

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA



TESIS DOCTORAL

**“Dispositivos fotónicos de medida basados en fibra
óptica de polímero”**

María Concepción Pulido de Torres

2013

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA



**“Dispositivos fotónicos de medida basados en fibra
óptica de polímero”**

Autor

María Concepción Pulido de Torres

Director

Óscar Esteban Martínez

2013

TESIS DOCTORAL

¿Por qué, papá?

Agradecimientos

La realización de esta tesis ha sido un proceso vital largo que hubiera sido más difícil y menos llevadero si en mi vida no se hubieran cruzado las personas que cito a continuación.

En primer lugar quisiera agradecer a mi director de tesis, Óscar Esteban, su trabajo para poner a mi alcance lo necesario para seguir adelante y su guía durante el desarrollo de esta tesis. También a Guillermo Orellana por compartir parte de sus vastos conocimientos conmigo.

A Miguel González, a Fernando Naranjo y a Pedro Corredera por apoyarme cuando y como lo necesité, sobre todo en estos tiempos que corren.

A Bettina Wolf por volver a plantar la semilla. A Fabien Jousse por sus enseñanzas en mis primeros pasos como investigadora y por la libertad que me dispensó en el laboratorio. A Teresa Belmar por lo mismo pero enseñado de forma más rotunda y con cariño, por su amistad.

A Laura y Arantxa por el apoyo constante y la compañía. A Joaquín, por su presencia, ayuda y conversaciones de principio de la semana. A Maricarmen y Sira por sus ánimos y por compartir sabiduría vital.

A Jesús, Alfonso y Toni por las risas, por las aventuras por el camino, por la segura y amable cotidianeidad.

A mis padres, sin los que esto no hubiera sido posible de ninguna manera, por haberme dado la educación que me ha permitido llegar hasta aquí, por su apoyo y cariño.

A Inés, por poner las cosas en perspectiva.

A Juan Diego. Me harían falta tantas palabras...

Resumen

Este trabajo de tesis se realizó con el objetivo de evaluar la viabilidad de la fibra óptica de polímero como elemento básico para la fabricación de dispositivos fotónicos de medida.

Se ha investigado cómo tratamientos localizados en la fibra en forma de estrechamientos influyen en la capacidad de acoplamiento de luz externa al interior de la fibra. Se han estudiado y caracterizado dos técnicas para realizar dichos estrechamientos: tratamiento químico y tratamiento termomecánico.

Por otra parte se ha estudiado la integración en el sistema óptico de la especie química, fluoróforo, que interacciona con el medio proporcionando la capacidad sensora. Se ha evaluado la inmovilización de diferentes fluoróforos en distintas matrices poliméricas. Se presenta por primera vez la inclusión de forma localizada de un fluoróforo en la fibra óptica polimérica.

Como prueba de concepto se ha realizado un sensor de medida de concentración de oxígeno en fase gaseosa mediante una fibra estrechada localmente con un fluoróforo añadido.

Índice general

1. Introducción y objetivos de la tesis	1
2. Sensores de fibra óptica	5
2.1. Fundamentos de fibra óptica	6
2.2. Características generales de un sensor	13
2.3. Características de los sensores de fibra óptica	14
2.4. Estructura y clasificación de los sensores de fibra óptica	16
2.5. Sensores de fibra óptica de polímero	19
2.5.1. Clases de fibras de polímero y características principales	20
2.5.2. Ventajas y limitaciones de los sensores de fibra de polímero	24
2.6. Resumen	28
3. Medida de concentración de oxígeno	29
3.1. Sensores electroquímicos	30
3.1.1. Potenciométricos	30
3.1.2. Amperométricos	32
3.2. Sensores de semiconductor de óxidos metálicos	34
3.3. Sensores ópticos de luminiscencia	35
3.3.1. Luminiscencia. Principios básicos	36
3.3.2. Inmovilización de fluoróforo	39
3.3.3. Montajes de sensores de luminiscencia de fibra óptica	40
3.3.4. Detección de la señal. Medida de intensidad. Medida de tiempo de vida	42
3.4. Resumen	45
4. Fabricación de dispositivos I: Estrechamientos	47
4.1. Fibras estrechadas	48

4.2. Estrechamiento por ataque químico	49
4.3. Estrechamiento termomecánico	50
4.4. Resumen	55
5. Fabricación de dispositivos II: Inmovilización de fluoróforo	57
5.1. Fluoróforos empleados	58
5.2. Inmovilización de fluoróforos	61
5.2.1. Inmovilización de tintas de base acuosa	62
5.2.2. Inmovilización de eritrosina B	62
5.2.3. Inmovilización de un complejo de rutenio	66
5.3. Resumen	67
6. Caracterización de los dispositivos	69
6.1. Descripción de sistemas de medida	69
6.2. Iluminación lateral de una fibra de polímero	71
6.3. Acoplamiento de radiación lateral en fibras estrechadas	73
6.4. Acoplamiento de fluorescencia	76
6.4.1. Tintas de base acuosa en fibras de polímero estrechadas	76
6.4.2. Eritrosina B en fibras de polímero estrechadas	82
6.4.3. Complejo de rutenio en fibras de polímero estrechadas	86
6.5. Resumen	87
7. Aplicación: medida de concentración de oxígeno gaseoso	89
7.1. Descripción del montaje de medida	89
7.2. Medida de intensidad	91
7.3. Medida de tiempos de vida	93
7.4. Respuesta dinámica	95
7.5. Añadido de una referencia	96
7.6. Resumen	98
8. Conclusiones. Propuestas de trabajo futuro	101
8.1. Conclusiones	101
8.2. Propuestas de trabajo futuro	103

Apéndice A. Publicaciones a que ha dado lugar esta tesis	105
A.1. Publicaciones en revistas internacionales por revisión por pares	105
A.2. Congresos internacionales	105
A.3. Congresos nacionales	106

Índice de figuras

2.1. Experimento de Colladon de guiado de la luz en un chorro de agua. El tanque de agua es iluminado por un haz de luz. El agua sale por un pequeño surtidor en forma de chorro que confina la luz en su interior.	6
2.2. Anatomía de una fibra óptica. Arriba y a la izquierda se representa una fibra de salto de índice, en el centro una fibra de índice gradual, a la derecha una fibra multinúcleo. . . .	7
2.3. Guiado de rayos de luz por el interior de la fibra óptica: a la izquierda, guiado por una fibra óptica de salto de índice; a la derecha, guiado por una fibra de índice gradual [1].	8
2.4. Penetración en el recubrimiento del campo eléctrico de la onda guiada por la fibra que da lugar al campo evanescente [2].	9
2.5. Esquema del proceso de fabricación por preforma de fibra de polímero de salto de índice. Una vez fabricada la preforma se calienta y estira hasta el diámetro deseado [3].	12
2.6. Sensores de fibra óptica, intrínseco arriba, extrínseco abajo	17
2.7. Formulación de los diferentes polímeros usados para fabricar fibras de polímero. En el caso del PMMA se pueden observar los enlaces CH involucrados en las pérdidas intrínsecas por absorción.	21
2.8. Índice de refracción del PMMA [4].	22
2.9. Espectro de atenuación de una fibra de polímero de PMMA [3].	22
3.1. Sensor de oxígeno potenciométrico de electrolito sólido YSZ. El electrolito se encuentra en el centro, entre los dos electrodos, cada uno de los cuales está en contacto con una concentración de O_2 diferente (P_1 y P_2 son presiones parciales), E es el potencial de la celda, [5].	31
3.2. Sensor de oxígeno amperométrico de electrolito sólido YSZ: El electrolito se encuentra entre los dos electrodos; el oxígeno entra en el sensor a través de una abertura [6].	32

3.3.	Diagrama de Jablonsky para fluorescencia. La absorción de un fotón de alta energía excita el sistema electrónica y vibracionalmente. El sistema se relaja vibracionalmente y posteriormente se relaja emitiendo fluorescencia.	37
3.4.	Posibilidades de ubicación del fluoróforo en la fibra	41
3.5.	Medida de tiempo de vida en dominio de frecuencias [7]	44
3.6.	Medida de tiempo de vida en dominio de tiempo. Pulso de excitación y decaimiento [7]	45
4.1.	Perfil de una fibra estrechada. Las diferentes zonas son: (I) cuello, (II) zonas de transición, (III) fibra sin tratar.	48
4.2.	Estrechamiento de perfil exponencial.	49
4.3.	Estrechamiento de perfil bicónico.	49
4.4.	Montaje experimental para realizar estrechamientos termomecánicos. A la derecha se ve el detalle de la zona de calentamiento de la fibra; la fibra está colocada en el interior de la espira.	51
4.5.	Fibra con un estrechamiento bicónico.	54
4.6.	Fibra con un estrechamiento exponencial. (Se muestra solo la mitad).	54
5.1.	Espectro de absorción de los fluoróforos amarillo (línea negra) y naranja (línea roja).	58
5.2.	Estructura molecular de la Eritrosina B.	59
5.3.	Espectro de absorción de la eritrosina B.	59
5.4.	Estructura molecular de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$	60
5.5.	Espectro de absorción de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ en agua.	61
5.6.	Inmovilización de eritrosina en poliestireno. A la izquierda el poliestireno rodeando la fibra tras ser reblandecido con acetona, a la derecha el poliestireno estirado sobre la fibra tras ser reblandecido.	64
5.7.	Inmovilización de eritrosina en espuma de alginato. La eritrosina se acumula en las aristas y vértices de las burbujas de la espuma.	66
6.1.	Montaje experimental para la caracterización de estrechamientos.	71
6.2.	Fibra de 6 cm sin cubierta bajo iluminación lateral difusa. Los picos corresponden a los de la lámpara fluorescente que ilumina.	72
6.3.	Diferentes longitudes de fibra, 6, 9 y 12 cm, bajo iluminación lateral.	73
6.4.	Estrechamiento hecho con acetona bajo iluminación lateral.	74

6.5. Señal recogida de una fuente lateral perpendicular por un estrechamiento bicónico (línea negra) y un estrechamiento exponencial (línea roja). Tiempo de integración 250 ms.	75
6.6. Señal recogida de una fuente lateral por un estrechamiento bicónico en función del ángulo incidente. Tiempo de integración 250 ms.	76
6.7. Fibra estrechada sin ningún fluoróforo añadido iluminada lateralmente. La luz acoplada es mínima.	77
6.8. Fibra estrechada con fluoróforo añadido iluminada lateralmente. La señal de excitación es despreciable en comparación con la señal fluorescente producida y acoplada al interior de la fibra.	78
6.9. Respuesta temporal de una fibra estrechada con fluoróforo añadido. Abajo, la señal que alimenta al LED que ilumina la fibra. Arriba, la señal de fluorescencia recogida.	79
6.10. Comparación entre dos métodos de incorporar el fluoróforo al estrechamiento de la fibra, depositado o difundido. La línea negra corresponde al caso del fluoróforo difundido. La línea roja corresponde al caso del fluoróforo depositado sobre el estrechamiento ya realizado.	80
6.11. Fibra óptica con dos estrechamientos, cada estrechamiento con un fluoróforo diferente. La línea continua corresponde a la iluminación del fluoróforo naranja. La línea discontinua corresponde a la iluminación del fluoróforo amarillo. La línea roja de puntos y rayas corresponde a ambos fluoróforos iluminados a la vez.	81
6.12. Espectro de la eritrosina inmovilizada en diferentes materiales que pueden actuar como matrices: alginato (línea negra), gelatina (línea roja), cianocrilato (línea azul) y poliestireno (línea magenta). Todas ellas bajo iluminación lateral con un LED de máximo de emisión en 528 nm. Se puede observar la variación en longitud de onda del máximo de fluorescencia en cada material.	84
6.13. Espectro de la eritrosina inmovilizada por inmersión en alginato. Cada línea representa un grosor diferente. La línea negra corresponde 15 inmersiones, la roja a 20 y la azul a 30. A la izquierda los máximos de intensidad correspondientes a la fuente de excitación, a la derecha los máximos de intensidad de la señal fluorescente.	85
6.14. Rutenio inmovilizado en silicona. Variación de la intensidad de la señal fluorescente con la concentración de oxígeno: Línea negra, 100 % nitrógeno; línea roja, 100 % oxígeno.	87
7.1. Montaje experimental para la caracterización del sensor de oxígeno.	90

7.2.	Variación de la intensidad en la señal de fluorescencia con la concentración de oxígeno. La intensidad de la señal fluorescente aumenta conforme la concentración de oxígeno decrece. De abajo a arriba cada espectro corresponde a una concentración oxígeno de 100 %, 75 %, 50 %, 25 % y 100 % respectivamente.	92
7.3.	Gráfica de Stern-Volmer de la fluorescencia integrada del complejo $[Ru(bpy)_3]^{2+}Cl_2H_2O$ en una fibra estrechada bajo iluminación lateral respecto a la concentración de oxígeno. El ajuste lineal proporciona una constante de Stern-Volmer $K_{SV}=0.0026$	93
7.4.	Decaimiento en la intensidad de la señal fluorescente. Las líneas rojas marcan el intervalo usado en los cálculos de tiempo de vida.	94
7.5.	Tiempo de vida respecto al cambio de concentración de oxígeno de la fluorescencia de $[Ru(bpy)_3]^{2+}Cl_2H_2O$. El fluoróforo está embebido en un estrechamiento en fibra de PMMA y es excitado bajo iluminación lateral.	94
7.6.	Respuesta temporal del sensor de oxígeno desarrollado. Cada valor de la concentración de oxígeno se mantiene durante 3 minutos. El sensor se mantiene iluminado durante toda la duración del experimento.	96
7.7.	Espectro obtenido con dos fluoróforos presentes en el mismo estrechamiento al variar la concentración de oxígeno. En particular el fluoróforo de base acuosa, de máximo de emisión en 488 nm, y el complejo de rutenio de máximo de emisión en 591 nm. Solo el complejo de rutenio muestra sensibilidad al cambio de concentración de oxígeno.	97

Índice de tablas

2.1. Mecanismos de pérdidas en una fibra óptica de polímero [8].	10
2.2. Características principales de las fibras de polímero. PMMA, polimetilmetacrilato; PS, poliestireno; PC, policarbonato; HCS, fibra de vidrio, "hard core silica"; PCS, fibra de vidrio con recubrimiento de plástico, "plastic clad silica"	20
2.3. Propiedades mecánicas y térmicas de la fibra de PMMA y de la fibra de vidrio.	25
2.4. Evolución de la mejora de la atenuación.	27
4.1. Valores típicos para realizar estrechamientos termomecánicos con una bobina.	52
4.2. Disminución del diámetro del cuello con la amplitud inicial de la oscilación.	53
4.3. Influencia del parámetro α en la realización de estrechamientos.	53
5.1. Características principales de los fluoróforos empleados.	58
6.1. Variación de la longitud de onda de la señal de fluorescencia de la eritrosina B en función de la matriz inmovilizadora.	85
7.1. Resumen de experimentos realizados donde I es intensidad, τ es tiempo de vida y NA significa no aplicable	98

Capítulo 1

Introducción y objetivos de la tesis

Esta tesis compila los resultados de la investigación realizada sobre la utilización de fibras ópticas de polímero para la implementación de dispositivos de medida y en particular para la fabricación de las secciones activas de sensores ópticos basados en fluorescencia. La consecución de este objetivo requiere tanto de un tratamiento localizado en la propia fibra como de la integración en la misma de un elemento fluorescente que interaccione con el medio. Como prueba de concepto se incluye la realización de un sensor de medida de concentración de oxígeno en fase gaseosa.

Un tipo de sensores de fibra óptica basados en fluorescencia utilizan el fenómeno de bloqueo de fluorescencia, por medio del cual cambios en una determinada magnitud se reflejan en cambios en la intensidad de la señal fluorescente. La especie química que aporta la fluorescencia, el fluoróforo, por lo tanto tiene que estar expuesta para reaccionar con el medio y a la vez integrada en un sistema óptico que recoja los cambios en intensidad para analizarlos. Este tipo de sensor se sustenta básicamente en dos posibles configuraciones, dependiendo de en dónde se recoja la señal fluorescente. Así, encontramos sensores con el fluoróforo incorporado en la punta y sensores con el fluoróforo incorporado en el lateral de la fibra. En los primeros, el fluoróforo es excitado por la luz que viaja por la fibra y, en ellos, la señal fluorescente producida viaja en sentido contrario para ser medida. En los segundos, se utiliza la luz guiada por el interior, para que interaccione con el fluoróforo a través del campo evanescente produciendo una señal de fluorescencia que se acople de nuevo a la fibra o una iluminación lateral para que excite la señal fluorescente que posteriormente se acopla al interior de la fibra.

Los sensores de fibra óptica en los que el fluoróforo está en la punta de la fibra adolecen de un bajo nivel de señal-ruido y por lo tanto necesitan de filtros para obtener medidas significativas.

Los sensores en los que el fluoróforo está en el lateral de la fibra y es excitado con el campo evanescente comparten con los anteriores el inconveniente de producir una señal con bajo nivel de señal-ruido y además, por la propia naturaleza del campo evanescente, presentan una señal de baja intensidad.

La iluminación lateral sí que ofrece un incremento ofrece un mejor nivel señal-ruido ya que el número de fotones disponibles para excitar las moléculas de fluoróforos es mayor por lo que la señal de fluorescencia producida tiene mayor intensidad.

Una característica común a todas las configuraciones es la necesidad de incorporar el fluoróforo a una matriz polimérica para su inmovilización. Esta matriz tiene que estar en contacto con la fibra óptica, en la punta o en el lateral según corresponda, de forma que el conjunto constituya el sistema óptico. Un problema adicional de este tipo de sensores es el ajuste de los materiales que forman la matriz y la generación de defectos en la intercara óptica que pueden reducir la cantidad de radiación de fluorescencia acoplada a la fibra. La fabricación de una matriz adecuada y su incorporación al sistema contienen distintos pasos y globalmente es un proceso laborioso y costoso en términos de tiempo.

En la literatura existente se describen los distintos tipos de sensores realizados con estas configuraciones anteriormente mencionadas y los montajes experimentales asociados. Sin embargo, en dicha literatura no se encuentra ninguna solución a la baja relación señal-ruido ni se propone ninguna alternativa en el proceso de integración del fluoróforo al sistema óptico.

En esta tesis desarrollamos sensores basados en fibra óptica de polímero bajo iluminación lateral con fibras que han sido estrechadas localmente. El fluoróforo se incorpora al sistema en la parte estrechada de la fibra. La iluminación lateral sobre el estrechamiento ayuda a obtener una mejor relación señal-ruido al disminuir la cantidad de señal de excitación que se introduce en la fibra. Además, al no excitar el fluoróforo con la baja intensidad asociada a un campo evanescente aumenta la señal fluorescente producida a medir. Por otra parte, al realizar un estrechamiento disminuye el diámetro en la fibra y se varía su geometría de forma local modificando de forma controlada sus propiedades ópticas. El estrechamiento

por tanto también contribuye a aumentar la intensidad de la señal final a través de varios fenómenos: favorece el scattering de la luz que incide sobre él de manera que la luz llega con más facilidad a excitar al fluoróforo y la fluorescencia producida se acopla con más facilidad a la fibra.

Para solventar los problemas anteriormente mencionados, baja relación señal-ruido, poca intensidad de la señal producida, interferencia de la matriz polimérica en el acoplamiento de la señal fluorescente y laboriosidad en el proceso de incorporación del fluoróforo, en esta tesis se presenta un nuevo método para integrar el fluoróforo al sistema. Así, el fluoróforo es colocado directamente en la fibra, en la parte estrechada, y en algunos casos, difundido hacia su interior. De esta manera se evita la fabricación de matrices poliméricas, la inmovilización del fluoróforo en las mismas y su posterior puesta en contacto con la fibra.

Para realizar la investigación se han llevado a cabo una serie de experimentos para estudiar, en primer lugar, cómo realizar en la fibra estrechamientos localizados que permitan acoplar luz proveniente de una iluminación lateral. Se han caracterizado dichos estrechamientos ópticamente respecto al ángulo de incidencia de la luz lateral y respecto a su geometría.

A continuación, se ha introducido un fluoróforo en la fibra en el estrechamiento para estudiar la viabilidad de recoger la señal excitada proveniente del mismo cuando se ilumina lateralmente. Se han estudiado varios procesos para introducir distintos tipos de fluoróforos en el sistema. Los distintos procesos evaluados son: inmovilización en una matriz polimérica, depósito directo y difusión del fluoróforo en el interior de la fibra.

Finalmente, se ha escogido un fluoróforo sensible al O_2 para estudiar la viabilidad de un sensor puntual de concentración de oxígeno gaseoso basado en iluminación lateral sobre la zona activa, que comprende una fibra óptica de polímero estrechada con un fluoróforo difundido en su capa superficial.

Como resultado, se ha obtenido el primer sensor de fibra óptica de polímero de oxígeno basado en fluorescencia que no necesita de matriz polimérica externa para la inmovilización del fluoróforo.

Para presentar todos los aspectos abordados hasta conseguir este objetivo final en esta tesis se sigue la estructura que muestra a continuación:

Los capítulos 2 y 3 proveen del estado del arte en la materia a estudiar. En particular, el

capítulo 2 introduce los sensores y sus características generales para luego centrarse en los de fibra óptica y, dentro de ellos, en los sensores de fibra óptica de polímero. El capítulo 3 ofrece una revisión de los sistemas de medida de concentración de oxígeno existentes, dado que la medida de esta magnitud ha sido la aplicación escogida como prueba de concepto.

En los capítulos 4 y 5 se ofrecen los detalles de la realización del dispositivo de medida propuesto. En el capítulo 4 se explican los distintos métodos de fabricación empleados para realizar estrechamientos en las fibras y el capítulo 5 da cuenta de las técnicas analizadas para inmovilizar los distintos fluoróforos empleados.

El capítulo 6 trata de la caracterización del comportamiento de los dispositivos realizados. La caracterización llevada a cabo comprende: pruebas preliminares para valorar la capacidad de una fibra de recoger luz externa por iluminación lateral, la influencia en dicha recogida de luz externa de estrechamientos locales realizados en la fibra, estudios de la señal fluorescente producida por fluoróforos añadidos al estrechamiento.

El capítulo 7 ofrece los resultados de la medida de concentración de oxígeno logrados con los dispositivos realizados.

Por último, el capítulo 8 ofrece las conclusiones del trabajo desempeñado y las propuestas de trabajo futuro.

Capítulo 2

Sensores de fibra óptica

Un sensor es un dispositivo de medida que nos permite obtener información acerca de aquello que nos rodea para que podamos estudiarlo, entenderlo, controlarlo y quizás, llegar a predecir comportamientos futuros. Estamos familiarizados con la capacidad de experimentar cambios en magnitudes y traducirlas a información relevante desde que nacemos, a través de los sensores que son nuestros cinco sentidos. Sin embargo, conforme la actividad del hombre evoluciona también lo hace la necesidad de mejorar esa experiencia sensorial. Necesitamos mejores sensores, más precisos, más sensibles, con mayor rango dinámico; nuestros sentidos ya no son suficiente. De ahí que el desarrollo de sensores sea un campo en constante expansión y no cese de presentar innovaciones.

En este capítulo se describirán los fundamentos y características principales de los sensores, prestando especial atención a los sensores basados en fibra óptica y en particular en los basados en fibra óptica de polímero. Para ello, tras una breve introducción al concepto y tecnología de la fibra óptica, se describirán de forma general los sensores, su esquema básico de funcionamiento y sus propiedades principales.

Posteriormente se detallarán los sensores en cuyo montaje se incluye la fibra óptica. Se analizarán las características principales de estos sensores, su estructura y su clasificación atendiendo a distintos criterios.

La parte final del capítulo se centra en los sensores de fibra óptica de polímero. Se describirán los materiales utilizados en la fabricación de este tipo de fibras, las propiedades principales de los sensores que las incorporan y sus ventajas e inconvenientes con respecto a los sensores de fibra óptica convencional.

2.1. Fundamentos de fibra óptica

En 1842 Daniel Colladon demostró que se podía guiar la luz dentro de un material usando el fenómeno de la refracción [9]. Colladon describió cómo la luz era guiada dentro de un chorro de agua al cumplir los índices de refracción del agua y del aire la condición necesaria para que la luz presentara reflexión total interna. La figura 2.1 muestra el experimento tal y como se llevó a cabo: un haz de luz ilumina un tanque de agua que tiene un orificio, de manera que cuando el agua sale por el orificio la luz es guiada por su interior. La observación y demostración de este fenómeno fue el primer paso para poner en marcha la tecnología relacionada con el guiado de la luz, cuyo máximo exponente es el desarrollo de la fibra óptica en el que se apoya esta tesis. Las primeras tentativas de fabricación de fibra óptica se llevaron a cabo a principios del siglo XX. La fibra óptica fue propuesta como concepto y fabricada en los años 20, [10–12], aunque no fue hasta los 50 que se empezaron a utilizar recubrimientos que mejoraron notablemente sus características de guiado y estabilidad mecánica [13–17]. Actualmente, sobre el recubrimiento se coloca también una cubierta plástica para proteger la fibra.

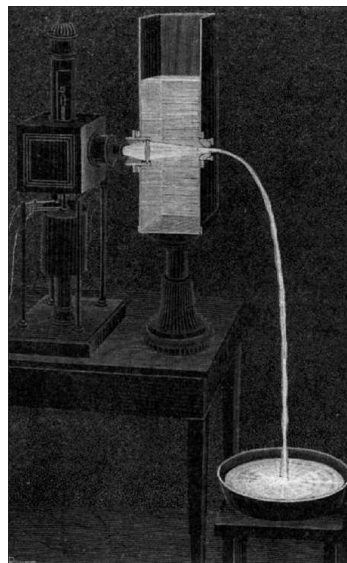


Figura 2.1: Experimento de Colladon de guiado de la luz en un chorro de agua. El tanque de agua es iluminado por un haz de luz. El agua sale por un pequeño surtidor en forma de chorro que confina la luz en su interior.

Una fibra óptica es básicamente un filamento de material dieléctrico, vidrio o polímero, por cuyo interior se guían ondas de frecuencias ópticas. Su estructura más simple consiste en un núcleo de índice de refracción n_1 rodeado de un revestimiento de índice de refracción n_2

menor que el del núcleo. Esta diferencia de índices entre núcleo y revestimiento proporciona la condición de reflexión total interna en la frontera entre los dos materiales, necesaria para que las ondas en su interior se transmitan a lo largo de la fibra. Las fibras que poseen este tipo de estructura en sus índices de refracción se denominan de salto de índice. También existen fibras de doble salto de índice y de múltiple salto de índice. Si, por el contrario, el índice de refracción, en vez de cambiar de n_1 a n_2 de forma abrupta lo hace de forma gradual la fibra se denomina fibra de índice gradual [1]. Estructuras más complejas en las fibras ópticas pueden incluir varios núcleos embebidos en un recubrimiento (fibras multinúcleo) o con huecos distribuidos de forma regular (fibras microestructuradas) en las cuales el guiado no se debe tan sólo a la diferencia de índices, sino también a la propia distribución bidimensional de los huecos en la fibra. En la figura 2.2 se representan esquemáticamente los tres tipos de fibras.

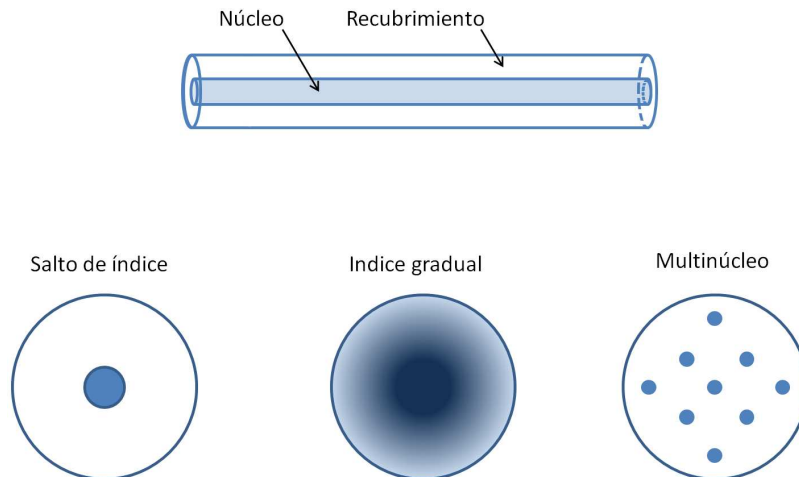


Figura 2.2: Anatomía de una fibra óptica. Arriba y a la izquierda se representa una fibra de salto de índice, en el centro una fibra de índice gradual, a la derecha una fibra multinúcleo.

La propagación de la luz por el interior de la fibra, como ya se ha mencionado, está basada en el fenómeno de reflexión total interna. Una interpretación sencilla de este fenómeno, basada en óptica geométrica, supone que en fibras de salto de índice, el ángulo que forma el rayo de luz con la normal a la frontera del núcleo y revestimiento tiene que ser mayor que un determinado ángulo crítico ϕ_c dado por la ecuación 2.1.

$$\sin(\phi_c) = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.1)$$

Esto significa también que existe un determinado ángulo θ , en realidad un ángulo sólido, dentro del cual cualquier rayo que entre en la fibra con un ángulo de incidencia de entre 0

y $\pm \theta$ sufrirá reflexión total interna. Este ángulo θ se conoce como el ángulo de aceptación y se relaciona con la apertura numérica NA como indica la ecuación 2.2

$$NA = (n_1^2 - n_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

El mecanismo de guiado de la luz por el interior de la fibra, entonces, es la continua reflexión total interna que experimenta el rayo de luz en la frontera núcleo-revestimiento. La figura 2.3 (izquierda) muestra la influencia del ángulo de entrada del haz de luz en la fibra para que se produzca el guiado o no del rayo, (figura extraída de [1]). En las fibras de índice gradual, como se ha indicado, el índice de refracción no es constante en todo el núcleo. El núcleo, en este caso, presenta un índice de refracción que disminuye radialmente desde el centro hacia el revestimiento, generalmente siguiendo un perfil cuadrático [18,19] y la luz se transmitirá siguiendo trayectorias sinusoidales. La figura 2.3 (derecha) ilustra la trayectoria de los rayos de luz en una fibra de índice gradual (figura extraída de [1]).

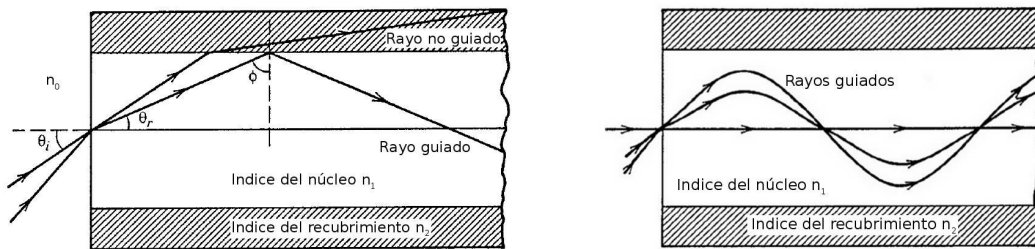


Figura 2.3: Guiado de rayos de luz por el interior de la fibra óptica: a la izquierda, guiado por una fibra óptica de salto de índice; a la derecha, guiado por una fibra de índice gradual [1].

Siempre bajo la interpretación de la óptica geométrica las diferentes trayectorias que la luz puede seguir en el interior de la fibra se denominan modos. Las fibras pueden ser monomodo o multimodo dependiendo del número de modos que transmitan. Fibras de salto de índice pueden ser monomodo o multimodo mientras que las de índice gradual son multimodo.

De manera rigurosa los modos son soluciones particulares a las ecuaciones de Maxwell que gobiernan la propagación de las ondas [2]. Imponiendo las condiciones de contorno correspondientes a la transmisión por el interior de una fibra se obtienen las diferentes soluciones permitidas que se propagarán por la misma. Estas ondas guiadas no se propagan todas con la misma velocidad y aparece entonces el fenómeno denominado dispersión modal. Existe también la dispersión cromática, que afecta tanto a las fibras multimodo como a las

monomodo, debido a la dependencia del índice de refracción con la longitud de onda. Esta dispersión produce una diferencia en la velocidad de transmisión de manera que longitudes de onda diferentes viajan a distinta velocidad.

La figura 2.4 ilustra la propagación de tres modos diferentes en una guía plana (figura extraída de [2]). Se puede observar la propagación del rayo de luz por el interior de la fibra y el modo transversal eléctrico correspondiente. En la figura se puede ver también la penetración que el campo eléctrico realiza en el recubrimiento. Este fenómeno se denomina campo evanescente y se origina cuando se produce reflexión total interna, como es el caso de la transmisión de luz por el interior de la fibra: una fracción de la radiación penetra una pequeña distancia ($\sim \lambda$) dentro del recubrimiento, decayendo exponencialmente con la distancia al centro de la fibra. Como veremos, este fenómeno es la base del desarrollo de los sensores de fibra óptica de campo evanescente.

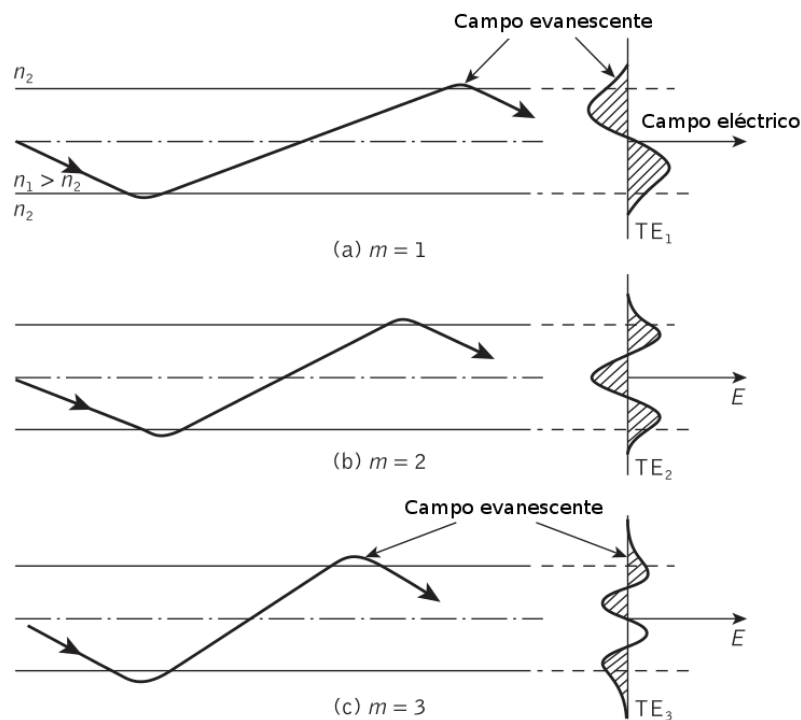


Figura 2.4: Penetración en el recubrimiento del campo eléctrico de la onda guiada por la fibra que da lugar al campo evanescente [2].

