

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA PPGEE

Artur de Araujo Silva

**Proposta da utilização de uma fibra de
núcleo oco anti-ressonante para
detecção simultânea de metano,
monóxido de carbono e monóxido de
nitrogênio**

Artur de Araujo Silva

**Proposta da utilização de uma fibra de
núcleo oco anti-ressonante para
detecção simultânea de metano,
monóxido de carbono e monóxido de
nitrogênio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas Elétricos e Eletrônicos

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Mijam Barêa

Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alberto De Francisco

São Carlos - SP

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Artur de Araujo Silva, realizada em 11/03/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Luís Alberto Mijam Barêa (UFSCar)

Prof. Dr. Claudio Florida (CPQD)

Prof. Dr. Danilo Henrique Spadoti (UNIFEI)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

*Dedico este trabalho a todos os que me ajudaram
ao longo desta caminhada*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à CAPES pela primeira bolsa de estudo que recebi durante a graduação e que me levou a almejar a carreira acadêmica. Devo agradecer também ao CNPq e à FAPESP pelo financiamento que recebi posteriormente e que tornou possível o desenvolvimento da minha pesquisa e ao CPqD pelo apoio ao meu curso de mestrado.

Além disso, algumas pessoas me ajudaram na realização deste trabalho sem as quais não teria conseguido. A todas elas devo minha profunda gratidão.

Gostaria de agradecer especialmente aos professores, e queridos amigos, Luís Alberto Mijam Barêa e Carlos Alberto De Francisco por terem aceitado me orientar desde 2015 nos meus trabalhos de iniciação científica, na graduação, até hoje no desenvolvimento da minha pesquisa de mestrado.

Aos meus pais, Marlene Eulália e José Roberto, pelo apoio e suporte sempre presente na minha jornada acadêmica. À minha irmã Vanessa, pelo apoio e por ser um exemplo de dedicação aos estudos. À minha esposa Caroline pela companhia e pelo apoio demonstrado ao longo de todo o período em que me dediquei a este trabalho.

Aos meus amigos Júlia, Felipe e Roger, que sempre estiveram ao meu lado tanto para me ajudar em assuntos sérios quanto para momentos descontração e risadas.

“Not all those who wander are lost”
(J.R.R. Tolkien)

Resumo

As Fibras Ópticas Anti-Ressonantes de Núcleo Oco são um novo tipo de fibra de núcleo oco com baixo índice de refração no núcleo e alto índice de refração na casca. Diferente das fibras ópticas de núcleo sólido, onde o confinamento da luz acontece pela reflexão interna total, nas fibras ópticas de núcleo oco este confinamento pode ser explicado pelos mecanismos de bandgap fotônicos e pela teoria dos modos vazados.

Nesse sentido, esse trabalho descreve as simulações deste tipo de fibra óptica utilizando o método dos elementos finitos visando sua aplicação em sensoriamento óptico. Simulações numéricas foram realizadas usando o software COMSOL Multiphysics para estudar as suas características de propagação. Análises relacionadas à simulação foram realizadas, tais como as condições de contorno, tamanho dos elementos de malha adequados para serem usados e métodos para reduzir o esforço computacional.

Além disso, este trabalho demonstra o potencial de aplicação das fibras ópticas anti-ressonantes de núcleo oco como sensores eficientes para detecção simultânea de três gases: metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e monóxido de nitrogênio (NO). Duas fibras foram projetadas, uma feita de óxido de silício (SiO_2) e outra composta por trifluoreto de índio (InF_3), para demonstrar o impacto do material da fibra no desempenho em uma ampla faixa de comprimento de onda. Para possibilitar a entrada de gás no núcleo da fibra, foi considerada nas simulações a inserção de pequenos furos perpendiculares ao comprimento da fibra.

Os resultados de simulação mostram que as fibras projetadas apresentam baixas perdas nos comprimentos de onda das raias de absorção dos três gases. O maior valor de atenuação obtido nas simulações foi de 5,76dB/m para a fibra de SiO_2 e de 0,06dB/m para a fibra de InF_3 , para $\lambda = 5262,95\text{nm}$. Além disso, foi obtido nas simulações um comportamento linear da atenuação em função da concentração de gás para os três gases de interesse nas duas fibras projetadas.

A sensibilidade obtida pelo sensor utilizando uma fibra de InF_3 com comprimento de 10 metros foi de $3,8 \times 10^{-2}$ (mV/ppm), 31×10^{-2} (mV/ppm) e 11×10^{-2} (mV/ppm) para

os gases CH₄, CO e NO, respectivamente. Para o sensor utilizando uma fibra de SiO₂ com comprimento de 5 metros a sensibilidade estimada neste trabalho foi de $1,9 \times 10^{-2}$ (mV/ppm), 15×10^{-2} (mV/ppm) e $5,5 \times 10^{-2}$ (mV/ppm) para os gases CH₄, CO e NO, respectivamente.

Em termos de limites de detecção, a fibra constituída de material InF₃ é capaz de detectar concentrações de 13,2 até 87117 (ppm) de CH₄, 1,6 até 10587 (ppm) de CO e 4,5 até 29649 (ppm) de NO. Já os limites de detecção para a fibra constituída de SiO₂ foram de 26.5 até 165798 (ppm) de CH₄, 3,2 até 20410 (ppm) de CO e 9,1 até 33672 (ppm) de NO.

Palavras-chave: fibras óticas, fibras óticas de núcleo oco, fibras óticas anti-ressonantes, sensores óticos, fibras óticas microestruturadas, sensores de gases.

Abstract

Hollow-Core Anti-Resonant Optical Fibers (AR-HCF) is a novel hollow-core fiber with a low refractive index in the core and a high refractive index in the cladding. Unlike conventional solid-core optical fibers, where light confinement occurs by total internal reflection, in hollow-core fibers, this confinement can be explained by photonic bandgap mechanisms and by the theory of leaky modes.

This work describes the simulations of AR-HCF using the finite element method (FEM), aiming its application in optical sensing. We performed numerical simulations using COMSOL Multiphysics software to study the propagation characteristics of AR-HCF. Also, we made simulation-related analyses, such as boundary conditions, size of mesh elements suitable to be used, and methods to reduce computational effort.

Furthermore, this work demonstrates the potential application of AR-HCF as efficient sensors for the simultaneous detection of three gases: methane (CH_4), carbon monoxide (CO), and nitrogen monoxide (NO). We investigated two fibers, one made of silicon oxide (SiO_2) and indium(III) fluoride (InF_3), to demonstrate the impact of the fiber material on performance over a wide wavelength range. We also considered in simulations the insertion of small holes perpendicular to the fiber length to enable the gas entry in the fiber's hollow core.

The simulation results show that the designed fibers present low losses in the wavelengths of the absorption lines of the three gases. The highest attenuation value obtained in the simulations was 5.76dB/m for the SiO_2 fiber and 0.06dB/m for the InF_3 fiber, for $\lambda = 5262.95\text{nm}$. Also, a linear behavior of the attenuation as a function of the gas concentration for the three gases of interest in the two designed fibers was obtained in the simulations.

The sensitivity obtained by the sensor using an InF_3 fiber with a length of 10 meters was 3.8×10^{-2} (mV/ppm), 31×10^{-2} (mV/ppm) and 11×10^{-2} (mV/ppm) for the gases CH_4 , CO and NO, respectively. For the sensor using a SiO_2 fiber with a length of 5 meters, the sensitivity estimated in this work was 1.9×10^{-2} (mV/ppm), 15×10^{-2} (mV/ppm)

and 5.5×10^{-2} (mV/ppm) for the gases CH₄, CO and NO, respectively.

In terms of the detection limits, the fiber made of InF₃ material is capable of detecting concentrations of 13.2 to 86271 (ppm) of CH₄, 1.6 to 10473 (ppm) of CO and 4.5 to 29340 (ppm) NO. The limits of detection for the fiber constituted of SiO₂ were 26.5 to 163990 (ppm) of CH₄, 3.2 to 20175 (ppm) of CO and 9.1 to 33034 (ppm) of NO.

Keywords: optical fibers, hollow core optical fibers, anti-resonant optical fibers, optical sensors, microstructured optical fibers, gas sensing.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática de diferentes fibras micro-estruturas. As regiões pretas são ocas, as regiões brancas são compostas de um material sólido. (a) Fibra de cristal fotônico de núcleo sólido. (b) fibra de cristal fotônico de núcleo oco. (c) fibra óptica de núcleo oco do tipo Kagome e (d) fibra óptica de núcleo oco anti-ressonante.	25
Figura 2 – Imagens microscopia eletrônica de varredura de AR-HCFs típicas (a) AR-HCF constituída de sílica com capilares em contato (b) AR-HCF constituída de sílica com capilares não em contato (c) AR-HCF feita de sílica com capilar em forma de cone de sorvete (d) AR-HCF feita de sílica, com capilares que não se tocam. Capilares extras são adicionados para reduzir o acoplamento entre os modos de núcleo e casca.	26
Figura 3 – Definição de curvaturas positiva, negativa e de uma estrutura plana. . .	27
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura AR-HCF, onde d_{out} é o diâmetro externo dos capilares, d_{in} é o diâmetro interno dos capilares, D_{core} é o diâmetro do núcleo, T é a espessura do revestimento, t é a espessura dos tubos capilares e δ é a distância entre os capilares. Em detalhes, são mostradas as dimensões dos capilares e as cores associadas aos índices de refração do núcleo n_1 e do revestimento n_2	28
Figura 5 – Esquemático do posicionamento das raias de absorção de três gases nas regiões de baixa perda do espectro de absorção de uma AR-HCF. . . .	31
Figura 6 – Vista de uma estrutura típica de AR-HCF (a) antes de realizar os furos para entrada de gás e (b) depois de realizar os furos. Estes furos são essenciais para assegurar a entrada de gás no núcleo da fibra. Em (c) é mostrada uma vista isométrica da fibra com a presença destes furos .	32
Figura 7 – Exemplos da realização de furos em fibras AR-HCFs presentes na literatura. (a) e (b) furos realizados com laser de femtosegundos, (c) furos realizados utilizando FIB.	33

Figura 8 – Espectro de absorção de cinco diferentes gases na região do infravermelho médio a uma concentração de 100%.	37
Figura 9 – Espectro de absorção do metano na região do infravermelho médio a uma concentração de 100%.	37
Figura 10 – Raia de absorção do metano com alta resolução em $\lambda = 3.291\mu m$ com concentração de 100%.	38
Figura 11 – Concentração de saturação de moléculas de água no ar dependente da temperatura ambiente.	39
Figura 12 – (a) Espectro de absorção de CH_4 com concentração de 1000ppm e 100% de H_2O . (b) Escolha da raia de absorção de CH_4 para evitar sensibilidade cruzada com H_2O	39
Figura 13 – Curvas de calibração para um sensor óptico de concentração de ferro. As sensibilidades S calculadas por Δ Absorbância/ Δ Concentração dos três sensores foram 0,18 (U.A./ $\frac{\mu g}{ml}$), 0,14 (U.A./ $\frac{\mu g}{ml}$) e 0,028 (U.A./ $\frac{\mu g}{ml}$), para os sensores 1, 2 e 3, respectivamente.	40
Figura 14 – Representação gráfica das definições de sensibilidade, limite inferior e superior de detecção.	41
Figura 15 – Índice de refração do InF_3 e SiO_2 calculados através das tabelas 3 and 4, respectivamente.	45
Figura 16 – Posicionamento da região de PML e de SBC nas simulações da AR-HCF. A região externa na cor azul corresponde a PML e a linha de cor vermelha corresponde a SBC. Além disso, T_{PML} é a espessura da camada de PML considerada.	46
Figura 17 – Simulação considerando somente a SBC (azul) e considerando SBC + PML polinomial com $s = 1$ (vermelho).	47
Figura 18 – Simulação considerando SBC e PML polinomial e rotacional para diferentes valores de s	48
Figura 19 – Simulação considerando SBC e PML polinomial e racional para diferentes valores de s	49
Figura 20 – Esquemático das condições de campo elétrico e magnético quando aplicada uma camada PEC.	49
Figura 21 – Esquemático das condições de campo elétrico e magnético quando aplicada uma camada PEC.	50
Figura 22 – Esquemático mostrando como foi aplicada a simetria de campo elétrico e magnético usando a PMC e PEC no eixo x e y , respectivamente. O vetor \vec{H} na cor preta representa o campo magnético e o vetor \vec{E} em vermelho representa o campo elétrico.	50

Figura 23 – Diferentes regiões consideradas na construção da malha de simulação. Foi usada uma malha triangular em todas as regiões com os parâmetros mostrados na Tabela 6, exceto na região de PML onde foi considerada uma malha "Mapped".	52
Figura 24 – Exemplo da malha para a AR-HCF modelada no simulador. Em Destaque está a malha "Mapped" na região de PML com $n_{PML} = 20$	52
Figura 25 – Resultado de atenuação da fibra em função da variação do parâmetro M_{size} (a) para $M_{size} = 0,5\mu m$ até $10\mu m$ (b) para $M_{size} = 0,5\mu m$ até $2\mu m$, em vermelho está o ponto de $M_{size} = 1\mu m$ onde a variação de atenuação fica dentro do limite de 5%.	53
Figura 26 – (a) Espectro de transmissão das AR-HCF feitas de SiO_2 (vermelho) e InF_3 (azul). (b) Índice de refração efetivo para as AR-HCF feitas de SiO_2 (vermelho) e InF_3 (azul). As regiões de alta perda (ressonância) foram destacadas. O modo fundamental para as fibras feitas de SiO_2 e InF_3 são mostrados em (c) e (d), respectivamente.	56
Figura 27 – Coeficientes de absorção dos gases CH_4 , CO , NO (1000 ppm) e H_2O (50%) na região do mid-IR. Estes dados são considerando temperatura ambiente e pressão de 1[atm].	56
Figura 28 – Detalhes das regiões escolhidas para medir CH_4 , CO e NO em (a), (b) e (c), respectivamente. A seta vermelha representa o comprimento de onda escolhido para detecção de gás. A curva cinza representa a absorção de água que pode causar sensibilidade cruzada em certas linhas de absorção.	57
Figura 29 – (a) Coeficientes de absorção dos gases CH_4 , (b) CO , e (c) NO para concentrações de 1 até 1000ppm.	59
Figura 30 – Resultados da simulação da fibra de SiO_2 variando a concentração de gás de 1 até 1000 ppm.	60
Figura 31 – Resultados da simulação da fibra de InF_3 variando a concentração de gás de 1 até 1000 ppm.	61
Figura 32 – Diagrama de blocos do sensor CH_4, CO e NO , onde λ_1 , λ_2 e λ_3 são os comprimentos de onda de absorção do três gases, respectivamente. MUX é um multiplexador para acoplar os três comprimentos de onda no "Beam Splitter". DEMUX é um de-multiplexador usado para separar os três comprimentos de onda. PDs são os fotodetectores que fornecerão a tensão de referência, V_R e a tensão dos sensores, V_s	62

- Figura 33 – Esquema utilizado para estimativa dos valores de ruído. A linha preta representa a parte óptica do circuito, já as linhas vermelhas representando circuitos elétricos. Neste esquema são considerados uma fonte de luz nanplus, um fotodetector Hamamatsu e um amplificador logarítmico AS8304. Além disso, o ruído intrínseco do foto detector é representado por I_{NEP} e o ruído térmico da carga R_L é representado por $I_{thermal}$ 65
- Figura 34 – Curva de caracterização da tensão de saída do amplificador logarítmico em função da concentração de gás para uma fibra de material InF_3 . A reta trastejada preta representa o limite de detecção estipulado de 0,5V para a saída do amplificador. As linhas trastejadas azul, laranja e verde representam a reta de sensibilidade para os gases CH_4 , CO e NO , respectivamente. As pontilhadas azul, laranja e verde representam o limite superior de detecção de concentração dos gases CH_4 , CO e NO , respectivamente. 66
- Figura 35 – Curva de caracterização da tensão de saída do amplificador logarítmico em função da concentração de gás para uma fibra de material SiO_2 . A reta trastejada preta representa o limite de detecção estipulado de 0,5V para a saída do amplificador. As linhas trastejadas azul, laranja e verde representam a reta de sensibilidade para os gases CH_4 , CO e NO , respectivamente. As pontilhadas azul, laranja e verde representam o limite superior de detecção de concentração dos gases CH_4 , CO e NO , respectivamente. 67

Lista de tabelas

Tabela 1 – Origem da absorção óptica dos gases em diferentes regiões do espectro eletromagnético	36
Tabela 2 – Parâmetros Geométricos das AR-HCF contituidas de SiO ₂ e InF ₃	44
Tabela 3 – Coeficientes de Sellmeier para InF ₃	45
Tabela 4 – Coeficientes de Sellmeier para SiO ₂	46
Tabela 5 – Resultados das simulações variando o tipo da PML e o fator de escala <i>s</i> e medindo a variação da atenuação calculada.	48
Tabela 6 – Definições de parâmetros de malha de elementos triangulares no COM-SOL Multiphysics.	51
Tabela 7 – Índice de refração efetivo e atenuação para a fibra de SiO ₂	58
Tabela 8 – Índice de refração efetivo e atenuação para a fibra de InF ₃	58
Tabela 9 – Figuras de mérito do sensor utilizando uma fibra de InF ₃	66
Tabela 10 – Figuras de mérito do sensor utilizando uma fibra de SiO ₂	67
Tabela 11 – Limite inferior de detecção estimados para as fibras de InF ₃ (<i>l</i> = 10m) e para a fibra de SiO ₂ (<i>l</i> = 5m), considerando uma potência mínima detectável de 0,01dB.	68

Lista de siglas

AR-HCF Anti-Resonant Hollow-Core Fiber

ARROW Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguide

LOD Limit of Detection

FIB Focused Ion Beam

HCF Hollow-Core Fiber

HC-PBG Hollow-Core Photonic Bandgap Fiber

HITRAN High-Resolution Transmission Molecular Absorption Database

MIR mid-infrared

NEP Noise Equivalent Power

NIOSH National Institute for Occupational Safety and Health

NIR Near-Infrared

OMS Organização Mundial da Saúde

PBG Photonic Bandgap

PCF Photonic Crystal Fiber

PEC Perfect Electric Conductor

PMC Perfect Magnetic Conductor

PML Perfectly Matched Layer

ppb partes por bilhão

ppm partes por milhão

SRS Stimulated Raman Scattering

SBC Scattering Boundary Condition

TIR Total Internal Reflection

US-EPA United States Environmental Protection Agency

UV Ultravioleta

Sumário

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Visão Geral das Fibras de Núcleo Oco	23
1.2	Fibras Ópticas Antirressonantes de Núcleo Oco (AR-HCF)	26
1.3	Aplicações de HCFs	28
1.4	Proposta do Trabalho	30
1.4.1	Objetivo	33
2	PRINCÍPIOS BÁSICOS DE ESPECTROSCOPIA	35
2.1	Princípios de Absorção de Gás	35
2.2	Sensibilidade Cruzada	38
2.3	Limite de Detecção e Sensibilidade	39
3	SIMULAÇÕES	43
3.1	Parâmetros Geométricos e do Material	43
3.2	Condições de Contorno	46
3.2.1	Redução do Domínio Computacional	49
3.3	Seleção do Tamanho dos Elementos de Malha	51
4	RESULTADOS	55
4.1	Espectro de Transmissão da AR-HCF	55
4.2	Resultados para Sensores de Gás	57
4.3	Método de Interrogação dos Sensores	61
4.4	Sensibilidade e Limites de Detecção	62
4.4.1	Escolha de Componentes Comerciais	63
4.4.2	Definição do Ruído do Fotodetector	63
4.4.3	Sensibilidade e Limites de Detecção	65
	Conclusão	69

REFERÊNCIAS 71

Capítulo 1

Introdução

Esse Capítulo traz em sua primeira parte uma visão geral das fibras ópticas de núcleo oco, discutindo-se desde guias de onda cilíndricos metálicos e dielétricos, fibras de band-gap fotônico, chegando nas fibras anti-ressonantes de núcleo oco. Em seguida, as fibras anti-ressonantes são apresentadas com mais detalhes acerca das suas características de propagação e geométricas. Na terceira parte desse Capítulo, demonstra-se os benefícios dessas características das fibras anti-ressonantes de núcleo oco para diversas aplicações encontradas na literatura, finalizando com nossa proposta para empregar esse tipo de fibra como um sensor eficiente para monitoramento simultâneo de três gases.

1.1 Visão Geral das Fibras de Núcleo Oco

Em 1841, Daniel Colladon, um professor da Universidade de Genebra, demonstrou pela primeira vez o guiamento da luz, utilizando uma lente que focalizou a mesma através do tanque de água e ao longo de um jato que esguichava por um orifício do outro lado. Quando os raios de luz na água atingem a borda do jato em um determinado ângulo, a Reflexão Interna Total, do inglês "*Total Internal Reflection*" (TIR), os confinam no líquido [1]. Mesmo que a lei TIR fosse conhecida pelos cientistas desde o século XIX, somente em 1950 a primeira fibra óptica moderna foi obtida através da utilização de uma camada de índice de refração menor ao redor de um núcleo de índice de refração maior [2].

A partir disso, os estudos de fibras ópticas se desenvolveram rapidamente com o crescente interesse para aplicação em telecomunicações de longas distâncias. Em 1965 C. K. Kao e G. Hockham previram que a purificação do vidro usado na fabricação das fibras ópticas poderia controlar a perda pela absorção deste material e, desta forma, reduzir a

perda para menos de 20 dB/km [3]. Em 1970, a empresa *Corning Glass Works* fabricou a primeira fibra com atenuação abaixo de 17 dB/km [3].

No final da década de 1970, a única fonte de luz e fotodetectores disponíveis operavam a 850 nm, sendo assim 850 nm era o comprimento de onda que permitiria que os sistemas de fibra óptica operassem com a atenuação da fibra de 4 dB/km [4]. Na década de 80, a atenuação mínima atingida foi de 1,5dB/km utilizando a janela de comprimento de onda centrada em 1300 nm [4]. Posteriormente, o comprimento de onda da portadora em aplicações de telecomunicações migrou de 1,31 para 1,55 μm , para corresponder ao comprimento de onda para o qual a perda do material do núcleo de sílica é minimizada. A partir disso, o progresso adicional na tecnologia de fabricação de fibra óptica reduziu a perda de transmissão para 0,2 dB/km na faixa de comprimento de onda de 1,55 μm em 1979 [5].

