao longo do tempo, concluindo que o tempo útil para efetuar uma deposição bem sucedida e reprodutível do material sobre fibra ótica seria de 2 horas, tempo durante a qual as propriedades do material se mantêm lineares.

Foram, de facto, desenvolvidos cinco sensores, cada um deles possuía uma camada de híbrido com espessura diferente das restantes (entre $0,25 \pm 0,01$ e $1,29 \pm 0,01$ mm), que provaram ser capazes de medir valores de humidade relativa no ambiente em que estiveram inseridos. Foi estudada a influência da espessura da camada de híbrido no desempenho dos sensores, verificando-se que os dois sensores com a camada de híbrido mais espessa, com diâmetros de $1,05 \pm 0,01$ e $1,29 \pm 0,01$ mm, apresentaram tempos de resposta de $38,8 \pm 0,7$ e $40,9 \pm 0,8$ minutos, respetivamente, que se revelaram demasiado elevados em relação aos períodos de subida e estabilização da câmara térmica estabelecidos em 30 minutos e 1 hora, respetivamente, pelo que não foi possível avaliar valores de sensibilidade para estes sensores. Os restantes sensores, com revestimentos com diâmetros entre $0,25 \pm 0,01$ mm e $0,59 \pm 0,03$ mm, apresentaram valores de sensibilidade entre $6,94 \times 10^{-4}$ e $1,21 \times 10^{-3}$ nm/%, respetivamente, para valores de HR entre 15,0 e 35,0 %, e entre $1,8^3$ e $4,1$ pm/%HR, respetivamente, para valores de HR entre 45,0 e 65,0 %. Estes sensores apresentaram ainda tempos de resposta de $2,9 \pm 0,1$ e $17,4 \pm 0,6$ minutos, respetivamente.

Conclui-se, então, que a sensibilidade deste tipo de sensores é tanto maior quanto mais espessa for a camada transdutora, verificando-se o mesmo para o tempo de resposta. Deve, por isso, ser encontrada uma combinação ótima entre estas variáveis de maneira a obter sensores com a máxima sensibilidade possível sem causar um grande aumento no tempo de resposta.

Comparando os sensores desenvolvidos no âmbito deste trabalho com outros de estrutura semelhante mas com uma camada transdutora polimérica, verifica-se que estes últimos apresentam maior sensibilidade com camadas menos espessas mas, no entanto, o tempo de resposta é bastante mais elevado do que no caso dos sensores de di-ureasil.

No futuro, deve ser avaliada a influência da variação da temperatura neste tipo de sensores, uma vez que as redes de Bragg são sensíveis a este parâmetro, e associar aos sensores de humidade relativa um método de compensação no sentido de poder ser efetuada uma discriminação dos dados a analisar, separando aqueles que são resultantes da variação da temperatura daqueles que se devem à variação da humidade relativa do meio.

De modo a ser possível a aplicação deste tipo de sensores na monitorização de humidade relativa no corpo humano, deve também ser estudada a biocompatibilidade do di-ureasil e do sensor em si.

O objetivo do trabalho era, então, desenvolver o referido sensor ótico de humidade relativa para, posteriormente, ser possível monitorizar a humidade relativa do ar junto à pele do corpo humano.

6 Referências

- [1] T.L. Yeo, T. Sun and K.T.V. Grattan, "Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 144, pp. 280-295, 2008.
- [2] P. Antunes, H. Lima, N. Alberto, L. Bilro, P. Pinto, A. Costa, H. Rodrigues, J.L. Pinto, R. Nogueira, H. Varum and P.S. André, "Optical sensors based on fiber Bragg gratings for structural health monitoring", in *New Developments in Sensing Technology for Structural Health Monitoring*, Editor S.C. Mukhopadhyay, Springer-Verlag, Junho de 2011.
- [3] M. Consales, A. Buosciolo, A. Cutolo, G. Breglio, A. Irace, S. Buontempo, P. Petagna, M. Giordano and A. Cusano. "Fiber optic humidity sensors for high-energy physics applications at CERN", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 159, pp. 66-74, 2011.
- [4] Q. Zhou, M.R. Shahrioni, D. Kritz and G.H. Sigel, "Porous fiber-optic sensor for high-sensitivity humidity measurements", *Analytical Chemistry*, vol. 60, pp. 2317-2320, 1988.
- [5] H.E. Posch and O.S. Wolfes, "Optical sensors .13. Fibre-optic humidity sensor based on fluorescence quenching", *Sensors and Actuators*, vol. 15, pp. 77-83, 1988.
- [6] A. Raichur and H. Pedersen, "Fiber optic moisture sensor for baking and drying process control", 4th Food Processing Automation Conference, Chicago, 3-5 Novembro, 1995.
- [7] T.E. Brook, M.N. Taib and R. Narayanaswamy, "Extending the range of a fibre-optic relative-humidity sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 39, pp. 272-276, 1997.
- [8] S. Otsuki, K. Adachi and T. Taguchi, "A novel fiber-optic gas sensing arrangement based on an air gap design and an application to optical detection of humidity", *Analytical Sciences*, vol. 14, pp. 633-635, 1998.
- [9] S.J. Glenn, B.M. Cullum, R.B. Nair, D.A. Nivens, C.J. Murphy and S.M. Angel, "Lifetime-based fiber-optic water sensor using a luminescent complex in a lithium-treated Nafion (TM) membrane", *Analytica Chimica Acta*, vol, 448, pp. 1-8, 2001.
- [10] S.Q. Tao, C.B. Winstead, R. Jindal and J.P. Singh, "Optical-fiber sensor using tailored porous sol-gel fiber core", *IEEE Sensors Journal*, vol. 4, pp. 322-328, 2004.
- [11] M. Bedyoa, M.T. Diez, M.C. Moreno-Bondi and G. Orellana, "Humidity sensing with a luminescent Ru(II) complex and phase-sensitive detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 113, pp. 573-581, 2006.

- [12] A.P. Russell and K.S. Fletcher, "Optical Sensor for the determination of moisture", *Analytica Chimica Acta*, vol. 170, pp. 209-216, 1985.
- [13] K. Ogawa, S. Tsuchiya, H. Kawakami and T. Tsutsui, "Humidity-sensing effects of optical fibers with microporous SiO₂ cladding", *Electronics Letters*, vol. 24, pp. 42-43, 1988.
- [14] A. Kharaz and B.E. Jones, "A distributed fibre optic sensing system for humidity measurement", *Applications of Photonic Technology*, pp. 335-338, 1995.
- [15] S. Otsuki, K. Adachi and T. Taguchi, "A novel fiber-optic gas-sensing configuration using extremely curved optical fibers and an attempt for optical humidity detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 53, pp. 91-96, 1998.
- [16] A.H. Kharaz, B.E. Jones, K.F. Hale, L. Roche and K. Bromley, "Optical fibre relative humidity sensor using a spectrally absorptive material", *14th International Conference on Optical Fiber Sensors*, vol. 4185, pp. 370-373, 2000.
- [17] C. Barriain, I.R. Matias, F.I. Arregui and M. Lopez-Amo, "Optical fiber humidity sensor based on a tapered fiber coated with agarose gel", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 69, pp. 127-131, 2000.
- [18] B.D. Gupta and Ratnanjali, "A novel probe for a fiber optic humidity sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 80, pp. 132-135, 2001.
- [19] R. Jindal, S.Q. Tao, J.P. Singh and P.S. Gaikwad, "High dynamic range fiber optic relative humidity sensor", *Optical Engineering*, vol. 41, pp. 1093-1096, 2002.
- [20] S. Muto, O. Suzuki, T. Amano and M. Morisawa, "A plastic optical fibre sensor for real-time humidity monitoring", *Measurement Science & Technology*, vol. 14, pp. 746-750, 2003.
- [21] F.J. Arregui, Z. Ciaurriz, M. Oneca and I.R. Matias, "An experimental study about hydrogels for the fabrication of optical fiber humidity sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 96, pp. 165-172, 2003.
- [22] A. Gaston, F. Perez and J. Sevilla, "Optical fiber relative-humidity sensor with polyvinyl alcohol film", *Applied Optics*, vol. 43, pp. 4127-4132, 2004.
- [23] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero and D. Levy, "High-sensitivity sensor of low relative humidity based on overlay on side-polished fibers", *IEEE Sensors Journal*, vol. 4, pp. 52-56, 2004.
- [24] L.N. Xu, J.C. Fanguy, K. Soni and S.Q. Tao, "Optical fiber humidity sensor based on evanescent-wave scattering", *Optics Letters*, vol. 29, pp. 1191-1193, 2004.