El mecanismo básico de transmisión en fibra óptica es el expuesto anteriormente. Sin embargo, una onda que se transmite por la fibra no conserva todas sus características durante la propagación: ya hemos hablado del efecto distorsionante sobre el campo eléctrico que tiene la dispersión, también a lo largo de la transmisión a través de la fibra óptica la

Intrínsecos		Extrínsecos		
Absorción	Scattering Rayleigh	Absorción	Dispersión	Radiación
Modos vibracionales del enlace C-H	Fluctuaciones de densidad	Metales de transición	Polvo, microfracturas, microburbujas	Microcurvaturas
Transiciones electrónicas	Fluctuaciones de orientación	Contaminantes orgánicos	Fluctuación en el diámetro del núcleo	Macrocurvatura
	Fluctuaciones de composición		Defectos en la frontera núcleo- recubrimiento	

Tabla 2.1: Mecanismos de pérdidas en una fibra óptica de polímero [8].

potencia de la radiación se atenúa de manera exponencial con la distancia debido a diferentes mecanismos que producen pérdidas de luz en la guía. El coeficiente de atenuación de una fibra, α , representa el valor de dicha atenuación por unidad de longitud. Su expresión viene dada por la ecuación 2.3, donde $P(z)$ y $P(0)$ representan los niveles de potencia en un determinado punto de la fibra y a la entrada, respectivamente. Sus unidades son decibelio por kilómetro, dB/km.

$$\alpha = -\frac{1}{z} 10 \cdot \log \frac{P(z)}{P(0)} \quad (2.3)$$

Las pérdidas se pueden clasificar en pérdidas intrínsecas y pérdidas extrínsecas. Ambos tipos de pérdidas se deben tanto a fenómenos de absorción como a fenómenos de dispersión pero en cada caso la procedencia de ambos fenómenos es distinta. Las pérdidas intrínsecas son las inherentes al material del que está hecha la fibra y las extrínsecas se deben a impurezas y a defectos estructurales. Estas últimas, por lo tanto, pueden ser minimizadas optimizando el proceso de fabricación de la fibra óptica, mientras que las intrínsecas presentan un mínimo teórico por debajo del cual no pueden ser reducidas.

Una clasificación de los distintos mecanismos involucrados en la atenuación que presenta una fibra se muestra en la tabla 2.1, extraída de [8].

En el estudio que acometemos en esta tesis se han utilizado en todo momento fibras de

polímero. En este tipo de fibras la absorción por vibración es la causa principal de pérdidas intrínsecas. En particular, la vibración de los enlaces C-H, N-H y C=O. Las pérdidas se producen en este caso en el infrarrojo y en la parte roja del espectro electromagnético [20]. Los polímeros también pueden absorber luz en la región ultravioleta del espectro. En este caso, el mecanismo de absorción está asociado a las transiciones electrónicas causadas por la absorción de un fotón. Pese a que los máximos de absorción debidos a las transiciones electrónicas aparecen normalmente en la región ultravioleta, las colas del pico de absorción pueden extenderse hasta el infrarrojo cercano.

Las pérdidas intrínsecas por dispersión se deben a la dispersión Rayleigh por irregularidades estructurales presentes en la fibra a una escala inferior a un décimo de la longitud de onda [21]. Estas irregularidades se deben a cambios en la composición y a fluctuaciones locales en la densidad del material.

La absorción que contribuye a las pérdidas extrínsecas, por su parte, se debe a las impurezas del núcleo de la fibra, en particular a metales de transición y grupos hidroxilos. La dispersión, en este caso, se debe principalmente a los defectos estructurales generados durante su fabricación.

Para finalizar con los mecanismos que originan pérdidas a la hora de transmitir en una fibra óptica hay que mencionar las pérdidas radiativas por exceso de curvatura de la fibra. Dependiendo de si son curvaturas pequeñas de hasta diez veces el orden del diámetro de la fibra, producidas principalmente en la fabricación de la misma o, a mayor escala, producidas al manipular la fibra, nos encontramos ante microcurvaturas o macrocurvaturas.

En cuanto a la fabricación de las fibras ópticas, tanto las fibras ópticas de vidrio como las de polímero de salto de índice se pueden realizar a partir de una preforma o por extrusión. Para fabricar fibras ópticas de polímero de índice gradual se utilizan, además de la extrusión, técnicas de polimerización en gel, centrifugación y fotoquímicas, entre otras [3].

La fabricación de fibra óptica de polímero de salto de índice utilizando una preforma se realiza en dos pasos. El primero es obtener un cilindro, denominado preforma, de mayor dimensión que la fibra que ya posea el perfil de índice de refracción deseado entre el núcleo y el recubrimiento. Posteriormente esta preforma se calienta, generalmente a una temperatura aproximada de 200°, y se estira, para conseguir la fibra del diámetro deseado. La figura 2.5 (extraída de [3]) ilustra el proceso.

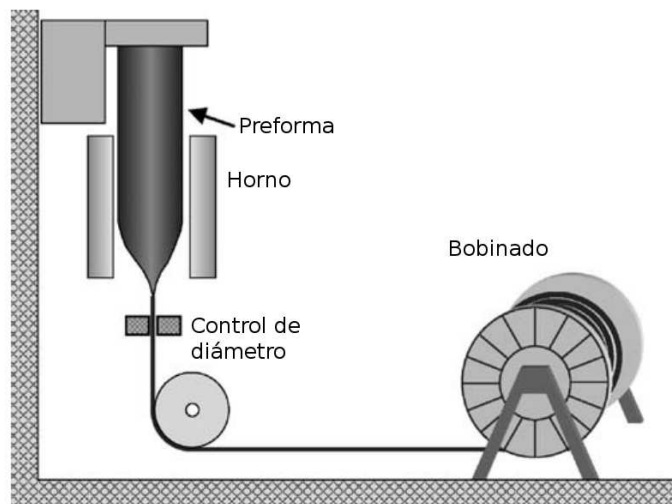


Figura 2.5: Esquema del proceso de fabricación por preforma de fibra de polímero de salto de índice. Una vez fabricada la preforma se calienta y estira hasta el diámetro deseado [3].

El otro método, por extrusión, implica producir la fibra directamente a partir de la polimerización de los monómeros para obtener el núcleo. La polimerización se lleva a cabo en un reactor cerrado a la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción. El polímero obtenido se extrusiona a través de una boquilla al mismo tiempo que se aplica el recubrimiento.

La fabricación de fibras de polímero de índice gradual implica técnicas más sofisticadas para básicamente conseguir una distribución transversal no homogénea de un aditivo que varía el índice de refracción. Ajustando el perfil de la distribución del aditivo se ajusta el perfil del índice de refracción. Se trata, por lo tanto, de obtener un gradiente de concentración de dicho aditivo mientras se fabrica la fibra. Para este fin se han desarrollado otras técnicas como por ejemplo la polimerización por gel y la coextrusión con difusión de aditivo.

En la polimerización por gel, primero se realiza un cilindro hueco de polímero. Este tubo, que al final del proceso hará de recubrimiento de la fibra, se rellena con una mezcla de monómero, un iniciador, un reactivo de transferencia de cadena y un aditivo que incremente el índice de refracción del polímero resultante. El tubo se calienta para iniciar la reacción y mientras ésta se lleva a cabo se somete a una rotación constante sobre su eje. En estas condiciones va teniendo lugar la polimerización en la pared interior del tubo hacia el centro. Debido a la diferencia en peso molecular entre el monómero y el aditivo, éste

último se concentra más en el centro del tubo dando lugar al perfil de índice de refracción deseado. El cilindro final obtenido es una proforma a partir de la cual se consigue la fibra posteriormente [22] por extrusión.

En el proceso que utiliza la difusión se coextruye un material dopado con el aditivo junto con un material sin aditivo. El material dopado se coloca en el centro recubierto del otro. Tras la coextrusión de ambos se calienta la fibra para facilitar la difusión del aditivo hacia el exterior. El perfil de índice resulta en un perfil parabólico en la dirección radial de la fibra dado que el movimiento del aditivo sigue las leyes de la difusión.

2.2. Características generales de un sensor

Generalmente, un sensor consta de un elemento activo sensible a la magnitud cuyos cambios se desea medir y de una parte transductora que convierte la señal directa recibida de la parte sensible en otro tipo de señal, normalmente eléctrica, de más fácil análisis. Así, se miden variables como temperatura, tensión, humedad, pH, concentración de especies químicas, etc.

Las características principales de un sensor genérico son:

- Rango de medida. Dominio en la magnitud medida en el que puede aplicarse el sensor.
- Resolución. Mínima variación de la magnitud de entrada que puede apreciarse a la salida.
- Precisión. Capacidad de un instrumento de dar el mismo resultado en mediciones diferentes realizadas en las mismas condiciones.
- Sensibilidad. Relación entre la variación de la magnitud de salida y la variación de la magnitud de entrada.
- Repetitividad. Capacidad de reproducir una lectura con una precisión dada.
- Velocidad de respuesta. Tiempo mínimo en el que se realiza la medida.
- Estabilidad. Desviación de la medida al variar otros parámetros diferentes del que se quiere medir, esto es, las condiciones de medida: a corto plazo, las desviaciones se

denominan ruido; a largo plazo, generalmente está relacionada con el envejecimiento y degradación de los materiales que componen el sensor.

- Coeficiente señal-ruido. Diferencia entre el nivel de referencia y el ruido de fondo de un determinado sistema, medido en decibelios.

La diversidad de sensores existentes es muy amplia ya que para cuantificar una misma magnitud se puede acudir a diferentes tipos de elementos activos. Así, un sensor eléctrico examinará el cambio en las señales eléctricas y uno mecánico atenderá a cambios en las propiedades mecánicas de un objeto o sistema. Un sensor óptico utilizará distintas magnitudes y efectos relacionados con la radiación para cuantificar los cambios exteriores.

Un caso especial dentro de los sensores ópticos son los sensores que incorporan la fibra óptica a su estructura de manera que se pueden emplear casi todos los conceptos ópticos en el espacio confinado que proporciona la fibra. Este confinamiento genera numerosas características únicas, como se verá más adelante, que han permitido que este tipo de sensores y sus aplicaciones experimenten un gran crecimiento en las últimas décadas.

2.3. Características de los sensores de fibra óptica

El primer sensor de fibra óptica fue un endoscopio, en su momento denominado fiberoscopio, desarrollado para obtener imágenes del estómago. Constituían el sensor 200.000 fibras de vidrio de un metro de largo extraídas en forma de filamento del final de una varilla fundente. Sin embargo, a la hora de montarlas en paralelo, las pérdidas entre las fibras producían una imagen de baja calidad. La solución empleada fue recubrir las fibras de vidrio con otro vidrio de un índice de refracción menor y en 1957 se consiguió el primer endoscopio operativo [23] y el primer sensor de fibra óptica.

La gran expansión posterior de los sensores basados en fibra óptica fue propiciada por el constante crecimiento de dos grandes industrias: la optoelectrónica y la telecomunicación. La optoelectrónica estudia la aplicación de dispositivos electrónicos para producir, detectar y controlar la luz mientras que la telecomunicación estudia y diseña sistemas de transmisión de información a larga distancia. El nexo que se produjo entre ambas fue lo que favoreció el crecimiento de la tecnología de sensores. En el campo de las telecomunicaciones, componentes fabricados con fibra óptica empezaron a cubrir ciertas necesidades ofreciendo

un rendimiento superior a los ya existentes de cable de cobre. Esto resultó en el desarrollo técnico y fabricación en masa de dichos componentes de forma que se aumentó a la vez su calidad y se disminuyó su precio, fenómeno que ocurrió de forma simultánea en el campo de la optoelectrónica. Gracias a estos avances, tanto en telecomunicaciones como en optoelectrónica, se fueron desarrollando componentes críticos para el diseño y realización de sensores de fibra óptica, aumentando su calidad y también abaratando su coste paulatinamente. Además, el éxito de cada sensor realizado influía favorablemente en los costes de producción de sus componentes y los relacionados, disminuyéndolos.

El éxito e implantación de los sensores de fibra óptica para aplicaciones específicas ha ido progresivamente creciendo [24,25] sustituyendo a los sensores electrónicos ya existentes al proporcionar sustanciales ventajas, varias de las cuales se citan a continuación.

- Inmunidad frente a interferencia electromagnética y de radiofrecuencia ya que los materiales de los que están hechas las fibras, vidrio o polímero, son materiales dieléctricos.
- Compatibilidad con atmósferas potencialmente explosivas sin riesgo de provocar o almacenar energía suficiente para iniciar una explosión.
- Resistencia a la oxidación, corrosión y vibración.
- Pueden operar a altas temperaturas, generalmente de hasta 350°C para fibra de vidrio y 85°C para fibra de polímero aunque fibras de vidrio con recubrimientos especiales pueden llegar a soportar hasta 1200° [26].
- No tienen partes mecánicas móviles, característica muy útil en el caso de estar sometido a altas aceleraciones.
- Son de bajo coste, como se ha comentado antes por su relación con las industrias de telecomunicaciones y optoelectrónica que invierten continuamente en el desarrollo de nuevos y mejores componentes y los fabrican en masa.
- Reducido peso y tamaño, generalmente mínimamente invasivos.
- Presentan un alto grado de integración: pueden ser conectados fácilmente con sistemas electrónicos.
- Permiten la operación remota y acceso a lugares normalmente inaccesibles.

- Presentan una alta sensibilidad, ancho de banda, resolución y rango dinámico.
- Ofrecen la posibilidad de multiplexar eléctricamente u ópticamente.
- Ofrecen la posibilidad de medir de forma distribuida, esto es, a lo largo de toda la longitud de la propia fibra.

Al trabajar con este tipo de sensores, sin embargo, hay que tener en cuenta también sus limitaciones. En particular, hay que considerar la luz ambiental y su interferencia en la medición, la estabilidad a largo plazo del sensor, el rango dinámico que puede ser menor que el de su contraparte electrónica, la eficiencia en la transducción teniendo en cuenta los distintos factores que puedan influir en ella y la interpretación de los datos obtenidos, que en algunos casos puede no ser directa.

2.4. Estructura y clasificación de los sensores de fibra óptica

Los elementos básicos de un sensor de fibra óptica son una fuente de iluminación, ya sea un láser, un LED ("light emitting diode") o fuentes de espectro ancho; un elemento activo, para detectar la variación en la señal óptica causada por la perturbación en el sistema y un transductor (fotodetector) para facilitar el análisis convirtiendo la señal proveniente del elemento activo en otro tipo de señal, generalmente eléctrica. La fibra puede ejercer de parte activa, de manera que cambios en el entorno donde se encuentre generen cambios en sus propiedades que afecten de forma medible a la señal guiada por su interior. También puede formar parte directamente del elemento transductor al recoger y transmitir solamente los cambios que presente un elemento activo cercano a ella. Por último, también puede realizar ambas funciones a la vez, medir y transmitir. El primer caso, en el que la fibra contribuye a la medida, se denomina sensor de fibra óptica intrínseco; el segundo, en el que la fibra es un mero conducto de información, se denomina sensor de fibra óptica extrínseco y el tercero, en el que realiza ambas funciones, se denomina híbrido. En la figura 2.6 se muestran de forma esquemática los sensores intrínsecos y extrínsecos.

Existen distintas clasificaciones de los sensores de fibra óptica atendiendo a diversos factores: a las magnitudes que miden, a los mecanismos que se emplean en la medida, a la distribución espacial de la magnitud a medir, a la naturaleza de la transducción efectuada, a la integración del transductor en el sistema y a la magnitud modulada. Por lo tanto,

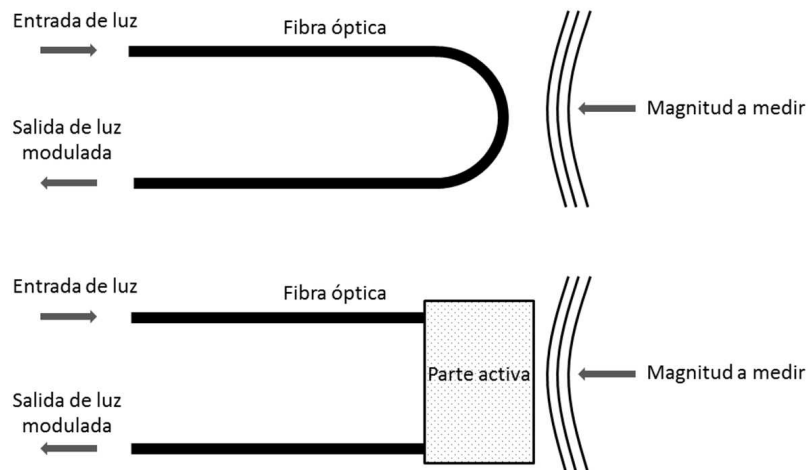


Figura 2.6: Sensores de fibra óptica, intrínseco arriba, extrínseco abajo

para denominar de forma inequívoca a un sensor se ha propuesto la siguiente nomenclatura: magnitud + distribución espacial + naturaleza de la transducción + tecnología + técnica de modulación [27].

En cuanto a la primera parte de la denominación, la magnitud a medir, los sensores de fibra óptica pueden medir magnitudes mecánicas, térmicas, electromagnéticas, concentraciones, flujo y turbulencia en fluidos.

Según sea la distribución espacial de la medida a determinar, los sensores pueden ser puntuales: en los que cada sensor detecta en un solo punto; integrados, en los que el valor final obtenido resulta de la integración de los valores de una variable a lo largo de la longitud del sensor; distribuidos, capaces de medir a lo largo de toda la longitud de la fibra la magnitud deseada; cuasi-distribuidos, capaces de medir el valor de la magnitud deseada en determinados puntos discretos situados a lo largo de una única fibra.

La magnitud a medir puede modificar o modular los parámetros propios de una señal óptica, a saber: amplitud, fase, distribución espectral o estado de polarización. Los sensores modulados en amplitud o intensidad son los más extendidos por su bajo coste y facilidad de uso ya que no requieren nada más que una fuente de luz y los componentes ópticos más elementales. La perturbación puede modificar la reflexión [28], absorción, dispersión, producir microcurvaturas en la fibra [29,30], entre otros, de manera que afecte a la intensidad transmitida. Su mayor inconveniente es la correcta separación e identificación de la variación de la intensidad asociada a la magnitud a medir de otras variaciones espúreas que pueden deberse, por ejemplo, a variaciones en la intensidad de la fuente de luz.

En los sensores de fase o interferométricos la variable a medir causa una modulación en la fase de la radiación luminosa. La fase de la luz en la fibra sensora se compara con la fase de la luz en una fibra de referencia. En este caso se requiere una fuente de luz coherente, fibras monomodo y dispositivos ópticos complejos para controlar la polarización, lo que los hace menos asequibles aunque ofrecen una mayor sensibilidad. Existen cuatro tipos de interferómetros basados en fibra óptica, Fabry-Perot, Mach-Zehnder, Michelson and Sagnac, en función de sus principios de funcionamiento y métodos de fabricación [31].

Los sensores espectrométricos se basan en la modificación del espectro de la radiación óptica. Entre los fenómenos involucrados en este tipo de sensores encontramos entre otros absorción, fluorescencia, el efecto Raman y resonancia de plasmones superficiales [32]. Los sensores más comunes de este tipo sin embargo son los sensores basados en la inscripción de redes de difracción en el núcleo de la fibra (sensores de redes de Bragg) [33]. Las redes de Bragg en fibra consisten en una variación periódica del índice de refracción del núcleo de la fibra. Esta estructura periódica refleja parte de la radiación transmitida en un rango definido de longitudes de onda. La capacidad sensora de este sistema se basa en que tanto variaciones en la temperatura de la fibra como en la tensión a la que está sometida cambian el periodo de la red y como consecuencia las longitudes de onda que reflejan o transmiten, también varían.

Finalmente, los sensores polarimétricos aprovechan la naturaleza vectorial de la luz para obtener la medida ya que la polarización se verá afectada por la perturbación externa. Generalmente, la fuente genera luz polarizada en un plano y el estado de polarización medido es función de la perturbación aplicada sobre el sensor. Este tipo de sensores se utilizan para medir cambios en temperatura y tensión [34]. Se han usado sensores polarimétricos para medir corriente usando el efecto Faraday, enrollando la fibra alrededor de un conductor de manera que en cada vuelta el plano de polarización cambia, de acuerdo con la ley de Faraday, en relación con la corriente que circula por el conductor [27].

Atendiendo a la variación de estos cuatro parámetros descritos: intensidad, distribución espectral, fase y polarización, al transmitirse por la fibra, casi cualquier perturbación externa puede ser convertida en una magnitud susceptible de ser medida usando fibra óptica.

2.5. Sensores de fibra óptica de polímero

Una vez desarrolladas las fibras de polímero con las características adecuadas para ser consideradas como útiles dentro de la industria de la telecomunicación, su expansión en el campo de los sensores era lógica e inevitable. Las fibras ópticas de polímero comenzaron emulando a las de vidrio en distintas aplicaciones sensoras [35]. Posteriormente, gracias a la explotación de sus características diferenciadoras con respecto a las fibras de vidrio, entre las que se cuentan una menor fragilidad, una mayor flexibilidad y un bajo coste, encontraron aplicación directa en el desarrollo de sensores sin contrapartida en fibra de vidrio. Como ejemplo, tenemos los aplicados al sector automovilístico, que aprovechan su flexibilidad para implementar sensores de ocupación de un asiento o de protección de peatones [36]. Otras aplicaciones son los sensores basados en fluorescencia, con un elemento fluorescente presente en la fibra, que aprovechan la capacidad de incorporar moléculas orgánicas a su estructura con relativa facilidad [37].

Un polímero es un material formado por la unión de moléculas más pequeñas, denominadas monómeros, durante un proceso químico llamado polimerización. La primera fibra óptica de polímero (POF) fue fabricada a finales de los 60 por DuPont [8, 38]. Sin embargo, la fibra de vidrio dominó el mercado porque, también en los años 60, Charles K. Kao y George A. Hockham demostraron que las elevadas pérdidas que presentaban eran debidas en su mayor parte a la presencia de impurezas y por tanto podían llegar a reducirse hasta 20dB/km mediante mejoras en el proceso de fabricación. Hasta entonces se había creído que las pérdidas se debían a procesos dispersivos (dispersión Rayleigh) inherentes a la tecnología en sí misma y por tanto inevitables. Esta demostración le valió el premio Nobel a Kao en 2009. Como la principal aplicación de las fibras ópticas en aquel momento eran las telecomunicaciones, donde tener unas pérdidas mínimas es fundamental, la fibra de vidrio fue optimizada y la fibra de polímero abandonada. Debido a la purificación incompleta en los monómeros usados en la reacción de polimerización las pérdidas en ese tipo de fibra se mantuvieron en 1000dB/km aunque se llegaron a reducir a 125dB/km [38]. Pero para entonces las fibras de vidrio presentaban ya pérdidas del orden de 1dB/km a precios mucho más asequibles [39]. Actualmente la fibra de polímero es una alternativa viable ya que los avances en su proceso de fabricación han reducido sus pérdidas e incrementado también su ancho de banda operativo [40], lo que le permite competir tanto en telecomunicaciones en redes locales, en una longitud máxima de 100 m [41], como en sensado.

2.5.1. Clases de fibras de polímero y características principales

Comercialmente, los distintos tipos de fibra de polímero se clasifican según diferentes criterios, tales como el material de la que están hechas, la distribución del índice de refracción, el número de modos que se propagan por su interior y el número de núcleos que tienen.

Dado que la fibra que hemos empleado en el desarrollo de nuestros dispositivos de medida es una fibra de PMMA de salto de índice hemos creído conveniente detallar sus características ópticas. La tabla 2.2 resume las características principales de las diferentes fibras de polímero según el material del que estén hechas (tabla adaptada de [8]) y, para comparar, de dos fibras de vidrio HCS (núcleo de vidrio) y PCS (núcleo de vidrio con recubrimiento de plástico).

La mayoría de los núcleos de las fibras de polímero están hechos de polimetilmetacrilato (PMMA). Otros polímeros que se han empleado son: policarbonato (PC), de mayor resistencia a altas temperaturas [42]; poliestireno (PS), de menor índice higroscópico [43], mejores propiedades mecánicas pero mayor atenuación que el PMMA; elastómeros (polímeros viscoelásticos), con los que se alcanza mayor temperatura de operación y, más recientemente, un polímero cíclico ópticamente transparente (CYTOP) que presenta la menor atenuación conseguida hasta el momento. Los recubrimientos en general suelen ser de polímero fluorado. La figura 2.7 muestra la estructura molecular del policarbonato, poliestireno, CYTOP y polimetilmetacrilato.

Material	Min_{Aten} (dB/km)	Ancho de banda (GHz*km)	n_1/n_2	Diámetro del núcleo (μm)	NA
PMMA	55(538 nm)	0.003	1.492/1.417	250-1000	0.47
PS	330(570 nm)	0.0015	1.592/1.416	500-000	0.73
PC	600(670 nm)	0.0015	1.582/1.305	500-1000	0.78
CYTOP	16(1310 nm)	0.59 (GIPOF)	1.353/1.34	125-500	
HCS PCS	5-6(820 nm)	0.0005	1.46/1.41	110-1000	0.40

Tabla 2.2: Características principales de las fibras de polímero. PMMA, polimetilmetacrilato; PS, poliestireno; PC, policarbonato; HCS, fibra de vidrio, "hard core silica"; PCS, fibra de vidrio con recubrimiento de plástico, "plastic clad silica"

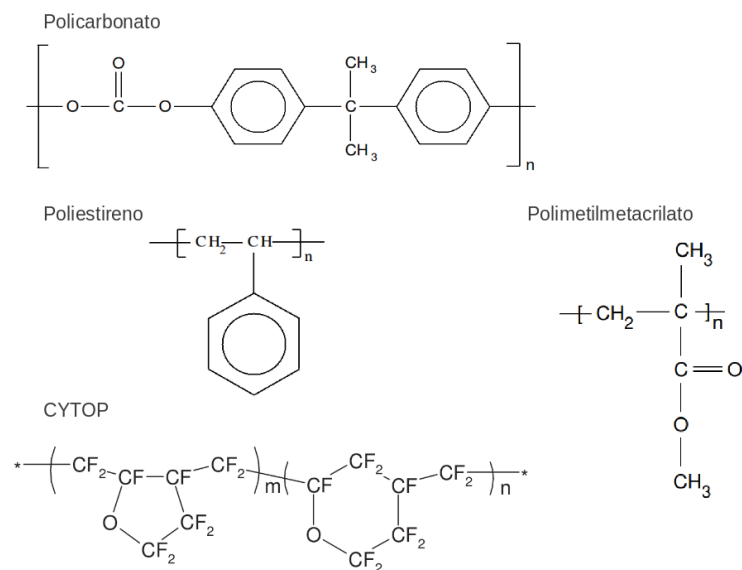


Figura 2.7: Formulación de los diferentes polímeros usados para fabricar fibras de polímero. En el caso del PMMA se pueden observar los enlaces CH involucrados en las pérdidas intrínsecas por absorción.

En cuanto a propiedades ópticas y transparencia el PMMA se encuentra en estado amorfo con un índice de refracción típico de 1.49, medido a 589.2nm, cuya variación a lo largo del espectro se muestra en la figura 2.8, (figura extraída de [4]). La transmitancia espectral de una fibra de PMMA se muestra en la figura 2.9 en la que se pueden ver los mínimos de atenuación a 520nm, 570nm y 650nm (figura extraída de [3]). En la misma figura también se aprecia un máximo local de atenuación a 620 nm derivado del sexto armónico de vibración de los enlaces CH presentes en la molécula de PMMA mostrada en la figura 2.7.

Si realizamos una clasificación de las fibras de polímeros según el perfil del índice podemos distinguir entre fibras de salto de índice (SI), doble salto de índice (DSI), múltiple salto de índice o de perfil gradual de índice (GI). Los perfiles de las fibras de polímero se han ido modificando desde la aparición de la primera fibra de salto de índice multimodo para poder aumentar su ancho de banda y reducir sus pérdidas bajo curvatura. La primera fibra de salto de índice se realizó con una apertura numérica (NA) de 0.50 lo que permitía un gran número de modos pero también poseía una gran dispersión modal y pequeño ancho de banda, de 40 MHz/100m. La fibra de doble salto de índice, esto es, con dos recubrimientos rodeando el núcleo y con menor apertura apareció después. La menor apertura presentada por Mitsubishi Rayon [44], de 0.30, permitió un ancho de banda de 100 MHz/100m. En

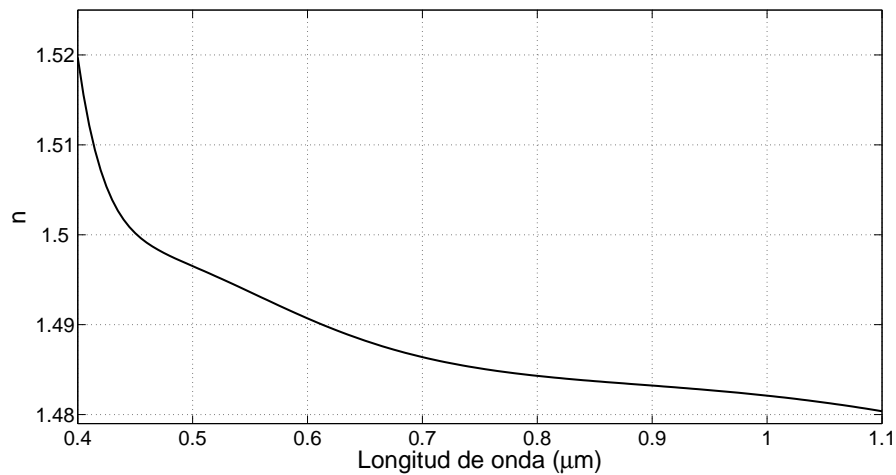


Figura 2.8: Índice de refracción del PMMA [4].

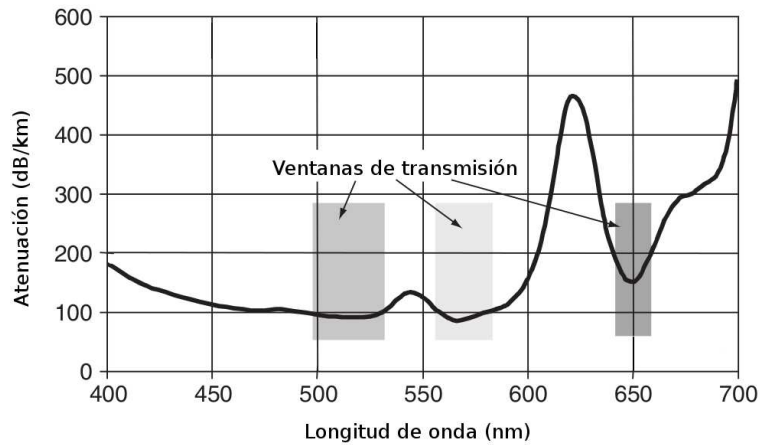


Figura 2.9: Espectro de atenuación de una fibra de polímero de PMMA [3].

la fibra de doble salto de índice la luz se conduce normalmente por la reflexión total en la frontera entre el núcleo y el primer recubrimiento hasta que llega a una zona en la que la fibra se encuentra doblada y entra en juego la reflexión con el segundo recubrimiento para redirigirla hacia el interior.

Por otra parte, según las propiedades modales de la fibra podemos encontrar fibras multimodo (MM) y monomodo (SM). Aunque, al contrario que en las fibras de vidrio, las fibras de polímero disponibles son mayoritariamente multimodo la primera fibra monomodo (SM) SI-POF fue desarrollada por Koike [45] y presentada en 1992. Sin embargo, comparada con su homóloga de fibra de vidrio tenía unos coeficientes de atenuación mayores (200 dB/km para 652 nm) y perdía una de las mayores ventajas de la fibra de polímero que es su mayor

diámetro de núcleo. Dado que para fabricar esta fibra monomodo el diámetro del núcleo es del orden de entre 3 y 15 μm , mismo orden de magnitud que en la fibra de vidrio, la fibra de polímero resultante es igual de costosa de instalar y difícil de manejar que la fibra de vidrio.

La primera fibra de índice gradual GI PMMA-POF apareció en el mercado en 2005. En esta fibra es constantemente refractada hacia el centro de la fibra describiendo trayectorias curvas. El proceso para obtener el índice gradual es complejo pero es posible aumentar el ancho de banda de dos a tres órdenes de magnitud comparada con la fibra de salto de índice [40]. Con la fibra CYTOP de índice gradual se han conseguido los resultados de atenuación mencionados en la tabla 2.2, 10 dB/km para 1300 nm.

Otro tipo de fibras, las fibras de núcleo múltiple (MC POF), surgieron de la necesidad de compaginar la demanda de un gran ancho de banda con una baja sensibilidad frente a curvatura en la fibra para optimizar su rendimiento en telecomunicaciones. Para una fibra de polímero típica de 1 mm este requerimiento es difícil de cumplir porque presentan altas pérdidas bajo curvatura. Fibras con diámetro de núcleo pequeño resuelven el problema ya que la relación con el diámetro de la fibra es mayor para un mismo radio de curvatura pero son fibras difíciles de manejar y en las que resulta complejo inyectar luz. Por lo tanto, se desarrolló una fibra compuesta de múltiples fibras de menor diámetro colocadas en paralelo y rodeadas por el recubrimiento de manera que el diámetro final fuera de 1 mm. Como ejemplo, la fibra 0.25 NA MCPOF con 37 núcleos y diámetro exterior de 130 μm enrollada en una varilla de 3 mm de radio no presenta pérdidas adicionales debidas a la curvatura [46].

Más recientemente han surgido las fibras de polímero microestructuradas, que consisten en fibras, generalmente de PMMA, con agujeros interiores a lo largo de toda ella [47]. Surgieron como una solución diferente para disminuir la atenuación ya que la fracción de aire presente disminuye la cantidad de material presente en un corte transversal y por lo tanto disminuyen las pérdidas intrínsecas [48]. Estas fibras han atraído la atención en el campo de los sensores ya que se pueden controlar sus propiedades ópticas a través de la geometría de su microestructura [38].

2.5.2. Ventajas y limitaciones de los sensores de fibra de polímero

La mayor ventaja que ofrecen los polímeros a la hora de ser incorporados a cualquier tecnología es su capacidad de ser adaptados a distintas aplicaciones. Las propiedades de un polímero se establecen en su composición, procesado, geometría y dependen en gran medida de los diferentes aditivos usados en su fabricación [8]. Esta adaptabilidad es especialmente relevante en el campo de los sensores ya que permite obtener fibras de polímeros con muy diferentes especificaciones, ya sean propiedades mecánicas, ópticas o la posibilidad de incorporar distintos tipos moléculas. Usando por ejemplo cambios en el procesado para fibras monomodo de PMMA se han conseguido módulos de Young de entre 1.6 GPa a 5.0 GPa [49], cuando el módulo de Young del PMMA en volumen es de 3.3 GPa [50]. Del mismo modo, se ha aumentado el valor de la elongación hasta la fractura de más de un 50 % en fibras de salto de índice [51]. Por otra parte, dopando el PMMA con deuterio se ha reducido su atenuación de 440dB/km (@ 620nm) 20dB/km (@ 680nm). Dopando con flúor, se han fabricado fibras CYTOP con atenuaciones de 10dB/km (@ 1300nm) [52].

El bajo valor del módulo de Young mencionado de las fibras de polímero, en comparación con el de la fibra de vidrio, cercano a 70 GPa, permite que la fibra pueda tensionarse más y por lo tanto proporcionar una mayor sensibilidad en sensores basados en comportamiento mecánico. Su elasticidad aumenta también el rango en el que dicha tensión puede aplicarse en comparación con la fibra de vidrio: ésta última se romperá antes. Las fibras de polímeros son mecánicamente robustas, más resistentes a la fractura y a impactos, se pueden doblar y no se astillan. Se pueden incorporar a materiales compuestos ya que no se delaminan y en particular a cemento gracias a su resistencia a la corrosión debido a su alta alcalinidad, al contrario de lo que ocurre en las fibras de vidrio [53].