A produção em massa e difusão das fibras ópticas de baixa perda, comercializada com sucesso, iniciou a era da comunicação óptica [6]. Além disso, possibilitou diversas outras aplicações. Sendo assim, as fibras ópticas hoje são uma ferramenta indispensável em um laboratório de óptica e um fundamental objeto de estudo [6]. Por este motivo as pesquisas relacionadas as fibras ópticas também levaram ao desenvolvimento das Fibras Ópticas de Núcleo Oco, do inglês "*Hollow-Core Fibers*" (HCF), uma outra classe importante de fibras. As HCF apresentam núcleo com vácuo ou ar, mas a luz ainda pode ser efetivamente confinada e transmitida com baixa perda. Como o índice de refração do vácuo ou ar são menores do que o do material sólido de revestimento, a lei da reflexão interna total não é mais válida para descrever a propagação da luz.

Em 1936, *Bell Telephone Laboratories* publicou um estudo teórico de guias de ondas metálicos cilíndricos e ocos, onde mostrou-se que ondas eletromagnéticas podem propagar com baixas perdas em um guia de onda oco metálico [7]. Na década de 1960, Marcatili e Schmeltzer realizaram o primeiro estudo sistemático de um guia de onda oco dielétrico operando na faixa de frequência óptica [8]. Neste artigo, foi usado um método analítico para estimar o nível de atenuação do guia de onda de núcleo oco dielétrico pela primeira vez.

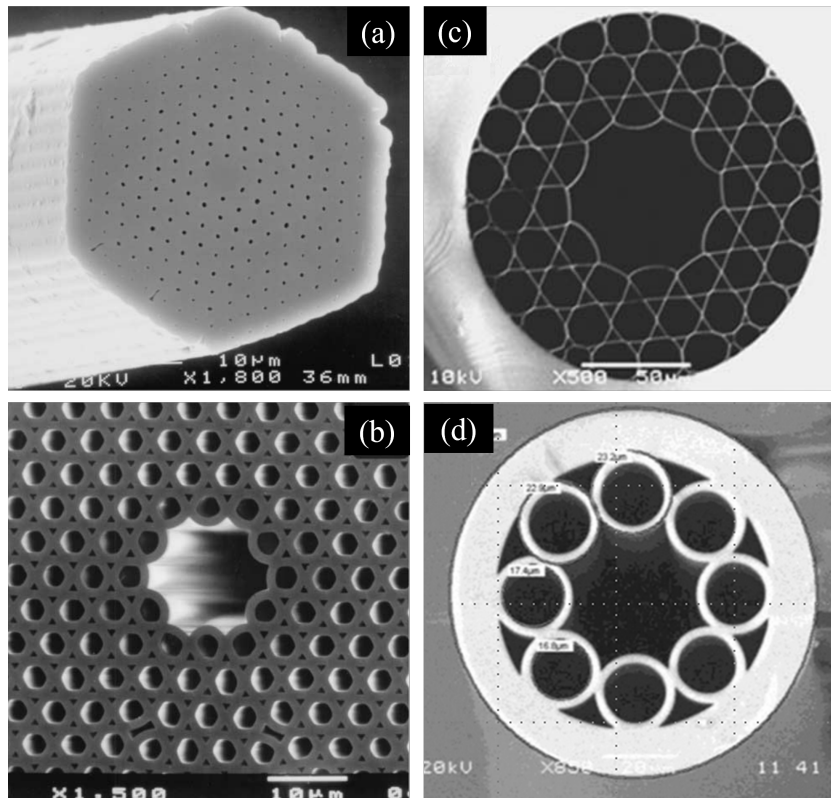
Inicialmente, a motivação para o desenvolvimento de HCF foi diminuir o limite de atenuação das fibras para um nível mais baixo que o estado da arte das fibras convencionais de núcleo sólido, as quais têm uma atenuação fundamentalmente limitada pelo espalhamento de Rayleigh na faixa de comprimento de onda curtos e absorção de fônon na faixa de comprimentos de onda longos [9]. Uma vez que a luz é guiada principalmente no ar/vácuo nas HCFs, esta absorção do material seria muito reduzida, pois a sobreposição entre luz e material é extremamente pequena, ocorrendo apenas na região da casca. Assim, as HCFs, em teoria, podem guiar a luz com perda várias ordens de magnitude menor do que a fibras convencionais [6].

Porém, o desenvolvimento dos guias de onda dielétricos de núcleo oco foi lento devido

aos desafios de fabricação destas estruturas em fibras ópticas na escala de micrômetros [6].

Em 1987 o conceito de Bandgap Fotônico, do inglês "*Photonic Bandgap*" (PBG), e de Fibras de Cristais Fotônicos, do inglês "*Photonic Crystal Fiber*" (PCF), foram apresentados em [10] e [11], um exemplo de PCF de núcleo sólido é mostrado na Figura 1(a). Um PBG é uma faixa do espectro de frequência na qual as ondas eletromagnéticas são proibidas de propagarem em um material ou meio, similar ao conceito de bandgap eletrônico da física de estado sólido, que diz respeito a uma faixa de energia proibida para elétrons [6]. Somente em 1999 [12] foi demonstrada experimentalmente pela primeira vez a transmissão de luz em uma fibra óptica de núcleo oco de bandgap fotônico, do inglês "*Hollow-Core Photonic Bandgap Fiber*" (HC-PBG). Desta forma, houve o ressurgimento do desenvolvimento de guias de ondas de núcleo oco dielétricos, como os mostrados na Figura 1, onde em (a) é mostrado uma PCF de núcleo sólido, em (b) uma PCF de núcleo oco, em (c) é mostrada uma PCF de núcleo oco do tipo Kagome e em (d) é mostrada uma fibra de núcleo oco anti-ressonante.

Figura 1 – Representação esquemática de diferentes fibras micro-estruturas. As regiões pretas são ocas, as regiões brancas são compostas de um material sólido. (a) Fibra de cristal fotônico de núcleo sólido. (b) fibra de cristal fotônico de núcleo oco. (c) fibra óptica de núcleo oco do tipo Kagome e (d) fibra óptica de núcleo oco anti-ressonante.



Fonte: Adaptado de [13, 14, 15]

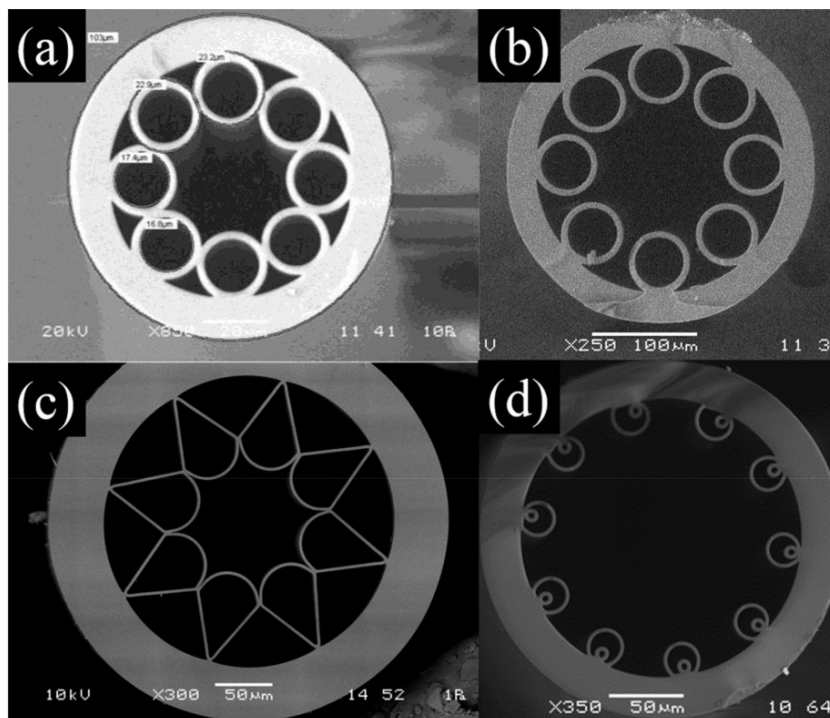
Em 2010 [16] a importância da curvatura do limite do núcleo nas HCFs foi mostrada pela primeira vez nas fibras Kagome. Uma fibra Kagome com curvatura negativa do limite do núcleo apresentou uma atenuação inferior às fibras regulares. Uma série de experimentos subsequentes confirmou a função da parede do núcleo com curvatura negativa na redução da atenuação nas fibras de Kagome [16].

A partir destes experimentos foi então desenvolvido um novo tipo de HCF, as chamadas fibras ópticas de núcleo oco anti-ressonantes, do inglês "*Anti-Resonant Hollow-Core Fiber*" (AR-HCF). A seção seguinte irá mostrar mais detalhes das AR-HCF, como suas características de propagação e geométricas.

1.2 Fibras Ópticas Antirressonantes de Núcleo Oco (AR-HCF)

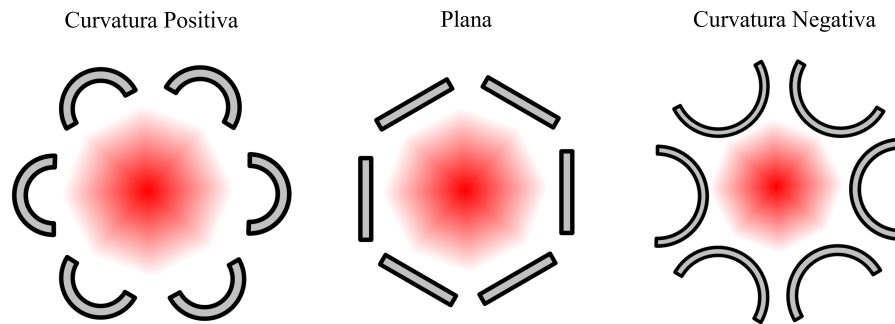
Algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura das fibras AR-HCF são mostradas na Figura 2. Estas fibras, são um tipo de HCF que possuem uma curvatura negativa na interface núcleo-casca, como mostrado na Figura 3.

Figura 2 – Imagens microscopia eletrônica de varredura de AR-HCFs típicas (a) AR-HCF constituída de sílica com capilares em contato (b) AR-HCF constituída de sílica com capilares não em contato (c) AR-HCF feita de sílica com capilar em forma de cone de sorvete (d) AR-HCF feita de sílica, com capilares que não se tocam. Capilares extras são adicionados para reduzir o acoplamento entre os modos de núcleo e casca.



Fonte: [15]

Figura 3 – Definição de curvaturas positiva, negativa e de uma estrutura plana.



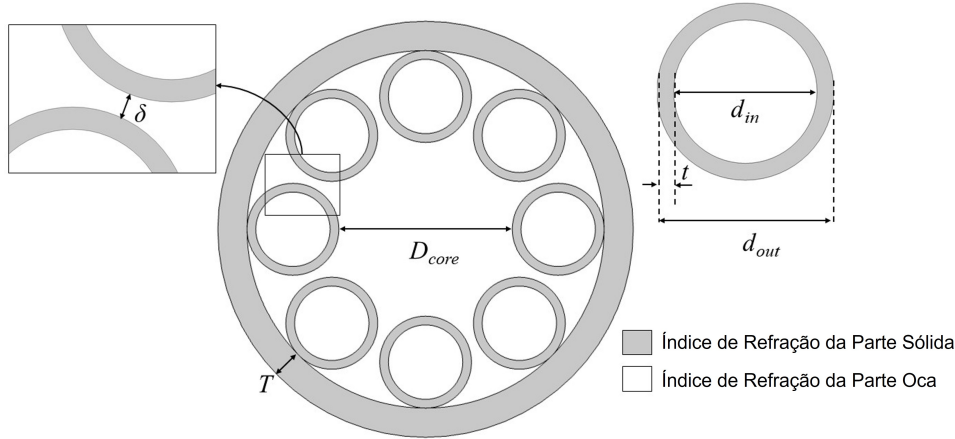
Fonte: Adaptado de [17]

Em 2011, foi demonstrada a aplicação de uma AR-HCF de sílica para transmitir luz com comprimento de onda de $3\mu m$, mesmo com a sílica apresentando uma absorção extremamente alta nesta região do espectro [18]. Posteriormente, em [19], foi feita a transmissão de um comprimento de onda ainda mais longo, de $10,6\mu m$, usando vidro calcogeneto no lugar de sílica na fabricação da AR-HCF. Em 2012, [20] foi projetado, fabricado e caracterizado uma AR-HCF de sílica na região do infravermelho médio, do inglês "*mid-Infrared*" (MIR), de $3\mu m$ a $4\mu m$ com uma atenuação mínima de 34dB/km. No mesmo ano, em [21] foi demonstrado guiamento na região de THz em uma AR-HCF fabricada com polimetilmetacrilato.

As AR-HCFs podem ter diferentes formas, no entanto, todas elas possuem um núcleo oco e a interface entre os capilares e o núcleo forma uma curvatura negativa, como exemplificado na Figura 3. A AR-HCF explorada neste trabalho (Figura 4) possui um núcleo oco com um diâmetro D_{core} e oito tubos capilares que circulam o núcleo, seguindo o trabalho desenvolvido em [6]. Cada capilar tem um diâmetro externo, d_{out} um diâmetro interno, d_{in} , e uma espessura capilar, t . Todos os capilares são circundados por uma casca externa com espessura de T . Além disso, os capilares são separados uns dos outros com uma distância de δ .

O confinamento da luz nas AR-HCF não ocorre por TIR, como nas fibras ópticas de núcleo sólido, mas pelo efeito anti-ressonante, conforme descrito pelo modelo de guia de onda óptico reflexivo anti-ressonante, do inglês "*Anti-Resonant Reflecting Optical Waveguide*" (ARROW) [6]. Neste modelo, os guias de ondas possuem uma camada de alto índice de refração na casca em torno do núcleo que funciona como um ressonador Fabry-Perot, capaz de gerar uma reflexão que aumenta o confinamento de luz no núcleo do guia, consistindo em um índice de refração mais baixo. Quando o comprimento de onda da luz em propagação no núcleo corresponde a um comprimento de onda ressonante da cavidade de Fabry-Perot, ela vaza pela casca. Os comprimentos de onda que são refletidos pela casca são confinados no núcleo da AR-HCF, sendo chamados de anti-ressonantes [6].

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura AR-HCF, onde d_{out} é o diâmetro externo dos capilares, d_{in} é o diâmetro interno dos capilares, D_{core} é o diâmetro do núcleo, T é a espessura do revestimento, t é a espessura dos tubos capilares e δ é a distância entre os capilares. Em detalhes, são mostradas as dimensões dos capilares e as cores associadas aos índices de refração do núcleo n_1 e do revestimento n_2 .



Fonte: Autor

O comprimento de onda antirressonante pode ser calculado pela eq. (1) [6].

$$\lambda_{anti} = \frac{4t}{(2m+1)} \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (1)$$

Na eq. (1), t representa a espessura dos tubos capilares, conforme mostrado na Figura 4, n_2 é o índice de refração do revestimento, n_1 é o índice de refração do núcleo e m é um número inteiro que representa a ordem de ressonância. De forma similar, o comprimento de onda ressonante pode ser calculado pela eq. (2) [6].

$$\lambda_{res} = \frac{2t}{m} \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \quad (2)$$

1.3 Aplicações de HCFs

A principal característica das HCFs é o seu núcleo oco, que possibilita usar estas fibras para aplicação de transmissão de lasers de alta potência. Esta aplicação foi uma das motivações iniciais para fabricar e estudar estas fibras e alcançar designs de baixa perda. Desde o surgimento do guia de onda de núcleo oco de metal de baixa perda, o guiamento da luz em um núcleo de ar ou vácuo demonstrou ser um método bem-sucedido para transmitir luz com alta potência. Tanto a absorção do material quanto efeitos não lineares são muito reduzidos se aplicadas HCFs na transmissão de alta potência óptica. Isto ocorre devido à baixa interação da luz com o material da casca, fazendo com que

HCFs sejam muito mais adequadas para transmissão de alta potência óptica se comparada às fibras tradicionais [6]. Além disso, como não há reflexões de Fresnel nas extremidades da fibra, uma alta eficiência de acoplamento entre a fonte do laser e o HCF se torna possível [22].

Por esse motivo, as fibras HC-PBG e HCFs vêm sendo estudadas para transmissão de pulsos de laser com alta potência desde seu surgimento. As fibras de Bragg [23], HC-PBG [24, 25, 26] e Kagome [27] demonstraram transmissões de laser de alta potência e comprimento de onda do infravermelho próximo, do inglês "*near-infrared*" (NIR). As HC-PBG podem proporcionar um guiamento monomodo com uma perda de curvatura muito menor em comparação com outras HCFs [25, 26]. Essas vantagens trazem flexibilidade e acessibilidade em aplicações práticas como cirurgia a laser [28], usinagem a laser [25], transmissão ultra-rápida de pulsos de lasers na faixa de femtossegundos [29], aplicações em Tera-hertz [30], espectroscopia e processamento de materiais [6] e lasers baseados em fibra [31].

Além disso, uma grande vantagem das HCFs é que, por possuírem um núcleo oco, possibilitam ser preenchidas com gás ou líquidos. Desta forma, fornecem um meio para estudar a interação destes fluidos com a luz que se propaga no núcleo da fibra [6]. Como exemplo, em 2002, uma fibra Kagome com comprimento de um metro foi preenchida com gás hidrogênio e uma luz de comprimento de onda de 532 nm foi bombeada através da fibra e permitiu estudar o espalhamento Raman estimulado, do inglês "*Stimulated Raman Scattering*" (SRS) [32]. Posteriormente, diversos outros estudos de SRS usando as HCF foram realizados, como geração de pente de frequência [33], demonstrações de auto-similaridade [34], amplificação de pulso por SRS reverso [35] e espalhamento Raman anti-Stokes coerente [36].

Outra aplicação muito importante das HCF é em sensoriamento óptico. Com o recente avanço dos estudos nas AR-HCF, fibras especiais com estruturas ocas oferecem uma forma para obter sensores de fibra óptica ultracompactos e altamente precisos, com grandes faixas de medição [37]. Por exemplo, em [38] foi utilizada uma AR-HCF fabricada com borossilicato para monitorar monóxido de nitrogênio no comprimento de onda de $5,26\mu\text{m}$ com uma concentração mínima de 20 partes por bilhão (ppb). Da mesma forma, em [39] foi utilizada uma AR-HCF com tubos aninhados para detecção de NO com um limite de detecção de aproximadamente 5,4 ppb. Em [40] uma AR-HCF de sílica foi pós-processada com um laser de femtossegundo para facilitar o acesso ao núcleo oco, demonstrando seu potencial para detecção de gás na região de MIR. O efeito fototérmico foi explorado em [41], onde uma AR-HCF foi usada como sensor de monóxido de carbono cujo efeito fototérmico foi induzido pela raia de absorção de CO de $\lambda = 2327\text{nm}$. A espectroscopia de absorção direta foi usada em [42] e [43]. Em [42], a detecção de CO em níveis abaixo de partes por milhão (ppm) foi demonstrada por espectroscopia de absorção direta usando um AR-HCF capaz de transmitir luz em $\lambda = 2,3\mu\text{m}$. Além disso, em [43] uma AR-HCF foi

usada para detectar N_2O usando espectroscopia de absorção direta em um comprimento de onda de $\lambda = 3,6\mu m$.

Neste contexto, na seção seguinte é apresentada a proposta deste trabalho o qual aproveita as características de núcleo oco e baixas perdas ópticas em amplo espectro que as AR-HCFs possuem para desenvolver um sensor capaz de detectar a presença de três gases concomitantemente.

1.4 Proposta do Trabalho

O desenvolvimento de sensores eficientes, capazes de detectar substâncias prejudiciais à saúde e ao meio ambiente tem chamado a atenção de diversos pesquisadores nas últimas décadas [44, 45, 46]. Uma das principais demandas nesta área são os sensores que permitem a detecção de diferentes tipos de gases em baixa concentração, com alta velocidade e alta precisão [47]. Tais sensores são de fundamental importância nas áreas industriais, saúde e meio ambiente. Isso é demonstrado pelo crescente interesse de agências governamentais e estaduais em detectar e quantificar as emissões de vários gases de indústrias baseadas no petróleo, como o metano (CH_4) que pode contribuir para a intensificação das mudanças climáticas, pois seu potencial de aquecimento global é 21 vezes maior do que o dióxido de carbono [44]. As emissões de CH_4 também representam uma perda de produto, uma redução na eficiência energética das usinas e um risco de explosões que podem levar a eventos graves [44].

Outro gás que também requer monitoramento eficiente é o monóxido de nitrogênio (NO). Este gás é muito comum em ambientes industriais envolvendo processos de combustão e pode ser prejudicial à saúde se inalado em concentrações acima de 100 ppm. O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional, do inglês "*National Institute for Occupational Safety and Health*" (NIOSH), estipula que um limite seguro de exposição ao gás NO é de 25 ppm.

O monóxido de carbono (CO), um gás incolor, inodoro e extremamente inflamável que pode ser encontrado em ambientes industriais envolvendo processos de combustão, é outro gás nocivo devido à combustão incompleta de combustíveis fósseis. Este gás está entre os mais importantes a serem monitorados, pois sua exposição aguda e crônica está associada a eventos cardiopulmonares adversos que podem levar à morte [48]. Além disso, esses dois gases (CO e NO) são critérios de poluentes de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) e com a Agência Ambiental dos EUA, do inglês "*United States Environmental Protection Agency*" (US-EPA).

Desta forma, novos métodos de detecção e sensores que permitem o monitoramento desses três diferentes gases são de grande interesse científico e tecnológico. Sensores semicondutores e eletroquímicos se destacam como sensores eficientes para detecção de gases. Enquanto o primeiro permite a detecção de gases em baixas concentrações - embora

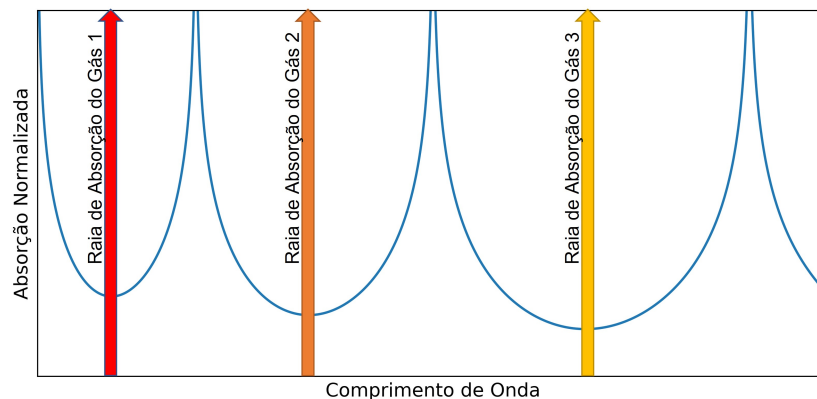
sejam afetados por mudanças na umidade do ambiente e sensibilidade cruzada com outros gases [49] - o último tem uma boa seletividade, mas um tempo de vida relativamente baixo [50].

