



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIAPAS

FACULTAD DE CIENCIAS EN FÍSICA Y  
MATEMÁTICAS

SENSOR DE PH DE FIBRA ÓPTICA BASADO EN  
EL PRINCIPIO DE INTERFERENCIA MULTIMODAL.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS FÍSICAS

P R E S E N T A :

ALAN DE JESÚS AVENDAÑO ROQUE X150045

DIRECTOR DE TESIS:

DR. VÍCTOR IVÁN RUIZ PÉREZ



TUXTLA GUTIÉRREZ, CHIAPAS; SEPTIEMBRE DE 2023.



Tuxtla Gutiérrez, Chiapas  
05 de Septiembre de 2023  
Oficio No. FCFM/0383/23

Dr. Víctor Iván Ruiz Pérez  
Director de Tesis  
Presente

Por este medio me permito informarle que una vez efectuada la revisión de la tesis denominada:

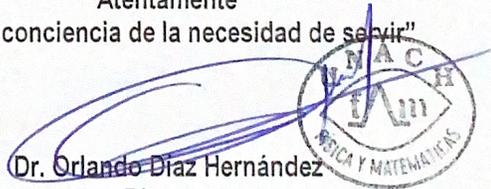
**“SENSOR DE pH DE FIBRA ÓPTICA BASADO EN EL PRINCIPIO DE INTERFERENCIA MULTIMODAL”.**

Ha sido aceptado para sustentar el Examen de Grado de Maestría en Ciencias Físicas del Lic. Alan de Jesús Avendaño Roque con matrícula escolar X150045.

Se autoriza su impresión en virtud de cumplir con los requisitos correspondientes.

Atentamente

“Por la conciencia de la necesidad de servir”

  
Dr. Orlando Díaz Hernández

Director

  
DIRECCIÓN  
FCFM

C. c. p. Dr. Florencio Corona Vázquez, Secretario Académico de la FCFM  
Lic. Juan Manuel Aguiar Gámez, Encargado del Control Escolar Posgrado de la FCFM  
Archivo  
ODH/jmag



Código: FO-113-05-05

Revisión: 0

**CARTA DE AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN ELECTRÓNICA DE LA TESIS DE TÍTULO Y/O GRADO.**

El (la) suscrito (a) Alan de Jesús Avendaño Roque,  
Autor (a) de la tesis bajo el título de "Sensor de pH de fibra óptica basado en el principio de interferencia multimodal"

presentada y aprobada en el año 2023 como requisito para obtener el título o grado de Maestro en Ciencias Físicas, autorizo licencia a la Dirección del Sistema de Bibliotecas Universidad Autónoma de Chiapas (SIBI-UNACH), para que realice la difusión de la creación intelectual mencionada, con fines académicos para su consulta, reproducción parcial y/o total, citando la fuente, que contribuya a la divulgación del conocimiento humanístico, científico, tecnológico y de innovación que se produce en la Universidad, mediante la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Consulta del trabajo de título o de grado a través de la Biblioteca Digital de Tesis (BIDITE) del Sistema de Bibliotecas de la Universidad Autónoma de Chiapas (SIBI-UNACH) que incluye tesis de pregrado de todos los programas educativos de la Universidad, así como de los posgrados no registrados ni reconocidos en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad del CONACYT.
- En el caso de tratarse de tesis de maestría y/o doctorado de programas educativos que sí se encuentren registrados y reconocidos en el Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), podrán consultarse en el Repositorio Institucional de la Universidad Autónoma de Chiapas (RIUNACH).

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; a los 07 días del mes de Septiembre del año 2023.

  
Alan de Jesús Avendaño Roque

Nombre y firma del Tesista o Tesistas

# Agradecimientos

A mi familia por su comprensión y apoyo a lo largo de este proyecto.

A mi jurado, mi más sincero agradecimiento por sus acertadas sugerencias para la mejora de mi trabajo. Quisiera agradecer especialmente a mi director por la oportunidad y confianza depositada en mi para desarrollar este trabajo de tesis.

A la Universidad Autónoma de Chiapas, y en especial a la Facultad de Ciencias en Física y Matemáticas, por todo el conocimiento brindado a lo largo de mi formación académica.

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias Y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca académica otorgada para el estudio de maestría con clave 004149.

**Alan.**

# Resumen

Los sensores químicos ópticos se consideran “sentidos de la electrónica” y “ojos y oídos capaces de ver y oír más allá de la percepción humana”. Una interpretación de Cambridge ampliamente utilizada de un sensor químico establece que “un sensor químico es un dispositivo analítico miniaturizado que puede proporcionar información en línea en tiempo real sobre la presencia de compuestos o iones específicos en muestras complejas”. La disponibilidad de fibras de alta calidad facilitó el desarrollo y uso de sensores basados en fibra óptica en nuevas aplicaciones, como la biomédica y la industrial. Estas aplicaciones requerían monitoreo continuo y en tiempo real, por lo que los sensores químicos ópticos presentaron la solución perfecta.

En este trabajo se presenta un sensor de pH de fibra óptica de bajo costo y fácil fabricación, basado en longitud de onda, estructura SMS y en el fenómeno de interferencia multimodal (MMI, por sus siglas en inglés) con un recubrimiento polimérico sensible a pH. El elemento sensible a cambios en el valor de pH es una pieza de fibra óptica multimodo sin núcleo (NCF, por sus siglas en inglés) recubierta con una mezcla de poli(clorhidrato de alilamina) (PAH, por sus siglas en inglés) y poli(ácido acrílico) (PAA, por sus siglas en inglés) mediante un método de autoensamblaje modificado capa por capa (LbL, por sus siglas en inglés). Se muestra experimentalmente que al reducir el diámetro de la NCF mediante un ataque químico con ácido fluorhídrico, la sensibilidad final obtenida es de  $-1.91 \text{ nm/pH}$ . El sensor muestra una respuesta lineal y alta repetibilidad, con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.97 en un rango de pH de 5.0 a 11.3, alta resolución, baja histéresis además de un tiempo de respuesta rápido menor a 1 segundo (0.5 s) y un tiempo de recuperación de 22 s. Estos resultados conllevan a concluir que el método LbL modificado permite construir un sensor de pH con un rendimiento óptimo, al igual que su análogo convencional.

# Índice general

	Página
<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>IV</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Ácidos y bases</b>	<b>4</b>
2.1 Ácidos y bases de Arrhenius . . . . .	4
2.2 Ácidos y bases de Brønsted-Lowry . . . . .	5
2.3 La escala de pH . . . . .	6
2.3.1 Autodisociación del agua . . . . .	9
2.4 Aplicaciones de la medición del pH . . . . .	9
2.4.1 Calidad del agua . . . . .	9
2.5 Medición del pH . . . . .	11
2.5.1 Medición electroquímica . . . . .	12
2.5.2 Medición óptica . . . . .	13
2.6 Fibras ópticas . . . . .	13
2.6.1 Formación de modos guiados . . . . .	16
2.6.2 Fibra óptica como instrumento alternativo de medición . . . . .	18
<b>3 Sensores basados en fibra óptica</b>	<b>20</b>
3.1 Estructura general . . . . .	22
3.2 Clasificación . . . . .	23
3.2.1 Clasificación por enfoque de transducción . . . . .	23

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	VI
3.2.2 Clasificación por enfoque de aplicación . . . . .	24
3.3 Sensores basados en interferencia multimodal . . . . .	25
3.3.1 Sensores basados en la estructura SMS . . . . .	26
3.3.2 Sensores basados en MMI con fibra sin núcleo . . . . .	27
3.3.3 Sensores basados en MMI con MMF reducida . . . . .	28
3.4 Sensores de fibra óptica basados en nanopelículas y recubrimientos . .	28
<b>4 Interferencia multimodal</b>	<b>35</b>
4.1 Interferencia multimodal en guías de onda plana . . . . .	35
4.2 Interferencia multimodal en fibras ópticas . . . . .	37
4.2.1 Interferencia multimodal en la estructura SMS . . . . .	40
<b>5 Sensor de pH basado en MMI</b>	<b>45</b>
5.1 Hipótesis . . . . .	45
5.2 Proceso experimental . . . . .	45
5.2.1 Equipo de fabricación de dispositivos de fibra óptica . . . . .	45
5.2.2 Fabricación del sensor de fibra óptica . . . . .	47
5.2.3 Caracterización y optimización del sensor para medición de pH	56
<b>6 Resultados</b>	<b>91</b>
6.1 Pruebas de medición de pH . . . . .	91
6.1.1 Pruebas de repetibilidad . . . . .	97
6.2 Prueba de linealidad . . . . .	98
6.2.1 Longitud de onda relativa en función del pH . . . . .	98
6.3 Prueba de histéresis . . . . .	105
6.4 Prueba de tiempo de respuesta . . . . .	107
<b>7 Conclusiones y trabajo a futuro</b>	<b>111</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>113</b>

# Índice de figuras

Figura 2.1	Ejemplos de indicadores: rojo de metilo (izquierda) y amarillo de alizarina R (derecha). . . . .	11
Figura 2.2	Ejemplo de pH-metro digital portátil (izquierda) y de mesa (derecha). Fuente: (Hydrocultura, 2023, Testmark, 2023). . . . .	12
Figura 2.3	Ejemplo de fibra óptica (filamento delgado y transparente) con recubrimientos de colores. . . . .	14
Figura 2.4	Rayos de luz y sus frentes de fase en la guía de ondas. Fuente: (Okamoto, 2021). . . . .	16
Figura 3.1	Elementos básicos de un sensor de fibra óptica. Fuente: (Mellberg, 1983). . . . .	22
Figura 3.2	Estructura de un sensor intrínseco. Fuente: (Méndez & Graver, 2007). . . . .	23
Figura 3.3	Estructura de un sensor extrínseco. Fuente: (Méndez & Graver, 2007). . . . .	24
Figura 3.4	Estructura de un sensor híbrido. Fuente: (Méndez & Graver, 2007). . . . .	24
Figura 3.5	Estructura de fibra SMS convencional. . . . .	26
Figura 3.6	Esquema del sensor de fibra basado en MMI compuesto por una fibra sin núcleo. . . . .	27
Figura 3.7	Estructura SMS compuesto por una NCF reducida. . . . .	28
Figura 3.8	Sensores de fibra óptica basados en películas delgadas y recubrimientos. Fuente: (Matias et al., 2016). . . . .	30

Figura 4.1	Propagación de la luz en un dispositivo MMI. La imagen superior muestra una simulación de la distribución de amplitud de la luz dentro de una MMF, mientras que en la inferior se presenta una gráfica de la potencia, normalizada a la potencia de entrada, a lo largo del eje óptico de la fibra multimodo. . . . .	41
Figura 5.1	Cortadora de fibra SFC-S . . . . .	46
Figura 5.2	Empalmadora TYPE-Q101-CA. . . . .	47
Figura 5.3	Removerdor de cubierta JR-M03. . . . .	48
Figura 5.4	Acetona usada para limpieza de la superficie de la fibra. . . . .	49
Figura 5.5	Carrete de fibra monomodo SMF-28e+. . . . .	50
Figura 5.6	A la izquierda un carrete de fibra multimodo sin núcleo, a la derecha una comparación estructural con una fibra óptica estándar. Fuente: <a href="https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=7948&amp;pn=FG125LA">https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=7948&amp;pn=FG125LA</a> . . . . .	51
Figura 5.7	Tipos más comunes de conectores ópticos. Fuente: (PROMAX, 2019). . . . .	52
Figura 5.8	Tipos de pulido en conectores ópticos. . . . .	53
Figura 5.9	Tipos más comunes de adaptadores. Fuente: (FS community, 2020). . . . .	54
Figura 5.10	Espectros de transmisión para diferentes longitudes de la sección multimodo. . . . .	55
Figura 5.11	SLD1550S-A1 de THORLABS. . . . .	57
Figura 5.12	CLD1015 de THORLABS. . . . .	58
Figura 5.13	Analizador de espectro óptico MS9740A. . . . .	59
Figura 5.14	Ácido fluorhídrico 40 % p.a. EMSURE® ISO, Reag. Ph Eur. . . . .	60
Figura 5.15	Montaje experimental usado para el proceso de ataque químico sobre la sección multimodo del dispositivo. . . . .	61
Figura 5.16	Proceso de reducción del diámetro de la fibra mediante ataque químico con HF. . . . .	62

Figura 5.17 Espectros de transmisión asociados a diferentes diámetros de la sección multimodo, entre paréntesis se muestra el tiempo de registro correspondiente a cada espectro. . . . .	63
Figura 5.18 Espectros de transmisión antes y después del ataque químico.	64
Figura 5.19 Dispositivo SMF-NCF-SMF después del ataque químico. . . .	65
Figura 5.20 Agitador de placa caliente HP-3100 de Lab Companion. . . . .	66
Figura 5.21 Agua desionizada. . . . .	67
Figura 5.22 Hidróxido de sodio de SIGMA-ALDRICH, en la versión de 1 kg.	67
Figura 5.23 PAA de Sigma-Aldrich, en la versión de 5 g. . . . .	68
Figura 5.24 Estructura química del PAA. Fuente: <a href="https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/894/323667-BULK.pdf">https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/894/323667-BULK.pdf</a> . . . . .	69
Figura 5.25 PAH de Sigma-Aldrich, en la versión de 5 g. . . . .	70
Figura 5.26 Estructura química del PAH. Fuente: <a href="https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK_____ALDRICH_.pdf">https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK_____ALDRICH_.pdf</a> . . . . .	70
Figura 5.27 Cloruro de sodio de Sigma-Aldrich, en la versión de 250 g. . .	72
Figura 5.28 (a) Esquema de un compuesto polielectrolítico de polímeros PAA y PAH orientados aleatoriamente (modelo “revuelto”). Los polímeros constituyentes típicos consisten en miles de monómeros enlazados, con una longitud total del orden de micrómetros. (b) Se asume un modelo tipo escalera para los segmentos alineados en el compuesto formado. Fuente: Cranford et al., (2010). . . . .	74
Figura 5.29 Estructura química del poli(ácido acrílico) y poli(clorhidrato de alilamina) bajo diferentes niveles de pH. Fuente: (Boas et al., 2015). .	79
Figura 5.30 Montaje experimental usado para la deposición del recubrimiento polimérico mediante el método LbL convencional. . . . .	81
Figura 5.31 Proceso de pesaje de los reactivos. . . . .	83
Figura 5.32 Proceso de mezcla del PAA-PAH-NaCl, a 60 rpm. . . . .	84
Figura 5.33 Proceso de mezcla del hidróxido de sodio, a 60 rpm. . . . .	85
Figura 5.34 Mezclas finales. . . . .	85

Figura 5.35 Montaje experimental usada para la deposición del recubrimiento polimérico sobre la sección multimodo mediante el método LbL modificado. Se muestra además un modelo del complejo formado por los polímeros. . . . .	86
Figura 5.36 Proceso de deposición polimérico sobre la sección multimodo del dispositivo. . . . .	88
Figura 5.37 Dispositivo sensor después del proceso de deposición del recubrimiento polimérico. . . . .	89
Figura 5.38 Espectro de transmisión del sensor con un recubrimiento de 15 monocapas. . . . .	90
Figura 6.1 Montaje experimental usado para las pruebas de medición de pH.	92
Figura 6.2 Muestras de referencia de la marca Hycel. . . . .	93
Figura 6.3 pH-metro convencional tipo “pluma” modelo PH402. . . . .	94
Figura 6.4 Respuesta espectral del sensor fabricado ante cambios de pH. .	96
Figura 6.5 Curvas de estabilidad del sensor fabricado para cuatro pruebas de medición. . . . .	97
Figura 6.6 Ajustes lineales asociadas a las pruebas de repetibilidad. . . .	101
Figura 6.7 Ajuste lineal de la prueba concatenada. Se obtiene una sensibilidad de $-1.91 \text{ nm/pH}$ , con una incertidumbre de $\pm 0.05 \text{ nm/pH}$ . . . .	102
Figura 6.8 Barras de error asociadas a cuatro pruebas de medición de pH. La barra de error se encuentra centrada sobre el valor medio de las longitudes de onda registradas durante las cuatro pruebas, para cada valor de pH. . . . .	104
Figura 6.9 Prueba de histéresis del sensor propuesto. La dispersión máxima entre ambas pruebas se encontró en la medición de $\text{pH} = 8.0$ . . . . .	106
Figura 6.10 Configuración experimental usada para el registro de los tiempos de respuesta y recuperación, respectivamente. . . . .	108
Figura 6.11 Registro de la potencia de salida del sensor propuesto para cinco ciclos de trabajo. . . . .	109

# Índice de tablas

Tabla 5.1	Generalidades del TYPE-Q101-CA. Fuente: <a href="https://sumitomoelectriclightwave.com/wp-content/uploads/2016/01/TYPE-Q101-CA_Operation_Manual.pdf">https://sumitomoelectriclightwave.com/wp-content/uploads/2016/01/TYPE-Q101-CA_Operation_Manual.pdf</a> . . . . .	47
Tabla 5.2	Especificaciones de la fibra SMF-28e+. Fuente: <a href="https://www.corning.com/media/worldwide/coc/documents/Fiber/PI-1463-AEN.pdf">https://www.corning.com/media/worldwide/coc/documents/Fiber/PI-1463-AEN.pdf</a> . . . . .	50
Tabla 5.3	Especificaciones de la fibra FG125LA. Fuente: <a href="https://www.thorlabs.com/drawings/d47da8174c3b4e12-4B441FF9-F1D5-8815-E43E546004D81E7F/FG125LA-SpecSheet.pdf">https://www.thorlabs.com/drawings/d47da8174c3b4e12-4B441FF9-F1D5-8815-E43E546004D81E7F/FG125LA-SpecSheet.pdf</a> . . . . .	51
Tabla 5.4	Especificaciones del SLD1550S-A1. Fuente: <a href="https://www.thorlabs.com/drawings/d47da8174c3b4e12-4B441FF9-F1D5-8815-E43E546004D81E7F/SLD1550S-A1-SpecSheet.pdf">https://www.thorlabs.com/drawings/d47da8174c3b4e12-4B441FF9-F1D5-8815-E43E546004D81E7F/SLD1550S-A1-SpecSheet.pdf</a> . . . . .	57
Tabla 5.5	Especificaciones del analizador MS9740A. Fuente: <a href="https://www.anritsu.com/en-us/test-measurement/products/ms9740a">https://www.anritsu.com/en-us/test-measurement/products/ms9740a</a> . . . . .	59
Tabla 5.6	Especificaciones del poli(ácido acrílico) de Sigma-Aldrich. Fuente: <a href="https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/894/323667-BULK.pdf">https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/894/323667-BULK.pdf</a> . . . . .	69
Tabla 5.7	Especificaciones del poli(clorhidrato de alilamina) de Sigma-Aldrich. Fuente: <a href="https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK_____ALDRICH__.pdf">https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK_____ALDRICH__.pdf</a> . . . . .	71
Tabla 5.8	Especificaciones del cloruro de sodio de Sigma-Aldrich. Fuente: <a href="https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/368/979/S7653-BULK_-----SIAL-----.pdf">https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/368/979/S7653-BULK_-----SIAL-----.pdf</a> . . . . .	72

Tabla 6.1 Especificaciones de las muestras de pH marca Hysel. El rango de temperatura recomendado para el uso de estas muestras es de 15 – 30 °C. 94

Tabla 6.2 Especificaciones del pH-metro PH402. Fuente: <https://www.conductronic.com/producto/ph402/> . . . . . 95

Tabla 6.3 Ajustes numéricos asociados a las prueba de medición. . . . . 99

Tabla 6.4 Desviación estándar asociado a cada valor de pH. . . . . 104

Tabla 6.5 Comparación del rendimiento de diferentes sensores de pH basados en fibra óptica. . . . . 110

## Introducción

La combinación de fibra óptica con tecnologías de nanoestructuras y películas delgadas, o recubrimientos, sensibles ofrece un gran potencial para la realización de nuevos conceptos de sensores modernos. Los sensores de fibra óptica con nanorecubrimientos como elementos sensibles han abierto nuevos campos para nuevas formas de medición. Los recubrimientos funcionan como elementos sensibles y transductores, mediante el cambio de sus propiedades ópticas, para obtener respuesta y retroalimentación de los cambios en el entorno. La fibra óptica aquí se emplea para funcionar como portadora de señales. El pH es un parámetro objetivo clave en una amplia gama de aplicaciones, desde el monitoreo ambiental hasta aplicaciones industriales y biomédicas (Wencel et al., 2014). En términos más específicos, el pH es motivo de preocupación en las ciencias de la vida, el procesamiento de alimentos y bebidas, el examen del suelo y la investigación farmacéutica y marina, por nombrar algunos. Es por ello que el sensor de pH es uno de los sensores más esenciales debido a la importancia del control o la medición del pH en numerosos campos, en especial estos sensores han atraído un interés creciente cuando se encuentran basados en estructuras de fibra óptica, debido a sus múltiples ventajas, tales como el tamaño pequeño, la capacidad de detección remota, seguridad de la medición en vivo, alta sensibilidad e inmunidad a la interferencia electromagnética (Gu et al., 2009). En la actualidad, el número de configuraciones de sensores de fibra óptica de pH publicadas ha aumentado enormemente desde su aparición en la década de 1980, con métodos y materiales innovadores

y mejorados (Wencel et al., 2014). A pesar de la alta sensibilidad que pueden ofrecer los sensores basados en ciertas configuraciones de fibra óptica, su fabricación puede presentar varias complicaciones, ya que son estructuras donde intervienen más de dos elementos de fibra óptica, además del alto costo de las fibras especiales utilizadas. Por ello, una alternativa más sencilla y de bajo costo que permite la implementación de sensores novedosos es la estructura de fibra SMS (Wang et al., 2008), la cual propicia el fenómeno de interferencia multimodal (MMI, por sus siglas en inglés), en los que se utiliza como plataforma sensible una sección corta de fibra multimodo (MMF, por sus siglas en inglés) con algún tipo de recubrimiento especial, tales como polímeros, películas metálicas, etc.

El objetivo general de la presente tesis consiste en el diseño, fabricación, caracterización y optimización de un sensor basado en fibra óptica para mediciones de pH. El sensor propuesto considera la implementación de la estructura SMS, en la cual se ha utilizado una fibra multimodo sin núcleo (NCF, por sus siglas en inglés) recubierta con una mezcla de polímeros comerciales como región sensible a los cambios de pH en el entorno. Los objetivos específicos se dividen en 2 partes: el primero consiste en proponer y diseñar una configuración interferométrica, simple y de bajo costo, basada en fibra óptica; el segundo consiste en la fabricación, caracterización y optimización de la respuesta del sensor propuesto a variaciones de pH en el medio circundante.

La estructura de esta tesis es la siguiente. En el Capítulo 2, se presenta una descripción general, desde un enfoque químico, de los ácidos y bases así como de la escala de pH, pasando por sus aplicaciones, haciendo un énfasis en la problemática de la calidad del agua. Asimismo, se presenta una comparación entre los distintos enfoques usados en la medición de pH, para concluir con la implementación de la fibra óptica como instrumento alternativo de medición de este parámetro. Una descripción general sobre los sensores basados en fibra óptica, así como su clasificación y los tipos de estructuras (y recubrimientos) más usados actualmente para su fabricación, es dada en el Capítulo 3. En el Capítulo 4, se realiza una revisión general sobre el fenómeno de interferencia multimodal en guías de onda planas y cilíndricas, respectivamente, haciendo un hincapié en la estructura de fibra SMS. En el Capítulo 5, se muestra de-

talladamente todo el proceso experimental seguido, desde el diseño y fabricación de la estructura de fibra óptica hasta la caracterización y optimización del sensor propuesto. En el Capítulo 6, se muestran los resultados obtenidos al evaluar los parámetros asociados al desempeño del sensor fabricado, tales como su respuesta espectral, repetibilidad, linealidad, resolución, histéresis y tiempos de respuesta (y de recuperación) ante las mediciones de pH realizadas. Las conclusiones de la tesis, así como el trabajo a futuro, se presentan en el Capítulo 7.

# Capítulo 2

## Ácidos y bases

Los ácidos y bases se encuentran presentes en diversos procesos desde industriales hasta biológicos. Por ejemplo, el tiempo necesario para que un objeto inmerso en el agua se corra, la capacidad de un ambiente acuático para la supervivencia de peces y vida vegetal dependen fuertemente del valor de pH de las disoluciones. En general los ácidos tienen un sabor agrio, de hecho la palabra ácido proviene de la palabra latina *acidus* que significa agrio o acre (Brown et al., 2004). Las bases, en cambio, tienen un sabor amargo y son resbalosas al tacto. De igual forma, la palabra base proviene del latín *basis* que significa fundamento o apoyo, es decir, lo que está abajo (Brown et al., 2004).

### 2.1. Ácidos y bases de Arrhenius

En el siglo XIX el químico sueco Svante Arrhenius relacionó el comportamiento de los ácidos con la presencia de iones de hidrógeno ( $H^+$ )<sup>a</sup> y el comportamiento de las bases con la presencia de iones hidroxilo ( $OH^-$ )<sup>b</sup>, en solución acuosa. De esta manera, definió los ácidos como sustancias que, al disolverse en agua, aumentan la concentración de iones  $H^+$  y a las bases como sustancias que aumentan la concen-

---

<sup>a</sup>Un ion de hidrógeno es simplemente un protón sin electrón de valencia a su alrededor (Brown et al., 2004).

<sup>b</sup>El ion  $OH^-$  es una molécula cargada negativamente formado por un átomo de hidrógeno unido a un átomo de oxígeno.

tración de iones  $OH^-$  al disolverse en agua (Brown et al., 2004). Así, el cloruro de hidrógeno (HCl) y el hidróxido de sodio (NaOH) son ejemplos de un ácido y una base de Arrhenius, respectivamente.

## 2.2. Ácidos y bases de Brønsted-Lowry

El concepto de ácidos y bases de Arrhenius tiene algunas limitaciones. Una de ellas es que está limitado a disoluciones acuosas, esto produjo que en 1923 el químico danés Johannes Brønsted y el químico inglés Thomas Lowry propusieran una definición más conveniente de ácidos y bases. Este nuevo concepto se basa en el hecho de que las reacciones ácido-base implican transferencia de iones  $H^+$  de una sustancia a otra (Brown et al., 2004). Brønsted y Lowry propusieron definir los ácidos y bases en términos de su capacidad para transferir protones. Según su definición, un ácido es una sustancia (molécula o ion) capaz de donar un protón a la otra sustancia. Análogamente, un base es una sustancia capaz de aceptar un protón. Estas nuevas definiciones tienen la ventaja de que también pueden aplicarse a reacciones que no se llevan a cabo necesariamente en disoluciones acuosas, en contraposición a las definiciones dadas inicialmente por Arrhenius (Brown et al., 2004).

Más concretamente, para ser ácido de Brønsted-Lowry una molécula o ion debe de tener un átomo de hidrógeno que pueda perder como ion  $H^+$ , asimismo para ser base de Brønsted-Lowry una molécula o ion debe tener un par solitario de electrones para enlazar el ion  $H^+$  (Brown et al., 2004). Por otro lado, cabe destacar que existen ciertas sustancias que actúan como ácido en una reacción y como base en otra, a tales sustancias se les denomina *anfóteras*. Una sustancia anfótera actúa como base cuando se combina con algo más fuertemente ácido que ella y como ácido cuando se combina con algo mucho más básico que ella.

Para el desarrollo siguiente sección no basaremos en gran medida del trabajo de (Westcott, 2012) debido a su basta y detallada información sobre las mediciones de pH.

## 2.3. La escala de pH

Los principios de pH comienzan con una definición del término mismo, la  $p$  proviene de la palabra *potencia* mientras que la  $H$  es el símbolo del elemento hidrógeno, de manera que pH es una abreviación de *potencial de hidrógeno*. Así pues de forma general podemos decir que, el pH de una sustancia es una medida de su acidez (o alcalinidad) de una sustancia.

Por otro lado, la concentración molar de iones de hidrógeno en una disolución acuosa es por lo común muy pequeña. En consecuencia, en 1909, el químico danés Søren Sørensen propuso el término pH y lo definió como (Brown et al., 2004):

$$pH = -\log([H^+]), \quad (2.1)$$

donde  $[H^+]$  es la concentración de iones de hidrógeno. En este punto se debe enfatizar el hecho de que los iones de hidrógeno libres ( $H^+$ ) no existen en una solución acuosa, ya que el ion de hidrógeno es muy pequeño y posee una densidad de carga muy alta, lo que promueve una reacción con una molécula de agua que resulta en una asociación muy fuerte (Beynon & Easterby, 1996). Dicha reacción se muestra a continuación:



Este proceso produce la forma solvatada del ión hidrógeno, la cual se conoce como ión hidronio, cuya fórmula química es  $H_3O^+$ . Por lo tanto, la definición de pH dada en la Ecuación (2.1) formalmente debe reescribirse como:

$$pH = -\log([H_3O^+]). \quad (2.3)$$

Sin embargo, hoy se sabe que en general  $-\log[H_3O^+]$  solo nos da una muy buena aproximación al valor de  $pH^c$  (Hawkes, 1994), por lo que la Ecuación (2.1) no puede adoptarse como una definición formal para el pH. La definición actualmente aceptada

---

<sup>c</sup>En la mayoría de las soluciones pH difiere de  $-\log[H_3O^+]$  en el primer decimal (Hawkes, 1994).

está dada por:

$$pH = -\log(a_{H^+}), \quad (2.4)$$

donde  $a_{H^+}$  denota la actividad del ion hidrógeno y el signo negativo asegura que el pH de la mayoría de las soluciones sea siempre positivo. A su vez la actividad se define como la concentración efectiva del ion hidrógeno que está en solución. Por otro lado, la diferencia entre la concentración efectiva y la real disminuye cuando se avanza hacia soluciones más diluidas en las que la interacción iónica se vuelve progresivamente menos importante.

Además, la actividad del ion hidrógeno se puede definir por su relación con la concentración<sup>d</sup> ( $C_{H^+}$ , molalidad<sup>e</sup>) y el coeficiente de actividad ( $f_{H^+}$ ):

$$a_{H^+} = f_{H^+}C_{H^+}. \quad (2.5)$$

Puede suceder que el coeficiente de actividad sea igual a la unidad, entonces la actividad es igual a la concentración y las Ecuaciones (2.1) y (2.4) coinciden. Este es casi el caso en soluciones diluidas, donde la fuerza iónica es baja. Los factores que afectan al coeficiente de actividad son: la temperatura ( $T$ ), fuerza iónica ( $u$ ), constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), carga iónica ( $Z_i$ ), tamaño del ión en angstroms ( $\text{Å}$ ) y la densidad del solvente. Todos estos factores son características de la solución que relacionan la actividad con la concentración por dos efectos principales. El primero es el *efecto de la sal* designado como:  $f_{H^+}^x$ , y está relacionado con la fuerza iónica, carga iónica y el tamaño del ión, mediante la ecuación de Debye-Huckel.

El segundo efecto es el *efecto medio* y se denota por:  $f_{H^+}^m$ , este efecto relaciona la influencia que tendrá el solvente sobre la actividad del ion hidrógeno. Refleja las interacciones químicas y electrostáticas entre el ion y el solvente, cuya interacción principal es la solvatación. Así, la actividad está relacionada con la concentración a través de un efecto salino y un efecto disolvente, por lo que la Ecuación (2.5) puede

---

<sup>d</sup>En este trabajo se usan indistintamente las notaciones  $[H^+]$  y  $C_{H^+}$ , para indicar la concentración de iones de hidrógeno.

<sup>e</sup>Forma de expresar la concentración de una disolución que indica el número de moles de soluto contenido en 1 kg de disolvente (Química.es, 2023).

escribirse de forma más general como:

$$a_{H^+} = f_{H^+}^x f_{H^+}^m C_{H^+}. \quad (2.6)$$

La escala de pH se estableció para proporcionar un medio de comunicación conveniente y efectivo con respecto a la acidez y basicidad relativas de una solución en particular. Su rango se basa en la constante de disociación del agua ( $K_W$ ), dado por<sup>f</sup>:

$$K_W = a_{H^+} \cdot a_{OH}, \quad (2.7)$$

donde  $a_{OH}$  es la actividad de los iones hidroxilo. En agua pura, a 25 °C:  $C_{H^+} = C_{OH} = 1.0 \times 10^{-7} M^g$  (Petrucci et al., 2011). Esta es una solución neutra, y dado que la mayoría de las muestras encontradas tendrán concentraciones de iones ( $C_{H^+}$  y  $C_{OH}$ ) menores a 1 M, se establecen los extremos inicial y final del pH en 0 y 14, respectivamente. Cabe aclarar que, con ácidos o bases fuertes, los valores de pH por debajo de 0 y por encima de 14 son posibles pero son medidos con poca frecuencia. Por otro lado, la concentración del ion hidrógeno según se interpreta a partir de los valores de pH varía con la temperatura en soluciones neutras a básicas. Cuando la concentración de iones de hidrógeno no es el ion dominante, la ecuación del pH (Ecuación (2.4)) se puede escribir como:

$$pH = -\log \left( \frac{K_W}{C_{OH}} \right) \quad (2.8)$$

De esta manera, si el pH es menor a 7,00, la disolución es ácida; si el pH es mayor de 7,00, la disolución es básica o alcalina (Petrucci et al., 2011).

Finalmente, como se ve en la Ecuación (2.4), la escala del pH es de naturaleza logarítmica, esto significa que el incremento de una unidad en la escala; equivale a una disminución diez veces mayor en la actividad de iones de hidrógeno.

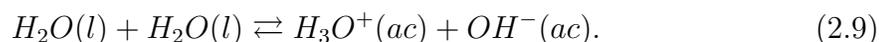
---

<sup>f</sup>La importancia de esta ecuación radica en que es aplicable no solo al agua pura, sino a cualquier disolución acuosa (Brown et al., 2004).

<sup>g</sup>La molaridad ( $M$ ) de una disolución se define como el número de moles de soluto presentes en un litro de disolución (Química.es, 2023).

### 2.3.1. Autodisociación del agua

Una de las propiedades químicas más importantes del agua es su capacidad para actuar como ácido o como base de Brønsted, según las circunstancias. Así, en presencia de un ácido el agua actúa como receptor de protones, mientras que en presencia de una base el actúa como donador de protones (Brown et al., 2004). Al proceso en el cual una molécula de agua le dona un protón a otra molécula de agua se le conoce como *autodisociación del agua*, y esta representado por la siguiente ecuación química reversible<sup>h</sup>:



En general, ninguna molécula individual permanece ionizada mucho tiempo ya que las reacciones son sumamente rápidas en ambos sentidos. Ahora, dado que la autodisociación del agua es un proceso de equilibrio (Brown et al., 2004), se puede escribir de ella la expresión dada en la Ecuación (2.7).

## 2.4. Aplicaciones de la medición del pH

La medición de pH es de suma importancia en la industria biológica, ecológica, ciencias ambientales, medicina clínica e incluso ingeniería civil, de forma más específica, podemos citar algunas de las aplicaciones de dicha medición tales como (El Crisol S.A. de C.V., ): reacciones de fermentación, fertilizantes, agricultura, procesamiento de carne, productos farmacéuticos, corrosión, calidad del agua, etc. Es precisamente esta última aplicación la que motiva el desarrollo de este trabajo de tesis, por lo que se hace especial énfasis en ella en la siguiente sección.

### 2.4.1. Calidad del agua

La importancia del agua, según Donald et al., 2008, radica en que es el medio en el que ocurre la una gran cantidad de reacciones bioquímicas, dado que los reactivos y productos de las reacciones metabólicas, los nutrientes y los productos de desecho

---

<sup>h</sup>Donde los símbolos (*l*) y (*ac*) indican los estados líquido y acuoso, respectivamente.

dependen del agua para transportarse dentro de las células y entre ellas. Así pues, es claro que la contaminación del agua tiene un gran impacto tanto en la salud como en el medio ambiente. Según (Morell & Hernández, 2000), la apreciable concentración de componentes indeseables (e.g., cloruros, nitratos y metales pesados) limita la viabilidad del líquido y aumenta su toxicidad, por lo que el estudio de la contaminación, la medición de sus efectos y el control de su evolución son aspectos de suma importancia. Es imprescindible monitorear aspectos como la potabilidad, la presencia de coliformes fecales, el cloro libre, la alcalinidad, la cantidad de sólidos suspendidos, la conductividad y la dureza, ya que los contaminantes provienen de diferentes prácticas humanas que afectan su calidad y, por ende, todas las actividades y organismos que dependen de ella (Pérez-López, 2016).