Un cambio en la temperatura de la fibra ocasiona un cambio en el índice de refracción, resultado de la expansión térmica de la fibra. Los coeficientes de expansión térmica y termo-óptico de la fibra de polímero son mayores que los de la fibra de vidrio, lo que implica que el índice de refracción de la fibra de polímero varía más rápidamente con la temperatura. El índice de refracción de los polímeros disminuye con la temperatura a un ritmo de 10^{-4} por grado centígrado, que es un orden de magnitud mayor del correspondiente a las fibras de vidrio [54,55]. Además, en algunos polímeros y al contrario que en la fibra de vidrio, el coeficiente termo-óptico es negativo debido principalmente al cambio de densidad con el cambio de temperatura [56], lo que se emplea en la fabricación de guías de ondas

Parámetro	Fibra de polímero (PMMA)	Fibra de vidrio
ρ (kg/m ³)	1195	2200
E (GPa)	2.8	71.70
Límite elástico	10 %	1 %
α (°C) ⁻¹	$9 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$
$\frac{dn}{dT}$ (°C) ⁻¹	$-1 \cdot 10^{-4}$	$9.2 \cdot 10^{-5}$
$\frac{d\phi}{dL}$ (rad m ⁻¹)	$131 \cdot 10^5$	$115 \cdot 10^5$
$\frac{1}{L} \frac{d\phi}{dT}$ (rad m ⁻¹ K ⁻¹)	-212	99.8

Tabla 2.3: Propiedades mecánicas y térmicas de la fibra de PMMA y de la fibra de vidrio.

independientes de la temperatura en las que la presencia de un núcleo de coeficiente termo-óptico positivo se anula con un recubrimiento de coeficiente negativo [54]. Otra consecuencia de la expansión térmica es el cambio de fase que sufre la radiación transmitida por la fibra al calentarse ésta. Para una fibra de polímero este cambio por unidad de longitud tiene también un valor mayor que en la de vidrio lo que implica una mayor sensibilidad a la temperatura [56].

La ventajosa combinación de las propiedades mecánicas y las termo-ópticas [57] ha propiciado la aparición de sensores de fibra de polímero basados en estos fenómenos con mejores prestaciones, en particular mayor sensibilidad y sintonizabilidad, que los de fibra de vidrio. Entre ellos podemos citar sensores interferométricos [56] y sensores basados en redes de Bragg [58]. Un resumen de las propiedades mecánicas y térmicas de las fibras de polímero y de vidrio mencionadas anteriormente se encuentra en la tabla 2.3 donde ρ es la densidad, $\frac{dn}{dT}$ es el coeficiente termo-óptico, E es el módulo de Young, α es el coeficiente de dilatación térmica, $\frac{d\phi}{dL}$ es la variación de la fase con la elongación y $\frac{1}{L} \frac{d\phi}{dT}$ es la sensibilidad o variación de fase con la temperatura por unidad de longitud.

Otro aspecto a considerar es la compatibilidad de la fibra de polímero con moléculas orgánicas, que además pueden ser incorporadas dentro de la fibra durante el proceso de fabricación de la misma. La fibra de vidrio, en comparación, por la propia naturaleza de sus enlaces y estructura, presenta una mayor incompatibilidad con moléculas orgánicas que además no pueden ser incorporadas durante el proceso de fabricación por las altas temperaturas involucradas en el mismo. Esto favorece la elección de la fibra de polímero sobre la de vidrio a la hora de fabricar sensores biomédicos. Asimismo, debido a su mayor

diámetro, típicamente en el rango de 0.25 mm a 1 mm, la fibra de polímero presenta mayor superficie disponible para depositar moléculas sobre ella y aumentar la interacción con el medio externo a estudiar. Este valor del diámetro también permite la utilización de conectores de baja precisión lo que facilita su conexión con detectores y emisores y reduce el coste final del sistema.

La resistencia química de las fibras de polímero depende mucho del polímero utilizado en su fabricación, de su recubrimiento y del agente químico al que se exponen. Así, por ejemplo, el polimetilmetacrilato y el policarbonato se disuelven en disolventes orgánicos pero presentan mejor comportamiento frente a ácidos. Sin embargo, un recubrimiento de polietileno protege las fibras, contra agua, hidróxido de sodio (NaOH) o ácido sulfúrico (H_2SO_4 al 34.6 %) de manera que su atenuación se mantiene constante aún introduciéndolas en el líquido durante 1000 h [59]. Por otra parte, las fibras fluoradas (CYTOP) no sufren cambios en su atenuación aunque se hayan introducido durante una semana en ácidos tales como ácido fluorhídrico (HF) al 50 %, hidróxido de sodio (NaOH) al 44 %, ácido sulfúrico al 98 % o disolventes orgánicos como benceno, hexano, butanona y tetracloruro de carbono [60].

La geometría en las fibras microestructuradas está ofreciendo a su vez nuevas oportunidades para el desarrollo de sensores. Su diseño de canales de aire interiores a lo largo de la fibra aumenta la relación área/volumen y permite exponer sustancias introducidas en dichos canales a la radiación guiada por la fibra a través del campo evanescente [61]. Siguiendo este procedimiento se han desarrollado sensores para biomoléculas [62] y para la detección de líquidos [63]. Con fibras microestructuradas asimétricas también se puede obtener sensibilidad direccional al doblarla [64]. La otra característica principal es que su microestructura permite operar en monomodo en el rango visible.

También hay que tener en cuenta que las fibras de polímero presentan una mayor atenuación en comparación con la fibra de vidrio. Los mecanismos tanto intrínsecos (inherentes a la propia fibra) como extrínsecos (impurezas, defectos, curvatura) ligados a las pérdidas se han analizado en la introducción. En la tabla 2.4 se muestra la atenuación mínima teórica y la real que es el resultado de la suma de la contribución de pérdidas asociadas a absorción, a dispersión Rayleigh y a los defectos estructurales [8]. Se puede observar que distintas fibras de polímero proporcionan diferentes valores y que los métodos de fabricación evolucionaron permitiendo conseguir menores pérdidas. En 2011 se comprobó que las fibras de polímero perfluoradas (CYTOP) son utilizables en longitudes

	PMMA (568nm)	PS (672nm)	CYTOP (1300nm)
Año	1981	1981	2000
Atenuación total (dB/Km)	55	114	16
Atenuación teórica (dB/Km)	35	69	12

Tabla 2.4: Evolución de la mejora de la atenuación.

del orden de 100m para transmitir información hasta 10 Gbps a 850 nm [65].

En el campo de los sensores aunque es deseable la mínima atenuación posible para no perder la información obtenida, también es cierto que se ha utilizado precisamente la radiación perdida por curvatura de la fibra como base de la interacción de la fibra con el entorno. Usando las pérdidas se han realizado sensores de temperatura [54], sensores de peso [66] y de tensión [67].

Una limitación que presentan las fibras de polímero es su pérdida de propiedades mecánicas y ópticas, esto es, pérdida de rigidez y transparencia por encima de temperaturas relativamente bajas, 80°C - 100°C, aunque puede aumentarse ligeramente hasta 125°C - 135°C con diferentes cubiertas.

Otra desventaja está relacionada con los altos valores de la apertura numérica que generalmente presentan las fibras de polímero, datos que se pueden ver en la tabla 2.2. Un valor alto de NA facilita el acoplamiento de la luz y reduce las pérdidas que aparecen al doblar la fibra en macrocurvaturas [38]. Como consecuencia, recientemente muchos de los sensores basados en modulación de intensidad utilizan fibra de polímero para aprovechar esta característica [68–70]. Sin embargo, estos valores permiten la propagación de un gran número de modos, lo que supone una mayor dispersión modal, más acusada en las fibras de salto de índice.

Sus otras desventajas están relacionadas con su fabricación y disponibilidad en el mercado. Existen pocos proveedores de fibra óptica de polímero lo que hace que su producción sea limitada. Además, no existe una norma que contenga especificaciones y que sirva como base para gestionar su diseño y fabricación con lo que el desarrollo y explotación de productos óptimos se complica.

En general, sopesando ventajas y desventajas, los sensores basados en fibra óptica de polímero se consideran ya una alternativa viable a la tecnología tradicional. El mercado

demanda soluciones de bajo coste en las que las fibras de polímero pueden jugar un papel relevante. Asimismo ofrecen dos aspectos singulares como las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros y su facilidad de integración en otros materiales que permiten prever un desarrollo de nuevos sensores sobre todo multiparamétricos e integrados.

2.6. Resumen

Este capítulo sirve de guía para fundamentar la elección de sensores de fibra óptica de polímero como dispositivos de medida. En nuestro caso, se ha optado por el uso de fibra de salto de índice de PMMA, con diámetro total de 1 mm.

En este capítulo se han introducido los sensores de fibra óptica, y en particular los de fibra de polímero, como alternativa a los sensores electrónicos tradicionales. Tras revisar las características comunes a todos los sensores se han expuesto las diferentes ventajas de los sensores de fibra óptica respecto a los sensores tradicionales, entre las que destacan sobre todo su inmunidad a la interferencia electromagnética, su pequeño tamaño, que proporciona una alta capacidad de integración; y su bajo coste. Después se ha detallado su estructura básica, esto es, fuente de iluminación, elemento activo y elemento transductor. Posteriormente, se describieron los factores que permiten clasificar los distintos sensores de fibra óptica: la magnitud que miden, la distribución espacial en la que se efectúa dicha medida, la naturaleza de la transducción, la tecnología empleada y la técnica de modulación.

Finalmente, se han introducido los sensores de fibra óptica de polímero. Las clases de fibras de polímero existentes y sus características principales han sido enumeradas para luego exponer las ventajas y limitaciones de los sensores de fibra realizados con este tipo de fibra.

El próximo capítulo trata de la medida de la concentración de oxígeno, dado que la aplicación escogida para los dispositivos de medida desarrollados en esta tesis con fibra de polímero es la determinación de dicha magnitud.

Capítulo 3

Medida de concentración de oxígeno

El oxígeno es fundamental para la vida al estar involucrado en procesos tan básicos e imprescindibles como la respiración, la fotosíntesis y las combustiones. Además, su presencia en múltiples procesos industriales lo hace indispensable en el desarrollo de la actividad humana. Medir con precisión la concentración de oxígeno es, por lo tanto, esencial.

La medida de la concentración de oxígeno en fase gaseosa es la aplicación elegida para los dispositivos de medida con fibra de polímero bajo estudio en esta tesis. Por eso este capítulo encuadra los sensores de oxígeno realizados con fibra óptica en el universo de los sensores de oxígeno.

La concentración de oxígeno se puede determinar tanto en fase gaseosa como en fase líquida utilizando diferentes técnicas y basándose en distintos principios. Las técnicas de medida de concentración de oxígeno han evolucionado mucho desde el primer test estándar por titración para oxígeno disuelto en agua [71]. Este capítulo se centra en los principales sensores de oxígeno existentes actualmente: los electroquímicos, los de semiconductor y los de fibra óptica basados en fluorescencia. Se enumerarán sus principios básicos de funcionamiento, aplicaciones, comportamiento y rendimiento entrando en más detalle por su relevancia en esta tesis en la medida con sensores ópticos de fluorescencia.

3.1. Sensores electroquímicos

Los sensores electroquímicos consisten en una celda electroquímica, formada por un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo selectivo a los iones a caracterizar, un electrolito conductor de la especie cuya concentración se quiere determinar, en el caso que nos ocupa, oxígeno, y un medidor de potencial. Dependiendo de cómo actúe la celda nos encontramos ante sensores potenciométricos, en los que se mide potencial, o amperométricos en los que se mide corriente.

En el caso de oxígeno, el electrolito es generalmente sólido cuando se quiere medir a altas temperaturas. Entre otros, se han usado como electrolitos Bi_2O_3 , CeO_3 dopado con Gd_2O_3 y $Bi_2Cu_{0,1}V_{0,9}O_{5,35}$. No obstante, el material más usado como electrolito sólido es el material cerámico zirconita estabilizada con itrio (YSZ).

Los sensores galvánicos con electrolitos sólidos se pueden usar para realizar medidas directas de presiones parciales en gases y de actividades o concentraciones en líquidos [72] y fundiciones [6]. Son capaces de medir oxígeno en el aire exhalado y en los gases de combustión, tanto de hornos como de motores de combustión. Sin embargo, la manufactura de este tipo de sensor es un proceso tecnológico complejo.

3.1.1. Potenciométricos

Los sensores potenciométricos miden la acumulación del potencial en el electrodo indicador en comparación con el electrodo de referencia en la celda electroquímica, cuando la corriente que circula a través de ellos es nula o lo suficientemente baja para no resultar significativa. De esta manera, el potenciómetro proporciona información acerca de la actividad iónica en la reacción electroquímica.

La relación entre la concentración del ión a estudiar y el potencial de la celda sigue la ecuación de Nernst, dada por la expresión 3.1, donde E_{celda}^0 es el potencial de la celda en condiciones estándar, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura en grados Kelvin, n es la cantidad de electrones que participan en la reacción, F es la constante de Faraday¹ y Q es el cociente de reacción, esto es, la proporción relativa de productos y

¹ $F=96485,309\text{ }Cmol^{-1}$

reactivos presentes en la mezcla de reacción en un momento dado.

$$E_{celda} = E_{celda}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.1)$$

A través de Q , que se calcula usando las presiones parciales en un instante determinado, el potencial de equilibrio medido de la celda galvánica es función del logaritmo del cociente $\frac{P_1}{P_2}$, donde P_1 y P_2 son las presiones parciales del componente activo del gas a medir en cada uno de los electrodos. La figura 3.1 (extraída de [5]) muestra un esquema en corte transversal de un sensor de oxígeno potenciométrico de electrolito sólido de zirconita dopada con itrio.

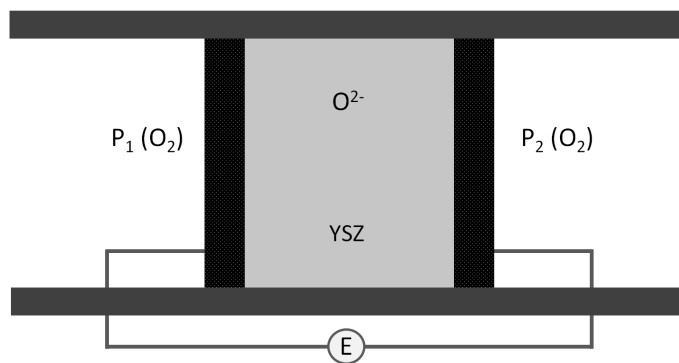


Figura 3.1: Sensor de oxígeno potenciométrico de electrolito sólido YSZ. El electrolito se encuentra en el centro, entre los dos electrodos, cada uno de los cuales está en contacto con una concentración de O_2 diferente (P_1 y P_2 son presiones parciales), E es el potencial de la celda, [5].

El sensor potenciométrico presenta una respuesta logarítmica y puede medir la concentración del gas en un rango extremadamente amplio de presiones parciales, de 5 a 101 kPa, [73], con una sensibilidad determinada por $\frac{RT}{nF}$ que depende solamente de la temperatura, siempre y cuando el electrolito sea un conductor iónico puro. En consecuencia, la sensibilidad del sensor puede aumentarse al aumentar la temperatura de trabajo del mismo. El tiempo de respuesta, por su parte, depende de la reacción química específica que esté teniendo lugar en el electrodo indicador y por lo tanto del electrolito usado. Como ejemplo, para un electrolito de LaF_3 el tiempo de respuesta es del orden de 60 segundos [73].

Los sensores potenciométricos presentan varias limitaciones. Dado que son sensores que dependen de la concentración en equilibrio, hasta que se alcanza ese estado el sensor precisa un tiempo de activación, que varía de segundos a minutos según el sensor, hasta que proporciona una medida. Como sensor electroquímico, es además sensible a las interferencias electromagnéticas.

3.1.2. Amperométricos

En los sensores amperométricos, la magnitud medida es la corriente que circula a través de la celda galvánica. En este tipo de sensores se fuerza la reacción en la celda aplicando un potencial que bombea el analito a cuantificar, en nuestro caso oxígeno, de un electrodo a otro y la corriente iónica resultante a través del electrolito es función de la concentración de oxígeno. La dirección del flujo de electrones depende de las propiedades del analito y se puede controlar por el potencial aplicado.

Un alto coeficiente de difusión del oxígeno en el sensor resulta en un aumento de la corriente iónica a través del electrolito hasta que el sensor colapsa. Para evitar este proceso se limita la corriente introduciendo una barrera a la difusión del oxígeno que puede ser tanto un material poroso o un material no poroso con una pequeña abertura colocados por encima del cátodo. Este montaje se denomina sensor amperométrico de corriente límite. En los sensores de oxígeno de electrolito sólido este límite a la difusión se realiza controlando el tamaño del poro en el diseño y en la fabricación del electrolito, de manera que la difusión sea el paso más lento en el proceso y por lo tanto limite el flujo del oxígeno bombeado. La figura 3.2 muestra un corte transversal de un sensor amperométrico de electrolito sólido YSZ (figura adaptada de [6]).

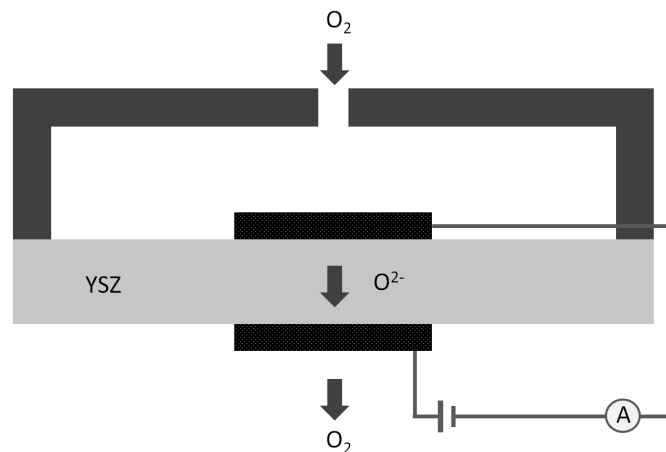


Figura 3.2: Sensor de oxígeno amperométrico de electrolito sólido YSZ: El electrolito se encuentra entre los dos electrodos; el oxígeno entra en el sensor a través de una abertura [6].

La ecuación que describe el funcionamiento de este tipo de sensores amperométricos de oxígeno es la ecuación 3.2, donde n es el número de electrones transferidos en el proceso, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión del oxígeno, A es el área de

la sección transversal de la abertura, L es el espesor de la barrera de difusión, T es la temperatura, R , en este caso, es la constante específica de los gases para el oxígeno y P_{O_2} es la presión parcial del oxígeno. Esta ecuación no es aplicable para altas presiones parciales de oxígeno ni para presiones extremadamente bajas y asume que la corriente límite se debe únicamente al transporte iónico.

$$I_{lim} = \frac{nFDA}{RT} \frac{A}{L} P_{O_2} \quad (3.2)$$

Entre los sensores amperométricos conviene destacar por su importancia el electrodo de Clark, aunque sea un sensor de oxígeno disuelto en líquidos y no en gases. Este sensor amperométrico, para evitar que otras especies se depositen sobre el electrodo y lo bloqueen, presenta una membrana permeable a los gases, que cubre dicho electrodo, siendo L. C. Clark el inventor de una de las primeras membranas. La membrana aumentó la selectividad, el tiempo de vida del electrodo y su estabilidad convirtiendo su sensor en indispensable en la medida de oxígeno disuelto en líquidos, fundamental en el campo biomédico. La medida de oxígeno con el electrodo de Clark se realiza a un determinado potencial a través de la reducción del oxígeno en un electrodo indicador de platino, con referencia a un electrodo de Ag/AgCl. Generalmente, la corriente se mide a potencial constante y se denomina amperometría. Si la corriente se mide durante variaciones controladas del potencial se denomina voltametría.

En general, en comparación con el sensor potenciométrico, el sensor amperométrico presenta una respuesta lineal y puede ser usado cuando el cociente $\frac{P_1}{P_2}$ es bajo, al contrario que los potenciométricos. La respuesta lineal de este tipo de sensores proporciona un rango de concentración del gas, que puede ser medible de 0 a 0.3 Pa [74].

Entre las desventajas hay que notar que son sensores relativamente lentos, cuya respuesta temporal, que varía entre unos pocos segundos y unas decenas de segundos, viene determinada por las propiedades de difusión del oxígeno y por los parámetros de la barrera de difusión empleada. Por su principio de funcionamiento están sujetos a interferencias electromagnéticas y son vulnerables a cualquier contaminación en la membrana que dificulte la difusión del oxígeno. El electrolito necesita ser renovado periódicamente ya que su microestructura puede variar, lo que influye en las dimensiones de sus poros y por tanto en la difusión del oxígeno y su medida. Son también voluminosos y su miniaturización resulta laboriosa [75]. Además, este tipo de sensores consume el oxígeno a la hora de realizar la

medida pudiendo producir fácilmente valores imprecisos [76].

3.2. Sensores de semiconductor de óxidos metálicos

Otro tipo de sensores de O_2 son los que emplean la tecnología de semiconductores. Su principio de funcionamiento se basa en el cambio de resistencia que presentan algunos semiconductores de óxidos metálicos al oxidarse o reducirse en presencia de gases. Su cambio de resistencia se relaciona con reacciones superficiales de adsorción del gas en el semiconductor y con la interacción del gas difundido en su volumen interior con los defectos internos, en particular vacantes o intersticiales. El material más empleado en este tipo de sensores es el dióxido de estaño, (SnO_2), aunque también cabe destacar el dióxido de titanio (TiO_2), el pentóxido de niobio (Nb_2O_5), el titanato de estroncio ($SrTiO_3$) y el óxido de cerio (CeO_2).

En general los óxidos metálicos están formados por granos de tamaño del orden de nanómetros parcialmente adheridos unos con otros. Esta estructura proporciona la porosidad necesaria para que moléculas de oxígeno penetren en el interior del material. A altas temperaturas (como mínimo de 200°C) se produce una adsorción de oxígeno en la superficie y en las fronteras de grano que lleva a la formación de iones de oxígeno. Cada molécula de oxígeno que se transforma en ión captura un electron y contribuye al agotamiento de portadores de carga, siendo este agotamiento máximo en la frontera de grano. De esta manera, la transferencia de electrones entre granos llega a ser obstaculizada por una barrera de potencial (Schottky). La resistencia eléctrica del sensor se determina en función de estas barreras. Este tipo de sensores se basan pues en que la densidad de los iones de oxígeno y la altura y anchura de las barreras de Schottky dependen de la presión parcial del oxígeno presente [77].

La ecuación que relaciona la presión parcial de oxígeno presente P_{O_2} y la conductividad eléctrica σ de este tipo de sensores depende de la energía de activación para la conducción E_A , de la temperatura T , de la constante de Boltzmann² k y de un parámetro $1/m$. El valor de $1/m$ depende de los defectos dominantes involucrados en la reacción entre el gas y el sensor. El signo de $1/m$ depende del tipo de conducción, n o p, y su valor absoluto $|1/m|$

² $k \approx 1.38 \times 10^{-23}$ J/K

representa la sensibilidad del sensor, a mayor $|1/m|$, mayor sensibilidad.

$$\sigma \propto e^{(-E_A/kT)} P_{O_2}^{1/m} \quad (3.3)$$

Como se ha mencionado estos sensores necesitan de una alta temperatura para funcionar: mayor de 200°C si el fenómeno ocurre en la superficie y entre 700°C y 1000°C si dependen de la interacción del oxígeno con el volumen interior del material. Por la relación de su mecanismo de funcionamiento con su estructura del material, su comportamiento como sensor depende mucho de las condiciones de su fabricación pues hay que tener en cuenta variaciones en la estructura cristalina, tipo de dopantes empleados, temperatura, espesor y porosidad. Por eso, además de producir sensores de capas finas [78] se están considerando nuevas nanoestructuras como nanocables o nanobarras para producir este tipo de sensores que faciliten la interacción con el oxígeno [79, 80].

Estos sensores, al contrario que los electroquímicos, ofrecen la posibilidad de ser miniaturizados y ser incorporados a dispositivos microelectromecánicos (MEMS). Sus tiempos de respuesta varían desde milisegundos para el CeO_2 , hasta las decenas de minutos para el SnO_2 [81].

Como principal desventaja de los sensores de semiconductor de óxido de metal hay que considerar su alta temperatura de operación, que los invalida para un amplio espectro de aplicaciones y que conlleva un considerable gasto energético. Otro inconveniente que muestran es su baja selectividad [81] ya que la obtención de un material, entre otras estrategias con diferentes dopantes, que detecte solo una especie en concreto es muy difícil de conseguir en la práctica. Así, la mayoría de los materiales presentan sensibilidad cruzada como mínimo a la humedad y generalmente a otros vapores o gases, como hidrógeno o dióxido de carbono [80]. Finalmente, cambios microestructurales en la morfología y reacciones irreversibles con la fase gaseosa provocan una desestabilización del material, disminuyendo su rendimiento a largo plazo [82].

3.3. Sensores ópticos de luminiscencia

La tercera técnica de medida de concentración de oxígeno está basada en el bloqueo de fluorescencia [83]. El primer sensor óptico que utilizó la fluorescencia fue presentado y patentado en 1968 [84] y sentó las bases de este tipo de sensores al mostrar prototipos para

medir la concentración de oxígeno en la atmósfera. Desde entonces, el éxito e implantación de este tipo de sensores para aplicaciones cada vez más variadas han ido creciendo progresivamente [85–87]. Un sensor de concentración de oxígeno en fibra óptica basado en fluorescencia consiste básicamente en una fibra óptica puesta en contacto con una molécula luminiscente que reacciona ante la presencia del oxígeno de una manera cuantificable. Estos cambios en la señal luminiscente producida son recogidos por la fibra óptica para ser analizados.

3.3.1. Luminiscencia. Principios básicos

La luminiscencia es un proceso de emisión que se produce cuando una molécula, denominada fluoróforo, es excitada por la absorción de radiación electromagnética, volviendo posteriormente a su estado fundamental, liberando el exceso de energía en forma de radiación de longitud de onda mayor a la absorbida. El proceso de relajación seguido permite clasificar la luminiscencia en fluorescencia, con tiempos de vida que van desde los nanosegundos a los 0.1 microsegundos, y fosforescencia, con tiempos de vida desde milisegundos hasta horas. Sin embargo, existen complejos basados en metales como rutenio u osmio que presentan fluorescencia con tiempos de vida más largos, en el rango de 10 ns a 10 μ s. La figura 3.3 esquematiza, usando un diagrama de Jablonsky, el proceso de excitación de un electrón y su posterior relajación que da lugar a la señal de fluorescente.

La intensidad final de la señal fluorescente producida depende de la intensidad de la fuente de luz que excita el fluoróforo a través de la ley de Beer-Lambert 3.4. Esta ley relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción, donde A' es la absorbancia que depende del coeficiente de absorción α y de l de la longitud atravesada por la luz en el medio.

$$T = \frac{I_1}{I_0} = e^{-A'} = e^{-\alpha' l} \quad (3.4)$$

Cuando una molécula interacciona con un fluoróforo puede interferir en el proceso de fluorescencia y originar un bloqueo o desactivación de la misma. La desactivación puede ser estática o dinámica, dependiendo de cuándo se produzca la interacción entre las dos moléculas.

Cuando se habla de la desactivación dinámica, la interacción se produce una vez que el fluoróforo ya ha sido excitado tras absorber radiación. El fluoróforo excitado y el

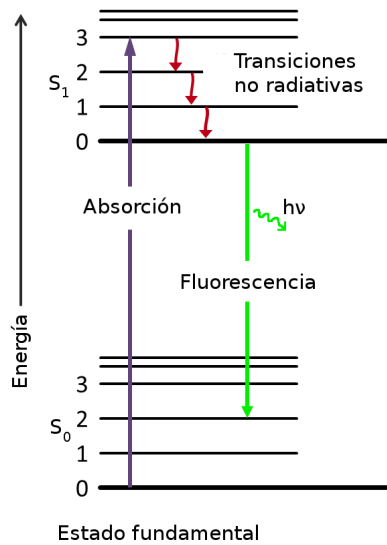


Figura 3.3: Diagrama de Jablonsky para fluorescencia. La absorción de un fotón de alta energía excita el sistema electrónica y vibracionalmente. El sistema se relaja vibracionalmente y posteriormente se relaja emitiendo fluorescencia.

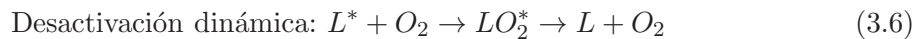
desactivador interactúan al ponerse en contacto y como consecuencia de esta interacción, la intensidad de la señal fluorescente disminuye a causa de la reorganización y/o intercambio entre ambas especies de la energía previamente absorbida. En este caso varían tanto la intensidad de la señal fluorescente emitida como el tiempo de vida al cambiar los procesos de relajación.

En el caso de la desactivación estática la interacción entre el fluoróforo y la molécula que bloquea la fluorescencia se produce antes de que el fluoróforo haya absorbido ningún tipo de radiación ni se haya llegado a excitar. Como resultado de la interacción se produce un complejo con el fluoróforo y el inhibidor. Este complejo posee propiedades diferentes y resulta no ser fluorescente. De esta manera se reduce la intensidad final de la señal fluorescente ya que los fluoróforos que se encuentran bloqueados formando el complejo no contribuyen con radiación a la intensidad total. En este caso el tiempo de vida de la señal fluorescente que se origina no varía pues los fluoróforos que se excitan y se desexcitan no varían sus transiciones en el proceso de relajación.

El oxígeno en particular es una molécula cuya presencia interfiere con la fluorescencia de casi todos los fluoróforos una forma dinámica [7]. A nivel molecular el proceso de desactivación dinámica se puede interpretar como la formación de un complejo de

transferencia de carga cuando la molécula de oxígeno colisiona con el fluoróforo excitado. El complejo se relaja de forma no radiativa y su disociación en fluoróforo y oxígeno en sus estados fundamentales completan el proceso, de manera que durante el mismo no se realiza un consumo neto de oxígeno [88]. El oxígeno, por tanto, es una molécula susceptible de ser detectada y cuantificada atendiendo al bloqueo de fluorescencia que produce ya que el grado de bloqueo de la fluorescencia es proporcional a la concentración de la molécula que interfiere [7]. Al ser un bloqueo dinámico, como ya se ha visto antes, el proceso de fluorescencia se ve afectado tanto en la intensidad final de la fluorescencia como en el tiempo de vida del proceso de fluorescencia. Esto permite diseñar diferentes estrategias de medida para la concentración de oxígeno en contacto con el fluoróforo.

Esquemáticamente puede representarse el proceso a partir de un fluoróforo L que emite radiación al decaer desde su estado excitado L^* a su estado fundamental. El fotón emitido tiene una energía $h\nu$ correspondiente a la diferencia entre los niveles entre los que se produce la transición, donde h es la constante de Planck³ y ν la frecuencia de la radiación. En presencia de oxígeno se produce una desactivación dinámica de manera que el fluoróforo excitado L^* interacciona con el oxígeno y se relaja sin emitir radiación, excitando la molécula de oxígeno a su nivel O_2^* .



Si el fluoróforo está uniformemente distribuido en un medio homogéneo, entonces la desactivación de la fluorescencia sigue la ecuación de Stern-Volmer [89]. Esta ecuación, en el caso de desactivación dinámica por oxígeno molecular, se puede escribir en función de la intensidad o del tiempo de vida de la fluorescencia [90], según la ecuación 3.7.

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV}[O_2] \quad (3.7)$$

En esta ecuación, I_0 e I son las intensidades de fluorescencia en ausencia de oxígeno y en presencia de oxígeno, respectivamente, y de forma equivalente, τ_0 y τ son el tiempo de vida de la fluorescencia en ausencia de oxígeno y en presencia de oxígeno respectivamente y K_{SV} es la constante de Stern-Volmer. La expresión de K_{SV} viene dada por la ecuación 3.8, donde k es la constante de desactivación bimolecular, α es el coeficiente de solubilidad

³ $h=6.63 \times 10^{-34}$ J·s

del oxígeno en el material que contiene el fluoróforo, D es el coeficiente de difusión en ese mismo material y $[O_2]$ es la concentración de oxígeno, en presión parcial.

$$K_{SV} = k\tau_0 = k = \alpha D \quad (3.8)$$

Generalmente, los datos relacionados con un bloqueo de fluorescencia se visualizan mediante gráficas de I_0/I (o τ_0/τ) respecto a $[O_2]$, que deben ser lineales según la ecuación 3.7. Este tipo de gráficas, denominadas de Stern-Volmer, proporcionan una ordenada en el origen de 1 y una pendiente de valor K_{SV} ; por tanto, K_{SV} da una medida de la sensibilidad del sensor al oxígeno de forma que a mayor K_{SV} , mayor sensibilidad. El valor de K_{SV} depende del fluoróforo empleado y de la matriz de inmovilización del mismo a través de la constante bimolecular.. En particular, para sensores con un mismo fluoróforo pero distintos materiales de encapsulamiento, el material que posea mayor coeficiente de difusión al oxígeno será el que proporcione el sensor de mayor sensibilidad [83]. Esto además tiene como consecuencia que los sensores dependan de la humedad ambiente al cambiar ésta significativamente el coeficiente de difusión [91].

Existen distintos fluoróforos que se emplean como elemento activo para la detección de oxígeno: la mayoría, complejos orgánicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (pireno y derivados); metaloporfirinas (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} etc.); fulerenos (C_{60} y C_{70}) y complejos de metales de transición (Ru^{2+} , Os^{2+} , Ir^{3+} etc.). Estos últimos son los más empleados sobre todo los de rutenio [6]. Exhiben una gran absorción en la región azul-verde del espectro y tienen una diferencia relativamente grande entre las longitudes de onda de absorción y de emisión (desplazamiento Stokes). Además, estas especies, como se ha mencionado antes, tienen un tiempo de vida largo, lo que resulta en una mayor sensibilidad.

3.3.2. Inmovilización de fluoróforo

Como ya se ha dicho, la sensibilidad de los sensores basados en bloqueo de fluorescencia depende del coeficiente de difusión del oxígeno en la matriz que aloja al fluoróforo. La mayoría de los sensores de oxígeno de fibra óptica basados en fluorescencia inmovilizan el fluoróforo en un material permeable al gas que es posteriormente puesto en contacto con la fibra óptica que sirve de guía de la señal fluorescente producida.

Un buen material en el que realizar la inmovilización debería cumplir las siguientes características: su preparación debería ser sencilla; el fluoróforo debería quedar firmemente

incorporado y su purga del material que lo inmoviliza debería ser difícil; los fluoróforos inmovilizados deberían mantener sus propiedades fotoquímicas y fotofísicas; el material inmovilizador debería poseer superiores propiedades ópticas y suficiente permeabilidad al oxígeno [92].