O advento das fibras ópticas foi responsável por uma revolução na área de detecção ao permitir a criação de novos sensores de alta sensibilidade baseados no guiamento da luz, bem como sua interação com os gases presentes no ambiente [51]. Sendo assim, diversos sensores baseados em fibras ópticas funcionam de forma que quando um determinado comprimento de onda é transmitido por meio gasoso, parte de sua energia é absorvida, reduzindo a potência transmitida. Vários trabalhos na literatura têm explorado essa técnica de detecção usando vários tipos de fibras, desde as convencionais [49] até as fibras complexas, como as fibras de cristal fotônico [51]. Uma limitação das fibras ópticas convencionais para aplicação no campo de detecção de gás está relacionada à sua janela de transparência (0,5 até 2,0 μm), cobrindo uma porção relativamente pequena das linhas de absorção das moléculas de gás [47]. Além disso, as fibras convencionais não possuem núcleo oco, impossibilitando interação da luz propagantes com o gás no núcleo da fibra.

No entanto maioria das AR-HCFs são fabricadas com sílica (SiO_2), o que pode limitar a janela de transmissão da fibra, devido à forte absorção deste material para comprimentos de onda mais longos. Alguns trabalhos apresentam diferentes materiais para expandir esta janela de absorção, como em [52] onde o telurito é usado para obter transmissão de até 6 μm .

Neste trabalho, considerando as características de ampla largura de banda e núcleo oco das AR-HCFs, foram propostos dois projetos destas fibras para aplicação em espectroscopia óptica de absorção direta. Em cada um dos projetos, cada gás irá interagir com um comprimento de onda diferente no núcleo da fibra, como apresentado no esquemático da Figura 5, onde as raias de absorção de três gases de interesse são posicionadas na região de baixa perda do espectro de absorção de uma AR-HCF.

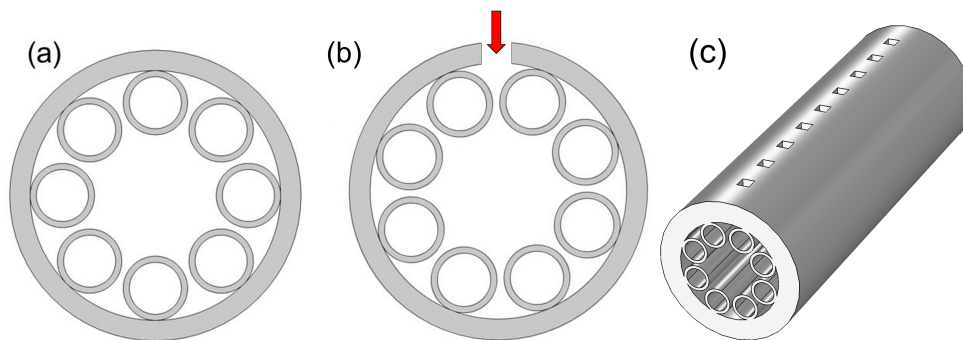
Figura 5 – Esquemático do posicionamento das raias de absorção de três gases nas regiões de baixa perda do espectro de absorção de uma AR-HCF.



Fonte: Autor

As raias de absorção escolhidas para este trabalho são: $3291,10nm$, $4587,63nm$ e $5262,95nm$ correspondendo às raias de absorção mais fortes dos gases CH_4 , CO e NO , respectivamente, na região do infravermelho médio, sem a influência de sensibilidade cruzada com outros gases. Para considerar a entrada dos gases no núcleo da fibra foi proposto usar pequenos furos feitos perpendicularmente à fibra como mostrado na Figura 6. A realização destes tipos de furos foram observadas na literatura. Por exemplo, em [40, 53] foi utilizado um laser de femtossegundos para a realização dos furos perpendiculares a uma fibra AR-HCF, como mostrados na Figura 7(a) e (b). Já, em [54], foi utilizado um feixe de íons focalizados, do inglês "*focused ion beam*" (FIB), para a realização dos furos de $50\mu m$, com alta precisão e repetibilidade em uma fibra AR-HCF, como mostrado na Figura 7(c).

Figura 6 – Vista de uma estrutura típica de AR-HCF (a) antes de realizar os furos para entrada de gás e (b) depois de realizar os furos. Estes furos são essenciais para assegurar a entrada de gás no núcleo da fibra. Em (c) é mostrada uma vista isométrica da fibra com a presença destes furos

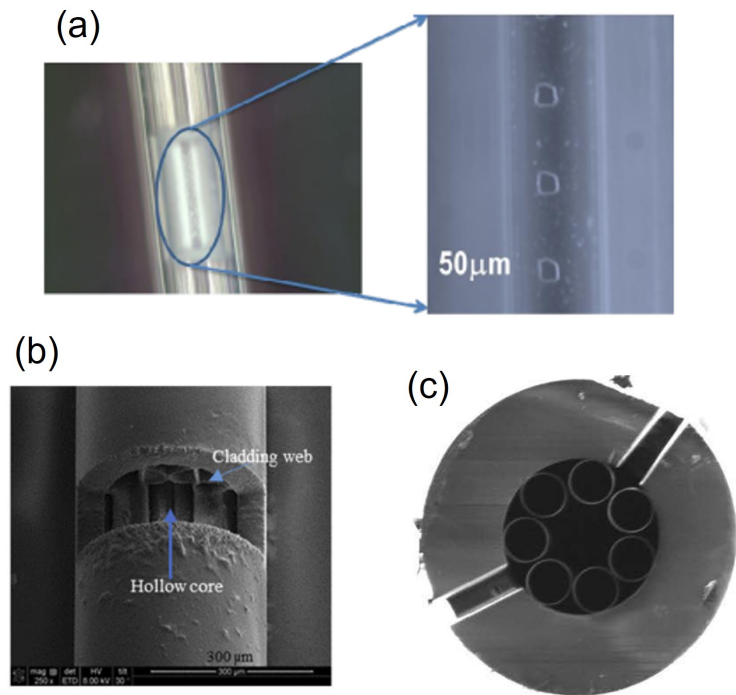


Fonte: Autor

Esse trabalho propõe dois projetos de fibra pois foram considerados dois materiais para a fabricação da AR-HCF, o óxido de silício (SiO_2) e fluoreto de índio(III) (InF_3). A escolha do InF_3 é devido a sua baixa absorção na região do MIR se comparado ao SiO_2 [55, 56, 57]. A janela de transparência mais ampla faz com que este material seja comumente utilizado na fabricação de fibras ópticas de núcleo sólido para aplicação no MIR. Entretanto, os materiais fluoretados, como o InF_3 , são sensíveis à umidade do ambiente [58, 59]. Sendo assim, deve-se realizar uma análise de durabilidade do material ao ambiente no qual se deseja instalar a fibra óptica. Por outro lado, o SiO_2 é um material com alta estabilidade e resistência química, além disso, é amplamente utilizado na fabricação dos mais diversos tipos de fibras ópticas, desde as tradicionais até as micro-estruturadas.

Ademais, foram realizadas simulações para determinar o tamanho da malha de simulação e as condições de contorno adequadas e foram obtidos gráficos de convergência para a escolha destes parâmetros. Também foi feita uma redução do domínio computa-

Figura 7 – Exemplos da realização de furos em fibras AR-HCFs presentes na literatura. (a) e (b) furos realizados com laser de femtosegundos, (c) furos realizados utilizando FIB.



Fonte: [40, 53, 54]

cional utilizando condições de contorno de condutor elétrico perfeito, do inglês "*Perfect Electric Conductor*" (PEC), e condutor magnético perfeito, do inglês "*Perfect Magnetic Conductor*" (PMC).

Por fim, simulações para analisar a resposta da fibra com a presença dos gases de interesse no núcleo foram realizadas, permitindo obter as curvas de atenuação em função da concentração de cada gás, confrontando a eficiência de cada fibra projetada em SiO_2 e InF_3 .

1.4.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho é demonstrar o projeto de duas fibras AR-HCFs compostas de materiais distintos, SiO_2 e InF_3 , para aplicação em sensoriamento de três gases (CH_4 , CO e NO) simultâneos utilizando espectroscopia por absorção direta. Para isto foram realizadas simulações por elementos finitos para projetar as fibras e garantir que elas tenham baixas perdas de transmissão nas regiões espectrais onde os gases possuem alta absorção óptica. Por meio deste estudo foram determinadas características importantes para esses sensores projetados, como a sensibilidade, os limites superior e inferior de detecção.

Capítulo 2

Princípios Básicos de Espectroscopia

A detecção e medição de concentrações de gases usando a absorção óptica específica de determinada espécie de gás é importante tanto para entender quanto para monitorar uma variedade de fenômenos da indústria e mudanças climáticas. Na primeira parte deste Capítulo serão apresentados alguns dos princípios básicos da absorção de luz por moléculas de gás, definindo alguns termos fundamentais para o melhor entendimento do trabalho relacionado a sensores de gases, como espectro de absorção e a lei de Beer-Lambert. Na segunda parte é discutida a importância de avaliar a sensibilidade cruzada com outros gases presentes no ar atmosférico, principalmente com o vapor de água. Na terceira parte são definidos outros termos que são usados para caracterizar diversos sensores.

2.1 Princípios de Absorção de Gás

Métodos ópticos para a detecção e classificação de diferentes espécies químicas, incluindo gases, são bem conhecidos e foram amplamente utilizados muito antes do advento das fibras ópticas. A maioria dessas técnicas é baseada na medição da absorção óptica pelas espécies químicas. Esta absorção óptica é única para cada espécie química e pode ser usada como “impressão digital” para identificar diferentes substâncias. A energia de um sistema microscópico, como em um átomo ou em uma molécula, é quantizada. Em uma certa aproximação, pode-se dizer que a energia total de uma molécula é a soma das energias eletrônica, vibracional e rotacional. As transições entre diferentes níveis de energia podem ocorrer por absorção ou emissão de luz. Correspondendo a diferentes tipos de transições, os espectros de absorção molecular podem ser classificados em quatro categorias: rotacionais, vibracionais, vibracionais-rotacionais e eletrônicos [60].

Diversas espécies de gases apresentam forte absorção óptica nas regiões espectrais do

Ultravioleta (UV), visível, NIR e MIR. A origem da absorção da luz pelos gases são diferentes para diferentes regiões do espectro, como mostrados na Tabela 1. As raias de absorção presentes na região do NIR são harmônicas das vibrações fundamentais que ocorrem no MIR, sendo assim, as raias de absorção presentes no NIR são significativamente mais fracas se comparadas às raias do MIR (por exemplo, cerca de 100 vezes menor para o gás metano) [49].

Tabela 1 – Origem da absorção óptica dos gases em diferentes regiões do espectro eletromagnético

Região espectral	Causa da absorção
UV (200 - 400 nm)	Transições eletrônicas
NIR (700nm - 2,5 μm)	Vibrações e rotações moleculares, primeira harmônica
MIR (2,5 - 14 μm)	Vibrações e rotações moleculares, frequência fundamental

Fonte: [49]

A força das raias de absorção de gás pode ser usada para realizar medições quantitativas da concentração de gás. A relação entre a intensidade da luz incidente em uma célula de gás (I_0) e a intensidade de saída (I) é dada pela lei de Beer-Lambert mostrada na eq. (3) [60].

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (3)$$

Na eq. (3) α é o coeficiente de absorção da amostra (tipicamente em unidades de cm^{-1}) e l é o comprimento do caminho óptico da célula de gás, ou seja, o comprimento de interação entre luz e gás. É importante destacar que a lei de Beer-Lambert é válida para uma fonte de luz monocromática. Caso seja utilizada uma fonte de luz de banda larga, a largura de linha da fonte deve ser considerada [49].

Para pequenos valores de αl a eq. (3) pode ser aproximada como uma equação linear que depende de α como é mostrado nas equações (4), (5) e (6).

$$\Delta I = I_0 - I = I_0 - I_0 e^{-\alpha l} = I_0(1 - e^{-\alpha l}) \quad (4)$$

$$(1 - e^{-\alpha l}) \approx \alpha l \quad (5)$$

$$A = \frac{\Delta I}{I_0} \approx \alpha l \quad (6)$$

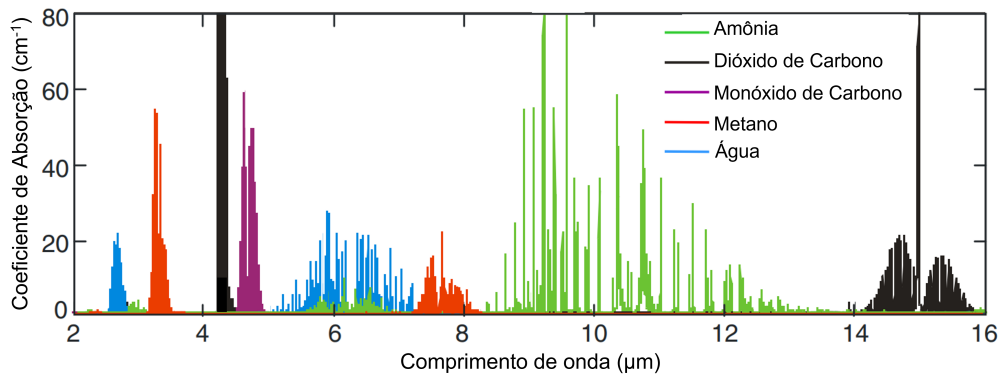
O coeficiente de absorção α de uma amostra varia tanto com a concentração de gás quanto com o comprimento de onda λ da luz incidente. A absorbância A é definida como $\frac{\Delta I}{I_0}$, além disso, o coeficiente de absorção α pode ser escrito em termos da absorvidade

molar ϵ ($dB/(ppm \cdot m)$) e da concentração c (ppm). Assim, é possível definir a absorbância em termos destas variáveis, como mostrado na equação (7).

$$A = \alpha l = \epsilon c l \quad (7)$$

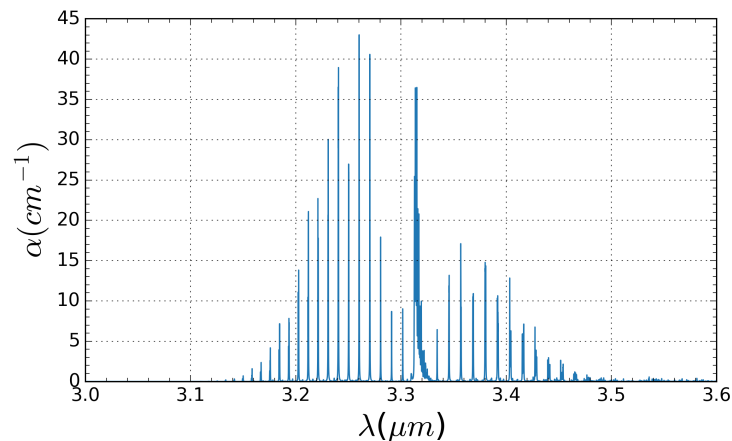
O espectro de absorção de uma determinada espécie química é um gráfico de α em função do comprimento de onda λ [49]. Espectros de absorção de domínio público estão disponíveis no banco de dados, "high-resolution transmission molecular absorption database" (HITRAN) [61] e alguns destes espectros são mostrados na Figura 8, para uma série de gases no infravermelho médio, e na Figura 9, para um único gás (metano). Na Figura 10 é mostrado um exemplo do perfil de uma raia de absorção de metano no comprimento de onda $\lambda = 3,291\mu m$ a pressão atmosférica e temperatura $T = 25^\circ C$.

Figura 8 – Espectro de absorção de cinco diferentes gases na região do infravermelho médio a uma concentração de 100%.



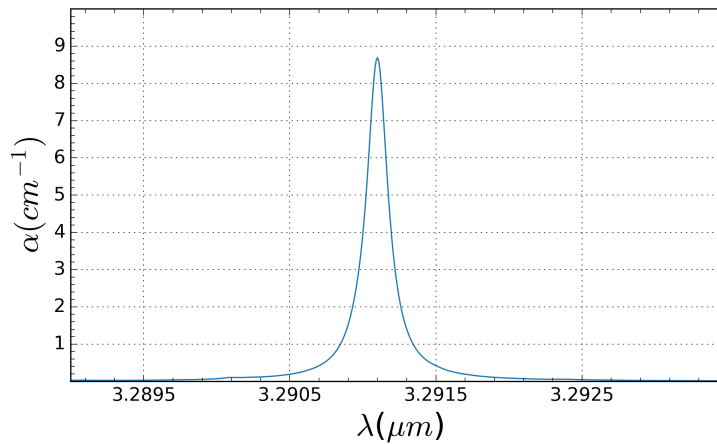
Fonte: Adaptado de [49]

Figura 9 – Espectro de absorção do metano na região do infravermelho médio a uma concentração de 100%.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados de [61]

Figura 10 – Raia de absorção do metano com alta resolução em $\lambda = 3.291\mu m$ com concentração de 100%.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados de [61]

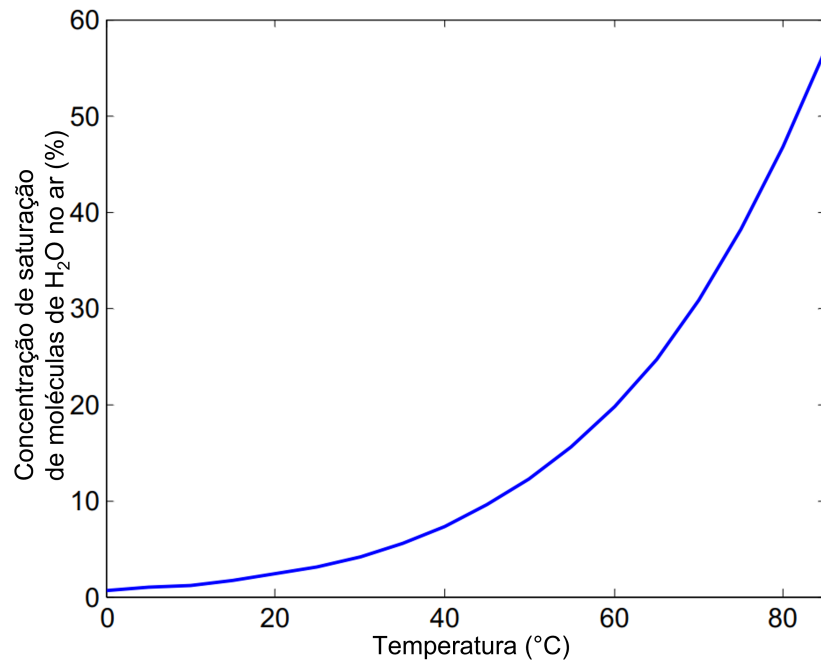
2.2 Sensibilidade Cruzada

Para aplicar a espectroscopia por absorção direta em um ambiente relevante, como o ar atmosférico, é essencial identificar as raia de absorção de outros gases atmosféricos próximos ao comprimento de onda de absorção do gás de interesse. Os gases atmosféricos têm uma concentração muito baixa no ambiente ou raia de absorção muito fracas. Desta forma, a influência destes gases pode ser desprezada em uma análise de espectroscopia do ar atmosférico [62].

Embora o vapor de água também tenha um coeficiente de absorção muito pequeno no infravermelho, ele possui uma concentração muito elevada na atmosfera, o que significa que sua influência não pode ser desprezada. Além disso, o impacto desta sensibilidade cruzada espúria está ligada à temperatura ambiente que, por sua vez, determina a umidade relativa máxima que o ambiente permite. Ou seja, a absorção máxima possível devido ao vapor aumenta com o aumento da temperatura. Um gráfico mostrando a concentração de saturação de moléculas de água no ar em relação à temperatura ambiente é mostrado na Figura 11 [62].

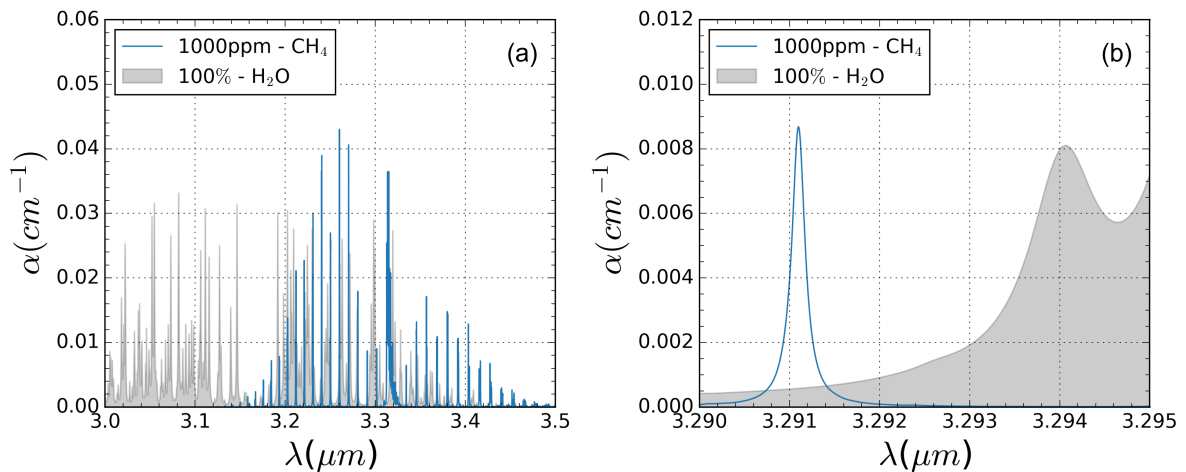
Sendo assim, o vapor de água representa uma significativa fonte de sensibilidade cruzada, pois sua concentração pode estar sujeita a grandes variações, especialmente em aplicações de alta temperatura, onde a concentração de vapor de água pode ser bastante elevada. Entretanto, esta interferência pode ser minimizada por uma escolha adequada das raia de absorção analisadas. Na Figura 12 (a) são mostradas as raia de absorção do gás metano com uma concentração de 1000 ppm e do vapor de água com uma concentração de 100% (a pressão atmosférica e temperatura 25°C). Na Figura 12 (b) é mostrada como seria feita uma seleção de raia de absorção de metano com baixa influência do vapor de água em $\lambda = 3291.10nm$ [63].