- [25] J.M. Corres, J. Bravo, I.R. Matias and F.J. Arregui, "Nonadiabatic tapered single-mode fiber coated with humidity sensitive nanofilms", *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 18, pp. 935-937, 2006.
- [26] P. Kronenberg, P.K. Rastogi, P. Giaccari and H.G. Limberger, "Relative humidity sensor with optical fiber Bragg gratings", *Optics Letters*, vol. 27, pp. 1385-1387, 2002.
- [27] S.F. Luo, Y.C. Liu, A. Sucheta, M. Evans and R. Van Trassell, "Applications of LPG fiber optical sensors for relative humidity and chemical warfare agents monitoring", *Advanced Sensor Systems and Applications*, vol. 4920, pp. 193-204, 2002.
- [28] K.M. Tan, C.M. Tay, S.C. Tjin, C.C. Chan and H. Rahardjo, "High relative humidity measurements using gelatin coated long-period grating sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, pp. 335-341, 2005.
- [29] M. Konstantaki, S. Pissadakis, S. Pispán, N. Madamopoulos and N.A. Vainos, "Optical fiber long-period grating humidity sensor with poly(ethylene oxide)/cobalt chloride coating", *Applied Optics*, vol. 45, pp. 4567-4571, 2006.
- [30] T. Venugopalan, T.L. Yeo, T. Sun and K.T.V. Grattan, "LPG based PVA coated sensor for relative humidity measurement - art. no. 661925", Third European Workshop on Optical Fibre Sensors, vol. 6619, pp. 61925-61925, 2007.
- [31] F. Mitschke, "Fiber-Optic Sensor for Humidity", *Optics Letters*, vol. 14, pp. 967-969, 1989.
- [32] F.J. Arregui, Y.J. Liu, I.R. Matias and R.O. Claus, "Optical fiber humidity sensor using a nano Fabry-Perot cavity formed by the ionic self-assembly method", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 59, pp. 54-59, 1999.
- [33] P. Kronenberg, B. Culshaw and G. Pierce, "Development of a novel fiber optic sensor for humidity monitoring", *Smart Structures and Materials 1999: Sensory Phenomena and Measurement Instrumentation for Smart Structures and Materials*, vol. 3670, pp. 480-485, 1999.
- [34] H.H. Yu, L. Yao, L.X. Wang, W.B. Hu and D.S. Jiang, "Fiber optic humidity sensor based on self-assembled polyelectrolyte multilayers", *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, vol. 16. pp. 65-69, 2001.
- [35] P. Antunes, "Sensores ópticos para monitorização dinâmica de estruturas", Tese de Doutoramento em Engenharia Física, Universidade de Aveiro, 2011.
- [36] C. Marques, "Gravação de redes de Bragg avançadas em fibra óptica", Tese de Mestrado em Engenharia Física, Universidade de Aveiro, 2008.

- [37] T.L. Yeo, T. Sun, K.T.V. Grattan, D. Parry, R. Lade and B.D. Powell, "Characterisation of a polymer-coated fibre Bragg grating sensor for relative humidity sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 110, pp. 148-155, 2005.
- [38] X.F. Huang, D.R. Sheng, K.F. Cen and H. Zhou, "Low-cost relative humidity sensor based on thermoplastic polyimide-coated fiber Bragg grating", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 127, pp. 518-524, 2007.
- [39] T.L. Yeo, T. Sun, K.T.V. Grattan, D. Parry, R. Lade and B.D. Powell, "Polymer-coated fiber Bragg grating for relative humidity sensing", *IEEE Sensors Journal*, vol. 5, pp. 1082-1089, 2005.
- [40] T.L. Yeo, D. Eckstein, B. McKinley, L.F. Boswell, T. Sun and K.T.V. Grattan, "Demonstration of a fibre-optic sensing technique for the measurement of moisture absorption in concrete", *Smart Materials & Structures*, vol. 15, pp. N40-N45, 2006.
- [41] F.K. Corandin, G.R.C. Possetti, R.C. Kamikawashi, M. Muller and J.L. Fabris, "Etched fiber Bragg gratings sensors for water-ethanol mixtures: a comparative study", *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, vol. 9, pp. 131-143, 2010.
- [42] A.S. Paterno, W. Haramoni and H.J. Kalinowski, "Sensores em fibra óptica para área do petróleo: usando uma nova técnica de interrogação para medir concentração de álcool em gasolina e a caracterização de sensores de hidrogênio", 4^o PDPETRO, Campinas, 21-24 de Outubro, 2007.
- [43] B.B. Gu, M.J. Yin, A.P. Zhang, J.W. Qian and S.L. He, "Optical fiber relative humidity sensor based on FBG incorporated thin-core fiber modal interferometer", *Optics Express*, vol. 19, pp. 4140-4146, 2011.
- [44] Q. Chen and P. Lu, "Fiber Bragg Gratings and their applications as temperature and humidity sensors", in *Atomic, Molecular and Optical Physics...*, pp. 235-260, Editor L.T. Chen, Nova Science Publishers, Inc, 2008.
- [45] W. Yuan, L. Khan, D.J. Webb, K. Kalli, H.R. Rasmussen, A. Stefani and O. Bang, "Humidity insensitive TOPAS polymer fiber Bragg grating sensor", *Optics Express*, vol. 19, no 20, 2011.
- [46] M.G. Xu, J.L. Archambault, L. Reekie and J.P. Dakin, "Discrimination between strain and temperature effects using dual-wavelength fiber grating sensors", *Electronics Letters*, vol. 30, pp. 1085-1087, 1994.
- [47] S.W. James, M.L. Dockney and R.P. Tatam, "Simultaneous independent temperature and strain measurement using in-fibre Bragg grating sensors", *Electronics Letters*, vol. 32, pp. 1133-1134, 1996.

- [48] P. Lu, L.Q. Men and Q.Y. Chen, "Resolving cross sensitivity of fiber Bragg gratings with different polymeric coatings", *Applied Physics Letters*, vol. 92, 2008.
- [49] C. Frias, "Materiais inteligentes para próteses de anca", Tese de Doutorado em Ciências da Engenharia, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, 2009.
- [50] P.V. Komi, A. Belli, V. Huttunen, R. Bonnefoy, A. Geysse and J.R. Lacour, "Optic fibre as a transducer of tendomuscular forces", *European Journal of Applied Physiology and Occupational Physiology*, vol. 72, pp. 278-280, 1996.
- [51] A.N. Arndt, P.V. Komi, G.P. Bruggemann and J. Lukkariniemi, "Individual muscle contributions to the in vivo Achilles tendon force", *Clinical Biomechanics*, vol. 13, pp. 532-541, 1998.
- [52] T. Finni, P.V. Komi and J. Lukkariniemi, "Achilles tendon loading during walking: application of a novel optic fiber technique", *European Journal of Applied Physiology and Occupational Physiology*, vol. 77, pp. 289-291, 1998.
- [53] T. Finni, P.V. Komi and V. Lepola, "In vivo muscle mechanics during locomotion depend on movement amplitude and contraction intensity", *European Journal of Applied Physiology*, vol. 85, pp. 170-176, 2001.
- [54] N.M. Jose and L.A.S.D. Prado, "Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications", *Quimica Nova*, vol. 28, pp. 281-288, 2005.
- [55] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall and L. Nicole, "Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market", *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 696-753, 2011.
- [56] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, Inc, 1990.
- [57] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3559-3592, 2005.
- [58] P. Gomez-Romero and C. Sanchez, "Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials", *New Journal of Chemistry*, vol. 29, pp. 57-58, 2005.
- [59] P. Judeinstein and C. Sanchez, "Hybrid organic-inorganic materials: A land of multi-disciplinarity", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 6, pp. 511-525, 1996.
- [60] P. Fabbri, M. Messori, M. Montecchi, F. Pilati, R. Taurino, C. Tonelli and M. Toselli, "Surface properties of fluorinated hybrid coatings", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 1483-1488, 2006.

- [61] U. Schubert, N. Husing and A. Lorenz, "Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides", *Chemistry of Materials*, vol. 7, pp. 2010-2027, 1995.
- [62] H.Y. Park, D.P. Kang, M.K. Na, H.W. Lee, H.H. Lee and D.S. Shin, "Characteristics of organic-inorganic hybrid coating films synthesized from colloidal silica-silane sol", *Journal of Electroceramics*, vol. 22, pp. 309-314, 2009.
- [63] D.K. Chattopadhyay and D.C. Webster, "Hybrid coatings from novel silane-modified glycidyl carbamate resins and amine crosslinkers", *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, pp. 73-85, 2009.
- [64] F. Mammeri, E. Le Bouhis, L. Rozes and C. Sanchez, "Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3787-3811, 2005.
- [65] S. Yano, K. Iwata and K. Kurita, "Physical properties and structure of organic-inorganic hybrid materials produced by sol-gel process", *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, vol. 6, pp. 75-90, 1998.
- [66] C. Sanchez, F. Ribot and B. Lebeau, "Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 35-44, 1999.
- [67] S.S. Lathe, H. Imai, V. Ganesan, C. Kappenstein and A.V. Rao, "Optically transparent superhydrophobic TEOS-derived silica films by surface silylation method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 53, pp. 208-215, 2010.
- [68] X. F. Wen, K. Wang, P.H. Pi, J.X. Yang, Z.Q. Cai, L.J. Zhang, Y. Qian, Z.R. Yang, D.F. Zheng and J. Cheng, "Organic-inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in emulsion", *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 991-998, 2011.
- [69] K.C. Chang, Y.K. Chen and H. Chen, "Preparation and characterization of superhydrophobic silica-based surfaces by using polypropylene glycol and tetraethoxysilane precursors", *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 9579-9586, 2007.
- [70] Y. Ma, M. Kanezashi and T. Tsuru, "Preparation of organic/inorganic hybrid silica using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane as co-precursors", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 53, pp. 93-99, 2010.
- [71] J.H. Wang, B.I. Lee, V. Klep and I. Luzinov, "Transparent hydrophobic organic-inorganic nanocomposite films", *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 2652-2657, 2008.