El agua potable es aquella que se puede ingerir y que abastece a los seres humanos y satisface sus necesidades (Pérez-López, 2016), ya que su composición química no presenta contaminantes objetables (microorganismos, sustancias químicas o agentes infecciosos, entre otros). Estos contaminantes pueden tener efectos nocivos en las personas, convirtiendo al agua en un peligro, de ahí la necesidad de su potabilidad (Olmos et al., 2003). Por todas estas razones, el conocimiento de la calidad del agua es fundamental y, con más razón, de aquella destinada al consumo humano (Castellanos et al., 1997).

Para probar la potabilidad del agua, se toman muestras y se someten a análisis químicos con el fin de determinar su conductividad eléctrica, la densidad, el pH, la dureza total, la dureza cálcica, el calcio y el magnesio por absorción atómica, la alcalinidad total, parcial e hidróxida y los cloruros. Estos análisis permiten saber si el agua cumple con los parámetros establecidos que definen si es potable o no (Campos Gómez, 2000).

El pH es un importante parámetro operativo de la calidad del agua, ya que las aguas demasiado ácidas disuelven los metales empleados en las conducciones (plomo, cobre, zinc), los cuales al ser ingeridos, afectan negativamente la salud. El pH aceptable para agua potable varía entre 6.5 a 8.5 como valor guía (Jiménez, 2001). Según Galvín, (2003), para las aguas de consumo humano, los valores extremos pueden causar serios

problemas tales como la irritación en las mucosas, en órganos internos y hasta procesos de ulceración. Además, las aguas con un pH bajo pueden incrementar la corrosión de los tubos de acero; por otro lado, el pH influye en los procesos de coagulación química, desinfección y el control de la corrosión (Olmos et al., 2003).

## 2.5. Medición del pH

El primer método de medición del pH fue por medio de indicadores químicos (Korostynska et al., 2007), los cuales son sustancias coloridas capaces de existir en forma de ácido o en forma de base (Brown et al., 2004), siendo éstas dos formas de diferente color. Así, el indicador adquiere un cierto color en un medio ácido y cambia a otro en un medio básico. Algunos de los indicadores más comunes son (Brown et al., 2004): tornasol, violeta de metilo, azul de timol, naranja de metilo, azul de bromotimol, fenolftaleina, rojo de metilo y amarillo de alizarina R, ver Figura 2.1. En su mayoría, los indicadores tienen un intervalo útil de alrededor de dos unidades de pH (Brown et al., 2004), esto significa que cada indicador solo cambia de color en ciertos rangos de la escala de pH, por lo que suele usarse una cinta de papel impregnada con varios indicadores acompañada de una escala comparativa de colores para hacer mediciones aproximadas de pH.



Figura 2.1: Ejemplos de indicadores: rojo de metilo (izquierda) y amarillo de alizarina R (derecha).

### 2.5.1. Medición electroquímica

Los sistemas más comunes para la detección de pH se basan en dispositivos amperométricos o potenciométricos (Korostynska et al., 2007). El enfoque potenciométrico más popular utiliza un electrodo de vidrio debido a su alta selectividad para los iones de hidrógeno en una solución, confiabilidad y operación sencilla (Korostynska et al., 2007). También se han desarrollado membranas selectivas de iones, transistores de efecto de campo selectivo de iones, microsensores de dos terminales, sensores fluorescentes y de fibra óptica, óxido de metal y dispositivos de detección de pH conductimétricos (Robinson & Lawrence, 2006, Arshak et al., 2007). Sin embargo, estos tipos de dispositivos a menudo pueden sufrir inestabilidad o deriva y, por lo tanto, requieren una recalibración constante.

El pH de una disolución se mide con rapidez y exactitud por medio de un pH-metro. Un pH-metro se compone de un par de electrodos conectados a un dispositivo capaz de medir pequeñas diferencias de potencial del orden de milivolts (Westcott, 2012), tal como se muestra en la Figura 2.2. Cuando los electrodos se introducen en una disolución se genera una diferencia de potencial, que varía con el pH. El pH-metro lee esta diferencia de potencial la cual se expresa como una lectura de pH (Brown et al., 2004). Estos electrodos pueden ser de muchas formas y tamaños, según su aplicación.



Figura 2.2: Ejemplo de pH-metro digital portátil (izquierda) y de mesa (derecha). Fuente: (Hydrocultura, 2023, Testmark, 2023).

### 2.5.2. Medición óptica

Los sensores electroquímicos clásicos miden directamente la actividad de los iones de hidrógeno en soluciones acuosas ( $H_3O^+$ ) y los sensores ópticos de pH las concentraciones de la forma protonada y desprotonada del colorante indicador. Para sensores basados en luminiscencia, este efecto da como resultado un cambio de la intensidad de luminiscencia observada. La conocida ecuación de Henderson-Hasselbalch se usa comúnmente para determinar el pH a partir de los cambios de la forma desprotonada  $[A^-]$  y protonada  $[HA]$  ópticamente (Wencel et al., 2014):

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right), \quad (2.10)$$

donde  $pK_a$  es la constante ácido-base del elemento sensible a pH (polímero, colorante indicador, etc) y está dada como el logaritmo negativo de la constante de disociación ácida ( $K_a$ ).

Teniendo en cuenta las actividades (Ecuación (2.5)), obtenemos:

$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right) + \log \left( \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \right), \quad (2.11)$$

donde  $[A^-]$ ,  $[HA]$ ,  $f_{A^-}$ ,  $f_{HA}$  son las concentraciones y coeficientes de actividad de la forma básica y ácida del elemento sensible a pH (Wencel et al., 2014), respectivamente.

## 2.6. Fibras ópticas

En los últimos años la fibra óptica se ha convertido en una de las tecnologías más avanzadas que se utilizan como medio de transmisión de información. La invención surgió de las interacciones de físicos e ingenieros eléctricos que extendieron la teoría y la práctica de la guía de ondas electromagnéticas a la región óptica (Wang et al., 2006).

Este material vino a revolucionar los procesos de las telecomunicaciones en varios aspectos, desde lograr una mayor velocidad en la transmisión y disminuir casi en su

totalidad los ruidos y las interferencias, hasta multiplicar las formas de envío y recepción en comunicaciones por vía telefónica (Vargas, 2014). Las fibras ópticas del tamaño aproximado de un cabello humano pueden transportar varios órdenes de magnitud más de información que los cables de cobre con un diámetro muchas veces mayor, y son más fuertes, más livianas y más económicas (Wang et al., 2006). La motivación para desarrollar una fibra viable proviene de muchas aplicaciones propuestas tales como: comunicación óptica, sensores de fibra óptica, radiometría, imágenes térmicas, amplificadores de fibra y láseres, etc. La fibra óptica es un material flexible en forma de filamento, tal como lo muestra la Figura 2.3, que funciona como una guía de ondas ópticas, totalmente dieléctrica y de geometría cilíndrica. Es capaz de concentrar, guiar y transmitir la luz con muy pocas pérdidas incluso cuando está curvada (Vargas, 2014).

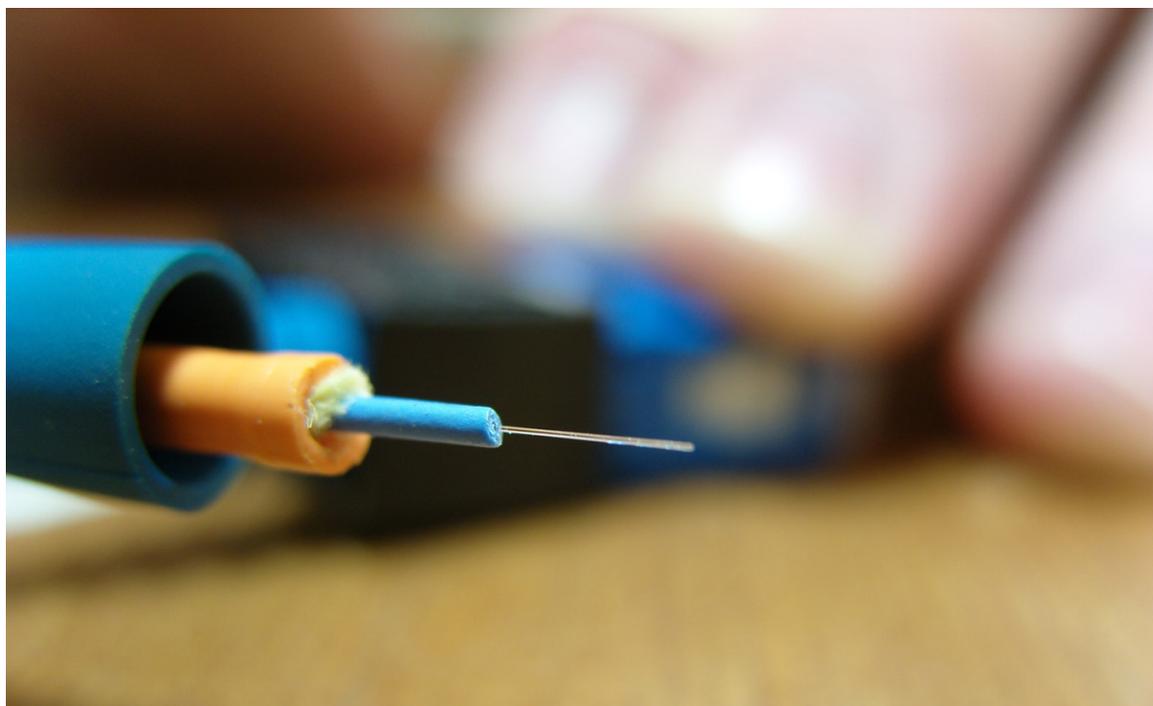


Figura 2.3: Ejemplo de fibra óptica (filamento delgado y transparente) con recubrimientos de colores.

Está formada por dos cilindros concéntricos, el interior llamado núcleo (generalmente hecho de vidrio o plástico) que cuenta con un mayor índice de refracción y cuyo diámetro es del orden de micras, se construye con una alta pureza con el propósito de

obtener una mínima atenuación (Vargas, 2014); es además la sección a través de la cual viaja el haz de luz, debido al fenómeno de *reflexión total interna*. Este fenómeno se produce cuando un rayo de luz que se propaga por un primer medio no se refracta hacia un segundo medio, si no que se refleja totalmente sobre la interfaz que ambos comparten, confinándose a viajar únicamente por el medio inicial. Para que este fenómeno ocurra es necesario que el ángulo de incidencia sobre la interfaz sea mayor que el ángulo crítico ( $\alpha_c$ ), el cual está dado por (Addanki et al., 2018):

$$\alpha_c = \text{sen}^{-1} \left( \frac{n_r}{n_c} \right). \quad (2.12)$$

Donde  $n_c$  y  $n_r$  son los índices de refracción del núcleo y del revestimiento, respectivamente. El cilindro exterior conocido como revestimiento es la capa de menor índice de refracción, que rodea al núcleo y cuya función principal consiste en reflejar la luz hacia el centro de la fibra atrapándola en el núcleo (Villarreal Jiménez, 1997). De acuerdo con Okamoto, (2021), la diferencia de índice de refracción entre el núcleo y el revestimiento es del orden de 0.01.

A pesar de que en la actualidad existen gran variedad de fibras ópticas con diferentes diseños y geometrías generalmente se suelen clasificar a las fibras ópticas de acuerdo a dos parámetros: el perfil de índice de refracción y el número de modos soportados. El primero consiste en catalogar a las fibras en función de la variabilidad del índice de refracción de su núcleo con respecto a su radio, si existe tal variación la fibra es de índice gradual mientras que en caso contrario se dice que la fibra es de índice escalonado. El otro parámetro se basa en la consideración del número de modos soportados por la fibra, los cuales pueden entenderse (desde el punto de vista de la óptica geométrica) como las diferentes trayectorias en las que puede propagarse un rayo de luz al viajar en el núcleo de la fibra, de esta manera se dice que la fibra es monomodo si únicamente es capaz de soportar un solo modo (conocido como modo fundamental) o multimodo en caso de soportar más de uno, conocidos como modos de alto orden. El parámetro conocido como frecuencia normalizada ( $V$ ) permite identificar si la fibra opera en régimen monomodo o multimodo, y está dado por (Ghatak & Thyagarajan,

1998):

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{n_c^2 - n_r^2}, \quad (2.13)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda con la que se trabaja y  $a$  es el radio del núcleo de la fibra. De acuerdo con Madrazo, (2019), cuando  $V < 2.405$  la fibra opera en régimen monomodo, mientras que si  $V \geq 2.405$  el régimen de operación es multimodo. Cabe destacar que tanto el núcleo como el revestimiento están conformados de vidrio o plástico, de forma que, la combinación de estos materiales da lugar a diferentes tipos de fibra (Villarreal Jiménez, 1997).

### 2.6.1. Formación de modos guiados

Como se sabe, el haz de luz que viaja a través de la fibra óptica está confinado en el núcleo por el fenómeno de reflexión total interna. Cada modo está asociado con rayos de luz en un ángulo discreto de propagación, como lo indica el análisis de ondas electromagnéticas. Se puede describir la formación de modos mediante el concepto de rayo en una guía de ondas (Marcuse, 1974).

Para ello, consideremos una onda plana propagándose a lo largo del eje  $z$  con un ángulo de inclinación  $\phi$ , tal como se muestra en la siguiente figura:

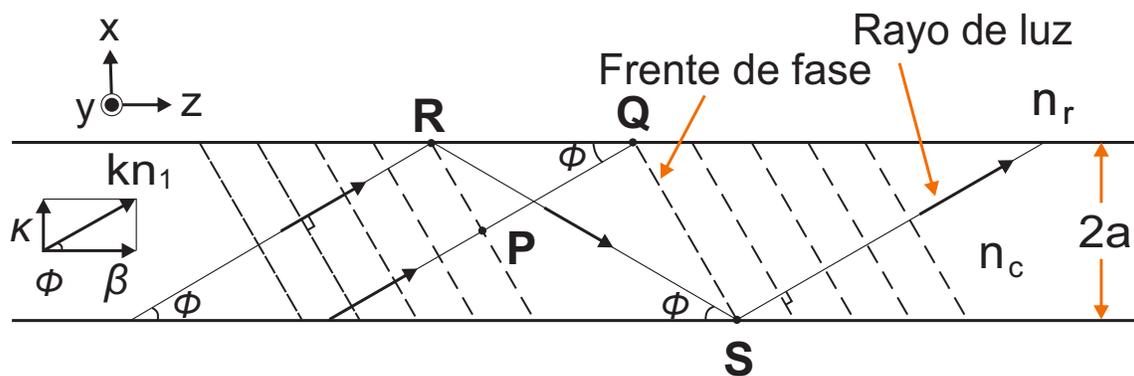


Figura 2.4: Rayos de luz y sus frentes de fase en la guía de ondas. Fuente: (Okamoto, 2021).

Los frentes de onda de las ondas planas son perpendiculares a los rayos de luz. Por otro lado, la longitud de onda y el número de onda de la luz en el núcleo son:

$\lambda/n_c$  y  $kn_c$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ), respectivamente, donde  $\lambda$  es la longitud de onda en el vacío. Las constantes de propagación a lo largo del eje  $z$  y  $x$  vienen dadas por (Okamoto, 2021):

$$\beta = kn_c \cos(\phi), \quad (2.14)$$

$$\kappa = kn_c \sin(\phi). \quad (2.15)$$

Ahora, consideremos la diferencia de fase entre los dos rayos de luz pertenecientes a la misma onda plana. El rayo de luz  $PQ$ , que se propaga del punto  $P$  al  $Q$ , no sufre la influencia de la reflexión. Por otro lado, el rayo de luz  $RS$ , que se propaga desde el punto  $R$  al  $S$ , se refleja dos veces (en las interfaces superior e inferior del núcleo y el revestimiento). Por otro lado, dado que los puntos  $P$  y  $R$  o los puntos  $Q$  y  $S$  están en el mismo frente de fase, los caminos ópticos  $PQ$  y  $RS$  deben ser iguales, o su diferencia debe ser un múltiplo entero de  $2\pi$  (Okamoto, 2021). Como la distancia entre los  $Q$  y  $R$  es:  $2a \left[ \frac{1}{\tan(\phi)} - \tan(\phi) \right]$ , la distancia ( $l_1$ ) entre los puntos  $P$  y  $Q$  es dado por:

$$l_1 = 2a \left[ \frac{1}{\tan(\phi)} - \tan(\phi) \right] \cos(\phi) = 2a \left[ \frac{1}{\sin(\phi)} - 2 \sin(\phi) \right], \quad (2.16)$$

donde  $a$  denota el radio del núcleo. Análogamente, la distancia entre los puntos  $R$  y  $S$  está dada por:

$$l_2 = \frac{2a}{\sin(\phi)}. \quad (2.17)$$

La condición de coincidencia de fase para los caminos ópticos  $PQ$  y  $RS$ , produce:

$$(kn_1 l_2 + 2\Phi) - kn_1 l_1 = 2m\pi, \quad (2.18)$$

donde  $m$  es un entero. Así pues, al sustituir las Ecuaciones (2.17) en (2.18), obtenemos la condición para el ángulo de propagación  $\phi$ :

$$\tan \left[ kn_1 a \sin(\phi) - \frac{m\pi}{2} \right] = \sqrt{\frac{2\Delta}{\sin^2(\phi)} - 1}, \quad (2.19)$$

donde  $\Delta$  es la diferencia relativa entre el índice de refracción del núcleo y el revestimiento, la cual se define como (Okamoto, 2021):

$$\Delta = \frac{n_c^2 - n_r^2}{2n_c^2} \cong \frac{n_c - n_r}{n_c}, \quad (2.20)$$

y comúnmente se expresa como un porcentaje. La ecuación previa muestra que el ángulo de propagación ( $\phi$ ) de un rayo de luz es discreto y está determinado por la estructura de la guía de ondas (radio del núcleo, índice de refracción, diferencia del índice de refracción) y la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la fuente de luz (Marcuse, 1972). Así, la distribución del campo óptico que satisface la Ecuación (2.19) se llama *modo*. El valor permitido de la constante de propagación  $\beta$  (Ecuación (2.14)) es también discreto y es denotado como un eigenvalor. Por lo tanto, el modo que tiene el mínimo ángulo  $\phi$  en la Ecuación (2.19) ( $m = 0$ ) es llamado el modo fundamental; los otros modos, que poseen ángulos más grandes, son modos de orden superior ( $m \geq 1$ ).

### 2.6.2. Fibra óptica como instrumento alternativo de medición

Cabe resaltar que los métodos convencionales de medición de pH son basados principalmente en componentes electrónicos, los cuales tienden a fallar en ambientes corrosivos, altas temperaturas o presiones, frecuentes en ambientes no controlados. Además, las características propias de estos instrumentos, hacen requerir de la toma de muestras que posteriormente son trasladados al laboratorio para la realización de las mediciones, o en algunos casos, de transportar el equipo de medición al lugar de interés (medición *in-situ*). Esto último dificulta la medición de pH en regiones muy pequeñas donde un pH-metro convencional puede no tener acceso debido a su tamaño. Todas estas características dificultan el monitoreo de pH remoto y en tiempo real, indispensable en ciertas aplicaciones tales como el cuidado del agua en ríos, presas hidroeléctricas, agua para consumo humano, así como en el control de calidad en procesos industriales, etc. En este sentido, la tecnología de fibras ópticas, emergen como la solución ideal debido a sus características únicas tales como (Villarreal Jiménez, 1997, Krohn et al., 2014):

- Bio-compatibilidad.
- Pérdidas bajas.
- Alta anchura de banda.
- Tamaño pequeño y flexibilidad lo que facilita su instalación y transporte.
- Ausencia de radiaciones e inmunidad a interferencias electromagnéticas, lo que proporciona confiabilidad.
- Alta estabilidad respecto a la temperatura, por lo que su uso como medio de transmisión es viable en condiciones climáticas adversas.
- Dificultad para captar sus emisiones, lo cual implica seguridad.
- Aislamiento eléctrico total entre el transmisor y receptor.
- Acceso a áreas normalmente inaccesibles.

En este trabajo de tesis se propone el uso de la tecnología de fibras ópticas para el desarrollo de un sensor de pH usando fibra óptica como medio de transporte de información y como elemento sensible mediante un tratamiento polimérico sensitivo a pH. El propósito es desarrollar un dispositivo alternativo de medición de pH con capacidad de sensado remoto, continuo, en tiempo real y en el sitio, y que además sea robusto bajo condiciones de operación no controladas.

# Capítulo 3

## Sensores basados en fibra óptica

Durante las últimas décadas, la investigación y el desarrollo global en el área de los sensores se ha incrementado en términos de inversión financiera, literatura publicada y número de investigadores activos. Es bien sabido que la función de un sensor es proporcionar información sobre nuestro entorno físico, químico y biológico. La legislación ha fomentado una gran demanda de los sensores necesarios en el monitoreo ambiental, para vigilar gases y vapores tóxicos en el lugar de trabajo o contaminantes en aguas naturales por efluentes industriales y escurrimientos de campos agrícolas (Adhikari & Majumdar, 2004). Por lo tanto, es evidente una casi revolución en la investigación de sensores, dando lugar a una gran cantidad de dispositivos para tecnología médica y ambiental.

Aunque los indicadores y otros sensores de pH mencionados anteriormente todavía se usan ampliamente en numerosas áreas, el interés de la investigación ahora se centra en el desarrollo de sensores químicos o biológicos que utilizan polímeros funcionales (Korostynska et al., 2007), en contraposición a los semiconductores, óxidos de metales semiconductores, electrolitos sólidos, membranas iónicas y semiconductores orgánicos que han sido los materiales clásicos usados para la construcción de dispositivos sensores (Adhikari & Majumdar, 2004). Durante las últimas dos décadas, los polímeros han obtenido un tremendo reconocimiento en el campo de los sensores artificiales con el objetivo de imitar los órganos sensoriales naturales y se ha logrado una mejor selectividad y mediciones rápidas reemplazando los materiales de sensores clásicos con

polímeros que involucran nanotecnología y explotando las funciones intrínsecas o extrínsecas de los polímeros (Adhikari & Majumdar, 2004). Estos polímeros se depositan en forma de recubrimientos poliméricos sobre la superficie de la fibra y cambian con el pH (Zamarreño et al., 2011, Corres et al., 2007b). Este nanorecubrimiento sensible externo se puede depositar utilizando una variedad de técnicas como el autoensamblaje electrostático (ESA, por sus siglas en inglés) (Baldini, 1999, Decher, 1997, Del Villar et al., 2005, James & Tatam, 2006, Kim et al., 2006), la pulverización catódica, el recubrimiento por inmersión, la evaporación física y térmica, el recubrimiento por rotación y la técnica de Langmuir-Blodgett (Rees et al., 2002, James & Tatam, 2006). Los sensores bioquímicos ópticos están en rápido desarrollo debido a sus importantes aplicaciones en el monitoreo ambiental (calidad del agua) y en el análisis clínico, donde puede usarse para las mediciones de pH en sangre, por ejemplo. Entre los diversos tipos de sensores el de pH es uno de los más esenciales debido a la importancia del control o la medición de pH. Con el tiempo, el desarrollo de un sensor de pH óptico miniaturizado sigue siendo un tema de investigación activo (Gu et al., 2009).

Por otro lado, los sensores de pH de fibra óptica han atraído un interés creciente debido a sus múltiples ventajas con respecto a sus contrapartes eléctricas como el tamaño pequeño, la capacidad de detección en áreas remotas, la inmunidad a campos electromagnéticos y la seguridad para la medición en vivo (Gu et al., 2009, Jin et al., 2000). Además, los sensores de fibra óptica también brindan posibilidades para medir múltiples mensurandos de forma independiente y simultánea (Wang et al., 2020).

Con el avance de las técnicas de fabricación de fibra óptica, se han creado y reportado varias estructuras y métodos, como: rejillas de fibra Bragg (FBGs, por sus siglas en inglés) (Hill & Meltz, 1997, Guan et al., 2000), rejillas de período largo (LPGs, por sus siglas en inglés) (Bhatia & Vengsarkar, 1996, Wang, 2010), dispersión Raman (Alahbabi et al., 2005, Joe et al., 2018) y dispersión de Brillouin (Mizuno et al., 2009, Kobayakov et al., 2010, Mizuno et al., 2016). Sin embargo, la utilidad de estos sensores requiere la consideración de equipo sofisticado, costoso, complejidad de fabricación y estabilidad, por ejemplo.

### 3.1. Estructura general

De forma general un sensor puede definirse como un dispositivo que recibe y responde a una señal o estímulo (Fraden, 1996). El objetivo de un sensor es responder a alguna forma de propiedad física de entrada y convertirla en una salida en forma de señal eléctrica u óptica. La propiedad física de entrada es llamada estímulo o medida. Por otro lado, no debe confundirse al sensor con el transductor, el cual es un dispositivo que proporciona un resultado utilizable en respuesta a una medida específica según el estándar ANSI MC6.1-1975 de la Sociedad de Instrumentos de América. Según Dhawan et al., (2008), un transductor convierte las señales recibidas en forma de energía mecánica, térmica, eléctrica, magnética, de radiación o química (es decir, señales primarias) en señales de salida en una de las diferentes formas de energía (es decir, señales secundarias). Un sensor, es entonces, una clase específica de transductor ya que un sensor convierte señales en diferentes formas de energía en señales de tipo eléctrica u óptica únicamente. En su forma más simple, un sensor de fibra óptica se compone de una fuente de luz, fibra óptica, elemento sensor, detector y un procesador de señales (Krohn et al., 2014), tal como se muestra a continuación:

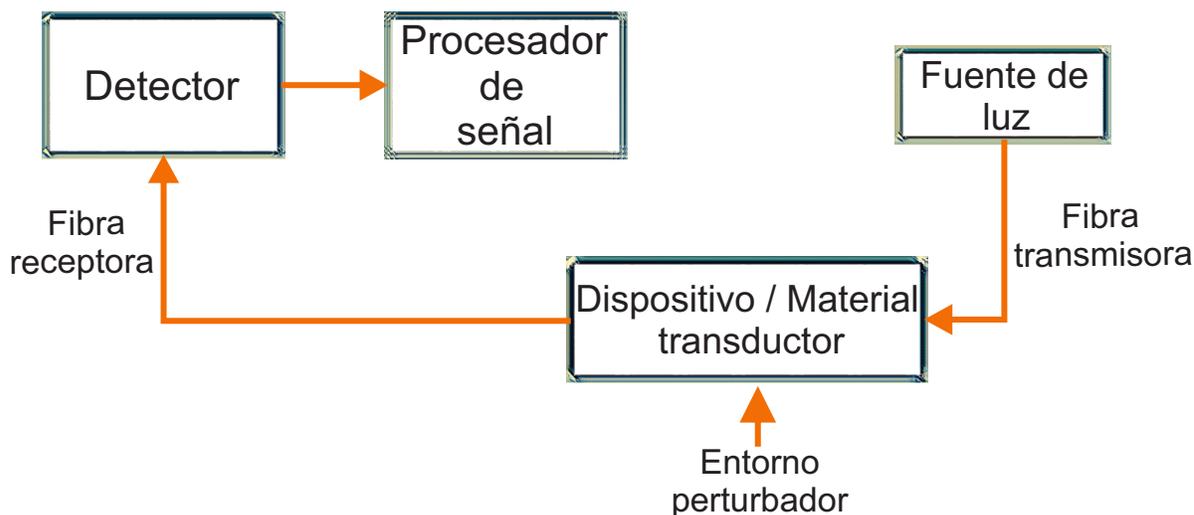


Figura 3.1: Elementos básicos de un sensor de fibra óptica. Fuente: (Mellberg, 1983).

El principio de operación de un sensor de fibra es que el elemento sensor modula algún parámetro del sistema óptico (intensidad, longitud de onda, polarización, fase,

etc.), lo que da lugar a un cambio en las características de la señal óptica recibida en el detector (Krohn et al., 2014).

Un sensor de fibra óptica puede afectar una o más de las características de guía de luz de la fibra transmisora y correlacionar el parámetro particular de interés (por ejemplo, temperatura, tensión, presión, especies químicas, etc.) con estos cambios de luz particulares. Por lo tanto, el principio fundamental es medir un parámetro físico externo induciendo cambios en una o más de las propiedades ópticas de un haz de luz que viaja dentro y a lo largo de una fibra óptica (Krohn et al., 2014). La fibra es por tanto, en algunos casos, tanto el elemento sensor como el medio de transmisión.

## 3.2. Clasificación

### 3.2.1. Clasificación por enfoque de transducción

Los sensores de fibra óptica se clasifican en intrínsecos (también conocidos como directos o *todo-fibra*) y extrínsecos (o indirectos) según sea la parte que lleva a cabo el proceso de modulación de la luz que viaja al interior de la fibra. Así, tenemos (Krohn et al., 2014):

- **Sensor intrínseco:** Son aquellos en los que la modulación tiene lugar directamente en la fibra.

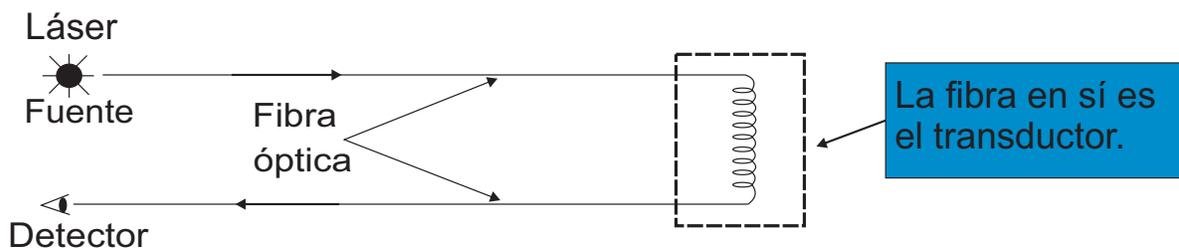


Figura 3.2: Estructura de un sensor intrínseco. Fuente: (Méndez & Graver, 2007).

- **Sensor extrínseco:** En este caso la modulación ocurre fuera de la fibra pues la realiza un transductor externo.

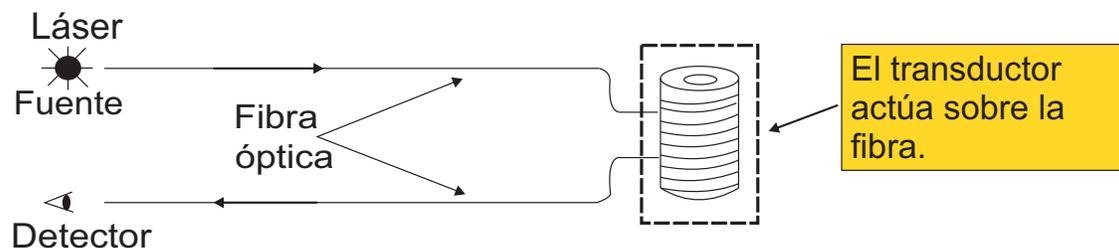


Figura 3.3: Estructura de un sensor extrínseco. Fuente: (Méndez & Graver, 2007).

Los sensores intrínsecos se usan en aplicaciones de medicina, defensa y aeroespaciales, y se pueden usar para medir la temperatura, la presión, la humedad, la aceleración y la tensión (Yin et al., 2008). Los sensores extrínsecos se pueden usar por ejemplo en telecomunicaciones para monitorear el estado y el rendimiento de las fibras ópticas dentro de una red (Yin et al., 2008), o bien, para sensar ciertos parámetros físicos a los que los sensores intrínsecos no son tan sensibles.

Por otro lado, cabe mencionar que existe un tercer tipo de sensor denominado híbrido, en este caso una fibra óptica conduce a un dispositivo que brinda información mediante la luz en respuesta a un efecto ambiental. La información puede ser revelada en términos de intensidad, fase, frecuencia, polarización, contenido espectral, etc (Yin et al., 2008). Su configuración es mostrada en la Figura 3.4:

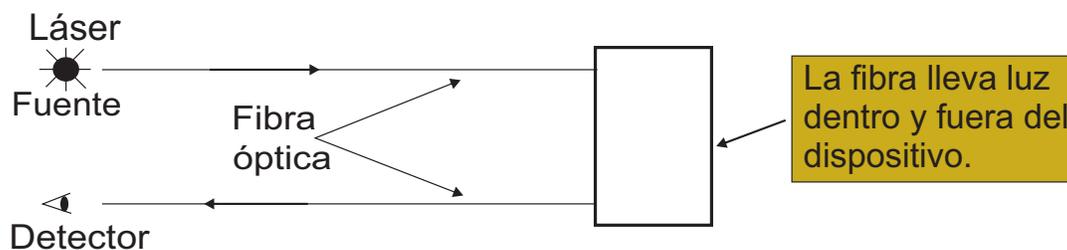


Figura 3.4: Estructura de un sensor híbrido. Fuente: (Méndez & Graver, 2007).

### 3.2.2. Clasificación por enfoque de aplicación

Por otro lado, los sensores de fibra óptica también se pueden clasificar en función de sus diversos tipos de aplicaciones (Sidek & Afzal, 2011):

- **Sensor físico:** Generalmente se usa para medir diferentes tipos de propiedades físicas como la temperatura, el estrés, etc.

- **Sensor químico:** Se usa para determinar las propiedades químicas, por ejemplo, la medición del pH, el análisis de gases, los estudios espectroscópicos, etc.
- **Sensor biomédico:** Se utiliza en diferentes tipos de aplicaciones médicas como la determinación del flujo sanguíneo, el contenido de glucosa, etc.

Más aún, los sensores de fibra óptica se pueden clasificar en cinco categorías básicas de acuerdo al parámetro físico que es modulado para su funcionamiento, estas son: sensores modulados en fase, en intensidad, longitud de onda, basados en dispersión y en polarización.

### 3.3. Sensores basados en interferencia multimodal

En los últimos años, los sensores de fibra óptica basados en interferencia multimodal (MMI, por sus siglas en inglés) han atraído un interés creciente y se han convertido en varios sensores utilizados en muchas aplicaciones prácticas. Dentro de las tantas configuraciones de sensores antes mencionados, se encuentra una simple y de bajo costo basada en MMI, la cual fue reportada por primera vez por Mehta et al., (2003). Desde entonces se han propuesto diversas estructuras basadas en MMI como se resume en Frazão et al., (2011).

La estructura básica para obtener un dispositivo MMI es la denominada estructura de fibra monomodo-multimodo-monomodo (SMS, por las siglas en inglés de: *Single-mode-Multimode-Single-mode*) (Wang et al., 2020), que se compone de un segmento corto de fibra multimodo (MMF, por sus siglas en inglés) empalmado entre dos fibras monomodo (SMFs, por sus siglas en inglés). De manera que, el campo electromagnético propagado en la SMF se acopla a varios modos en la sección MMF (Silva et al., 2012), y la subsiguiente interferometría multimodo permite obtener tanto bandas de transmisión como de atenuación a lo largo del espectro óptico. Cabe recalcar que, por lo general, existe una falta de coincidencia del índice de refracción entre las fibras monomodo y multimodo, lo que puede causar una reflexión en la interfaz, sin embargo investigaciones como la de Wang et al., (2008) muestran que esta reflexión es muy

pequeña por lo que puede depreciarse en la práctica.

Además de las características espectrales únicas y la alta sensibilidad de los sensores de fibra basados en MMI (Silva et al., 2012), la fabricación también es factible y relativamente económica (Olivero et al., 2017). Por lo tanto, ha recibido una atención sustancial en la última década, y una variedad de sensores están diseñados como: sensor de temperatura (Dong et al., 2008, Li & Peng, 2008), de tensión (Tian et al., 2017, Liu et al., 2013), de humedad (Ascorbe et al., 2017, Wang et al., 2017), de carga (Puspita et al., 2015), de curvatura (Gong et al., 2011), biomédico (Li et al., 2017, Socorro et al., 2017), de vibración (Zhao et al., 2014) y químico (Qian et al., 2018).

### 3.3.1. Sensores basados en la estructura SMS

Los sensores MMI requieren una guía de ondas multimodo para observar los efectos MMI, que se pueden lograr fácilmente en fibras ópticas. La estructura principal para lograr un dispositivo MMI es, como se muestra en la Figura 3.5, una estructura SMS convencional la cual consta de una sección corta de MMF (con perfil de índice escalonado) empalmada por fusión a SMFs de entrada y salida. Se supone que las fibras monomodo y multimodo están alineadas a lo largo del mismo eje, es decir, no hay desplazamiento entre ellas en las dos interfaces.

Esta estructura fue propuesta por primera vez por Donlagic & Culshaw., (1999), como un sensor de microcurvatura utilizando una MMF de índice graduado. En este tipo de estructura SMS no se produce interferencia multimodal mientras la luz se propaga a lo largo de la estructura de la fibra.