Figura 11 – Concentração de saturação de moléculas de água no ar dependente da temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de [62]

Figura 12 – (a) Espectro de absorção de CH₄ com concentração de 1000ppm e 100% de H₂O. (b) Escolha da raia de absorção de CH₄ para evitar sensibilidade cruzada com H₂O.



Fonte: Adaptado de [62]

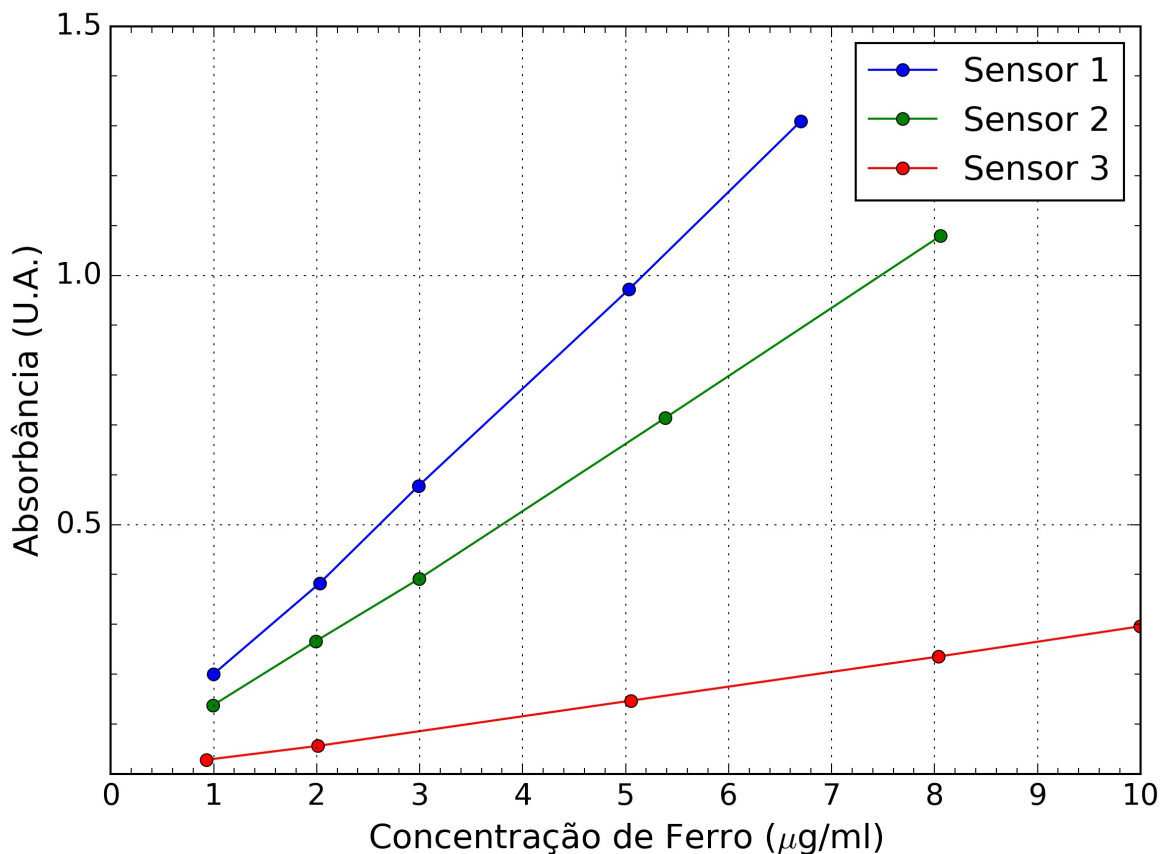
2.3 Limite de Detecção e Sensibilidade

Alguns termos são comumente utilizados para descrever propriedades de diversos tipos de sensores [64], por este motivo são apresentados alguns destes termos nesta seção.

No caso dos sensores de gases, a figura de mérito que caracteriza a capacidade de um instrumento de diferenciar entre a ausência de uma substância (um valor em branco) e medições com baixa concentração do gás de interesse é o limite de detecção, do inglês "*Limit of Detection*" LOD. O LOD é geralmente relatado em unidades de concentração, sendo extremamente relevante para os sensores de gases, pois somente instrumentos com LODs abaixo dos limites especificados para os gases-alvo podem satisfazer os requisitos das suas aplicações [65].

Outro termo importante que é aplicado aos sensores de gases é a sensibilidade. A sensibilidade é dada pela inclinação da reta de caracterização do sensor [65]. Isto é, dada uma função de calibração analítica $y = f(x)$ que relaciona o resultado das medidas (y) com a concentração do gás à ser determinado (x), a sensibilidade (S) é obtida pelo quociente $S = dy/dx$. A Figura 13 ilustra o conceito de sensibilidade mostrando três sensores de concentração de ferro com três diferentes sensibilidades, onde é possível observar que o sensor 1 apresenta maior sensibilidade se comparado aos sensores 2 e 3 [66].

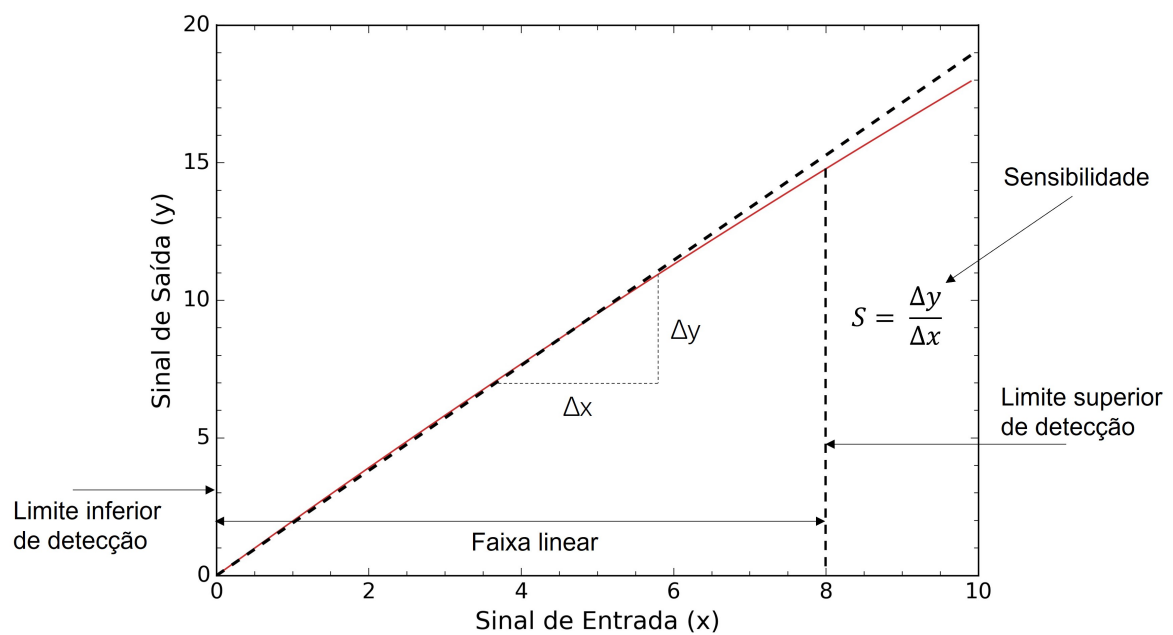
Figura 13 – Curvas de calibração para um sensor óptico de concentração de ferro. As sensibilidades S calculadas por Δ Absorbância/ Δ Concentração dos três sensores foram 0,18 (U.A./ $\frac{\mu g}{ml}$), 0,14 (U.A./ $\frac{\mu g}{ml}$) e 0,028 (U.A./ $\frac{\mu g}{ml}$), para os sensores 1, 2 e 3, respectivamente.



Fonte: Adaptado de [66]

A faixa na qual a sensibilidade pode ser considerada constante (curva de caracterização linear) tem um limite inferior e um limite superior. Por definição, o limite inferior é dado pelo LOD e o limite superior de detecção é definido como o ponto do gráfico onde a sensibilidade começa a ser não linear [66]. Na Figura 14 é mostrada a representação gráfica dos conceitos de limite inferior e superior de detecção e sensibilidade.

Figura 14 – Representação gráfica das definições de sensibilidade, limite inferior e superior de detecção.



Fonte: Adaptado de [66]

Capítulo 3

Simulações

Neste Capítulo, são discutidos os parâmetros considerados nas simulações da AR-HCF. Na primeira parte é exposto como foram escolhidos os parâmetros geométricos da fibra utilizando o modelo ARROW e a equação de Marcatili e Schmelzter para guias de onda de núcleo oco. Na segunda parte, é discutido como foram escolhidas as condições de contorno do modelo computacional. Foram feitas simulações variando parâmetros da condição de contorno dispersiva, do inglês "*Scattering Boundary Condition*" (SBC) e da camada perfeitamente casada, do inglês "*Perfectly Matched Layer*" (PML). Desta forma, foram obtidos gráficos de convergência de atenuação calculada pelo software em função da variação dos parâmetros das condições de contorno. Além disso, também é mostrado como o domínio computacional foi reduzido para 1/4 da fibra através das condições de contorno de condutor elétrico perfeito, do inglês "*Perfect Electric Conductor*" (PEC) e condutor magnético perfeito, do inglês "*Perfect Magnetic Conductor*" (PMC). Na terceira parte do capítulo é mostrado como escolher o tamanho máximo do elemento de malha para que fossem obtidas medidas de atenuação confiáveis.

3.1 Parâmetros Geométricos e do Material

A AR-HCF considerada neste trabalho deve apresentar baixa perda de confinamento na região espectral de interesse, ou seja, onde os três gases em estudo apresentam fortes raias de absorção. As AR-HCF constituídas de SiO_2 e InF_3 deverão possuir diferentes estruturas geométricas, pois os materiais possuem diferentes índices de refração. Assim, para obter baixas perdas nas mesmas regiões do espectro, usamos a eq. (1) para ajustar as características geométricas das fibras.

Para projetar as dimensões da AR-HCF também foi considerada a eq. (8) desenvolvida

por Marcatili e Schmeltzer para estimar a atenuação em guias de onda (α) de núcleo oco. Nesta teoria, a estrutura da casca do guia de ondas foi simplificada assumindo que a onda se propaga em um núcleo de índice de refração inferior rodeado por uma casca infinita e uniforme de índice de refração maior. Algumas aproximações matemáticas foram feitas na derivação das expressões analíticas dos modos [6].

$$\alpha = \left(\frac{u_{nm}}{2\pi} \right)^2 \frac{\lambda^2}{a^3} (\nu_n) \quad (8)$$

Na eq. (8) α é a atenuação do guia de onda, u_{nm} é uma constante modal. $u_{nm} = 2,405$ para HE_{11} e $u_{nm} = 5,52$ para HE_{12} ; a é o raio do núcleo oco; λ é o comprimento de onda; ν_n é uma constante para modos diferentes sendo dado pela eq. (9) [67].

$$\nu_n = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{n^2-1}} & \text{para } TE_{0m} \\ \frac{n^2}{\sqrt{n^2-1}} & \text{para } TM_{0m} \\ \frac{1}{2} \frac{n^2+1}{\sqrt{n^2-1}} & \text{para } EH_{nm} \end{cases} \quad (9)$$

A eq. (8) indica que a atenuação nas fibras HCF é consideravelmente influenciada pelo tamanho do núcleo e a ordem do modo. O modo fundamental propagando em um núcleo suficientemente grande terá uma atenuação muito menor do que outros modos. Entretanto, aumentar muito o diâmetro do núcleo traz também um aumento na perda por curvatura, e assim limita o funcionamento dos guias de onda de núcleo oco [6]. Sendo assim, a seleção do diâmetro do núcleo foi feita considerando o maior diâmetro encontrado na literatura de uma fibra AR-HCF fabricada. Desta forma, são asseguradas a possibilidade de fabricação e de obtenção de uma perda por curvatura que não impossibilite a aplicação. O diâmetro do núcleo selecionado foi $D_{core} = 119\mu m$ conforme mostrado em [68].

Outro parâmetro a ser selecionado é a espessura dos tubos capilares t . Este parâmetro foi selecionado de acordo com as equações do modelo ARROW, eq. (1), considerando as regiões de baixa perda desejadas para coincidir com as raias de absorção dos gases selecionados. Os parâmetros geométricos dos dois tipos de AR-HCF são apresentados na Tabela 2. No caso da fibra de SiO_2 a espessura da casca T e espessura dos tubos capilares t foram diminuídas, para diminuir a perda causada pela absorção do material SiO_2 , que é muito alta na região do infravermelho médio.

Tabela 2 – Parâmetros Geométricos das AR-HCF contituidas de SiO_2 e InF_3 .

Parâmetro	D_{core} (μm)	T (μm)	d_{out} (μm)	d_{in} (μm)	t (μm)
SiO_2	119	33	63	59	2
InF_3	119	100	63	51	6

Fonte: Autor

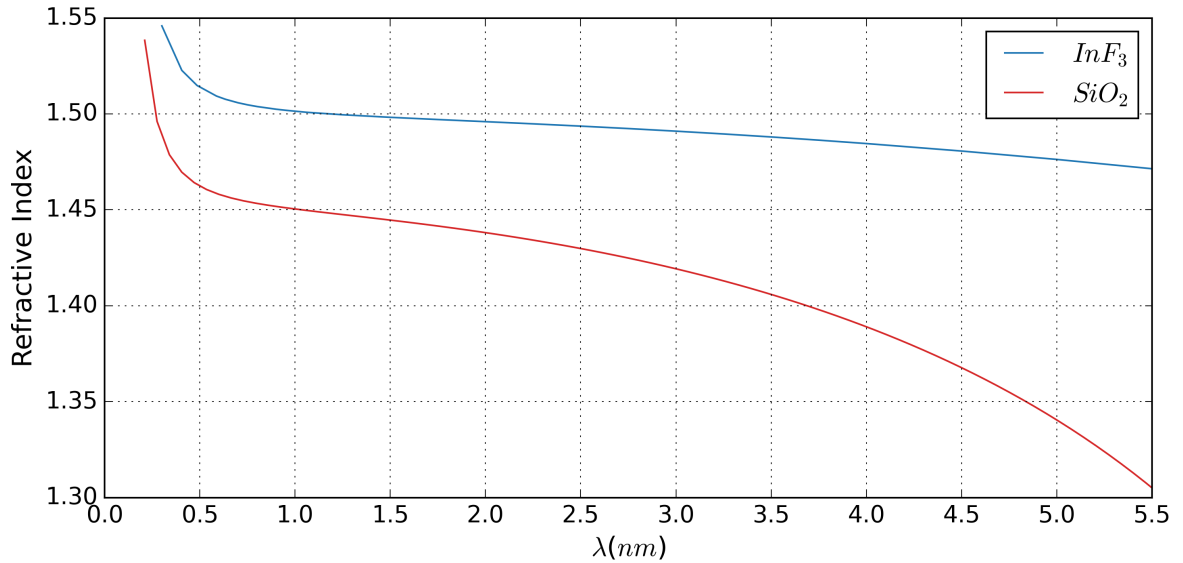
Para aumentar a praticidade na alteração dos parâmetros físicos da fibra, foi realizada uma parametrização utilizando a geometria da fibra. O diâmetro capilar externo, d_{out} , foi parametrizado em termos de diâmetro do núcleo, D_{Core} e número de capilares, N , como mostrado na eq. (10).

$$d_{out} = \frac{\sin \frac{\pi}{N}}{1 - \sin \frac{\pi}{N}} D_{Core} \quad (10)$$

Para considerar a dispersão cromática nas simulações, o índice de refração em função do comprimento de onda dos materiais foi calculado através da eq. (11), conhecida por equação de Sellmeier cujos parâmetros u_n foram obtidos de [69] e [70] e podem ser visualizados nas Tabelas 3 e 4 para InF_3 e SiO_2 , respectivamente. O índice de refração dos materiais em função do comprimento de onda é mostrado na Figura 15 e este resultado é considerado para compor o material na simulação por elementos finitos.

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{u_0\lambda^2}{\lambda^2 - u_3^2} + \frac{u_1\lambda^2}{\lambda^2 - u_4^2} + \frac{u_2\lambda^2}{\lambda^2 - u_5^2} + A} \quad (11)$$

Figura 15 – Índice de refração do InF_3 e SiO_2 calculados através das tabelas 3 and 4, respectivamente.



Fonte: Autor

Tabela 3 – Coeficientes de Sellmeier para InF_3

Coeficientes	u_0	u_1	u_2	u_3	u_4	u_5	A
Valores	0,4762733	0,7693689	5,0183549	0,0179549	0,1186509	43,645457	1

Fonte: [69]

Tabela 4 – Coeficientes de Sellmeier para SiO₂

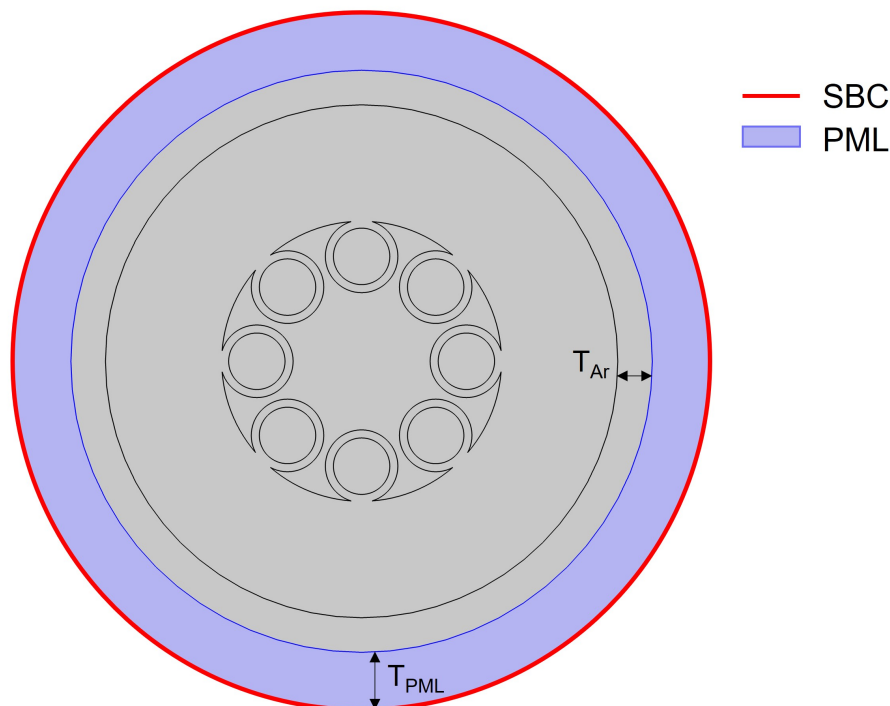
Coeficientes	u_0	u_1	u_2	u_3	u_4	u_5	A
Valores	0,6961663	0,4079426	0,8974794	0,0684043	0,1162414	9,896161	1

Fonte: [70]

3.2 Condições de Contorno

Para analisar a influência das condições de contorno e selecionar corretamente as mais adequadas, foram realizadas simulações modais utilizando o software COMSOL Multiphysics 5.4 alterando os parâmetros destas condições de contorno e calculando a atenuação do modo fundamental HE₁₁ em função do parâmetro de estudo. Foram consideradas duas condições de contorno, a camada perfeitamente casada, do inglês "*Perfectly Matched Layer*" (PML), e a condição de contorno dispersiva, do inglês "*Scattering Boundary Condition*" (SBC), posicionadas como mostrado na Figura 16. Tanto a SBC quanto a PML foram implementadas com coordenadas cilíndricas. Foram considerados duas implementações da PML, polinomial e racional, ambas as implementações possuem um fator de escala definido por s [71].

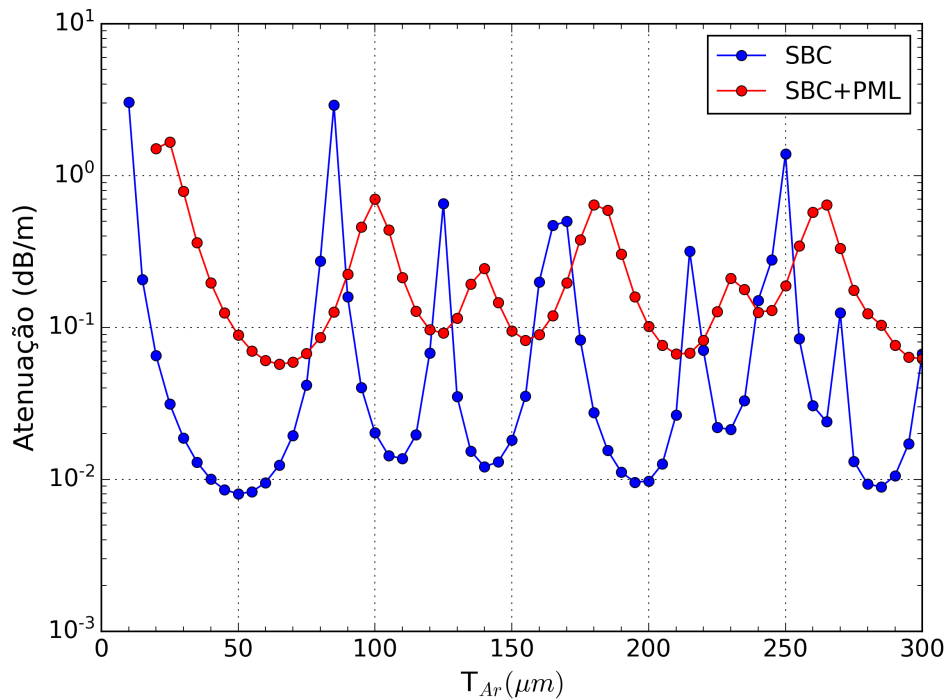
Figura 16 – Posicionamento da região de PML e de SBC nas simulações da AR-HCF. A região externa na cor azul corresponde a PML e a linha de cor vermelha corresponde a SBC. Além disso, T_{PML} é a espessura da camada de PML considerada.