- [72] A.S. Vuk, M. Fir, R. Jese, A. Vilcnik and B. Orel, "Structural studies of sol-gel urea/polydimethylsiloxane barrier coatings and improvement of their corrosion inhibition by addition of various alkoxysilanes", *Progress in Organic Coatings*, vol. 63, pp. 123-132, 2008.
- [73] V.D. Bermudez, L.D. Carlos and L. Alcacer, "Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra", *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 569-580, 1999.
- [74] C. Vicente, "Processamento de híbridos orgânicos-inorgânicos para óptica integrada", Tese de Mestrado em Engenharia Física, Universidade de Aveiro, 2007.
- [75] D.K. Owens and R.C. Wendt, "Estimation of surface free energy of polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 13, pp. 1741, 1969.
- [76] H.A. Gulec, K. Sarioglu and M. Mutlu, "Modification of food contacting surfaces by plasma polymerisation technique. Part I: Determination of hydrophilicity, hydrophobicity and surface free energy by contact angle method", *Journal of Food Engineering*, vol. 75, pp. 187-195, 2006.
- [77] S. X. Zheng and J.H. Li, "Inorganic-organic sol gel hybrid coatings for corrosion protection of metals", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 54, pp. 174-187, 2010.
- [78] E. Fabbri, P. Fabbri, M. Messori, M. Montecchi, F. Pilati, S. Nannarone, L. Pasquali, M. Toselli and C. Tonelli, "Perfluoropolyether-silica hybrids: Preparation and surface characterization", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 34, pp. 155-163, 2005.
- [79] C. M. Wu, Y.H. Wu, T.W. Xu and W.H. Yang, "Study of sol-gel reaction of organically modified alkoxysilanes. Part I: Investigation of hydrolysis and polycondensation of phenylaminomethyl triethoxysilane and tetraethoxysilane", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 5642-5651, 2006.
- [80] S.A. Pellice, R.J.J. Williams, I. Sobrados, J. Sanz, Y. Castro, M. Aparicio and A. Duran, "Solutions of hybrid silica microgels as precursors of sol-gel coatings", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 3318-3325, 2006.
- [81] S.A. Pellice, P. Galliano, Y. Castro and A. Duran, "Hybrid sol-gel coatings produced from TEOS and gamma-MPS", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 28, pp. 81-86, 2003.

Anexo A

Article

Optical Fiber Relative Humidity Sensor Based on a FBG with a Di-Ureasil Coating

Sandra F. H. Correia^{1,2}, Paulo Antunes^{1,3}, Edison Pecoraro^{3,4}, Patrícia P. Lima^{1,2}, Humberto Varum⁵, Luis D. Carlos^{1,2}, Rute A. S. Ferreira^{1,2,*} and Paulo S. André^{1,3,*}

¹ Physics Department, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal;
E-Mails: sandracorreia@ua.pt (S.F.H.C.); pantunes@ua.pt (P.A.); patriciapereira@ua.pt (P.P.L.); lcarlos@ua.pt (L.D.C.)

² CICECO, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

³ Instituto de Telecomunicações, 3810-193 Aveiro, Portugal

⁴ Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara 14800-900, SP, Brazil;
E-Mail: edison@iq.unesp.br

⁵ Department of Civil Engineering, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal;
E-Mail: hvarum@ua.pt

* Authors to whom correspondence should be addressed; E-Mails: rferreira@ua.pt (R.A.S.F.); pandre@av.it.pt (P.S.A.); Tel.: +351-234-377-900; Fax: +351-234-377-901.

Received: 28 May 2012; in revised form: 20 June 2012 / Accepted: 25 June 2012 /

Published: 27 June 2012

Abstract: In this work we proposed a relative humidity (RH) sensor based on a Bragg grating written in an optical fiber, associated with a coating of organo-silica hybrid material prepared by the sol-gel method. The organo-silica-based coating has a strong adhesion to the optical fiber and its expansion is reversibly affected by the change in the RH values (15.0–95.0%) of the surrounding environment, allowing an increased sensitivity (22.2 pm/%RH) and durability due to the presence of a siliceous-based inorganic component. The developed sensor was tested in a real structure health monitoring essay, in which the RH inside two concrete blocks with different porosity values was measured over 1 year. The results demonstrated the potential of the proposed optical sensor in the monitoring of civil engineering structures.

Keywords: fiber Bragg gratings; optical fiber sensors; relative humidity; organo-silica hybrid; structure health monitoring

1. Introduction

The relative humidity (RH) of the air is defined as the ratio of the water vapor in the atmosphere to the saturation value. There are several methods to measure RH, including resistive, capacitive and hygrometric ones to be applied in distinct contexts [1]. Among the several solutions to sense RH, conventional electric sensors present several drawbacks such as high cost, need for maintenance and inability to be use in hazardous or explosive nature environments, in which electromagnetic interference immunity is required.

The optical fiber sensors can overcome these disadvantages, adding the possibility of multiplexing a large number of different sensors (temperature, displacement, pressure, pH value, humidity, high magnetic field and acceleration) into the same optical fiber, reducing the multiple cabling used in traditional electronic sensing [1]. In what concerns the RH sensors based on fiber-optic techniques, they can be classified according to the methods on which they rely. In particular, direct spectroscopy [2–9], evanescent wave [10–23], in-fiber grating [24–27] and interferometry [28–32].

The possibility of inscribing a Bragg grating in conventional optical fibers (FBG), opens a new field for optical sensing, being the subject of considerable research in recent years due to their advantages over conventional electronic devices. When used in structural monitoring, FBG sensors can monitor deformations and stresses in reinforced concrete elements, urban infrastructures, the curing process of concrete and mortars, RH, pH level, in geodynamic applications, among other variables and applications [33].

In this work we present an innovative RH sensor based on FBGs coated with an organo-silica hybrid material known as di-ureasil [34], which will be used to monitor the RH level in concrete blocks exposed to environmental conditions, demonstrating its ability to be used in structure health monitoring (SHM) applications.

This paper is organized as follows: after an introduction showing the requirements and advantages of optical fiber sensors, namely those based on FBG's, over conventional methods and devices, a brief description of FBG's and how they have been used as RH sensors is described in Section 2. The experimental procedure for the implementation of the proposed sensor is described at Section 3, with three sub-sections referring to the hybrid material production, the FBG coating and the sensor characterization. Section 4 shows the results of a real field application of this type of sensor in SHM. Finally, in Section 5, the main conclusions are presented.

2. Fiber Bragg Gratings: Fundamentals and RH Sensors

A Bragg grating is a passive optical device based on the refractive index modulation of the optical fiber core, created through the exposure of the fiber optics core to an optical interference pattern of ultraviolet radiation.

The operation principle of a FBG is based on the signal reflection in each plane of the periodic structure. When the Bragg condition is match, all the reflected components are in phase and are added, otherwise, the components are out of phase and vanished. The Bragg wavelength, λ_B , at which the central wavelength of the reflection mode satisfies the first order Bragg condition, is given by:

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

where Λ is the refractive index modulation period and n_{eff} is the optical fiber core effective refractive index [33]. The Bragg wavelength depends both on the n_{eff} and Λ and, therefore, any external disturbance acting on these parameters can be measured by analyzing the Bragg wavelength of the reflected signal. The application of a mechanical deformation or a temperature variation gives rise to a change in the refractive index and in the period values.

Several methods can be used to induce the fiber core refractive index modulation, being the most frequent ones the phase mask recording, the interferometric method, and the interferometric method with phase mask [33]. The latter one was selected to be used in the present work. A phase mask is an optical transmission element, containing a sequence of perturbations in the surface of a silica substrate, created by holographic processes or with lithographic scanning electron beam [35]. This inscription method is considered a major step forward in the recording of Bragg gratings in optical fiber due to its simplicity and ease of recording [36].