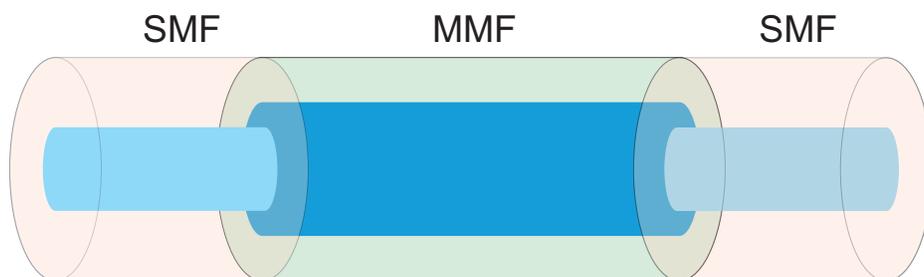


Figura 3.5: Estructura de fibra SMS convencional.

Así, la luz inyectada se guía desde el SMF de entrada al MMF y se propaga a lo largo del núcleo del MMF, luego se filtra en forma de onda evanescente y actúa con los medios externos (Wang et al., 2020). Como consecuencia, ha de ser sensible a los cambios en las condiciones ambientales (Matias et al., 2016). Cabe aclarar que depende de la estructura, pues si el campo evanescente de la estructura del SMS no se filtra a los medios externos, entonces no habrá sensibilidad a ningún cambio en el entorno (Wang et al., 2020).

En las aplicaciones prácticas implementadas por MMF, la estructura SMS convencional es hasta ahora la más común, y se utiliza para diferentes mediciones de parámetros físicos.

### 3.3.2. Sensores basados en MMI con fibra sin núcleo

A pesar de las ventajas de la estructura SMS, se requiere una mejora de la sensibilidad en muchas aplicaciones específicas. Al respecto, un enfoque típico que se ha vuelto popular consiste en utilizar una denominada fibra sin núcleo (NCF, por sus siglas en inglés) como MMF en el dispositivo MMI (Guzmán-Sepúlveda et al., 2021), esta estructura se muestra en la Figura 3.6:

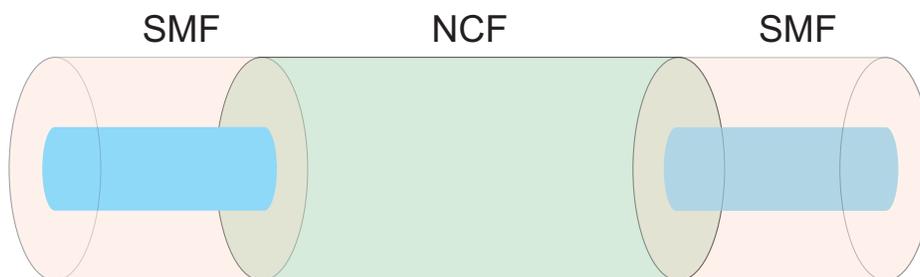


Figura 3.6: Esquema del sensor de fibra basado en MMI compuesto por una fibra sin núcleo.

En pocas palabras, una NCF es una fibra óptica sin núcleo, solo una varilla de sílice sólida, cuyo revestimiento es el medio que la rodea. Con este enfoque simple, se pueden monitorear las variaciones en el índice de refracción del revestimiento (Soto, 2011). Esta estructura se ha utilizado en diferentes escenarios, por ejemplo, para medir

el índice de refracción de diferentes líquidos.

### 3.3.3. Sensores basados en MMI con MMF reducida

En 2010, Gao et al., (2010), demostraron que el diámetro de la MMF influye en la sensibilidad de la medición. Esto se debe a que la MMF reducida<sup>a</sup> produce que el campo evanescente penetre más en el entorno y por tanto la sensibilidad aumenta (Wang et al., 2020). El revestimiento de una MMF puede reducirse uniformemente con ácido fluorhídrico (HF), y la potencia de salida es monitoreada para controlar con precisión el diámetro de la MMF. Por otro lado, algunos investigadores indagaron más a fondo sobre el NCF reducida, configuración que se muestra en la Figura 3.7.

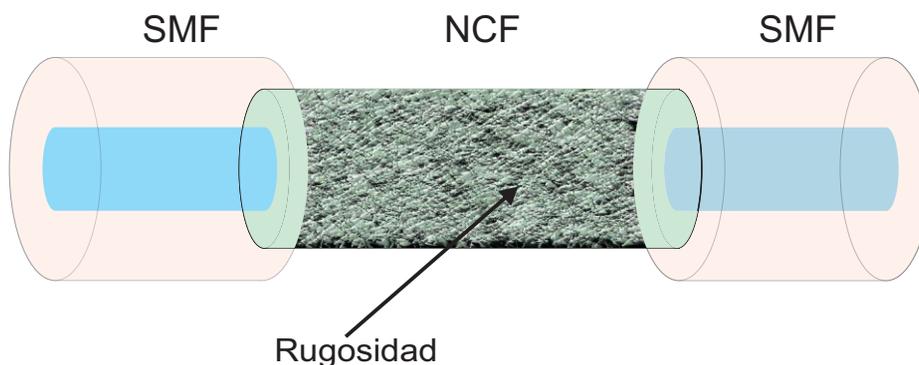


Figura 3.7: Estructura SMS compuesto por una NCF reducida.

## 3.4. Sensores de fibra óptica basados en nanopelículas y recubrimientos

La combinación de fibra óptica con nanopelículas sensibles ofrece un gran potencial para la realización de nuevos conceptos de detección. Los sensores de fibra óptica en miniatura con películas delgadas como elementos sensibles podrían habilitar nuevos campos de aplicaciones de sensores de fibra óptica. Las películas delgadas funcionan como elementos sensibles y transductores para obtener respuesta y retroalimentación

<sup>a</sup>El término *reducido* hace referencia a una fibra óptica cuyo diámetro ha sido reducido mediante un ataque químico, generalmente con algún tipo de ácido.

de los entornos, mientras que las fibras ópticas se emplean para funcionar como portadores de señales.

Por lo general, en la tecnología de detección de fibra óptica, la fibra en sí misma actúa como elemento de detección y transmisión, como es el caso de la rejilla de Bragg de fibra (FBG, por sus siglas en inglés). Sin embargo, dichos componentes de detección solo pueden detectar parámetros físicos limitados, como la temperatura o la tensión (ver sección 3.3), en función de su principio de derivas de longitud de onda características. Por otra parte, con la tecnología de fibra óptica con nanopelículas se pueden detectar muchos parámetros, incluidos parámetros químicos o biológicos, dependiendo del diseño de diferentes películas de detección (Matias et al., 2016). Estas nanopelículas se pueden depositar mediante muchas técnicas, incluida la evaporación por haz de electrones (Chow & Tsujimoto, 1996), recubrimiento electroquímico (Chen et al., 2009), entre otras citadas anteriormente. No obstante, la estabilidad mecánica en fibras ópticas diminutas sigue siendo problemático, lo que podría ser un desafío para las aplicaciones industriales. Un compendio de los sensores de fibra óptica que usan películas delgadas (o revestimientos) como elementos de detección es dado en el mapa mental que se muestra a continuación:



Figura 3.8: Sensores de fibra óptica basados en películas delgadas y recubrimientos. Fuente: (Matias et al., 2016).

En principio, mediante la integración de películas delgadas sensibles con muchas estructuras de fibra, se pueden desarrollar nuevos sensores de fibra óptica. A continuación se describen las características y funcionamiento de los sensores mostrados en el mapa previo (Matias et al., 2016):

- **Interacción de onda evanescente:** La onda evanescente puede definirse como la onda electromagnética que se transmite a un medio, cuando una onda electromagnética inicial incide sobre la interfaz de dos medios diferentes, en este caso el núcleo y el revestimiento de la fibra óptica. Esta onda se caracteriza porque su amplitud decae exponencialmente con la distancia a la interfaz en la que se ha formado (Universidad de Sevilla, 2023). Cuando la fibra óptica se reduce mediante ataque químico o se pule lateralmente a un cierto nivel, y la capa de nanometal se deposita en el área reducida o pulida, se habilita la interacción de onda evanescente con el entorno circundante. Cualquier cambio en el entorno circundante cambiará la propiedad dieléctrica de la película de nanometal, por lo que el espectro transmitido o reflejado se verá afectado. El cambio de señal en el espectro puede ser una desviación del espectro basada en la longitud de onda o un cambio de amplitud basado en la intensidad. Por lo tanto, la correlación del cambio de la señal de luz con el entorno se puede correlacionar para la aplicación de detección (Qiu et al., 2016).
- **Microespejo:** En esta configuración la nanopelícula se deposita en la punta de la fibra pulida, lo que genera un microespejo (Rong et al., 2014). La luz reflejada depende principalmente del índice de refracción del microespejo; normalmente, el microespejo es una especie de capa de metal o capa dieléctrica, que es sensible a los parámetros ambientales. Cuando el índice de refracción de esta nanopelícula varía debido al entorno circundante, dicho cambio puede registrarse mediante la variación de la intensidad reflejada. Por lo tanto, al medir el cambio de intensidad, es posible sensar el parámetro ambiental. Sin embargo, dicha tecnología es un tipo de medición de intensidad, que se ve afectada fácilmente por la inestabilidad del sistema, como la fluctuación de la intensidad de

la energía.

- **Rejilla de Bragg de fibra:** Es un tipo de reflector de Bragg distribuido construido en un segmento corto de fibra óptica que refleja longitudes de onda de luz particulares y transmite todas las demás. Esto se logra creando una variación periódica en el índice de refracción del núcleo de la fibra, mediante una fuente ultravioleta (UV) intensa (como un láser), lo que genera un espejo dieléctrico de longitud de onda específica. Para su fabricación se utilizan dos procesos principales: interferencia y enmascaramiento (Caucheteur et al., 2007, Dyer et al., 1995). El método preferible depende del tipo de rejilla a fabricar. Normalmente se utiliza una fibra de sílice dopada con germanio en la fabricación de este tipo de rejillas. La fibra dopada con germanio es fotosensible, lo que significa que el índice de refracción del núcleo cambia con la exposición a la luz ultravioleta. Los recubrimientos o películas delgadas sensibles también se pueden integrar con la tecnología de rejilla de Bragg de fibra para aplicaciones de detección. En este caso, las películas o recubrimientos delgados sensibles actúan como transductores de los parámetros ambientales, mientras que la rejilla de fibra en sí misma actúa como portadora de señales de luz. Además, la rejilla de período largo y la rejilla de fibra inclinada también son de gran interés para la aplicación de detección, ya que estas rejillas son intrínsecamente sensibles al cambio del índice de refracción del entorno circundante.
- **Fibra microestructurada:** También llamada fibra de cristal fotónico (PCF, por sus siglas en inglés) es una nueva clase de fibra óptica basada en las propiedades de los cristales fotónicos (Villatoro & Zubia, 2016). Debido a su capacidad para confinar la luz en núcleos huecos o con características de confinamiento que no son posibles en la fibra óptica convencional, PCF ahora encuentra aplicaciones en láseres de fibra, dispositivos no lineales, sensores de gas altamente sensibles y otras áreas. Estas fibras pueden considerarse un subgrupo de una clase más general de fibras ópticas microestructuradas, donde la luz es guiada por modificaciones estructurales y no solo por diferencias en el índice de refracción.

También se pueden emplear como plataforma de detección con nanopelículas como elemento sensible. Hay muchos trabajos de investigación sobre este tema, como el relleno de nanopelículas en el microagujero de la estructura para la detección química o de gases de alta sensibilidad. Por otro lado, las categorías más específicas de PCF incluyen fibra fotónica de banda prohibida, fibra perforada (que utilizan orificios de aire en sus secciones transversales), fibra asistida por orificios (que guían la luz mediante un núcleo convencional de índice más alto modificado por la presencia de agujeros de aire) y fibra de Bragg.

- **Micromecanizado:** Fibra micromecanizada significa que la fibra es microtratada por otras técnicas, estas técnicas incluyen el ataque químico, pulido lateral, micromaquinado láser, etc. En el caso del mecanizado por láser, el láser de gas  $CO_2$  y el láser de femtosegundo pueden emplearse como fuentes de calor, mientras que el micromecanizado de femtosegundo muestra ventajas debido a sus propiedades intrínsecas, como el tiempo de pulso ultra corto y la intensidad ultra alta de la potencia del láser, que es muy prometedor para micro estructuras precisas (Tian et al., 2014). El proceso de ataque químico y pulido lateral también están bien establecidos en cuanto a su viabilidad en el micromecanizado, especialmente el ataque químico, el cual se puede controlar paso a paso para un mecanizado preciso. Cuando la fibra se micromecaniza, existe el acoplamiento y la interacción de la luz transmitida con el entorno circundante. Además, cuando el área micromecanizada está recubierta con películas sensibles, dichas películas pueden considerarse como transductores para la detección de parámetros específicos.
- **Fabry-Perot:** El interferómetro Fabry-Perot o etalon generalmente está hecho de una placa transparente con dos superficies reflectantes o dos espejos paralelos altamente reflectantes. Más precisamente, el primero es un etalon y el segundo es un interferómetro, pero la terminología a menudo se usa de manera inconsistente. Su espectro de transmisión en función de la longitud de onda exhibe picos de gran transmisión correspondientes a resonancias del etalon. La función

de transmisión variable de un etalon es causada por la interferencia entre los múltiples reflejos de luz entre las dos superficies reflectantes. Por otro lado, esta estructura también se puede utilizar como plataforma de detección, ya que dicha configuración se puede realizar mediante la deposición de nanopelículas sobre la punta de la fibra. Cuando se logra una estructura de Fabry-Perot basada en una película delgada existen franjas de interferencia en el espectro reflejado. Las franjas de interferencia reflejadas son muy sensibles al cambio de desviación del camino óptico, que depende de las películas delgadas. Por lo tanto, las películas delgadas sensibles pueden considerarse como transductores.

La micro y nanofibra son tipos de fibras con un diámetro de decenas de micro o nanoescala, respectivamente. Tales fibras en sí mismas son sensibles al entorno circundante, de manera que cuando se integran nanopelículas a estas plataformas, se esperan sensores novedosos.

Por otro lado, la llamada “fibra híbrida” es una especie de fibra de cristal fotónico con algunos agujeros específicos rellenos con otros materiales, como el cristal líquido, semiconductor, metal o material dieléctrico (Matias et al., 2016). Esta plataforma es otra área para el desarrollo de nuevos sensores de fibra óptica.

# Capítulo 4

## Interferencia multimodal

### 4.1. Interferencia multimodal en guías de onda plana

De acuerdo con Soldano & Pennings, (1995), la estructura central de un dispositivo MMI es una guía de ondas diseñada para soportar una gran cantidad de modos (típicamente  $\geq 3$ ). Para lanzar luz y recuperar luz de esa guía de ondas multimodo, se colocan varias guías de ondas de acceso (generalmente monomodo) al principio y al final. Dichos dispositivos generalmente se denominan acopladores MMI  $N \times M$ , donde  $N$  y  $M$  son el número de guías de onda de entrada y salida, respectivamente. Las guías de ondas ópticas constan de un núcleo, en el que se limita la luz, y un revestimiento o sustrato que rodea el núcleo (Okamoto, 2021).

La autoimagen puede existir en estructuras multimodo tridimensionales. Sin embargo, la tendencia de patrones de grabado produce guías de ondas de índice escalonado, que son, en general, monomodas en la dirección transversal. Como las dimensiones laterales son mucho mayores que las dimensiones transversales, se justifica suponer que los modos tienen el mismo comportamiento transversal en todas partes de la guía de ondas (Soldano & Pennings, 1995).

Así pues, la guía de ondas plana tridimensional puede ser analizada utilizando una estructura bidimensional (lateral y longitudinal), sin perder generalidad.

Sea  $W_M$  el ancho de la guía multimodal plana de índice escalonado,  $n_r$  y  $n_c$  los índices de refracción efectivos del modo fundamental y del revestimiento, respectivamente. Si

la guía de ondas soporta  $m$  modos laterales, con número de modos:  $\nu = 0, 1, \dots, (m-1)$  en una longitud de onda de espacio libre  $\lambda_0$ . Por otro lado, al ser una guía de onda plana el número de onda lateral ( $k_{y\nu}$ ) y la constante de propagación ( $\beta_\nu$ ) están relacionadas por la ecuación de dispersión (Soldano & Pennings, 1995):

$$k_{y\nu}^2 + \beta_\nu^2 = k_0^2 n_r^2, \quad (4.1)$$

donde  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$  y  $k_{y\nu} = (\nu+1)\pi/W_{e\nu}$ , siendo  $W_{e\nu}$  el ancho efectivo, el cual tiene en cuenta la profundidad de penetración lateral (dependiente de la polarización) de cada campo modal. Para guías de onda de alto contraste, la profundidad de penetración es muy pequeña, de forma que:  $W_{e\nu} \simeq W_M$ . En general, los anchos efectivos  $W_{e\nu}$  pueden ser aproximados por el ancho efectivo correspondiente al modo fundamental ( $W_{e0}$ ) (Kapany & Burke, 1972):

$$W_{e\nu} \simeq W_{e0} = W_M + \left(\frac{\lambda_0}{\pi}\right) \left(\frac{n_c}{n_r}\right)^{2\sigma} (n_r^2 - n_c^2)^{-\frac{1}{2}}, \quad (4.2)$$

donde  $\sigma = 0$  para la polarización Eléctrica Transversal (TE, por sus siglas en inglés) y  $\sigma = 1$  para la polarización Magnética Transversal (TM, por sus siglas en inglés). Para calcular el valor de la constante de propagación, basta despejar  $\beta_\nu$  de la Ecuación (4.1), y reescribirla de la siguiente manera:

$$\beta_\nu = (k_0^2 n_r^2 - k_{y\nu}^2)^{1/2} \quad (4.3)$$

$$= \left[ k_0^2 n_r^2 \left( 1 - \frac{k_{y\nu}^2}{k_0^2 n_r^2} \right) \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

$$= k_0 n_r \left[ 1 - \left( \frac{k_{y\nu}^2}{k_0^2 n_r^2} \right) \right]^{1/2}. \quad (4.5)$$

Así pues, al considerar la condición  $k_{y\nu}^2 \ll k_0^2 n_r^2$  y al aplicar la expansión binomial a la Ecuación (4.5) obtenemos:

$$\beta_\nu \simeq k_0 n_r - \frac{(\nu+1)^2 \pi \lambda_0}{4 n_r W_{e\nu}^2}. \quad (4.6)$$

Por lo tanto, de la ecuación previa podemos deducir que las constantes de propagación en una guía de ondas multimodo de índice escalonado muestran una relación casi cuadrática con respecto al número de modo ( $\nu$ ). Por otro lado, también se puede definir a  $L_\pi$  como la *longitud crítica entre los dos modos de orden más bajo*, de la siguiente manera (Soldano & Pennings, 1995):

$$L_\pi = \frac{\pi}{\beta_0 - \beta_1} \simeq \frac{4n_r W_e^2}{3\lambda_0}, \quad (4.7)$$

donde se ha usado la aproximación dada en la Ecuación (4.6). Mas aún, si sustituimos la Ecuación (4.7) dentro de la Ecuación (4.6), obtenemos una expresión para el *espaciado de las constantes de propagación* ( $\beta_0 - \beta_\nu$ ) en términos de  $L_\pi$ :

$$\beta_0 - \beta_\nu \simeq \frac{\nu(\nu + 2)\pi}{3L_\pi}. \quad (4.8)$$

## 4.2. Interferencia multimodal en fibras ópticas

Resulta interesante aplicar la teoría previa para el estudio de las fibras ópticas, ya que éstas no son más que guías de onda con simetría cilíndrica. La parte esencial de un dispositivo de fibra óptica basado en MMI es una longitud específica de la MMF, donde se produce el efecto de interferencia entre los múltiples modos guiados. En condiciones ideales de simetría circular, existe una distancia de propagación particular conocida como *longitud de reimagen*, donde la diferencia de fase entre los modos guiados es un múltiplo de  $2\pi$  y la distribución del campo de entrada se replica tanto en fase como en amplitud. De esta forma, si una sección MMF se empalma con una SMF de salida a esa longitud, se maximiza la eficiencia de acoplamiento de potencia con la MMF. La eficiencia se puede cuantificar mediante el *coeficiente de acoplamiento de potencia* ( $\eta_\nu$ ), pues este último determina la cantidad de potencia de campo de entrada que se acopla a cada modo específico en la MMF (Mohammed et al., 2004),

en términos de una integral de traslape en coordenadas cilíndricas está dado por:

$$\eta_v = \frac{\left| \int_0^\infty E_s(r) E_v(r) r \, dr \right|^2}{\int_0^\infty |E_s(r)|^2 r \, dr \int_0^\infty |E_v(r)|^2 r \, dr}, \quad (4.9)$$

donde  $E_s(r)$  es el campo de entrada proveniente de la SMF y  $E_v(r)$  representa el campo de distribución del  $v$ -ésimo modo radial guiado.

Más aún, cuando la MMF es excitada en su centro por un campo de entrada radialmente simétrico se satisface la siguiente ecuación (Soldano & Pennings, 1995):

$$\lambda_{pico} = p \frac{n_{eff} D_{eff}^2}{L}, \quad (4.10)$$

donde  $n_{eff}$  denota el índice efectivo y queda determinado por el índice de refracción del núcleo y del revestimiento de la MMF, mientras que  $D_{eff}$  es el diámetro efectivo del núcleo de la MMF. Esta ecuación permite calcular la longitud de onda pico ( $\lambda_{pico}$ ) que replicará la  $p$ -ésima imagen del campo de entrada en un dispositivo MMI de longitud  $L$ . De acuerdo con Guzmán-Sepúlveda et al., (2021), la Ecuación (4.10) es de suma importancia ya que proporciona sugerencias explícitas para las variables físicas que pueden ser sensadas directamente tales como el índice de refracción, desplazamiento, etc. De tal manera que, si se cambia el índice de refracción del núcleo y del revestimiento de la MMF, sin alterar los parámetros geométricos, entonces un cambio en  $\lambda_{pico}$  estará determinado por el cambio inducido a  $n_{eff}$ . Por su parte, la longitud de reimagen ( $L$ ) para una longitud de onda específica ( $\lambda$ ) puede calcularse como un caso particular de la Ecuación (4.10) como (Silva et al., 2012):

$$L = \frac{4n_c D_{eff}^2}{\lambda}, \quad (4.11)$$

donde  $n_c$  es el índice de refracción del núcleo de la MMF y  $D_{eff}$  es el diámetro efectivo del núcleo. Esta se define como la distancia de propagación con la eficiencia de acoplamiento máxima (Wang et al., 2008). Como se observa en la Ecuación (4.11),

la distancia de reimagen depende en gran medida de la longitud de onda, de modo que una desviación mínima de esta distancia provoca una caída de la eficiencia de acoplamiento correspondiente a una longitud de onda de operación particular del dispositivo MMI, o de manera similar, para una  $L$  fija, una variación mínima de  $n_{co}$  o  $D_{eff}$  provocará un cambio de longitud de onda en la respuesta espectral. Por otro lado,  $D_{eff}$  considera la profundidad de penetración de los modos guiados en el revestimiento y puede ser estimado mediante una corrección del diámetro físico mediante la siguiente ecuación (Soldano & Pennings, 1995, Okamoto, 2021):

$$D_{eff} = D + \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda_0}{\pi} \right) (n_c^2 - n_r^2)^{-\frac{1}{2}} \left[ \left( \frac{n_r}{n_c} \right)^2 + 1 \right], \quad (4.12)$$

donde  $D$  es el diámetro geométrico del núcleo de la MMF,  $\lambda_0$  es la longitud de onda en el espacio libre, y  $n_r$  es el índice de refracción del revestimiento de la MMF. Estrictamente  $n_c$ ,  $n_r$  y  $D_{eff}$ , son funciones implícitas de  $\lambda_0$ . De acuerdo con (Guzmán-Sepúlveda et al., 2021), en situaciones prácticas el segundo término de la Ecuación (4.12) representa una corrección menor que una longitud de onda, esto significa que la penetración del campo evanescente en el revestimiento es prácticamente despreciable. Por lo tanto, para el caso en el que se usa una MMF con un núcleo mucho más grande que la longitud de onda, la aproximación  $D_{eff} \approx D$  se mantiene como una buena estimación.

Por otro lado, si se reduce del diámetro de la MMF, dos efectos contribuyen a que la penetración evanescente sea más profunda en general: si  $D$  se reduce, el segundo término de la Ecuación (4.12) se vuelve significativo y, al mismo tiempo, el factor de confinamiento disminuye debido al núcleo más pequeño, dando lugar así a colas evanescentes más largas (Castillo-Guzman et al., 2010, Wu et al., 2011, Ma et al., 2014). En base a esto, un enfoque típico para mejorar la sensibilidad al entorno se basa en reducir el diámetro de la fibra MMF para producir colas evanescentes más largas.

Así pues, de las Ecuaciones (4.11) y (4.12), podemos concluir que al rodear la sección sensible de un dispositivo MMI con una muestra líquida es posible medir su valor de

pH a través del cambio de longitud de onda en el espectro de transmisión causado por un cambio en el índice de refracción del medio líquido.

### 4.2.1. Interferencia multimodal en la estructura SMS

La interferencia multimodal que ocurre en una estructura de fibra SMS también se ha estudiado y desarrollado para actuar como nuevos dispositivos ópticos, tales como sensores o filtros (Wang et al., 2008). De acuerdo con Mohammed et al., (2006), en el interior de un dispositivo basado en la estructura SMS (como el mostrado en la Figura 3.5) tiene lugar el siguiente proceso; la luz que se propaga a lo largo del SMF de entrada ingresa al MMF con una distribución de campo aproximada de forma gaussiana que sirve como campo de entrada para el segmento MMF. El campo de entrada activa una serie de modos guiados en el MMF, lo cual produce un efecto de interferencia entre ellos, llamado *interferencia multimodal*. Así, la luz transmitida en la sección MMF genera múltiples caídas (o picos) características inducidas por dicha interferencia en su espectro de transmisión (Matias et al., 2016). Para un radio de núcleo MMF grande, el campo de entrada se puede representar mediante una suma finita solo sobre los modos guiados, ya que al aumentar el tamaño del núcleo MMF aumenta el número de modos guiados y, por lo tanto, aumenta el confinamiento y minimiza la potencia en los modos de revestimiento. Mediante esta expansión en serie sobre los modos guiados para el campo de entrada, es posible realizar una simulación de la distribución de amplitud de la luz dentro de la MMF (parte superior de la Figura 4.1), la cual puede verse como un patrón de interferencia. A este último, se le puede asociar un gráfico de distribución de intensidad alrededor de la región central de la fibra, normalizada a la intensidad de entrada (parte inferior de la Figura 4.1). Esta gráfica es de suma importancia, ya que permite concluir que existen varias ubicaciones correspondientes a máximos locales a lo largo del eje óptico de la MMF donde ocurre la condensación del campo (Mohammed et al., 2004). Es precisamente la elección de un máximo local, como base para el desarrollo del sensor propuesto en esta tesis, el que permite su diseño miniaturizado de tan solo 12.5 mm de longitud en su sección multimodo.

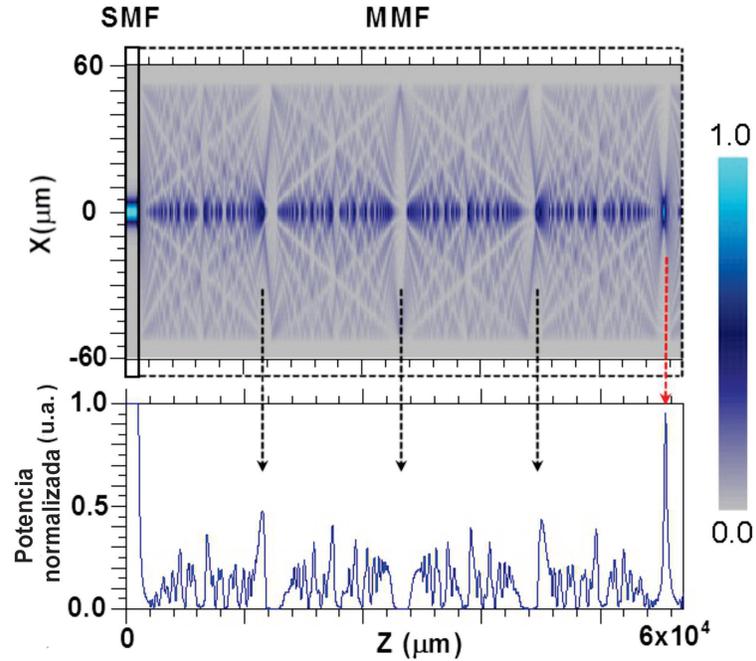


Figura 4.1: Propagación de la luz en un dispositivo MMI. La imagen superior muestra una simulación de la distribución de amplitud de la luz dentro de una MMF, mientras que en la inferior se presenta una gráfica de la potencia, normalizada a la potencia de entrada, a lo largo del eje óptico de la fibra multimodo.

En la figura previa, las flechas negras indican la posición de algunos máximos locales, mientras que la roja señala la posición del máximo absoluto, es decir la ubicación de reimagen explícita del campo de entrada (Mohammed et al., 2004).

Por otro lado, como la reflexión que ocurre en la interfaz (empalme) entre las fibras monomodo y multimodo es despreciable en la práctica (Wang et al., 2008), se puede utilizar un análisis de propagación de modo guiado unidireccional para predecir la propagación de la luz dentro de este tipo de estructura. Debido a la característica simétrica circular del modo fundamental de la fibra monomodo, se supone que la luz de entrada tiene una distribución de campo de  $E(r, z = 0) = E(r, 0)$ .

De acuerdo con Wang et al., (2008), cuando la luz se propaga por la fibra multimodo, el campo de entrada se puede descomponer en los eigenmodos  $LP_{nm}$  de la fibra multimodo. Debido a la simetría circular del campo de entrada y a una alineación ideal entre las fibras asumida anteriormente, solo los modos  $LP_{0m}$  pueden excitarse

(Mohammed et al., 2004). Ahora si denotamos el perfil de campo  $LP_{0m}$  como  $F_m(r)$ , los modos propios de la fibra multimodo se normalizan como:

$$\int_0^\infty |E(r, 0)|^2 r dr = \int_0^\infty |F_m(r)|^2 r dr, \text{ para } m = 1, 2, \dots, \quad (4.13)$$

y despreciando la pequeña cantidad de radiación de la fibra multimodo, podemos escribir (Wang et al., 2008):

$$E(r, 0) = \sum_{m=1}^M c_m F_m(r), \quad (4.14)$$

donde  $c_m$  es el *coeficiente de excitación* de cada modo y se puede calcular mediante la siguiente integral de traslape:

$$c_m = \frac{\int_0^\infty E(r, 0) F_m(r) r dr}{\int_0^\infty F_m(r) F_m(r) r dr}. \quad (4.15)$$

Donde  $M$  es el número de modos excitados  $LP_{0m}$  de la fibra multimodo, dado por:  $M = \frac{V}{\pi}$ , siendo  $V$  la frecuencia normalizada. A medida que la luz se propaga en la sección de fibra multimodo, el campo a la distancia de propagación  $z$  se puede calcular mediante (Soldano & Pennings, 1995, Mohammed et al., 2004, Mohammed et al., 2006):

$$E(r, z) = \sum_{m=1}^M c_m F_m(r) \exp(i\beta_m z), \quad (4.16)$$

donde  $\beta_m$  es la constante de propagación de cada eigenmodo de la fibra multimodo. Por otro lado, se sabe que la eficiencia de acoplamiento de la SMF de salida (transmisión de la estructura SMS) depende de la longitud de la MMF (Wang et al., 2008). Si la SMF de salida comparte los mismos parámetros de la SMF de entrada, se puede calcular la pérdida de acoplamiento mediante las relaciones ortogonales entre los

modos propios de la MMF (Mohammed et al., 2006):

$$L_s(z) = 10 \log_{10} \left( \left| \sum_{m=1}^M c_m^2 \exp(i\beta_m z) \right|^2 \right). \quad (4.17)$$

Aunque las ecuaciones anteriores proporcionan una herramienta útil de modelado para predecir la propagación de la luz y la transmisión en la estructura de fibra SMS, en su formato actual no ofrecen una visión física de la interferencia multimodal que se produce dentro de la sección de fibra multimodo.

Para una fibra multimodo de índice escalonado, se sabe que la constante de propagación del  $m$ -ésimo modo puede ser aproximado por (Wang et al., 2008):

$$\bar{\beta}_m \approx k_0 n_c - \left( 2m - \frac{1}{2} \right)^2 \frac{\pi^2}{8k_0 n_c a^2}, \quad (4.18)$$

donde  $k_0 = 2\pi/\lambda$ ,  $n_c$  y  $a$  representan el número de onda en el espacio libre, el índice de refracción y el radio del núcleo de la MMF, respectivamente. Al sustituir la constante de propagación aproximada en la Ecuación (4.16), tenemos:

$$E(r, z) = \exp(\beta_1 z) \sum_{m=1}^M c_m F_m(r) \exp \left\{ -i \left[ \frac{(2m+1)(2m-1)\pi}{\bar{L}_z} \right] z \right\}, \quad (4.19)$$

donde  $\bar{L}_z = 16n_c a^2/\lambda$  y  $\exp(\beta_1 z)$  es conocido como factor de fase común, el cual en aplicaciones prácticas puede eliminarse. Análogamente, con la aproximación de las constantes de propagación, la transmisión de la estructura de fibra SMS se puede calcular mediante:

$$L_s(z) = 10 \log_{10} \left( \left| \sum_{m=1}^M c_m^2 \exp \left\{ -i \left[ \frac{(2m+1)(2m-1)\pi}{\bar{L}_z} \right] z \right\} \right|^2 \right). \quad (4.20)$$

De las Ecuaciones (4.19) y (4.20), podemos observar que cuando la distancia de propagación  $z = \bar{L}_z$ , el elemento de fase correspondiente  $\exp\{-i[(2m+1)(2m-1)\pi]\} = 1$  ( $m = 1, 2, \dots$ ). Por lo tanto, se puede concluir que  $E(r, \bar{L}_z) = E(r, 0)$ , por lo que  $L_s(\bar{L}_z) = 0$  dB. Esto significa que la luz en  $z = \bar{L}_z$ , tiene el mismo perfil lateral

que en la entrada, es decir,  $\bar{L}_z$  es la longitud de reimagen la cual se había definido previamente en la Ecuación (4.11).

De forma análoga al caso de la interferencia multimodal en guías de onda plana, la longitud crítica entre los dos primeros eigenmodos es:

$$L_\pi = \frac{16n_c a^2}{10\lambda}, \quad (4.21)$$

de acuerdo a la aproximación para  $\bar{\beta}_m$  dada en la Ecuación (4.18). Por lo tanto, uno puede escribir a la longitud de reimagen en términos de la longitud crítica como  $\bar{L}_z = 10L_\pi$ .

Como hemos visto la pérdida de acoplamiento ( $L_s$ ) de la estructura de fibra SMS depende en gran medida de la longitud de la MMF, pero también es sensible a la longitud de onda. Para ello, basta notar que la Ecuación (4.20) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$L_s(z) = 10 \log_{10} \left( \left| \sum_{m=1}^M c_m^2 \exp\{i[(2m+1)(2m-1)\pi]g(\lambda, z)\} \right|^2 \right), \quad (4.22)$$

donde  $g(\lambda, z) = z/\bar{L}_z$ . Despreciando la dependencia de la longitud de onda del coeficiente de excitación  $c_m$  y la dispersión material del núcleo de la fibra ( $n_c$ ) podemos ver que la transmisión de la estructura de la fibra con un cambio de longitud de onda es igual a la de una variación de longitud de la MMF, es decir,  $L_s(\lambda_0 + \Delta\lambda, z_0) = L_s(\lambda_0, z_0 + \Delta z)$ , sólo si:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta z}{z_0}. \quad (4.23)$$

Por lo tanto, la dependencia de la longitud de onda de la estructura se puede predecir fácilmente en función de la pérdida de acoplamiento bajo diferentes longitudes de la MMF.

# Capítulo 5

## Sensor de pH basado en MMI

### 5.1. Hipótesis

Enunciamos ahora la hipótesis de la cual partimos, y que nos permitirá establecer con claridad el trabajo experimental a seguir:

- El desarrollo de un sensor de pH de fibra óptica con capacidad de realizar mediciones *in-situ*, en tiempo real y continuo, permitirá mayor confiabilidad y exactitud al aprovechar las ventajas que proporciona el uso de la fibra óptica, tales como su aplicación en zonas de difícil acceso debido a sus bajas dimensiones, por ejemplo.