Fonte: Autor

A primeira simulação realizada nesta etapa considerou somente a SBC cilíndrica no limite externo da fibra. Nesta simulação não foi considerada a PML, desta forma, a região $T_{PML} = 0\mu m$ e T_{Ar} é variável. Posteriormente, foi considerada uma SBC mais uma PML polinomial com $T_{PML} = 50\mu m$. A simulação consistiu em variar o tamanho do domínio externo T_{Ar} e medir a atenuação da luz na fibra. O resultado é mostrado na Figura 17 onde é possível notar que utilizando apenas SBC a atenuação da fibra varia com uma amplitude de 3,03dB/m. Com a adição da camada de PML polinomial, a atenuação continua variando, porém com uma amplitude menor, de 1,61 dB/m. Desta forma, nota-se que as condições de contorno ainda estão influenciando no resultado do cálculo de atenuação da fibra pela simulação. Sendo assim, outros estudos foram realizados.

Figura 17 – Simulação considerando somente a SBC (azul) e considerando SBC + PML polinomial com $s = 1$ (vermelho).

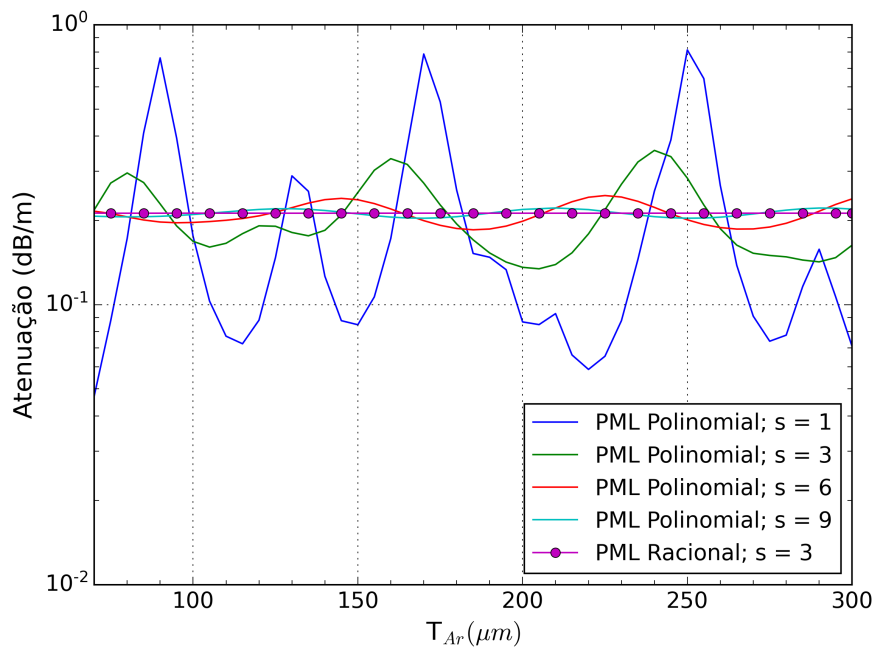


Fonte: Autor

A próxima etapa de simulação consistiu em considerar uma SBC mais PML com $T_{PML} = 50\mu m$, porém alterando o tanto o tipo de PML quanto o seu fator de escala s . Foram obtidos resultados usando PML polinomial com fator de escala $s = 1, 3, 6$ e 9 , também utilizando uma PML racional com $s = 3$. O resultado desta simulação é mostrado na Figura 18 e na Tabela 5 onde é possível notar que a PML do tipo racional apresentou uma melhor estabilidade nos resultados com a variação da camada de T_{Ar} se comparado a PML polinomial.

Fixando uma SBC no limite externo da fibra e o tipo de PML racional com fator de escala $s = 3$ foi feita uma simulação variando tanto a espessura da camada de ar T_{Ar}

Figura 18 – Simulação considerando SBC e PML polinomial e rotacional para diferentes valores de s .



Fonte: Autor

Tabela 5 – Resultados das simulações variando o tipo da PML e o fator de escala s e medindo a variação da atenuação calculada.

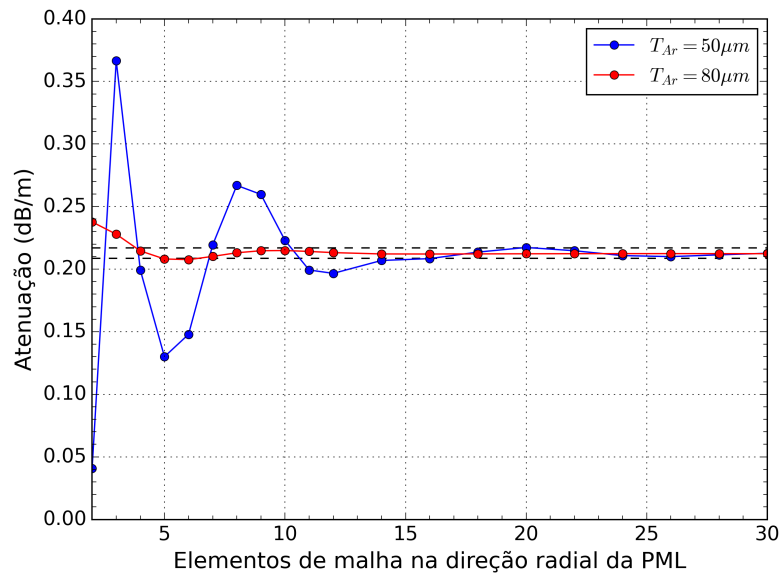
Tipo de PML	Fator de Escala	Variação da Atenuação (dB/m)
Polinomial	1	0,7956
Polinomial	3	0,2215
Polinomial	6	0,0603
Polinomial	9	0,0179
Racional	3	0,0051

Fonte: Autor

quanto o número de elementos de malha na PML. O resultado desta simulação é mostrado na Figura 19. É possível notar que para uma camada de ar de $50\mu m$, quando há poucos elementos de malha na PML, a variação do resultado final é alta, porém quando essa camada passa para $80\mu m$ o número de elementos de malha necessário para amortecer a variação é menor.

Por meio dos resultados mostrados nessa seção, foram escolhidas as condições de contorno que melhor se adequaram a esta aplicação. Dessa forma, optou-se por utilizar SBC cilíndrica no limite externo do domínio computacional, PML racional com fator de escala $s = 3$, $T_{Ar} = 80\mu m$, $T_{PML} = 50\mu m$ e 20 elementos de malha presentes na PML.

Figura 19 – Simulação considerando SBC e PML polinomial e racional para diferentes valores de s .



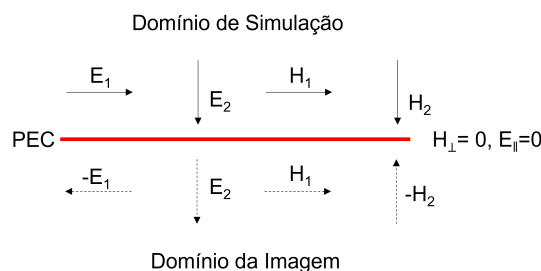
Fonte: Autor

3.2.1 Redução do Domínio Computacional

Sempre que modelamos campos eletromagnéticos em estado estacionário, transiente ou domínio de frequência, queremos reduzir o tamanho do modelo o máximo possível para minimizar os recursos computacionais e o tempo de processamento necessário para resolver o modelo. Nesta seção é mostrado como foi feita a redução do domínio computacional para o modo fundamental (HE_{11}) utilizando condições de contorno disponíveis no software de simulação, PEC e PMC [71].

A PEC é uma condição de contorno que define a componente tangencial do campo elétrico igual a zero. Ela é usada para modelar uma superfície metálica sem perdas ou simetria. Ela define uma simetria para campos magnéticos e anti-simetria para campos elétricos como mostrado na Figura 20.

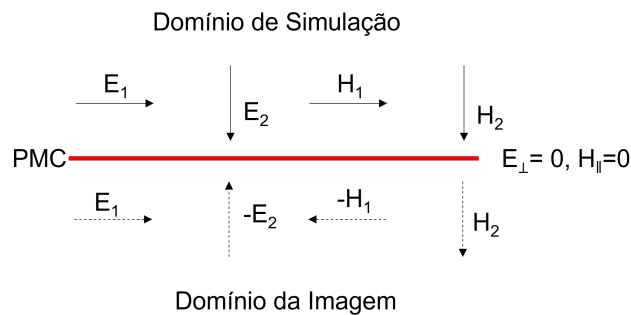
Figura 20 – Esquemático das condições de campo elétrico e magnético quando aplicada uma camada PEC.



Fonte: Autor

Similarmente, a PMC é uma condição de contorno que define a componente tangencial do campo magnético igual a zero. Em limites externos, isso pode ser interpretado como uma condição de limite de alta impedância de superfície ou usado como uma condição de contorno de simetria. Ela impõe simetria para campos elétricos e correntes elétricas como mostrado na Figura 21.

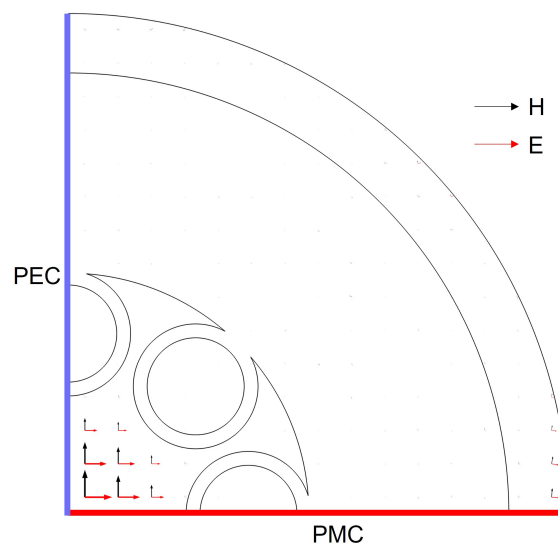
Figura 21 – Esquemático das condições de campo elétrico e magnético quando aplicada uma camada PEC.



Fonte: Autor

As condições de contorno PEC e PMC então foram aplicadas no modelo da AR-HCF no simulador para reduzir o domínio computacional para 1/4 do domínio original. A Figura 22 mostra como foi aplicada a simetria de campo elétrico utilizando PMC no eixo x e a simetria de campo magnético aplicando a PEC no eixo y para o modo fundamental.

Figura 22 – Esquemático mostrando como foi aplicada a simetria de campo elétrico e magnético usando a PMC e PEC no eixo x e y , respectivamente. O vetor \vec{H} na cor preta representa o campo magnético e o vetor \vec{E} em vermelho representa o campo elétrico.



Fonte: Autor

A redução do domínio computacional representou uma melhora significativa da quantidade de memória RAM utilizada no modelo e no tempo computacional. Utilizando um computador com 32GB de memória RAM a 3200MHz e um processador AMD Ryzen 7 1700X, o modelo completo alocava 20,5GB de memória, levava 203 segundos para construir a malha e calcular o modelo. Já o modelo reduzido aloca 5,6GB e leva 47 segundos para construir a malha e calcular cada ponto de uma simulação. Com isso houve uma redução de 73% na alocação de memória e de 77% no tempo de processamento.

3.3 Seleção do Tamanho dos Elementos de Malha

Foi realizado um estudo para determinar a malha de simulação adequada para obter os resultados mais confiáveis possíveis do modelo de elementos finitos construído para a AR-HCF. Em todas as regiões da fibra foi considerada uma malha triangular com diferentes propriedades, exceto para a região de PML, onde foi considerada uma malha do tipo "Mapped". A malha do tipo "Mapped" é uma malha de estrutura em quadrilátero que permite o controle do número, tamanho e distribuição de elementos usados. O elemento de malha triangular no software de simulação possui quatro parâmetros a serem ajustados, sendo estes o tamanho máximo dos elementos, tamanho mínimo dos elementos, a taxa de crescimento máxima do elemento e a resolução em regiões estreitas. Para cada região mostrada na Figura 23 foram consideradas as propriedades mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Definições de parâmetros de malha de elementos triangulares no COMSOL Multiphysics.

Parâmetro	Região		
	Núcleo	Sólida	Ar
Tamanho máximo	M_{size}	$2M_{size}$	$3,03(\mu m)^*$
Tamanho mínimo	$0,0061(\mu m)^*$	$0,00001(\mu m)^*$	$0,00605(\mu m)^*$
Taxa de crescimento máxima	1,08	1,07	1,1*
Resolução em regiões estreitas	5	3*	1*

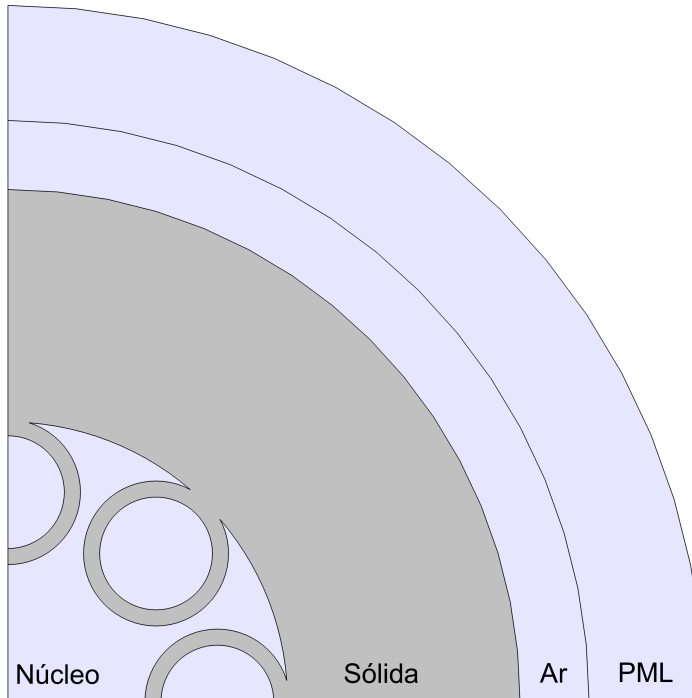
Fonte: Autor

Nota: * Valor padrão da opção de malha "Extremely Fine" do COMSOL

A malha da região de PML foi definida do tipo "Mapped" como consequência dos estudos realizados na seção 3.2 para controlar o número de elementos de malha nesta região. A Figura 24 mostra um exemplo da malha para a AR-HCF feita no COMSOL Multiphysics e em destaque está a malha "Mapped" na região de PML com o número de elementos de malha $n_{PML} = 20$.

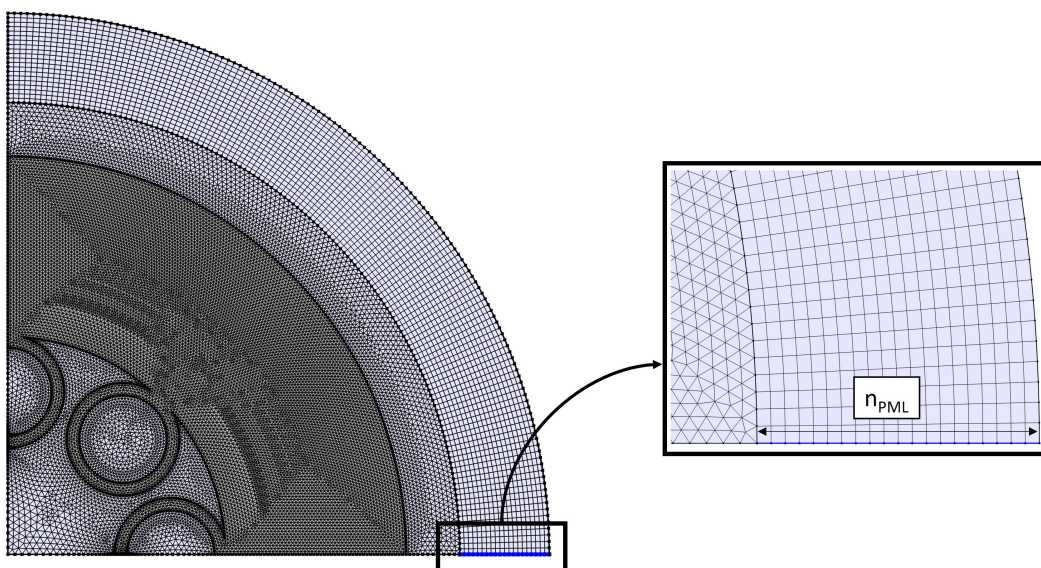
O parâmetro de tamanho máximo do elemento da malha M_{size} foi refinado para as regiões do núcleo e sólida da fibra, pois estas regiões são onde acontece o guiamento da luz. Para determinar um valor máximo adequado foi realizada uma variação do parâmetro

Figura 23 – Diferentes regiões consideradas na construção da malha de simulação. Foi usada uma malha triangular em todas as regiões com os parâmetros mostrados na Tabela 6, exceto na região de PML onde foi considerada uma malha "Mapped".



Fonte: Autor

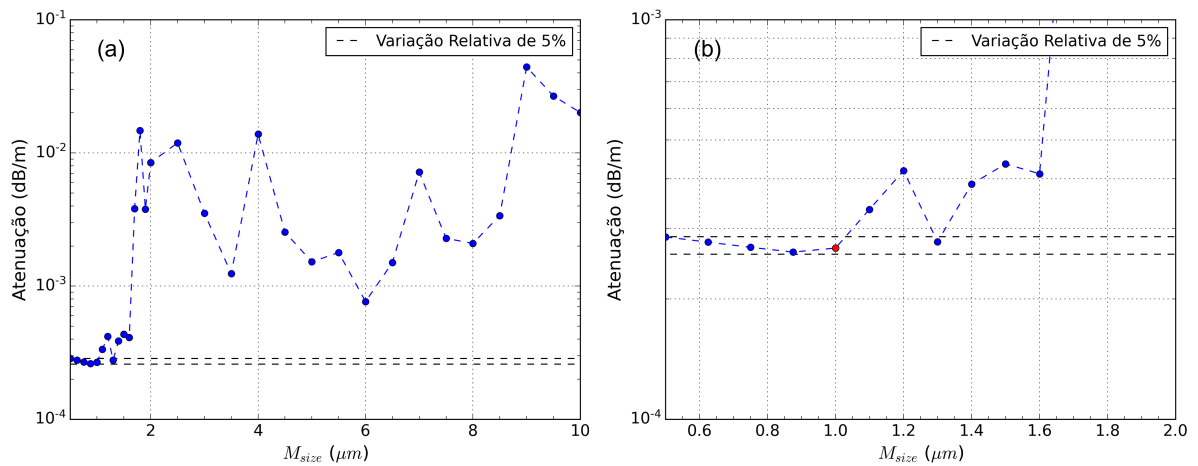
Figura 24 – Exemplo da malha para a AR-HCF modelada no simulador. Em Destaque está a malha "Mapped" na região de PML com $n_{PML} = 20$.



Fonte: Autor

M_{size} com os demais parâmetros constantes e $\lambda = 3291nm$. O resultado desta simulação é mostrado na Figura 25 onde é possível notar que para $M_{size} < 1\mu m$ o erro do cálculo de atenuação fica dentro do limite de 5%. Desta forma o parâmetro M_{size} foi escolhido como $1\mu m$.

Figura 25 – Resultado de atenuação da fibra em função da variação do parâmetro M_{size} (a) para $M_{size} = 0,5\mu m$ até $10\mu m$ (b) para $M_{size} = 0,5\mu m$ até $2\mu m$, em vermelho está o ponto de $M_{size} = 1\mu m$ onde a variação de atenuação fica dentro do limite de 5%.



Fonte: Autor

Por meio dos estudos realizados nesta seção foi possível escolher o tamanho máximo de elementos de malha $M_{size} = 1\mu m$ para que o resultado da simulação variasse em uma faixa pequena de 5%. Este resultado é importante, pois a malha não deve influenciar nos resultados obtidos pelo modelo.

Capítulo 4

Resultados

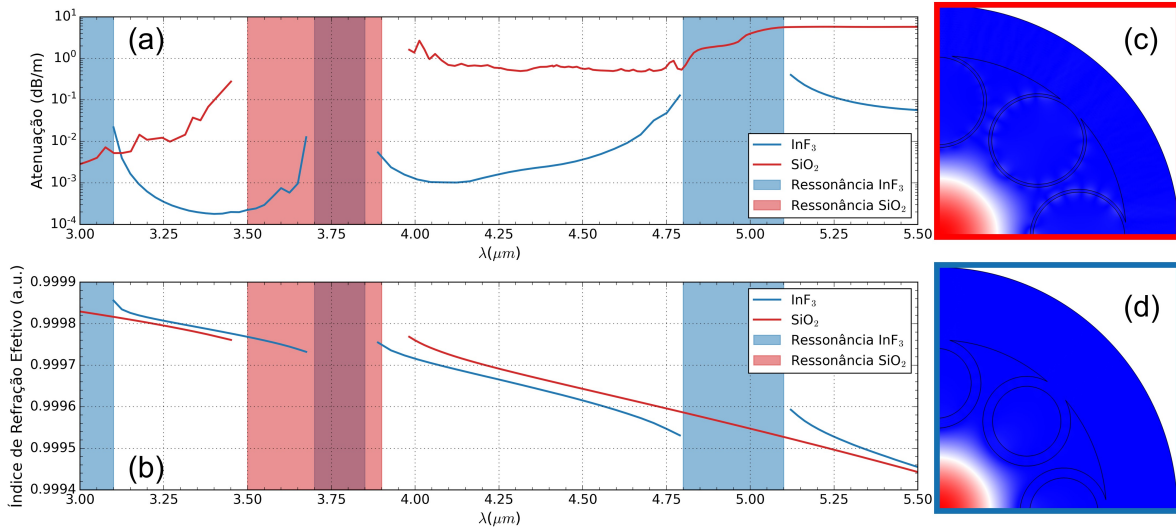
Neste Capítulo, são mostrados alguns resultados relacionados a aplicação das AR-HCF como sensores de gás. Na primeira parte, é mostrado o espectro de transmissão das fibras feitas de sílica e de fluoreto de índio. Na segunda parte, são mostradas curvas de atenuação em função da concentração de gás para os três gases de interesse (CH_4 , CO e NO). Na terceira parte, é mostrado um método de interrogação dos sensores utilizando caminho óptico de referência. Na quarta parte, é mostrado como foi feita uma estimativa de sensibilidade e limite superior de detecção dos sensores projetados utilizando componentes comerciais, como fontes de luz e fotodetectores do infravermelho médio e amplificador logarítmico.