The usage of sensors based on FBGs to monitor RH requires the presence of a transducer layer that induces a thermal or mechanical actuation to which the FBG is directly sensitive [37]. In the proposed sensor the transducer layer is an organo-silica-based material with strong adhesion to the optical fiber that swells in the presence of distinct RH levels. The expansion of the material will be reflected in the FBG, resulting in a Bragg wavelength change. This deformation is also dependent on the Silica Young modulus and on the thickness of the material deposited on the fiber [38]. Furthermore, due to the thermal sensitivity of the FBG, it is required to include a thermal compensation scheme, to correct the environment effects. This can be easily solved by using an uncoated Bragg grating, thus insensitive to RH variations.

2.1. Related Works

The usage of a FBG in conjunction with a transducer layer to produce an optical sensor was already reported, using polymer-based materials as the swelling media. In particular, the influence of the RH on a FBG coated with a polymer was first described by Limberger *et al.* [39]. That sensor uses a polyimide coating as the transducer layer with a linear response over a wide range of values of RH (10–90%). Yeo *et al.* proposed a polyimide based RH sensor demonstrating that the sensor sensitivity is enhanced by increasing the polymer thickness from 10 to 42 μm [37]. However, in the latter case, the sensor response is slower and increases the sensitivity to temperature variations. A small degree of hysteresis was observed in all the tested situations. To overcome this problem, Venugopalan *et al.* inserted the FBG-polyimide optical sensor into a stainless steel tube containing multiple holes, enabling the contact with the surrounding environment [40]. To compensate the thermal effect on the RH sensor measurements, it was also included one uncoated FBG in the tube. This configuration provides mechanical resistance to the sensor, essential to withstand harsh conditions typically found in SHM and contributes to reduce the effect of cross-sensitivity to thermal changes [40]. Nigel *et al.* proposed a RH sensor based on a Pyralin coated optical FBG with a response time and resolution comparable to a capacitive RH sensor. A thin coating of $\sim 2 \mu\text{m}$ was used for a short response time [41]. A fast RH sensor was recently presented by Mathew *et al.*, which can operate over a wide RH range, based on a bent single mode optical fiber [42]. The sensor makes use of an agarose hygroscopic coating with a linear response in the RH range between 25 and 90%. The response time of the sensor is

about 50 ms, which is considerably faster. The same authors previously reported a miniature optical RH sensor based on a polymer infiltrated photonic crystal fiber interferometer [44,45]. A high sensitivity sensor to RH, with a variation in its reflected power of about 12 dB for a RH change of 84% was achieved [43]. The response time of the sensor is 400 ms for a RH modification of ~30%.

The usage of FBG based sensors was also applied to SHM, in which the chemical attack of concrete structures may lead to a structural deterioration and moisture is one of the elements of the degradation mechanism. In 2006, Yeo *et al.* presented a fiber-optic-based RH sensor tested in the measurement of the moisture absorption in concrete [44]. The sensor uses an FBG coated with a moisture sensitive polymer. Several sensors were embedded in concrete samples with distinct different water/cement ratios and then immersed into water. It was found that the FBG sensors can be used to monitor the moisture content in different concrete samples, indicating new applications of this kind of sensors to ensure the integrity of civil engineering structures. In the same year, Yeo *et al.* presented a study of the detection of moisture ingress in concrete by monitoring the shift of the Bragg wavelength of two FBG-based RH sensors [45]. The used sensors presented sensitivities of $\sim 3.0 \times 10^{-3}$ nm/%RH relying on a moisture-sensitive polymer layer coating.

The use of an organo-silica hybrid material provides further advantages to the optical sensor such as the improved interaction with the optical fiber and durability due to the presence of a silica-based inorganic skeleton that provides enhanced sensitivity and efficiency of the transduction process, besides the ease and low cost processing. Moreover, the di-ureasil organo-silica hybrid material is photosensitive to UV laser radiation without the need of photoinitiators [46], enabling the writing of a Bragg grating directly on the transducer layer.

In this context, the proposed optical sensor is presented as a low cost and low complexity tool for measuring RH that can be used in SHM, in particular for registering the RH level at points near the steel reinforcement of civil engineering structures, where high levels of RH can speed up the corrosion process. It can also be used in evaluating its overall health status, to identify the location and extent of any damage occurring. The proposed solution has application in monitoring of civil engineering structures (e.g., buildings, bridges, dams, monuments, among others), especially in large structures, where the ability to multiplex sensors becomes an advantage.

3. Experimental Section

3.1. Sensor Development

3.1.1. Fiber Bragg Grating Production

The Bragg gratings were written in commercial photosensitive single mode fiber (FiberCore PS1250/1500) through the phase mask technique, using a KrF laser operating at 248 nm, with a pulse energy of 3 mJ, a repetition rate of 500 Hz and an exposition time of 10 s. The refractive index of the optical fiber core is 1.447 and we estimate a Gaussian refractive index apodization profile with a variation of $\Delta n \sim 10^{-4}$ along the FBG length (~3 mm). Four phase masks were used, producing FGBs with different Bragg wavelengths ($\lambda_B = 1537.9, 1539.8, 1543.3$ and 1555.6 nm, Table 1), which allow the selective identification of all the sensors when multiplexed.

Table 1. Bragg wavelength (λ_B) measured at 30 °C and RH value of 60% and d-U(600) layer average thickness (W) for the four developed sensors.

Properties	RH sensors			
	S_{FBG-A}	S_{FBG-B}	S_{FBG-C}	S_{FBG-D}
W ($\pm 5 \mu\text{m}$)	485	591	375	450
λ_B (nm)	1539.8	1555.6	1537.9	1543.3

3.1.2. Organo-Silica Based Materials Synthesis

The transducer layer is based on an organic-silica hybrid material, so-called di-ureasil, which is formed of polyether chains with average molecular weight of $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ covalently linked to a siliceous inorganic skeleton by urea bridges [34], whose volume reversibly depends on distinct levels of RH. The di-ureasil, termed as d-U(600), was prepared using a procedure described in detailed elsewhere [46,47]. For the precursor synthesis, a tetrahydrofuran (THF, Riedel-de Haën) solution containing isocyanate-propyl-trietoxisilane (ICPTES, Aldrich) and a diamine commercially known as Jeffamine 600[®] (Aldrich) is introduced into a reflux system, with a molar ratio Jeffamine 600[®]:ICPTES of 2:1 at 82 °C for 18 h, under magnetic stirring. The obtained suspension is transferred to a rotary evaporator to carry out the extraction of THF at 60 °C, under vacuum yielding to the non-hydrolyzed precursor (di-ureapropil-triethoxysilane, d-UPTES).

In order to promote the hydrolyze and condensation reactions of d-UPTES two distinct procedures were adopted to control the sol-gel reaction time. A fast sol-gel transition (~ 40 s) was promoted adding ethanol (Fisher Chemical) to the d-UPTES in a 3:1 weight/volume ratio using a solution in ethanol of HCl 2.0 M (Aldrich) at a ratio of 13:1 (total volume of suspension/HCl). A slower sol-gel transition (~ 5 h) takes place by changing the volume ratio suspension/HCl proportion to 20:1 and the concentration of HCl in order to delay the gelation, namely, 1.5 g of precursor d-UPTES is added to 0.5 mL of ethanol and 0.1 mL 1M HCl (in ethanol). The d-U(600) solutions with longer and slower gelification time will be deposit with controlled thickness using the dip-coating method.

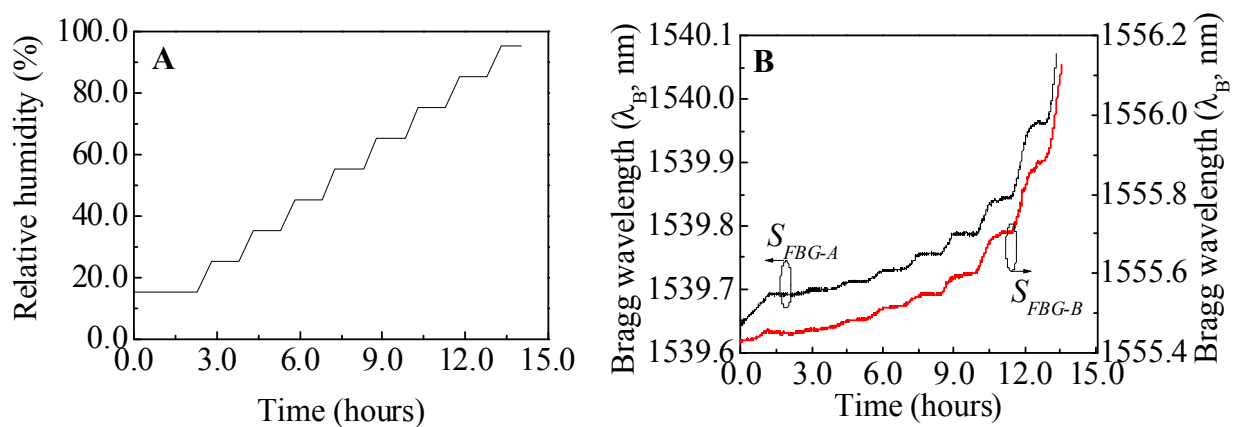
3.1.3. FBG and Organo-Silica Layers Assembling and Sensor Set Up

The average diameter of the deposited d-U(600) layers on the FBG was varied between $375 \pm 5 \mu\text{m}$ and $591 \pm 5 \mu\text{m}$. The d-U(600) layers were deposited on the FBG using a homemade dip-coating system. The dip-coating process was performed at room temperature by immersing the FBG vertically in the d-U(600) solution at a velocity of $1.4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. This procedure was repeated 40 times with 120 s interval between depositions. During the deposition, the d-U(600) solution was kept under magnetic stirring to avoid premature gelation. After deposition, the fibers were transferred to the oven and kept at 50 °C for 40 h. In all the cases, the d-U(600) coating revealed strong adhesion to the optical fiber and mechanical stability. Hereafter, the sensors will be identified as S_{FBG-A} , S_{FBG-B} , S_{FBG-C} and S_{FBG-D} . Table 1 gathers selected optical and morphological features of the four developed sensors.