La inmovilización se puede realizar por unión covalente del fluoróforo al material [93], por adsorción [94] o por incorporación directa [76], siendo esta última la más empleada en la actualidad por su versatilidad, excelentes propiedades ópticas de los materiales inmovilizadores y la menor pérdida de fluoróforo que presenta [92]. Para la incorporación directa se han estudiado las propiedades e idoneidad de distintos materiales, prestando atención a distintos factores pero sobre todo a su permeabilidad al oxígeno, coeficiente de difusión, propiedades mecánicas y compatibilidad con los fluoróforos. Entre los distintos materiales utilizados se encuentran las zeolitas [95], sol-gel y xerogel [96–98] así como diferentes polímeros [99–101]. Dentro de los polímeros se han analizado diferentes grupos [76, 102], en particular, se han estudiado las siliconas, tanto PDMS como PTMSP (polidimetilsiloxano y politrimesililpropino respectivamente), por sus altos coeficientes de difusión; también se han empleado polímeros cristalinos por su mayor resistencia mecánica, aunque presentan un menor coeficiente de difusión que las siliconas. Dentro de este grupo se encuentran el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA) y el cloruro de polivinilo (PVC). Otro grupo con difusión comparable a las siliconas son los fluoropolímeros que presentan además una mayor resistencia a la fotodegradación. Tratando de aunar las propiedades de ambos grupos también se ha estudiado la fluorescencia con fluoróforos inmovilizados en mezclas de silicona y poliestireno [103].

3.3.3. Montajes de sensores de luminiscencia de fibra óptica

El primer sensor óptico de oxígeno basado en luminiscencia que empleó la fibra óptica fue desarrollado por Peterson en 1984 [104]. A partir de entonces el número de sensores que incorporaron la fibra óptica es tal que actualmente la mayoría de los sensores ópticos de este tipo están basados en fibra óptica [105].

Existen dos maneras principales de medir fluorescencia con fibra óptica respecto a la posición en la que se coloca el medio que contiene el fluoróforo: depositando el material que inmoviliza al fluoróforo en su extremo (punta) o en la superficie lateral de la fibra. En la primera opción, cuyo esquema se puede ver en la figura 3.4 a), la luz de la fuente viaja por

la fibra hasta la punta donde interacciona con el fluoróforo. La señal fluorescente que se acopla a la fibra viaja, junto con la señal de excitación retroreflejada, a través de la misma fibra hacia el detector [102,106]. Para facilitar una mejor interacción y aumentar la recogida de la señal se ha estudiado la influencia de realizar estrechamientos en el final de la fibra y analizado diferentes geometrías de estrechado [107]. Aún así, la principal desventaja de este montaje es la diferencia en intensidad de las dos señales que llegan al detector, la de excitación retroreflejada y la de fluorescencia. Además en este caso se deben utilizar tanto fibras ópticas bifurcadas o acopladores direccionales que reducen aún más la señal [108] [109].

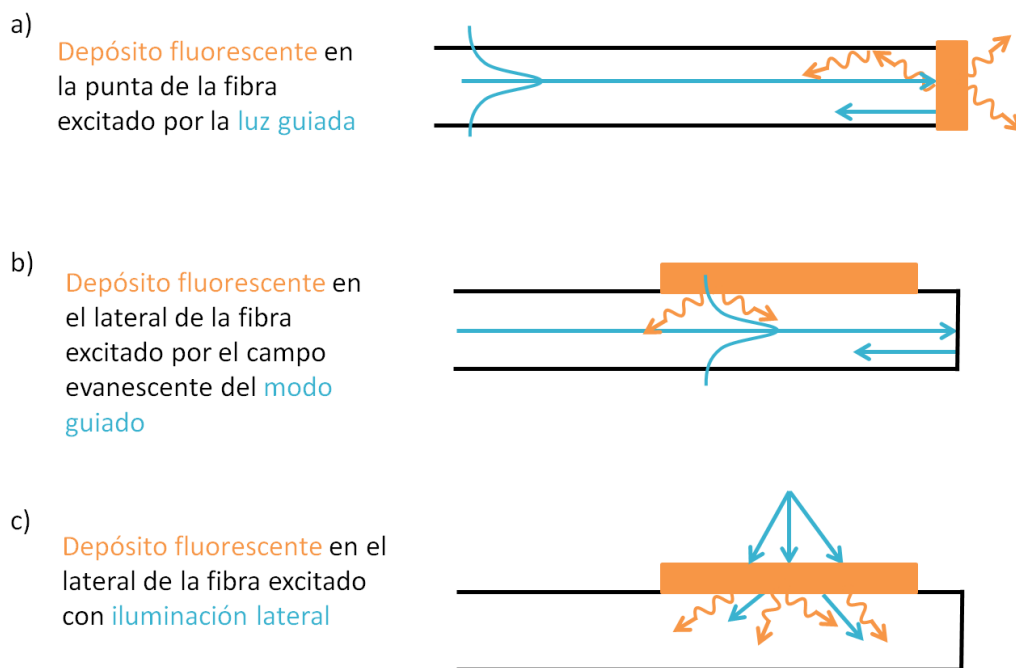


Figura 3.4: Posibilidades de ubicación del fluoróforo en la fibra

En la segunda opción, cuyo esquema se representa en la figura 3.4 b), se emplea la interacción del campo evanescente de la luz guiada por la fibra con el fluoróforo [96,110,111] como ya se ha dicho en el capítulo 2. Cuando la luz viaja por la fibra una fracción de la radiación penetra una pequeña distancia ($\sim \lambda$) dentro del recubrimiento. Este campo evanescente excita el fluoróforo depositado sobre él y la señal de fluorescencia producida que se acopla a la fibra es analizada. Como el campo evanescente decae tan rápidamente es necesario realizar algún tratamiento en la fibra que la modifique y permita acceder a él. Existen diferentes técnicas para acceder al campo evanescente de una fibra. En algunos casos, se elimina físicamente parte del revestimiento de la misma, bien en una sección lateral (fibras tipo D) [112] o en toda la sección de la fibra (estrechamiento químico) [113]. Otra

técnica es el estrechado hasta hacer que la radiación se guíe por el revestimiento, de manera que el campo evanescente pueda actuar sobre el medio externo [114].

Como desventaja de este montaje que utiliza el campo evanescente y los estrechamientos hay que considerar que con esta configuración la señal de fluorescencia es débil por la baja penetración y baja energía de la onda evanescente.

Para mejorar la relación señal ruido se ha propuesto también la iluminación exterior lateral de la fibra [115] que se representa en la figura 3.4 c). En este caso el fluoróforo está disuelto en agua en contacto con la fibra y el conjunto se ilumina lateralmente con un láser de diodo en un punto localmente estrechado de la fibra. La radiación fluorescente generada cerca de la fibra se acopla en el estrechamiento en los modos del recubrimiento y al final del estrechamiento algunos de estos modos se acoplan a su vez a los modos del núcleo permitiendo su transmisión y detección al final de la fibra.

3.3.4. Detección de la señal. Medida de intensidad. Medida de tiempo de vida

Como se ha visto, la interacción del oxígeno con el fluoróforo provoca una desactivación dinámica de la fluorescencia. Esto nos permite poder realizar dos tipos de medida de la fluorescencia. Una basada en la intensidad y otra en el tiempo de vida. Ambas dependen de la presencia o ausencia de un inhibidor [90,116,117]. El sistema de detección debe adaptarse entonces dependiendo de qué magnitud se desea medir y cuantificar.

Medida de intensidad

En el proceso de desactivación de fluorescencia, la intensidad de la señal de fluorescencia disminuye ante la presencia del inhibidor porque la relajación del complejo formado por el fluoróforo y el inhibidor es no radiativa y por lo tanto no contribuye a la intensidad total final.

El montaje experimental para medir intensidades consiste en iluminar la parte sensora que contiene el fluoróforo mientras se cambia la concentración de inhibidor. La fuente de luz excita la fluorescencia cuya intensidad dependerá de la concentración de inhibidor presente en la cercanía del fluoróforo. Para medir los cambios en intensidad, un sistema experimental típico guía la señal de fluorescencia hacia un fotodetector [118] y/o, hacia un

espectrómetro [119], si además se desea analizar la forma del espectro resultante. Tanto del espectrómetro como del fotomultiplicador se puede obtener las variaciones en intensidad de la señal respecto a las concentraciones del inhibidor. Estos datos se representan en una gráfica, gráfica de Stern-Volmer, y de su ajuste lineal se deduce la pendiente que proporciona la sensibilidad, K_{SV} , del sensor como se ha explicado anteriormente.

Un requisito fundamental a tener en cuenta en este tipo de montaje experimental es la estabilidad de fuente de la luz de excitación, ya que cualquier cambio en su intensidad se verá reflejado en la medida final. También hay que notar que los fluoróforos se degradan con el tiempo, ya sea térmica, fotoquímica o biológicamente además de lixiviación del elemento sensor.

Medida de tiempo de vida

El tiempo de vida, τ , de un proceso de fluorescencia se define como el tiempo medio en el que el fluoróforo se encuentra en el estado excitado antes de emitir un fotón y volver al estado fundamental. La variación del tiempo de vida al producirse desactivación dinámica, no radiativa, viene dada por su dependencia de la constante de relajación, k , que a su vez depende de la constante de relajación de procesos no radiativos, k_{nr} . Para un fluoróforo excitado, si la probabilidad de relajación es constante en el tiempo se cumple la ley de decaimiento exponencial como la presentada en la ecuación 3.9.

$$I(t) = I(0)e^{(-t/\tau)} = I(0)e^{-kt} = I(0)e^{-(k_f+k_{nr})t} \quad (3.9)$$

donde $I(t)$ es la intensidad de la fluorescencia en un determinado instante de tiempo t , $I(0)$ es la intensidad de fluorescencia inicial y k la constante de relajación, que incluye tanto procesos radiativos, esto es, fluorescencia, de constante k_f , como procesos no radiativos, cuyas constantes sumadas dan k_{nr} .

La medida del tiempo de vida puede realizarse tanto en dominio de frecuencias como en dominio de tiempos. Una vez obtenidos los tiempos de vida para cada concentración de inhibidor se puede deducir también el valor de K_{SV} de la ecuación de Stern-Volmer 3.7

En el dominio de frecuencias el fluoróforo se excita con una luz modulada sinusoidalmente con una frecuencia ω . La modulación de la señal de excitación viene dada por b/a , donde a es la intensidad media y b es la altura desde el valor de la intensidad media al pico. La señal fluorescente, también sinusoidal y modulada con la misma frecuencia, se produce con

un desfase ϕ respecto a la señal de excitación a la vez que una menor amplitud. Su factor de modulación se define de forma equivalente B/A . El cociente entre ambas modulaciones define el parámetro m como se ve en la ecuación 3.10, denominado índice de modulación. La relación entre los distintos parámetros descritos se puede ver en la figura 3.5 (extraída de [7]).

$$m = \frac{B/A}{b/a} \quad (3.10)$$

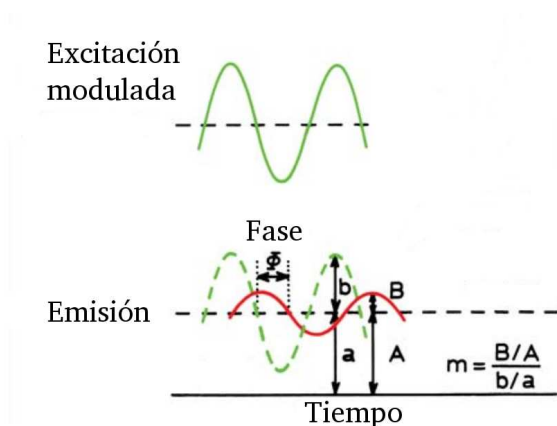


Figura 3.5: Medida de tiempo de vida en dominio de frecuencias [7]

Así, el tiempo de fluorescencia puede calcularse tanto en función del desfase como del índice de modulación obtenidos [7], mediante las ecuaciones 3.11 y 3.12.

$$\tau = \frac{1}{\omega} \tan \phi \quad (3.11)$$

$$\tau_m = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{1}{m^2} - 1} \quad (3.12)$$

La medida en el dominio de frecuencias en sí misma no proporciona información acerca de la forma del decaimiento de la fluorescencia. Sin embargo, si ambos valores, τ y τ_m , son iguales puede decirse que el decaimiento es monoexponencial, como debe suceder en el caso de desactivación dinámica. Si no coinciden, sería necesario emplear expresiones más generales [120].

Para calcular el tiempo de vida en el dominio de tiempos el fluoróforo se excita con un pulso muy corto de luz y se sigue el decaimiento de la intensidad de fluorescencia con un detector. El rango temporal en el que se encuentre el tiempo de vida a medir, nanosegundos o picosegundos, exigirá el empleo de diferentes dispositivos experimentales.

Si la intensidad decae de forma monoexponencial el tiempo de vida puede calcularse ajustando la recta del logaritmo de la intensidad. La figura 3.6 muestra gráficamente la utilización de este método (figura extraída de [7]).

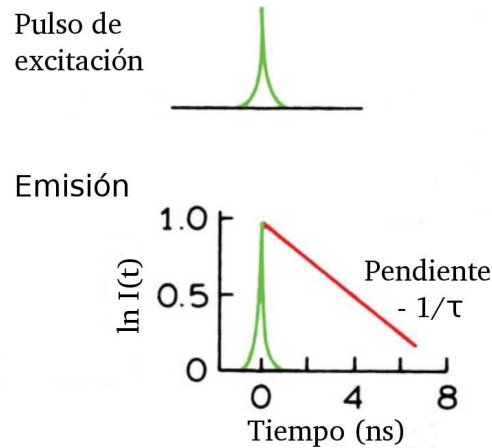


Figura 3.6: Medida de tiempo de vida en dominio de tiempo. Pulso de excitación y decaimiento [7]

Para el caso de decaimiento multiexponencial se puede realizar un análisis análogo para extraer los diferentes tiempos de vida τ_i y fracciones α_i .

$$I(t) = I(0) \sum_i \alpha_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.13)$$

La medida de los tiempos de vida presenta varias ventajas sobre la medida de la intensidad. Dado que el tiempo de vida es una propiedad intrínseca del fluoróforo virtualmente independiente de perturbaciones externas, su medida es independiente de la concentración local del fluoróforo, de la turbidez de la muestra y de los efectos de dispersión. El cambio de señal causado por fotoblanqueo es también menos significativo al medir tiempos de vida [117, 121].

3.4. Resumen

Dado que la aplicación seleccionada para el dispositivo de medida basado en fibra óptica desarrollado en esta tesis es la medida de la concentración de oxígeno en fase gaseosa en este capítulo se han descrito las principales técnicas de medida de esa concentración. Los sensores electroquímicos, los sensores basados en semiconductores de óxidos de metales y los sensores ópticos basados en fluorescencia han sido analizados, detallando su principio de funcionamiento, sus ventajas y desventajas.

Comparando las tres técnicas presentadas para la medida de concentración de oxígeno en fase gaseosa encontramos que los sensores electroquímicos consumen oxígeno al efectuar la medida pudiendo generar lecturas erróneas, son vulnerables a interferencias electromagnéticas y sufren por la contaminación de sus componentes, tanto en la membrana como en el electrolito, lo que provoca medidas poco fiables a largo plazo. Los sensores de semiconductor de óxidos metálicos presentan poca selectividad y precisan una temperatura mínima de 200°C para funcionar. Los sensores de fibra óptica por su parte no consumen oxígeno durante la medida, son invulnerables a las interferencias electromagnéticas y son altamente selectivos, sobre todo en aire al no existir en el mismo ninguna especie que desactive la fluorescencia aparte del oxígeno, además, presentan las ventajas de los sensores de fibra reseñadas en el capítulo anterior. Su principal desventaja es la gran influencia en su rendimiento del material en el que se inmoviliza el fluoróforo.

Capítulo 4

Fabricación de dispositivos I: Estrechamientos

En los capítulos anteriores se ha expuesto el estado del arte tanto de sensores de fibra óptica como de la medida de la concentración de oxígeno. Acerca de los sensores de fibra óptica, en el capítulo 2 se han detallado sus fundamentos, sus diferentes estructuras, haciendo hincapié en aquellos que emplean fibras ópticas de polímero, con sus ventajas y limitaciones. En cuanto a la medida de la concentración de oxígeno presente en el capítulo 3 se han descrito los distintos fundamentos teóricos empleados para dicha medida, los sensores desarrollados basados en esos fundamentos, sus ventajas y sus desventajas. En este caso se ha prestado particular atención a los sensores de concentración de oxígeno basados en la medida de fluorescencia.

El capítulo presente y el siguiente tratan de la fabricación de un dispositivo de fibra óptica basado en fluorescencia para medir la concentración de oxígeno. La parte activa de nuestro dispositivo de medida consiste en una zona de la fibra estrechada en contacto con un fluoróforo. Por eso, este capítulo trata de cómo realizar estrechamientos en la fibra mientras que el siguiente tratará de la inmovilización de fluoróforos.

La fibra empleada en todos nuestros experimentos es una fibra de polimetilmetacrilato (PMMA)¹, con un núcleo de diámetro de 980 μm y 10 μm de recubrimiento, índice de refracción de 1.49 @ 589nm y apertura numérica de 0.5.

¹HP E89328-A y Super Eska SK-40

En este capítulo, tras una breve introducción a los estrechamientos en fibra y su geometría, se exponen los dos métodos empleados para fabricar los estrechamientos en nuestros dispositivos de medida: estrechamiento por ataque químico y estrechamiento termomecánico.

4.1. Fibras estrechadas

Un estrechamiento localizado en una fibra proporciona tanto una vía de interacción con el exterior para la luz guiada por el interior de la fibra, como una vía de acceso al interior de la fibra para la luz exterior. Una aplicación lo primero sería un sensor basado en campo evanescente mientras que un sensor basado en iluminación lateral podría aprovecharse de lo segundo.

La figura 4.1 muestra el perfil de un estrechamiento típico que consta de una zona de mínimo diámetro o cuello, representado en la figura por un I; zonas de transición de la parte más estrechada hacia la zona de la fibra sin tratar, II, y la zona de la fibra que no ha sido tratada, III [114].

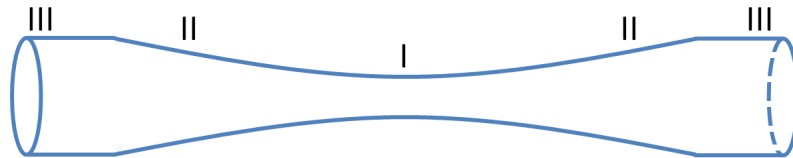


Figura 4.1: Perfil de una fibra estrechada. Las diferentes zonas son: (I) cuello, (II) zonas de transición, (III) fibra sin tratar.

Además del perfil genérico de una fibra estrechada representado en la figura 4.1, dependiendo del método de fabricación, los estrechamientos pueden obtenerse con diferentes perfiles, en particular exponencial y bicónico. La diferencia fundamental entre estas dos geometrías está en las zonas de transición, mucho más abruptas para los estrechamientos bicónicos, que para los estrechamientos exponenciales que muestran una transición más suave. La figura 4.2 y la figura 4.3 muestran estas diferentes geometrías finales. Ambos perfiles siguen manteniendo las zonas principales de un estrechamiento, esto es: cuello, zona de transición y zona de fibra sin tratar.



Figura 4.2: Estrechamiento de perfil exponencial.

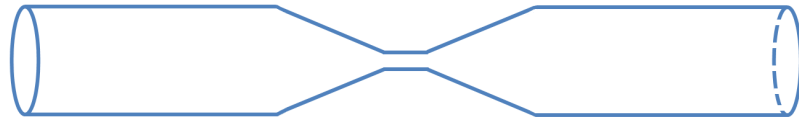


Figura 4.3: Estrechamiento de perfil bicónico.

4.2. Estrechamiento por ataque químico

El estrechamiento de una fibra por ataque químico se realiza con un disolvente adecuado que elimine parte de la fibra sin que llegue a afectar a su robustez ni a su capacidad de guiado de luz [122]. Este método es una variación adaptada al uso de fibras ópticas de polímero del método de estrechado empleado en fibra de vidrio con ataque de ácido fluorhídrico [123].

En nuestro caso encontramos que las técnicas existentes en la literatura no daban resultados satisfactorios por su poca reproducibilidad, con lo cual decidimos diseñar nuestro propio procedimiento. Tras diferentes pruebas llegamos a la conclusión de que un método práctico, que permitiría una adecuada reproducibilidad y un control fino del diámetro del estrechamiento, pasa por introducir la fibra en acetona sin diluir hasta que el diámetro del cuello del estrechamiento sea menor que el diámetro del núcleo. El diámetro de la fibra se mide en intervalos de tiempo regulares hasta que en la zona más estrecha de la tratada disminuya hasta el valor elegido de $940 \mu m$, con una longitud final del estrechamiento de 30 mm. Este diámetro final se obtiene tras una inmersión total de 15 minutos en acetona, en ciclos de 3 minutos en acetona, 7 minutos en aire. Aunque $940 \mu m$ de diámetro implica que parte del núcleo también ha sido eliminado la transmitancia de la fibra no se ve severamente comprometida, aunque la atenuación aumenta por efectos de scattering en la zona expuesta al exterior. La fibra de PMMA tratada con acetona se vuelve extremadamente frágil, hasta el punto de ruptura, si la fibra permanece demasiado tiempo introducida en ella por lo que el valor del diámetro final elegido resulta de un compromiso entre el diámetro del estrechamiento y su robustez mecánica.

Otro factor importante a tener en cuenta a la hora de realizar los estrechamientos con

este método es la tensión a la que esté sometida la fibra durante el proceso. El PMMA presenta un valor crítico de tensión máximo al que puede estar sometido bajo la influencia de un disolvente por encima del cual comienza a agrietarse [124]. Por ello, hay que prestar especial atención para colocar la fibra libre de estrés dentro de la acetona y evitar su ruptura. Una vez realizado el estrechamiento, para evitar que la acetona siga debilitando la fibra es necesario bloquear su efecto mediante la inmersión de la fibra en agua destilada por un periodo mínimo de 2 horas.

Este método de estrechamiento por ataque químico es altamente reproducible al involucrar solamente un parámetro que es fácilmente controlable como es el tiempo de inmersión de la fibra en acetona. La longitud final de los estrechamientos realizados de esta manera es de aproximadamente 30 mm.

Por comodidad de uso, el tratamiento con acetona se ha realizado en segmentos de fibra de longitudes determinadas: en particular, 6 cm, 9 cm y 12 cm, aunque el proceso puede realizarse sin problema en un cable de fibra de polímero de cualquier longitud.

4.3. Estrechamiento termomecánico

Este método es también una adaptación del método de quemador móvil empleado para estrechar fibras de vidrio en el que se calienta una sección de la fibra bajo una llama o láser al mismo tiempo que se estira [125]. En el estrechamiento termomecánico la fibra es estirada mientras se calienta localmente mediante una espira o bobina por la que circula una corriente continua, y que oscila sobre un punto de dicha fibra [126].

Este método termomecánico es más versátil que el método de ataque químico al involucrar más variables que pueden ser modificadas para obtener diferentes estrechamientos finales. Por ejemplo, con este método se pueden obtener distintos perfiles diferentes de estrechamientos, como son el exponencial y el bicónico.

El montaje experimental empleado para el estrechamiento termomecánico de la fibra se muestra en la figura 4.4. A la izquierda se aprecia la fibra sujeta en el soporte de tracción con la espira calefactora perpendicular a ella. A la derecha, en el detalle, se muestra la zona de calentamiento con la espira en torno a la fibra a estrechar.

Las variables involucradas en la fabricación de estrechamientos por este método están

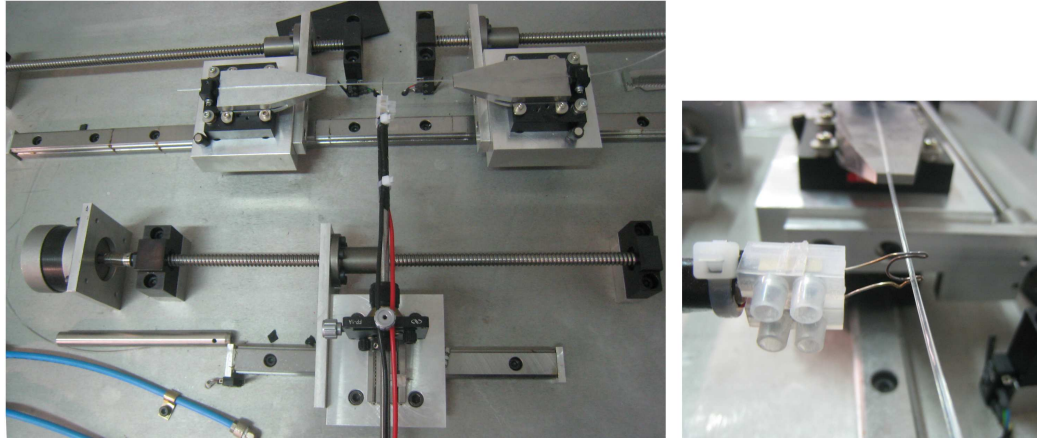


Figura 4.4: Montaje experimental para realizar estrechamientos termomecánicos. A la derecha se ve el detalle de la zona de calentamiento de la fibra; la fibra está colocada en el interior de la espira.

relacionadas por una parte, con las condiciones en las que se realiza el estiramiento de la fibra; por otra parte, con la oscilación del dispositivo que calienta la fibra y, para terminar, con las condiciones que determinan la temperatura de la espira o bobina que la calienta.

La variable que controla el estiramiento es la velocidad de estirado, V_{est} medida en mm/min. Las variables que controlan la oscilación son la amplitud inicial de la oscilación, L_0 , en mm, la velocidad de la oscilación V_{osc} en mm/s, y el parámetro de transición, α que controla los cambios en la amplitud de oscilación con el tiempo. Así, para α negativo la amplitud de la oscilación disminuye con el tiempo a lo largo del estrechamiento mientras que para α positivo la amplitud aumenta.

En cuanto al calentamiento, la variable que controla la temperatura de la espira o bobina es la intensidad que circula por la misma, I en amperios, a través de la ley de Joule dada por la ecuación 4.1.

$$Q \propto I^2 \cdot R \quad (4.1)$$

El rango de temperatura de calentamiento para estrechar la fibra de polímero empleada en nuestros experimentos es de 60° a 70° , ligeramente inferior a la temperatura de transición vítrea de la fibra, de manera que la fibra se reblandece y puede ser estirada sin llegar a romperse. Hay que notar que la temperatura de trabajo especificada por el proveedor es de 60° , por encima de la cual la fibra pierde sus propiedades ópticas. Sin embargo, cualquier intento de estrechar la fibra con una temperatura menor de 60° no produjo ningún resultado. Además, en nuestro caso la pérdida controlada de propiedades ópticas en la fibra en la zona calentada es lo que nos permite obtener el acoplamiento de la luz exterior al interior de la

fibra en el que se basan nuestros sensores.

En la zona de calentamiento del montaje experimental se empleó tanto una bobina como una espira (mostrada en la figura 4.4). La bobina proporciona un calentamiento más homogéneo de la zona a estirar mientras que la espira proporciona un calentamiento más localizado y puntual. Inicialmente se realizaron estrechamientos con una bobina de 0.5 cm de longitud de un cable de 0.5 mm de diámetro, con la que se necesita una corriente de 4.5 A para conseguir la temperatura deseada. Este caso, sin embargo, limita el valor mínimo de longitud del estrechado a la longitud de la propia bobina. Posteriormente se utilizó una espira de cable de aleación níquel-cromo, Nicrom, de manera que la fuente de calor es casi-puntual, lo que debería permitir un mayor control sobre los parámetros geométricos del estrechamiento (diámetro final del cuello y perfil de la transición). En este caso la intensidad de corriente necesaria se reduce a 2 A.

En la tabla 4.1 se muestran los valores típicos para conseguir estrechamientos en las fibras bajo estudio. Con la serie de experimentos reflejados en esta tabla se comprobó que al aumentar la intensidad que circula por la bobina mientras se mantienen las otras variables constantes, el valor del diámetro final del cuello del estrechamiento disminuye.

Cambios en el resto de variables también influyen en el resultado final del estrechamiento producido. Una disminución de la amplitud inicial de la oscilación L_0 lleva consigo una disminución en el diámetro del cuello, como se puede ver en la tabla 4.2, aun cuando la intensidad aplicada disminuya también. La intensidad se disminuyó porque las fibras resultaban quemadas si se mantenía su valor.

En cuanto a la velocidad de estiramiento, la fibra funde con un bajo valor de la misma, principalmente porque al calentarse pierde tensión y toca la fuente de calor. En el otro extremo, para valores altos de la velocidad de estiramiento, la fibra se tensa demasiado y rompe. Por su parte, un aumento en la velocidad del quemador resulta en geometrías más bicónicas.

La incidencia del parámetro de transición α en la geometría final del estrechamiento se

I (A)	V_{est} (mm/min)	V_{osc} (mm/s)	L_0 (mm/min)	α	ϕ_{cuello} (mm)	L_{final} (mm)
De 4.5 a 5	2.5	7	20	0	De 0.83 a 0.57	De 21 a 23

Tabla 4.1: Valores típicos para realizar estrechamientos termomecánicos con una bobina.

I (A)	V_{est} (mm/min)	V_q (mm/s)	L_0	α	ϕ_{cuello} (mm)
5	2.5	7	30	0	0.77 ± 0.02
4.9	2.5	7	20	0	0.70 ± 0.01
4.6	2.5	7	5	0	0.40 ± 0.01

Tabla 4.2: Disminución del diámetro del cuello con la amplitud inicial de la oscilación.

I (A)	V_{est} (mm/min)	V_{osc} (mm/s)	L_0 (mm/min)	α	ϕ_{cuello} (mm)	L_{final} (mm)
2.6	7.5	7	7	De 0.2 a 1	De 0.54 a 0.83	De 1 a 19

Tabla 4.3: Influencia del parámetro α en la realización de estrechamientos.

estudió para valores positivos de α de 0.2 a 1. La velocidad de estiramiento y del quemador se mantuvieron a 7.5 mm/min y 7 mm/s, respectivamente. Un aumento de α produce un menor estrechamiento del diámetro final, al recibir la fibra el calor de manera menos concentrada. Los valores de los diámetros obtenidos varían de 0.54 mm (para α en el valor mínimo estudiado de 0.2) a 0.83 mm (para α en el valor máximo estudiado de 1). Sin embargo, para valores de α intermedios, 0.8, se observa una geometría bulbosa, de varios estrechamientos a la vez con diámetros de cuello cercanos a 0.60 mm, a lo largo de toda la longitud calentada. Los resultados están resumidos en la tabla 4.3.

La combinación de la variación de dos de los parámetros, la amplitud inicial de oscilación L_0 y el parámetro de transición α , produce dos perfiles muy diferentes. Una amplitud inicial pequeña combinada con un parámetro de transición negativo produce estrechamientos de perfil bicónico, mientras que una amplitud inicial mayor combinada con un parámetro de transición positivo resulta en perfiles exponenciales.

Con la bobina para realizar estrechamientos cortos la amplitud se fija a 5 mm. Los estrechamientos cortos, que resultan ser bicónicos por su perfil, muestran una transición abrupta entre la fibra sin tratar y el cuello y presentan altas pérdidas (cerca de 5dB). Los estrechamientos bicónicos obtenidos tienen 5 mm de largo y 500 μm de diámetro de cuello. Usando la espira, los estrechamientos bicónicos tienen longitudes finales de 11 a 12 mm y pueden llegar hasta 400 μm de cuello. El valor negativo de α es -1.

Para obtener estrechamientos largos, denominados exponenciales, la oscilación empleada es mayor. Los estrechamientos así producidos con la bobina tienen una longitud de 30 mm y

700 μ m de diámetro en el cuello, con una transición suave entre la parte de la fibra sin tratar y la tratada. En este caso, α tiene un valor positivo de 0.5. Se puede ver la diferencia en las transiciones entre los dos estrechamientos, comparando la figura 4.5 que muestra una fibra con un estrechamiento bicónico y la figura 4.6 que muestra la mitad de un estrechamiento exponencial realizado en una fibra.



Figura 4.5: Fibra con un estrechamiento bicónico.



Figura 4.6: Fibra con un estrechamiento exponencial. (Se muestra solo la mitad).

Se han observado dos tipos diferentes de rotura al realizar los estrechamientos. Por una parte, una rotura dúctil consecuencia de un aumento de la temperatura excesivo que funde la fibra. Por otra parte, una rotura frágil consecuencia de una rápida disminución del diámetro de la fibra que finalmente rompe bajo la tensión de estiramiento. Generalmente, este último caso viene acompañado de la cristalización local de la fibra como consecuencia de la alineación de las cadenas de PMMA, esto es perceptible por la pérdida de transparencia y aparición de una zona blanca en el centro del estrechamiento.

Con esta técnica de estrechado termomecánico también es posible realizar varios estrechamientos sobre una misma fibra de forma consecutiva habiendo nosotros mismos llegado a realizar hasta 8 estrechamientos. El único factor limitante es que el diámetro de los estrechamientos realizados permita posteriores estiramientos sin que la fibra se rompa.

4.4. Resumen

En este capítulo se han detallado los dos métodos empleados para la realización de estrechamientos sobre una fibra de polímero: método por ataque químico y método termomecánico.

El primero, ataque químico con acetona, es una técnica muy controlable que depende de pocos parámetros: concentración de acetona, que en nuestro caso la utilizamos pura, y tiempo de inmersión de la fibra en la acetona. Es una técnica limitada en las características de los estrechamientos finales, ofreciendo únicamente un tipo de geometría en el estrechamiento.

El segundo método, termomecánico, consiste en estirar la fibra al mismo tiempo que se calienta localmente con un calentador oscilante. Este método es más complejo, con más variables a tener en cuenta, entre otras la velocidad de estiramiento, amplitud de la oscilación o intensidad que circula por el calentador. Sin embargo, esta técnica ofrece más versatilidad pudiéndose conseguir estrechamientos de diferentes longitudes, diámetros y geometrías, en particular geometrías adiabáticas y bicónicas.

Capítulo 5

Fabricación de dispositivos II: Inmovilización de fluoróforo

Si el capítulo anterior se mostró la primera parte de la fabricación de la parte activa de nuestro dispositivo de medida, con la realización de estrechamientos locales en fibra de polímero, el presente capítulo aborda la integración en la fibra óptica del elemento fluorescente sensible a la magnitud a medir.

La inmovilización del fluoróforo en una matriz que luego se ponga en contacto con la fibra óptica persigue fundamentalmente dos objetivos. En primer lugar favorecer la integración física del elemento activo fluorescente en el sistema, para mejorar tanto el acceso de la señal de excitación al fluoróforo como el acoplamiento de la señal fluorescente producida a la fibra. En segundo lugar, una buena integración del fluoróforo en el sistema facilita la manipulación del sensor.

En este capítulo tras presentar los fluoróforos empleados se describen los distintos métodos utilizados para incorporar un fluoróforo a la fibra. En particular, se busca añadirlo localmente en la región de la fibra estrechada. Se describirán los distintos procedimientos que se han estudiado: inmovilización del fluoróforo en una matriz polimérica que se pone luego en contacto con la fibra y difusión local del fluoróforo hacia el interior de la fibra en la zona estrechada. La caracterización óptica de los resultados de los distintos métodos empleados para realizar la inmovilización se detalla en el capítulo 6.