4.1 Espectro de Transmissão da AR-HCF

Por meio dos parâmetros de simulação apresentados no Capítulo 3 foi possível construir um modelo utilizando o COMSOL Multiphysics para realizar a simulação das fibras projetadas. Inicialmente, foi realizada uma simulação do espectro de transmissão das fibras de SiO_2 e InF_3 que foram projetadas com as dimensões mostradas na Tabela 2. Esta simulação foi realizada em uma faixa de comprimento de onda $\lambda = 3,0\mu\text{m}$ até $5,5\mu\text{m}$. A Figura 26 (a) mostra o espectro de transmissão do modo fundamental das fibras construídas pelos materiais InF_3 e SiO_2 obtidas por meio de simulações e a Figura 26 (b) mostra o índice de refração efetivo para ambos os casos. É possível observar nas Figura 26(a) e (b) a existência de regiões do espectro de baixas perdas (comprimento de onda de anti-ressonância) e regiões de alta perda (comprimento de onda de ressonância), conforme previsto pelo modelo ARROW.

Para realizar a simulação modal da fibra óptica AR-HCF contendo um tipo de gás e

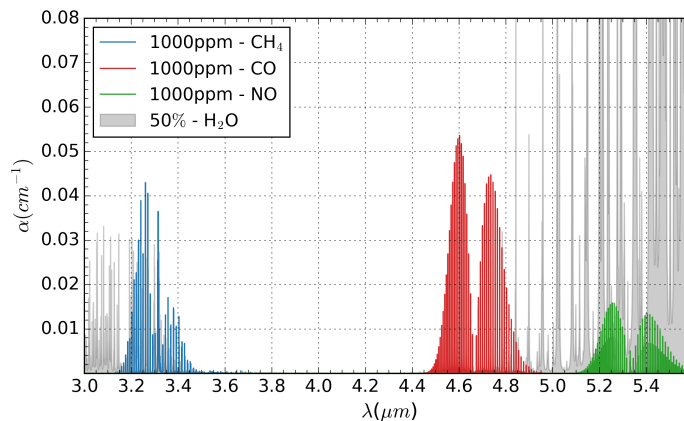
Figura 26 – (a) Espectro de transmissão das AR-HCF feitas de SiO_2 (vermelho) e InF_3 (azul). (b) Índice de refração efetivo para as AR-HCF feitas de SiO_2 (vermelho) e InF_3 (azul). As regiões de alta perda (ressonância) foram destacadas. O modo fundamental para as fibras feitas de SiO_2 e InF_3 são mostrados em (c) e (d), respectivamente.



Fonte: Autor

determinar a transmissão para cada concentração de gás, é essencial conhecer o coeficiente de absorção (α). Este coeficiente de absorção está relacionado ao espectro de absorção de um determinado gás, de acordo com a eq. (3). O espectro de transmissão dos gases de interesse é obtido nas bases de dados [61] e mostrado na Figura 27 para concentração de 1000 ppm. Além disso, o espectro de absorção de H_2O com 50% de concentração também é mostrado na Figura 27.

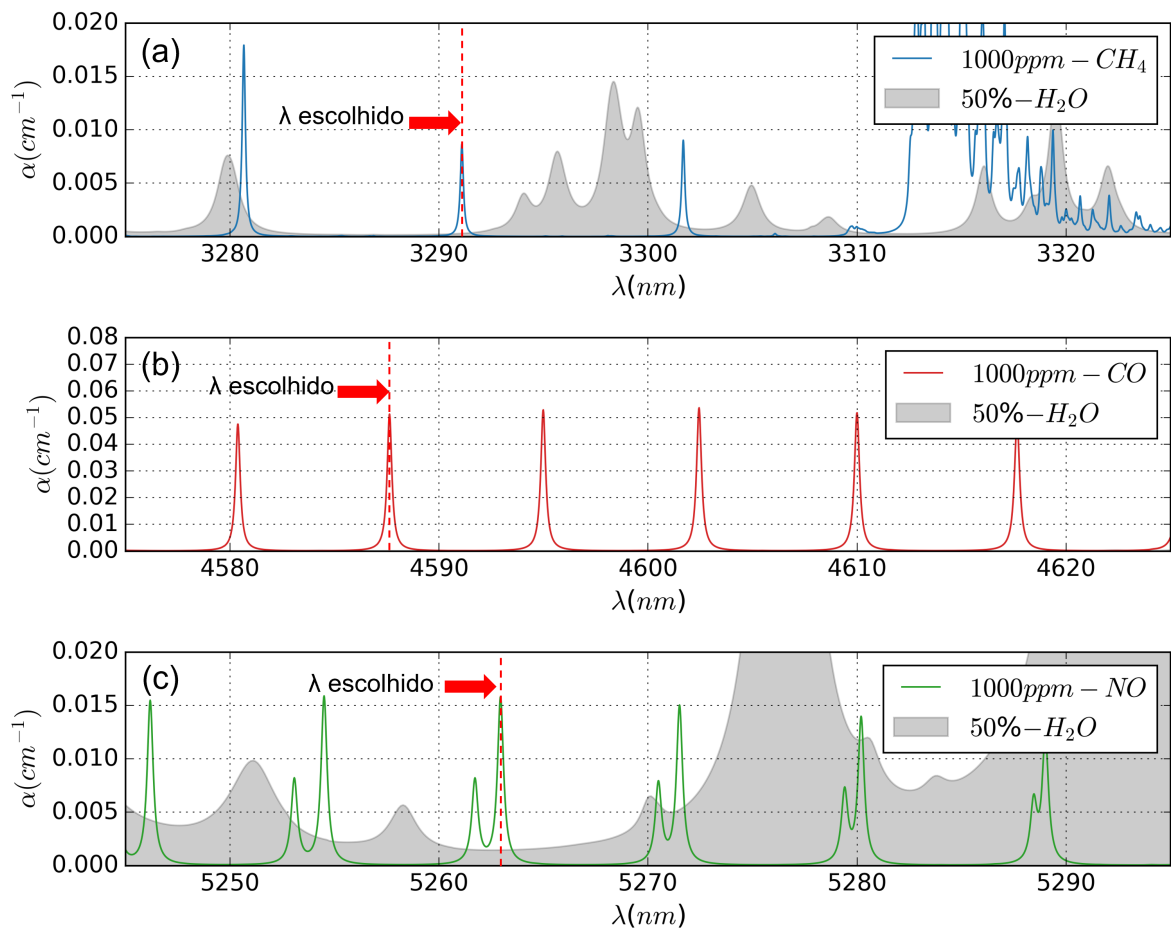
Figura 27 – Coeficientes de absorção dos gases CH_4 , CO , NO (1000 ppm) e H_2O (50%) na região do mid-IR. Estes dados são considerando temperatura ambiente e pressão de 1[atm].



Fonte: Elaborado pelo autor com dados de [61]

Para evitar grandes influências da sensibilidade cruzada do H_2O com os gases de interesse, foram selecionadas as raiais de absorção de 3291,10nm, 4587,63nm e 5262,95nm, correspondentes às linhas de absorção de CH_4 , CO e NO , respectivamente. Essas raiais foram escolhidas por terem pouca ou nenhuma influência da água, como mostrado na Figura 28.

Figura 28 – Detalhes das regiões escolhidas para medir CH_4 , CO e NO em (a), (b) e (c), respectivamente. A seta vermelha representa o comprimento de onda escolhido para detecção de gás. A curva cinza representa a absorção de água que pode causar sensibilidade cruzada em certas linhas de absorção.



Fonte: Elaborado pelo autor com dados de [61]

4.2 Resultados para Sensores de Gás

Antes de avaliar o comportamento do AR-HCF na presença dos gases de interesse no núcleo da fibra, foi realizado um estudo sobre o material que constitui a fibra. Levando em consideração que as fibras ópticas de núcleo sólido possuem uma janela de transparência limitada pela absorção da sílica na região do infravermelho médio [47], simulações foram

feitas para comparar o desempenho de AR-HCFs com diferentes materiais. Os materiais usados aqui foram SiO_2 , que é muito comum em fibras ópticas de núcleo sólido, e InF_3 , que tem uma janela de transparência muito ampla e constitui fibras ópticas especiais para operar na região do infravermelho médio.

Mesmo que a fabricação de fibras ópticas de fluoreto seja conhecida por ser muito desafiadora devido à mudança extremamente rápida na viscosidade do vidro com o aumento da temperatura (o que significa que a temperatura de extrusão deve ser controlada dentro de uma faixa estreita [72]), várias referências mostram fibras fluoretadas sendo fabricadas com sucesso. Por exemplo, em [72, 73] foram mostradas dois tipos de fibras de cristal fotônico de núcleo sólido feitas com vidro à base de fluoreto de zircônio. Em [74], foi fabricada uma fibra óptica microestruturada baseada em vidro de alumínio-zirco-cloro-fluoreto, usinada diretamente na haste da pré-forma usando uma broca ultrassônica ao redor de um grande núcleo sólido. Em [75] a fabricação de fibras microestruturadas de fluorozirconato foi proposta para aplicação no MIR.

O projeto do sensor aqui proposto possui dimensões semelhantes às estruturas relatadas na literatura, sendo então considerado viável. Além disso, tem a vantagem de permitir a detecção simultânea dos três gases em estudo (CH_4 , CO e NO) em uma região espectral geralmente dificilmente explorada em fibras convencionais. Esta região contém as linhas de absorção mais fortes dos gases de interesse, aumentando a sensibilidade do sensor proposto, que funciona por espectroscopia de absorção direta.

Os resultados da simulação são mostrados nas Tabelas 7 e 8, onde é possível ver o índice efetivo calculado e a perda de confinamento para cada comprimento de onda de interesse para ambas as fibras projetadas.

Tabela 7 – Índice de refração efetivo e atenuação para a fibra de SiO_2 .

$\lambda(\text{nm})$	Gás	Índice de refração efetivo	Atenuação da Fibra (dB/m)
3291,10	CH_4	$0,9998 - j3,90 \times 10^{-8}$	0,65
4587,63	CO	$0,9996 - j4,20 \times 10^{-8}$	0,50
5262,95	NO	$0,9995 - j5,55 \times 10^{-7}$	5,76

Fonte: Autor

Tabela 8 – Índice de refração efetivo e atenuação para a fibra de InF_3 .

$\lambda(\text{nm})$	Gás	Índice de refração efetivo	Atenuação da Fibra (dB/m)
3291,10	CH_4	$0,9998 - j1,57 \times 10^{-11}$	0,00026
4587,63	CO	$0,9996 - j5,26 \times 10^{-10}$	0,00625
5262,95	NO	$0,9995 - j5,72 \times 10^{-9}$	0,05937

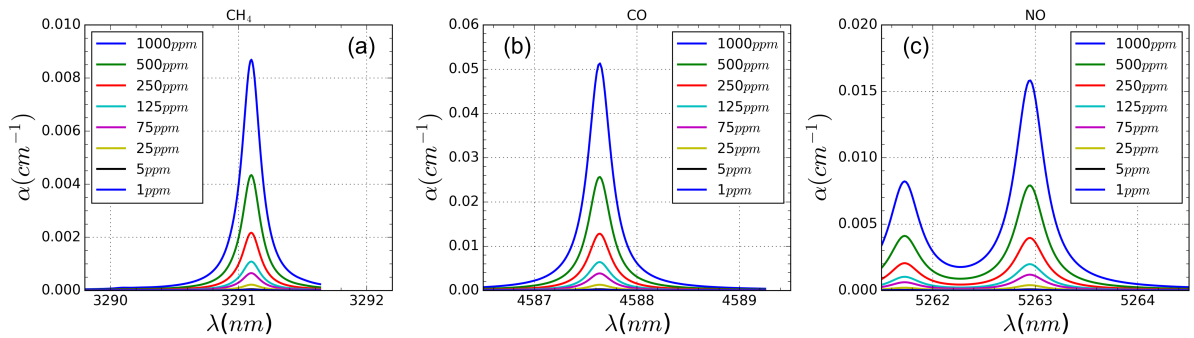
Fonte: Autor

Simulações modais foram realizadas para os três gases propostos neste trabalho, e para cada gás foi necessário selecionar uma linha de absorção. As linhas de absorção foram selecionadas de acordo com sua força de absorção e a ausência de outros gases na mesma região espectral para evitar sensibilidade cruzada e garantir que o sensor monitore os três gases simultaneamente. Além disso, para detecção simultânea, foi necessário que a mesma AR-HCF apresentasse baixas perdas de transmissão para os três comprimentos de onda de detecção. Isso só foi possível por causa das largas e múltiplas bandas de transmissão das AR-HCF, conforme demonstrado em [76, 15, 77].

Para a AR-HCF feita de SiO_2 foi selecionado $\lambda = 3290, 10nm$ para CH_4 , $\lambda = 4587, 63nm$ para CO e $\lambda = 5262, 95nm$ para NO . Em seguida, uma simulação sem a presença de gás no interior da fibra foi realizada para determinar a perda de confinamento da AR-HCF nos comprimentos de onda mencionados. O resultado dessas simulações é mostrado na Tabela 7.

Usando o coeficiente de absorção [61], à temperatura ambiente e 1[atm] de pressão, na Figura 29 para os três comprimentos de onda e três gases considerados, foi possível realizar a simulação modal com a presença de gás dentro do AR-HCF. Para considerar a presença do gás no simulador, o coeficiente de absorção $\alpha[cm^{-1}]$ foi convertido na parte imaginária do índice de refração do meio (κ) através da relação entre κ , atenuação do guia de onda $A[m^{-1}]$ e a constante de propagação ($2\pi/\lambda$). Esta relação é mostrada nas eq. (12), (13) e (14) [78].

Figura 29 – (a) Coeficientes de absorção dos gases CH_4 , (b) CO , e (c) NO para concentrações de 1 até 1000ppm.



Fonte: [61]

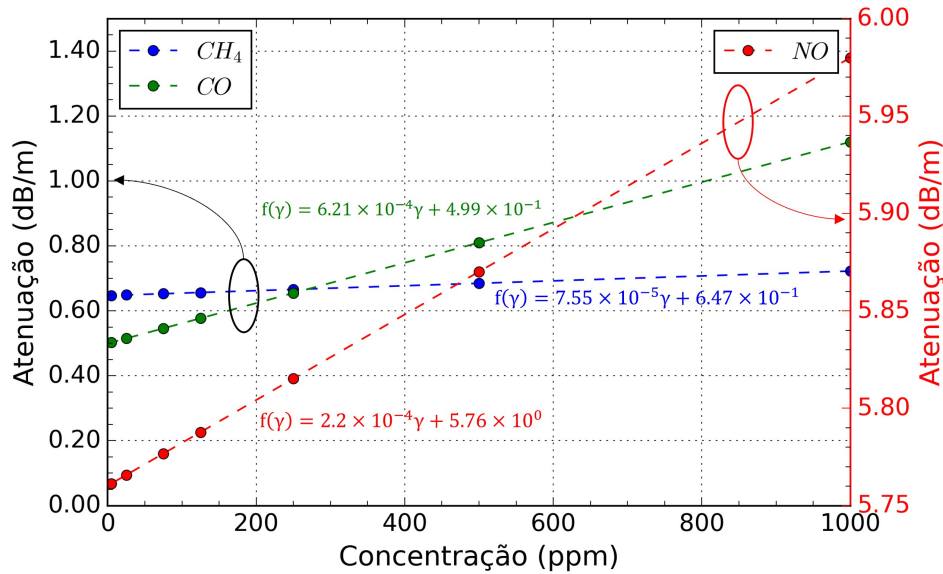
$$A = \frac{2\pi}{\lambda} \kappa \quad (12)$$

$$A[m^{-1}] = 100\alpha[cm^{-1}] \quad (13)$$

$$\kappa = \frac{100\alpha}{2\pi} \lambda \quad (14)$$

Após as simulações modais serem realizadas, foi possível obter-se a Figura 30, onde é mostrado o gráfico da perda de propagação em função da concentração para os três gases e uma faixa de concentração de 1 a 1000 [ppm]. As curvas de atenuação em função da concentração de gás foram ajustadas por uma equação do tipo $f(\gamma) = a \times \gamma + b$, onde a é o coeficiente de inclinação em $[\frac{dB/m}{ppm}]$, γ é a concentração de gás em [ppm] e b é o coeficiente linear em [dB/m].

Figura 30 – Resultados da simulação da fibra de SiO₂ variando a concentração de gás de 1 até 1000 ppm..

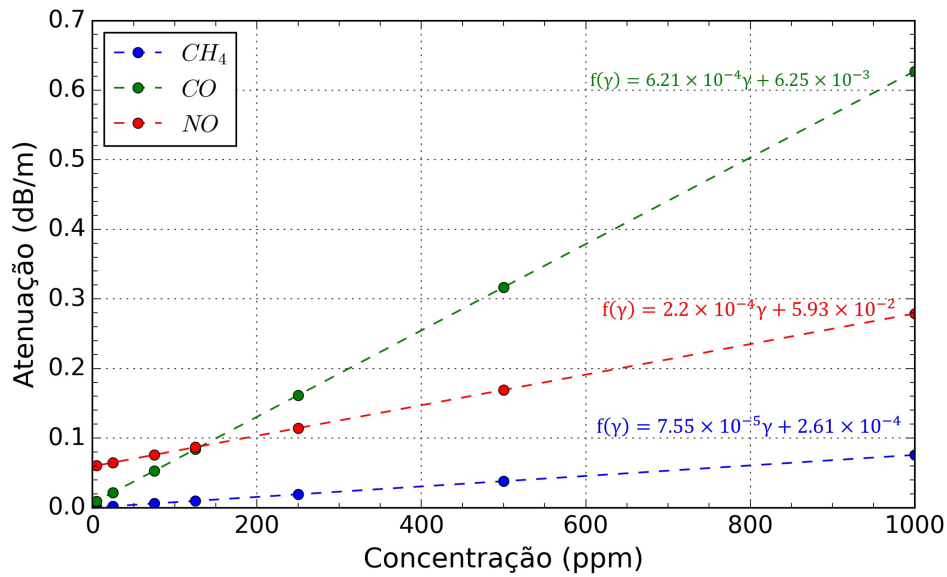


Fonte: Autor

O mesmo procedimento foi aplicado para a AR-HCF composta por InF₃. Usando o coeficiente de absorção da Figura 29 foi possível realizar a simulação modal com a presença de gás dentro da AR-HCF e a Figura 31 mostra o gráfico de atenuação em função da concentração para os três gases e uma faixa de concentração de 1 a 1000ppm.

Como o estudo aqui desenvolvido é predominantemente teórico e realizado por meio de simulações, é importante destacar alguns detalhes que podem ocorrer em sua implementação prática. Os orifícios para a entrada de gás podem influenciar o sensor, alterando sua resposta temporal, uma vez que o tamanho desses orifícios influenciará a difusão do gás no núcleo da fibra. Em [60], foi demonstrado que o aumento de microcanais para entrada de gás perpendicular a uma Hollow-Core Photonic Bandgap Fiber (HC-PBG) favorece a rápida difusão do gás em seu núcleo. Nos resultados medidos em [60] uma fibra HC-PBG com 7 microcanais, sendo cada um separado por 1 cm, mostra um tempo de resposta de difusão limitado de 3 s. Porém, de acordo com [60, 79] quanto maior o número de furos ao longo da fibra, maior será a perda de transmissão, que não é um problema para a fibra proposta nesse trabalho pois, uma vez que os furos não afetem a estrutura dos capilares,

Figura 31 – Resultados da simulação da fibra de InF_3 variando a concentração de gás de 1 até 1000 ppm.



Fonte: Autor

conforme mostrado na Figura 6, a perda óptica adicional será desprezível. Adicionalmente, o projetista deve estar atento à escolha da estrutura do AR-HCF e ao tamanho dos furos, a fim de evitar a ocorrência de efeitos de cavidades Fabry-Perot adicionais e permitir que o sensor responda o mais rápido possível.

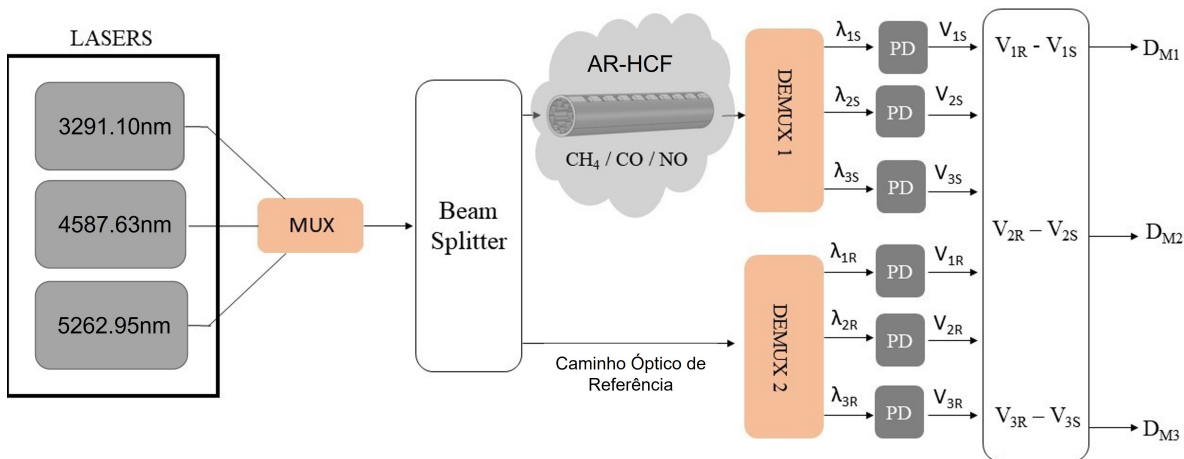
4.3 Método de Interrogação dos Sensores

Observando os resultados obtidos para perda devido à concentração dos três gases de interesse nas Figuras. 30 e 31, para SiO_2 e InF_3 , respectivamente, é seguro dizer que as curvas apresentam um comportamento linear. Conclui-se, então, que a AR-HCF utilizada nas simulações possui grande potencial para detecção desses gases. Além disso, o fato de operar na região mid-IR torna o elemento sensor altamente sensível, pois é possível trabalhar na linha de absorção mais forte dos gases de interesse.