3.2. Sensors Characterization

The implemented sensors were calibrated and tested under controlled temperature and RH values, using a thermal chamber (Model 340, *Challenge Angelantoni Industrie*) with a temperature and RH sensitivity of 0.1 °C and 0.1%, respectively. The thermal chamber undergoes a RH cycle with values between 15.0 and 95.0% (Figure 1(A)) at a constant temperature value of 30.0 °C. The sensors response to the imposed conditions is illustrated in Figure 1(B) for S_{FBG-A} and S_{FBG-B} RH sensors.

Figure 1. (A) Time evolution of the imposed relative humidity values within the thermal chamber characterization. The temperature was kept at a constant value of 30.0 °C. (B) Bragg wavelength response of the S_{FBG-A} and S_{FBG-B} RH sensors.



For each HR step the Bragg wavelength was obtained in the steady state regime, revealing a growing nonlinear response as plotted in Figure 2, which is well described by a modified sigmoidal Richards function–type 1, given by:

$$RH = \begin{cases} \left[a^{1-d} - e^{-k(\lambda_B - \lambda_0 - S_T T)} \right]^{1/(1-d)}, & d < 1 \\ \left[a^{1-d} + e^{-k(\lambda_B - \lambda_0 - S_T T)} \right]^{1/(1-d)}, & d > 1 \end{cases} \quad (2)$$

where a , d , k e λ_0 are fitting parameters, S_T stands for the thermal sensitivity and T is the temperature at which the sensors are exposed. The parameter values obtained from the fit of the data in Figure 2 are listed in Table 2.

The sensors response is temperature dependent, due to the thermal expansion of fiber and coating, and to the thermo-optical properties of the optical fiber. Therefore, it is compulsory the compensation of the thermal effects on the sensors response. To protect the optical fiber, sensors S_{FBG-C} and S_{FBG-D} were encapsulated, being inserted into a stainless steel tube 15 cm long with an internal diameter of 2 mm, Figure 3. The tube has been punctured in the area of the coated optical fiber to allow the sensitive material to be exposed to the ambient humidity.

Figure 2. Bragg wavelength dependence on the relative humidity values at a constant temperature of 30.0 °C for the optical sensors (A) S_{FBG-A} and (B) S_{FBG-B} . The solid lines represent the data best fit using Equation (2) ($R^2 > 0.99$).

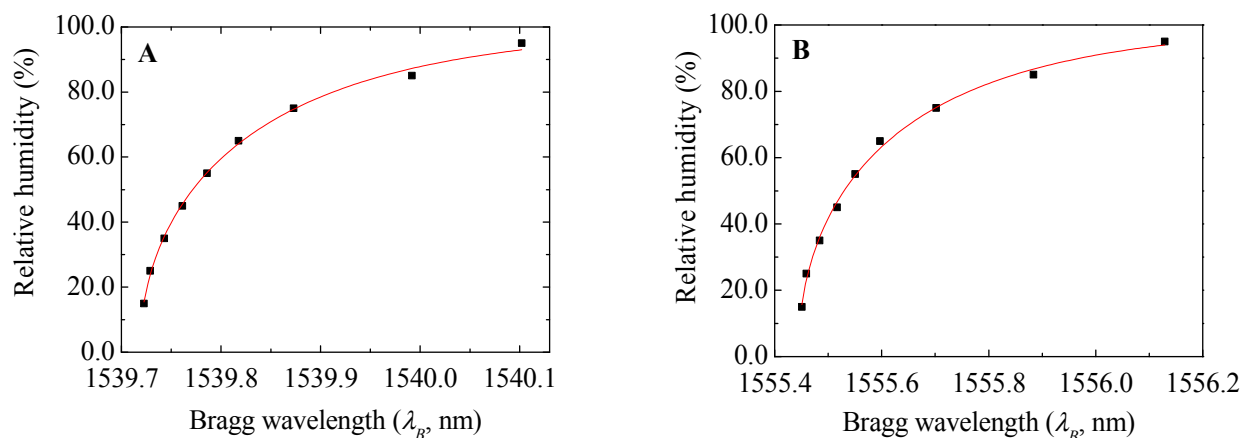
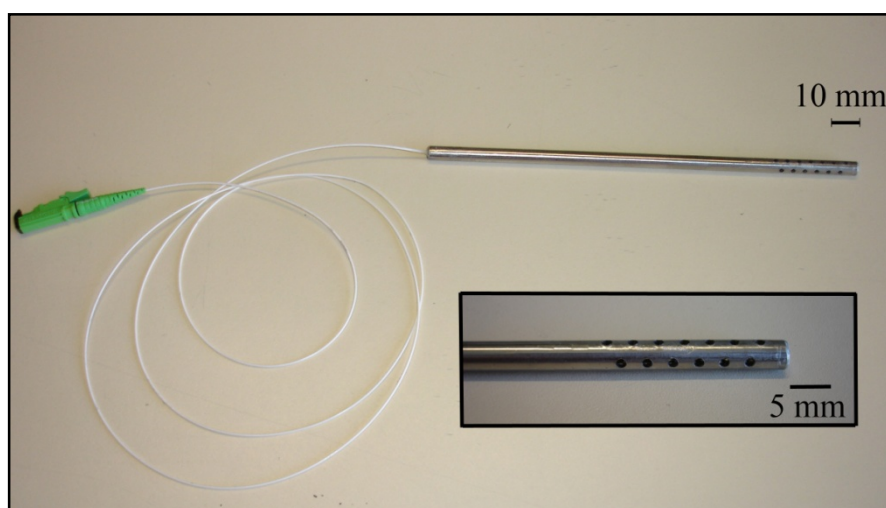


Table 2. Fitting coefficients to Equation (2) for the S_{FBG-A} , S_{FBG-B} , S_{FBG-C} and S_{FBG-D} optical RH sensors.

Coefficient	S_{FBG-A}	S_{FBG-B}	S_{FBG-C}	S_{FBG-D}
a (%)	100	100	100	100
λ_0 (nm)	1541.5 ± 0.3	1558.6 ± 0.5	1539.1 ± 0.1	1544.1 ± 0.1
d	-1.1 ± 0.1	-1.1 ± 0.2	-1.6 ± 0.1	-0.7 ± 0.1
k (nm^{-1})	5.1 ± 0.4	3.1 ± 0.3	8.2 ± 0.5	7.1 ± 0.2

Figure 3. Prototype of the implemented RH optical sensor inserted in a protective stainless steel tube.



For the temperature characterization, the thermal chamber undergoes a temperature cycle with values between 5.0 °C and 40.0 °C, at a constant RH of 60%. Afterwards another RH cycle with values between 5.0 and 95.0 % at a constant temperature value of 20.0 °C was imposed, Figure 4(A). The encapsulated sensors response to the imposed conditions is illustrated in Figure 4(B) for S_{FBG-C} and S_{FBG-D} RH sensors.

Figure 4. (A) Time evolution of the imposed conditions of temperature and relative humidity within the thermal chamber; (B) Bragg wavelength response for S_{FBG-C} and S_{FBG-D} .