### 5.2. Proceso experimental

#### 5.2.1. Equipo de fabricación de dispositivos de fibra óptica

Además de la propia fibra óptica, el equipo usado para la fabricación del dispositivo sensor consta de los siguientes instrumentos:

- Cortadora de fibra óptica

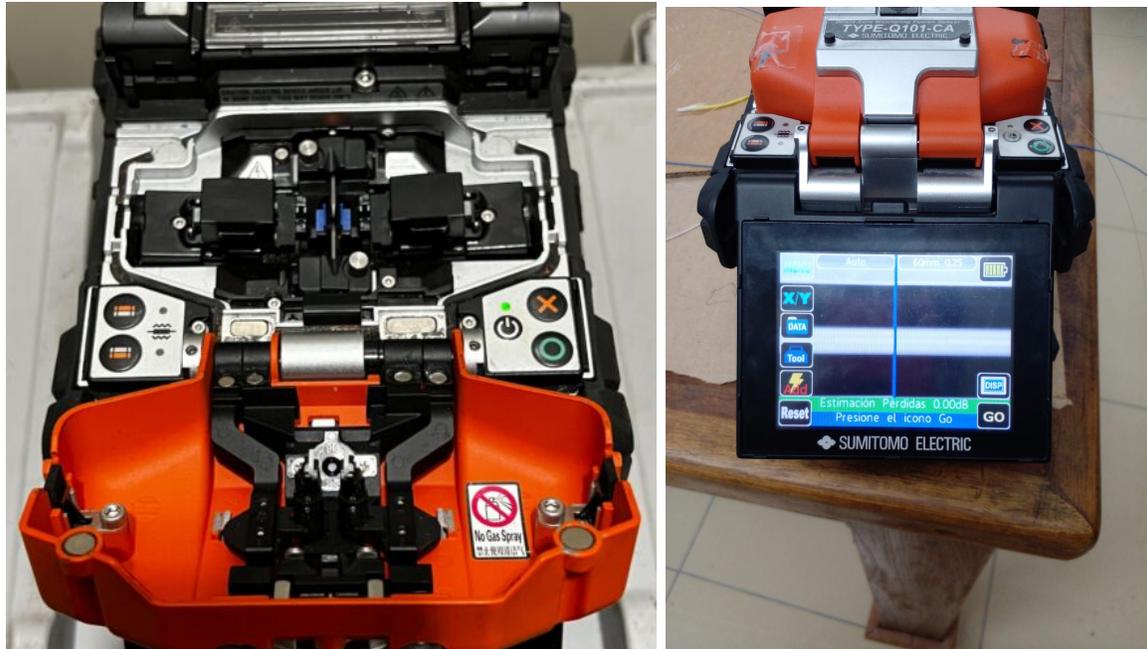
En este caso se usó una cortadora de fibra modelo SFC-S de SUMITOMO ELECTRIC la cual es simple y fácil de usar para el corte de mesa. Este equipo posee unas dimensiones de 63 cm×76 cm×63 cm y un peso de 380 g además de presentar resistencia a la corrosión.



Figura 5.1: Cortadora de fibra SFC-S

- Empalmadora de fibra óptica

Para tratar el empalme entre las fibras, se usó una empalmadora TYPE-Q101-CA (como se muestra en la Figura 5.2) de SUMITOMO ELECTRIC, la cual realiza una inspección previa y alinea automáticamente un par de fibras ópticas individuales con microscopios equipados y luego las fusiona con el calor de un arco eléctrico para formar un empalme de baja pérdida estimada ( $< 1$  dB) la cual es mostrada en pantalla.



(a) Estructura interna

(b) Empalme de fibras con una pérdida estimada de 0.00 dB.

Figura 5.2: Empalmadora TYPE-Q101-CA.

El TYPE-Q101-CA puede trabajar con los tipos de fibra óptica mostrados en la siguiente tabla:

Material (1)	Vidrio de sílice (2)
Tipo de perfil	SMF, MMF, DSF, NZDSF, BIF y EDF
Diámetro de fibra	80 - 150 $\mu\text{m}$
Diámetro del recubrimiento de la fibra	100 - 1000 $\mu\text{m}$

Tabla 5.1: Generalidades del TYPE-Q101-CA. Fuente: [https://sumitomelectricleightwave.com/wp-content/uploads/2016/01/TYPE-Q101-CA\\_Operation\\_Manual.pdf](https://sumitomelectricleightwave.com/wp-content/uploads/2016/01/TYPE-Q101-CA_Operation_Manual.pdf)

### 5.2.2. Fabricación del sensor de fibra óptica

Por otro lado, además del equipo antes mencionado, para la fabricación del interferómetro se utilizaron los siguientes materiales y herramientas:

- **Removedor de cubierta**

Esta herramienta es capaz de pelar desde la cubierta hasta el revestimiento de la fibra, ya que cuenta con 3 niveles para el pelado de la fibra como se muestra en la Figura 5.3. En este caso se usó un removedor JR-M03 de SUMITOMO ELECTRIC.



Figura 5.3: Removedor de cubierta JR-M03.

Este removedor es aplicable a diámetros de recubrimiento de 250  $\mu\text{m}$ , 900  $\mu\text{m}$  y a diámetros de fibra de 125  $\mu\text{m}$ . Además posee un mango de agarre cómodo, forma óptima para la visibilidad durante el proceso de eliminación de la cubierta y es bloqueable cuando no está en uso. Debe revisarse periódicamente para ver si funciona correctamente y puede limpiarse con aire comprimido seco para eliminar los residuos de las aberturas.

- **Acetona.**

Este es un líquido incoloro, volátil, altamente inflamable cuyos vapores son más pesados que el aire. Su fórmula química es:  $C_3H_6O$  y es utilizada como disolvente de grasas, aceites, ceras, hules, plásticos, lacas y barnices (QUÍMICA-UNAM, 2008). Precisamente esta capacidad de disolver el plástico<sup>a</sup> permite usarlo para limpiar la superficie de la fibra de los remanentes de plástico que se producen al retirar el recubrimiento externo de la fibra.

---

<sup>a</sup>No todos los plásticos se disuelven (o se solubilizan) en acetona, ya que esto depende de la similitud entre las polaridades moleculares de la acetona y el plástico en cuestión. De manera que, si se presenta una similitud entre ambas polaridades el plástico será soluble en acetona, mientras que en caso contrario no (Universidad Federal de ABC & Universidad Federal de Mato Grosso del Sur, 2015).



Figura 5.4: Acetona usada para limpieza de la superficie de la fibra.

#### ■ Fibra monomodo

Para este trabajo se usó una fibra monomodo SMF-28e+<sup>®</sup> de Corning<sup>®</sup>, como se muestra en la Figura 5.5. La SMF-28e+ es una fibra monomodo integral para redes metropolitanas y de acceso.

Esta fibra permite que las redes de acceso en muchos mercados brinden un mayor ancho de banda directamente a sus clientes con fibra hasta el hogar, satisfaciendo en última instancia la demanda de conectividad de alta velocidad.



Figura 5.5: Carrete de fibra monomodo SMF-28e+.

Algunas de sus especificaciones generales se muestran en la Tabla 5.2:

Especificación (1)	SMF-28e+ (2)
Diámetro del núcleo	8.2 $\mu\text{m}$
Diámetro del revestimiento	125 $\pm$ 0.7 $\mu\text{m}$
Diámetro del recubrimiento	242 $\pm$ 5 $\mu\text{m}$
Índice de refracción del núcleo	1.45 a 1550 nm (Wang et al., 2008)
Índice de refracción del revestimiento	1.44 a 1550 nm (Wang et al., 2008)
Dependencia de la temperatura	-60 $^{\circ}\text{C}$ a 85 $^{\circ}\text{C}$

Tabla 5.2: Especificaciones de la fibra SMF-28e+. Fuente: <https://www.corning.com/media/worldwide/coc/documents/Fiber/PI-1463-AEN.pdf>

### ■ Fibra multimodo

En este caso se utilizó como fibra multimodo una fibra de terminación sin núcleo FG125LA de THORLABS la cual consta de una varilla de vidrio de sílice puro y un recubrimiento de acrilato (THORLABS, 2022), como puede verse en Figura 5.6. Este tipo de fibra se considera como una MMF de núcleo grande donde el medio circundante funge como su revestimiento. Este tipo de fibra se puede unir al extremo de otra fibra óptica mediante un empalmador de fusión.

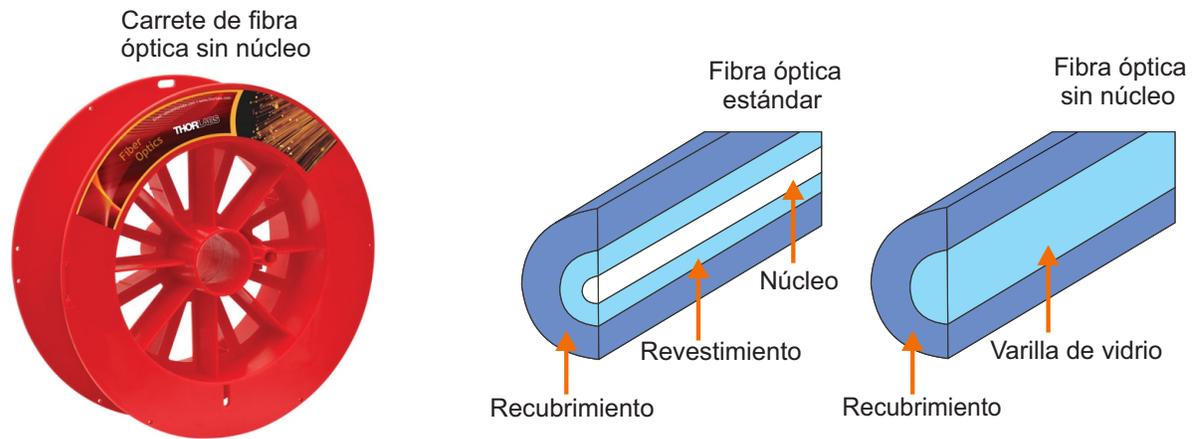


Figura 5.6: A la izquierda un carrete de fibra multimodo sin núcleo, a la derecha una comparación estructural con una fibra óptica estándar. Fuente: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=7948&pn=FG125LA](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=7948&pn=FG125LA)

Más especificaciones de este tipo de fibra son mostrados en la Tabla 5.3:

Especificación (1)	FG125LA (2)
Rango de longitud de onda	400 - 2400 nm
Diámetro del vidrio	125 +1/-2 $\mu\text{m}$
Diámetro del recubrimiento	250 $\mu\text{m} \pm 12.5 \mu\text{m}$
Índice de refracción del vidrio	1.467287 a 436 nm
	1.458965 a 589.3 nm
	1.450703 a 1020 nm
Temperatura de funcionamiento	1.444 a 1550 nm -40 a 85 °C

Tabla 5.3: Especificaciones de la fibra FG125LA. Fuente: <https://www.thorlabs.com/drawings/d47da8174c3b4e12-4B441FF9-F1D5-8815-E43E546004D81E7F/FG125LA-SpecSheet.pdf>

#### ■ Conectores y adaptadores

El extremo de una fibra óptica se termina con un conector. Existe una variedad de conectores, entre los más comunes se encuentran (PROMAX, 2019): el

SC<sup>b</sup>, LC<sup>c</sup>, FC<sup>d</sup>, y ST<sup>e</sup>, las diferencias principales entre estos tipos de conectores son las dimensiones y los métodos de acoplamiento mecánico. Estos tipos de conectores son mostrados en la Figura 5.7:

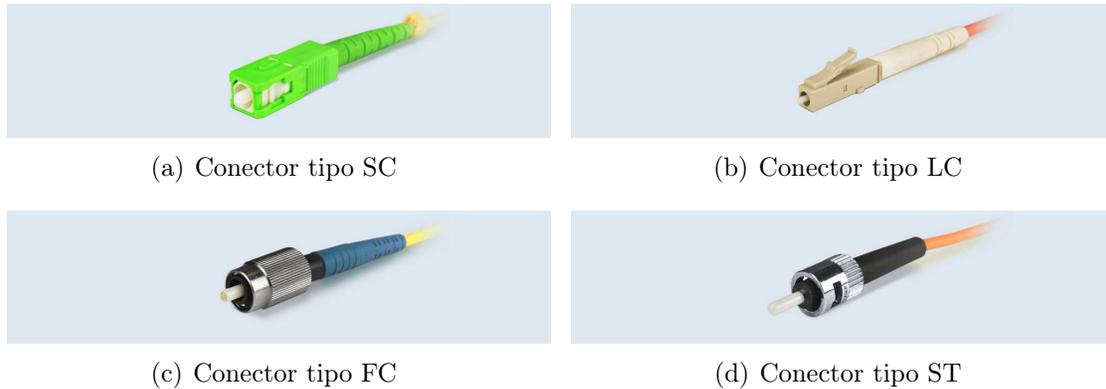


Figura 5.7: Tipos más comunes de conectores ópticos. Fuente: (PROMAX, 2019).

Para el desarrollo del trabajo se usó el conector roscado tipo FC, el cual se muestra en la Figura 5.7(c). Este conector se caracteriza por su férula de cerámica y por tener una fijación muy resistente a vibraciones, por lo que suele utilizarse en aplicaciones sometidas a movimiento (PROMAX, 2019).

Cabe destacar que todos los conectores mostrados anteriormente pueden tener distintos tipos de pulido sobre su terminal óptico (también conocido como *férula*), que hace posible el paso de luz entre dos fibra ópticas. Entre los principales tipos de pulido encontramos: el PC<sup>f</sup>, UPC<sup>g</sup>, APC<sup>h</sup> y FLAT (Plano), estos se muestran en la siguiente figura:

<sup>b</sup>De las siglas en inglés de *Suscriptor Connector* (Conector de Suscriptor) o *Square Connector* (Conector Cuadrado).

<sup>c</sup>de las siglas en inglés de *Lucent Connector* (Conector Lucent) o *Little Connector* (Conector Pequeño).

<sup>d</sup>de las siglas en inglés de *Ferrule Connector* (Conector de Férula).

<sup>e</sup>de las siglas en inglés de *Straight Tip* (Punta Recta).

<sup>f</sup>de las siglas en inglés de *Physical Contact* (Contacto Físico).

<sup>g</sup>de las siglas en inglés de *Ultra Physical Contact* (Ultra Contacto Físico).

<sup>h</sup>de las siglas en inglés de *Angled Physical Contact* (Contacto Físico en Ángulo).

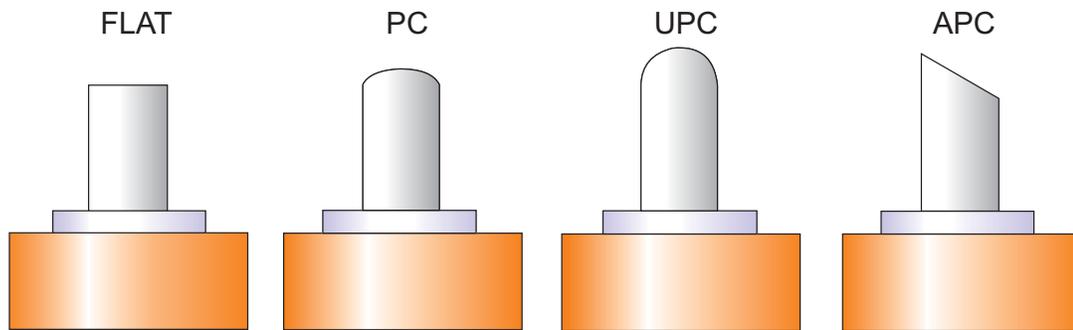


Figura 5.8: Tipos de pulido en conectores ópticos.

Concretamente, para el desarrollo de este trabajo se utilizaron conectores tipo FC con pulidos FLAT y APC, respectivamente. El pulido tipo FLAT presenta una férula distintiva, ya que esta presenta un corte plano perpendicular al cable (Silex Fiber, 2014), mientras que en el pulido tipo APC la férula termina en una superficie plana y a su vez inclinada 8 grados (PROMAX, 2019) por lo que se trata del conector que logra un enlace óptico de mayor calidad.

Por otro lado, el adaptador (o acoplador) de fibra óptica es un dispositivo pequeño que sirve para conectar los cables de fibra óptica entre sí. Estos pueden tener diferentes formas, pero todos están diseñados con el mismo objetivo: unir y alinear los conectores de dos cables de conexión de fibra óptica (FS community, 2020). Es importante mencionar que los diferentes tipos de adaptadores están en función de la diversidad de conectores, por lo tanto (al igual que en los conectores) tenemos adaptadores tipo: LC, FC, SC, ST, entre otros. Estos se muestran en la Figura 5.9:



Figura 5.9: Tipos más comunes de adaptadores. Fuente: (FS community, 2020).

Durante esta etapa se elaboraron diferentes dispositivos con diferentes dimensiones, en este caso la longitud de la sección multimodo (NCF) se determinó en función de dos características principales: un diseño compacto y un espectro de transmisión óptimo con un valle/pico de intensidad bien definido que permita monitorear claramente los desplazamientos de longitud de onda. El proceso de caracterización se muestra en la siguiente gráfica:

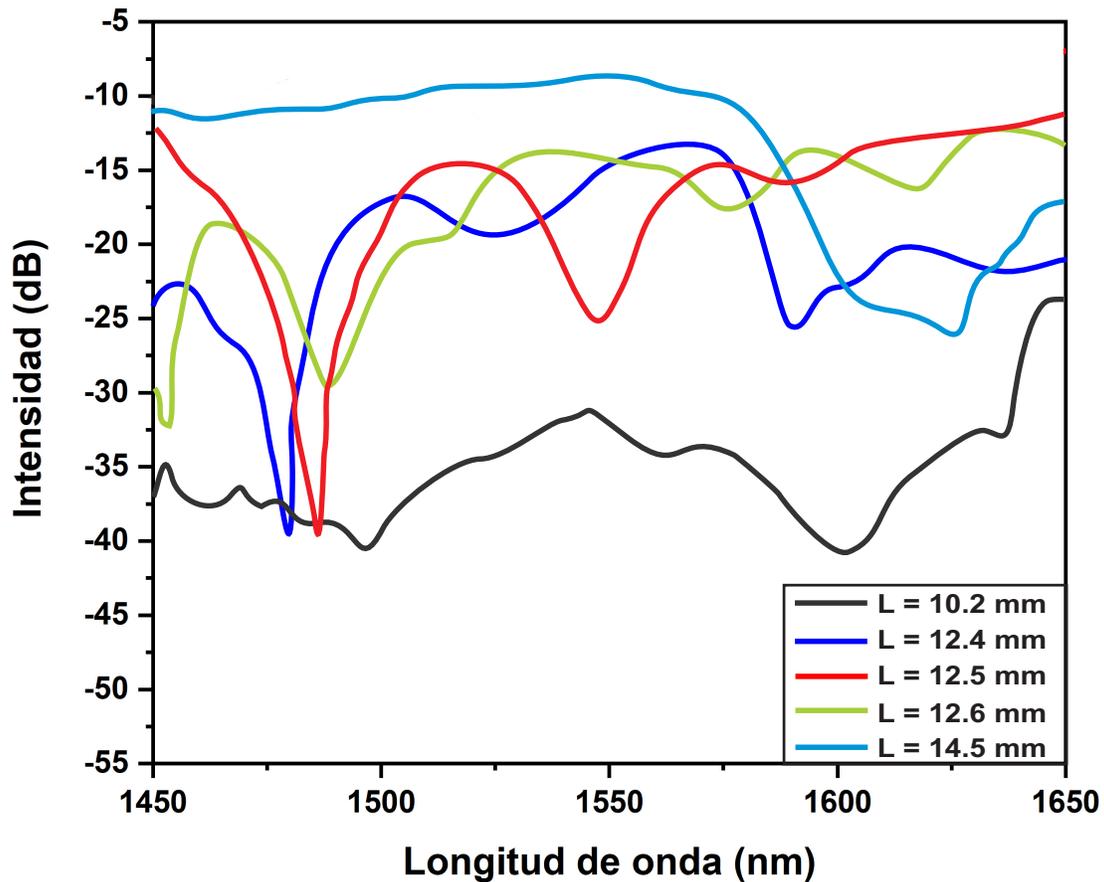


Figura 5.10: Espectros de transmisión para diferentes longitudes de la sección multimodo.

Se optó por escoger un valor de 12.5 mm ya que, como se puede observar, a esta corta longitud se obtiene un espectro con una caída de intensidad cercana a los 1550 nm y un contraste bien definido. Para la construcción del dispositivo SMF-NCF-SMF, como el mostrado en la Figura 3.6, se siguieron los siguientes pasos:

1. Se procedió a quitar el recubrimiento de la fibras (monomodo y multimodo) para después limpiarlas con acetona.
2. Una vez limpias, se empalmó una sección de fibra monomodo (de entrada) a un tramo (mayor a 12.5 mm) de fibra multimodo sin núcleo. Posteriormente, con ayuda de un vernier, se cortaron los 12.5 mm de sección multimodo requeridos.

3. Finalmente se empalmó el extremo restante de la sección multimodo a la otra fibra monomodo (de salida), quedando completa la estructura SMS.

### 5.2.3. Caracterización y optimización del sensor para medición de pH

Una vez construido el interferómetro se procedió a la caracterización y posterior optimización del mismo, para ello se hizo uso de los siguientes equipos:

- **Diodo superluminiscente**

El SLD1550S-A1 de THORLABS, es un diodo superluminiscente (SLD, por sus siglas en inglés) de banda ancha, baja potencia y centrado en 1550 nm con un perfil espectral casi gaussiano y ondulación baja. Este SLD está alojado en un paquete de mariposa estándar de 14 pines con fibra de mantenimiento sin polarización con conector FC/APC. Un termistor integrado permite el control de la temperatura, estabilizando así la potencia y el espectro (THORLABS, 2019). Este diodo se muestra en la siguiente figura:

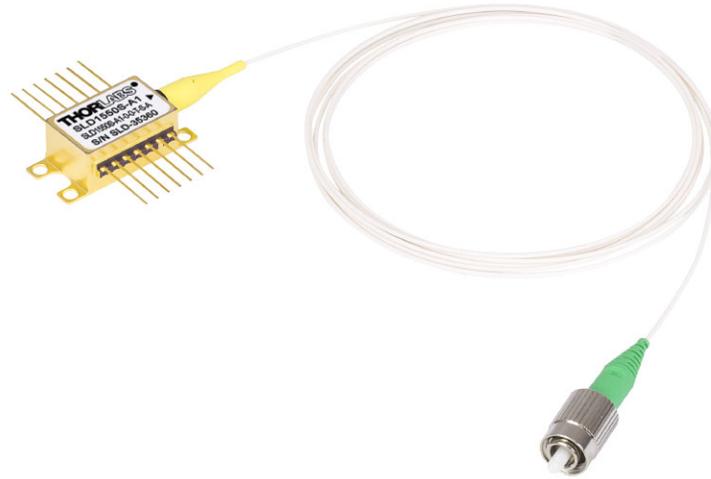


Figura 5.11: SLD1550S-A1 de THORLABS.

Algunas especificaciones adicionales de este diodo son mostrados en la siguiente tabla:

<b>SLD1550S-A1</b>			
<b>Especificación (1)</b>	<b>Mínimo (2)</b>	<b>Típico (3)</b>	<b>Máximo (4)</b>
Longitud de onda central ( $\lambda_c$ )	1520 nm	1550 nm	1580 nm
Corriente de operación ( $I_{op}$ )	-	450 mA	500 mA
Tensión directa ( $V_F$ )	-	1.6 V	2.0 V
Corriente TEC ( $I_{TEC}$ )	-	0.35 A	1.5 A
Resistencia del termistor	-	10 k $\Omega$	-

Tabla 5.4: Especificaciones del SLD1550S-A1. Fuente: <https://www.thorlabs.com/drawings/d47da8174c3b4e12-4B441FF9-F1D5-8815-E43E546004D81E7F/SLD1550S-A1-SpecSheet.pdf>

#### ■ Controlador

El CLD1015 es un controlador compacto de temperatura y diodo láser con una interfaz USB 2.0 para controlar diodos láser de hasta 1.5 A de corriente láser y

3.0 A de corriente TEC. Este controlador cuenta con montura para diodos láser de mariposa de 14 pines tipo 1 (láseres de bomba) y tipo 2 (láseres tipo DFB) (THORLABS, 2018).



Figura 5.12: CLD1015 de THORLABS.

#### ■ Analizador de espectro óptico

El MS9740A de Anritsu es un analizador de espectro óptico (OSA, por sus siglas en inglés) de mesa que cubre de 600 nm a 1750 nm. El MS9740A ofrece resolución óptica de alto rendimiento y mediciones de alta velocidad para satisfacer las necesidades de los fabricantes de dispositivos y componentes.

Los datos de forma de onda se pueden medir y transmitir a un equipo de control externo en 0.2 s, una mejora 5 veces superior a los modelos Anritsu anteriores (Anritsu, 2022).



Figura 5.13: Analizador de espectro óptico MS9740A.

Algunas características de este analizador de espectros son mostrados en la Tabla 5.5:

<b>Especificación (1)</b>	<b>MS9740A (2)</b>
Fibra óptica aplicable	Fibra SM 10 $\mu\text{m}$ /125 $\mu\text{m}$ , GI 50 $\mu\text{m}$ /125 $\mu\text{m}$
Conector óptico	Reemplazable por el usuario: FC, SC, ST, DIN
Configuración de la resolución	0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 nm
Dimensiones	426 (ancho) $\times$ 177 (alto) $\times$ 350 (profundidad) mm
Masa	$\leq$ 15 kg

Tabla 5.5: Especificaciones del analizador MS9740A. Fuente: <https://www.anritsu.com/en-us/test-measurement/products/ms9740a>

Las fibras ópticas, como transductores versátiles, pueden detectar algunos tipos de analitos en función del cambio del índice de refracción inducido por la variación de la concentración. Sin embargo, según (Yin et al., 2018), la plataforma de fibra óptica desnuda no es una buena candidata para aplicaciones de detección química (tales como el pH) y biológica debido a su baja sensibilidad y selectividad. Por lo tanto, los materiales funcionales se integran en los sensores de fibra óptica para abordar este problema. Los materiales funcionales integrados no solo mejoran la selectividad y, por lo tanto, la relación señal/ruido, sino que también amplifican la respuesta del dispositivo y, finalmente, mejoran la sensibilidad.

Así pues, con el propósito de mejorar la sensibilidad de la fibra se llevaron a cabo

2 procesos recomendados en la literatura: la reducción del diámetro de la fibra mediante ataque químico, que permite una mayor filtración del campo evanescente al medio circundante, y la deposición de elementos sensibles (polímeros) a pH sobre su superficie.

### Reducción del diámetro de la sección multimodo

Para la reducción de diámetro se utilizó el ácido fluorhídrico (HF) 40 % p.a. EMSURE® ISO, Reag. Ph Eur, el cual se muestra en la Figura 5.14. Se trata de un líquido incoloro y de olor picante el cual es fuertemente ácido a una temperatura de 20 °C, cuenta con un punto de fusión de aproximadamente -44 °C y un punto de ebullición de alrededor de 112 °C a 1.013 hPa (Merck, 2017).

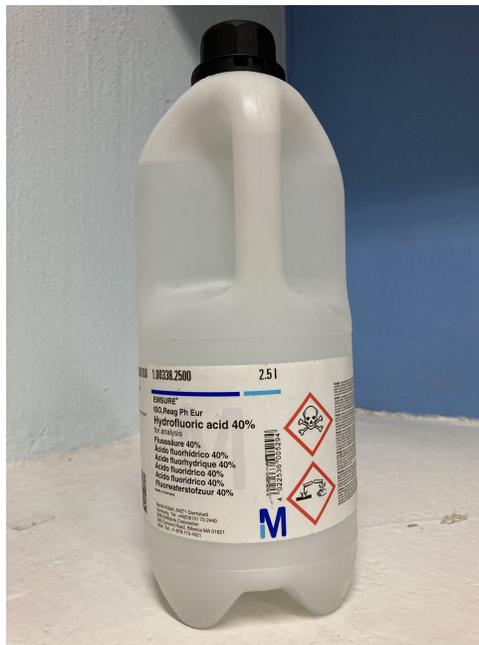


Figura 5.14: Ácido fluorhídrico 40 % p.a. EMSURE® ISO, Reag. Ph Eur.

Por otro lado, también se toma en cuenta la razón de ataque del ácido fluorhídrico sobre la fibra, la cual es de  $1.76 \mu\text{m}/\text{min}$  a 23 °C, con el fin de estimar la duración del ataque sobre la fibra y obtener un valor de diámetro específico. Posteriormente, se realizó un proceso de caracterización del diámetro de la sección multimodo de un dispositivo SMF-NCF-SMF, con el fin de obtener el valor más óptimo para nuestra

aplicación. La configuración experimental usada para está proceso es mostrada en la Figura 5.15

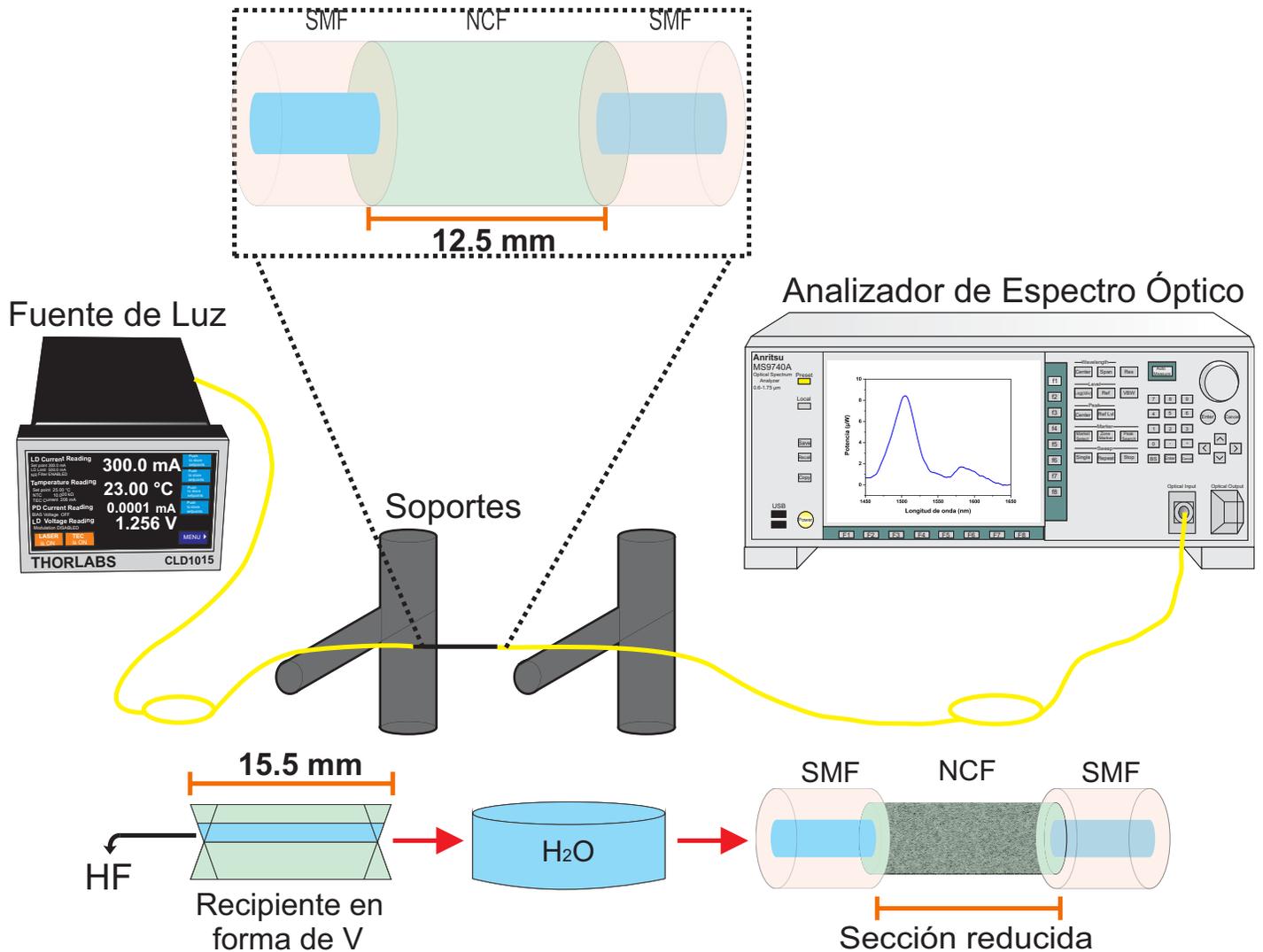


Figura 5.15: Montaje experimental usado para el proceso de ataque químico sobre la sección multimodo del dispositivo.

El proceso de reducción sobre la sección multimodo se realizó colocando la estructura del sensor, en forma recta y tensa (ver Figura 5.16(a)) para evitar dobleces, sobre un depósito en forma de V con una longitud de aproximadamente 15.5 mm, que supera los 3 mm de la longitud total de la NCF (12.5 mm), para lograr la reducción uniforme en toda la sección multimodo. Después de la colocación, se cubrió el segmento de NCF durante 60 minutos con HF (ver Figura 5.16(b)) y se registró su

espectro de transmisión a un intervalo de 10 minutos, para finalmente enjuagarla con agua desionizada y detener el proceso de ataque químico.



(a) Ataque visto de perfil. Se agrega un contrapeso en cada fibra monomodo para mantener la estructura SMS tensa.

(b) Ataque químico sobre la sección multimodo.

Figura 5.16: Proceso de reducción del diámetro de la fibra mediante ataque químico con HF.

Los espectros registrados, durante un intervalo de 60 minutos de ataque, son mostrados en la siguiente figura:

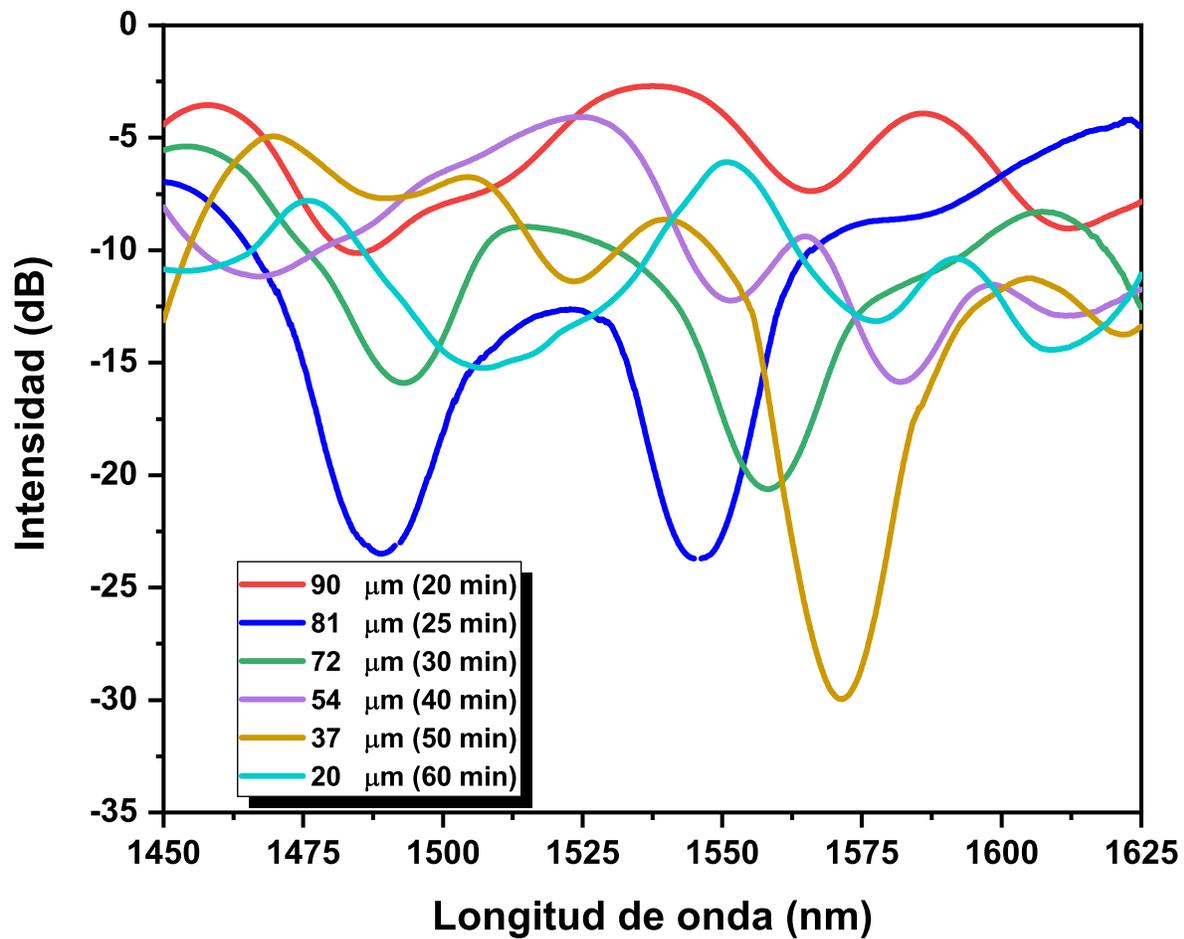


Figura 5.17: Espectros de transmisión asociados a diferentes diámetros de la sección multimodo, entre paréntesis se muestra el tiempo de registro correspondiente a cada espectro.