Para realizar a detecção simultânea dos três gases de interesse, a configuração experimental da Figura 32 baseada em [80] é proposta. Esta configuração consiste no uso de três fontes de luz centradas em $\lambda_1 = 3291,10\text{nm}$, $\lambda_2 = 4587,63\text{nm}$ e $\lambda_3 = 5262,95\text{nm}$. Essas fontes de luz precisam ter uma largura de banda mais estreita que a raia de absorção do gás detectado, para que a luz seja posicionada apenas em uma raia. Posteriormente, os sinais dessas três fontes de luz são multiplexados e acoplados em um separador de feixe, ou "*Beam Splitter*". Na saída do "*Beam Splitter*", uma pequena parte da potência óptica é conduzida para um caminho óptico de referência, enquanto a outra parte é levada ao AR-

HCF para entrar em contato com os gases presentes no ambiente. O caminho óptico de referência pode consistir de uma fibra óptica monomodo convencional, porém, neste caso é importante realizar uma correção do comprimento desta fibra para evitar que o sinal de referência esteja defasado em relação ao sinal proveniente do sensor de gás. Após passar pelo AR-HCF e pela referência, os sinais são de-multiplexados e comparados. Comparando o sinal da célula de gás com um sinal de referência, é possível mitigar flutuações de potência na fonte de luz [80].

Figura 32 – Diagrama de blocos do sensor CH_4, CO e NO , onde λ_1, λ_2 e λ_3 são os comprimentos de onda de absorção dos três gases, respectivamente. MUX é um multiplexador para acoplar os três comprimentos de onda no "Beam Splitter". DEMUX é um de-multiplexador usado para separar os três comprimentos de onda. PDs são os fotodetectores que fornecerão a tensão de referência, V_R e a tensão dos sensores, V_s



Fonte: Autor

4.4 Sensibilidade e Limites de Detecção

Como mencionado no Capítulo 2, algumas figuras de mérito são importantes para classificar o funcionamento de sensores para diferentes aplicações. Sendo assim, foram realizadas algumas estimativas de limite superior de detecção e sensibilidade a partir dos resultados simulados na seção anterior, informações de folha de dados de dispositivos comerciais, como lasers, fotodetectores e amplificadores em conjunto com scripts em Python. Primeiramente os componentes comerciais foram selecionados com base nas suas especificações, como comprimento de onda e potência da fonte de luz, sensibilidade do fotodetector e ganho do amplificador. Foram consideradas duas fontes de ruído neste estudo, o ruído do fotodetector e o ruído térmico.

4.4.1 Escolha de Componentes Comerciais

Para iniciar as estimativas das figuras de mérito dos sensores em uma aplicação prática futura, é necessário realizar a definição dos componentes comerciais que podem ser utilizados. Primeiramente, para as fontes de luz foram escolhidos lasers da fabricante *nanoplus GmbH*. Esta escolha foi feita, pois a empresa é especializada no desenvolvimento de lasers para aplicações em sensores de gases, projetando e produzindo lasers com comprimento de onda de 760nm até 14000nm.

Posteriormente, foi realizada a seleção dos fotodetectores. Foram escolhidos fotodetectores de arseneto de índio (InAs) e de arseneto de índio e antimônio (InAsSb) da empresa Hamamatsu. Estes dispositivos foram selecionados pela alta sensibilidade nos comprimentos de onda que os sensores funcionam.

Por fim, foi selecionado o amplificador que irá converter um sinal de corrente elétrica proveniente do fotodetector em um sinal de tensão que será medido e será equivalente a uma determinada concentração de gás. O amplificador escolhido é do tipo logarítmico, pois a equação de Beer-Lambert é exponencial. Desta forma, um amplificador logarítmico resultará em uma resposta linear entre a tensão de saída do amplificador e a concentração de gás presente no ambiente medido.

As folhas de dados dos dispositivos comerciais escolhidos estão disponíveis nos anexos e eles são discretizados abaixo:

1. Lasers

- ❑ $\lambda = 3291,10$ nm: nanoplus DFB 3240 nm & 3270 nm [81]
- ❑ $\lambda = 4587,63$ nm: nanoplus DFB Interband Cascade Laser (ICL) [82]
- ❑ $\lambda = 5262,95$ nm: nanoplus DFB Interband Cascade Laser (ICL) [82]

2. Fotodetectores

- ❑ $\lambda = 3291,10$ nm: InAs P7163 Hamamatsu [83]
- ❑ $\lambda = 4587,63$ nm: InAsSb P1291-201G Hamamatsu [84]
- ❑ $\lambda = 5262,95$ nm: InAsSb P1291-201G Hamamatsu [84]

3. Amplificador

- ❑ Logarithmic Converter AD8304 Analog Devices [85]

4.4.2 Definição do Ruído do Fotodetector

Os fotodiodos convertem a luz em uma corrente elétrica, que pode ser medida como uma tensão dependente de um resistor de carga (R_L). Existe uma relação linear entre a

potência da luz incidente e a tensão gerada pelo fotodiodo. Diversos fatores podem influenciar no limite de ruído deste componente, como temperatura do sensor, resistividade, tensão de polarização reversa, responsividade e largura de banda do sistema.

Uma maneira típica de definir a potência mínima detectável por um fotodiodo é através da potência equivalente de ruído, do inglês "*Noise Equivalent Power*" (NEP). O NEP é uma métrica comum que quantifica a sensibilidade de um fotodetector ou a potência gerada por uma fonte de ruído, definida como a potência incidente sobre o detector que produz uma relação sinal-ruído (SNR) de 1. Para calcular a corrente elétrica causada pelo ruído do fotodiodo é usada a eq. (15), onde PD_{sens} é a sensibilidade do fotodetector em A/W, BW é a largura de banda do sinal em Hz, NEP é a potência equivalente de ruído e I_{NEP} é a corrente elétrica causada pelo ruído do fotodetector.

$$I_{NEP} = NEP \cdot BW \cdot PD_{sens} \quad (15)$$

Outra fonte de ruído que está presente no fotodetector é o ruído térmico, que é causado pela movimentação das partículas em elementos resistivos. A corrente elétrica de ruído térmico pode ser calculada pela eq. (16) e (17).

$$V_{RMS} = \sqrt{4k_B T B W R_L} \quad (16)$$

$$I_{Thermal} = \frac{V_{RMS}}{R_L} \quad (17)$$

Na eq. (16) V_{RMS} é a tensão gerada pelo ruído térmico em uma carga de resistência R_L , k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} J/K$), T é a temperatura (K), BW é a largura de banda do sinal (Hz). Na eq. (17) $I_{Thermal}$ é a corrente elétrica correspondente ao ruído térmico em um fotodetector.

Através das equações (15), (16) e (17) foi possível estimar o nível do ruído que está presente no fotodetector utilizado neste estudo, sendo este $I_{noise} = I_{NEP} + I_{Thermal} = 38 pA$. A Figura 33 mostra o esquema utilizado para se estimar o ruído no sinal do fotodetector, onde são considerados o ruído intrínseco do fotodetector (representado por I_{NEP} e o ruído térmico da carga R_L (representado por $I_{thermal}$). Os valores dos parâmetros utilizados para os cálculos foram obtidos pelas folhas de dados dos componentes [81, 82, 83, 84, 85] e são mostrados a seguir:

$$\square NEP = 20 \times 10^{-12} [W/\sqrt{Hz}]$$

$$\square PD_{sens} = 1 [A/W]$$

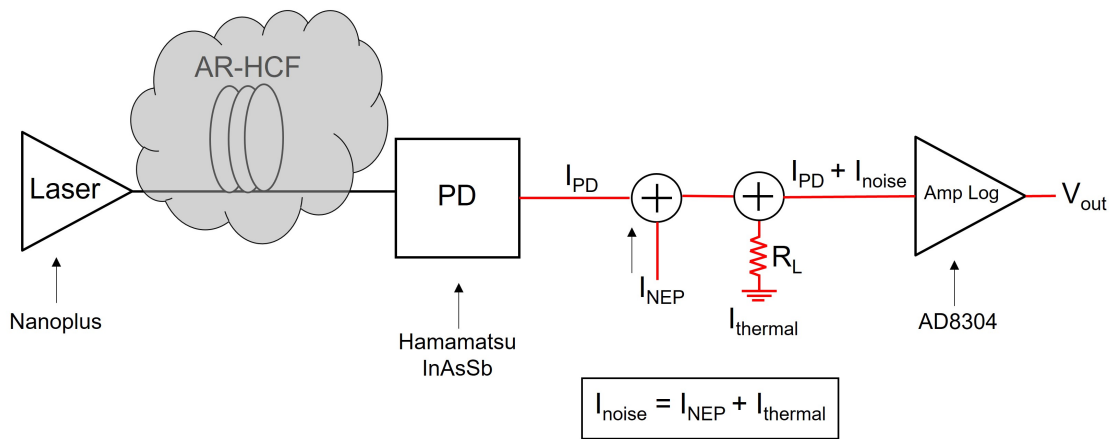
$$\square BW = 1 [Hz]$$

$$\square R = 5 [k\Omega]$$

$$\square k_B = 1,38 \times 10^{-23} [J/K]$$

$$\square T = 298,15[K]$$

Figura 33 – Esquema utilizado para estimativa dos valores de ruído. A linha preta representa a parte óptica do circuito, já as linhas vermelhas representando circuitos elétricos. Neste esquema são considerados uma fonte de luz nanoplus, um fotodetector Hamamatsu e um amplificador logarítmico AS8304. Além disso, o ruído intrínseco do foto detector é representado por I_{NEP} e o ruído térmico da carga R_L é representado por $I_{thermal}$.



Fonte: Autor

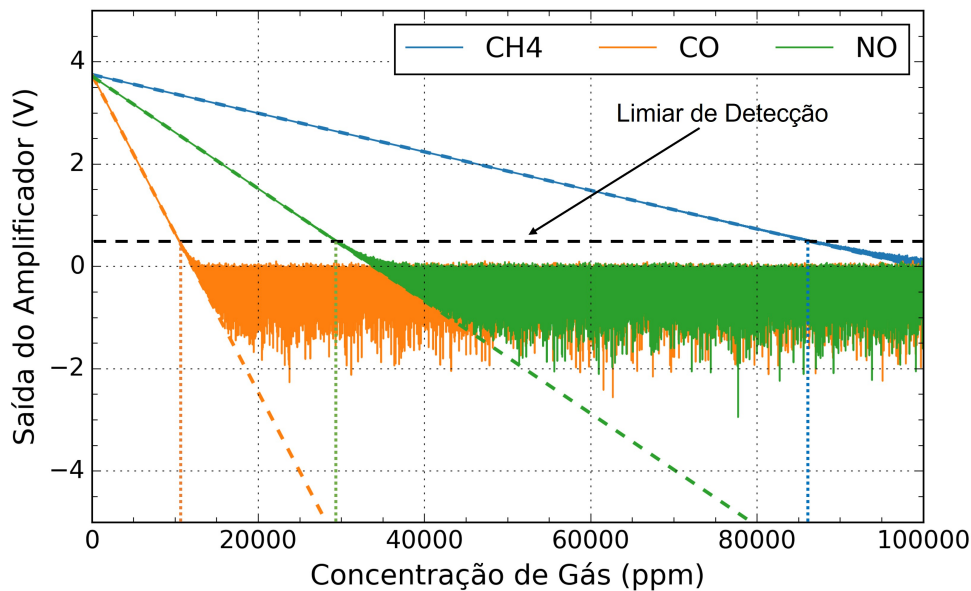
4.4.3 Sensibilidade e Limites de Detecção

Através dos resultados simulados de absorção da luz em função da concentração de gás mostrados na seção 4.2, em conjunto com os dados dos componentes comerciais discutidos na seção 4.4.1 e do ruído do fotodetector calculado através das equações da seção 4.4.2, foi possível determinar características fundamentais dos sensores tratados aqui: sensibilidade e limite superior de detecção dos gases.

Como discutido no Capítulo 2, a sensibilidade é dada pela inclinação da curva de tensão de saída do amplificador em função da concentração de gás. Para obter esta curva, foi definido que a potência dos lasers utilizados seria de 5dBm e o comprimento das fibras seria de 10 metros para a fibra feita de InF_3 e de 5 metros para a fibra de SiO_2 . A curva de caracterização é mostrada na Figura 34 para o sensor utilizando uma fibra de InF_3 e na Figura 35 para um sensor utilizando uma fibra de SiO_2 .

Observando os gráficos das Figuras 34 e 35 é possível notar que a partir de certa concentração de gás o sinal de saída do amplificador logarítmico é dominado pelo ruído do fotodetector. Desta forma, o limite superior de detecção não foi definido como a concentração a qual gera uma tensão de saída do amplificador que não pode ser diferenciada do ruído do sistema. Esta tensão foi definida como 0,5V para ter uma margem de segurança.

Figura 34 – Curva de caracterização da tensão de saída do amplificador logarítmico em função da concentração de gás para uma fibra de material InF_3 . A reta trastejada preta representa o limite de detecção estipulado de 0,5V para a saída do amplificador. As linhas trastejadas azul, laranja e verde representam a reta de sensibilidade para os gases CH_4 , CO e NO , respectivamente. As pontilhadas azul, laranja e verde representam o limite superior de detecção dos gases CH_4 , CO e NO , respectivamente.



Fonte: Autor

As Tabelas 9 e 10 mostram as características dos sensores obtidos em termos de sensibilidade e limite superior de detecção.

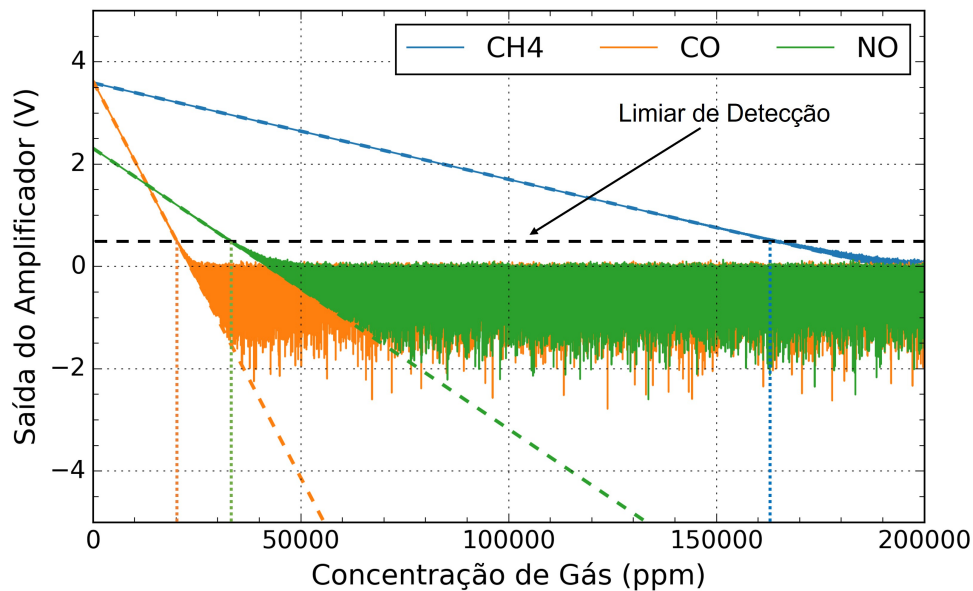
Tabela 9 – Figuras de mérito do sensor utilizando uma fibra de InF_3 .

Gás	Sensibilidade (mV/ppm)	Limite Superior de Detecção (ppm)
CH_4	0,03775	87117
CO	0,31026	10587
NO	0,10992	29649

Fonte: Autor

Para comparar as sensibilidades dos sensores obtidas neste estudo com trabalhos presentes na literatura, foram considerados os trabalhos publicados em [86, 87]. Em [86] foi obtido um sensor de metano com sensibilidade de $2,4 \times 10^{-3}$ (mV/ppm) utilizando a raia de absorção de metano em 1650 nm. Em [87] foi desenvolvido sensores potenciométricos para detecção de C_2H_4 e CO . Esses sensores apresentaram uma sensibilidade $9,4 \times 10^{-2}$ (mV/ppm) e $8,8 \times 10^{-2}$ (mV/ppm), respectivamente. Desta forma, se comparado ao sensor utilizando uma fibra de InF_3 desenvolvido neste trabalho a sensibilidade teve um ganho de 40,7 vezes e 3,5 vezes para os gases CH_4 e CO , respectivamente. Da mesma forma,

Figura 35 – Curva de caracterização da tensão de saída do amplificador logarítmico em função da concentração de gás para uma fibra de material SiO_2 . A reta trastejada preta representa o limite de detecção estipulado de 0,5V para a saída do amplificador. As linhas trastejadas azul, laranja e verde representam a reta de sensibilidade para os gases CH_4 , CO e NO , respectivamente. As pontilhadas azul, laranja e verde representam o limite superior de detecção de concentração dos gases CH_4 , CO e NO , respectivamente.



Fonte: Autor

Tabela 10 – Figuras de mérito do sensor utilizando uma fibra de SiO_2 .

Gás	Sensitividade (mV/ppm)	Limite Superior de Detecção (ppm)
CH_4	0,01887	165798
CO	0,15513	20410
NO	0,05489	33672

Fonte: Autor

para o sensor utilizando uma fibra de SiO_2 o aumento da sensibilidade se comparado às referências [86, 87] foi de 7,9 vezes e 1,8 vezes para os gases CH_4 e CO , respectivamente.

Para estimar o LOD foi considerada a equação (7) de absorvância (A). Além disso, foram considerados os mesmo comprimentos de fibra determinados anteriormente, 10 metros para a fibra feita de InF_3 e de 5 metros para a fibra de SiO_2 . Um valor de potência mínima detectável foi considerado como 0,01dB e a absorvidade molar (ϵ) dos gases foi obtida pelo coeficiente angular das curvas da Figura 30 e Figura 31. A concentração mínima detectável então foi calculada e os resultados são apresentados na Tabela 11.

É importante mencionar que, embora não computado aqui, o limite inferior de detecção para os sensores estudados podem depender de diversos fatores em uma aplicação

Tabela 11 – Limite inferior de detecção estimados para as fibras de InF₃ ($l = 10\text{m}$) e para a fibra de SiO₂ ($l = 5\text{m}$), considerando uma potência mínima detectável de 0,01dB.

Gás	$\varepsilon[\text{dB}/(\text{ppm}\cdot\text{m})]$	LOD [ppm]	
		InF ₃	SiO ₂
CH ₄	$0,755 \times 10^{-4}$	13,2	26,5
CO	6.210×10^{-4}	1,6	3,2
NO	2.200×10^{-4}	4,5	9,1

Fonte: Autor

real, como os relacionados ao aparato experimental utilizado na coleta de dados, o ruído eletromagnético presente na eletrônica e a não linearidade da resposta dos componentes eletrônicos com a temperatura.

Conclusão

Este trabalho apresentou a simulação e a proposta de utilização das fibras ópticas de núcleo oco anti-ressonante como sensores de gás. Foram feitas simulações para obtenção de gráficos de convergência de atenuação em função de diversos parâmetros de simulação, como condições de contorno e tamanho do elemento de malha, para se alcançar resultados mais confiáveis. Foi também demonstrado um método para reduzir o domínio computacional usando as condições de contorno de condutor elétrico perfeito e condutor magnético perfeito. A redução do domínio computacional representou uma melhora significativa da quantidade de memória RAM utilizada no modelo e no tempo de processamento, visto que houve uma redução de 73% na alocação de memória e de 77% no tempo de processamento.

Este trabalho propôs e analisou teoricamente dois sensores ópticos baseados em um AR-HCF composto por SiO_2 e InF_3 com alto potencial para aplicação na detecção simultânea de pequenas concentrações de três gases: CH_4 , CO e NO . Os resultados de simulação mostram que as fibras projetadas apresentam baixas perdas intrínsecas nos comprimentos de onda das raízes de absorção dos três gases. O maior valor de atenuação intrínseca da fibra óptica obtido nas simulações foi de 5,76dB/m para a fibra de SiO_2 e de 0,06dB/m para a fibra de InF_3 , para $\lambda = 5262,95\text{nm}$.

A sensibilidade obtida pelo sensor utilizando uma fibra de InF_3 com comprimento de 10 metros foi de $3,8 \times 10^{-2}$ (mV/ppm), 31×10^{-2} (mV/ppm) e 11×10^{-2} (mV/ppm) para os gases CH_4 , CO e NO , respectivamente. Para o sensor utilizando uma fibra de SiO_2 com comprimento de 5 metros a sensibilidade estimada neste trabalho foi de $1,9 \times 10^{-2}$ (mV/ppm), 15×10^{-2} (mV/ppm) e $5,5 \times 10^{-2}$ (mV/ppm) para os gases CH_4 , CO e NO , respectivamente.

Em termos de limites de detecção, a fibra constituída de material InF_3 é capaz de detectar concentrações de 13,2 até 87117 (ppm) de CH_4 , 1,6 até 10587 (ppm) de CO e 4,5 até 29649 (ppm) de NO . Já os limites de detecção para a fibra constituída de SiO_2 foram de 26.5 até 165798 (ppm) de CH_4 , 3,2 até 20410 (ppm) de CO e 9,1 até 33672 (ppm) de NO .

Vale destacar que, esse tipo de sensoriamento só é possível porque a fibra aqui projetada tem baixa perda na região do infravermelho médio e os gases possuem fortes raias de absorção nesta região espectral. Ademais, como a exposição a esses gases pode ser prejudicial à saúde, a detecção rápida de pequenas concentrações desses gases é extremamente importante para as áreas da saúde, industrial e ambiental. Além disso, este trabalho pode ser expandido para vários outros gases uma vez que o espectro de absorção de gás desejado seja conhecido e uma AR-HCF de baixa perda em um comprimento de onda com forte absorção de luz pelo gás de interesse seja projetada.

Minhas contribuições acadêmicas ao longo do desenvolvimento deste trabalho foram:

- a) Em 2019 foram projetadas e simuladas três AR-HCF para aplicações em sensoriamento de três gases, metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e (NO). Foi demonstrado a aplicação das AR-HCF como sensores [79].
- b) Mais tarde em 2019 foram apresentadas simulações que indicam a potencial aplicação de uma única AR-HCF para detectar simultaneamente três gases hidrocarbonetos, acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4) e metano (CH_4) [88].
- c) Em 2021 foram apresentadas simulações que indicam a potencial aplicação de uma única AR-HCF para detectar simultaneamente três gases muito comuns em ambientes industriais, metano (CH_4), monóxido de carbono (CO) e monóxido de nitrogênio (NO).