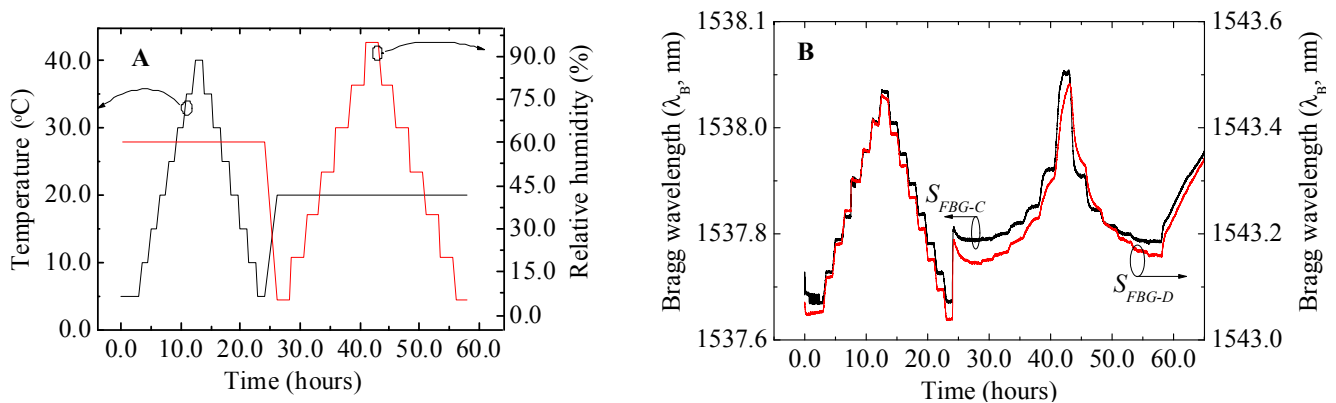
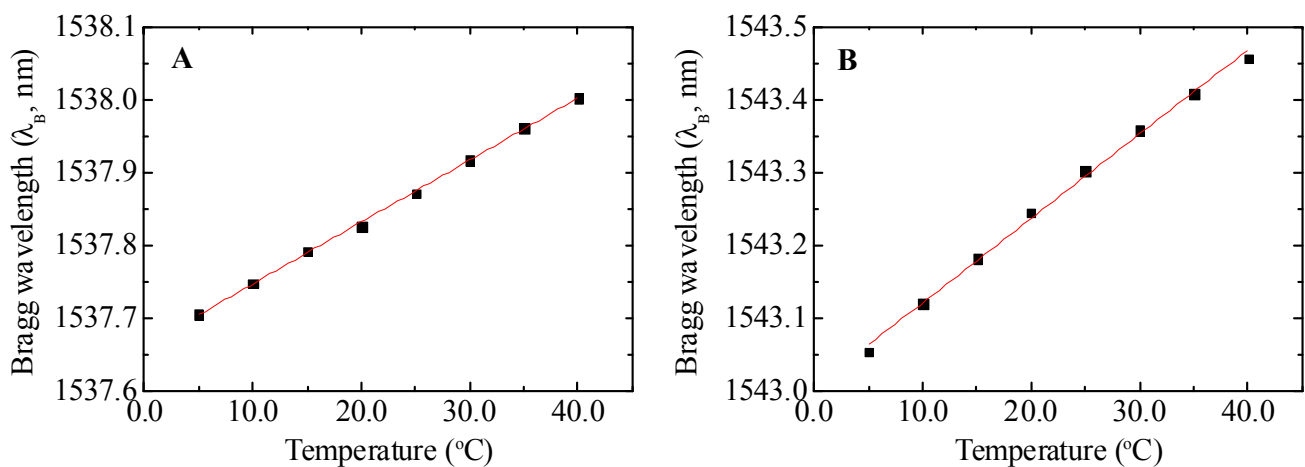


Figure 5 shows the variation of the Bragg wavelength on the temperature, revealing a linear dependence. From the data best fit, using a linear function, a thermal sensitivity (S_T) of 8.48 ± 0.09 and $11.5 \pm 0.25 \text{ pm}\cdot\text{°C}^{-1}$ was estimated for S_{FBG-C} and S_{FBG-D} sensors, respectively.

Figure 5. Bragg wavelength dependence on the temperature for (A) S_{FBG-C} and (B) S_{FBG-D} sensors. The solid lines represent the data best fit using a linear function ($R^2 > 0.99$).



The Bragg wavelength dependence on the RH values for S_{FBG-C} and S_{FBG-D} are also well described by the modified Richards–type 1 [Equation (2)]. The dependence of the Bragg wavelength on RH is not linear in the entire RH range. Therefore, the sensor resolution will depend both on the RH level and on the resolution of the interrogation unit. Nevertheless, for higher relative humidity levels ($>70\%$), we can assume a linear dependence of the Bragg wavelength with RH yielding to a sensitivity of $22.2 \text{ pm}/\%RH$ for sensor S_{FBG-B} . This value is analogous to the highest reported value for optical sensors based on FBG [44].

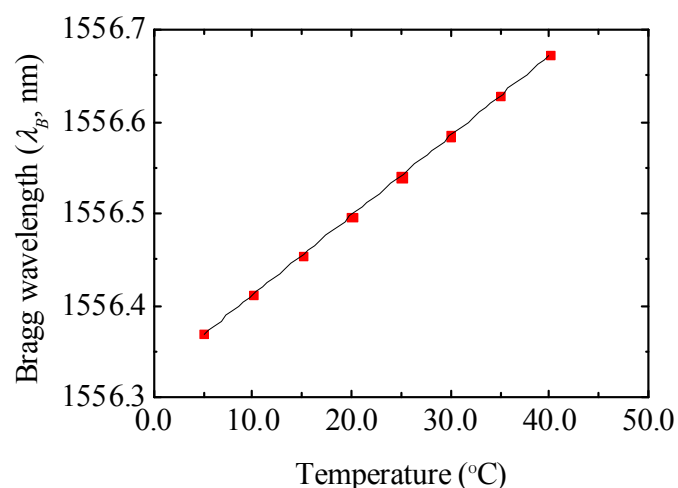
Another important parameter of the sensor is the response time. Such response time was estimated, considering the worst case scenario, corresponding to a high HR value (85%), yielding to a value of 8.1 ± 1.1 and 16.4 ± 0.4 minutes for sensors S_{FBG-A} and S_{FBG-B} , respectively. The attained values show that the sensors are suitable to assure the monitoring of RH, which has a time scale higher than the sensors response time. The reproducibility was tested with testing cycles, showing no hysteresis.

4. Sensor Application in Structure Health Monitoring

The applicability of the developed sensors was tested in a SHM essay. To accomplish this goal, relative humidity and temperature of two cubic (25 cm side) concrete blocks exposed to the environmental climatic conditions were monitored using the S_{FBG-C} and S_{FBG-D} sensors. The concrete blocks differ in the porosity being, expected, that the more porous one is more sensitive to changes of the relative humidity in the contour. In the preparation of the less porous concrete block (Block A) a 1:2.5:3 composition of Portland cement CEM II/L-C32,5N/river sand/gravel 8/12 was used. For the production of the more porous one (Block B) a 1:2.5:3 Portland cement CEM II/B-L32,5N/river sand/gravel 12/14 composition was used. It should also be noted that the second formulation of concrete was not vibrated during its manufacturing.

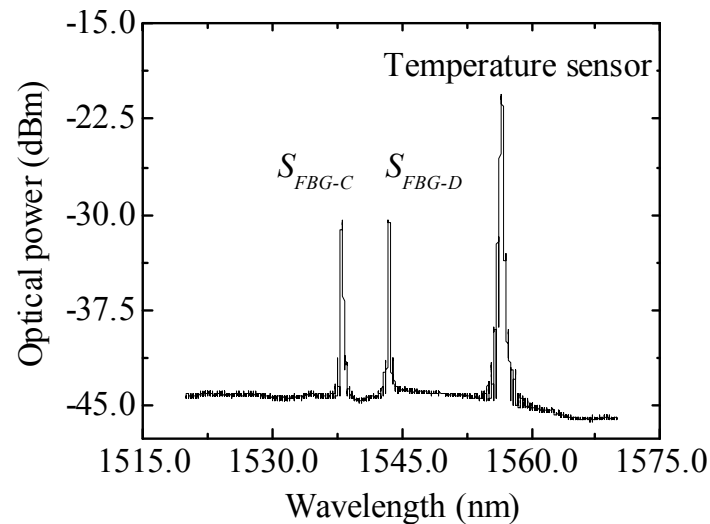
Contrarily to the above mentioned testing and calibration conditions performed at a constant temperature, in the present situation it is expected that both temperature and relative humidity will change during the monitoring at ambient conditions. Therefore, knowing that the FBG-based sensors response is affected either by temperature and relative humidity changes, a temperature optical sensor was also constructed. This temperature sensor is also based on a FBG, thus allowing to be multiplexed with the developed S_{FBG-C} and S_{FBG-D} sensors. The uncoated FBG used to monitor temperature was placed inside a double needle, in order to protect the fiber from physical contact with the exterior, and simultaneously enable it to deform with the ambient temperature oscillations. The response of the temperature sensor to thermal variations is shown in Figure 6, revealing a linear dependence of the λ_B value with temperature variations within 5.0 to 40.0 °C. The data was fitted using a linear function yielding to a temperature sensitivity of $8.67 \pm 0.04 \text{ pm } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Figure 6. Bragg wavelength dependence on temperature variations for the FBG temperature sensor. The solid line corresponds to the data best fit using a linear function ($R^2 > 0.999$).