	Amarillo	Naranja	Eritrosina B	$[Ru(bpy)_3]^{2+}$
Presentación	Disoluc. acuosa	Disoluc. acuosa	Polvo	Polvo
Máx. de absorción λ (nm)	439	439	500	450
Máx. de emisión λ (nm)	500	580	560	591
Rendimiento cuántico	ND	ND	0.02 [127]	0.042 [128]
Tiempo de vida	ND	ND	57 ps [129]	0.63 μs [128]

Tabla 5.1: Características principales de los fluoróforos empleados.

5.1. Fluoróforos empleados

El fluoróforo aporta la capacidad sensora al dispositivo de medida al reaccionar con el entorno. Para fabricar nuestros dispositivos se han usado cuatro fluoróforos distintos: dos tintas comerciales, eritrosina B y un complejo de rutenio. La tabla 5.1 resume las características principales de los fluoróforos empleados.

Los primeros fluoróforos empleados son dos tintas fluorescentes comerciales de base acuosa ¹, de colores amarillo y naranja, que se encuentran saturando un fieltro. El fluoróforo amarillo presenta un máximo de emisión a 500 nm; mientras que el naranja presenta dos máximos, uno a 580 nm y otro a 475 nm. En cuanto a absorción, ambos presentan su máximo de absorción a 439 nm como se puede ver en la figura 5.1.

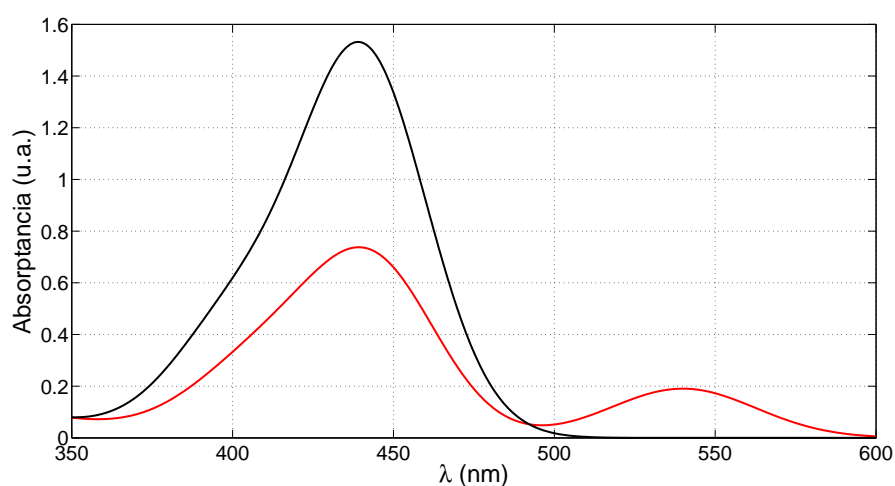


Figura 5.1: Espectro de absorción de los fluoróforos amarillo (línea negra) y naranja (línea roja).

¹Stabilo 70/24 (amarillo) y 70/54 (naranja)

Con estos fluoróforos se comprobó la viabilidad de realizar un sensor de fibra de polímero con un estrechamiento en el que se incorpora el fluoróforo. Se estudió la eficiencia de la fibra para acoplar la señal fluorescente producida en el estrechamiento, su respuesta temporal y la influencia de los distintos métodos de incorporación de fluoróforo al estrechamiento, como se verá en el capítulo 6. Estas tintas acuosas fueron elegidas para realizar las primeras pruebas experimentales por su alto rendimiento cuántico, su facilidad de aplicación, su bajo coste y su gran disponibilidad.

El segundo fluoróforo estudiado fue la eritrosina B, $C_{20}H_8I_4O_5$, que es un compuesto organoyodado usado como colorante en microscopía, en cosmética y la industria alimenticia. La figura 5.2 muestra su estructura.

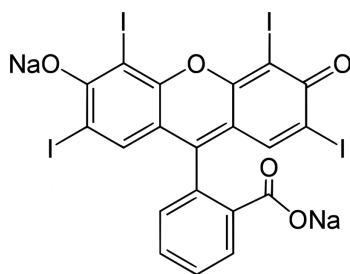


Figura 5.2: Estructura molecular de la Eritrosina B.

La eritrosina B tiene su máximo de absorción cerca de 520 nm y su máximo de emisión cerca de 560 nm. El espectro de absorción de la eritrosina B en agua se puede ver en la figura 5.3 [130]. Debido a la presencia de los átomos de yodo en su estructura, su fluorescencia presenta un tiempo de vida corto, en el rango de los nanosegundos, y un bajo rendimiento cuántico (0.02) que proporciona una baja señal de fluorescencia [7].

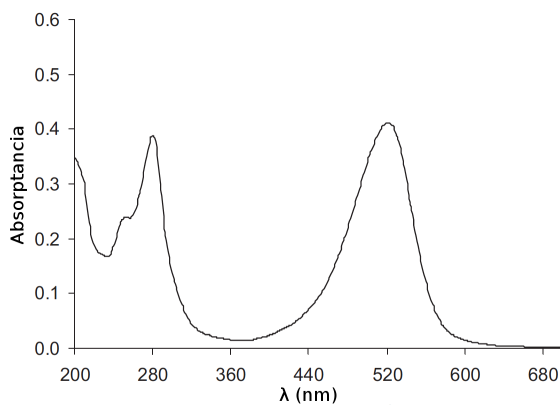


Figura 5.3: Espectro de absorción de la eritrosina B.

La eritrosina B empleada en nuestros experimentos se presenta en forma de polvo. En la literatura se encuentran sensores de oxígeno que la utilizan como parte activa principalmente incorporándola a matrices sol-gel [131–133].

El tercer fluoróforo es un complejo de rutenio, dicloruro de tris(2,2' bipiridil)rutenio(II) hexahidrato, ($[Ru(bpy)_3]^{2+}Cl_2 \cdot 6H_2O$) que también se presenta comercialmente en forma de polvo.

El complejo ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$) presenta una combinación única de propiedades como son: luminiscencia en solución a temperatura ambiente, tiempos de vida moderadamente largos del orden de microsegundos, facilidad de síntesis y estabilidad química. Estos complejos han sido empleados en sistemas tan diversos como sensores, cables moleculares [134] y en investigación en energía solar, donde se estudian para intentar imitar procesos fotosintéticos [135].

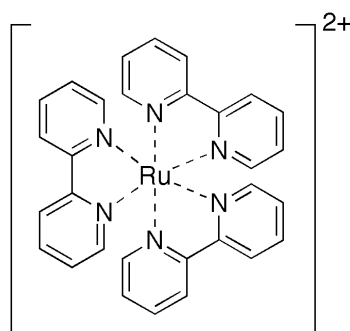


Figura 5.4: Estructura molecular de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

La estructura molecular de este tipo de complejos es la de un átomo central, en este caso rutenio, unido a iones o moléculas denominadas ligandos. La figura 5.4 muestra dicha estructura. La diferencia fundamental de estos compuestos inorgánicos en relación con los cromóforos orgánicos, como la eritrosina, es la capa extra de orbitales que presentan a causa de los orbitales metálicos que añade el rutenio que posibilita tres diferentes nuevas transiciones.

El espectro de absorción del complejo de rutenio está dominado por una banda a 450 nm, como se puede observar en la figura 5.5. La emisión la realiza en un máximo cercano a 600 nm. Las propiedades de emisión (intensidad, tiempo de vida y posición del máximo de emisión) dependen de la temperatura y del disolvente en el que se encuentre.

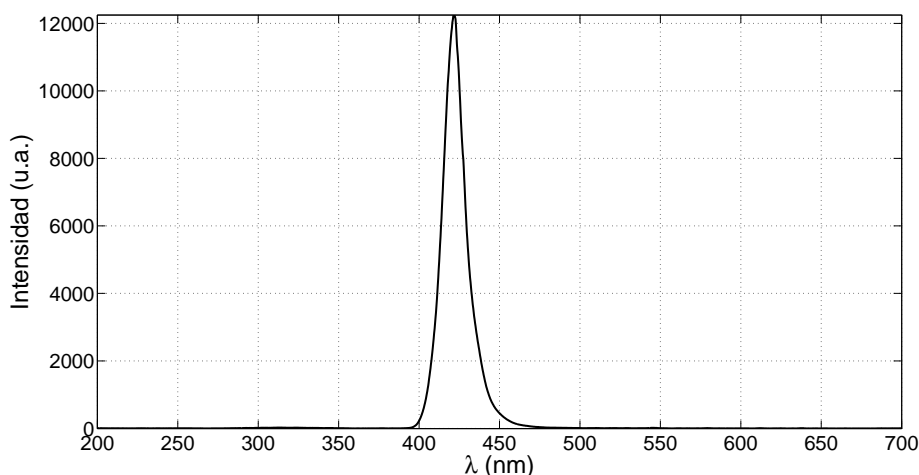


Figura 5.5: Espectro de absorción de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ en agua.

5.2. Inmovilización de fluoróforos

Una parte importante de la fabricación de sensores de fibra óptica basados en fluorescencia es la inmovilización del fluoróforo seleccionado en la fibra. En nuestro caso la inmovilización en la parte estrechada de la fibra es lo que constituye la parte activa del sensor. En esta sección se describen los distintos métodos usados para incorporar un fluoróforo a la fibra óptica de polímero. Para realizar esa inmovilización pueden adoptarse diferentes estrategias, y lo que se ha pretendido es optimizar el acoplamiento de la radiación fluorescente dentro de la fibra óptica, de manera que dicha señal fluorescente sea guiada hasta el transductor para ser estudiada y cuantificada.

Como los fluoróforos empleados se presentan en 2 formatos diferentes, líquido y polvo, habrá una gran diferencia en el método de inmovilización sobre la fibra de polímero estrechada. Las tintas fluorescentes de base acuosa pueden aplicarse directamente sobre la superficie a tratar, mientras que la eritrosina B y el complejo de rutenio necesitarán de una matriz en los que embeberlos que deberá estar en contacto con la fibra.

En este caso, se han ensayado dos procedimientos diferentes de integración con la fibra óptica. Por una parte, se ha probado a depositarlos sobre la fibra directamente tras disolverlos. Por otra parte, se ha probado a inmovilizarlos en una matriz polimérica, tanto en una matriz polimérica ajena a la fibra que luego es puesta en contacto con la misma, como usando la propia fibra óptica de polímero como matriz.

5.2.1. Inmovilización de tintas de base acuosa

Como ya se ha dicho, a la hora de inmovilizar un fluoróforo disuelto en agua podemos emplear dos métodos diferentes. El primer método para incorporar el fluoróforo al estrechamiento consiste en dispensarlo directamente sobre la fibra una vez que el estrechamiento ya se ha realizado. De esta forma, el fluoróforo queda inmovilizado sobre la superficie del estrechamiento.

El segundo método aprovecha el reblandecimiento de la fibra de polímero cuando se está calentando al realizar el estrechamiento. La tinta se deposita en la zona que se pretende estrechar antes de tratar la fibra, de manera que el calentamiento que sufre la fibra permite la difusión hacia el interior del fluoróforo depositado sobre ella. En este caso al final del tratamiento el fluoróforo se encuentra dentro de la fibra y no solo en la superficie como en el caso anterior. Esta forma de inmovilización es más resistente a la manipulación al no hallarse tan expuesto el fluoróforo.

5.2.2. Inmovilización de eritrosina B

Como ya se ha dicho, el formato comercial de la eritrosina B es en forma de polvo, los procedimientos por tanto empleados en el caso anterior no son directamente aplicables. Para poner en contacto la eritrosina B con la fibra se estudiaron métodos alternativos. Primeramente se intentó depositarla directamente sobre la fibra disuelta en una solución saturada; también se intentó difundirla al interior de la fibra tras depositarla sobre su superficie en forma de disolución y, finalmente, se probaron distintos polímeros (poliestireno, cianocrilato, alginato y gelatina) como matrices en las que embeberla para ser posteriormente agregadas a la fibra.

Disolución en metanol

Un primer intento de inmovilizar la eritrosina sobre la fibra consistió en usar una solución saturada de eritrosina B en metanol. El procedimiento seguido consistió en el uso de un portaobjetos como soporte de la fibra, de forma que la solución se vertía gota a gota sobre la fibra. De esta forma, la eritrosina se deposita sobre la fibra y por tensión superficial el líquido se extiende, recubriendo el espacio existente a lo largo de toda la fibra entre la misma y el portaobjetos. El resultado es que la fibra adquiere igualmente un tinte rojizo como

corresponde al fluoróforo empleado. Sin embargo, aunque la caracterización del dispositivo mostró que la eritrosina B permanecía inmovilizada en la superficie y que proporcionaba una buena señal, como se verá en el 6, este método de inmovilización fue descartado por ser poco reproducible y por su falta de estabilidad frente a manipulaciones prolongadas.

También por analogía con los fluoróforos disueltos, se intentó la difusión de eritrosina B. Para ello se diluyó eritrosina en metanol y se depositó sobre la fibra antes de realizar el estrechamiento por la vía termomecánica. El resultado fue negativo y la eritrosina no penetró en la fibra lo que pudo comprobarse tras limpiar la fibra mecánicamente con papel y bajo agua corriente.

Inmovilización en una matriz polimérica

Tras los problemas encontrados con los métodos anteriores, se intentó la inmovilización en una matriz polimérica que tenía que ser puesta en contacto con la fibra a posteriori. Los diferentes polímeros ensayados fueron el poliestireno expandido, el cianocrilato y dos biopolímeros: el alginato sódico y la gelatina.

- **Inmovilización en poliestireno**

El poliestireno (PS) es un polímero sintético resultado de la polimerización del monómero estireno. La selección de este polímero obedeció a su alta permeabilidad al oxígeno, objetivo final del sensor a desarrollar. Existen cuatro tipos principales, en función de la aplicación para la que se utiliza. Así, puede encontrarse en forma de cristal, de alto impacto, expandido y extrusionado. En nuestro caso, empleamos como punto de partida el poliestireno expandido.

El poliestireno expandido fue reblandecido con una solución saturada de eritrosina en acetona. El poliestireno expandido así tratado pierde su estructura, puede moldearse con las manos y la fibra puede atravesarlo y ser introducida fácilmente en él. El resultado obtenido se muestra en la figura 5.6 izquierda, donde se puede ver un corte transversal de la fibra óptica con el poliestireno rodeándola. Otra alternativa es devanarlo sobre la fibra también una vez reblandecido con la acetona. En la figura 5.6 derecha, se muestra el resultado de este procedimiento, con una vista superior de una fibra recubierta con poliestireno de esta manera. Entre ambas figuras puede observarse una disparidad de color aún cuando están iluminadas de la misma forma. Esta diferencia en color entre las dos figuras se debe a una diferencia de concentración de eritrosina en las soluciones en acetona. Finalmente, otra

alternativa es reblandecerlo una vez se ha engarzado en la fibra una de las esferas de las que se compone, de manera que la esfera colapse directamente sobre la fibra óptica. En todos los casos el poliestireno se endurece tras evaporarse la acetona quedando completamente pegado a la fibra. Este método ofrece como ventaja el endurecimiento del poliestireno sobre la fibra, de tal forma que resulta muy difícil separarlo luego, lo que proporciona una gran durabilidad.

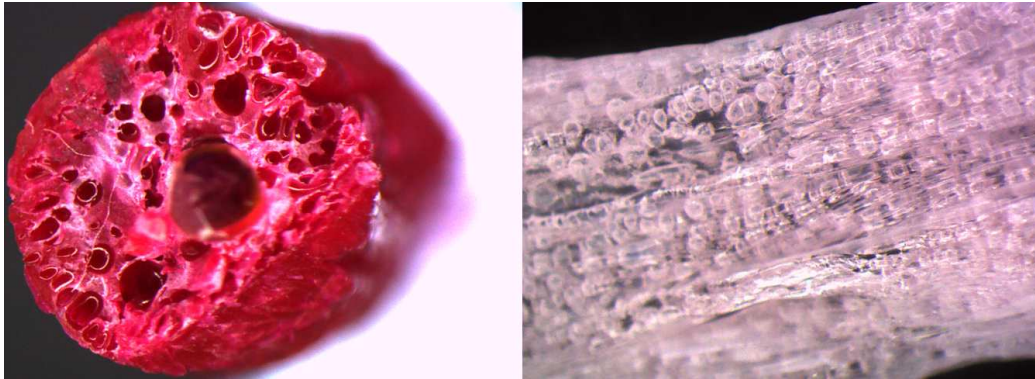


Figura 5.6: Inmovilización de eritrosina en poliestireno. A la izquierda el poliestireno rodeando la fibra tras ser reblandecido con acetona, a la derecha el poliestireno estirado sobre la fibra tras ser reblandecido.

- Inmovilización en cianocrilato.

El cianocrilato es una resina acrílica, esto es, una sustancia química artificial que se endurece de manera irreversible, derivada del ácido acrílico $CH_2 = CHCO_2H$. El cianocrilato polimeriza rápidamente en presencia de agua formando cadenas largas y fuertes. El cianocrilato se escogió para ser estudiado como matriz por su rapidez de polimerización y su robustez mecánica una vez fraguado.

El procedimiento para llevar a cabo la inmovilización en este caso, consiste en recubrir la fibra de una solución saturada de eritrosina en agua. La elección del agua como disolvente favorece la polimerización del cianocrilato. El cianocrilato se añade a continuación, obteniéndose su polimerización con eritrosina. Al igual que en el caso del poliestireno este método de inmovilización ofrece una gran durabilidad al quedar el cianocrilato fuertemente pegado a la fibra.

- Inmovilización en alginato.

El alginato es un copolímero binario lineal. Su estructura de polisacárido aniónico alterna dos clases diferentes de azúcares cuya proporción y distribución determina las propiedades

del gel que forma. Su gelificación se produce en presencia de iones divalentes o trivalentes como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} ... que actúan de agentes reticuladores estabilizando las cadenas de alginato y produciendo la estructura tridimensional de gel. Para nuestra aplicación el alginato fue gelificado con Ca^{2+} a través de una solución de cloruro de calcio.

En particular se empleó alginato en una concentración de 2% gelificado en cloruro de calcio, 0.03 M. La eritrosina se disuelve en el cloruro de calcio al 0.00045 M. El depósito del alginato sobre la fibra se realizó recubriendo ésta por inmersión. La fibra estrechada se introdujo cíclicamente en un vaso de precipitados con alginato y en un vaso de precipitados con la solución de eritrosina y cloruro de calcio. El tiempo total de cada inmersión en cada una de las soluciones fue de 3 minutos y el tiempo entre inmersiones de 10 segundos. El número de ciclos totales determina el espesor de la lámina depositada sobre la fibra por lo que se realizaron depósitos con diferente número de ciclos (5, 10, 20, 25, 40 y 50) para estudiar el efecto del grosor final de la capa. El depósito de 50 ciclos fue descartado por resultar en una capa poco homogénea y poco firme que perdía estructura al ser manipulada. Antes de realizar su caracterización óptica se dejó secar el depósito un mínimo 12 horas.

Otro procedimiento empleado con el alginato fue secar una pequeña cantidad de solución de alginato en agua sobre un vidrio de reloj durante al menos 24 horas de manera que al secar formara una película de cerca de 30 μm de espesor, medidos con un calibre. En este caso, la eritrosina se añade al agua en la que se disuelve el alginato. La fibra óptica fue envuelta en esa lámina de forma que el recubrimiento final constara de 3 vueltas y fuera por lo tanto de no más de 1 mm de grosor. Una vez enroscada para fijar a la fibra la película de alginato, se humedeció ligeramente el alginato con una solución de cloruro cálcico (sin eritrosina esta vez) para que las tres vueltas gelificaran y se fusionaran en una sola.

La última prueba que se realizó con alginato fue intentar inmovilizar la eritrosina en alginato en forma de espuma para obtener una estructura más porosa que favoreciera la circulación de los gases. La solución de alginato en peso fue de 2%, la de cloruro cálcico 0.03 M con eritrosina a 0.00045 M y la cantidad de jabón líquido empleado de 5 ml. Para llevarlo a cabo se añadió el jabón a la solución de alginato mientras se agitaba con un agitador magnético. La velocidad y tiempo de agitación se ajustaron hasta que la solución tomó un tono blanco rosáceo que indicaba un tamaño de burbuja menor de 0.5 μm . La fibra se introduce en la espuma de alginato obtenida y seguidamente se introduce en la solución de cloruro cálcico. La espuma de alginato se adhiere a la fibra y la eritrosina se

sitúa principalmente en los vértices y aristas de las burbujas como puede verse en la figura 5.7.

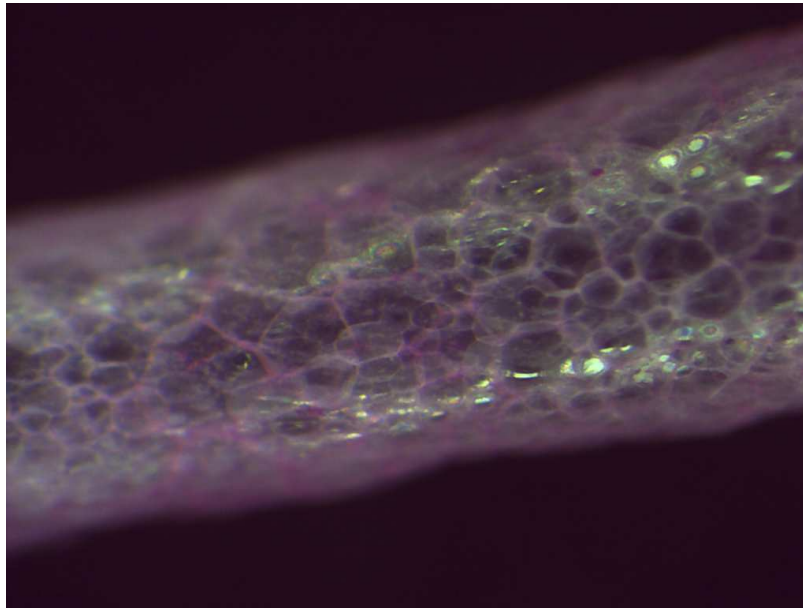


Figura 5.7: Inmovilización de eritrosina en espuma de alginato. La eritrosina se acumula en las aristas y vértices de las burbujas de la espuma.

- Inmovilización en gelatina.

Finalmente se probó la inmovilización en gelatina mezclándola al 2% con eritrosina 0.00045 M. Para preparar la gelatina se diluyó en el agua caliente agitada con un agitador magnético y se añadió la eritrosina para realizar la solución. La fibra se introdujo en el vaso de precipitados cuando la gelatina estuvo disuelta para depositar una capa por inmersión.

5.2.3. Inmovilización de un complejo de rutenio

El tercer fluoróforo empleado en el desarrollo de sensores fue un complejo de rutenio, el tris(2,2' bipyridil)rutenio(II) hexahidrato, $([Ru(bpy)_3]^{2+}Cl_2 \cdot 6H_2O)$, que también se presenta en forma de polvo como la eritrosina.

Con el conocimiento previo obtenido del estudio de la inmovilización de la eritrosina, se intentó la inmovilización en una matriz externa a la propia fibra. En este caso se recubrió la fibra óptica con una capa de silicona de espesor no inferior a 1 mm y el conjunto, fibra más silicona, se introdujo en una solución del complejo de rutenio en acetona acuosa al 30% con una concentración menor al 0.02%.

Dado que se busca la menor complejidad en el método de fabricación del sensor, se decidió eliminar la capa de silicona e introducir la fibra estrechada directamente en la acetona en la que se encuentra el complejo de rutenio diluido. Para inmovilizar el complejo de rutenio se realizaron dos soluciones de rutenio en la solución de acetona en agua. En la primera, la concentración de rutenio es menor de 0.02% en peso y en la segunda, la concentración es menor que 0.1%. Tras realizar el estrechamiento en la fibra, se introduce en una de las dos soluciones de rutenio en acetona durante 3 minutos. Así se producen dos sensores distintos, el primero con menor concentración de rutenio que el segundo. Aquí, como en la realización de estrechamientos en la fibra por ataque de disolvente vista en el capítulo 4, el tiempo de inmersión de la fibra es un compromiso entre obtener una mayor señal de fluorescencia y una fibra de PMMA robusta.

Este último proceso de fabricación de sensores, en el que se inmoviliza el rutenio directamente sobre la fibra, es más rápido ya que evita la preparación anteriormente expuesta de los sustratos poliméricos, como alginato o poliestireno y su posterior combinación con la fibra. Además, el sensor obtenido es resistente y fácil de manipular.

5.3. Resumen

En este capítulo se han expuesto los fluoróforos y las técnicas empleadas para su integración en la parte activa de los dispositivos de medida basados en fibra de polímero. La parte activa del sensor se realiza estrechando localmente la fibra, como se ha visto en el capítulo 4, e incorporando el fluoróforo al estrechamiento. Los fluoróforos estudiados son tintas comerciales de base acuosa; un compuesto orgánico, eritrosina B; y un compuesto inorgánico de rutenio.

La incorporación se realiza con distintos métodos dependiendo de la presentación del fluoróforo empleado. Las tintas de base acuosa vienen embebidos en un fieltro, de manera que pueden ser depositadas directamente en la fibra antes o después de realizar el estrechamiento. En el segundo caso, el calentamiento de la fibra favorece la difusión del fluoróforo hacia el interior de la fibra. Los fluoróforos cuya presentación es en polvo se añaden directamente, se dispersan en una matriz polimérica que posteriormente es puesta en contacto con el estrechamiento, o se disuelven en acetona donde posteriormente se introduce el estrechamiento.

El objetivo que se persigue estrechando la fibra con las diferentes técnicas detalladas en el capítulo 4 es conseguir un mejor acoplamiento de la luz externa o la producida por el fluoróforo incorporado en el interior de la fibra. Los distintos métodos de incorporar el fluoróforo persiguen aumentar tanto la durabilidad y la robustez de la parte activa del sensor y optimizar la recogida de la señal de fluorescencia producida, como se verá en el capítulo 6.

Capítulo 6

Caracterización de los dispositivos

En los capítulos 4 y 5, se han detallado las dos partes de la fabricación de nuestros dispositivos de medida, a saber, el estrechado de fibras y la incorporación localizada de fluoróforos en ellos. El presente capítulo trata de la caracterización de los dispositivos de medida obtenidos en cuanto a su capacidad de acoplamiento y transmisión de luz y de excitación de los fluoróforos y acoplamiento de la señal fluorescente producida.

El objetivo de nuestro montaje experimental es estimular la fluorescencia del fluoróforo incorporado a la fibra mientras se varían las condiciones en las que se encuentra el fluoróforo y recoger esta señal fluorescente y sus cambios para poder analizarla. En este capítulo se detallan los distintos experimentos que se llevaron a cabo para caracterizar los estrechamientos primero sin fluoróforo y luego con el fluoróforo añadido. La descripción de la caracterización del sistema completo, estrechamiento más fluoróforo, como sensor de oxígeno se realiza en el capítulo 7.

6.1. Descripción de sistemas de medida

Los dispositivos de medida realizados se basan en la estimulación de un fluoróforo incorporado localmente a la fibra. Como se ha mencionado antes, la intensidad total de fluorescencia depende de la intensidad de la fuente que ilumina al fluoróforo, como indica la ley de Beer-Lambert a través de la ecuación 3.4. Dado que una iluminación lateral sobre la fibra ofrece mayor intensidad para excitar el fluoróforo que el campo evanescente que la luz guiada por la misma puede producir, el montaje experimental elegido está basado en esta

forma de iluminación.

Como consecuencia, la caracterización de los dispositivos está dirigida a estudiar el comportamiento de la fibra, tanto estrechada como sin estrechar, con fluoróforo o sin él, frente a una fuente de luz ubicada en el lateral de la misma.

Las fibras de polímero (PMMA) utilizadas han sido despojadas de la cubierta o no la presentaban y han sido sometidas a un proceso de estrechamiento local para favorecer el acoplamiento de la luz que genere fluorescencia y el acoplamiento de la propia fluorescencia generada.

De forma esquemática el montaje consiste en iluminar lateralmente, con un LED o con luz difusa, la fibra sobre el estrechamiento donde se encuentra incorporado el fluoróforo. La señal fluorescente producida se acopla en la propia fibra que está conectada al sistema de transducción y es guiada hasta él.

Dependiendo de la característica de la señal fluorescente a estudiar el instrumento de transducción es uno u otro, ya sea un espectrómetro, un fotodiodo conectado a un osciloscopio o a un multímetro. El espectrómetro ofrece la facilidad de fijar el tiempo de integración del detector y con él se han caracterizado distintos estrechamientos sin fluoróforo incorporado atendiendo a diversos factores como, entre otros, su longitud, geometría, bajo diferentes fuentes de luz, LED o luz difusa, y su ángulo de incidencia.

Con este sistema, usando como fuente de luz un LED, también se caracterizaron los estrechamientos con los fluoróforos ya incorporados. Específicamente, se estudió el comportamiento en cuanto a cambios en intensidad de los dispositivos realizados con diferentes matrices poliméricas.

Más tarde, usando el osciloscopio y el multímetro, se caracterizó el comportamiento de los dispositivos como sensores de oxígeno, realizando medidas de tiempo de vida y de respuesta temporal, como se verá en el capítulo 7.

La figura 6.1 muestra esquemáticamente el montaje experimental empleado para la caracterización. Como fuente de iluminación para estudiar los estrechamientos se empleó tanto una luz fluorescente difusa como dos LEDs de máximos de emisión en 370 nm y a 466 nm. En cuanto al sistema de transducción para analizar el espectro de la señal generada se ha usado un espectrómetro CCD (AvaSpec-2048).

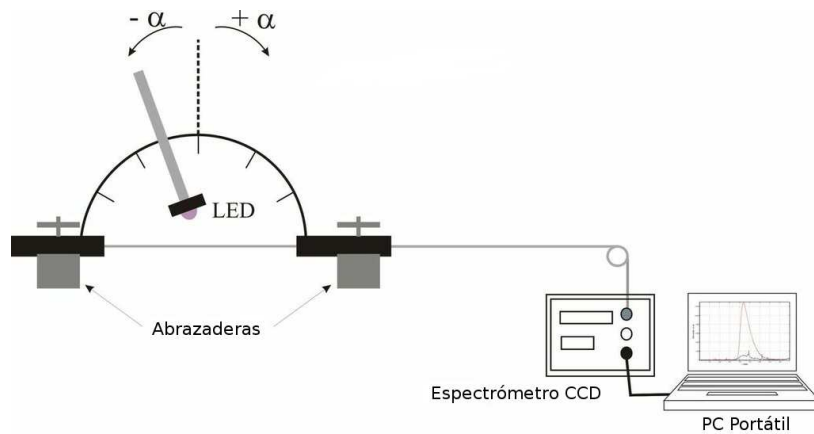


Figura 6.1: Montaje experimental para la caracterización de estrechamientos.

6.2. Iluminación lateral de una fibra de polímero

En primer lugar se realizó un estudio acerca de la posibilidad de acoplar luz a una fibra de polímero de forma externa, esto es, introducir la fibra en un ambiente iluminado y analizar la luz recogida. Con este primer paso se pretendía estudiar la viabilidad de un sensor de fibra en el que la radiación llegara de forma lateral a la fibra y no a través del interior de la propia fibra como es habitual. Este concepto de iluminación lateral de la fibra se ha mencionado anteriormente como una de las opciones empleadas a la hora de iluminar sensores de fibra óptica de luminiscencia, en la sección 3.3.3. La fuente de luz se coloca cercana a la fibra de manera que la luz incida sobre ella. La iluminación lateral permite el uso de cualquier tipo de fuente ya que la luz se transmite por el aire y por lo tanto no está sujeta al perfil de atenuación de la fibra.

En nuestro dispositivo se combina la iluminación lateral con el empleo de fibra de polímero. Por las características inherentes a la fibra de polímero, como su mayor diámetro en comparación con las fibras de vidrio y su mayor apertura numérica, esta combinación de iluminación lateral con fibra de polímero proporciona una mayor capacidad para recoger luz.

Para evaluar el comportamiento de la fibra de polímero bajo iluminación lateral se realizaron diferentes experimentos. Primero se evaluó la capacidad de la fibra para recoger luz de una fuente no direccional, usando un espectrómetro, con un tiempo de integración de 500 ms, para analizar la señal. Con esta prueba comprobamos la capacidad de captación de luz exterior incluso sin realizar un estrechamiento sobre la fibra. Los resultados obtenidos

con una fibra de polímero de 6 cm sin cubierta y sin estrechamientos, iluminada con una fuente fluorescente no direccional a una distancia de la fibra de 2 metros se muestran en la figura 6.2. Se puede observar claramente en el espectro obtenido los picos de las longitudes de onda correspondientes a la lámpara fluorescente con la que se está iluminando la fibra. Estas longitudes de onda de control se encuentran a 440 nm, 550 nm y 610 nm.

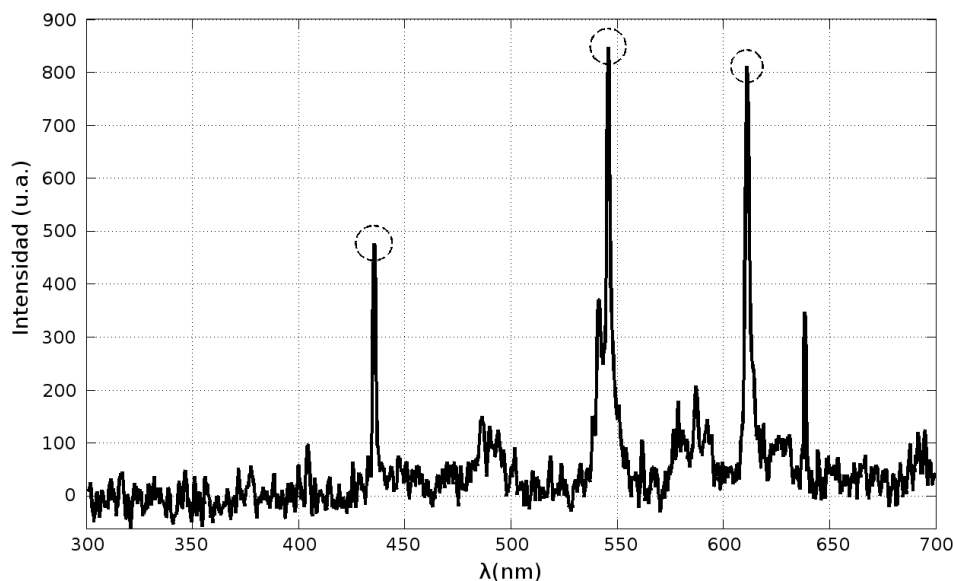


Figura 6.2: Fibra de 6 cm sin cubierta bajo iluminación lateral difusa. Los picos corresponden a los de la lámpara fluorescente que ilumina.