Através dos resultados apresentados neste trabalho pode-se determinar algumas atividades futuras que podem ser realizadas. Sendo elas a fabricação das fibras com dimensões mencionadas aqui e os dois diferentes materiais. A realização de furos perpendiculares ao comprimento das fibras utilizando um feixe de íons focalizados para possibilitar a entrada de gás no núcleo das fibras. A obtenção do espectro de transmissão destas fibras e comparação com os resultados simulados. Também, a obtenção da curva de caracterização de perda em função da concentração de gás, para comparação com os resultados simulados.

Referências

- 1 FINN, B. S. City of Light: The Story of Fiber Optics (review). **Technology and Culture**, v. 43, n. 1, p. 194–196, 2002. ISSN 1097-3729. Disponível em: <http://muse.jhu.edu/content/crossref/journals/technology_and_culture/v043/43.1finn.html>.
- 2 AGRAWAL, G. P. **Nonlinear fiber optics**. 4th. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2019. 1–728 p. ISBN 9780128170427.
- 3 JACOBS, S. A. et al. Chapter 10 - hollow-core fibers. In: MÉNDEZ, A.; MORSE, T. (Ed.). **Specialty Optical Fibers Handbook**. Burlington: Academic Press, 2007. p. 315–360. ISBN 978-0-12-369406-5. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123694065500126>>.
- 4 JOHNSON, L. **The Evolution of Fiber Optic Transmission Windows**. 2019. Disponível em: <<https://isemag.com/2019/05/fiber-optic-transmission-windows/>>.
- 5 MIYA, T. et al. Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55 μm . **Electronics Letters**, v. 15, n. 4, p. 106, 1979. ISSN 00135194. Disponível em: <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/el_19790077>.
- 6 YU, F. **Hollow core negative curvature optical fibres**. 130 p. Tese (Doutorado) — University of Bath, 2013. Disponível em: <<https://researchportal.bath.ac.uk/en/studentTheses/hollow-core-negative-curvature-fibres>>.
- 7 CARSON, J. R.; MEAD, S. P.; SCHELKUNOFF, S. A. Hyper-Frequency Wave Guides-Mathematical Theory. **Bell System Technical Journal**, v. 15, n. 2, p. 310–333, apr 1936. ISSN 00058580. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/6772987>>.
- 8 MARCATILI, E. A. J.; SCHMELTZER, R. A. Hollow Metallic and Dielectric Waveguides for Long Distance Optical Transmission and Lasers. **Bell System Technical Journal**, v. 43, n. 4, p. 1783–1809, jul 1964. ISSN 00058580. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/6773550>>.
- 9 OHASHI, M.; SHIRAKI, K.; TAJIMA, K. Optical loss property of silica-based single-mode fibers. **Journal of Lightwave Technology**, v. 10, n. 5, p. 539–543, 1992.
- 10 YABLONOVITCH, E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 58, p. 2059–2062, May 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2059>>.

- 11 JOHN, S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 58, p. 2486–2489, Jun 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.2486>>.
- 12 CREGAN, R. F. et al. Single-Mode Photonic Band Gap Guidance of Light in Air. **Science**, v. 285, n. 5433, p. 1537–1539, sep 1999. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.285.5433.1537>>.
- 13 RUSSELL, P. S. Photonic-Crystal Fibers. **Journal of Lightwave Technology**, v. 24, n. 12, p. 4729–4749, dec 2006. ISSN 0733-8724. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/4063429/>>.
- 14 WANG, Y. Y. et al. Low loss broadband transmission in hypocycloid-core Kagome hollow-core photonic crystal fiber. **Optics Letters**, v. 36, n. 5, p. 669, mar 2011. ISSN 0146-9592. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-36-5-669>>.
- 15 YU, F.; KNIGHT, J. C. Negative Curvature Hollow-Core Optical Fiber. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 22, n. 2, p. 146–155, mar 2016. ISSN 1077-260X. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/7225120/>>.
- 16 WANG, Y. Y. et al. Low loss broadband transmission in optimized core-shape kagome hollow-core pcf. In: **Conference on Lasers and Electro-Optics 2010**. Optical Society of America, 2010. p. CPDB4. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=CLEO-2010-CPDB4>>.
- 17 HU CHENGLI WEI, R. J. W. J.; MENYUK, C. R. **Negative Curvature Fibers**. 2017. University Lecture.
- 18 PRYAMIKOV, A. D. et al. Demonstration of a waveguide regime for a silica hollow-core microstructured optical fiber with a negative curvature of the core boundary in the spectral region 3.5 μm . **Opt. Express**, OSA, v. 19, n. 2, p. 1441–1448, Jan 2011. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-19-2-1441>>.
- 19 KOSOLAPOV, A. F. et al. Demonstration of co2-laser power delivery through chalcogenide-glass fiber with negative-curvature hollow core. **Opt. Express**, OSA, v. 19, n. 25, p. 25723–25728, Dec 2011. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-19-25-25723>>.
- 20 YU, F.; WADSWORTH, W. J.; KNIGHT, J. C. Low loss silica hollow core fibers for 3–4 μm spectral region. **Opt. Express**, OSA, v. 20, n. 10, p. 11153–11158, May 2012. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-20-10-11153>>.
- 21 ANTHONY, J. et al. Thz propagation in kagome hollow-core microstructured fibers. **Opt. Express**, OSA, v. 19, n. 19, p. 18470–18478, Sep 2011. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-19-19-18470>>.
- 22 FIBER, B.-G. et al. Extremely high coupling and transmission of high-powered-femtosecond pulses in hollow-core photonic. In: **2008 Conference on Lasers and Electro-Optics and 2008 Conference on Quantum Electronics and Laser Science**. [S.l.: s.n.], 2008. p. 1–2.

- 23 BOWDEN, B. F.; HARRINGTON, J. A. Fabrication and characterization of chalcogenide glass for hollow bragg fibers. **Appl. Opt.**, OSA, v. 48, n. 16, p. 3050–3054, Jun 2009. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-48-16-3050>>.
- 24 HUMBERT, G. et al. Hollow core photonic crystal fibers for beam delivery. **Opt. Express**, OSA, v. 12, n. 8, p. 1477–1484, Apr 2004. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-12-8-1477>>.
- 25 SHEPHARD, J. D. et al. High energy nanosecond laser pulses delivered single-mode through hollow-core pbg fibers. **Opt. Express**, OSA, v. 12, n. 4, p. 717–723, Feb 2004. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-12-4-717>>.
- 26 SHEPHARD, J. D. et al. Improved hollow-core photonic crystal fiber design for delivery of nanosecond pulses in laser micromachining applications. **Appl. Opt.**, OSA, v. 44, n. 21, p. 4582–4588, Jul 2005. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-44-21-4582>>.
- 27 BEAUDOU, B. et al. Millijoule laser pulse delivery for spark ignition through kagome hollow-core fiber. **Opt. Lett.**, OSA, v. 37, n. 9, p. 1430–1432, May 2012. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-37-9-1430>>.
- 28 SHEPHARD, J. D. et al. Single-mode mid-ir guidance in a hollow-core photonic crystal fiber. **Opt. Express**, OSA, v. 13, n. 18, p. 7139–7144, Sep 2005. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-13-18-7139>>.
- 29 OUZOUNOV, D. G. Generation of Megawatt Optical Solitons in Hollow-Core Photonic Band-Gap Fibers. **Science**, v. 301, n. 5640, p. 1702–1704, sep 2003. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1088387>>.
- 30 Alice L. S. Cruz et al. 3D PRINTED HOLLOW CORE FIBER WITH NEGATIVE CURVATURE FOR TERAHERTZ APPLICATIONS. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications (JMoe)**, v. 14, n. SE - Regular Papers, p. SI–45 to SI–53, aug 2015. Disponível em: <<http://www.jmoe.org/index.php/jmoe/article/view/489>>.
- 31 HARVEY, C. M. et al. Reduced Repetition Rate Yb 3+ Mode-Locked Picosecond Fiber Laser With Hollow Core Fiber. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 28, n. 6, p. 669–672, mar 2016. ISSN 1041-1135. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/7342904/>>.
- 32 BENABID, F. Stimulated Raman Scattering in Hydrogen-Filled Hollow-Core Photonic Crystal Fiber. **Science**, v. 298, n. 5592, p. 399–402, oct 2002. ISSN 00368075. Disponível em: <<https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1076408>>.
- 33 COUNY, F. et al. Generation and Photonic Guidance of Multi-Octave Optical-Frequency Combs. **Science**, v. 318, n. 5853, p. 1118–1121, nov 2007. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1149091>>.
- 34 NAZARKIN, A. et al. Direct observation of self-similarity in evolution of transient stimulated raman scattering in gas-filled photonic crystal fibers. **Phys.**

- Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 105, p. 173902, Oct 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.173902>>.
- 35 ABDOLVAND, A. et al. Solitary Pulse Generation by Backward Raman Scattering in H₂-Filled Photonic Crystal Fibers. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 18, p. 183902, oct 2009. ISSN 0031-9007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.183902>>.
- 36 FEDOTOV, A. B. et al. Coherent anti-stokes raman scattering in isolated air-guided modes of a hollow-core photonic-crystal fiber. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 70, p. 045802, Oct 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.045802>>.
- 37 NI, W. et al. Recent Advancement of Anti-Resonant Hollow-Core Fibers for Sensing Applications. **Photonics**, v. 8, n. 4, p. 128, apr 2021. ISSN 2304-6732. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2304-6732/8/4/128>>.
- 38 JAWORSKI, P. et al. Nitrous oxide detection at 5.26 μ m with a compound glass antiresonant hollow-core optical fiber. **Opt. Lett.**, OSA, v. 45, n. 6, p. 1326–1329, Mar 2020. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-45-6-1326>>.
- 39 NIKODEM, M. et al. Demonstration of mid-infrared gas sensing using an anti-resonant hollow core fiber and a quantum cascade laser. **Opt. Express**, OSA, v. 27, n. 25, p. 36350–36357, Dec 2019. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?URI=oe-27-25-36350>>.
- 40 NOVO, C. C. et al. Negative curvature fibres: exploiting the potential for novel optical sensors. In: KALINOWSKI, H. J.; FABRIS, J. L.; BOCK, W. J. (Ed.). **Optical Fiber Sensors**. [s.n.], 2015. v. 9634, n. 0, p. 963455. Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2186755>>.
- 41 YAO, C. et al. Photothermal CO detection in a hollow-core negative curvature fiber. **Optics Letters**, The Optical Society, v. 44, n. 16, p. 4048, aug 2019. ISSN 0146-9592. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-44-16-4048>>.
- 42 YAO, C. et al. Sub-ppm CO detection in a sub-meter-long hollow-core negative curvature fiber using absorption spectroscopy at 2.3 μ m. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 303, p. 127238, jan 2020. ISSN 09254005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400519314376>>.
- 43 YAO, C. et al. Silica Hollow-Core Negative Curvature Fibers Enable Ultrasensitive Mid-Infrared Absorption Spectroscopy. **Journal of Lightwave Technology**, v. 38, n. 7, p. 2067–2072, apr 2020. ISSN 0733-8724. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/8938694/>>.
- 44 FLORIDIA, C. et al. Evaluation of Environmental Influences on a Multi-Point Optical Fiber Methane Leak Monitoring System. **Remote Sensing**, v. 11, n. 10, p. 1249, may 2019. ISSN 2072-4292. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2072-4292/11/10/1249>>.

- 45 BOGUE, R. Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies. **Sensor Review**, v. 35, n. 2, p. 133–140, mar 2015. ISSN 0260-2288. Disponível em: <<https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/SR-09-2014-696/full/html>>.
- 46 YUAN, Z. et al. Measurement of CO₂ by wavelength modulated reinjection off-axis integrated cavity output spectroscopy at 2 μ m. **Atmosphere**, v. 12, n. 10, 2021. ISSN 2073-4433. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4433/12/10/1247>>.
- 47 YANG, F. et al. Hollow-Core Microstructured Optical Fiber Gas Sensors. **Journal of Lightwave Technology**, OSA, v. 35, n. 16, p. 3413–3424, 2017. Disponível em: <<http://jlt.osa.org/abstract.cfm?URI=jlt-35-16-3413>>.
- 48 CHEN, T.-M. et al. Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects. **The American Journal of the Medical Sciences**, Elsevier, v. 333, n. 4, p. 249–256, apr 2007. ISSN 00029629. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0002962915325933>>.
- 49 HODGKINSON, J.; TATAM, R. P. Optical gas sensing: a review. **Measurement Science and Technology**, IOP Publishing, v. 24, n. 1, p. 012004, jan 2013. ISSN 0957-0233. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/24/1/012004>>.
- 50 BAKKER, E.; TELTING-DIAZ, M. Electrochemical Sensors. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 12, p. 2781–2800, jun 2002. ISSN 0003-2700. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac0202278>>.
- 51 PINTO, A. M. R.; LOPEZ-AMO, M. Photonic Crystal Fibers for Sensing Applications. **Journal of Sensors**, Hindawi Publishing Corporation, v. 2012, p. 1–21, 2012. ISSN 1687-725X. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/js/2012/598178/>>.
- 52 TONG, H. T. et al. Mid-infrared transmission by a tellurite hollow core optical fiber. **Optics Express**, v. 27, n. 21, p. 30576, oct 2019. ISSN 1094-4087. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-27-21-30576>>.
- 53 NOVO, C. C. et al. Femtosecond laser machining of hollow-core negative curvature fibres. **Optics Express**, v. 28, n. 17, p. 25491, aug 2020. ISSN 1094-4087. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-28-17-25491>>.
- 54 ADAMU, A. I. et al. Low-loss micro-machining of anti-resonant hollow-core fiber with focused ion beam for optofluidic application. **Opt. Mater. Express**, OSA, v. 11, n. 2, p. 338–344, Feb 2021. Disponível em: <<http://opg.optica.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-11-2-338>>.
- 55 SAAD, M. et al. Indium fluoride glass fibers for mid-infrared applications. In: **Workshop on Specialty Optical Fibers and Their Applications**. Optical Society of America, 2015. p. WW4A.3. Disponível em: <<http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=WSOF-2015-WW4A.3>>.
- 56 SAAD, M. Indium fluoride glass fibers. In: EPSTEIN, R. I.; SHEIK-BAHAE, M. (Ed.). [s.n.], 2012. p. 82750D. Disponível em: <<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.906820>>.

- 57 TRAN, D.; SIGEL, G.; BENDOW, B. Heavy metal fluoride glasses and fibers: A review. **Journal of Lightwave Technology**, v. 2, n. 5, p. 566–586, 1984. ISSN 0733-8724. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1073661/>>.
- 58 COSTA, B. J.; SOUFIANE, A.; MESSADDEQ, Y. New compositions of fluorindate glasses with higher chemical resistance. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 370–371, jun 1998. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000300025&lng=en&nrm=iso&tlng=en>.
- 59 TREGOAT, D. et al. Comparative corrosion mechanism of ThF₄ and ZrF₄ based fluoride glasses in aqueous solutions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 83, n. 3, p. 282–296, jul 1986. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309386902425>>.
- 60 JIN, W. et al. Gas detection with micro- and nano-engineered optical fibers. **Optical Fiber Technology**, v. 19, n. 6, p. 741–759, dec 2013. ISSN 10685200. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1068520013001107>>.
- 61 ROTHMAN, L. S. et al. The HITRAN database: 1986 edition. **Applied Optics**, OSA, v. 26, n. 19, p. 4058, oct 1987. ISSN 0003-6935. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-26-19-4058>>.
- 62 MAYRWÖGER, J. et al. Gas monitoring with a Fabry–Perot based bolometer: Cross-sensitivity to water vapor. **Procedia Engineering**, Elsevier, v. 5, p. 1220–1223, 2010. ISSN 18777058. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705810008799>>.
- 63 SCHILT, S. Impact of water vapor on 1.51 μm ammonia absorption features used in trace gas sensing applications. **Applied Physics B**, v. 100, n. 2, p. 349–359, aug 2010. ISSN 0946-2171. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00340-010-3954-5>>.
- 64 ARMBRUSTER, D. A.; PRY, T. Limit of blank, limit of detection and limit of quantitation. **The Clinical biochemist. Reviews**, The Australian Association of Clinical Biochemists, v. 29 Suppl 1, n. Suppl 1, p. S49–S52, aug 2008. ISSN 0159-8090. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2556583/>>.
- 65 BURGUÉS, J.; JIMÉNEZ-SOTO, J. M.; MARCO, S. Estimation of the limit of detection in semiconductor gas sensors through linearized calibration models. **Analytica Chimica Acta**, WORLD SCIENTIFIC, v. 1013, p. 13–25, jul 2018. ISSN 00032670. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267018301673>>.
- 66 Chapter 6 sensitivity and limit of detection. In: MASSART, D. L.; DIJKSTRA, A.; KAUFMAN, L. (Ed.). **Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures**. Elsevier, 1978, (Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, v. 1). p. 143–156. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167924408700507>>.
- 67 GREGORY, C. C.; HARRINGTON, J. A. Attenuation, modal, and polarization properties of $n < 1$, hollow dielectric waveguides. **Applied Optics**, v. 32, n. 27, p. 5302, sep 1993. ISSN 0003-6935. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-32-27-5302>>.

- 68 KOLYADIN, A. N. et al. Light transmission in negative curvature hollow core fiber in extremely high material loss region. **Optics Express**, OSA, v. 21, n. 8, p. 9514, apr 2013. ISSN 1094-4087. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-21-8-9514>>.
- 69 THORLABS. **Single Mode Fluoride Fiber Optic Patch Cables**. Disponível em: <https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_ID=7999>.
- 70 MALITSON, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*,†. **Journal of the Optical Society of America**, v. 55, n. 10, p. 1205, oct 1965. ISSN 0030-3941. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-55-10-1205>>.
- 71 COMSOL. **COMSOL Multiphysics Reference Manual**. 2018. 1742 p. Disponível em: <https://doc.comsol.com/5.5/doc/com.comsol.help.comsol/COMSOL_ReferenceManual.pdf>.
- 72 JIANG, X. et al. Deep-ultraviolet light generation in ZBLAN photonic crystal fibre pumped at 800 nm and 1042 nm. In: **Advanced Solid State Lasers**. Washington, D.C.: OSA, 2015. p. AM4A.7. ISBN 978-1-943580-02-6. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ASSL-2015-AM4A.7>>.
- 73 JIANG, X. et al. Soft-Glass Photonic Crystal Fibres. In: **Advanced Photonics**. Washington, D.C.: OSA, 2014. p. SoM2B.5. ISBN 978-1-55752-820-9. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=SOF-2014-SoM2B.5>>.
- 74 MCNAMARA, P. et al. A large core microstructured fluoride glass optical fibre for mid-infrared single-mode transmission. **Journal of Non-Crystalline Solids**, North-Holland, v. 355, n. 28-30, p. 1461–1467, aug 2009. ISSN 00223093. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309309002567>>.
- 75 EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H. et al. Fluoride glass microstructured optical fiber with large mode area and mid-infrared transmission. **Optics Letters**, The Optical Society, v. 33, n. 23, p. 2861, dec 2008. ISSN 0146-9592. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-33-23-2861>>.
- 76 GAO, S.-f. et al. Hollow-core conjoined-tube negative-curvature fibre with ultralow loss. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 2828, dec 2018. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/s41467-018-05225-1>>.
- 77 WANG, Y.; DING, W. Confinement loss in hollow-core negative curvature fiber: A multi-layered model. **Optics Express**, OSA, v. 25, n. 26, p. 33122, dec 2017. ISSN 1094-4087. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=oe-25-26-33122>>.
- 78 COMSOL. **The Wave Optics Module User's Guide**. 2018. 180 p. Disponível em: <<https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.woptics/WaveOpticsModuleUsersGuide.pdf>>.
- 79 SILVA, A. A. et al. Hollow-core negative curvature fibers for application in optical gas sensors. **Optical Engineering**, v. 58, n. 07, p. 1, may 2019. ISSN 0091-3286. Disponível em: <<https://www.spiedigitallibrary.org/journals/optical-engineering/volume-58/>>.

- issue-07/072011/Hollow-core-negative-curvature-fibers-for-application-in-optical-gas/10.1117/1.OE.58.7.072011.full>.
- 80 VARGAS-RODRIGUEZ, E. et al. Gas Sensor Design Based on a Line Locked Tunable Fiber Laser and the Dual Path Correlation Spectroscopy Method. **Applied Sciences**, v. 7, n. 9, p. 958, sep 2017. ISSN 2076-3417. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2076-3417/7/9/958>>.
- 81 NANOPLUS. **Top Wavelength: 3240 nm & 3270 nm DFB Laser**. Disponível em: <<https://nanoplus.com/en/products/top-dfb-wavelengths/3240-3270-nm/>>.
- 82 NANOPLUS. **Distributed Feedback Lasers: 4600 nm - 5300 nm**. Disponível em: <<https://nanoplus.com/en/products/distributed-feedback-lasers-dfb/4600-nm-5300-nm/>>.
- 83 HAMAMATSU. **Datasheet - InAs photovoltaic detector P7163 | Hamamatsu Photonics**. Disponível em: <<https://www.hamamatsu.com/us/en/product/optical-sensors/infrared-detector/inas-photovoltaic-detector/P7163.html>>.
- 84 HAMAMATSU. **Datasheet - InAsSb photovoltaic detector P12691-201G | Hamamatsu Photonics**. Disponível em: <<https://www.hamamatsu.com/us/en/product/optical-sensors/infrared-detector/inassb-photovoltaic-detector/P12691-201G.html>>.
- 85 ANALOG DEVICES. **Datasheet Loharithmic Converter AD8304**. 2002. Disponível em: <<https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/ad8304.pdf>>.
- 86 LIU, D. et al. Comb Filter-Based Fiber-Optic Methane Sensor System With Mitigation of Cross Gas Sensitivity. **Journal of Lightwave Technology**, v. 30, n. 19, p. 3103–3109, oct 2012. ISSN 0733-8724. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6275460/>>.
- 87 TOLDRA-REIG, F.; SERRA, J. Development of Potentiometric Sensors for C₂H₄ Detection. **Sensors**, v. 18, n. 9, p. 2992, sep 2018. ISSN 1424-8220. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1424-8220/18/9/2992>>.
- 88 SILVA., A. de A. et al. Optical Sensor based on hollow core negative curvature fiber for simultaneous detection of Multiple Gases. In: **2019 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC)**. IEEE, 2019. p. 1–3. ISBN 978-1-7281-3099-6. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/9317689/>>.