A single optical fiber was used to collect the signal from S_{FBG-C} and S_{FBG-D} sensors and the temperature sensor through a 1×3 optical coupler that multiplexes the signal of the three sensors, Figure 7.

Figure 7. Optical spectra of the temperature and of S_{FBG-C} and S_{FBG-D} multiplexed sensors.



The sensors were placed in holes made in the blocks so that the sensing portion (the Bragg grating) would be housed approximately at the center of the concrete block, after which the holes were sealed with epoxy resin (Figure 8). The Bragg grating wavelength was periodically measured for the selected S_{FBG-C} and S_{FBG-D} sensors and for the temperature one, using an optical commercial interrogation unit from Micron Optics, model sm125–500, with a wavelength resolution of 1 pm.

Figure 8. Photographs of the concrete blocks used in the structure health monitoring test: (A) Block A with S_{FBG-C} and temperature sensor, and (B) Block B with S_{FBG-D} . The blocks are cubic with 25 cm side.

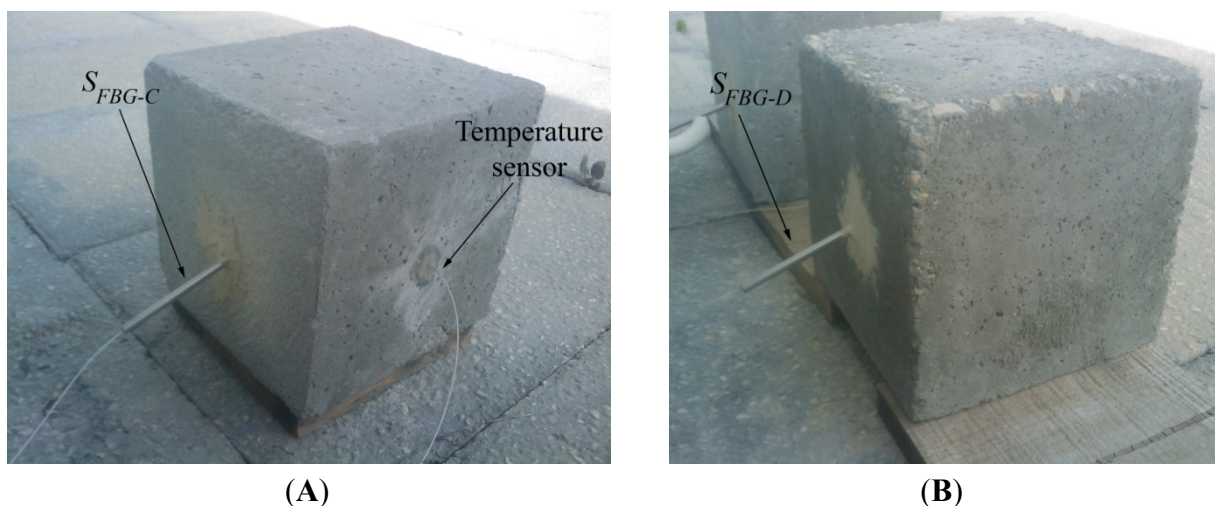
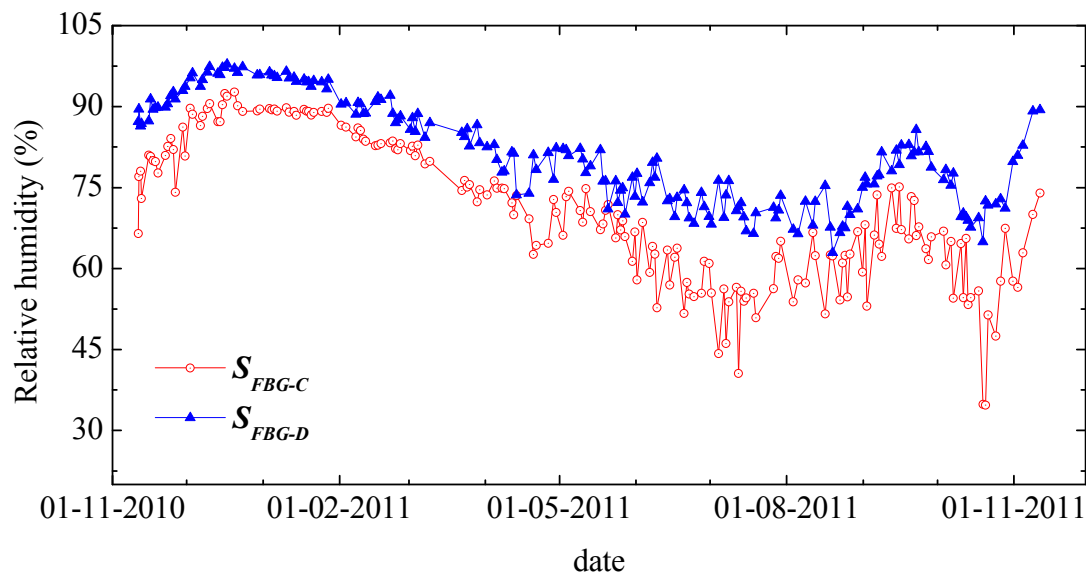


Figure 9 shows the variation of RH over time using the developed sensors. As expected, the amount of moisture is more stable inside the concrete blocks than in the surrounding external environment.

Figure 9. Relative humidity variation over time monitored with S_{FBG-C} and S_{FBG-D} sensors between 11 November 2010 and 11 November 2011.



The maximum RH value is measured during the months of December and January and the minimum one was monitored during August. The RH values measured with the S_{FBG-D} sensor (Block B) are always higher than the ones measured with the sensor S_{FBG-C} (Block A) due to the higher porosity of Block B, when compared with that of Block A. From the characterization data and from the test, it is concluded that the proposed di-ureasil based optical sensors provide a suitable response for the RH sensing in concrete structures with application SHM essays.

5. Conclusions

This work describes the development of a relative humidity optical sensor based on fiber Bragg gratings coated with an organo-silica di-ureasil hybrid material. The hybrid material was deposited by deep coating with controlled thickness and swells reversibly in the presence of distinct RH values (5.0–95.0 %) behaving as a transducer layer. When compared with polymer-based solutions, the proposed di-ureasil layer shows enhanced durability, sensitivity (22.2 pm/%RH), adhesion and compatibility with the optical fiber due to the presence of a siliceous based network. The produced optical sensors were tested in a real structure health monitoring essay, in monitoring the RH inside two concrete blocks for a time period of 1 year. The results demonstrated the viability of the produced sensors in the monitoring of civil engineering structures, namely, large structures where the ability to multiplex becomes an advantage.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), FEDER, COMPETE through PTDC/CTM/101324/2008 and PEst-C/CTM/LA0011/2011. The PhD (SFRH/BD/41077/2007) and Postdoctoral SFRH/BPD/34365/2006, SFRH/BPD/76735/2011) fellowships are also gratefully acknowledged.

References

1. Yeo, T.L.; Sun, T.; Grattan, K.T.V. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement. *Sens. Actuators A Phys.* **2008**, *144*, 280–295.
2. Zhou, Q.; Shahriari, M.R.; Kritz, D.; Sigel, G.H. Porous fiber-optic sensor for high-sensitivity humidity measurements. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 2317–2320.
3. Posch, H.E.; Wolfbeis, O.S. Optical sensors. 13. Fibre-optic humidity sensor based on fluorescence quenching. *Sens. Actuators* **1988**, *15*, 77–83.
4. Raichur, A.; Pedersen, H. Fiber optic moisture sensor for baking and drying process control. In *Proceeding of the Food Processing Automation IV*, Chicago, IL, USA, 3–5 November 1995; pp. 180–189.
5. Brook, T.E.; Taib, M.N.; Narayanaswamy, R. Extending the range of a fibre-optic relative-humidity sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **1997**, *39*, 272–276.
6. Otsuki, S.; Adachi, K.; Taguchi, T. A novel fiber-optic gas sensing arrangement based on an air gap design and an application to optical detection of humidity. *Anal. Sci.* **1998**, *14*, 633–635.
7. Glenn, S.J.; Cullum, B.M.; Nair, R.B.; Nivens, D.A.; Murphy, C.J.; Angel, S.M. Lifetime-based fiber-optic water sensor using a luminescent complex in a lithium-treated nafion (TM) membrane. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *448*, 1–8.
8. Tao, S.Q.; Winstead, C.B.; Jindal, R.; Singh, J.P. Optical-fiber sensor using tailored porous sol-gel fiber core. *IEEE Sens. J.* **2004**, *4*, 322–328.
9. Bedoya, M.; Diez, M.T.; Moreno-Bondi, M.C.; Orellana, G. Humidity sensing with a luminescent Ru(II) complex and phase-sensitive detection. *Sens. Actuators B Chem.* **2006**, *113*, 573–581.
10. Russell, A.P.; Fletcher, K.S. Optical sensor for the determination of moisture. *Anal. Chim. Acta* **1985**, *170*, 209–216.
11. Ogawa, K.; Tsuchiya, S.; Kawakami, H.; Tsutsui, T. Humidity-sensing effects of optical fibers with microporous SiO₂ cladding. *Electron. Lett.* **1988**, *24*, 42–43.
12. Kharaz, A.; Jones, B.E. A distributed fibre optic sensing system for humidity measurement. *Sens. Actuators A Phys.* **1995**, *47*, 491–493.
13. Otsuki, S.; Adachi, K.; Taguchi, T. A novel fiber-optic gas-sensing configuration using extremely curved optical fibers and an attempt for optical humidity detection. *Sens. Actuators B Chem.* **1998**, *53*, 91–96.
14. Kharaz, A.H.; Jones, B.E.; Hale, K.F.; Roche, L.; Bromley, K. Optical fibre relative humidity sensor using a spectrally absorptive material. *Proc. SPIE* **2000**, *4185*, 370–373.
15. Bariain, C.; Matias, I.R.; Arregui, F.J.; Lopez-Amo, M. Optical fiber humidity sensor based on a tapered fiber coated with agarose gel. *Sens. Actuators B Chem.* **2000**, *69*, 127–131.
16. Gupta, B.D.; Ratnanjali. A novel probe for a fiber optic humidity sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2001**, *80*, 132–135.
17. Jindal, R.; Tao, S.Q.; Singh, J.P.; Gaikwad, P.S. High dynamic range fiber optic relative humidity sensor. *Opt. Eng.* **2002**, *41*, 1093–1096.