Para comprobar la influencia de la longitud total de la fibra expuesta a la señal se repitió el mismo experimento para fibras de longitud total 9 y 12 cm. Por lo tanto, se iluminaron lateralmente por separado fibras de tres longitudes diferentes, de 6, 9 y 12 cm sin cubierta ni estrechamientos. La fuente empleada es para todas la misma lámpara fluorescente colocada a una distancia de 2 metros de la fibra, de manera que la fibra se encuentre iluminada de forma difusa. El tiempo de integración utilizado en las medidas es de 240 ms. En la figura 6.3 se han representado, para cada fibra de diferente longitud, las intensidades de las tres longitudes de onda de control (440, 550 y 610 nm) de la lámpara fluorescente. Para facilitar la comprensión de la figura se han conectado con una línea las intensidades correspondientes a cada longitud de fibra. La figura ilustra el efecto de aumentar la superficie expuesta de fibra sin cubierta cuando aumentamos su longitud de 6 a 9 y luego a 12 cm. Como se puede observar, y como es de esperar, a mayor longitud de fibra expuesta mayor es la señal acoplada. En particular, se obtiene un aumento del 30%

en la intensidad medida cuando se duplica la longitud de la fibra.

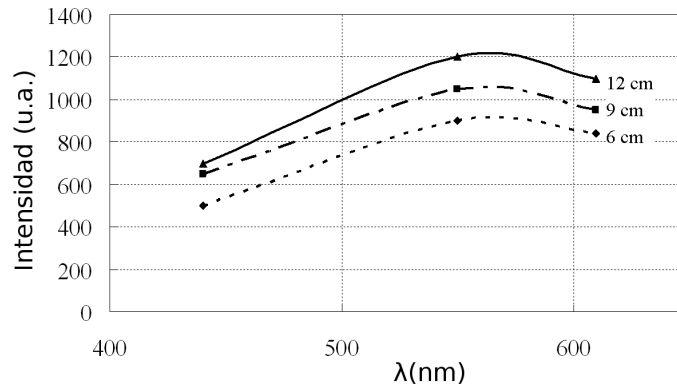


Figura 6.3: Diferentes longitudes de fibra, 6, 9 y 12 cm, bajo iluminación lateral.

6.3. Acoplamiento de radiación lateral en fibras estrechadas

Tras comprobar que la fibra de polímero es capaz de acoplar luz que le llega de forma externa procedente de una fuente fluorescente no direccional en un montaje basado en iluminación lateral, el propósito de los siguientes experimentos fue intentar optimizar dicho acceso de la luz al interior de la fibra. Para favorecer el acoplamiento de la radiación a una zona específica de la fibra se pensó, dada la literatura existente, en emplear estrechamientos locales. Los estrechamientos localizados realizados en la fibra óptica, tanto por métodos químicos como por métodos termomecánicos, abren la posibilidad de interactuar con la fibra de una manera puntual. Con esta combinación de iluminación lateral y estrechamiento se empleó una fuente tipo LED para iluminar la fibra de cerca, de forma concentrada y localizada sobre el estrechamiento.

Los primeros estrechamientos se realizaron usando el método químico tal y como se ha descrito en el capítulo 4. La fibra se introdujo durante 15 minutos en acetona, en ciclos de 3 minutos en acetona, 7 minutos en aire, de forma que la acetona eliminara parte del recubrimiento hasta llegar a un cuello de $940 \mu\text{m}$ diámetro. Para poder comparar la eficacia del estrechamiento con respecto a los datos obtenidos de la fibra sin estrechar previamente caracterizada, el estrechamiento se realizó sobre una fibra de 6 cm de longitud. La caracterización se llevó a cabo también bajo la lámpara fluorescente no direccional. Como se puede ver en la figura 6.4 el estrechamiento proporciona un aumento significativo, mayor

del 100%, de la luz acoplada con respecto a la misma fibra sin estrechamiento.

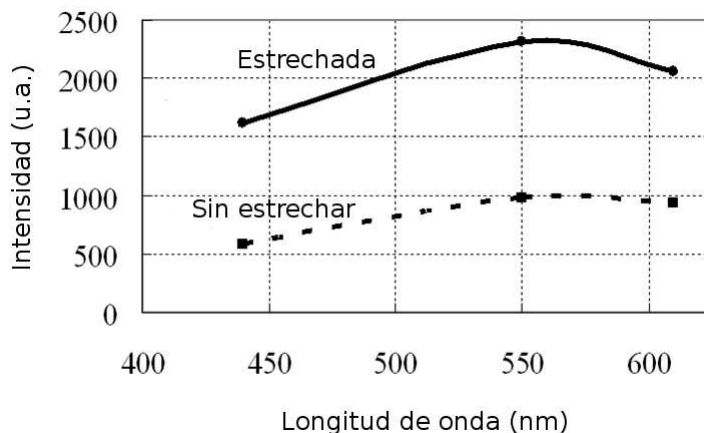


Figura 6.4: Estrechamiento hecho con acetona bajo iluminación lateral.

La presencia de un estrechamiento en la fibra proporciona por tanto un método eficaz para incrementar la señal recogida. Sin embargo, el ataque químico como método para obtener estrechamiento presenta ciertas desventajas, ya citadas, como la fragilidad de la fibra tras el proceso y la influencia de las tensiones existentes en la fibra durante el ataque que pueden provocar su ruptura cuando se encuentra dentro del disolvente. Por lo tanto se fabricaron estrechamientos de forma termomecánica lo que proporciona más control y la posibilidad de obtener diferentes geometrías como se ha visto también en el capítulo 4.

Las dos geometrías obtenidas al realizar los estrechamientos de forma termomecánica, exponencial y bicónico, presentan diferentes características. Las dimensiones son diferentes, 5 mm de longitud en el caso bicónico y 30 mm en el caso exponencial. El cuello, o punto de mínimo diámetro, es de 500 μm para el caso bicónico y de 700 μm para el exponencial. La zona de transición entre la fibra sin tratar y el cuello es más abrupta en el caso bicónico y más suave en el caso exponencial.

De nuevo, el objetivo de la caracterización llevada a cabo con el espectrómetro es comprobar la capacidad de la fibra en la zona estrechada de acoplar la luz recibida bajo iluminación lateral. Para caracterizar los estrechamientos fabricados termomecánicamente se conectaron las fibras a un espectrómetro CCD con un tiempo de integración de 250 ms. Un LED blanco con máximo de longitud de onda a 466 nm se fijó en un goniómetro vertical a la fibra de manera que pudiera ser iluminada con diferentes ángulos. De esta manera se pretende estudiar además la influencia del ángulo de incidencia sobre el estrechamiento en

la capacidad de acoplamiento del mismo. El LED se encuentra a una distancia de 20 mm del eje de la fibra, emite cerca de $350 \mu\text{W}$ e ilumina una zona de 10 mm de diámetro de manera que la irradiancia sobre la fibra es de alrededor de $230 \mu\text{Wcm}^{-2}$, cuando la iluminación se produce perpendicularmente.

La primera prueba consistió en evaluar la capacidad de acoplar luz en iluminación lateral con una incidencia perpendicular. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.5. Como se ve, la señal recogida con el estrechamiento bicónico es mucho mayor que la señal recogida por el exponencial. Este resultado sugiere que la capacidad de un estrechamiento para acoplar luz que le llega lateralmente es mayor cuando las transiciones son más abruptas.

Las pérdidas asociadas a cada estrechamiento cuando se transmite luz por el interior de la fibra, también fueron cuantificadas: un estrechamiento bicónico presenta unas pérdidas de alrededor de 5 dB mientras que en el exponencial las pérdidas son inferiores a 0.2 dB.

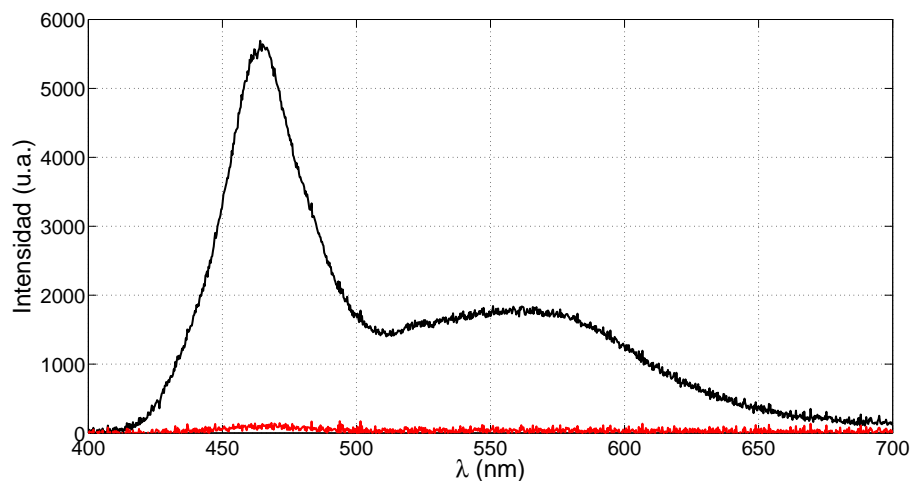


Figura 6.5: Señal recogida de una fuente lateral perpendicular por un estrechamiento bicónico (línea negra) y un estrechamiento exponencial (línea roja). Tiempo de integración 250 ms.

La influencia del ángulo de la luz incidente fue el siguiente parámetro a estudiar. De entre las dos geometrías se escogió la bicónica para realizar este estudio porque permite un mayor acoplamiento de la luz que llega a la fibra en forma de iluminación lateral. En la figura 6.6 se muestra la intensidad total transmitida por la fibra cuando es iluminada lateralmente en función del ángulo de incidencia. Se observa una asimetría de la intensidad de la señal conforme el ángulo varía. Se produce un mayor acoplamiento cuando la luz entra en dirección al espectrómetro y un mínimo cuando el ángulo es el opuesto. Este resultado ofrece la posibilidad de minimizar el acoplamiento en la fibra de la luz incidente en

iluminación lateral. Así, para el caso de un estrechamiento con un fluoróforo incorporado se puede emplear iluminación lateral como fuente de excitación del fluoróforo sin que se acople la luz de excitación. Esto lleva consigo la posibilidad de eliminar los filtros normalmente presentes en este tipo de sistemas y por lo tanto genera una simplificación de los mismos.

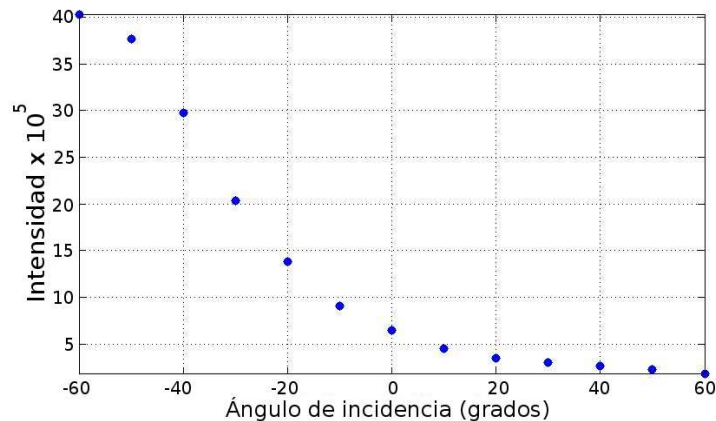


Figura 6.6: Señal recogida de una fuente lateral por un estrechamiento biconico en función del ángulo incidente. Tiempo de integración 250 ms.

6.4. Acoplamiento de fluorescencia

En los apartados anteriores se ha comprobado que la fibra de polímero puede acoplar luz en iluminación lateral, que los estrechamientos realizados en la misma favorecen el acoplamiento y que diferentes geometrías de estrechamientos ofrecen diferentes resultados.

En este apartado se añade la fluorescencia como parte del sensor a desarrollar de forma que al iluminar el estrechamiento, el fluoróforo se excite y la señal fluorescente se acople al interior de la fibra para ser guiada hasta el espectrómetro. Se incluyen en el estudio los diferentes fluoróforos inmovilizados descritos en el capítulo 5, esto es, fluoróforos de base acuosa y fluoróforos de presentación en polvo.

6.4.1. Tintas de base acuosa en fibras de polímero estrechadas

En primer lugar se utilizaron las tintas de base acuosa; su alto rendimiento cuántico produce una señal fluorescente suficientemente alta como para poder detectarla fácilmente. Además, su incorporación a los estrechamientos es sencilla, como se ha visto en el capítulo

5. Por todo ello, se emplearon para obtener información del comportamiento general de los dispositivos.

Para realizar la medida reemplazamos la lámpara fluorescente con un LED con un pico de emisión a 370 nm. El LED está conectado a una fuente de alimentación que proporciona una señal con un voltaje de 0 a 5 V y un ciclo de trabajo del 20 %.

Al iluminar una fibra estrechada por ataque químico (véase sección 4.2) con el LED UV, la señal registrada en el espectrómetro, con un máximo de intensidad de 275 (en unidades arbitrarias), es la que se muestra en la figura 6.7. Como puede apreciarse, el bajo nivel de señal hace que el espectro observado sea muy ruidoso. Al añadir el fluoróforo seleccionado, una tinta fluorescente de base acuosa, el espectro capturado, en las mismas condiciones de medida, es el que aparece en la figura 6.8. Comparando ambas, los resultados muestran que la señal del LED que se acopla en la fibra es mínima en comparación con la señal fluorescente producida y medida, en particular por la pobre transmisión (elevadas pérdidas) de la fibra de polímero a esta longitud de onda del LED (370 nm). Esta característica evita tener que poner filtros o fibras bifurcadas para eliminar la señal excitadora o para aumentar el cociente señal ruido.

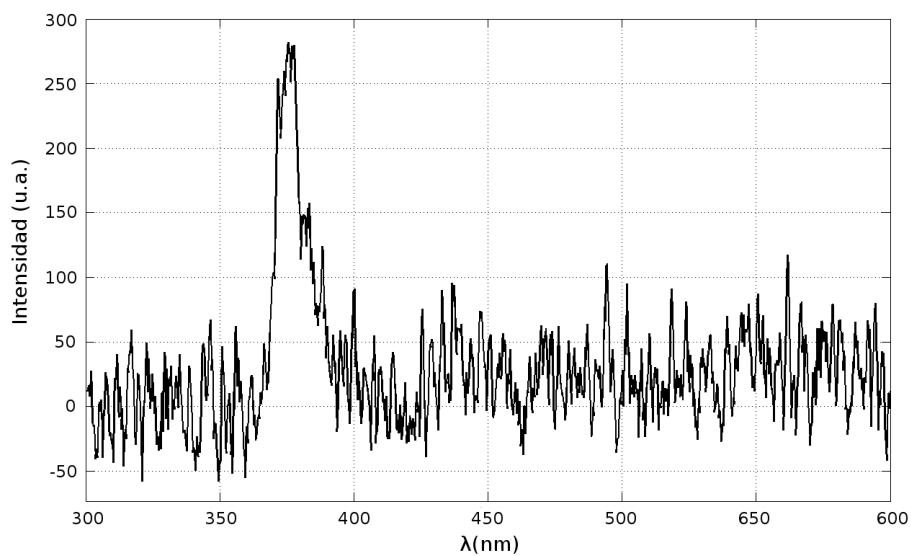


Figura 6.7: Fibra estrechada sin ningún fluoróforo añadido iluminada lateralmente. La luz acoplada es mínima.

Con esta misma combinación de estrechamiento por ataque químico y fluoróforo depositado evaluamos la respuesta temporal del sensor de fluorescencia. El espectrómetro

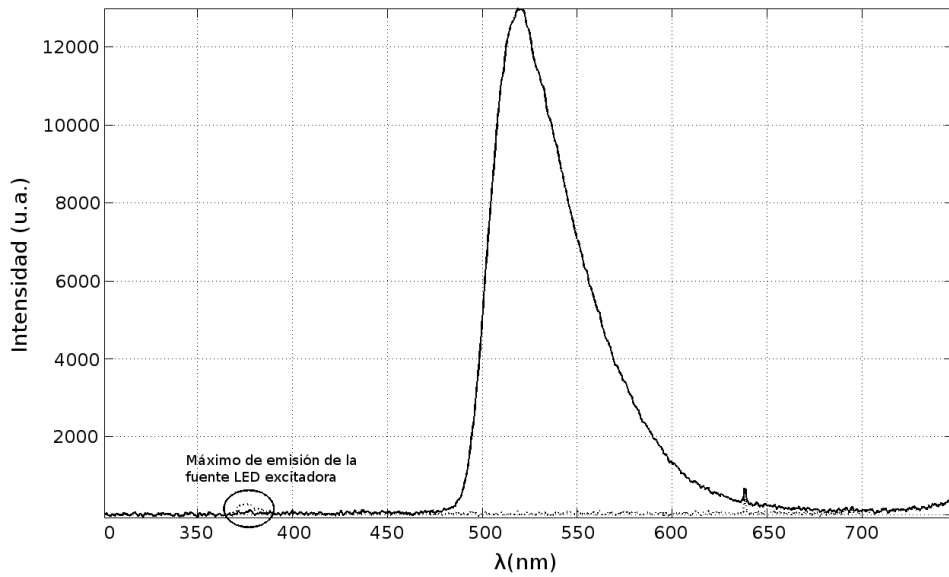


Figura 6.8: Fibra estrechada con fluoróforo añadido iluminada lateralmente. La señal de excitación es despreciable en comparación con la señal fluorescente producida y acoplada al interior de la fibra.

fue reemplazado por un fotodiodo de ancho de banda de 350 kHz. En la figura 6.9, se muestra la señal que alimenta al LED y la intensidad de la señal de fluorescencia excitada medida en el fotodiodo, es decir, es posible seguir de manera dinámica los cambios en fluorescencia siempre dentro de las limitaciones del dispositivo experimental. En este caso no se pueden realizar medidas de tiempo de vida de la fluorescencia por el pequeño valor del mismo, inferior al tiempo de respuesta de nuestro fotodetector.

Este método de incorporación de fluoróforo a la fibra a través de un simple depósito resulta muy sencillo. Sin embargo la tinta, al ser de base acuosa, se pierde fácilmente con la manipulación del sensor.

Para evitar la pérdida del fluoróforo es necesario emplear un método de fijación del mismo que sea más robusto frente a manipulaciones y el medio externo. Sabemos que existen fibras de polímero con aditivos fluorescentes, incorporados en toda su extensión, que son introducidos durante su fabricación. Además, el polimetilmetacrilato presenta buena compatibilidad con moléculas orgánicas. Como se ha explicado en el capítulo 2 en el proceso de fabricación de la fibra se produce la reacción química de polimerización y se extrae en caliente una parte del material polimerizado producido, que se estira para dar lugar a la propia fibra óptica de polímero. La temperatura a la que se realiza la fabricación ayuda,

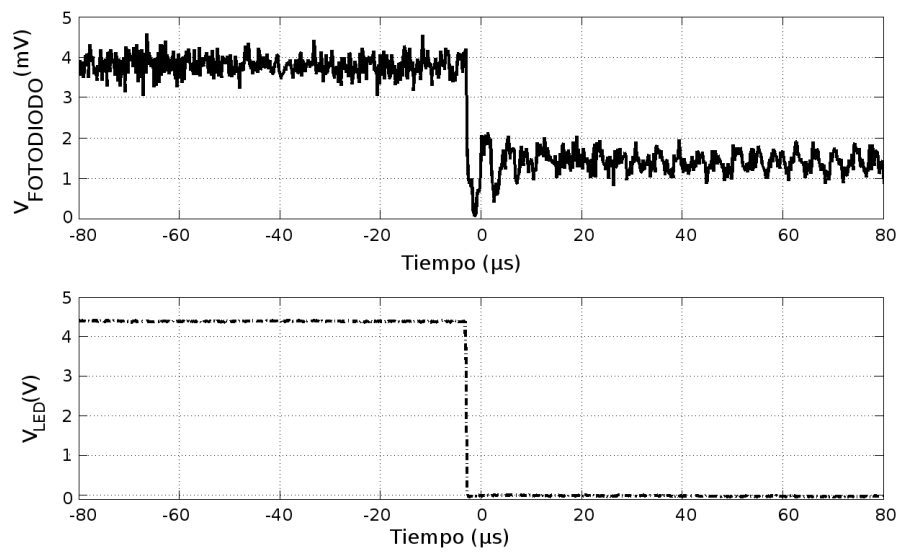


Figura 6.9: Respuesta temporal de una fibra estrechada con fluoróforo añadido. Abajo, la señal que alimenta al LED que ilumina la fibra. Arriba, la señal de fluorescencia recogida.

entre otras cosas, a la difusión de los aditivos que se incorporan a la fibra para cambiar sus características. Aprovechando esta idea, sería posible la incorporación local del nuestro fluoróforo a la fibra durante el proceso de fabricación del dispositivo si la técnica empleada es la termomecánica. Así, cabría esperar una reproducibilidad del proceso de difusión de los aditivos sometiendo a la fibra ya formada a un proceso estrechamiento de este tipo.

Una vez estrechadas dos fibras, una con el fluoróforo amarillo meramente depositado y la otra con el fluoróforo difundido, se procedió a la medida de la distribución espectral de la intensidad de la fluorescencia acoplada, con un tiempo de integración de 90 ms. Esta medida se muestra en la figura 6.10 donde la señal para una secuencia de estrechado más depósito aparece en línea roja y el dispositivo fabricado mediante la difusión del fluoróforo durante el proceso de estrechamiento está representado en línea negra. Como puede verse, existe una pequeña diferencia en cuanto a la intensidad que es mayor cuando el fluoróforo se difunde.

Esta diferencia en intensidades puede explicarse si consideramos que en el caso del fluoróforo depositado parte de la señal fluorescente se acopla a la fibra pero parte se pierde al estar el fluoróforo en la superficie. Sin embargo, el fluoróforo difundido al ser excitado se encuentra dentro de la fibra y por lo tanto la señal fluorescente que produce se acopla con más facilidad a los modos interiores.

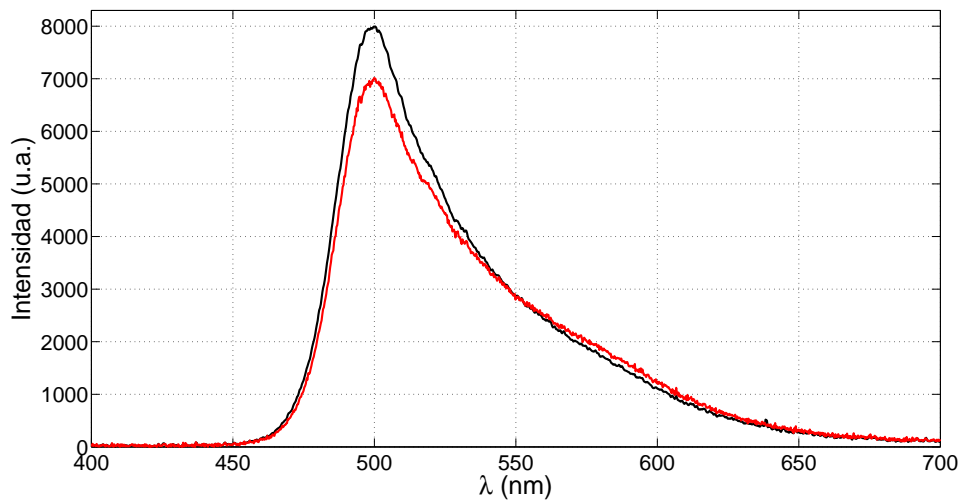


Figura 6.10: Comparación entre dos métodos de incorporar el fluoróforo al estrechamiento de la fibra, depositado o difundido. La línea negra corresponde al caso del fluoróforo difundido. La línea roja corresponde al caso del fluoróforo depositado sobre el estrechamiento ya realizado.

Este método, por tanto, no solo ofrece un mejor acoplamiento de la señal de fluorescencia con la fibra, sino que al embeber el fluoróforo en la misma es más robusto frente a la manipulación y la interacción del medio externo.

Con la misma idea, se planteó la posibilidad de generar dispositivos multiplexados en longitud de onda. Esto se llevó a cabo mediante la fabricación de dos estrechamientos bicónicos continuos, en los que se depositaron fluoróforos diferentes. La separación entre los dos estrechamientos fue de 6 cm por limitaciones técnicas del sistema de estirado. Sobre el estrechamiento más cercano al espectrómetro, a 11 cm, se depositó el fluoróforo naranja y sobre el más alejado se depositó fluoróforo amarillo. Hay que tener en cuenta que la señal del fluoróforo más alejado del espectrómetro sufrirá las pérdidas correspondientes a un estrechamiento bicónico (cercasas a 5 dB) en su camino al espectrómetro al atravesar el estrechamiento bicónico más cercano al mismo. Para este experimento se utilizaron dos LEDs con pico de emisión máxima a 425 nm, cada uno de ellos iluminando un estrechamiento en incidencia normal como en los casos anteriores. La incidencia normal proporciona suficiente señal como se ha descrito antes (figura 6.6) para excitar la fluorescencia pero no tanta como para necesitar un filtro que la separe de la señal fluorescente producida. El voltaje para ambos LEDs fue de 3 V en continua y el tiempo de integración del espectrómetro de 30 ms.

Con este montaje experimental se llevaron a cabo dos pruebas. En la primera, para estudiar el comportamiento de la señal fluorescente a lo largo de la fibra se iluminó cada fluoróforo por separado archivando cada señal. En la segunda, para observar la señal total obtenida se iluminaron ambos simultáneamente.

En la figura 6.11 se han representado los resultados de todas las pruebas descritas en el párrafo anterior. La línea negra sólida muestra el espectro del estrechamiento más cercano al espectrómetro, con fluoróforo naranja. La línea negra discontinua muestra la señal correspondiente al estrechamiento más lejano, con fluoróforo amarillo. La línea roja de puntos y rayas corresponde al caso en el que se iluminan ambos estrechamientos a la vez. En la figura se identifican los picos correspondientes a cada fluoróforo, esto es, 475 nm y 580 nm para el naranja y aproximadamente 500 nm para el amarillo. El pico en 425 nm es el de excitación.

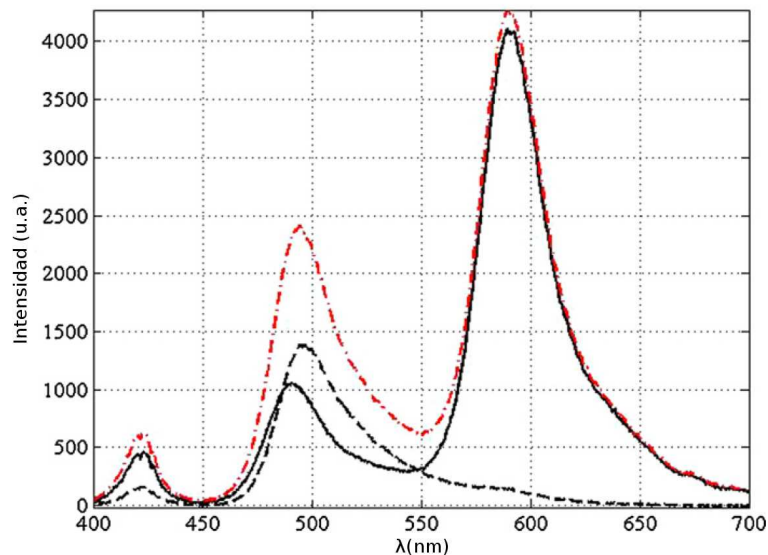


Figura 6.11: Fibra óptica con dos estrechamientos, cada estrechamiento con un fluoróforo diferente. La línea continua corresponde a la iluminación del fluoróforo naranja. La línea discontinua corresponde a la iluminación del fluoróforo amarillo. La línea roja de puntos y rayas corresponde a ambos fluoróforos iluminados a la vez.

Se pueden diferenciar las señales provenientes de cada estrechamiento mirando al espectro en 580 nm ya que a este pico sólo contribuye el fluoróforo naranja. Esto permite deducir también la contribución del fluoróforo naranja al pico cercano a 500 nm para aislar la contribución del fluoróforo amarillo. Esto proporciona la oportunidad de realizar multiplexado en longitud de onda ya que puede diferenciarse la intensidad de cada fluoróforo.

En todos los casos el pico correspondiente a 500 nm es menor que el correspondiente a 580 nm. Esto es debido a las pérdidas que la señal del pico de 500 nm experimenta al pasar por el segundo estrechamiento en su camino hacia el espectrómetro. El valor de la atenuación observada es coherente con la pérdida asociada al estrechamiento bicónico. Este valor proporciona una estimación acerca del número de estrechamientos que se pueden realizar sobre una misma fibra al mismo tiempo sin llegar perder la señal completamente. Sin embargo, la disminución en la señal obtenida se puede compensar parcialmente con un aumento del tiempo de integración en el detector.

En los apartados anteriores de este capítulo se ha mostrado cómo un fluoróforo incorporado a un estrechamiento realizado en una fibra de polímero, que es posteriormente iluminada lateralmente, es capaz de producir una señal fluorescente medible. Estos resultados son la base para realizar un sensor de fluorescencia. El siguiente paso es escoger un fluoróforo adecuado para cuantificar un cambio en una determinada magnitud. De entre todas las posibilidades se eligió la medida de la concentración de oxígeno como prueba del concepto presentado por su sencillez de implementación en nuestro laboratorio, aunque los resultados serían directamente extrapolables a otro tipo de medida en fase gaseosa con un fluoróforo diferente. Los fluoróforos necesarios, al contrario que los de base acuosa, se presentan en forma de polvo cuya incorporación a la fibra no resulta tan directa como ya se visto en el capítulo 5.

6.4.2. Eritrosina B en fibras de polímero estrechadas

Dado que la aplicación seleccionada fue la realización de un sensor de oxígeno se eligió la eritrosina B como fluoróforo ya que ha sido utilizada anteriormente como parte activa en ese tipo de sensores [131–133].

El objetivo de este estudio para inmovilizar eritrosina es conseguir excitar la fluorescencia del fluoróforo y recoger esa señal para poder analizarla. Para ello hay que poner en contacto físicamente el fluoróforo con el estrechamiento en la fibra.

La inmovilización de la eritrosina en la fibra se intentó por diferentes métodos como ya se ha visto en el capítulo 5, en particular, mediante su disolución en metanol o su inmovilización en distintas matrices poliméricas, tales como el poliestireno, el cianocrilato, el alginato y la gelatina.

Teniendo en cuenta el espectro de absorción de la eritrosina B, mostrado en la figura 5.3, se escoge un LED con un máximo de emisión en 528 nm. El máximo de emisión de la señal fluorescente generada se encuentra en 590 nm, aunque ambos valores pueden verse ligeramente alterados por efectos de la matriz que soporta al fluoróforo. Su tiempo de vida está en el orden de los picosegundos. Para realizar la medida de intensidad de fluorescencia acoplada de todas las opciones de inmovilización estudiadas, la fibra con el tratamiento realizado se ilumina lateralmente para excitar la fluorescencia de la eritrosina. El LED se alimenta con una tensión de 4.5 V y se coloca a una distancia de la fibra media de 5 mm. La señal fluorescente resultante se analiza con un espectrómetro (Avantes AvaSpec2048) con el tiempo de integración optimizado en casa caso para tener una señal apreciable debido a su menor rendimiento cuántico, como se ha señalado en la tabla 5.1.

Para incorporar la eritrosina B a la fibra estrechada se ensayaron los diferentes procedimientos descritos en la sección 5.2.2. El primero de ellos seguía el proceso descrito para los fluoróforos de base acuosa. En este caso la incorporación de la eritrosina se realiza mediante una disolución en metanol puesta en contacto con la fibra.

Se observó que el pico de señal fluorescente se veía más claramente cuando el depósito sobre la fibra se mantenía húmedo, supuestamente porque el líquido está actuando como matriz para el fluoróforo. Cuando el líquido acaba de evaporarse, el pico de fluorescencia disminuye en intensidad.

En vista de que el método que funcionó con los fluoróforos de base acuosa no es aplicable a este caso, se ensayaron diferentes matrices poliméricas para conseguir el mismo objetivo.

Una de las matrices utilizadas fue el poliestireno expandido desestructurado por la acetona y con la eritrosina incorporada. En este caso, el nivel de la señal de fluorescencia es reducido, haciendo necesario un tiempo de integración de 1 s. La señal de fluorescencia presenta un máximo de emisión en 564 nm, como se puede ver en la figura 6.12

Una segunda matriz fue el cianocrilato. En este caso, la fibra con una disolución de eritrosina en agua en su superficie se recubrió con cianocrilato. Con un tiempo de integración de 1 s el resultado obtenido, mostrado en la figura 6.12, presenta la desaparición casi total del pico de excitación así como desplazamiento del pico de fluorescencia a 594 nm.

La gelatina alimentaria también fue empleada como matriz inmovilizadora. En este caso, el máximo de fluorescencia aparece en torno a los 569 nm, el tiempo de integración necesario

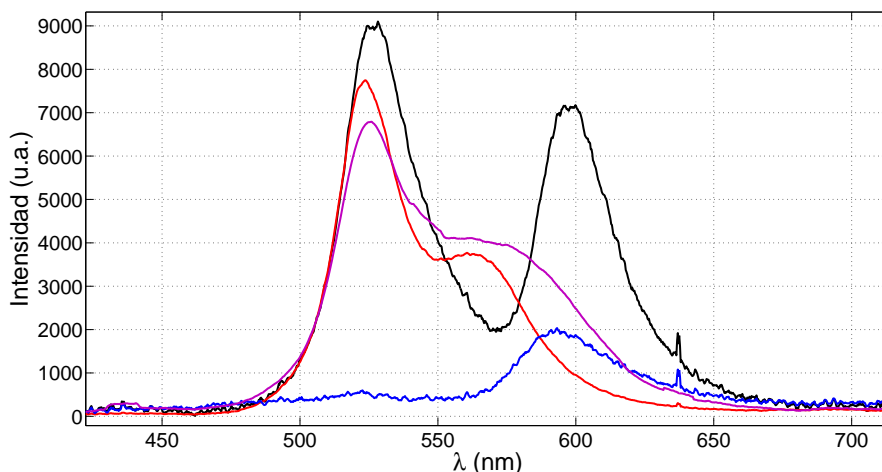


Figura 6.12: Espectro de la eritrosina inmovilizada en diferentes materiales que pueden actuar como matrices: alginato (línea negra), gelatina (línea roja), cianocrilato (línea azul) y poliestireno (línea magenta). Todas ellas bajo iluminación lateral con un LED de máximo de emisión en 528 nm. Se puede observar la variación en longitud de onda del máximo de fluorescencia en cada material.

para observar la señal es de 1 s.

La eritrosina también se inmovilizó en alginato sódico usando los tres diferentes métodos detallados en la sección 5.2.2. En el primero se realizó un depósito por inmersión de la fibra en una solución de eritrosina en alginato sódico y en una solución de cloruro de calcio, alternativamente. Este método da lugar a depósitos de distinto espesor según el número de ciclos realizados. El segundo método empleado se recubrió la fibra con una lámina de alginato gelificada posteriormente con gotas de una solución de cloruro cálcico. El tercer método consiste en realizar espuma de alginato con la eritrosina incorporada en la que se introduce la fibra. Se caracterizaron únicamente los resultados del primer y segundo método por ser el tercero demasiado frágil para ser manipulado.

En la medida de la fluorescencia de los depósitos de alginato realizados por inmersión, los de 5 y 10 ciclos no proporcionaron señal fluorescente suficiente para ser captada por el espectrómetro, usando un tiempo de integración de 1 s. Por el contrario, los depósitos de más de 10 ciclos y la fibra envuelta en la lámina de alginato sí. También se observó un desplazamiento en la longitud de onda del máximo de fluorescencia esta vez en función del espesor del alginato depositado: por ejemplo, para 15 ciclos, la longitud de onda se situaba en 578 nm; para 20 y 30 ciclos en 596 nm. En el caso del segundo procedimiento de enrollar la lámina sobre la fibra, la longitud de onda quedó en 567 nm. En la figura 6.13 se representan

los espectros asociados a 15, 20 y 30 inmersiones. En la figura también se puede observar cómo un aumento en el grosor de la capa depositada, y por lo tanto de su opacidad, conduce a una disminución en la señal de excitación recogida.