En este caso se seleccionó un diámetro de 81  $\mu\text{m}$  debido a que en este valor se obtiene un espectro con un mínimo de intensidad bien definido cercano a 1550 nm, mientras que por otro lado un diámetro menor podría aumentar la fragilidad del sensor lo cual es un factor indeseable para un manejo constante.

Mediante este ataque se logra alcanzar la configuración con NCF reducida mostrada en la Figura 3.7, con la cual es posible alcanzar una mayor sensibilidad. En la Figura 5.18 se muestra una comparación entre los espectros de transmisión observados en el OSA, antes y después del proceso de ataque.

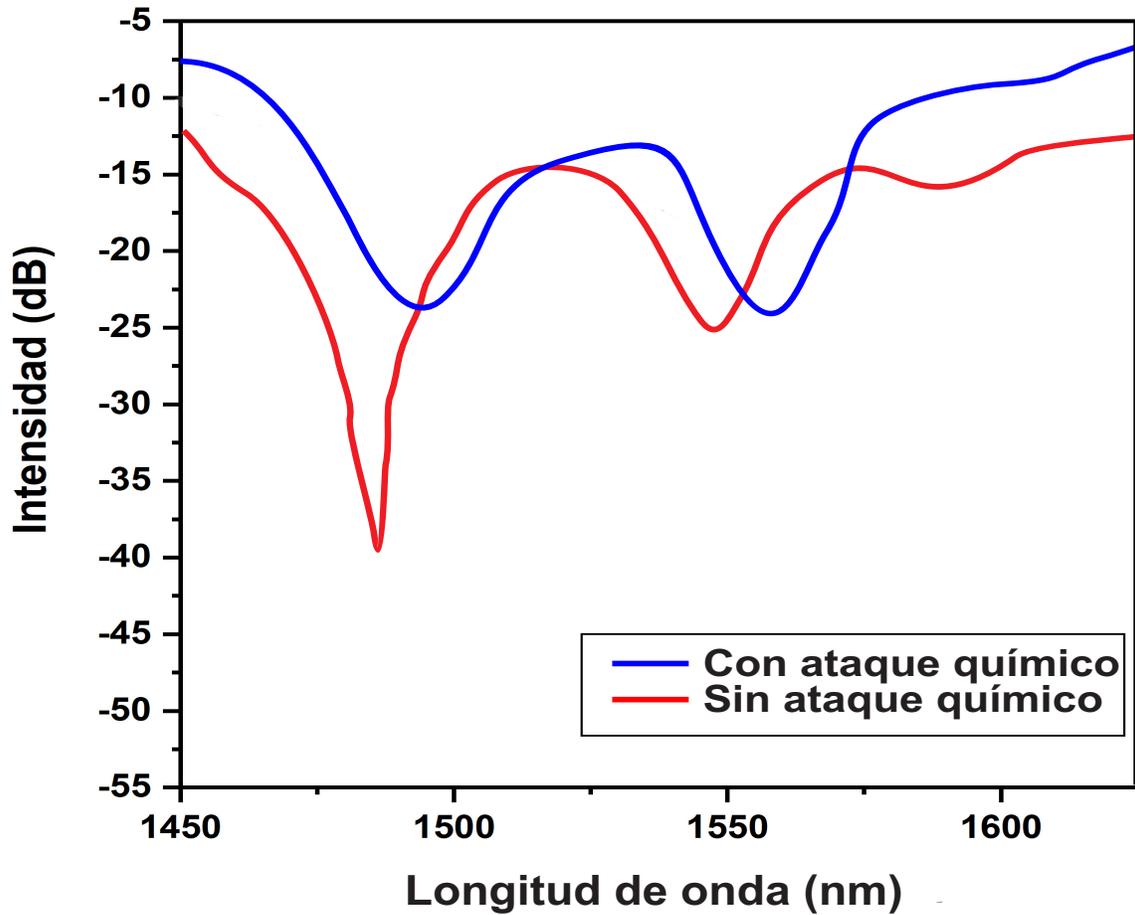


Figura 5.18: Espectros de transmisión antes y después del ataque químico.

Posteriormente, la estructura de fibra con ataque químico se mantiene fija a un soporte en forma de U (como el mostrado en la Figura 5.19) ya que permite mantener la estructura rígida, recta e inamovible, lo cual optimiza la manipulación del dispositivo para el proceso de deposición.

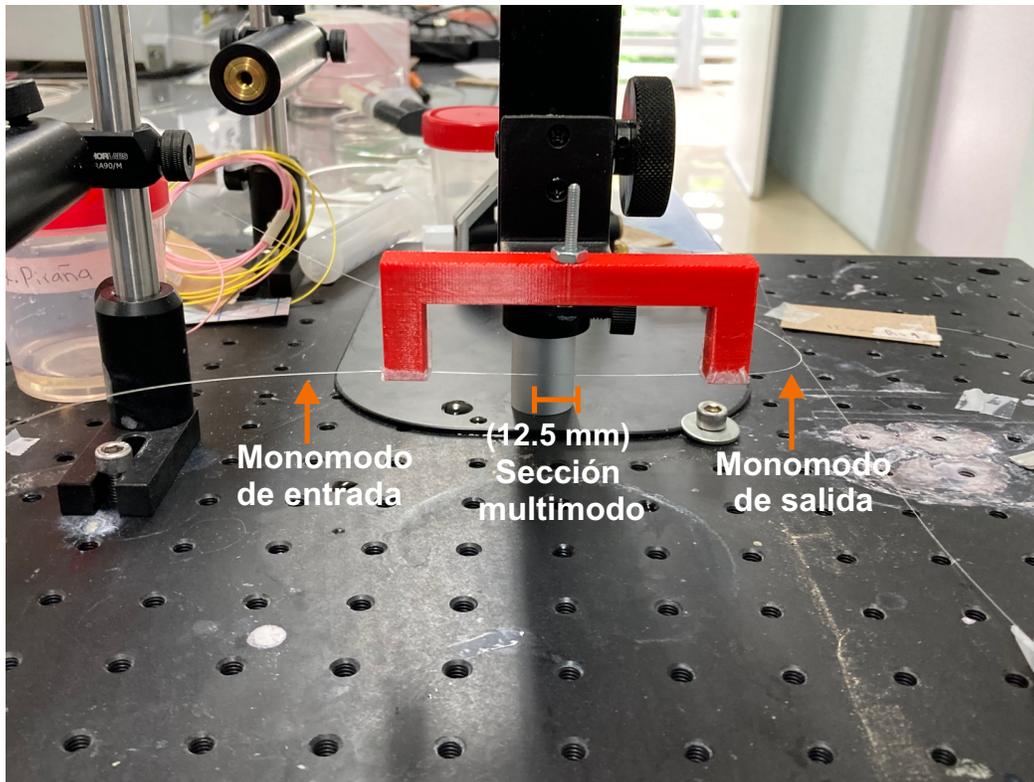


Figura 5.19: Dispositivo SMF-NCF-SMF después del ataque químico.

### Recubrimiento de la sección multimodo con polímeros sensibles a pH

El mecanismo básico de un sensor de pH es la protonación/desprotonación de polímeros por encima o por debajo de su  $pK_a$ , lo que induce un cambio en las propiedades físicas del material (Yin et al., 2018). Por lo tanto, los polímeros suelen ser ácidos débiles o bases débiles, que contienen grupos funcionales amino o carboxílicos en las cadenas del polímero (Islam et al., 2013, Kocak et al., 2017).

Esto justifica notablemente un proceso de recubrimiento polimérico sobre la sección multimodo de la fibra. A continuación, se realiza una descripción detallada de los materiales y reactivos usados, así como del procedimiento seguido.

- **Agitador magnético de placa caliente**

Diseñado para el calentamiento de laboratorio de rutina y el secado de muestras, esta placa calefactora tiene un tamaño reducido para un uso conveniente sobre mesa. En este caso se utilizó un agitador de placa caliente HP-3100 de Lab

Companion (ver Figura 5.20) cuya tecnología de arranque suave le permite arrancar o cambiar la velocidad de agitación de las muestras sin desacoplar la varilla de agitación. Además sus perillas de fácil agarre y marcas graduadas permiten configuraciones de control simples (Cole-Parmer, 2022).

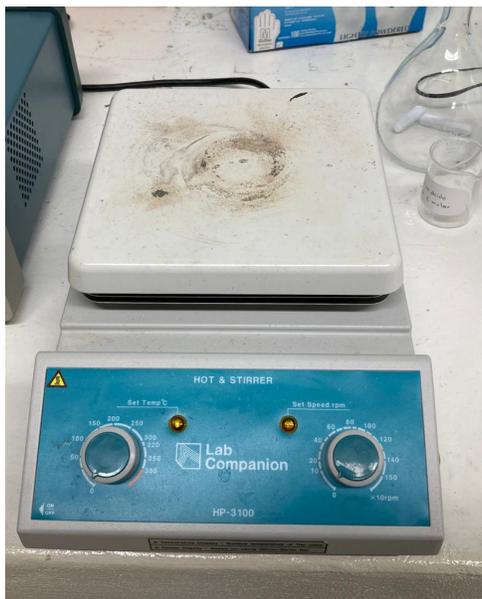


Figura 5.20: Agitador de placa caliente HP-3100 de Lab Companion.

Por otro lado, este agitador posee una superficie de calentamiento de cerámica blanca y permite alcanzar una temperatura máxima de 380 °C y una velocidad mayor a 150 rpm.

#### ■ Agua desionizada

Este tipo de agua pasa por un proceso de intercambio iónico en el que se despoja de los iones sueltos mediante cargas eléctricas positivas y negativas, por lo que queda libre de elementos como sodio, calcio, cobre, hierro, además de aniones como el carbonato, el fluoruro, el cloruro, entre otros iones (con excepción del hidrógeno) que podrían interferir en procesos que requieren resultados específicos (Conjunto Lar de México, 2022).

El agua desionizada también puede obtenerse por ósmosis inversa, que es el sistema de filtración más adecuado para eliminar partículas muy pequeñas, por

lo que es aún más efectivo que el proceso de intercambio iónico (Conjunto Lar de México, 2022).



Figura 5.21: Agua desionizada.

#### ■ Hidróxido de sodio

El hidróxido de sodio (NaOH), también conocido como soda cáustica, es una base inorgánica soluble en agua con una amplia gama de aplicaciones industriales. En este caso, se usaron gránulos de hidróxido de sodio de Sigma-Aldrich, los cuales cumplen con las especificaciones analíticas de Ph. Eur , BP, NF, E524, 98 - 100.5 %. Este producto se muestra en la Figura 5.22:



Figura 5.22: Hidróxido de sodio de SIGMA-ALDRICH, en la versión de 1 kg.

Además, cuenta con un peso molecular ( $M_W$ , por sus siglas en inglés) de 40.00 g/mol, presión de vapor menor a 18 mmHg (a 20 °C) y una solubilidad en agua de 1260 g/L (a 20 °C).

#### ■ Poli(ácido acrílico)

De acuerdo con Sigma-Aldrich, (2022b), el poli(ácido acrílico) (PAA, por sus siglas en inglés) es de naturaleza higroscópica, quebradiza e incolora, con una temperatura de transición ( $T_g$ ) de casi 106 °C. A temperaturas por encima de 200 a 250 °C, pierde agua y se convierte en un anhídrido polimérico reticulado insoluble. La solubilidad del PAA seco en agua aumenta con el aumento de la temperatura. Las soluciones concentradas de PAA en agua son de naturaleza tixotrópica<sup>1</sup>. El PAA de Sigma-Aldrich usado en este trabajo, se muestra a continuación:



Figura 5.23: PAA de Sigma-Aldrich, en la versión de 5 g.

Su estructura química se muestra a continuación:

---

<sup>1</sup>Un fluido tixotrópico tiene una alta viscosidad cuando se encuentra en condiciones normales (viscosidad de equilibrio) y se vuelve líquido o más fluido cuando se le aplica una fuerza de cizalla (Oliver + Batlle, 2021).

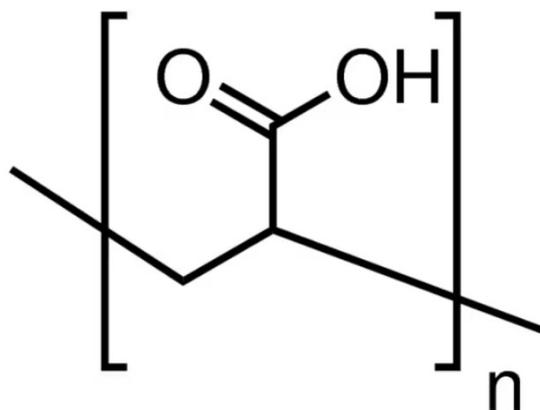


Figura 5.24: Estructura química del PAA. Fuente: <https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/894/323667-BULK.pdf>

Algunas especificaciones generales de este reactivo se muestran en la siguiente tabla:

Especificación (1)	PAA (2)
Color	Blanco
Forma	Polvo
Viscosidad	$\leq 2000$ cP <sup>a</sup> (a 25 °C)
Fórmula química	$(C_3H_4O_2)_n$
Peso de la fórmula	102.13 g/mol
pH	2.4
Temp. de almacenamiento	2 - 8 °C

Tabla 5.6: Especificaciones del poli(ácido acrílico) de Sigma-Aldrich. Fuente: <https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/894/323667-BULK.pdf>

<sup>a</sup>Abreviación de centipoise, el cual es un submúltiplo de la unidad poise (dina·s/cm<sup>2</sup>) en el sistema cgs. Es equivalente a 1mPa·s.

#### ■ Poli(clorhidrato de alilamina)

El poli(clorhidrato de alilamina) (PAH, por sus siglas en inglés) es una base débil soluble en agua, con una excelente estabilidad ambiental y biodegradable (Sigma-Aldrich, 2022a). En este caso se usó el PAH promedio  $M_W \sim 17,500$  g/mol (GPC vs. PEG std.) de Sigma-Aldrich, como el que se muestra en la

Figura 5.25:



Figura 5.25: PAH de Sigma-Aldrich, en la versión de 5 g.

Su estructura química se muestra a continuación:

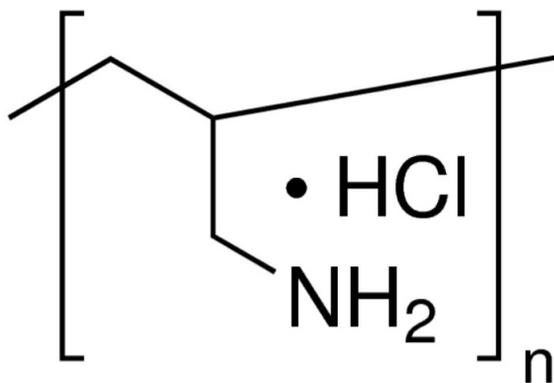


Figura 5.26: Estructura química del PAH. Fuente: [https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK\\_\\_\\_\\_\\_ALDRICH\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK_____ALDRICH__.pdf)

Algunas especificaciones generales de este reactivo se muestran en la siguiente tabla:

<b>Especificación (1)</b>	<b>PAH (2)</b>
Color	Blanco a blanquecino
Forma	Polvo
Fórmula química	$[CH_2CH(CH_2NH_2 \cdot HCl)]_n$
Peso molecular	10000 - 35000
Contenido de polímero	$\geq 95 \%$

Tabla 5.7: Especificaciones del poli(clorhidrato de alilamina) de Sigma-Aldrich. Fuente: [https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK-----ALDRICH\\_\\_.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/686/853/283215-BULK-----ALDRICH__.pdf)

### ■ Cloruro de sodio

De acuerdo con (Feldman, 2011), el cloruro sódico (NaCl) existe naturalmente en forma cúbica y cristalina. En su estado puro, es incoloro y consta de 60,663 % en peso de cloro (Cl) y 39,337 % en peso de sodio (Na). El cloruro de sodio que se ha producido comercialmente puede existir como cristales discretos en varios rangos de tamaño, gránulos finos de polvo y gránulos o bloques comprimidos. Según la gradación y la forma comercial, la sal puede ser blanca, gris, rojiza o incluso pardusca. El color se puede atribuir a las impurezas presentes, ya sea ocluidas o en la superficie de los cristales.

El cloruro de sodio puro es transparente en las regiones del infrarrojo cercano y medio. Cabe mencionar que esta sal es soluble en solventes polares e insoluble en tipos no polares. En este caso se utilizó el cloruro de sodio - BioXtra,  $\geq 99.5 \%$  (AT) de Sigma-Aldrich, como el que se muestra a continuación:

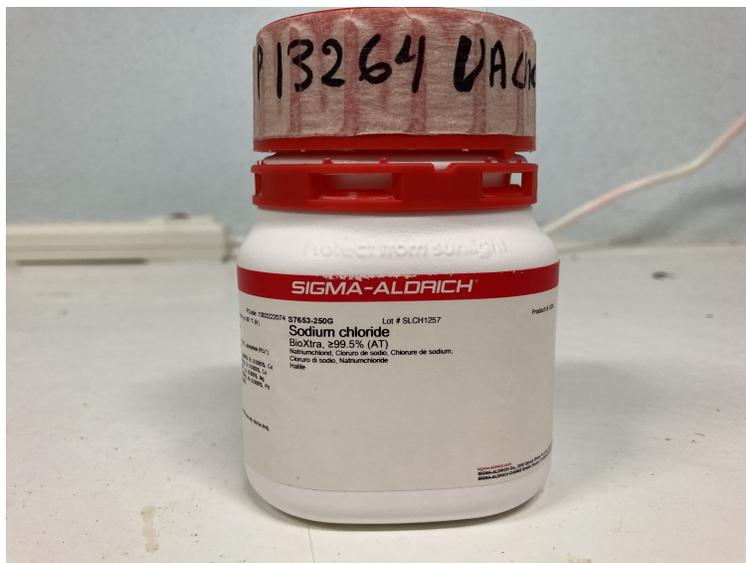


Figura 5.27: Cloruro de sodio de Sigma-Aldrich, en la versión de 250 g.

Algunas especificaciones de este producto se reúnen en la siguiente tabla:

Especificación (1)	NaCl (2)
Color	Blanco
Forma	Polvo
Peso de la fórmula	58.44 g/mol
Solubilidad (Color)	Sin color (1 M en $H_2O$ )
Solubilidad (Turbidez)	Claro (1 M en $H_2O$ )
pH	5.0 - 8.0 (1 M en $H_2O$ a 20 °C)

Tabla 5.8: Especificaciones del cloruro de sodio de Sigma-Aldrich. Fuente: [https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/368/979/S7653-BULK\\_-----SIAL-----.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/specification-sheets/368/979/S7653-BULK_-----SIAL-----.pdf)

### Proceso de deposición polimérica

Los polielectrolitos (PEs, por sus siglas en inglés), también conocidos como poliones, son polímeros con grupos monoméricos cargados que pueden disociarse en un macroión cargado y pequeños contraiones cuando el polielectrolito se disuelve en un solvente polar (Barrat & Joanny, 1996, Kuhn et al., 1948). Dicho de otra forma, un polielectrolito puede ser entendido como una macromolécula disuelta en agua o en un disolvente polar que recibe una gran cantidad de cargas elementales distribuidas a lo largo de la cadena macromolecular. El grado de disociación está controlado por algunos parámetros como el pH de la solución, la temperatura, la fuerza iónica (Sui, 2004). Los polielectrolitos débiles se disocian más o menos dependiendo del pH, mientras que los polielectrolitos fuertes se disocian completamente independientemente del pH de la solución. Estos polímeros cargados son, en muchos casos, empleados en la naturaleza, y no solo el ADN, sino también las proteínas y la celulosa pueden clasificarse como PEs.

Por otro lado, los complejos de polielectrolitos son aquellos formados por la asociación entre polielectrolitos con cargas opuestas (Chollakup et al., 2010). Las interacciones electrostáticas entre los polielectrolitos y el aumento de la entropía resultante de la liberación de contraiones son las principales fuerzas impulsoras de dicha complejación (Hara, 1993). La formación de tales complejos se ve afectada por muchos factores, que incluyen el peso molecular y concentración del polímero además de la fuerza iónica y pH de la solución. De acuerdo con Soto & Oliva, (2012), si se mezclan dos polielectrolitos de cargas opuestas, estos pueden gelificar o precipitar dependiendo de su concentración, fuerza iónica y pH de la solución; el producto se denomina complejo coacervado o poliiónico. La morfología de los complejos de polielectrolitos está dictada por el peso molecular, el solvente y la fuerza iónica, y toma la configuración de escalera o de “huevos revueltos” (Drogoz et al., 2007, Kötz et al., 1992, Lazutin et al., 2012). El modelo de escalera asume que las cadenas son lo suficientemente flexibles para una alta interacción entre ellos para cerrar juntos. En la configuración más común de huevos revueltos, las unidades con cargas opuestas forman pares de iones; sin

embargo, las cadenas se mezclan aleatoriamente (enredadas) en forma globular. Por otro lado, cabe mencionar que existen trabajos en los que se han combinado ambos modelos para describir la morfología completa del complejo polielectrolítico, tales como el presentado en Cranford et al., (2010):

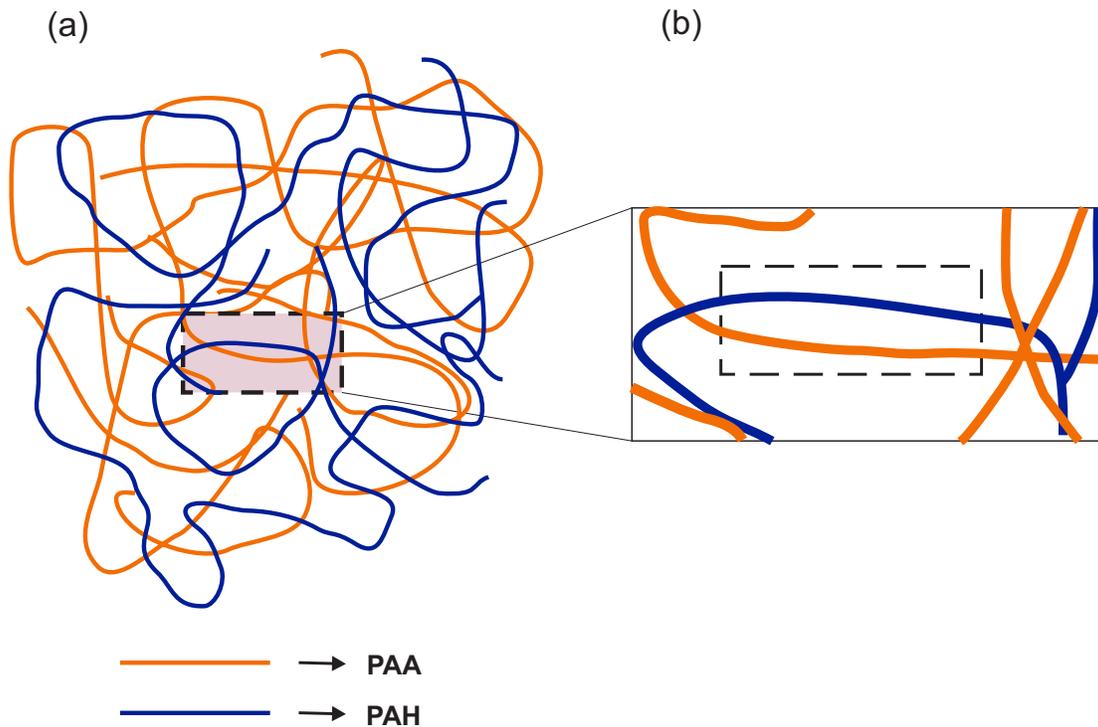


Figura 5.28: (a) Esquema de un compuesto polielectrolítico de polímeros PAA y PAH orientados aleatoriamente (modelo “revuelto”). Los polímeros constituyentes típicos consisten en miles de monómeros enlazados, con una longitud total del orden de micrómetros. (b) Se asume un modelo tipo escalera para los segmentos alineados en el compuesto formado. Fuente: Cranford et al., (2010).

### Autoensamblaje capa por capa

Desde el primer informe de Decher et al., (1997), el autoensamblaje capa por capa (LbL, por sus siglas en inglés), también conocido como auto-ensamblaje electrostático (ESA, por sus siglas en inglés), de polielectrolitos se ha considerado como la forma más sencilla y conveniente de fabricar películas delgadas multicapa con un espesor bien definido y composición química. La principal fuerza impulsora para el autoensamblaje LbL de polielectrolitos es la interacción electrostática entre los polielectrolitos con carga opuesta (Steitz et al., 2001).

Esté método puede usarse para depositar complejos de polielectrolitos en superficies mediante una adsorción secuencial que involucra soluciones de un polication<sup>j</sup> y polianión, además proporciona una combinación única de las propiedades del complejo debido a la naturaleza reticulada iónicamente del ensamblaje multicapa delgado. Debido a la simplicidad de su uso y modificación, el método se puede aplicar en diferentes superficies y estructuras.

Las interacciones secundarias (no electrostáticas) como la transferencia de carga, los enlaces de hidrógeno, las interacciones de Van Der Waals y las fuerzas hidrofóbicas también juegan un papel importante durante la formación de películas multicapa (Cheung et al., 1997, Fu et al., 2002, Zhang et al., 2007).

Se pueden utilizar una variedad de materiales para el autoensamblaje capa por capa, tales como: macromoléculas, moléculas orgánicas pequeñas, partículas de látex e incluso compuestos inorgánicos. Dependiendo del material seleccionado, las películas multicapa obtenidas pueden poseer diferentes funcionalidades y tener aplicaciones potenciales en biodetección, catálisis, separaciones de membrana, y dispositivos ópticos. La investigación, el control de las propiedades físicas y el comportamiento de crecimiento de las películas multicapa LbL son, por lo tanto, de gran importancia para sus aplicaciones reales. Se han estudiado intensamente las influencias de la densidad de carga de los polielectrolitos y la calidad del solvente en la formación de películas multicapa LbL de polielectrolitos solubles en agua. Se ha identificado una densidad de carga mínima crítica por debajo de la cual no se ha informado crecimiento multicapa (Hoogeveen et al., 1996a, Hoogeveen et al., 1996b, Arys et al., 1998). Las investigaciones sugirieron que las densidades de carga coincidentes entre los polielectrolitos utilizados para construir la película podrían desempeñar un papel más importante en el proceso de ensamblaje LbL (Bertrand et al., 2000, Fischer et al., 1999). El trabajo teórico ha demostrado que las cadenas de polielectrolitos en solventes pobres formarían estructuras similares a collares que consisten en glóbulos altamente colapsados

---

<sup>j</sup>De acuerdo con Riquelme et al., (2006), los policationes son oligómeros o polímeros orgánicos de origen natural o sintético, portadores de gran cantidad de cargas positivas (cargas catiónicas) a pH neutro. En contraparte, los polianiones pueden ser definidos como polímeros de origen natural o sintético que son portadores de gran cantidad de cargas negativas (cargas aniónicas).

separados por segmentos estirados o cadenas (Dobrynin et al., 1996, Lyulin et al., 1999, Micka et al., 1999).

Por otro lado, también se sabe que la disminución de la calidad del solvente resultó en la formación de películas progresivamente más gruesas (Poptoshev et al., 2004). Cuando se acercaba al punto de precipitación, el espesor de la capa (y, por lo tanto, de la película) aumentaba considerablemente y las películas mostraban un patrón de crecimiento exponencial. Hasta ahora, la mayoría de los estudios se han centrado principalmente en el autoensamblaje LbL de polielectrolitos solubles en agua. Se ha dedicado menos investigación a los sistemas no acuosos. Solo unos pocos estudios han informado los efectos de la calidad del solvente y la composición del solvente en el comportamiento de crecimiento y las propiedades de las películas multicapa fabricadas con polielectrolitos insolubles en agua (Zhang et al., 2004, Wang et al., 2004). Muchos polielectrolitos insolubles en agua generalmente contienen grupos funcionales especiales, que tienen aplicaciones potenciales en dispositivos eléctricos, ópticos y fotónicos (Wu et al., 1999). Por lo tanto, también es significativo desde el punto de vista de la investigación fundamental y los aspectos técnicos para investigar los comportamientos de autoensamblaje de tales polielectrolitos insolubles en agua.

Con el rápido desarrollo en el área de materiales, se han sintetizado decenas de miles de materiales de detección en las últimas décadas, lo que promovió en gran medida el avance de los dispositivos de detección. Polímeros, nanocables, materiales bidimensionales, grafeno, nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés), nanomateriales, etc (Yin et al., 2018). A continuación se discutirá en detalle el papel que juegan los polímeros en el ámbito de la detección.

### **Polímeros sensibles al pH**

Los polímeros sensibles a estímulos son una clase de polímeros que pueden autoensamblarse o sufrir transiciones de fase o cambios morfológicos a través de cambios físicos o químicos en respuesta a pequeños cambios externos en el medio ambiente. También han sido nombrados polímeros inteligentes o ambientalmente sensibles (Kocak et al., 2017).

Más concretamente, el término “polímeros sensibles al pH” se usa comúnmente para describir polímeros que tienen residuos ácidos o básicos ionizables cuya ionización depende del pH de la solución (Kocak et al., 2017). El tema de los polímeros sensibles al pH se ha vuelto muy popular en los últimos años, y año tras año se han agregado nuevos estudios. Estas propiedades únicas de los sistemas de polímeros sensibles al pH los hacen muy útiles en diversas aplicaciones, como administración de fármacos, administración de genes, sensores, superficies, membranas y cromatografía. Los polímeros sensibles al pH pueden tener estructuras lineales, ramificadas o de red. Pueden mostrar diferentes respuestas a las condiciones de solución y diferentes comportamientos de autoensamblaje dependiendo de sus estructuras. Por ejemplo, un cambio de pH puede causar (des)protonación de grupos funcionales en cadenas de polímeros. En algunos casos, puede causar floculación, colapso-extensión de cadena y precipitación de homopolímeros. Así pues, teniendo en cuenta estas características, podemos redefinir más concretamente a los polímeros sensibles al pH como polielectrolitos que incluyen en su estructura grupos ácidos o básicos débiles que aceptan o liberan protones en respuesta a un cambio en el pH ambiental. Los polímeros que tienen grupos ácidos o básicos como carboxilo, piridina, sulfónico, fosfato y aminas terciarias se describen típicamente como polímeros sensibles al pH porque la ionización de los grupos con el cambio de pH da como resultado un cambio en la estructura (Kocak et al., 2017). En general, los polímeros de monómeros básicos sensibles al pH se comportan como polímeros catiónicos en condiciones ácidas y los polímeros con monómeros ácidos se comportan como polímeros aniónicos en condiciones básicas.

Existen dos tipos de polímeros sensibles al pH. Uno son los polímeros con grupos ácidos y el otro son los polímeros con grupos básicos. Tales grupos ácidos/básicos débiles aceptan protones a pH bajo y los liberan a pH alto, tal como se muestra en la Figura 5.29. Por lo tanto, adquieren una naturaleza polielectrolítica a valores de pH ácidos o básicos dependiendo de sus valores de  $pK_a$ , este tipo de polímeros se explican a continuación (Kocak et al., 2017):

- **Polímeros con grupos ácidos:** Dentro de esta categoría se encuentran los polímeros que contienen los siguientes grupos: carboxílicos, ácido sulfónico, áci-

do fosfónico y ácido borónico, respectivamente. El grupo carboxilo es un grupo funcional que consta de un carbonilo y una unidad de hidroxilo. En particular, los grupos carboxílicos ácidos débiles pierden protones a valores de pH básicos, lo que da como resultado una alta densidad de carga y un hinchamiento del polímero (Yin et al., 2018), además de la formación de polielectrolitos aniónicos. A pH bajo (ácido), los grupos carboxílicos aceptan protones, lo que da como resultado una macromolécula sin carga y una contracción del volumen (deshinchamiento) del polímero (Yin et al., 2016). Entre los poliácidos sensibles al pH, el poli(ácido acrílico) y el poli(ácido metacrílico) se han informado con mayor frecuencia.

- **Polímeros con grupos básicos:** En contraste con la propiedad de hinchamiento inducida por álcalis mencionada anteriormente de los grupos funcionales de ácido carboxílico, los grupos funcionales amino muestran caracteres de hinchamiento inducidos por ácido (Yin et al., 2018). Por lo tanto, su respuesta al pH es opuesta a la de los polímeros que contienen grupos carboxilo. Las polibases débiles, que experimentan transiciones de ionización/desionización de  $\text{pH} \sim 7-11$ , se utilizan como polímeros sensibles al pH. Los grupos amina se encuentran en sus cadenas laterales. Estos grupos aceptan protones a valores de pH bajos formando polielectrolitos y liberándolos en condiciones básicas.

En este trabajo de tesis se usaron como polimeros sensibles el poli(clorhidrato de alilamina) y el poli(ácido acrílico). El PAA se ha usado en la fabricación de sensores de pH de fibra óptica debido a que su hinchamiento induce el cambio de índice de refracción en la película de polímero (Gu et al., 2009). Ambos son polielectrolitos débilmente cargados conocidos como polication y polianión, respectivamente, que forman complejos en bajas concentraciones de sal y pH neutro (Chollakup et al., 2010), su estructura química se muestra en la Figura 5.29:

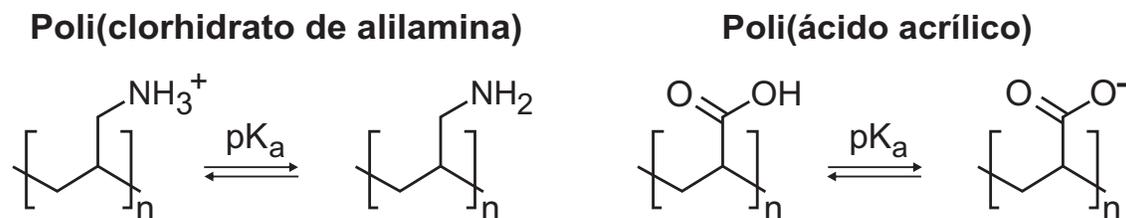


Figura 5.29: Estructura química del poli(ácido acrílico) y poli(clorhidrato de alilamina) bajo diferentes niveles de pH. Fuente: (Boas et al., 2015).

Los cambios químicos en los grupos funcionales del PAA y PAH (ácido carboxílico y amino) permiten la formación de complejos de polielectrolitos. A pH neutro, la amina se protona a amonio ( $NH_3^+$ ) y el ácido carboxílico se desprotona a carboxilato ( $COO^-$ ). Se pueden generar entrecruzamientos iónicos locales de  $NH_3^+ - COO^-$  y se forman complejos de polielectrolitos (Chia et al., 2009). El ensamblaje capa por capa de polielectrolitos con cargas opuestas se ve facilitado por la formación de estos complejos insolubles en agua entre policationes y polianiones a través de las atracciones iónicas entre los grupos carboxilato y amonio (Mallwitz & Laschewsky, 2005, Picart et al., 2005), mejorando así la estabilidad. Sin embargo, el complejo de polielectrolitos solo permanece estable en condiciones restrictivas. A pH bajo, los grupos funcionales protonados amonio y ácido carboxílico ya no pueden formar interacciones iónicas. Solo están presentes enlaces de hidrógeno débiles y locales, por lo que la naturaleza desordenada de la complejación espontánea conduce al desensamblaje y disolución de las macromoléculas PAA y PAH. Caracterizar la flexibilidad o rigidez de esas macromoléculas es de fundamental importancia para describir su estructura y dinámica. La longitud de persistencia de la cadena simple de PAA y PAH, a pH bajo (rango de 0 a 4) es casi constante, 4 Å para PAA y 12 Å para PAH debido a las mayores fuerzas de repulsión entre los grupos de amonio que afectan la rigidez (Cranford & Buehler, 2012). En el método de autoensamble LbL, ha habido mucha investigación experimental sobre la fabricación y la estructura del complejo PAA y PAH y sus respectivos grupos funcionales. Los mecanismos exactos que subyacen a la formación de películas compuestas a nanoescala aún no están del todo claros, aunque se ha propuesto un modelo de estructura multicapa interna altamente enredada e interpenetrada (Shiratori & Rubner, 2000), la cual es comúnmente aceptada. Los cálculos computacionales

han sugerido que los fragmentos cortos dispuestos en una alineación similar a una escalera (Cranford et al., 2010), aseguran la estabilidad del complejo PAA y PAH. El ensamblaje LbL puede sufrir un equilibrio de electrostática y enlaces de hidrógeno, lo que facilita el desarrollo de materiales ajustables que muestran un comportamiento de expansión (hinchamiento) en respuesta a estímulos externos (Chia et al., 2009).