18. Muto, S.; Suzuki, O.; Amano, T.; Morisawa, M. A plastic optical fibre sensor for real-time humidity monitoring. *Meas. Sci. Technol.* **2003**, *14*, 746–750.
19. Arregui, F.J.; Ciaurriz, Z.; Oneca, M.; Matias, I.R. An experimental study about hydrogels for the fabrication of optical fiber humidity sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **2003**, *96*, 165–172.
20. Gaston, A.; Perez, F.; Sevilla, J. Optical fiber relative-humidity sensor with polyvinyl alcohol film. *Appl. Opt.* **2004**, *43*, 4127–4132.
21. Alvarez-Herrero, A.; Guerrero, H.; Levy, D. High-sensitivity sensor of low relative humidity based on overlay on side-polished fibers. *IEEE Sens. J.* **2004**, *4*, 52–56.
22. Xu, L.N.; Fanguy, J.C.; Soni, K.; Tao, S.Q. Optical fiber humidity sensor based on Evanescent-wave scattering. *Opt. Lett.* **2004**, *29*, 1191–1193.
23. Corres, J.M.; Bravo, J.; Matias, I.R.; Arregui, F.J. Nonadiabatic tapered single-mode fiber coated with humidity sensitive nanofilms. *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2006**, *18*, 935–937.
24. Kronenberg, P.; Rastogi, P.K.; Giaccari, P.; Limberger, H.G. Relative humidity sensor with optical fiber Bragg gratings. *Opt. Lett.* **2002**, *27*, 1385–1387.
25. Luo, S.F.; Liu, Y.C.; Sucheta, A.; Evans, M.; van Tassell, R. Applications of LPG fiber optical sensors for relative humidity and chemical warfare agents monitoring. *Proc. SPIE* **2002**, *4920*, 193–204.
26. Tan, K.M.; Tay, C.M.; Tjin, S.C.; Chan, C.C.; Rahardjo, H. High relative humidity measurements using gelatin coated long-period grating sensors. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *110*, 335–341.
27. Konstantaki, M.; Pissadakis, S.; Pispas, S.; Madamopoulos, N.; Vainos, N.A. Optical fiber long-period grating humidity sensor with poly(ethylene oxide)/cobalt chloride coating. *Appl. Opt.* **2006**, *45*, 4567–4571.
28. Venugopalan, T.; Yeo, T.L.; Sun, T.; Grattan, K.T.V. LPG based PVA coated sensor for relative humidity measurement. *IEEE Sens. J.* **2008**, *8*, 1093–1098.
29. Mitschke, F. Fiber-optic sensor for humidity. *Opt. Lett.* **1989**, *14*, 967–969.
30. Arregui, F.J.; Liu, Y.J.; Matias, I.R.; Claus, R.O. Optical fiber humidity sensor using a nano fabry-perot cavity formed by the ionic self-assembly method. *Sens. Actuators B Chem.* **1999**, *59*, 54–59.
31. Kronenberg, P.; Culshaw, B.; Pierce, G. Development of a novel fiber optic sensor for humidity monitoring. *Proc. SPIE* **1999**, *3670*, 480–485.
32. Yu, H.H.; Yao, L.; Wang, L.X.; Hu, W.B.; Jiang, D.S. Fiber optic humidity sensor based on self-assembled polyelectrolyte multilayers. *J. Wuhan Univ. Technol.* **2001**, *16*, 65–69.
33. Antunes, P.; Lima, H.; Alberto, N.; Bilro, L.; Pinto, P.; Costa, A.; Rodrigues, H.; Pinto, J.L.; Nogueira, R.; Varum, H.; André, P.S. Optical Sensors Based on Fiber Bragg Gratings for Structural Health Monitoring. In *New Developments in Sensing Technology for SHM*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; pp. 253–295.
34. de Zea Bermudez, V.; Carlos, L.D.; Alcacer, L. Sol-gel derived urea cross-linked organically modified silicates. 1. Room temperature mid-infrared spectra. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 569–580.
35. Othonos, A.; Kalli, K. *Fiber Bragg Gratings: Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing*; Artech House: Norwood, MA, USA, 1999.
36. Kashyap, R. *Fiber Bragg Gratings*; Elsevier-Academic Press: San Diego, CA, USA, 2010.

37. Yeo, T.L.; Sun, T.; Grattan, K.T.V.; Parry, D.; Lade, R.; Powell, B.D. Characterisation of a polymer-coated fibre bragg grating sensor for relative humidity sensing. *Sens. Actuators B Chem.* **2005**, *110*, 148–155.
38. Antunes, P.; Lima, H.; Monteiro, J.; Andre, P.S.; Elastic constant measurement for standard and photosensitive single mode optical fiber. *Microw. Opt. Technol. Lett.* **2008**, *50*, 2467–2469.
39. Limberger, H.; Giaccari, P.; Kronenberg, P. Influence of Humidity and Temperature on Polyimide-Coated Fiber Bragg Gratings. In *Proceedings of the Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides*, Stresa, Italy, 4 July 2001, paper BFB2.
40. Venugopalan, T.; Yeo, T.L.; Basedau, F.; Henke, A.S.; Sun, T.; Grattan, K.T.V.; Habel, W. Evaluation and calibration of FBG-based relative humidity sensor designed for structural health monitoring. *Proc. SPIE* **2009**, *7503*, 750310–750310–5.
41. David, N.A.; Wild, P.M.; Djilali, N. Parametric study of a polymer-coated fibre-optic humidity sensor. *Meas. Sci. Technol.* **2012**, *23*, 035103–0351010.
42. Mathew, J.; Semenova, Y.; Farrell, G. A fiber bend based humidity sensor with a wide linear range and fast measurement speed. *Sens. Actuators A Phys.* **2012**, *174*, 47–51.
43. Mathew, J.; Semenova, Y.; Farrell, G. Relative humidity sensor based on an agarose infiltrated photonic crystal fiber interferometer. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **2012**, *10.1109/JSTQE.2011.2182337*.
44. Yeo, T.L.; Eckstein, D.; McKinley, B.; Boswell, L.F.; Sun, T.; Grattan, K.T.V. Demonstration of a fibre-optic sensing technique for the measurement of moisture absorption in concrete. *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15*, N40–N45.
45. Yeo, T.L.; Cox, M.A.C.; Boswell, L.F.; Sun, T.; Grattan, K.T.V. Monitoring ingress of moisture in structural concrete using a novel optical-based sensor approach. *J. Phys. Conf. Ser.* **2006**, *45*, 186–192.
46. Vicente, C.M.S.; Venkatachaam, R.; Ferreira, B.M.; Marques, P.G.; Marques, C.A.F.; Pecoraro, E.; Carlos, L.D.; André, P.S.; Ferreira, R.A.S. Thin film optimization design of organic-inorganic hybrids for waveguide high-rejection optical filters. *Phys. Status Solidi* **2011**, *5*, 280–282.
47. Fernandes, V.R.; Vicente, C.M.S.; Wada, N.; André, P.S.; Ferreira, R.A.S. Multi-objective genetic algorithm applied to spectroscopic ellipsometry of organic-inorganic hybrid planar waveguides. *Opt. Express* **2010**, *18*, 16580–16586.