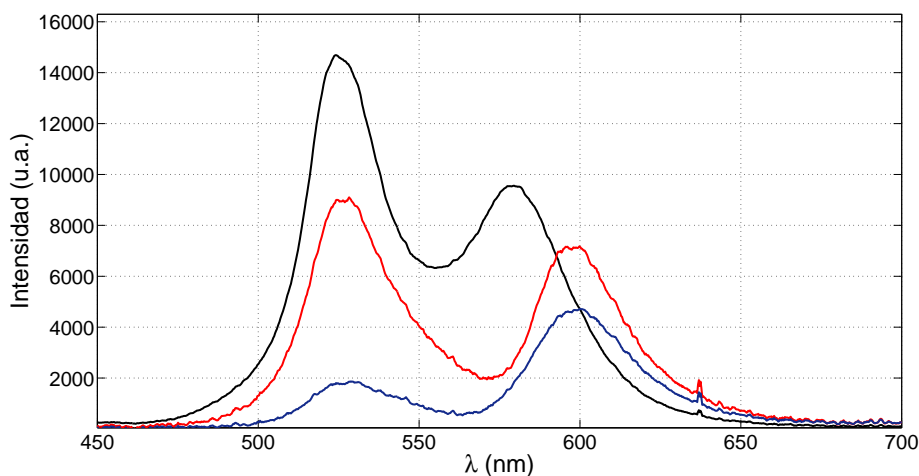


Figura 6.13: Espectro de la eritrosina inmovilizada por inmersión en alginato. Cada línea representa un grosor diferente. La línea negra corresponde a 15 inmersiones, la roja a 20 y la azul a 30. A la izquierda los máximos de intensidad correspondientes a la fuente de excitación, a la derecha los máximos de intensidad de la señal fluorescente.

Matriz	λ_f (nm)
Poliestireno	564
Cianocrilato	594
Gelatina	569
Alginato (lámina)	567
Alginato (15 inmersiones)	578
Alginato (20 inmersiones)	596
Alginato (30 inmersiones)	596

Tabla 6.1: Variación de la longitud de onda de la señal de fluorescencia de la eritrosina B en función de la matriz inmovilizadora.

La tabla 6.1 resume todos los resultados respecto al cambio de longitud de onda de la señal fluorescente al inmovilizar la eritrosina B en distintas matrices poliméricas.

De todos los métodos estudiados la incorporación de la eritrosina directamente sobre la fibra se rechazó por falta de reproducibilidad y fragilidad de la estructura conseguida.

La incorporación en diferentes matrices poliméricas se consiguió en todos los casos y se observó señal de fluorescencia una vez puesto en contacto con la fibra en varios de ellos.

Tras analizar todos los resultados de los distintos métodos de inmovilización de la eritrosina, se constató que en todos los casos el tiempo de integración necesario para observar la señal de fluorescencia era de 1 segundo. Esto se debe a la baja señal obtenida debido a su bajo rendimiento cuántico.

Como el objetivo final era demostrar que se podía medir la concentración de oxígeno en nuestros dispositivos, se realizaron pruebas de sensibilidad a la presencia de oxígeno, no observándose cambios en la intensidad para ninguna concentración en el rango de 0 a 100 %, incluso en condiciones de inyección de oxígeno en un alojamiento en el que se había realizado un vacío ligero previamente.

En conclusión, no podemos apreciar cambios en la intensidad de la señal de fluorescencia al cambiar la concentración de oxígeno. Dado que estamos intentando producir el sistema experimental lo más sencillo posible se descartó la eritrosina como fluoróforo para el elemento activo del sensor y se buscó uno mejor adaptado a nuestro objetivo.

6.4.3. Complejo de rutenio en fibras de polímero estrechadas

A la vista de los resultados obtenidos en los casos anteriores con la eritrosina B, fue necesario emplear un fluoróforo mejor adaptado a la medida de la concentración de oxígeno. Este fluoróforo resultó ser un complejo de rutenio, el tris(2,2' bipiridil)rutenio(II) hexahidrato, ($[Ru(bpy)_3]^{2+}Cl_2 \cdot 6H_2O$), que también se presenta en forma de polvo. Este factor hace que la experiencia adquirida en los casos anteriores sea de utilidad ahora.

Para la caracterización en este caso se empleó un LED con un máximo de emisión en 405 nm para excitar la fluorescencia del complejo de rutenio, observándose una señal de fluorescencia con un máximo centrado en la longitud de onda 592 nm.

El complejo de rutenio se inmovilizó en una matriz de silicona y en la propia fibra óptica, recuperando el método de los fluoróforos de base acuosa, como se ha explicado en el capítulo 5. En este segundo caso, gracias a que el disolvente empleado es la acetona, que puede atacar al PMMA, las moléculas del complejo de rutenio quedan inmovilizadas en las proximidades de la superficie de la fibra. Además, se mejora la difusión del oxígeno por la superficie porosa obtenida con el tratamiento. Como era de esperar, la señal fluorescente

obtenida en el caso de la inmovilización del complejo de rutenio en la propia fibra óptica es más intensa que la obtenida inmovilizándolo en silicona.

En cuanto a su capacidad para medir la concentración de oxígeno, el dispositivo con el complejo de rutenio se sometió a la misma prueba que en el caso previo de la eritrosina, para observar su sensibilidad a la variación de concentración de oxígeno gaseoso. Dado que la respuesta del rutenio sobre el estrechamiento al variar la concentración de oxígeno fue coherente, es decir, que la intensidad de la señal sufría cambios apreciables al cambiar un ambiente de N_2 puro a O_2 puro, tal y como puede apreciarse en la figura 6.14, se empleó este fluoróforo en el desarrollo del sensor, y los resultados obtenidos son los que se presentan en el capítulo siguiente.

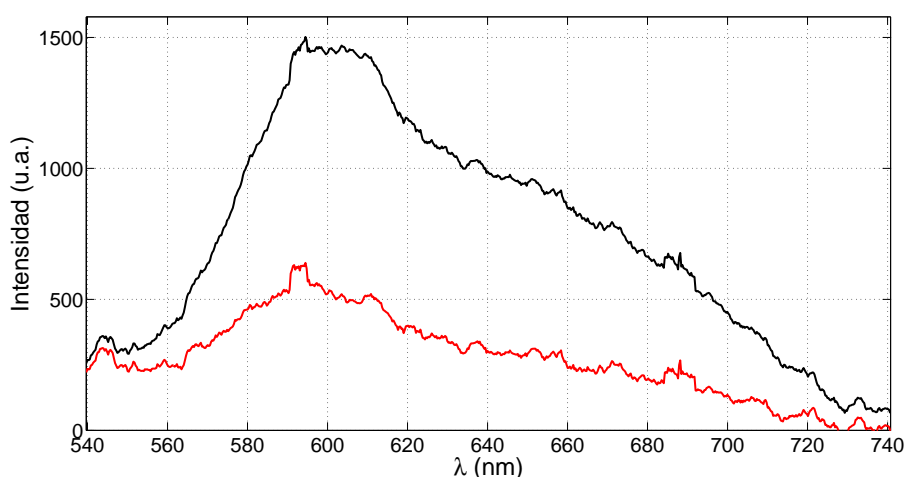


Figura 6.14: Rutenio inmovilizado en silicona. Variación de la intensidad de la señal fluorescente con la concentración de oxígeno: Línea negra, 100 % nitrógeno; línea roja, 100 % oxígeno.

6.5. Resumen

En los capítulos 4 y 5 se presentaron los estudios realizados para obtener la parte activa de nuestro dispositivo de medida. En particular, el capítulo 4 trata de los estrechamientos realizados localmente a la fibra para favorecer el acoplamiento de la luz, y el capítulo 5 trata de la incorporación del fluoróforo al sistema.

En este capítulo 6 se han caracterizado los dispositivos obtenidos en los capítulos anteriores. Se ha demostrado que los estrechamientos favorecen el acoplamiento de la luz externa al interior de la fibra y se ha señalado la influencia del ángulo de incidencia en dicho

acoplamiento.

Por otra parte se han caracterizado los dispositivos con diferentes métodos de inmovilización de fluoróforos. Se ha demostrado la posibilidad de utilizar la propia fibra óptica como matriz polimérica y la ventaja en cuanto a aumento de señal fluorescente recogida y estabilidad del sensor que esto conlleva.

Todas las demás matrices poliméricas han sido integradas satisfactoriamente en el sistema óptico ya que se ha recogido señal fluorescente y se ha observado el cambio en longitud de onda de los máximos de emisión con cada cambio de matriz polimérica.

De entre todas las opciones estudiadas con la información obtenida de esta caracterización global se escogió el complejo de rutenio inmovilizado sin matriz polimérica en la fibra óptica como parte activa de nuestro sensor.

Los resultados de la caracterización de este sensor de concentración de oxígeno se encuentran en el capítulo 7, a continuación.

Capítulo 7

Aplicación: medida de concentración de oxígeno gaseoso

En los capítulos anteriores se han explicado los distintos métodos estudiados para realizar estrechamientos en una fibra, capítulo 4; para incorporar un fluoróforo a la fibra óptica, capítulo 5; y se ha comprobado tanto que la señal fluorescente producida se acopla al interior de la fibra así como que varía con la concentración de oxígeno de manera suficiente como para ser analizada 6. En este apartado se desarrolla con detalle la medida de oxígeno en fase gaseosa.

7.1. Descripción del montaje de medida

La figura 7.1 muestra de forma esquemática el montaje experimental utilizado para llevar a cabo la caracterización de los sensores de oxígeno. De nuevo el sistema de medida consiste básicamente en iluminar lateralmente el estrechamiento con el fluoróforo incorporado para medir la señal de fluorescencia excitada que se acopla a la fibra. La señal se analiza en intensidad, en el dominio espectral y en el dominio temporal.

En particular, para el estudio de los estrechamientos más fluoróforos como sensores de oxígeno se utilizó un LED de máxima emisión a 421 nm, con una anchura a media altura (FWHM) de 15 nm. Para la caracterización como sensores de oxígeno, se añade al montaje experimental una cámara de gas en cuyo interior la concentración de oxígeno se varía de forma controlada. Mediante dos controladores de flujo Brooks BSLA5850, uno para cada

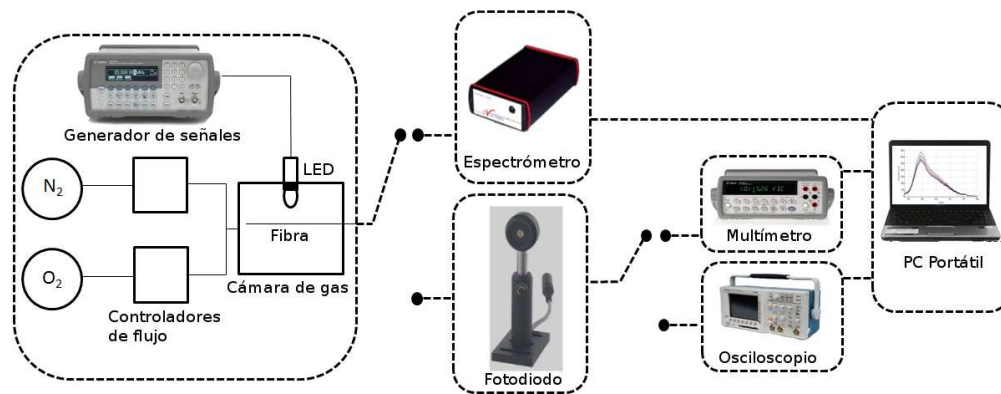


Figura 7.1: Montaje experimental para la caracterización del sensor de oxígeno.

gas, nitrógeno y oxígeno, de flujo máximo de 250 ml/min. La cámara de gas posee un espacio preparado a propósito para la introducción de un LED que ilumine lateralmente el estrechamiento. La fibra en su parte estrechada y con el fluoróforo añadido se introduce en la cámara para medir los cambios de la señal fluorescente al reaccionar el fluoróforo a los cambios en medio gaseoso. La señal se guía de nuevo hacia los diferentes sistemas de transducción, conectando la fibra a través de un conector SMA.

Además de estudiar la distribución espectral de la señal con el espectrómetro CCD (AvaSpec-2048), los tiempos de vida y el comportamiento se midieron utilizando un fotodiodo de ganancia variable de hasta 90 dB, con ancho de banda máximo de 10 MHz, como detector. El fotodiodo se conecta, dependiendo de la magnitud a medir, a un osciloscopio o a un multímetro que a su vez están conectados con un ordenador para registrar los datos que se obtienen. Dado que la cámara de gas se realizó por simplicidad de manera que el LED iluminara perpendicularmente el estrechamiento en la fibra, se colocó delante del fotodiodo un filtro paso-alto de longitud de onda de corte a 590 nm. Utilizando un ángulo adecuado de incidencia este filtro se puede suprimir.

Las medidas de concentración de oxígeno fueron realizadas con iluminación pulsada para obtener la mayor iluminancia posible sobre la fibra. El LED se alimentó mediante un generador de señales con una señal cuadrada de 1 kHz de frecuencia, de voltaje 3 a 5 V y con un ciclo de trabajo del 5%.

El tiempo de vida de la señal fluorescente está directamente relacionado con el cambio de concentración de oxígeno en la cámara de gas. La adquisición del tiempo de vida para cada concentración de oxígeno se realiza con el osciloscopio, que recibe la señal tras pasar

por el fotodiodo. El multímetro se emplea para cuantificar la respuesta temporal del sensor.

Para caracterizar los dispositivos desarrollados como sensor de oxígeno se realizaron diferentes pruebas. En particular, se midió la intensidad de la fluorescencia, su tiempo de vida y se realizó el análisis de su comportamiento dinámico frente a cambios dinámicos en la concentración de O_2 . Como puede verse en la figura 7.1 el sistema optoelectrónico es lo suficientemente modular como para permitir cambios rápidos en el equipo para realizar los diferentes experimentos. Así, el espectrómetro se utilizó para analizar la señal fluorescente generada por la fibra para distintas concentraciones de oxígeno.

Como ya se ha dicho, los estrechamientos estudiados son aquéllos en los que el complejo de rutenio está incorporado a la fibra usando el método de inmersión en acetona. Dos concentraciones de rutenio en acetona fueron usadas, menor de 0.02%, tipo I, y menor de 0.1%, tipo II atendiendo a la intensidad de fluorescencia necesaria para llevar a cabo cada prueba específica.

7.2. Medida de intensidad

El primer experimento llevado a cabo, con un sensor tipo I, fue el estudio de los cambios en la intensidad de la distribución espectral de la fluorescencia en función de la concentración de oxígeno. Una vez que la señal de excitación llega al fluoróforo embebido en el estrechamiento, la intensidad de la fluorescencia registrada por el espectrómetro varía al cambiar la concentración de oxígeno cercana al estrechamiento. Así, se estudió la respuesta del sistema a diferentes ratios nitrógeno/oxígeno cuando la concentración de oxígeno se varía de 0% a 100%, en pasos de 25%, mientras se mantiene el valor total de flujo (oxígeno más nitrógeno) a un valor constante de 100ml/min. Los ratios oxígeno:nitrógeno estudiados fueron 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 y 1:0. La figura 7.2 muestra los espectros de la señal fluorescente obtenidos con el sensor bajo distintas concentraciones de oxígeno. Las medidas fueron hechas en cada caso 5 minutos después de ajustar los controladores de flujo para permitir que la estabilización en la concentración del gas. Para reducir el fotoblanqueo del fluoróforo el estrechamiento fue iluminado solamente durante los 10 segundos en que se realiza la medida. Estos 10 segundos corresponden al promediado de 10 medidas cada una realizada con un tiempo de integración de 1 s. Como puede verse en la figura 7.2, el máximo de intensidad espectral a 591 nm no varía y tampoco varía la forma general del espectro registrado al

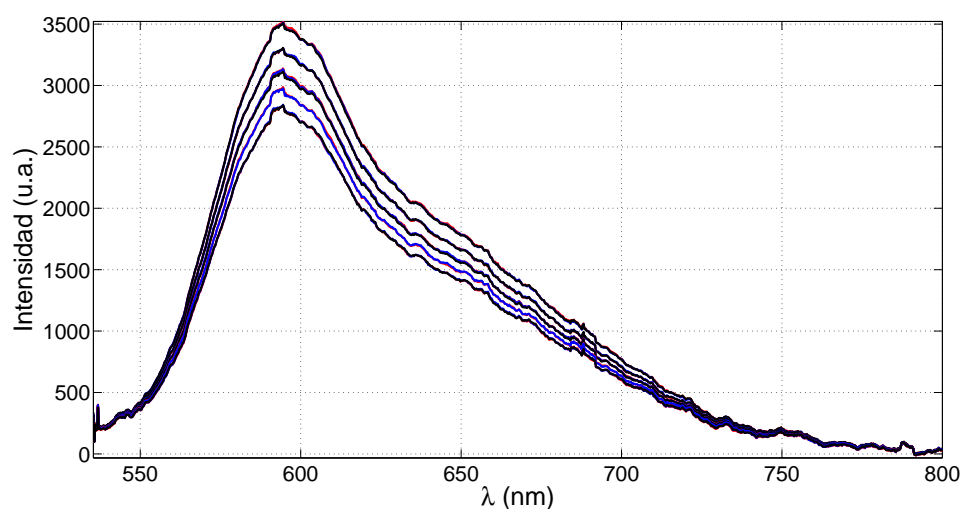


Figura 7.2: Variación de la intensidad en la señal de fluorescencia con la concentración de oxígeno. La intensidad de la señal fluorescente aumenta conforme la concentración de oxígeno decrece. De abajo a arriba cada espectro corresponde a una concentración oxígeno de 100 %, 75 %, 50 %, 25 % y 100 % respectivamente.

cambiar la concentración. Como era de esperar, el espectro de menor intensidad corresponde a una concentración de 100% de oxígeno y el de mayor intensidad a la concentración de 100% de nitrógeno. La figura 7.2 muestra por lo tanto la desactivación de fluorescencia que tiene lugar cuando la concentración de oxígeno cambia.

Para evaluar la respuesta del sensor se realizaron una serie de experimentos cambiando el ratio nitrógeno/oxígeno. Se estudió el cambio de la señal con el aumento progresivo de la concentración de oxígeno, con la disminución progresiva de esa concentración, así como ratios no consecutivos de concentraciones. Calculando los valores de la integral de la intensidad a media altura del pico de fluorescencia se realizó con ellos la gráfica de intensidades normalizadas respecto a concentración, representada en la figura 7.3. Como se puede ver, esta gráfica sigue la ecuación de Stern-Volmer 3.7, siendo posible obtener un valor para la constante de Stern-Volmer K_{SV} de 0.0026 a partir de su pendiente. Este valor proporciona una medida de la sensibilidad del sensor y es comparable con el valor de otros sensores del mismo complejo de rutenio $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ embebido en matrices de silicona [6].

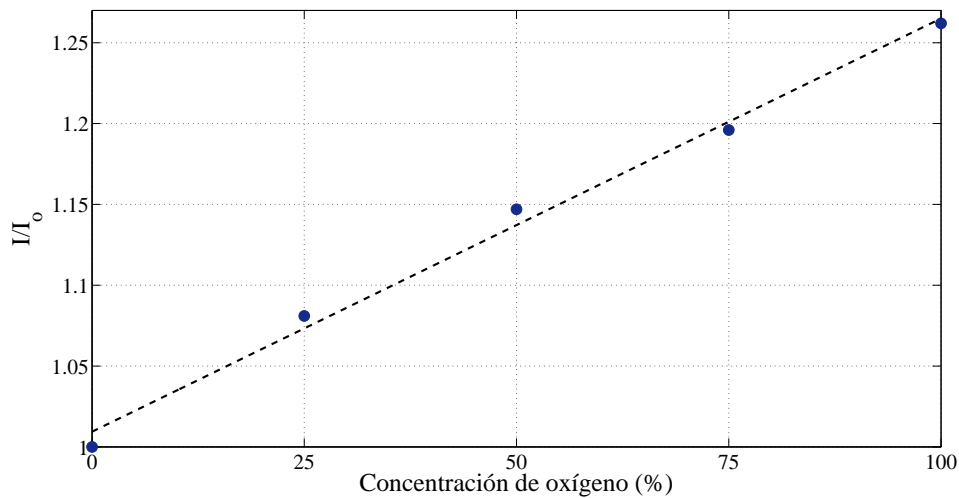


Figura 7.3: Gráfica de Stern-Volmer de la fluorescencia integrada del complejo $[Ru(bpy)_3]^{2+} Cl_2H_2O$ en una fibra estrechada bajo iluminación lateral respecto a la concentración de oxígeno. El ajuste lineal proporciona una constante de Stern-Volmer $K_{SV}=0.0026$.

7.3. Medida de tiempos de vida

En la segunda prueba realizada se midió el tiempo de vida de la fluorescencia en función de la concentración de oxígeno, sustituyendo el espectrómetro empleado en las medidas anteriores por un fotodiodo conectado a un osciloscopio, como se ve en la figura 7.1. En este caso la incorporación del complejo de rutenio a la parte activa se realizó con un sensor tipo II, lo que supone un incremento en la concentración del fluoróforo en el dispositivo. Este aumento en la concentración de fluoróforo proporciona la señal necesaria para llevar a cabo las medidas con el montaje experimental que se va a emplear. En todos los experimentos que siguen el estrechamiento se iluminó lateralmente con una señal pulsada de corta duración, de frecuencia de 1 kHz, amplitud 2 V, offset de 3 V, 50 μs de duración y ciclo de trabajo de 5%). La ganancia y el ancho de banda del sistema de detección eran de 30 dB y 10 MHz respectivamente, éste último necesario por los tiempos de vida del orden de microsegundos esperados.

La intensidad de la fluorescencia presenta decaimiento monoexponencial, como se ve en la ecuación 7.1, de la que se puede obtener el tiempo de vida a través de una gráfica $\log I(T)$ vs t .

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \quad (7.1)$$

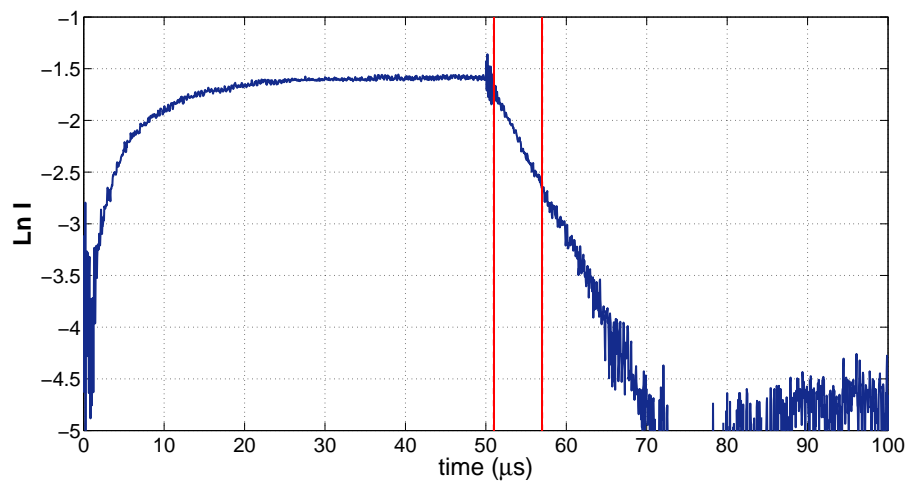


Figura 7.4: Decaimiento en la intensidad de la señal fluorescente. Las líneas rojas marcan el intervalo usado en los cálculos de tiempo de vida.

Para tener en cuenta solamente la pendiente correspondiente al decaimiento del fluoróforo, el análisis se realizó con un ajuste de mínimos cuadrados a la recta de los datos medidos, despreciando los datos cercanos al final del pulso de excitación. El intervalo usado en los cálculos fue del orden de $6 \mu\text{s}$. La figura 7.4 muestra el decaimiento de la intensidad con el tiempo y en ella se marca el intervalo de tiempo empleado.

Los resultado de los cálculos se representan en la figura 7.5 donde se muestran los tiempos

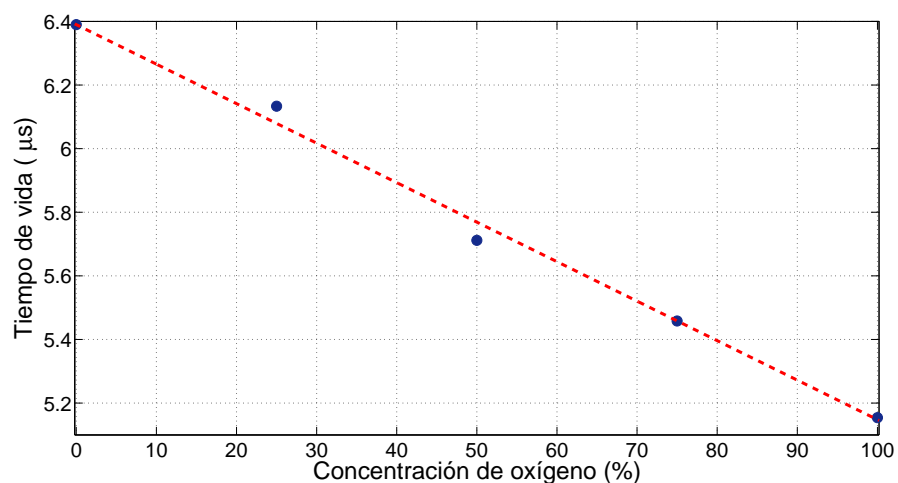


Figura 7.5: Tiempo de vida respecto al cambio de concentración de oxígeno de la fluorescencia de $[Ru(bpy)_3]^{2+}Cl_2H_2O$. El fluoróforo está embebido en un estrechamiento en fibra de PMMA y es excitado bajo iluminación lateral.

de vida asociados a cada valor de la concentración de oxígeno. Como puede observarse, el rango de los tiempos de vida medidos para el complejo de rutenio utilizado está entre 5.2 μs -6.4 μs ($\pm 0.1 \mu\text{s}$) y muestran el comportamiento esperado de disminución de tiempo de vida conforme aumenta la concentración de oxígeno.

7.4. Respuesta dinámica

Finalmente, se estudió la respuesta dinámica del sensor monitorizando su respuesta temporal frente a variaciones en la concentración de oxígeno. El dispositivo estudiado es de tipo II y, en este caso, para obtener una lectura continua de la respuesta del sensor el LED pulsado se mantuvo encendido durante todo el tiempo que duró el experimento, ajustando la ganancia del detector en 70 dB y con un ancho de banda de 60 kHz.

El resultado se muestra en la figura 7.6, donde se registran los cambios en intensidad conforme la concentración de oxígeno cambia. El tiempo de respuesta medido al pasar de oxígeno al 100% a nitrógeno al 100% es de cerca de 28 s, aunque parte de ese tiempo puede deberse al tiempo que el gas necesita para estabilizar la concentración. Esta respuesta temporal consecuencia de la adsorción superficial del complejo de rutenio es relativamente baja y es adecuada para aplicaciones en las que la concentración de oxígeno varía rápidamente.

Como puede verse, las medidas se mantienen constantes una vez que la concentración del gas se ha estabilizado. Se puede observar una pequeña anomalía cerca de 900 s. Esta anomalía no proviene del sensor mismo sino de una fluctuación no planeada en la concentración de los gases que se produjo al fijar los valores en los controladores de flujo. Dado que ilustra la respuesta transitoria del sensor, consideramos la fluctuación suficientemente interesante como para mostrarla junto a los demás resultados, que muestran una medida constante con la concentración de oxígeno. En este caso, como era de esperar ya que el LED se mantuvo encendido durante todo el experimento, se puede observar cierto grado de fotoblanqueo tras 15 minutos de operación.

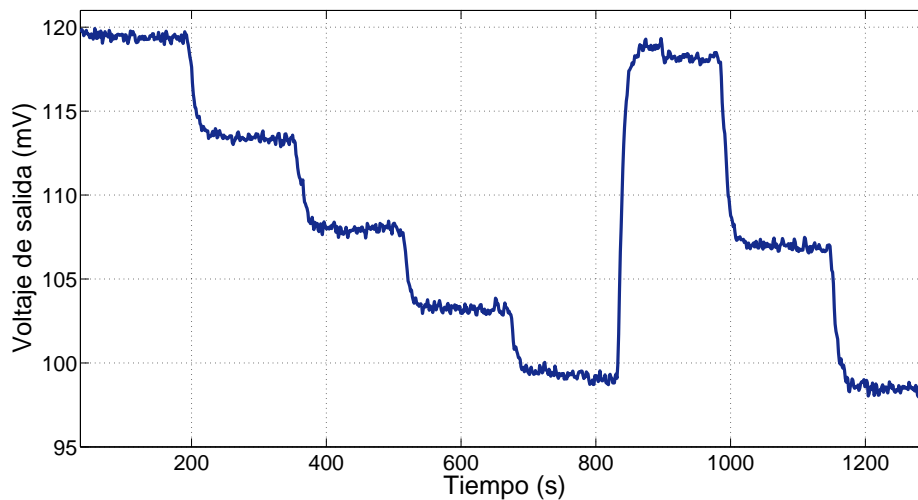


Figura 7.6: Respuesta temporal del sensor de oxígeno desarrollado. Cada valor de la concentración de oxígeno se mantiene durante 3 minutos. El sensor se mantiene iluminado durante toda la duración del experimento.

7.5. Añadido de una referencia

Todos estos resultados muestran la viabilidad de usar una fibra de polímero estrechada localmente y en la que se ha embebido un fluoróforo como sensor de oxígeno. Sin embargo, la mayoría de las medidas son medidas de intensidad: esto significa que cualquier fluctuación en la intensidad del LED o incluso cualquier curvatura indeseada en la fibra puede llevar a una lectura incorrecta de la concentración de oxígeno. Para paliar este efecto, es interesante el uso de una referencia de intensidad. En nuestro caso se ha añadido un segundo fluoróforo en la región estrechada para poder monitorizarla y asegurar que la intensidad de excitación se mantiene constante realmente. Este segundo fluoróforo es una de las tintas comerciales al agua, con un tiempo de vida lo suficientemente corto como para no detectar cambios en la concentración de oxígeno. Su pico de absorción se encuentra en 438 nm, lo que también resulta muy conveniente para nuestro montaje experimental al poder ser excitado con el mismo LED que excita el fluoróforo sensible a la variación de la concentración de oxígeno.

Usando un sensor de tipo II, la intensidad fue analizada empleando el montaje basado en la medida de distribución espectral, con un tiempo de integración de 500 ms y una media de 2 escaneos por medida, esto es, con un tiempo total de medida de 1 s. La concentración de oxígeno en la cámara de gas se aumentó siguiendo los mismos ratios que en el mismo tipo de experimento anterior, es decir 0:1, 1:3, 1:1, 3:1 y 1:0. Como puede verse en la

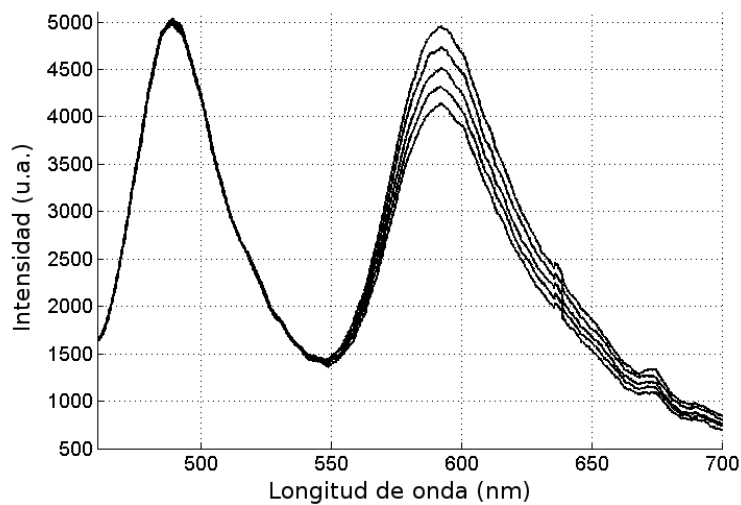


Figura 7.7: Espectro obtenido con dos fluoróforos presentes en el mismo estrechamiento al variar la concentración de oxígeno. En particular el fluoróforo de base acuosa, de máximo de emisión en 488 nm, y el complejo de rutenio de máximo de emisión en 591 nm. Solo el complejo de rutenio muestra sensibilidad al cambio de concentración de oxígeno.

figura 7.7 aparecen dos picos correspondientes a los dos fluoróforos, esto es, al complejo de rutenio en 591nm y a la tinta acuosa en 488 nm. Puede verse también que el cambio en la concentración de oxígeno afecta solamente a la señal fluorescente del complejo de rutenio, mientras que la intensidad del pico del segundo fluoróforo se mantiene constante. Una gráfica de Stern-Volmer para el pico de rutenio muestra un ajuste con los mismos resultados que los mostrados en la figura 7.3. Por lo tanto la sensibilidad del sensor no se ve afectada, dado que K_{SV} mantiene su valor, y el segundo fluoróforo proporciona una señal constante que puede ser usada como referencia de la señal de excitación, en caso de que la fuente de iluminación varíe su intensidad con el tiempo debido a factores externos.

Todos los experimentos realizados, resumidos en la tabla 7.1 muestran la viabilidad de obtener un sensor de oxígeno con un comportamiento comparable a otros métodos presentes en la literatura, pero con un proceso de fabricación mucho más simplificado y sencillo. El uso de un segundo fluoróforo, además, proporciona una ventaja adicional al procurar una señal de referencia para medidas durante largos periodos de tiempo en entornos hostiles.

Experimento	Método	Ganancia/ancho de banda	Tiempo de integración	[Fluoróforo]
I (fluorescencia)	Espectral	NA	1s, avg10	I
τ	Intensidad instantánea	30db/10MHz	NA	II
Respuesta dinámica	Intensidad total	70dB/60kHz	NA	II
I (referencia)	Espectral	NA	0.5s, avg2	II

Tabla 7.1: Resumen de experimentos realizados donde I es intensidad, τ es tiempo de vida y NA significa no aplicable

7.6. Resumen

En este capítulo se han expuesto los resultados de la caracterización de nuestro dispositivo de medida como sensor de oxígeno.

Se ha comprobado que el dispositivo compuesto por el estrechamiento más el fluoróforo $[Ru(bpy)_3]^{2+}Cl_2H_2O$ integrado puede actuar como sensor de oxígeno al recoger las variaciones de intensidad de la señal fluorescente con la concentración de oxígeno.

Se ha demostrado por primera vez en este tipo de sensores que la propia fibra óptica de polimetilmetacrilato puede servir de matriz en la que incluir el fluoróforo de forma localizada. De esta manera, se ha demostrado que es posible la integración del fluoróforo en el sistema óptico sin utilizar ninguna matriz polimérica ajena a la fibra. Este resultado lleva consigo la simplificación del proceso de incorporación de fluoróforos a este tipo de sensores.