El proceso experimental comúnmente usado para depositar bicapas de polímeros con cargas opuestas (policación y polianión) mediante el método capa por capa se describe a continuación (Gu et al., 2009, Yin et al., 2018):

1. El sustrato (fibra óptica) se trata previamente mediante solución piraña ( $H_2SO_4$  y  $H_2O_2$  en una concentración de 7:3) o hidróxido de sodio (o potasio) con el fin de obtener una superficie cargada negativamente.
2. El sustrato se sumerge en una solución policatiónica por un lapso de 4 minutos, con el propósito de formar la primera monocapa.
3. La fibra se lava con agua desionizada durante 1 minuto con el propósito de retirar el exceso de moléculas.
4. El sustrato se sumerge en una solución polianiónica durante 4 minutos, con esto se consigue la formación de la segunda monocapa, y con ello la creación de la primera bicapa.
5. La fibra se lava nuevamente con agua desionizada.
6. Se repiten los pasos 2 al 5 hasta obtener el número de bicapas deseado.

La Figura 5.30 muestra esquemáticamente la configuración experimental y la serie de pasos seguidos en este proceso:

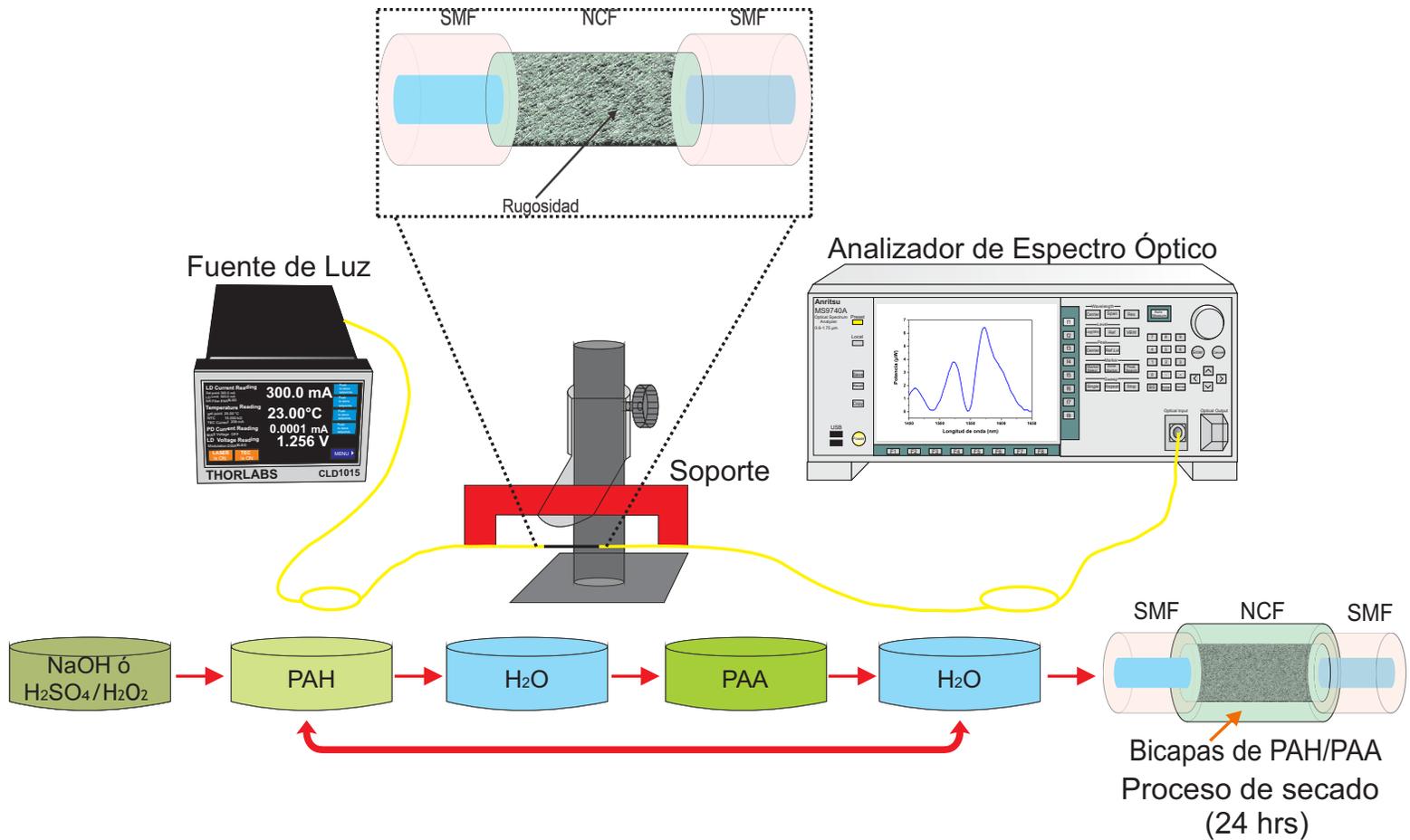


Figura 5.30: Montaje experimental usado para la deposición del recubrimiento polimérico mediante el método LbL convencional.

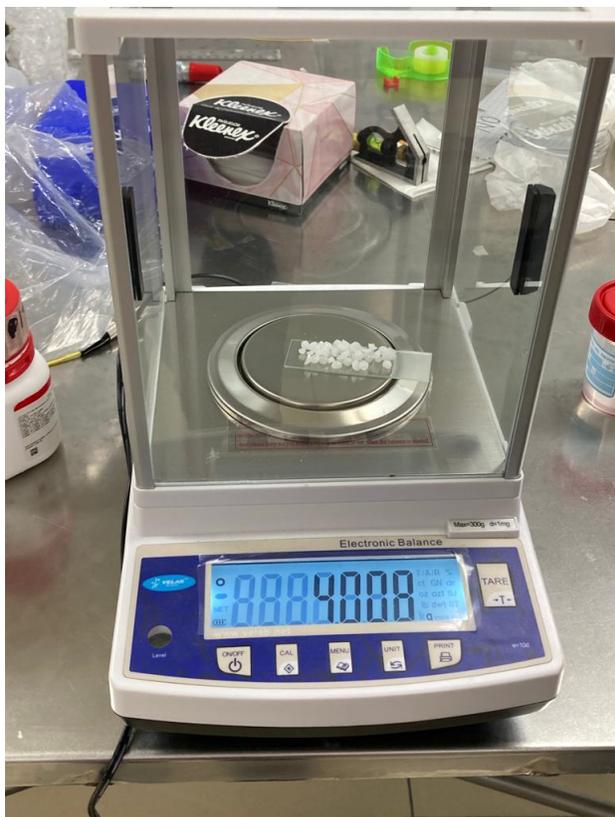
En este trabajo de tesis se propone el uso del *método LbL modificado*, que consiste en una técnica cuya principal diferencia radica en mezclar los dos polímeros cargados en una misma solución, en vez de trabajarlos separadamente como sugiere el método LbL convencional. Esto permite, entre otras cosas, un ahorro de tiempo considerable en el proceso de deposición de los polímeros, sobre todo en el caso en el que se pretenda depositar un número importante de capas. Este método se describe a detalle a continuación.

### Método LbL modificado

Para la implementación del método LbL modificado se preparó una mezcla la cual consta de agua desionizada, cloruro de sodio (NaCl), PAH y PAA, ambos de Sigma

Aldrich, con una relación de mezcla de PAH y PAA en una concentración de 1:1. El cloruro de sodio se utiliza para la elaboración de películas formadas por polielectrolitos débiles (como el PAA y el PAH), para garantizar la fuerza iónica entre cada molécula de la mezcla polimérica. El aumento de la concentración de sal provoca un cambio de un precipitado sólido a una fase fluida coacervada, y finalmente se obtiene una solución polielectrolítica monofásica (Chollakup et al., 2010). En este sentido, las proporciones de estos reactivos usadas para la preparación de la mezcla fue de 2 g para 1 L de agua desionizada, de acuerdo con Gu et al., (2009). Como se mencionó anteriormente, la mezcla conjunta de estos reactivos es el punto crucial del método LbL modificado, pues permite mejorar las condiciones de interacción intermolecular entre ellos. Cabe mencionar que también se preparó una solución acuosa de hidróxido de sodio con agua desionizada, las proporciones usadas en este caso fueron de 4 g de hidróxido para 100 ml de agua desionizada. Esta mezcla servirá para cargar negativamente la superficie de la fibra, previo a la deposición de la mezcla de polímeros.

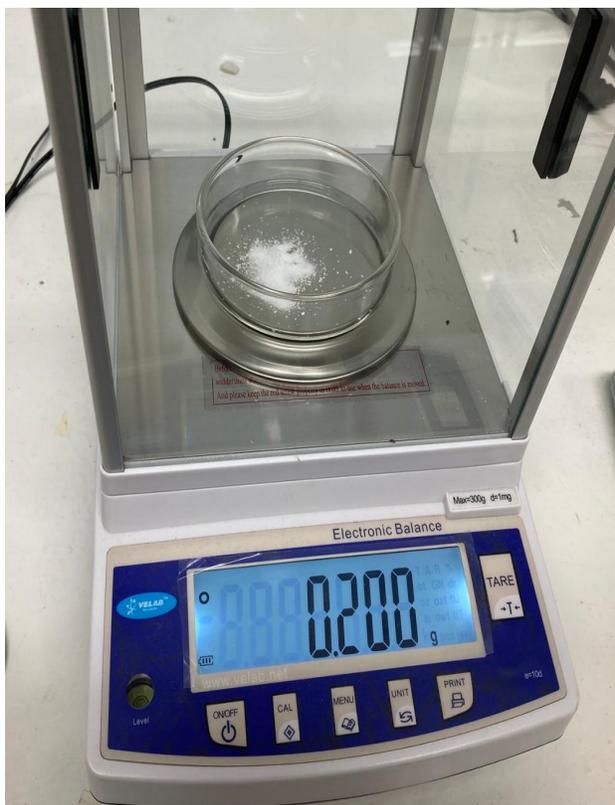
Se comenzó por pesar la cantidad de polímeros (PAA y PAH), de hidróxido y cloruro de sodio que se necesitaba para el proceso, mediante una báscula electrónica. El proceso de pesaje de estos reactivos, para una solución con 100 ml de agua desionizada, se muestra en la Figura 5.31:



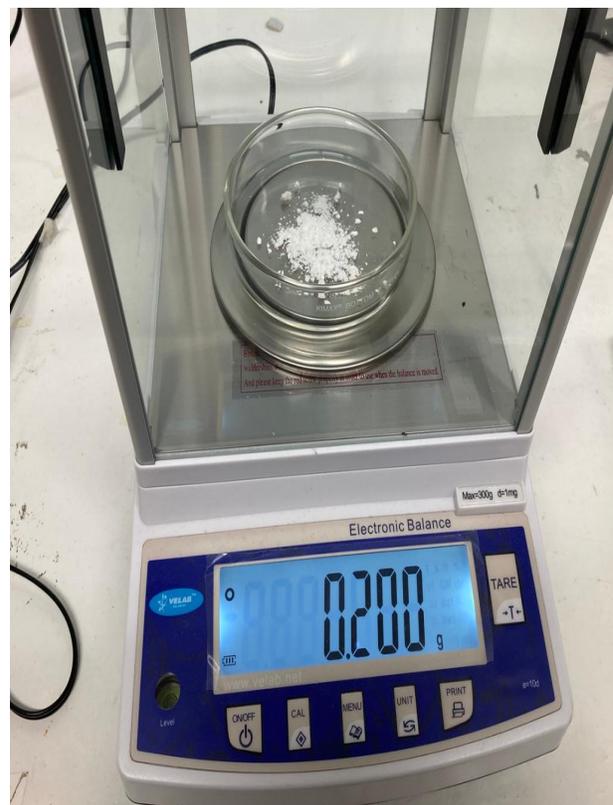
(a) Pesaje del hidróxido de sodio.



(b) Pesaje del cloruro de sodio.



(c) Pesaje del PAA.



(d) Pesaje del PAH.

Figura 5.31: Proceso de pesaje de los reactivos.

Una vez pesados todos los reactivos, se procedió a depositar en un solo recipiente las proporciones correspondientes de PAA, PAH y cloruro de sodio, para posteriormente disolverlas uniformemente en la solución de 100 ml de agua desionizada a 60 rpm durante 2 minutos, con ayuda del agitador magnético, como se muestra a continuación:



Figura 5.32: Proceso de mezcla del PAA-PAH-NaCl, a 60 rpm.

De la misma forma, el hidróxido de sodio fue disuelto en 100 ml de agua y mezclado mediante el mismo proceso a las mismas revoluciones y durante el mismo tiempo, como se muestra en la Figura 5.33:

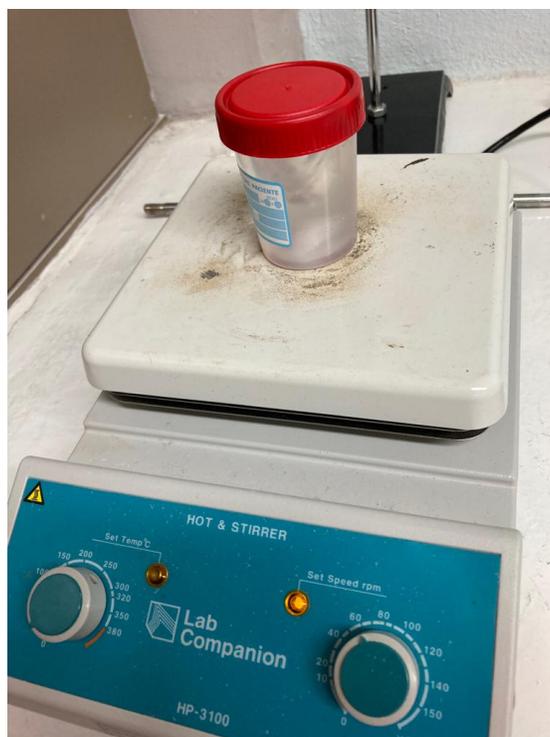


Figura 5.33: Proceso de mezcla del hidróxido de sodio, a 60 rpm.

Las mezclas resultantes se muestran a continuación:



(a) Mezcla de PAA-PAH-NaCl.



(b) Mezcla de hidróxido de sodio.

Figura 5.34: Mezclas finales.

Una vez preparadas las mezclas, se usó la configuración experimental mostrada en la Figura 5.35 con el fin de llevar a cabo el proceso de deposición de polímeros sobre la superficie de la sección multimodo reducida del dispositivo, mediante el método LbL modificado.

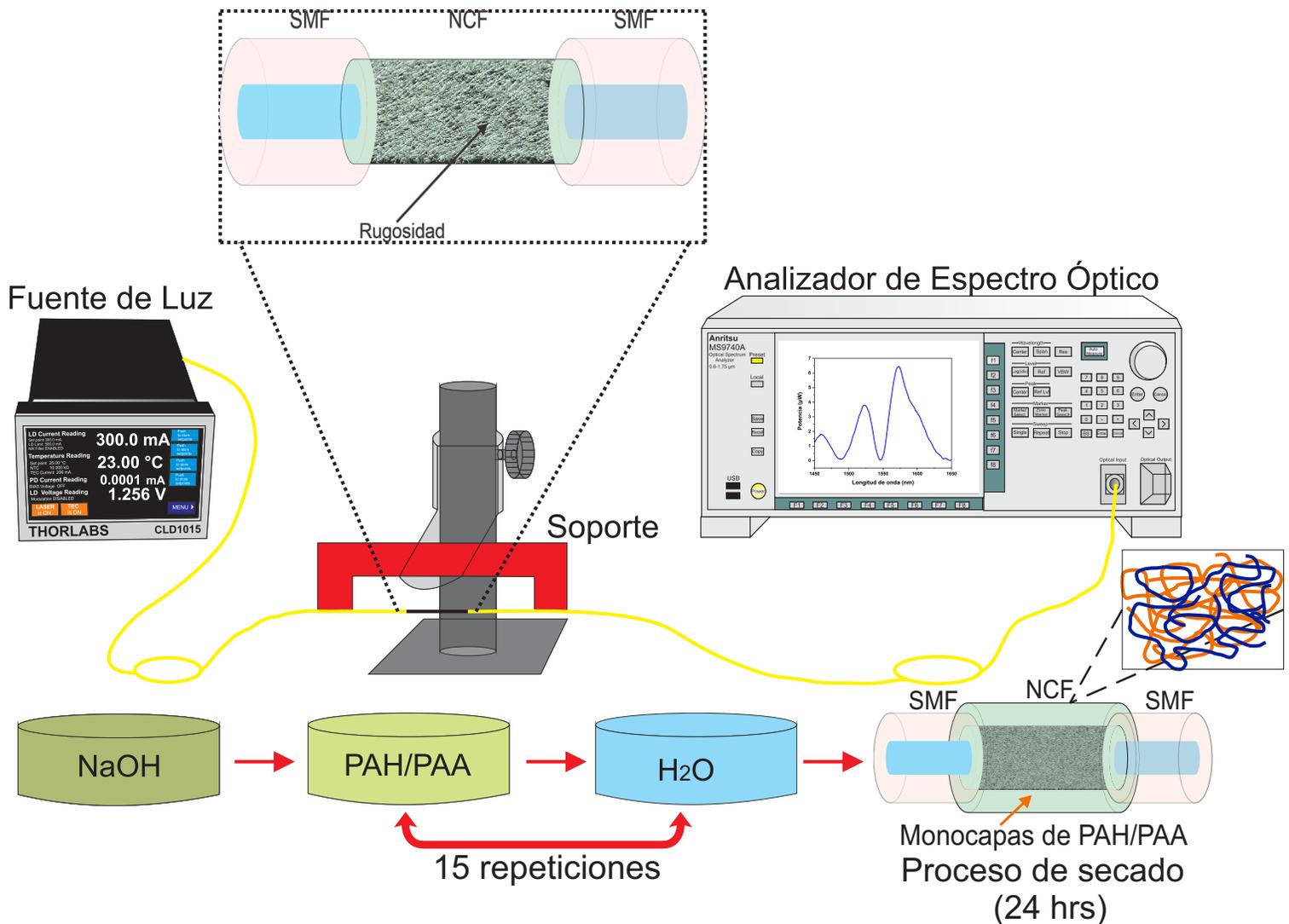


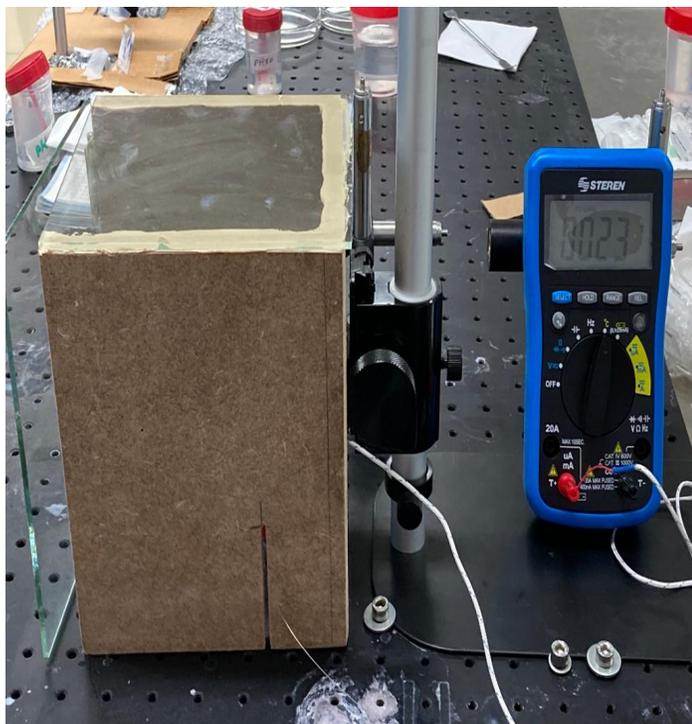
Figura 5.35: Montaje experimental usada para la deposición del recubrimiento polimérico sobre la sección multimodo mediante el método LbL modificado. Se muestra además un modelo del complejo formado por los polímeros.

Este método se implementó realizando los siguientes pasos:

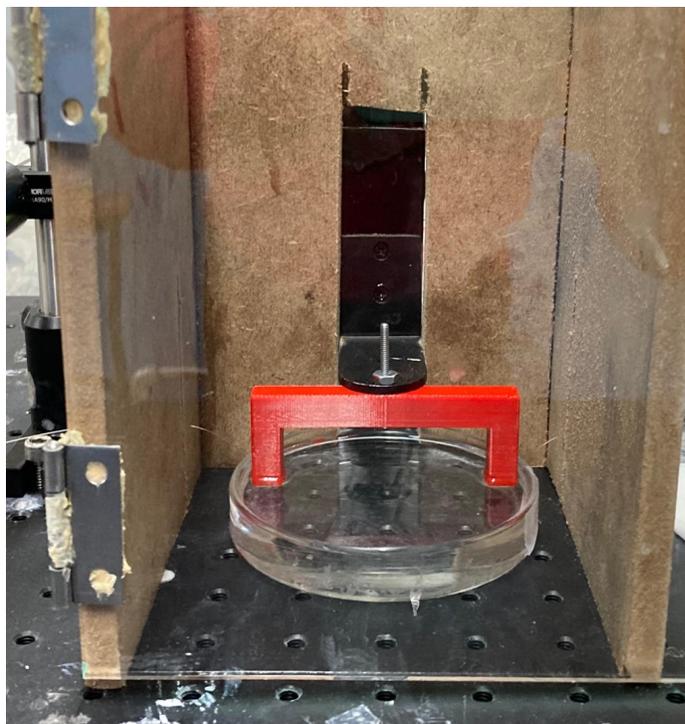
1. En primera instancia, se aisló el dispositivo basado en fibra óptica mediante una caja hecha de fibro panel de densidad media (MDF, por sus siglas en inglés) y vidrio, con el propósito de protegerlo del polvo o cualquier otra sustancia que pudiera afectar o contaminar el proceso de deposición de los polímeros.
2. Se verificó que el ambiente se encontrara a una temperatura óptima para llevar a cabo el proceso, en este caso 23 °C, de acuerdo con Socorro et al., (2014).

3. La sección multimodo del sensor se sumergió en agua desionizada durante 1 minuto para humedecer y limpiar la superficie del dispositivo de cualquier material que pudiera depositarse sobre la superficie de la fibra.
4. Posteriormente la sección multimodo se sumergió en la solución de hidróxido de sodio durante 4 minutos, y luego se dejó secar a temperatura ambiente, con esto se consiguió cargar negativamente la superficie de la fibra (Socorro et al., 2012). Desde un enfoque químico este proceso produce que los iones hidroxilo ( $OH^-$ ) queden incorporados a la superficie de la fibra, lo que mejora la adherencia de la mezcla de polímeros cargados, vía interacción electrostática.
5. Después la sección de NCF se introdujo en la mezcla de PAA-PAH-NaCl durante un lapso de 4 minutos (Gu et al., 2009). Con esto se consiguió la formación de la primera monocapa de polímeros a través de la adsorción electrostática.
6. Luego la sección multimodo se sumergió nuevamente en agua desionizada, con el fin de retirar el exceso de moléculas de la superficie de la fibra (Gu et al., 2009).
7. Finalmente se repitieron los pasos 5 y 6 alternadamente 15 veces para formar el número de monocapas deseado.

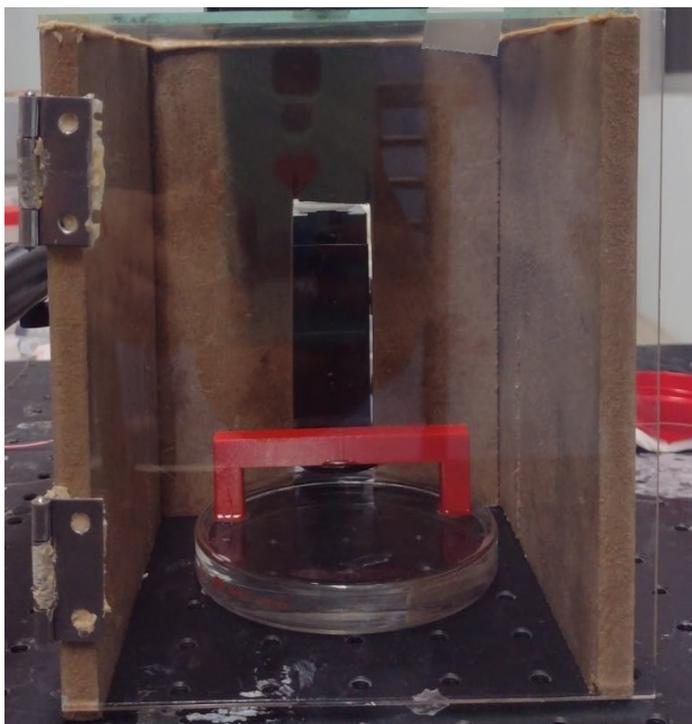
Esta serie de pasos se muestran a continuación:



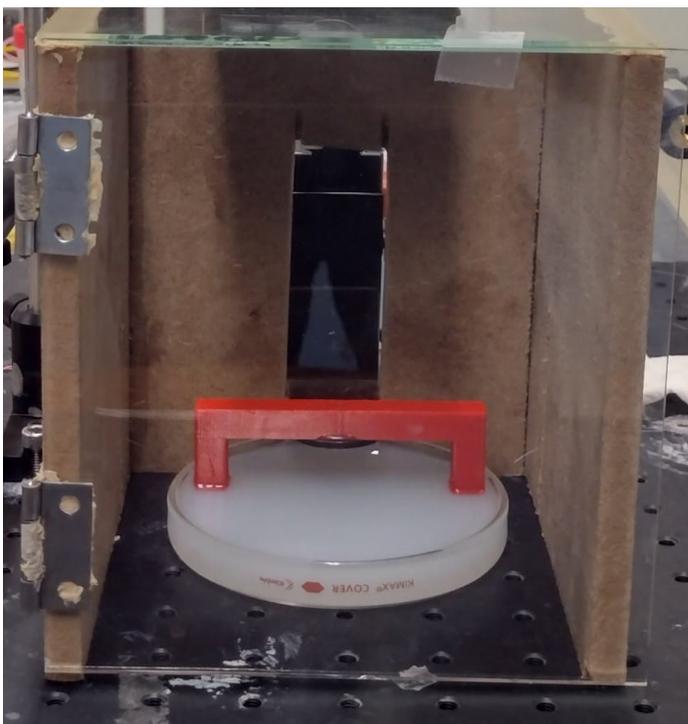
(a) Paso 1 y 2



(b) Paso 3



(c) Paso 4



(d) Paso 5

Figura 5.36: Proceso de deposición polimérico sobre la sección multimodo del dispositivo.

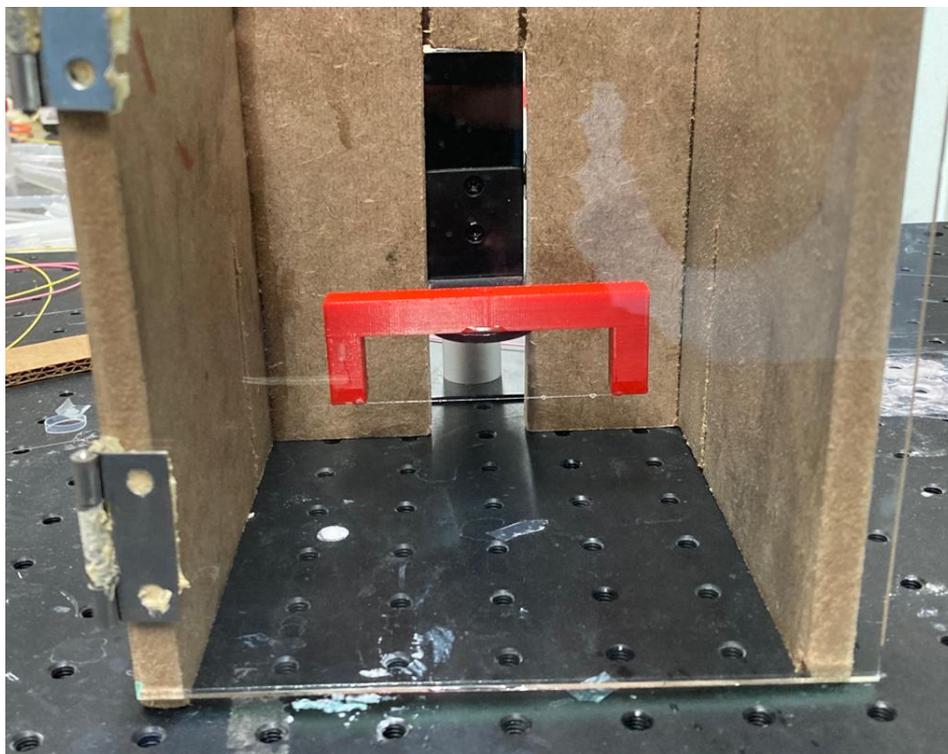


Figura 5.37: Dispositivo sensor después del proceso de deposición del recubrimiento polimérico.

Una vez finalizado el proceso de deposición, se dejó secar la sección multimodo del dispositivo durante 24 horas en el cuarto de laboratorio. Después del proceso de secado, se obtuvo el correspondiente espectro de transmisión del sensor, el cual se muestra a continuación:

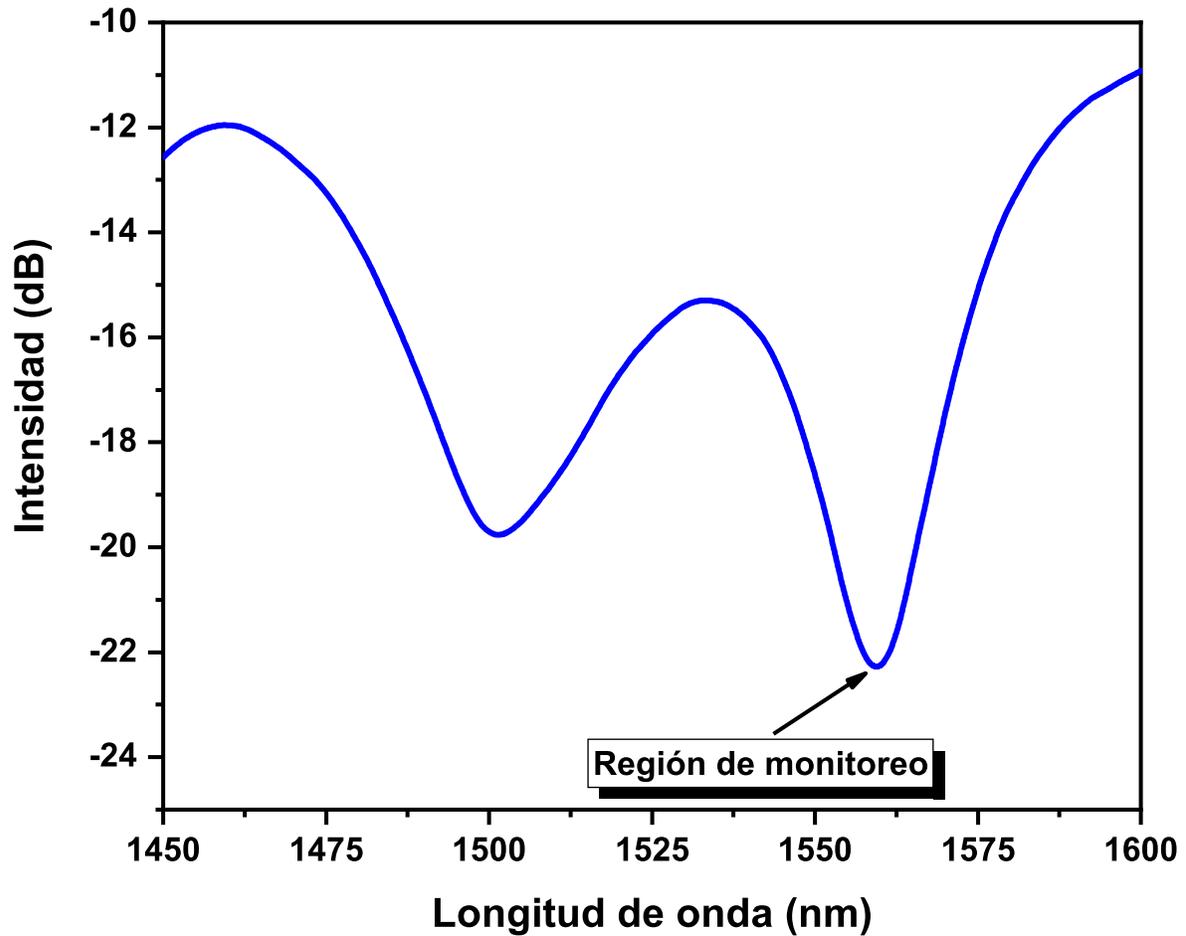


Figura 5.38: Espectro de transmisión del sensor con un recubrimiento de 15 monocapas.

Como se observa, se adquiere una intensidad mínima bien definida cercana a una longitud de onda de 1550 nm la cual se utilizó como indicador espectral para la detección de cambios de pH en el entorno, tal como se muestra en el siguiente capítulo.

# Capítulo 6

## Resultados

Una vez que los polímeros fueron depositados sobre la sección multimodo de la fibra, y posterior al proceso de secado, se procedió a la medición de pH de diversas muestras con el propósito de evaluar la respuesta espectral del sensor fabricado.

### 6.1. Pruebas de medición de pH

La configuración experimental utilizada para las pruebas de medición del pH se muestra esquemáticamente en la Figura 6.1. En esta configuración se utilizó como fuente de luz un diodo superluminiscente SLD1550S-A1 de Thorlabs (ver Figura 5.11) con un amplio rango de emisión, baja potencia y centrado en 1550 nm con un perfil espectral casi gaussiano y ondulación baja, el cual se encuentra dentro de un controlador CLD1015, como el que se muestra en la Figura 5.12. Asimismo, el espectro de transmisión del dispositivo fue monitoreado mediante un analizador de espectro óptico MS9740A de Anritsu (ver Figura 5.13), el cual ofrece una resolución óptica de alto rendimiento y mediciones de alta velocidad. En este caso se trabajó con una resolución de 0.05 nm.

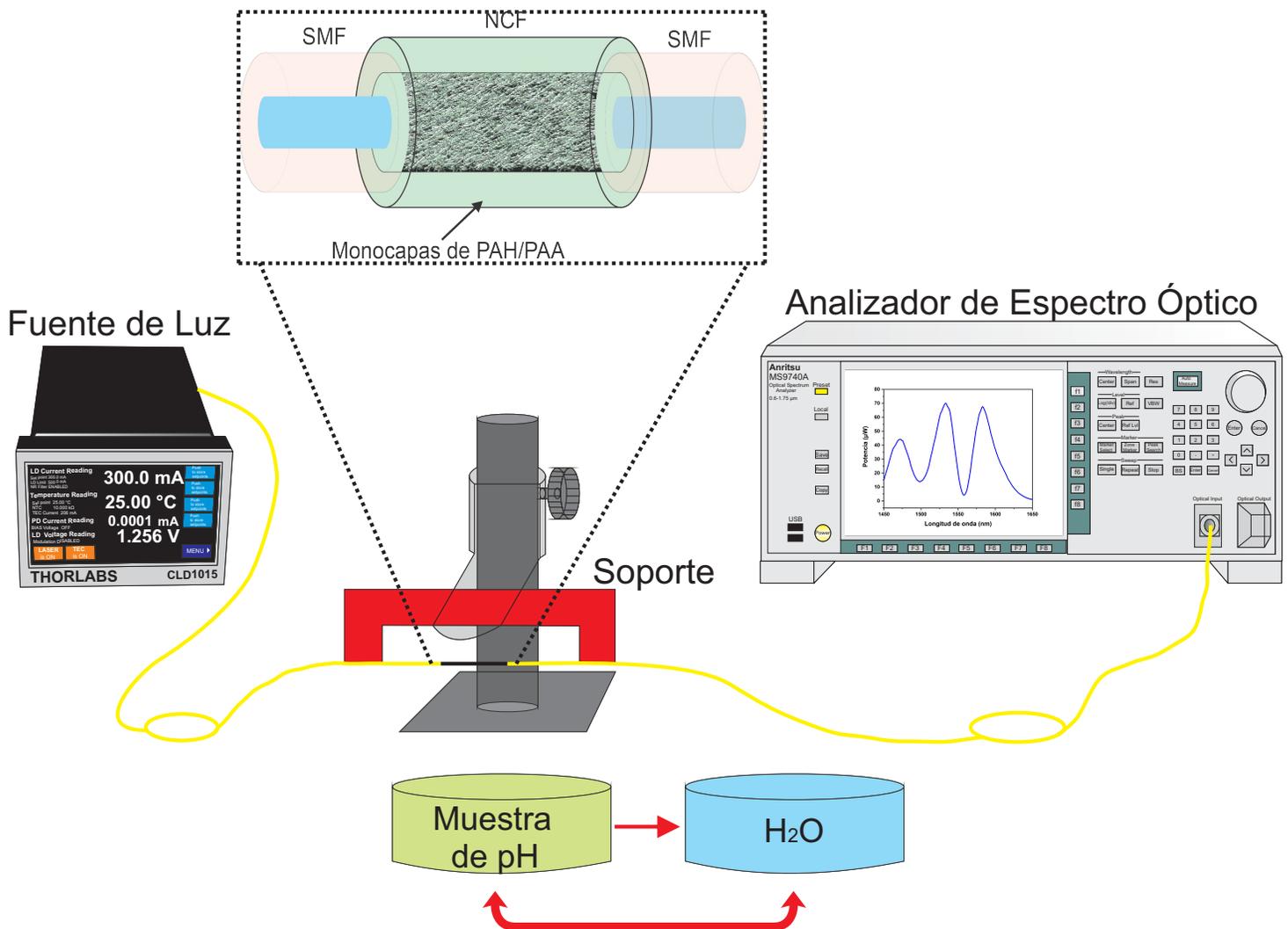


Figura 6.1: Montaje experimental usado para las pruebas de medición de pH.

Para realizar las mediciones de pH se usaron muestras de referencia de la marca Hycel, las cuales son transparentes e incoloras, en un rango de 5.0 a 11.3. Estas se muestran en la Figura 6.2:



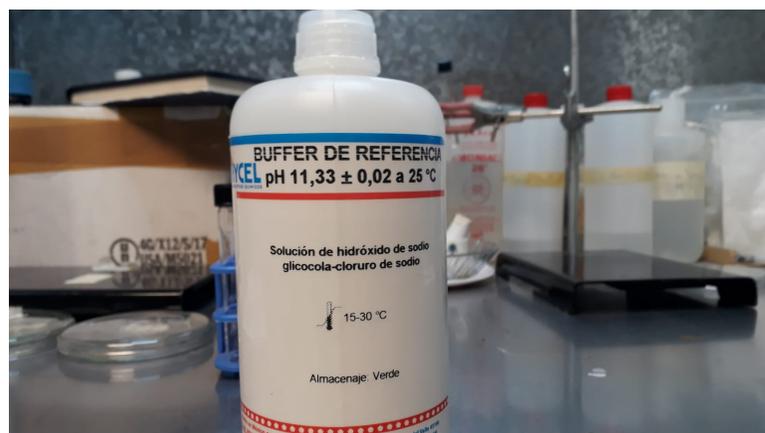
(a) Muestras de pH de 5.0 y 6.0



(b) Muestras de pH de 7.0 y 8.0



(c) Muestras de pH de 9.0 y 10.0



(d) Muestra de pH de 11.3

Figura 6.2: Muestras de referencia de la marca Hycel.

En la Tabla 6.1 se muestran algunas especificaciones de las diferentes muestras de referencia:

pH (1)	Incertidumbre (2)	Compuesto químico de la solución (3)
5.0	$\pm 0.02$ a 25 °C	Ftalato ácido de potasio-hidróxido de sodio
6.0	$\pm 0.02$ a 25 °C	Fosfatos de sodio y potasio
7.0	$\pm 0.01$	Fosfatos de sodio y potasio
8.0	$\pm 0.02$ a 25 °C	Fosfatos de sodio y potasio
9.0	$\pm 0.02$ a 25 °C	Ácido bórico, cloruro de potasio-hidróxido de sodio
10.0	$\pm 0.01$ a 25 °C	Ácido bórico, cloruro de potasio-hidróxido de sodio
11.3	$\pm 0.02$ a 25 °C	Hidróxido de sodio, glicocola-cloruro de sodio

Tabla 6.1: Especificaciones de las muestras de pH marca Hycel. El rango de temperatura recomendado para el uso de estas muestras es de 15 – 30 °C.

Cabe mencionar que el valor de pH de cada muestra se validó con ayuda de un pH-metro convencional tipo “pluma” modelo PH402, como el que se muestra a continuación:



Figura 6.3: pH-metro convencional tipo “pluma” modelo PH402.

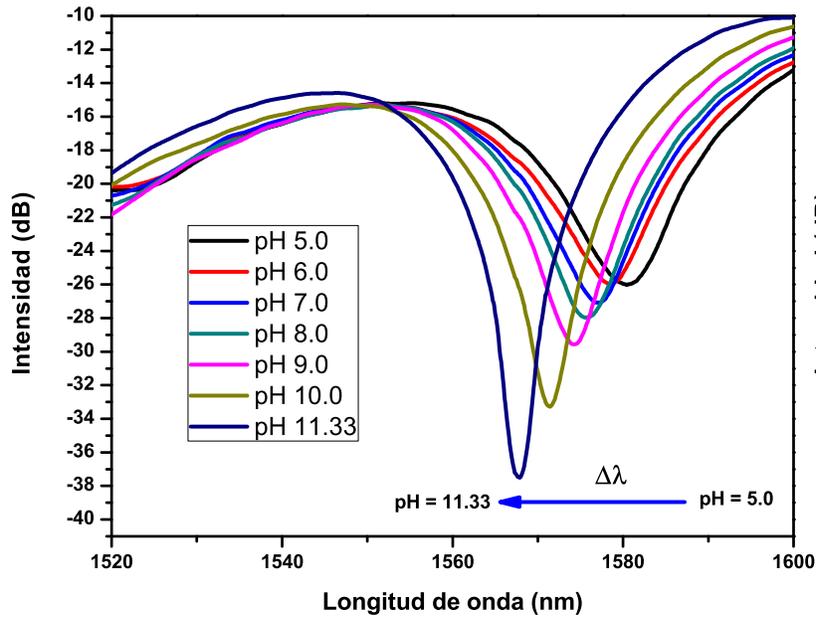
Algunas especificaciones importantes de este pH-metro se muestran a continuación:

<b>Especificaciones</b>	
Rango de operación	0.0 - 14.0
Resolución	0.01 unidad de pH
Precisión	$\pm 0.05$ unidades de pH
Calibración de pH	1 ó 2 puntos con reconocimiento automático de la muestra
Condiciones de trabajo	Temperatura: 0 a 50 °C
	Húmedad relativa: 95 % no condensada

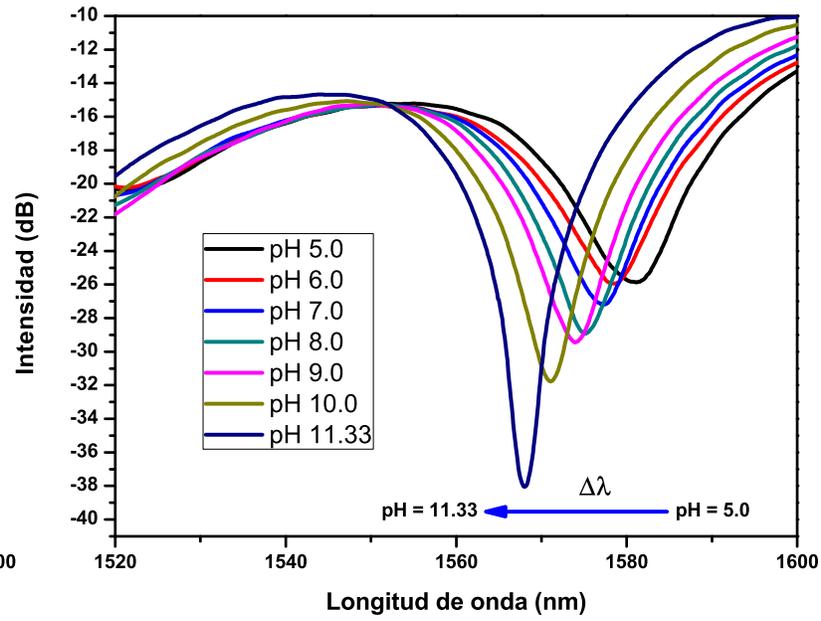
Tabla 6.2: Especificaciones del pH-metro PH402. Fuente: <https://www.conductronic.com/producto/ph402/>

Para las pruebas de medición, se sumergió la sección multimodo del sensor en una solución de pH y se registró la medición cuando el espectro de transmisión se había estabilizado. Luego, se lavó el sensor con agua desionizada, para eliminar los residuos de la muestra medida. Debemos destacar que, antes de efectuar la siguiente medición de pH se comprobó que el espectro de transmisión del dispositivo había vuelto a su posición inicial, la cual corresponde al espectro del sensor cuando es expuesto al aire (ver Figura 5.38). Esto nos asegura que, no hayan quedado residuos de la muestra anterior sobre la sección multimodo del sensor, que pudieran alterar la medición de la muestra nueva.

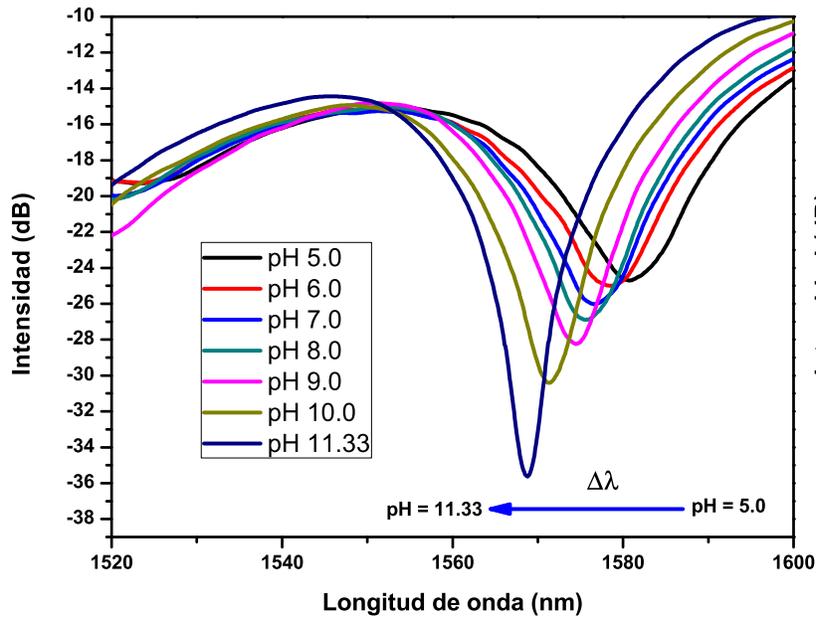
Este procedimiento se llevó a cabo para cuatro pruebas independientes, como se muestra en la Figura 6.4 , las cuales muestran una alta repetibilidad en las mediciones.



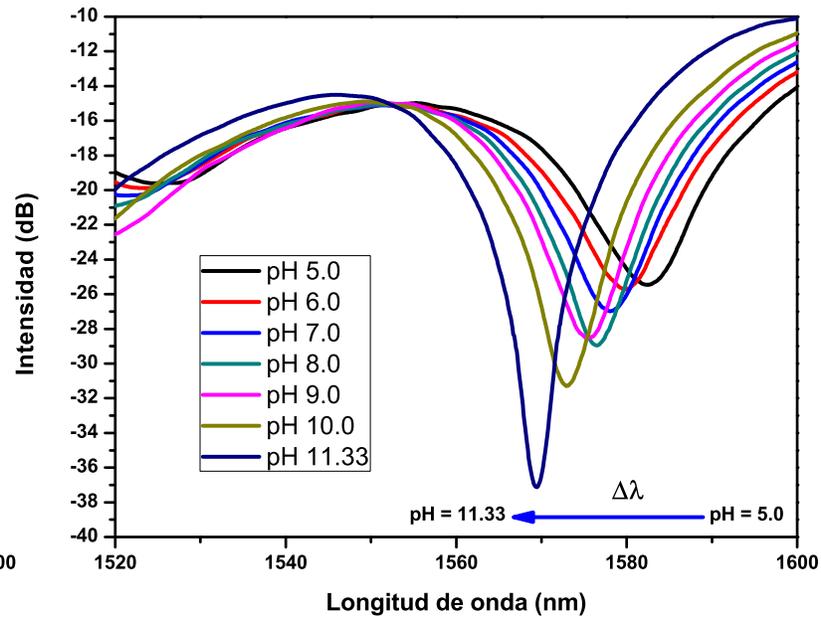
(a) Prueba 1.



(b) Prueba 2.



(c) Prueba 3.



(d) Prueba 4.

Figura 6.4: Respuesta espectral del sensor fabricado ante cambios de pH.

### 6.1.1. Pruebas de repetibilidad

La repetibilidad se define como la inconsistencia de la curva característica resultante (espectro) que se obtiene mediante mediciones continuamente repetidas bajo las mismas condiciones de operación dentro del rango completo de medición (Zhao et al., 2017). Mediante estas pruebas se registró el cambio del espectro de transmisión asociado a un valor de pH dado al realizar las diferentes pruebas de medición de pH mostradas en la Figura 6.4. Sin embargo, nuestro interés se centra especialmente en el cambio que experimenta ante estas mediciones el valor de la longitud de onda monitoreada, la cual corresponde con la longitud de onda asociada al punto mínimo del espectro mostrado en la Figura 5.38. A continuación, se muestra el registro de los cambios en el valor de dicha longitud de onda durante las cuatro pruebas de medición:

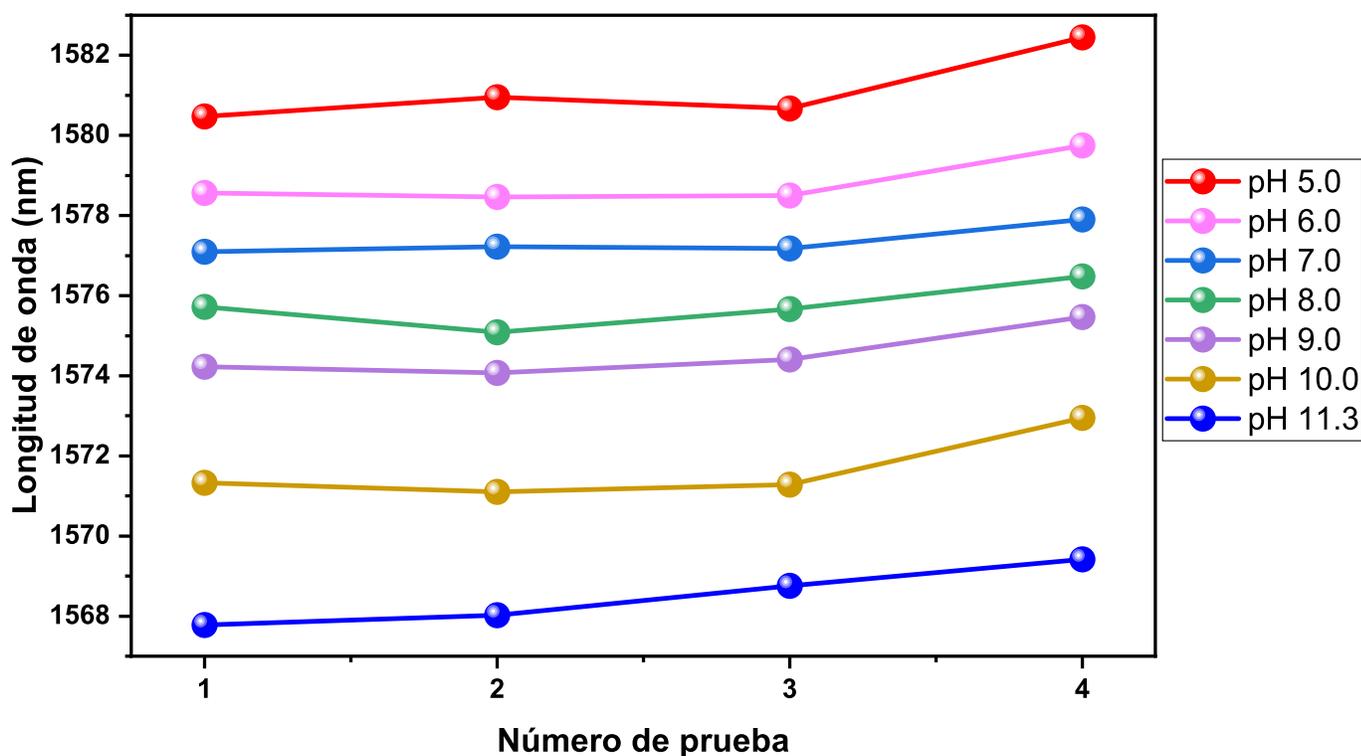


Figura 6.5: Curvas de estabilidad del sensor fabricado para cuatro pruebas de medición.

Se observa un aumento de la longitud de onda registrada para todos los valores de pH en la cuarta prueba, lo cual sugiere una extensión en el periodo de descanso del

sensor entre la tercera y la última prueba, esto debido a los constantes cambios morfológicos (hinchamiento/deshinchamiento) que experimenta el recubrimiento polimérico ante variaciones de pH en el entorno.

## 6.2. Prueba de linealidad

Uno de los parámetros más importantes a considerar en la detección con sensores químicos (y bioquímicos) es la sensibilidad ( $S$ ), la cual puede ser definida como un cambio en el parámetro de salida del sensor ( $y$ ) por un cambio en el parámetro de entrada ( $x$ ) (Dhawan et al., 2008), matemáticamente podemos expresar esta relación como:

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x}, \quad (6.1)$$

suponiendo que la relación  $y-x$  es lineal. En caso de que la relación entre el parámetro de salida y el parámetro de entrada no sea lineal, la sensibilidad no es constante y tiene diferentes valores para diferentes valores de  $x$ . En este caso la Ecuación (6.1) puede reescribirse como:

$$S = \frac{dy}{dx}, \quad (6.2)$$

evaluado en un determinado valor  $x$ .

Así pues, con el propósito de estimar la sensibilidad del sensor construido se realizan pruebas de linealidad mediante ajustes numéricos a las gráficas entre la longitud de onda relativa y los diferentes valores de pH, tal como se muestra en la siguiente sección.

### 6.2.1. Longitud de onda relativa en función del pH

El concepto de longitud de onda relativa ( $\lambda_{relativa}$ ) es de gran importancia en el ámbito de sensores basados en el desplazamiento de la longitud de onda debido a la comodidad que proporciona su uso, ya que esta nos permite trabajar con la diferencia entre una longitud de onda arbitraria y una longitud de onda de referencia, la cual suele ser una cantidad más pequeña y manejable comparada con el valor neto de la

longitud de onda arbitraria en cuestión. Esta longitud de onda característica puede calcularse fácilmente mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda_{relativa} = \lambda - \lambda_{pH \text{ minimo}}, \quad (6.3)$$

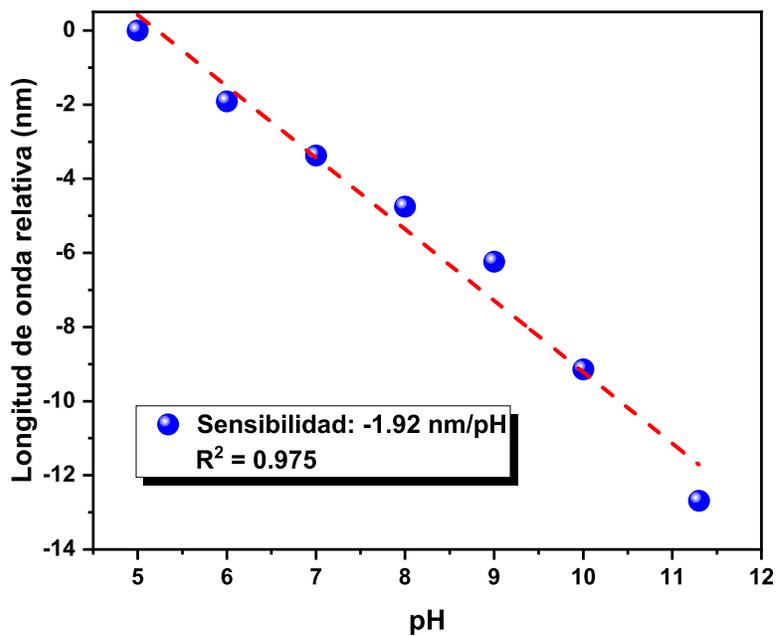
donde  $\lambda$  es la longitud de onda asociada a un valor de pH arbitrario (entre 5 y 11.3) mientras que  $\lambda_{pH \text{ minimo}}$  (longitud de onda de referencia) es el valor de la longitud de onda asociada exclusivamente al valor de pH mínimo, en este caso  $pH = 5.0$ , de esta manera podemos ver que de acuerdo a la Ecuación (6.3) la longitud de onda relativa asociada a  $pH = 5.0$  tendrá siempre un valor de  $0 \text{ nm}$ . Las longitudes de onda asociadas a cada valor de pH fueron obtenidos a partir del monitoreo del punto mínimo presente en los espectros de transmisión obtenidos de las pruebas de medición de pH, los cuales son mostrados en la Figura 6.4. Las gráficas de la longitud de onda relativa contra los diferentes valores de pH para las 4 pruebas independientes y para la prueba concatenada (la cual resulta de la unión de estas pruebas), así como sus respectivos ajustes lineales, son mostrados en la Tabla 6.3 y en las Figuras 6.6 y 6.7:

Prueba	Ajuste numérico	Incertidumbre	
		Pendiente (Sensibilidad)	Ordenada en el origen
(1)	(2)	(3)	(4)
1	$(-1.92703)x + 10.05597$	$\pm 0.13595$	$\pm 1.12889$
2	$(-1.96639)x + 9.85254$	$\pm 0.10281$	$\pm 0.85373$
3	$(-1.83669)x + 9.31222$	$\pm 0.10437$	$\pm 0.8667$
4	$(-1.91443)x + 9.29321$	$\pm 0.11707$	$\pm 0.97218$
Concatenada	$(-1.91113)x + 9.62848$	$\pm 0.05874$	$\pm 0.48781$

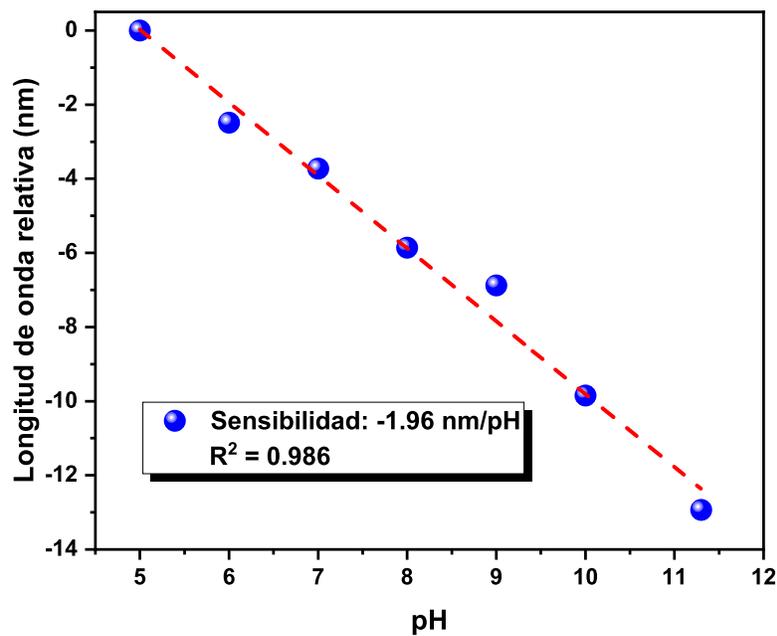
Tabla 6.3: Ajustes numéricos asociados a las prueba de medición.

Notemos que en este caso los valores de la sensibilidad y la ordenada al origen asociados al ajuste de cada prueba independiente son comparables a los obtenidos para la prueba concatenada, ya que la mayoría de ellos se encuentran dentro de los valores máximos y mínimos permitidos por las incertidumbres de dicha prueba. Además, es

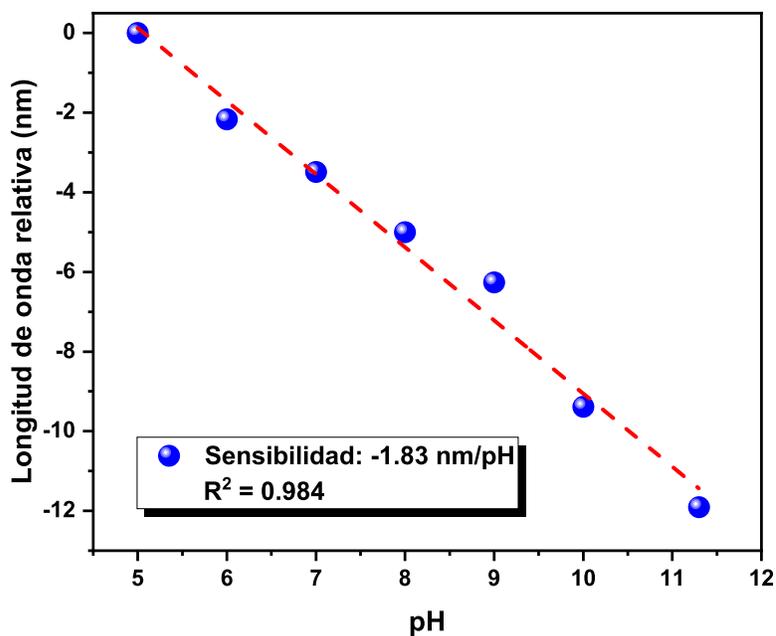
importante mencionar que el valor de las incertidumbres de la prueba concatenada se redujo aproximadamente a la mitad debido a la mayor cantidad de datos que fueron analizados durante el ajuste numérico.



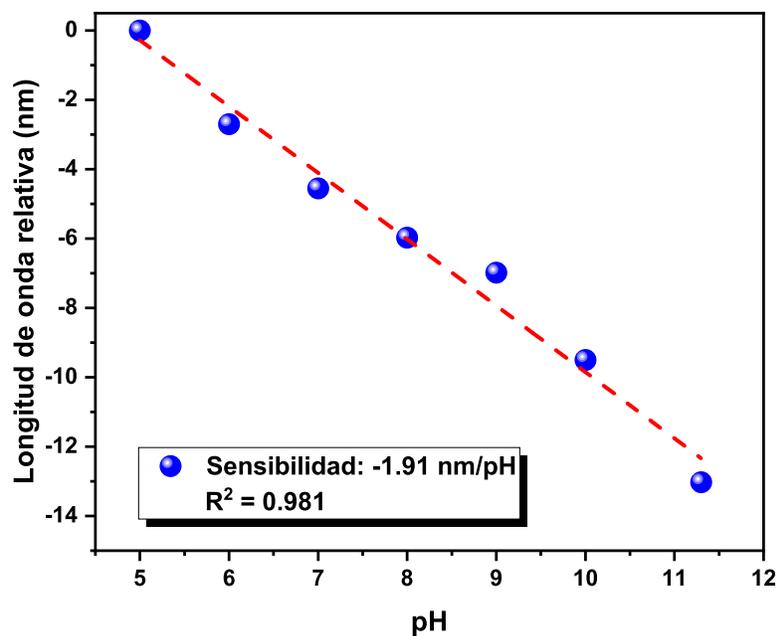
(a) Prueba 1, con una incertidumbre de  $\pm 0.13$  nm/pH.



(b) Prueba 2, con una incertidumbre de  $\pm 0.10$  nm/pH.



(c) Prueba 3, con una incertidumbre de  $\pm 0.10$  nm/pH.



(d) Prueba 4, con una incertidumbre de  $\pm 0.11$  nm/pH.

Figura 6.6: Ajustes lineales asociadas a las pruebas de repetibilidad.

Es importante aclarar que en este caso se obtienen longitudes de onda relativas con valores negativos debido a la definición de  $\lambda_{relativa}$ , dada en la Ecuación (6.3), y a que la región de monitoreo del espectro del sensor presenta un desplazamiento hacia la izquierda (esto es, hacia longitudes de onda cada vez menores) ante mediciones ascendentes de pH (ver Figura 6.4), lo cual se traduce en una relación inversa entre un determinado valor de pH y su longitud de onda asociada y por tanto en una sensibilidad negativa, tal como se muestra en las Figuras 6.6 y 6.7. Más aún, con los datos mostrados anteriormente es posible realizar un ajuste lineal generalizado que contemple los datos de las 4 pruebas, con el propósito de obtener una sensibilidad neta. Estos resultados se muestran a continuación:

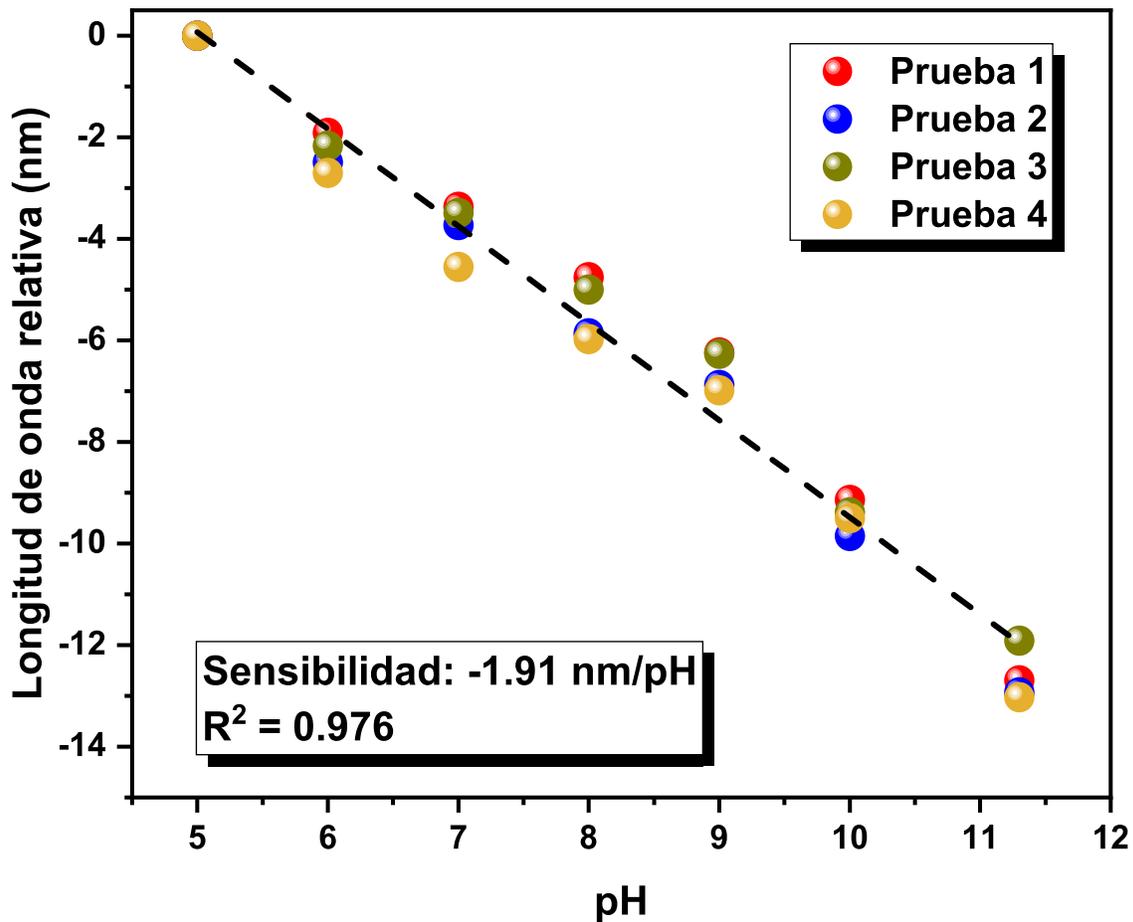


Figura 6.7: Ajuste lineal de la prueba concatenada. Se obtiene una sensibilidad de  $-1.91 \text{ nm/pH}$ , con una incertidumbre de  $\pm 0.05 \text{ nm/pH}$ .

Ahora considerando que la resolución usada en el OSA fue de 0.05 nm y al tomar en cuenta que la sensibilidad alcanzada es de: -1.91 nm/pH, se puede calcular la resolución efectiva (también conocida como límite de detección) del sensor, mediante la siguiente ecuación (Yin et al., 2011, Gu et al., 2009):

$$\text{Resolución efectiva} = \frac{\text{Resolución del OSA}}{|\text{Sensibilidad del sensor}|}. \quad (6.4)$$

Conocer el valor de este parámetro es de suma importancia ya que nos indica el cambio mínimo que puede ser detectado por el sensor (Dhawan et al., 2008). Así pues, para este caso tenemos:

$$\text{Resolución efectiva} = \frac{0.05 \frac{nm}{nm}}{1.91 \frac{nm}{pH}} = 0.026 \text{ unidades de pH}. \quad (6.5)$$

Podemos concluir que el sensor presenta una resolución efectiva óptima y competitiva, si la comparamos con la resolución ofrecida por el pH-metro comercial PH402 (dada en la Tabla 6.2), la cual tiene un valor de 0.01 unidades de pH. No obstante, el dispositivo desarrollado ofrece varias ventajas más sobre estos prototipos de pH-metros comerciales, tal como se discutió en la Sección 2.6.2 y en el Capítulo 3.

Por otro lado, a partir de estas mediciones también es factible estimar la incertidumbre en la longitud de onda registrada en la medición de un valor de pH en particular. Para ello se calculó la desviación estándar asociada al conjunto de valores de longitudes de onda (muestra) correspondientes a un único valor de pH, las cuales son obtenidas a partir de las cuatro pruebas de medición realizadas anteriormente. Dichas incertidumbres se resumen en la Tabla 6.4 y son mostradas mediante barras de error sobre las longitudes de onda registradas en la Figura 6.8:

pH (1)	Desviación estándar (2)
5.0	0.8985
6.0	0.62302
7.0	0.37005
8.0	0.5702
9.0	0.63211
10.0	0.86234
11.3	0.74447

Tabla 6.4: Desviación estándar asociado a cada valor de pH.

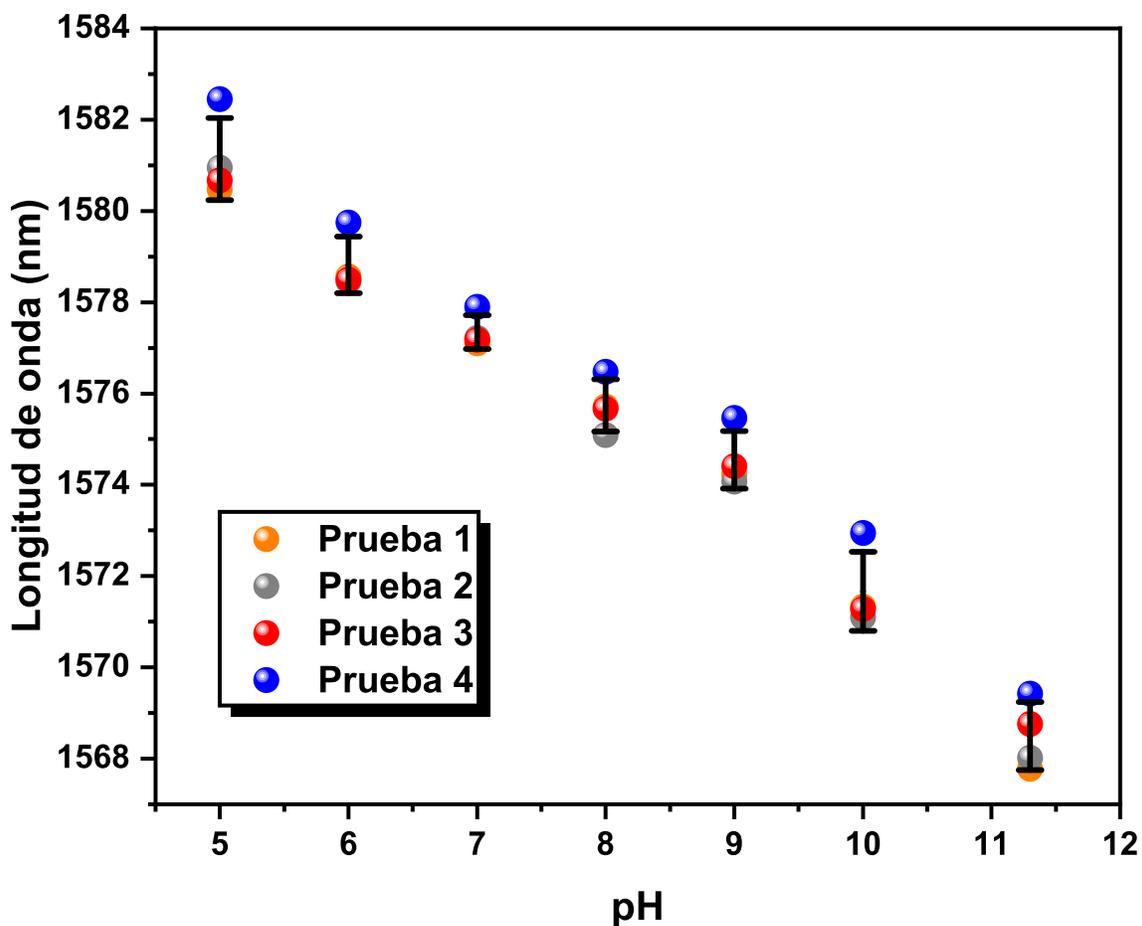


Figura 6.8: Barras de error asociadas a cuatro pruebas de medición de pH. La barra de error se encuentra centrada sobre el valor medio de las longitudes de onda registradas durante las cuatro pruebas, para cada valor de pH.