Se ha comprobado que el bloqueo de fluorescencia sigue la ley de Stern-Volmer y se ha deducido la sensibilidad del sensor, similar a aquellos existentes en la literatura que utilizan matrices poliméricas ajenas a la fibra óptica.

Los cambios en la concentración de oxígeno se han monitorizado tanto a través de los cambios en la intensidad como a través de los cambios en el tiempo de vida de la señal fluorescente: la primera opción proporciona un método rápido y sencillo de medida; la segunda opción por su parte elimina la influencia que una variación en la fuente de luz pueda tener en la medida final pero a un mayor coste del sistema de medida.

La respuesta temporal del sensor ha sido determinada de nuevo ofreciendo valores similares a los que proporcionan sensores previos.

Para finalizar, y como novedad, hemos introducido un segundo fluoróforo en el mismo espacio en el que se encuentra el fluoróforo sensible a la magnitud a medir. Este segundo fluoróforo, inerte a los cambios de concentración de oxígeno, proporciona una referencia a la hora de medir en intensidad para poder detectar cualquier fluctuación en la fuente de luz.

Capítulo 8

Conclusiones. Propuestas de trabajo futuro

Esta tesis ha presentado nuestro estudio acerca de la realización de dispositivos de medida de fibra óptica de polímero. En particular, se ha demostrado la posibilidad de conseguir sensores basados en fluorescencia bajo iluminación lateral en los que el fluoróforo se incorpora al sistema óptico en estrechamientos realizados localmente en la fibra.

En los primeros capítulos de la tesis se ha introducido el estado del arte tanto de sensores de fibra óptica como de sensores para medir oxígeno. El resto de los capítulos detallan el análisis efectuado de los diferentes factores que conforman el sensor. Los resultados y las propuestas de trabajo futuro de esta tesis se resumen a continuación.

8.1. Conclusiones

- Se han estudiado dos métodos para estrechar localmente una fibra de manera que se facilite el acoplamiento de luz externa. Se ha comprobado que el estrechamiento químico produce resultados fácilmente reproducibles pero solo un perfil de estrechamiento, mientras que el estrechamiento termomecánico por su parte es más complejo pero a cambio ofrece más versatilidad permitiendo diferentes geometrías.
- Se han caracterizado y comparado los distintos estrechamientos conseguidos, tanto en su capacidad para acoplar luz de una fuente difusa como en la dependencia con el ángulo incidente de una fuente de luz direccional. Se ha demostrado que los

estrechamientos mejoran el acoplo de la señal a la fibra bajo iluminación lateral. Este aumento en la intensidad de la señal acoplada mejora la relación señal-ruido y sirve de base para desarrollar sensores con esta configuración.

- Se ha comprobado que se pueden realizar varios estrechamientos en una misma fibra siempre y cuando los estrechamientos ya presentes soporten la tensión a la que se somete a la fibra al realizar los siguientes estrechamientos.
- En cuanto a la incorporación de fluoróforos a la fibra se han empleado distintos métodos para integrar un fluoróforo al estrechamiento que han sido posteriormente estudiados y caracterizados.
- La inmovilización de fluoróforos de base acuosa ha sido efectuada con éxito. Se ha desarrollado un nuevo método de incorporación de un fluoróforo a la fibra de forma localizada, utilizando el calor presente en el método de estrechamiento termomecánico para difundir el fluoróforo previamente depositado hacia el interior de la fibra. El estrechamiento resultante tiene el fluoróforo embebido en la fibra y presenta mayor intensidad en la señal fluorescente que en el caso en el cual el fluoróforo es simplemente depositado sobre la fibra, tras la realización del estrechamiento.
- Se ha caracterizado el comportamiento de una fibra con dos estrechamientos, en cada uno de los cuales se ha depositado un fluoróforo diferente. Los resultados obtenidos abren la puerta a la realización de sensores con multiplexado en longitud de onda.
- También se han inmovilizado con éxito en distintas matrices poliméricas fluoróforos con presentación en forma de polvo. Al usar distintos materiales como matrices se ha observado el cambio de longitud de onda que experimenta la señal fluorescente producida, a causa del cambio en el entorno químico alrededor del fluoróforo.
- Así mismo, se ha incorporado el fluoróforo mediante la introducción del estrechamiento en una solución del fluoróforo en acetona. Este último método ha sido el utilizado para realizar los sensores de concentración de oxígeno que se han propuesto como prueba de concepto.
- Con las técnicas desarrolladas en cuanto a fabricación de estrechamientos e incorporación de fluoróforo se ha realizado un sensor de concentración de oxígeno gaseoso. El estrechamiento local se ha realizado termomecánicamente y el fluoróforo

se ha incorporado directamente a la fibra sin necesidad de inmovilizarlo en una matriz polimérica. El método empleado para la integración del fluoróforo en la fibra óptica ha sido la introducción del estrechamiento en una solución de fluoróforo en acetona.

- El sensor ha sido caracterizado y su respuesta temporal es semejante al de otros sensores de oxígeno presentes en la literatura. Sin embargo, es el único en el que la fibra óptica ejerce de matriz polimérica inmovilizadora. La incorporación local del fluoróforo al estrechamiento resulta así más sencilla y el sensor más duradero.
- Nuestro sensor simplifica también el sistema de transducción necesario para recoger y analizar las señales proporcionadas: se emplearon solamente un espectrómetro para las medidas en intensidad; un fotodiodo y osciloscopio para las medidas de tiempo de vida y un multímetro para medir la respuesta temporal.
- En el estrechamiento de este sensor también se ha incluido otro fluoróforo que actúa como referencia de las fluctuaciones en intensidad de la fuente de luz. Se comprobó que la coexistencia de los dos fluoróforos es viable y que no afecta a la medida de la concentración de oxígeno.

Por último, es importante señalar que los dispositivos de medida presentados en esta tesis resuelven los dos problemas asociados a los sensores basados en fluorescencia que se mencionaron en la introducción: mejorar el bajo cociente señal-ruido y la incorporación del fluoróforo a matrices poliméricas y su posterior integración en el sistema óptico. Hemos comprobado que los estrechamientos y la incorporación directa del fluoróforo en ellos proporciona una mejora en la relación señal-ruido. En este resultado también influye la iluminación, lateral, empleada, que es capaz de excitar más moléculas de fluoróforo que la luz guiada por el interior de la fibra. En cuanto al otro problema descrito, hemos presentado el primer sensor de fibra óptica en el que la fibra actúa a la vez tanto de matriz polimérica en la que se incluye el fluoróforo, como de guía óptica que recoge la señal producida.

8.2. Propuestas de trabajo futuro

Resultaría interesante como propuesta de trabajo futuro la caracterización completa del método termomecánico para mejorar la reproducibilidad de algunas de las geometrías mencionadas en esta tesis, como la cadena de estrechamientos realizadas de una sola vez.

Los estrechamientos proporcionan no solo una ventaja a la hora de diseñar sensores sino también una herramienta muy poderosa para llevar a cabo otro tipo de estudios. Así, podrían utilizarse para estudiar las propiedades de los depósitos de materiales biopoliméricos, como por ejemplo, la relación entre el grosor del depósito y la difusión de oxígeno en el mismo si incorporamos un material fluoróforo como los empleados en esta tesis para analizar la intensidad de la señal fluorescente. También puede resultar interesante la incorporación de fibras estrechadas con fluorescencia localizada a dispositivos optofluídicos.

Una vez comprobado que se puede utilizar este montaje de estrechamiento más fluoróforo para medir la concentración de oxígeno un trabajo futuro sería estudiar la incorporación de diferentes fluoróforos que provean de señal variable según las condiciones en las que se encuentre la fibra. No solamente intentar incorporarlos en el mismo estrechamiento sino, aprovechando la posibilidad mencionada anteriormente de multiplexado, incorporarlos a distintos estrechamientos para estudiar la medida de distintas magnitudes a lo largo de la fibra óptica.

Apéndice A

Publicaciones a que ha dado lugar esta tesis

A.1. Publicaciones en revistas internacionales por revisión por pares

- Improved fluorescence signal with tapered polymer optical fibers under side-illumination. *Sensors and Actuators B: Chemical*, volume 146, 1, 190-194, 2010.
- Multiple fluorescence sensing with side-pumped tapered polymer fiber. *Sensors and Actuators B: Chemical*, volume 157, 2, 560-564, 2011.
- Tapered polymer optical fiber oxygen sensor based on fluorescence-quenching of an embedded fluorophore. *Sensors and Actuators B: Chemical*, volume 184, 31, 64-69, 2013.

A.2. Congresos internacionales

- Characterization of tapered polymer optical fibers under side illumination for fluorescence sensing applications. *Proceedings of SPIE*, volume 7753, 77535S, 2011.
- Simple oxygen gas sensor based on side-illuminated polymer optical fiber. Fifth European Workshop on Optical Fibre Sensors, 879410-879410, International Society for Optics and Photonics, 2013.

- Increase on fluorescence signal collection on side-illuminated polymer optical fiber tapered sensors. Europtrode X. Book of abstracts 10th European Conference on Optical Chemical and Biosensors.

A.3. Congresos nacionales

- Characterization of tapered polymer optical fibers under side illumination for fluorescence sensing applications. Libro de Actas de la VII Reunión Española de Optoelectrónica, 2011.
- Bloqueo de la fluorescencia de un complejo de rutenio embebido en una fibra óptica de polímero estrechada. Aplicación a la medida de la concentración de oxígeno en fase gaseosa. Libro de Actas de la VIII Reunión Española de Optoelectrónica, 2013.

Bibliografía

- [1] G. Agrawal, “Fiber-optic communication systems 3rd ed.,” 2002.
- [2] J. M. Senior and M. Y. Jamro, *Optical fiber communications: principles and practice*. Pearson College Division, 2008.
- [3] A. Méndez and T. F. Morse, *Specialty optical fibers handbook*. Academic Press, 2011.
- [4] “Refractive index database,” <http://www.refractiveindex.info>. Accedido en 2013.
- [5] J. R. Stetter, W. R. Penrose, and S. Yao, “Sensors, chemical sensors, electrochemical sensors, and ecs,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 2, pp. S11–S16, 2003.
- [6] R. Ramamoorthy, P. Dutta, and S. Akbar, “Oxygen sensors: materials, methods, designs and applications,” *Journal of materials science*, vol. 38, no. 21, pp. 4271–4282, 2003.
- [7] J. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, vol. 1. Springer, 2006.
- [8] J. Zubia and J. Arrue, “Plastic optical fibers: An introduction to their technological processes and applications,” *Optical Fiber Technology*, vol. 7, no. 2, pp. 101–140, 2001.
- [9] D. Colladon, “On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream,” *Comptes Rendus*, vol. 15, pp. 800–802, 1842.
- [10] J. Baird, 1928. British Patent 285, 738.
- [11] C. Hansell, 1930. US Patent 1, 751, 584.
- [12] H. Lamm, “Biegsame optische gerate,” *Z Instrumentenk*, vol. 50, p. 579, 1930.

- [13] A. van Heel, "A new method of transporting optical images without aberrations," 1954.
- [14] H. Hopkins and N. Kapany, "A flexible fibrescope, using static scanning," 1954.
- [15] H. Hopkins and N. Kapany, "Transparent fibres for the transmission of optical images," *Journal of Modern Optics*, vol. 1, no. 4, pp. 164–170, 1955.
- [16] B. Brien, "Optical image forming devices," Mar. 4 1958. US Patent 2,825,260.
- [17] B. Hirschowitz, "Flexible light transmitting tube," Nov. 28 1961. US Patent 3,010,357.
- [18] M. Dietrich, "Light transmission optics," 1982.
- [19] A. Snyder and J. Love, *Optical waveguide theory*, vol. 190. Springer, 1983.
- [20] T. Kaino, "Absorption losses of low loss plastic optical fibers," *Jpn. J. Appl. Phys.* 1, vol. 24, no. 12, pp. 1661–1665, 1985.
- [21] H.-D. Reidenbach and F. Bodem, "Investigation of various transmission properties and launching techniques of plastic optical fibres suitable for transmission of high optical powers," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 7, no. 5, pp. 355–360, 1975.
- [22] R. Hirose, M. Asai, A. Kondo, and Y. Koike, "Graded-index plastic optical fiber prepared by the coextrusion process," *Applied optics*, vol. 47, no. 22, pp. 4177–4185, 2008.
- [23] B. Hirschowitz, "A personal history of the fiberscope.," *Gastroenterology*, vol. 76, no. 4, p. 864, 1979.
- [24] O. Wolfbeis, "Fiber-optic chemical sensors and biosensors," *Analytical Chemistry-Washington DC-*, vol. 74, no. 12, pp. 2663–2678, 2002.
- [25] O. Wolfbeis, "Fiber-optic chemical sensors and biosensors," *Anal. Chem*, vol. 80, no. 12, pp. 4269–4283, 2008.
- [26] B. Gupta and B. Gupta, *Fiber Optic Sensors: Principles and Applications*. New India Publishing, 2006.
- [27] J. López-Higuera, *Optical sensors*. Ed. Universidad de Cantabria, 1998.

- [28] N. Ioannides, D. Kalymnios, and I. Rogers, “A pof-based displacement sensor for use over long ranges,” *Proc. 4th POF*, vol. 95, pp. 157–161, 1995.
- [29] J. W. Berthold, “Historical review of microbend fiber-optic sensors,” *Lightwave Technology, Journal of*, vol. 13, no. 7, pp. 1193–1199, 1995.
- [30] A. Leung, P. M. Shankar, and R. Mutharasan, “A review of fiber-optic biosensors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 125, no. 2, pp. 688–703, 2007.
- [31] B. H. Lee, Y. H. Kim, K. S. Park, J. B. Eom, M. J. Kim, B. S. Rho, and H. Y. Choi, “Interferometric fiber optic sensors,” *Sensors*, vol. 12, no. 3, pp. 2467–2486, 2012.
- [32] A. K. Sharma, R. Jha, and B. Gupta, “Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review,” *Sensors Journal, IEEE*, vol. 7, no. 8, pp. 1118–1129, 2007.
- [33] W. W. Morey, G. Meltz, and W. H. Glenn, “Fiber optic bragg grating sensors,” in *OE/FIBERS’89*, pp. 98–107, International Society for Optics and Photonics, 1990.
- [34] W. C. Michie, B. Culshaw, S. S. Roberts, and R. Davidson, “Fiber optic technique for simultaneous measurement of strain and temperature variations in composite materials,” in *OE Fiber-DL tentative*, pp. 342–355, International Society for Optics and Photonics, 1991.
- [35] K. Grattan and T. Sun, “Fiber optic sensor technology: an overview,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 82, no. 1, pp. 40–61, 2000.
- [36] H. Poisel, M. Lubber, and O. Ziemann, “Pof sensors for automotive and industrial use come of age,” in *Proc. 14th Intl. Conf. Polymer Optical Fiber*, pp. 285–289, 2005.
- [37] B. Chiron, “Highly efficient plastic optical fluorescent fibers and sensors,” in *Plastic Optical Fibers*, pp. 86–95, International Society for Optics and Photonics, 1991.
- [38] L. Bilro, N. Alberto, J. Pinto, and R. Nogueira, “Optical sensors based on plastic fibers,” *Sensors*, vol. 12, no. 9, pp. 12184–12207, 2012.
- [39] O. Ziemann, J. Krauser, P. Zamzow, and W. Daum, *POF handbook: optical short range transmission systems*. Springer, 2008.
- [40] M. Al and T. Morse, “Specialty optical fibres hand book,” 2007.

- [41] G.-D. Khoe, A. Koonen, P. van Bennekom, H. van den Boom, A. Ng'oma, and I. T. Monroy, "High capacity polymer optical fibre systems," in *Optical Communication, 2002. ECOC 2002. 28th European Conference on*, vol. 2, pp. 1–2, IEEE, 2002.
- [42] A. Tanaka, H. Sawada, T. Takoshima, and N. Wakatsuki, "New plastic optical fiber using polycarbonate core and fluorescence-doped fiber for high temperature use," *Fiber & Integrated Optics*, vol. 7, no. 2, pp. 139–158, 1988.
- [43] T. Kaino, M. Fujiki, and S. Nara, "Low-loss polystyrene core-optical fibers," *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 12, pp. 7061–7063, 1981.
- [44] Y. Koike, "Pof from the past to the future," in *International Conference on POF & Applications*, vol. 7, pp. 1–8, 1998.
- [45] Y. Koike, "High-bandwidth, low-loss polymer fibres," *Fiber Optics Weekly Update*, p. 191, 1996.
- [46] S. Teshima and H. Munekuni, "Multi-core pof for high-speed data transmission," *POF1998, Berlin, Germany*, pp. 135–142, 1998.
- [47] K. Kuang, S. Quek, C. Koh, W. Cantwell, and P. Scully, "Plastic optical fibre sensors for structural health monitoring: a review of recent progress," *Journal of sensors*, vol. 2009, 2009.
- [48] C. M. Cordeiro, M. A. Franco, G. Chesini, E. C. Barretto, R. Lwin, C. B. Cruz, and M. C. Large, "Microstructured-core optical fibre for evanescent sensing applications," *Opt. Express*, vol. 14, no. 26, pp. 13056–13066, 2006.
- [49] K. Peters, "Polymer optical fiber sensors—a review," *Smart Materials and Structures*, vol. 20, no. 1, p. 013002, 2010.
- [50] A. Cusano, A. Cutolo, and J. Albert, *Fiber Bragg Grating Sensors: Recent Advancements, Industrial Applications and Market Exploitation*. Bentham Science Publishers, 2011.
- [51] T. Ishigure, M. Hirai, M. Sato, and Y. Koike, "Graded-index plastic optical fiber with high mechanical properties enabling easy network installations. i," *Journal of applied polymer science*, vol. 91, no. 1, pp. 404–409, 2004.

- [52] Y. Zhao, W. Lu, Y. Ma, S. Kim, S. Ho, and T. Marks, "Polymer waveguides useful over a very wide wavelength range from the ultraviolet to infrared," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 19, pp. 2961–2963, 2000.
- [53] K. Murphy, S. Zhang, and V. Karbhari, "Effect of concrete based alkaline solutions on short term response of composites," *Society for the Advancement of Material and Process Engineering, Evolving and Revolutionary Technologies for the New Millennium*, vol. 44, pp. 2222–2230, 1999.
- [54] M. Remouche, R. Mokdad, A. Chakari, and P. Meyrueis, "Intrinsic integrated optical temperature sensor based on waveguide bend loss," *Optics & Laser Technology*, vol. 39, no. 7, pp. 1454–1460, 2007.
- [55] Z. Zhang, P. Zhao, P. Lin, and F. Sun, "Thermo-optic coefficients of polymers for optical waveguide applications," *Polymer*, vol. 47, no. 14, pp. 4893–4896, 2006.
- [56] M. Silva-López, A. Fender, W. MacPherson, J. Barton, J. Jones, D. Zhao, H. Dobb, D. Webb, L. Zhang, and I. Bennion, "Strain and temperature sensitivity of a single-mode polymer optical fiber," *Optics letters*, vol. 30, no. 23, pp. 3129–3131, 2005.
- [57] H. Liu, G. Peng, and P. Chu, "Thermal tuning of polymer optical fiber bragg gratings," *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 13, no. 8, pp. 824–826, 2001.
- [58] H. Liu, H. Liu, and G. Peng, "Tensile strain characterization of polymer optical fibre bragg gratings," *Optics communications*, vol. 251, no. 1, pp. 37–43, 2005.
- [59] A. H. W. Daum and U. Strecker, "Influence of chemicals on the durability of polymer optical fibers," *Proc. Third International Conference on Plastic Optical Fibres and Applications POF'94*, pp. 111–114, 1994.
- [60] "Cytos technical information," <http://www.agcce.eu.com/CYTOP/TechInfo.asp>.
Accedido en 2013.
- [61] M. C. Large, D. Blacket, and C.-A. Bunge, "Microstructured polymer optical fibers compared to conventional pof: novel properties and applications," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 10, no. 7, pp. 1213–1217, 2010.

- [62] J. Jensen, P. Hoiby, G. Emiliyanov, O. Bang, L. Pedersen, and A. Bjarklev, "Selective detection of antibodies in microstructured polymer optical fibers," *Optics Express*, vol. 13, no. 15, pp. 5883–5889, 2005.
- [63] J. M. Fini, "Microstructure fibres for optical sensing in gases and liquids," *Measurement Science and Technology*, vol. 15, no. 6, p. 1120, 2004.
- [64] H. Dobb, K. Kalli, and D. Webb, "Measured sensitivity of arc-induced long-period grating sensors in photonic crystal fibre," *Optics communications*, vol. 260, no. 1, pp. 184–191, 2006.
- [65] C. Lethien, C. Loyez, J.-P. Vilcot, N. Rolland, and P. A. Rolland, "Exploit the bandwidth capacities of the perfluorinated graded index polymer optical fiber for multi-services distribution," *Polymers*, vol. 3, no. 3, pp. 1006–1028, 2011.
- [66] A. Vijayan, S. Gawli, A. Kulkarni, R. Karekar, and R. Aiyer, "An optical fiber weighing sensor based on bending," *Measurement Science and Technology*, vol. 19, no. 10, p. 105302, 2008.
- [67] B. Regez, M. Sayeh, A. Mahajan, and F. Figueroa, "A novel fiber optics based method to measure very low strains in large scale infrastructures," *Measurement*, vol. 42, no. 2, pp. 183–188, 2009.
- [68] K. Kuang, W. Cantwell, and P. Scully, "An evaluation of a novel plastic optical fibre sensor for axial strain and bend measurements," *Measurement Science and Technology*, vol. 13, no. 10, p. 1523, 2002.
- [69] A. Babchenko, Z. Weinberger, N. Itzkovich, and J. Maryles, "Plastic optical fibre with structural imperfections as a displacement sensor," *Measurement Science and Technology*, vol. 17, no. 5, p. 1157, 2006.
- [70] G. Perrone, M. Olivero, A. Vallan, A. Carullo, and A. Neri, "Long term in-situ test of a low-cost fiber-based crack monitoring system," in *Sensors, 2008 IEEE*, pp. 325–328, IEEE, 2008.
- [71] L. Winkler, "Die bestimmung des im wasser geltsten sauerstoffes und die ltslichkeit des sauerstoffes im wasser," *Bet. dt. chem. Ges*, vol. 21, no. 2843, p. 22, 1888.

- [72] M. Hitchman, "Measurement of dissolved oxygen," *John Wiley and Sons, New York N. Y. 1978. 255*, 1978.
- [73] G.-L. Tan, X.-J. Wu, L.-R. Wang, and Y.-Q. Chen, "Investigation for oxygen sensor of LaF_3 thin film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 34, no. 1, pp. 417–421, 1996.
- [74] K. Sridhar and J. Blanchard, "Electronic conduction in low oxygen partial pressure measurements using an amperometric zirconia oxygen sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 59, no. 1, pp. 60–67, 1999.
- [75] M. Dilhan, D. Estève, A. Gué, O. Mauvais, and L. Mercier, "Electrochemical oxygen microsensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 27, no. 1, pp. 401–403, 1995.
- [76] Y. Amao, "Probes and polymers for optical sensing of oxygen," *Microchimica Acta*, vol. 143, no. 1, pp. 1–12, 2003.
- [77] Y. Xu, X. Zhou, and O. T. Sorensen, "Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 65, no. 1, pp. 2–4, 2000.
- [78] H. Lee, W. Hwang, *et al.*, "Enhancing the sensitivity of oxygen sensors through the photocatalytic effect of SnO_2/TiO_2 film," *Materials transactions*, vol. 46, no. 8, p. 1942, 2005.
- [79] J. Choi, I. Hwang, S. Kim, J. Park, S. Park, U. Jeong, Y. Kang, and J. Lee, "Design of selective gas sensors using electrospun Pd -doped SnO_2 hollow nanofibers," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 150, no. 1, pp. 191–199, 2010.
- [80] V. Bochenkov and G. Sergeev, "Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures," *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, pp. 31–52, 2010.
- [81] V. Aroutiounian, "Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells," *International journal of hydrogen energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1145–1158, 2007.
- [82] G. Korotcenkov, "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, no. 1, pp. 1–23, 2007.

- [83] A. Mills, "Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 51, no. 1, pp. 60–68, 1998.
- [84] I. Bergman, "Rapid-response atmospheric oxygen monitor based on fluorescence quenching," 1968.
- [85] X.-D. Wang and O. S. Wolfbeis, "Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2008–2012)," *Analytical chemistry*, vol. 85, no. 2, pp. 487–508, 2012.
- [86] M. I. Stich, L. H. Fischer, and O. S. Wolfbeis, "Multiple fluorescent chemical sensing and imaging," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 8, pp. 3102–3114, 2010.
- [87] S. M. Grist, L. Chrostowski, and K. C. Cheung, "Optical oxygen sensors for applications in microfluidic cell culture," *Sensors*, vol. 10, no. 10, pp. 9286–9316, 2010.
- [88] H. Kroneis and H. Marsoner, "A fluorescence-based sterilizable oxygen probe for use in bioreactors," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 587–592, 1983.
- [89] O. Stern and M. Volmer, "On the quenching-time of fluorescence," *Physik Zeitschr*, vol. 20, pp. 183–188, 1919.
- [90] A. McEvoy, C. McDonagh, and B. MacCraith, "Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complexes immobilized in sol-gel-derived porous silica coatings," *Analyst*, vol. 121, no. 6, pp. 785–788, 1996.
- [91] M. Hitchman, M. Huglin, S. Melling, and M. Zakaria, "Observations relating to oxygen permeability measurements on membranes," *Polymer*, vol. 25, no. 10, pp. 1441–1445, 1984.
- [92] X. Wang, H. Chen, Y. Zhao, X. Chen, and X. Wang, "Optical oxygen sensors move towards colorimetric determination," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 4, pp. 319–338, 2010.
- [93] B. Chu and V. Yam, "Sensitive single-layered oxygen-sensing systems: Polypyridyl ruthenium (ii) complexes covalently attached or deposited as langmuir-blodgett monolayer on glass surfaces," *Langmuir*, vol. 22, no. 17, pp. 7437–7443, 2006.

- [94] Y. Amao, K. Miyakawa, and I. Okura, "Novel optical oxygen sensing device: a thin film of a palladium porphyrin with a long alkyl chain on an alumina plate," *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 305–308, 2000.
- [95] P. Payra and P. Dutta, "Development of a dissolved oxygen sensor using tris (bipyridyl) ruthenium (ii) complexes entrapped in highly siliceous zeolites," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 64, no. 1, pp. 109–118, 2003.
- [96] G. O'keeffe, B. MacCraith, A. McEvoy, C. McDonagh, and J. McGilp, "Development of a led-based phase fluorimetric oxygen sensor using evanescent wave excitation of a sol-gel immobilized dye," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 29, no. 1, pp. 226–230, 1995.
- [97] X. Chen, Z. Zhong, Z. Li, Y. Jiang, X. Wang, and K. Wong, "Characterization of ormosil film for dissolved oxygen-sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 2, pp. 233–238, 2002.
- [98] C. Chu and Y. Lo, "High-performance fiber-optic oxygen sensors based on fluorinated xerogels doped with pt (ii) complexes," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 124, no. 2, pp. 376–382, 2007.
- [99] O. Wolfbeis, *Fiber optic chemical sensors and biosensors*, vol. 1. CRC press Boca Raton, FL, 1991.
- [100] Y. Amao, I. Okura, H. Shinohara, and H. Nishide, "An optical sensing material for trace analysis of oxygen. metalloporphyrin dispersed in poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) film.," *Polymer journal*, vol. 34, no. 6, pp. 411–417, 2002.
- [101] A. Mills and A. Lepre, "Controlling the response characteristics of luminescent porphyrin plastic film sensors for oxygen," *Analytical Chemistry*, vol. 69, no. 22, pp. 4653–4659, 1997.
- [102] I. Klimant, V. Meyer, and M. Kuhl, "Fiber-optic oxygen microsensors, a new tool in aquatic biology," *Limnology and Oceanography*, pp. 1159–1165, 1995.
- [103] M. Köse, R. Crutchley, M. DeRosa, N. Ananthakrishnan, J. Reynolds, and K. Schanze, "Morphology and oxygen sensor response of luminescent ir-labeled poly (dimethylsiloxane)/polystyrene polymer blend films," *Langmuir*, vol. 21, no. 18, pp. 8255–8262, 2005.

- [104] J. I. Peterson, R. V. Fitzgerald, and D. K. Buckhold, "Fiber-optic probe for in vivo measurement of oxygen partial pressure," *Analytical chemistry*, vol. 56, no. 1, pp. 62–67, 1984.
- [105] O. S. Wolfbeis, "Materials for fluorescence-based optical chemical sensors," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 27-28, pp. 2657–2669, 2005.
- [106] M. Ahmad, K. Chang, T. King, and L. Hench, "A compact fibre-based fluorescence sensor," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 119, no. 1, pp. 84–89, 2005.
- [107] P. Jorge, P. Caldas, C. Rosa, A. Oliva, and J. Santos, "Optical fiber probes for fluorescence based oxygen sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 103, no. 1, pp. 290–299, 2004.
- [108] T. Nguyen, Y. Lin, C. Chen, F. Surre, T. Venugopalan, T. Sun, and K. Grattan, "Fibre optic chloride sensor based on fluorescence quenching of an acridinium dye," in *Proceedings of SPIE*, vol. 7503, p. 750314, 2009.
- [109] M. Turel, M. Čajlaković, E. Austin, J. Dakin, G. Uray, and A. Lobnik, "Direct uv-led lifetime ph sensor based on a semi-permeable sol-gel membrane immobilized luminescent Eu^{3+} chelate complex," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 131, no. 1, pp. 247–253, 2008.
- [110] P. Jorge, P. Caldas, J. da Silva, C. Rosa, A. Oliva, J. Santos, and F. Farahi, "Luminescence-based optical fiber chemical sensors," *Fiber and integrated optics*, vol. 24, no. 3-4, pp. 201–225, 2005.
- [111] B. MacCraith, C. McDonagh, G. O'Keeffe, A. McEvoy, T. Butler, and F. Sheridan, "Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 29, no. 1, pp. 51–57, 1995.
- [112] S.-M. Tseng and C.-L. Chen, "Side-polished fibers," *Applied optics*, vol. 31, no. 18, pp. 3438–3447, 1992.
- [113] B. Schoch, B. Jones, and A. Franks, "A simple technique for the manufacture of optical probes for scanning near-field optical microscopes," *Measurement Science and Technology*, vol. 5, no. 6, p. 663, 1999.

- [114] T. Birks, K. Oakley, *et al.*, “Control of optical fibre taper shape,” *Electronics letters*, vol. 27, no. 18, pp. 1654–1656, 1991.
- [115] R. Gravina, G. Testa, and R. Bernini, “Perfluorinated plastic optical fiber tapers for evanescent wave sensing,” *Sensors*, vol. 9, no. 12, pp. 10423–10433, 2009.
- [116] C. McDonagh, B. MacCraith, and A. McEvoy, “Tailoring of sol-gel films for optical sensing of oxygen in gas and aqueous phase,” *Analytical chemistry*, vol. 70, no. 1, pp. 45–50, 1998.
- [117] C. McDonagh, C. Kolle, A. McEvoy, D. Dowling, A. Cafolla, S. Cullen, and B. MacCraith, “Phase fluorometric dissolved oxygen sensor,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 74, no. 1, pp. 124–130, 2001.
- [118] B. D. MacCraith, C. M. McDonagh, G. O’Keeffe, E. T. Keyes, J. G. Vos, B. O’Kelly, and J. F. McGilp, “Fibre optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of evanescent-wave excited ruthenium complexes in sol-gel derived porous coatings,” *Analyst*, vol. 118, no. 4, pp. 385–388, 1993.
- [119] R. Chen, A. D. Farmery, A. Obeid, and C. E. Hahn, “A cylindrical-core fiber-optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of a platinum complex immobilized in a polymer matrix,” *Sensors Journal, IEEE*, vol. 12, no. 1, pp. 71–75, 2012.
- [120] M. E. Lippitsch and S. Draxler, “Luminescence decay-time-based optical sensors: principles and problems,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 11, no. 1, pp. 97–101, 1993.
- [121] C. Baleizão, S. Nagl, M. Schäferling, M. N. Berberan-Santos, and O. S. Wolfbeis, “Dual fluorescence sensor for trace oxygen and temperature with unmatched range and sensitivity,” *Analytical chemistry*, vol. 80, no. 16, pp. 6449–6457, 2008.
- [122] D. Merchant, P. Scully, and N. Schmitt, “Chemical tapering of polymer optical fibre,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 76, no. 1, pp. 365–371, 1999.
- [123] B. Schoch, B. Jones, and A. Franks, “A simple technique for the manufacture of optical probes for scanning near-field optical microscopes,” *Measurement Science and Technology*, vol. 5, no. 6, p. 663, 1994.

- [124] A. J. Hsieh and J. J. Vanselow, "Environmental stress crazing and cracking of transparent polymers," tech. rep., DTIC Document, 1989.
- [125] S. R. Choudhury and Y. Jaluria, "Practical aspects in the drawing of an optical fiber," *Journal of materials research*, vol. 13, no. 2, pp. 483–493, 1998.
- [126] J. Mateo, I. Garces, and A. Losada, "A novel technique to fabricate low loss pof tapers," in *Proceedings of 9th International Conference on Plastic Optical Fibers and Applications POF*, pp. 72–76, 2000.
- [127] P. Bowers and G. Porter, "Triplet state quantum yields for some aromatic hydrocarbons and xanthene dyes in dilute solution," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 299, no. 1458, pp. 348–353, 1967.
- [128] J. Van Houten and R. Watts, "Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (ii) ion in aqueous solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, no. 16, pp. 4853–4858, 1976.
- [129] G. Mourou and M. Malley, "The picosecond kinetics of the spontaneous fluorescence of erythrosin b," *Optics Communications*, vol. 11, no. 3, pp. 282–284, 1974.
- [130] Y. S. Al-Degs, R. Abu-El-Halawa, and S. S. Abu-Alrub, "Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis," *Chemical Engineering Journal*, 2012.
- [131] M. Chan, J. Lawless, S. Lam, and D. Lo, "Fiber optic oxygen sensor based on phosphorescence quenching of erythrosin b trapped in silica-gel glasses," *Analytica chimica acta*, vol. 408, no. 1, pp. 33–37, 2000.
- [132] S. Lam, M. Chan, and D. Lo, "Characterization of phosphorescence oxygen sensor based on erythrosin b in sol-gel silica in wide pressure and temperature ranges," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 73, no. 2, pp. 135–141, 2001.
- [133] R. Bailey, F. Cruickshank, G. Deans, R. Gillanders, and M. Tedford, "Characterization of a fluorescent sol-gel encapsulated erythrosin b dissolved oxygen sensor," *Analytica chimica acta*, vol. 487, no. 1, pp. 101–108, 2003.

- [134] F. Barigelletti and L. Flamigni, “Photoactive molecular wires based on metal complexes,” *Chemical Society Reviews*, vol. 29, no. 1, pp. 1–12, 2000.
- [135] L. Sun, L. Hammarström, B. Åkermark, and S. Styring, “Towards artificial photosynthesis: ruthenium–manganese chemistry for energy production,” *Chemical Society Reviews*, vol. 30, no. 1, pp. 36–49, 2001.