### 6.3. Prueba de histéresis

De acuerdo con (Zhao et al., 2017) la histéresis puede definirse como el grado de inconsistencia entre mediciones ascendentes y descendentes cuando el sensor se prueba en todo el rango y bajo las mismas condiciones de medición. La causa más probable de esta histéresis es la acumulación de iones ( $H^+$  o  $OH^-$ ) dentro de la capa de polímero (Goicoechea et al., 2008).

La prueba de histéresis del sensor desarrollado se realizó tomando el cambio máximo de la longitud de onda relativa durante las mediciones ascendente y descendente de las diferentes muestras de pH, desde 5.0 a 11.3, durante 2 minutos en cada caso. Según (Li & Zhang, 2021), el cálculo del porcentaje de histéresis se puede realizar mediante la siguiente ecuación:

$$Histéresis \% = \left| \frac{(\Delta Y)_{máx}}{Y} \right| \times 100 \%, \quad (6.6)$$

donde  $(\Delta Y)_{máx}$  representa la desviación máxima de la longitud de onda relativa durante el proceso de medición ascendente y descendente, mientras que  $Y$  es la diferencia entre la longitud de onda máxima y mínima registrada durante la medición pH en todo el rango considerado (Efendioglu et al., 2013, Pathak & Singh, 2017). La prueba de histéresis del sensor fabricado se muestra en la Figura 6.9, y a partir de ella se pueden extraer los datos para el cálculo de la histéresis mediante la Ecuación (6.6).

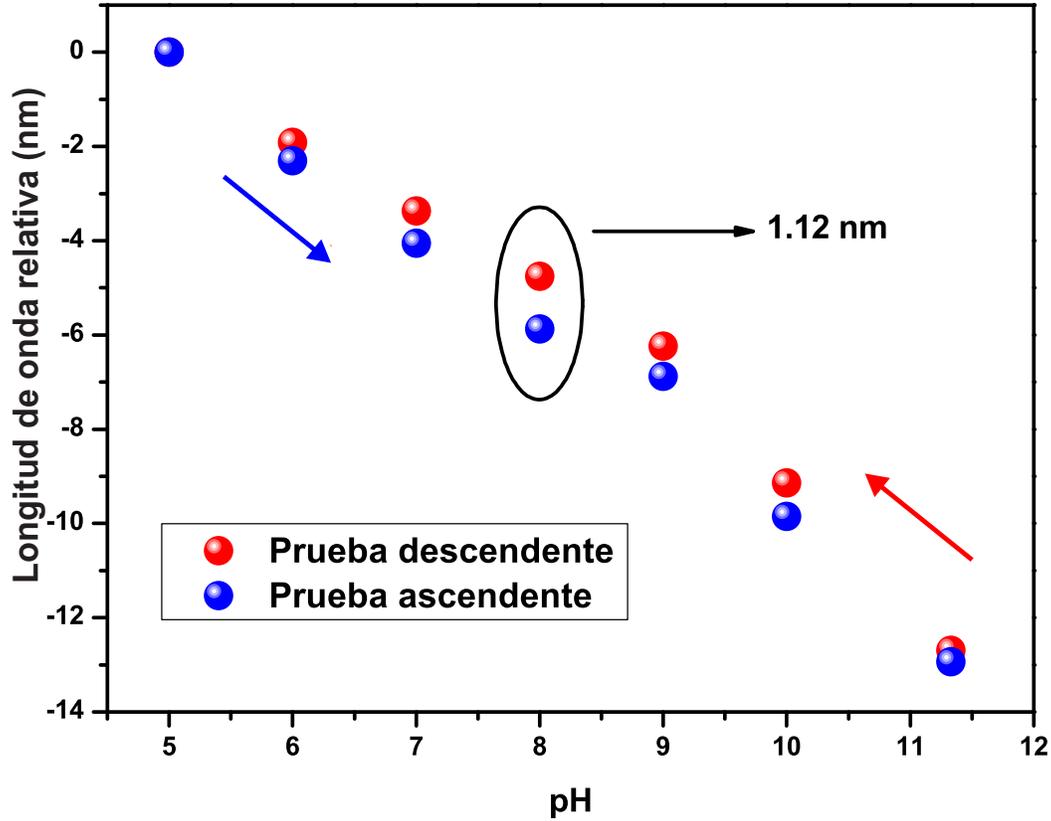


Figura 6.9: Prueba de histéresis del sensor propuesto. La dispersión máxima entre ambas pruebas se encontró en la medición de  $\text{pH} = 8.0$ .

Al observar la gráfica podemos ver que la desviación máxima de la longitud de onda relativa fue de  $1.12 \text{ nm}$ , la cual se presentó durante la medición de la muestra con  $\text{pH} = 8.0$ , así:  $(\Delta Y)_{\text{máx}} = 1.12 \text{ nm}$ . Por otro lado, también observamos que el máximo cambio con respecto a la longitud de onda de referencia ( $\lambda_{\text{pH}=5.0} = 0 \text{ nm}$ ) se produjo durante la medición ascendente de la muestra con  $\text{pH} = 11.3$ , y es igual a  $-13.02 \text{ nm}$ . Por lo tanto:  $Y = 0 \text{ nm} - (-13.02 \text{ nm}) = 13.02 \text{ nm}$ . Así pues, el porcentaje de histéresis asociado al sensor es:

$$\text{Histéresis } \% = \left( \frac{1.12 \text{ nm}}{13.02 \text{ nm}} \right) \times 100 \% = 8.6 \% \quad (6.7)$$

## 6.4. Prueba de tiempo de respuesta

Otro par de parámetros que nos brindan información acerca del desempeño del sensor son los tiempos de respuesta (también conocido como tiempo de subida) y de recuperación (también conocido como tiempo de caída o bajada). De acuerdo con Corres et al., (2007b), estos tiempos de subida y bajada se deben a la difusión de la solución muestra en la matriz polimérica, y están definidos de la siguiente manera (Dhawan et al., 2008):

- **Tiempo de respuesta:** Es el tiempo en el que el sensor utilizado para detectar cierto analito responde visiblemente a dicha detección.
- **Tiempo de recuperación:** Es el tiempo en el que el sensor vuelve a su estado original después de eliminar el analito detectado.

En este caso, el valor de estos tiempos fue obtenido mediante el registro de los cambios de potencia de salida del sensor, cuando este se encontraba en dos medios de referencia, el primer valor de potencia se obtuvo al exponer el dispositivo en aire mientras que el segundo valor se consiguió sumergiendo el sensor en una muestra de  $\text{pH} = 7.0$ . Ambos registros se tomaron durante intervalos intermitentes de 30 s. La configuración experimental usada para la realización de esta prueba consta de una fuente de luz (SLD1550S-A1), cabezal del sensor de potencia de esfera integradora (S146C)<sup>a</sup>, consola compacta de medición de potencia óptica (PM100D)<sup>b</sup> y una computadora con un software afín a la consola PM100D que nos permitió visualizar el cambio de la potencia de salida del dispositivo en función del tiempo. Este arreglo se muestra en la Figura 6.10:

---

<sup>a</sup>Para más especificaciones de este producto puede consultarse la hoja de datos en: <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=S146C>

<sup>b</sup>Para más especificaciones de este producto puede consultarse el manual de operación en: <https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=PM100D>

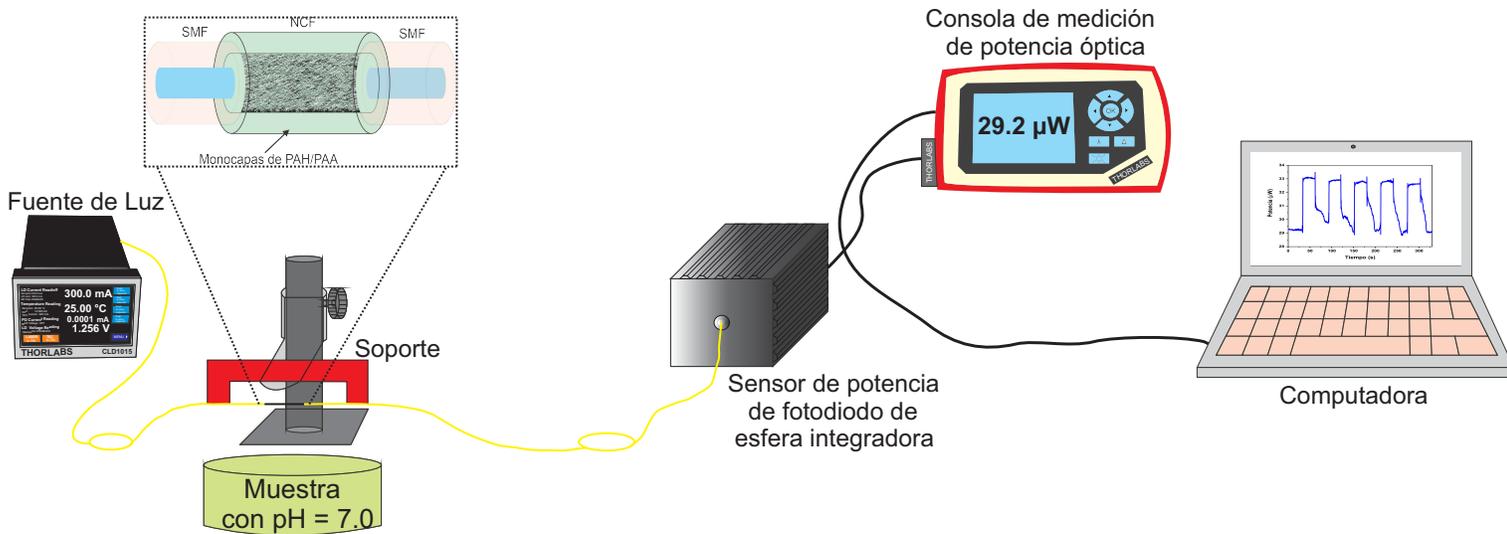


Figura 6.10: Configuración experimental usada para el registro de los tiempos de respuesta y recuperación, respectivamente.

En la Figura 6.11 se muestran cinco ciclos de trabajo<sup>c</sup>, donde se observan diversos cambios en la potencia registrada, en los cuales se obtiene un tiempo de respuesta de 0.5 s y un tiempo de recuperación de 22 s, durante un cambio de aire a la muestra con pH = 7.0 y viceversa, respectivamente. Cabe mencionar que los valores reportados son valores medios que se obtienen al promediar los tiempos en los que se observa un cambio en el valor de la potencia de salida en cada uno de los ciclos de trabajo.

<sup>c</sup>Un ciclo de trabajo es el registro de la potencia de salida del sensor que constan de un tiempo de respuesta y un tiempo de recuperación.

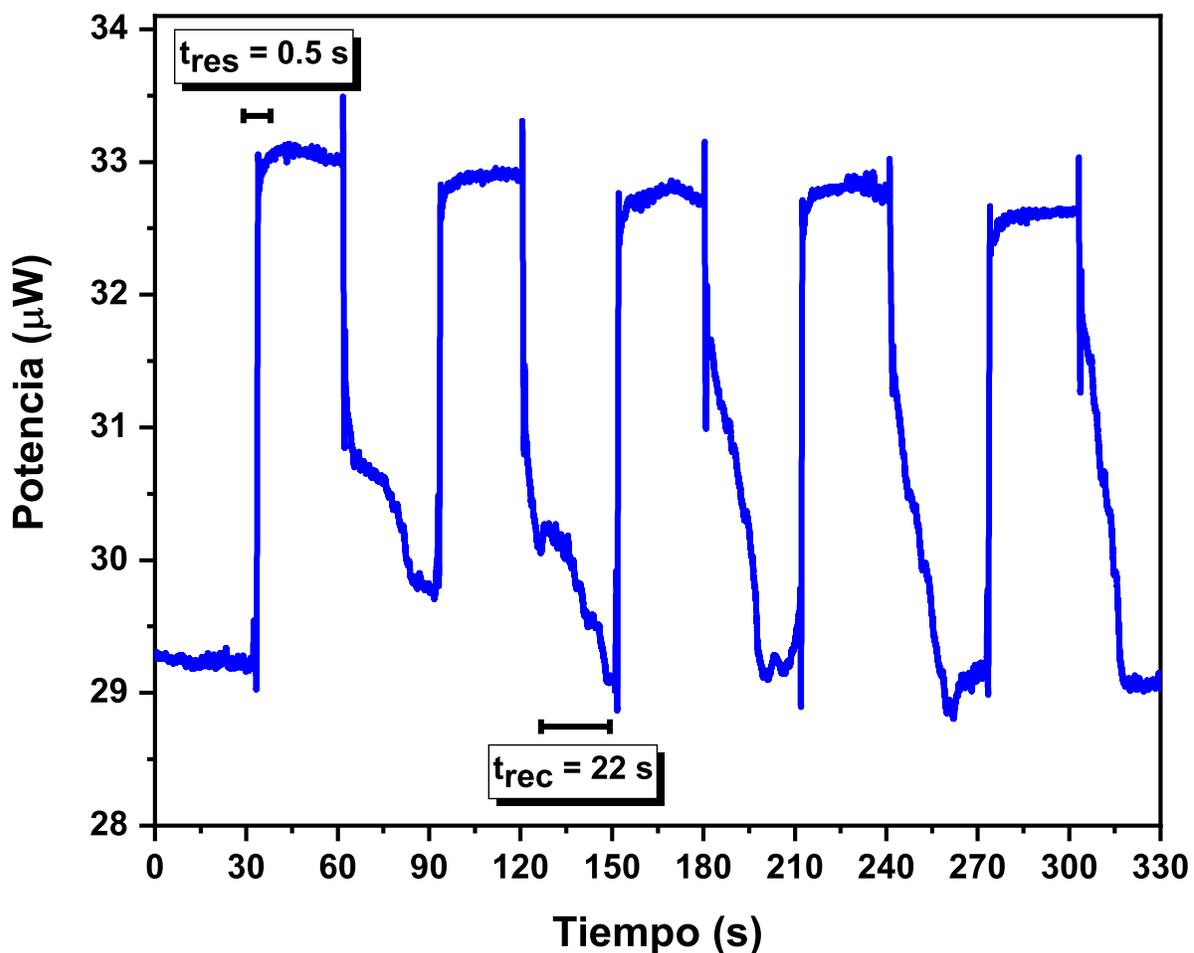


Figura 6.11: Registro de la potencia de salida del sensor propuesto para cinco ciclos de trabajo.

Como se puede observar en la figura previa el espectro de potencia consta de zonas altas y bajas, las partes más bajas alcanzan un valor aproximado de  $29.2 \mu W$  y corresponden a la potencia de salida del sensor expuesto en aire, mientras que las partes más altas alcanzan un estimado de  $33 \mu W$  y corresponde a la potencia registrada cuando el sensor se encontraba sumergido en la muestra de  $\text{pH} = 7.0$ .

A continuación, se muestra una tabla de comparación del rendimiento de varios sensores de pH basados en fibra óptica que han sido reportados anteriormente, así como el desarrollado en este trabajo de tesis.

Recubrimiento (1)	Estructura (2)	Rango de detección (3)	Sensibilidad (nm/pH) (4)	Tiempo (s)		Referencia (7)
				De respuesta (5)	De recuperación (6)	
PAH/PAA	SMF-NCF-SMF	5.0 - 11.3	-1.91	0.5	22	Este trabajo
Hidrogel de poliacrilamida	SMF-NCF-SMF	3.0 - 10.0	1.94	10	16	(Pathak & Singh, 2017)
PAH+PB/PAA	LPG	4.0 - 7.0	8.0	60	120	(Corres et al., 2007b)
Rojo de fenol y/o rojo de cresol	MMF-SMF-MMF (Heteronúcleo)	-	-	30	-	(Seki et al., 2007)
PVA/PAA	FBG (SMF)	3 - 7	0.012	200	150	(Pabbiseti & Madhuvarasu, 2016)
PANi	TFBG (SMF)	2 - 12	-	29	67	(Aldaba et al., 2018)
PVA/PAA	TF	2.48 - 6.47	1.58	10	11	(Wong et al., 2014)
PDDA/PAA	TFBG (SMF)	4.66 - 6.02	-	10	18	(Shao et al., 2013)
PAA	LPG (MF)	2 - 7	7.5	100	130	(Yin et al., 2016)
PDDA/PAA	TCFMI (SMF)	3 - 10	0.25	20	15	(Gui et al., 2010)
PAH/PAA	LMR (UF)	3 - 6	-	24	33	(Zamarreño et al., 2011)
PAH/PAA	SMF-TCF-SMF	2.5 - 7.0	0.32	120	200	(Gu et al., 2009)
SA/PEI	SMF-TCF-SMF	7.0 - 10.0	-0.45	-	-	(Gu et al., 2012)
PEC/PDDA	TCFMI (SMF)	2 - 11	-1.51	60	80	(Gu et al., 2012)
PILs/PAA	TCFMI (SMF)	2 - 7	-	30	-	(Yin et al., 2011)
	TCFMI (SMF)	7 - 11	-0.45	-	50	
	TCFMI (SMF)	2 - 7	2.04	5	-	(Zhao et al., 2013)
PVA/PAA	TCFMI (SMF)	7 - 10	-2.48	-	12	
PVA/PAA	SMF-PCF	2.5 - 6.5	-0.9	12	18	(Hu et al., 2015)
PAH/PAA	LPG	4.0 - 7.0	28.3	120	270	(Corres et al., 2007a)
PAH/PAA	SMF-NCF-SMF	4.0 - 7.0	-4.67	90	-	(Socorro et al., 2014)
PAA	MMF-HCF-MMF	4.0 - 7.0	0.53 (dB/pH)	180	~ 180	(Corres et al., 2013)
TiO <sub>2</sub>	CSNF con MMF	4.0 - 11.0	1.16 (dB/pH)	25	-	(Pathak et al., 2017)

## Glosario

## Recubrimiento:

**PAH:** Poly(allylamine hydrochloride), **PAA:** Poly (acrylic acid), **PB:** Prussian blue, **PVA:** Poly (vinyl alcohol), **PANi:** Polyaniline, **PDDA:** poly(diallyldimethylammonium chloride), **SA:** Sodium alginate, **PEI:** Polyethylenimine, **PEC:** Polyelectrolyte complex, **PILs:** Poly(ionic liquid)s, **TiO<sub>2</sub>:** Titanium dioxide.

## Estructura:

**SMF:** Single-mode fiber, **NCF:** No-core fiber, **LPG:** Long-period grating, **MMF:** Multi-mode fiber, **FBG:** Fiber Bragg grating, **TFBG:** Tilted fiber Bragg grating, **TF:** Tapered fiber, **MF:** Microfiber, **TCFMI:** Thin-core fiber modal interferometer, **LMR:** Lossy-mode resonances, **UF:** Unclad fiber, **TCF:** Thin-core fiber, **PCF:** Photonic crystal fiber, **HCF:** Hollow-core fiber, **CSNF:** Cone shaped nano-fiber.

Tabla 6.5: Comparación del rendimiento de diferentes sensores de pH basados en fibra óptica.

## Conclusiones y trabajo a futuro

En este trabajo de tesis se ha propuesto y desarrollado un sensor de pH de fibra óptica de bajo costo y fácil fabricación, basado en longitud de onda, estructura SMS e interferencia multimodal con recubrimiento de polímeros sensibles al pH, los cuales se encuentran dotados de carga eléctrica. Se hizo una revisión detallada de los sensores de pH basados en fibra óptica y los materiales usados para su recubrimiento, así como del fenómeno de interferencia multimodal en guías de onda cilíndricas. La estructura de fibra propuesta para el sensor consta de una sección de fibra multimodo sin núcleo de 12.5 mm de longitud, la cual funge como la región sensible del dispositivo, y es empalmada a sus extremos a fibras monomodo las cuales funcionan como el conducto de la luz antes y después de la detección de muestras con valor de pH distinto. El diámetro de la fibra multimodo sin núcleo se redujo de 125  $\mu m$  a aproximadamente 80  $\mu m$  mediante un ataque químico con ácido fluorhídrico durante 25 minutos, con el fin de producir una mayor penetración del campo evanescente al entorno circundante, y con ello aumentar la sensibilidad del dispositivo. Posteriormente, la sección multimodo del dispositivo se revistió con una mezcla de polímeros sensibles al pH, en este caso PAH y PAA, usando el método LbL modificado. La capacidad de detección del sensor se evaluó mediante una configuración experimental que consta de una fuente de luz (diodo superluminiscente), el dispositivo en cuestión y un analizador de espectro óptico, con el cual se observó la respuesta espectral del dispositivo a inmersiones continuas en diferentes muestras de pH en un rango de 5.0 - 11.3. A continuación se

enlistan las conclusiones de la tesis.

1. Tras varias pruebas de medición se obtuvieron espectros y longitudes de onda característicos para cada una de las muestras de pH en el rango de 5.0 - 11.3, lo que muestra que el dispositivo basado en fibra óptica es sensible a variaciones de pH en su entorno. Esta cualidad hace posible su uso en una amplia gama de aplicaciones tales como el monitoreo del pH en la calidad del agua. Asimismo, a partir de estas mediciones, se observa una relación inversa entre el valor de pH y su correspondiente longitud de onda asociada.
2. Se observan variaciones mínimas en el valor de la longitud de onda monitoreada, en todo el rango de pH medido durante las cuatro pruebas, lo que indica que el dispositivo propuesto posee una alta repetibilidad.
3. El sensor exhibe una alta linealidad, con  $R^2 = 0.976$ , y una sensibilidad de -1.91 nm/pH en el rango de 5.0 - 11.3. Se encuentra además que el dispositivo posee una resolución efectiva de 0.026 unidades de pH.
4. Aunque otros sensores ofrecen una sensibilidad mayor a -1.91 nm/pH (ver Tabla 6.5), este trabajo proporciona una forma más sencilla de depositar el recubrimiento polimérico, además de que la plataforma de fibra utilizada es más compacta, más fácil de fabricar y no requiere de fibras especiales.
5. El porcentaje de histéresis asociado al sensor es de 8.6%, por lo que se puede decir que el grado de inconsistencia entre la medición de pH ascendente y descendente es bajo.
6. El sensor muestra un tiempo de respuesta menor a un segundo (0.5 s) y un tiempo de recuperación de 22 s. Estos tiempos son comparables a los de otros sensores basados en otras configuraciones y/o polímeros, de acuerdo a los datos recabados en la Tabla 6.5.
7. Con base en los puntos anteriores, se puede afirmar que el método LbL modificado permite construir un sensor de pH con rendimiento óptimo, al igual que

su análogo convencional.

Como trabajo a futuro se considera la construcción y caracterización de sensores de pH basados en la estructura SMS realizando variaciones en el tipo de fibra que constituye su sección multimodo, tales como la fibra multimodo con núcleo, con núcleo delgado, etc. Además, se contempla que la sección multimodo de estos nuevos dispositivos posea diferentes longitudes con el propósito de comparar su respuesta espectral ante los cambios de pH con la del sensor desarrollado en este trabajo de tesis. Por otro lado, también se pretende desarrollar otras configuraciones de fácil fabricación y bajo costo tales como los tipo Mach-Zehnder, para su uso combinado con polímeros cargados, tales como el PAA y PAH. Sin embargo, la implementación de otros materiales sensibles a pH tales como hidrogeles, colorantes, películas metálicas u otros polímeros a la estructura SMS y a otras nuevas configuraciones de fibra, también se encuentra dentro de los objetivos considerados.

# Bibliografía

- Addanki, S., Amiri, I. S., & Yupapin, P. (2018). Review of optical fibers-introduction and applications in fiber lasers. *Results in Physics*, 10:743–750.
- Adhikari, B. & Majumdar, S. (2004). Polymers in sensor applications. *Progress in polymer science*, 29(7):699–766.
- Alahbabi, M. N., Cho, Y., & Newson, T. (2005). Simultaneous temperature and strain measurement with combined spontaneous Raman and Brillouin scattering. *Optics letters*, 30(11):1276–1278.
- Aldaba, A. L., González-Vila, Á., Debliqy, M., Lopez-Amo, M., Caucheteur, C., & Lahem, D. (2018). Polyaniline-coated tilted fiber Bragg gratings for pH sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254:1087–1093.
- Anritsu (2022). <https://www.anritsu.com/en-us/test-measurement/products/ms9740a>.
- Arshak, K., Gill, E., Arshak, A., & Korostynska, O. (2007). Investigation of tin oxides as sensing layers in conductimetric interdigitated pH sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127(1):42–53.
- Arys, X., Jonas, A. M., Laguitton, B., Legras, R., Laschewsky, A., & Wischerhoff, E. (1998). Structural studies on thin organic coatings built by repeated adsorption of polyelectrolytes. *Progress in organic coatings*, 34(1-4):108–118.

- Ascorbe, J., Corres, J. M., Arregui, F. J., & Matias, I. R. (2017). Recent developments in fiber optics humidity sensors. *Sensors*, 17(4):893.
- Baldini, F. (1999). Critical review of pH sensing with optical fibers. *Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors X*, 3540:2–9.
- Barrat, J.-L. & Joanny, J.-F. (1996). Theory of polyelectrolyte solutions. *Advances in chemical physics*, 94:1–66.
- Bertrand, P., Jonas, A., Laschewsky, A., & Legras, R. (2000). Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromolecular rapid communications*, 21(7):319–348.
- Beynon, R. J. & Easterby, J. S. (1996). *Buffer solutions: The basics*. Oxford University Press: New York.
- Bhatia, V. & Vengsarkar, A. M. (1996). Optical fiber long-period grating sensors. *Optics letters*, 21(9):692–694.
- Boas, M., Gradys, A., Vasilyev, G., Burman, M., & Zussman, E. (2015). Electrospinning polyelectrolyte complexes: pH-responsive fibers. *Soft Matter*, 11(9):1739–1747.
- Brown, T. L., LeMay Jr, H. E., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). *Química: la ciencia central*. Pearson educación.
- Campos Gómez, I. (2000). Saneamiento ambiental. Technical report, Universidad Estatal a Distancia, San José (Costa Rica).
- Castellanos, M., Pérez, R., & Rico, A. (1997). *Curso de Química 1: agua y aire*. México: UNAM, Colegio de Ciencias y Humanidades.
- Castillo-Guzman, A., Antonio-Lopez, J. E., Selvas-Aguilar, R., May-Arrijoja, D. A., Estudillo-Ayala, J., & LiKamWa, P. (2010). Widely tunable erbium-doped fiber laser based on multimode interference effect. *Opt. Express*, 18(2):591–597.

- Caucheteur, C., Mégret, P., Ernst, T., & Nikogosyan, D. (2007). Polarization properties of fibre Bragg gratings inscribed by high-intensity femtosecond 264 nm pulses. *Optics communications*, 271(2):303–308.
- Chen, T.-J., Chiou, Y.-C., & Lee, R.-T. (2009). Grinding characteristics of diamond film using composite electro-plating in-process sharpening method. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 49(6):470–477.
- Cheung, J., Stockton, W., & Rubner, M. (1997). Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-Layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. *Macromolecules*, 30(9):2712–2716.
- Chia, K.-K., Rubner, M. F., & Cohen, R. E. (2009). pH-responsive reversibly swellable nanotube arrays. *Langmuir*, 25(24):14044–14052.
- Chollakup, R., Smitthipong, W., Eisenbach, C. D., & Tirrell, M. (2010). Phase behavior and coacervation of aqueous poly (acrylic acid)- poly (allylamine) solutions. *Macromolecules*, 43(5):2518–2528.
- Chow, R. & Tsujimoto, N. (1996). Silicon dioxide and hafnium dioxide evaporation characteristics from a high-frequency sweep e-beam system. *Applied optics*, 35(25):5095–5101.
- Cole-Parmer (2022). <https://www.coleparmer.com/p/lab-companion-stirrer-and-stirring-hot-plate/61480> .
- Conjunto Lar de México (2022). <https://www.conjuntolar.com/index.php/blog/post/agua-desionizada-que-es-propiedades-y-usos>.
- Corres, J., Arregui, F., Matias, I., & Rodriguez, Y. (2013). High sensitivity optical fiber pH sensor using poly (acrylic acid) nanofibers. pages 1–4.
- Corres, J. M., Del Villar, I., Matias, I. R., & Arregui, F. J. (2007a). Fiber-optic pH-sensors in long-period fiber gratings using electrostatic self-assembly. *Optics letters*, 32(1):29–31.

- Corres, J. M., Matias, I. R., del Villar, I., & Arregui, F. J. (2007b). Design of pH sensors in long-period fiber gratings using polymeric nanocoatings. *IEEE Sensors Journal*, 7(3):455–463.
- Cranford, S. W. & Buehler, M. J. (2012). Variation of weak polyelectrolyte persistence length through an electrostatic contour length. *Macromolecules*, 45(19):8067–8082.
- Cranford, S. W., Ortiz, C., & Buehler, M. J. (2010). Mechanomutable properties of a PAA/PAH polyelectrolyte complex: rate dependence and ionization effects on tunable adhesion strength. *Soft Matter*, 6(17):4175–4188.
- Decher, G. (1997). Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *science*, 277(5330):1232–1237.
- Decher, G., Hong, J., & Schmitt, J. (1997). Thin Solid Films 210–211, 831. *Science*, 277:1232.
- Del Villar, I., Achaerandio, M., Matías, I. R., & Arregui, F. J. (2005). Deposition of overlays by electrostatic self-assembly in long-period fiber gratings. *Optics Letters*, 30(7):720–722.
- Dhawan, A. et al. (2008). *Development of robust fiber optic sensors suitable for incorporation into textiles, and a mechanical analysis of electronic textile circuits*. PhD thesis.
- Dobrynin, A. V., Rubinstein, M., & Obukhov, S. P. (1996). Cascade of transitions of polyelectrolytes in poor solvents. *Macromolecules*, 29(8):2974–2979.
- Donald, V., Judith, V., & Charlotte, P. (2008). *Fundamentos de Bioquímica—La vida a nivel molecular*. 2ed.
- Dong, B., Zhou, D.-P., Wei, L., Liu, W.-K., & Lit, J. W. (2008). Temperature- and phase-independent lateral force sensor based on a core-offset multi-mode fiber interferometer. *Optics Express*, 16(23):19291–19296.

- Donlagic, D. & Culshaw, B. (1999). Microbend sensor structure for use in distributed and quasi-distributed sensor systems based on selective launching and filtering of the modes in graded index multimode fiber. *Journal of lightwave technology*, 17(10):1856–1868.
- Drogoz, A., David, L., Rochas, C., Domard, A., & Delair, T. (2007). Polyelectrolyte complexes from polysaccharides: formation and stoichiometry monitoring. *Langmuir*, 23(22):10950–10958.
- Dyer, P., Farley, R., & Giedl, R. (1995). Analysis of grating formation with excimer laser irradiated phase masks. *Optics communications*, 115(3-4):327–334.
- Efendioglu, H. S., Yildirim, T., Toker, O., & Fidanboylu, K. (2013). New statistical features for the design of fiber optic statistical mode sensors. *Optical Fiber Technology*, 19(4):279–284.
- El Crisol S.A. de C.V. <https://elcrisol.com.mx/blog/post/aplicaciones-de-la-medicion-de-ph>.
- Feldman, S. R. (2011). Sodium chloride. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Fischer, P., Laschewsky, A., Wischerhoff, E., Arys, X., Jonas, A., & Legras, R. (1999). Polyelectrolytes bearing azobenzenes for the functionalization of multilayers. In *Macromolecular Symposia*, volume 137, pages 1–24. Wiley Online Library.
- Fraden, J. (1996). Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications.
- Frazão, O., Silva, S. O., Viegas, J., Ferreira, L. A., Araújo, F. M., & Santos, J. L. (2011). Optical fiber refractometry based on multimode interference. *Applied Optics*, 50(25):E184–E188.
- FS community (2020). <https://community.fs.com/es/blog/fiber-optic-adapter-coupler-tutorial.html> .

- Fu, Y., Chen, H., Qiu, D., Wang, Z., & Zhang, X. (2002). Multilayer assemblies of poly (4-vinylpyridine) and poly (acrylic acid) bearing photoisomeric spironaphthoxazine via hydrogen bonding. *Langmuir*, 18(12):4989–4995.
- Galvín, R. (2003). Físicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: Tratamiento y control de calidad de aguas. *Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España.*
- Gao, R. X., Wang, Q., Zhao, F., Meng, B., & Qu, S. L. (2010). Optimal design and fabrication of SMS fiber temperature sensor for liquid. *Optics communications*, 283(16):3149–3152.
- Ghatak, A. & Thyagarajan, K. (1998). *An introduction to fiber optics*. Cambridge university press.
- Goicoechea, J., Zamarreño, C., Matias, I., & Arregui, F. (2008). Optical fiber pH sensors based on layer-by-layer electrostatic self-assembled Neutral Red. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1):305–311.
- Gong, Y., Zhao, T., Rao, Y.-J., & Wu, Y. (2011). All-fiber curvature sensor based on multimode interference. *IEEE Photonics Technology Letters*, 23(11):679–681.
- Gu, B., Yin, M., Zhang, A. P., Qian, J., & He, S. (2012). Biocompatible fiber-optic pH sensor based on optical fiber modal interferometer self-assembled with sodium alginate/polyethylenimine coating. *IEEE Sensors Journal*, 12(5):1477–1482.
- Gu, B., Yin, M.-J., Zhang, A. P., Qian, J.-W., & He, S. (2009). Low-cost high-performance fiber-optic pH sensor based on thin-core fiber modal interferometer. *Optics Express*, 17(25):22296–22302.
- Guan, B.-O., Tam, H.-Y., Tao, X.-M., & Dong, X.-Y. (2000). Simultaneous strain and temperature measurement using a superstructure fiber Bragg grating. *IEEE Photonics Technology Letters*, 12(6):675–677.
- Gui, Z., Qian, J., Yin, M., An, Q., Gu, B., & Zhang, A. (2010). A novel fast response fiber-optic pH sensor based on nanoporous self-assembled multilayer films. *Journal of Materials Chemistry*, 20(36):7754–7760.

- Guzmán-Sepúlveda, J. R., Guzmán-Cabrera, R., & Castillo-Guzmán, A. A. (2021). Optical sensing using fiber-optic multimode interference devices: a review of non-conventional sensing schemes. *Sensors*, 21(5):1862.
- Hara, M. (1993). *Polyelectrolytes: science and technology*. Marcel Dekker.
- Hawkes, S. J. (1994). Teaching the truth about pH. *Journal of chemical education*, 71(9):747–749.
- Hill, K. O. & Meltz, G. (1997). Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview. *Journal of lightwave technology*, 15(8):1263–1276.
- Hoogeveen, N. G., Cohen Stuart, M. A., Fler, G. J., & Böhmer, M. R. (1996a). Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*, 12(15):3675–3681.
- Hoogeveen, N. G., Stuart, M. A. C., & Fler, G. J. (1996b). Polyelectrolyte adsorption on oxides: I. Kinetics and adsorbed amounts. *Journal of colloid and interface science*, 182(1):133–145.
- Hu, P., Dong, X., Wong, W. C., Chen, L. H., Ni, K., & Chan, C. C. (2015). Photonic crystal fiber interferometric pH sensor based on polyvinyl alcohol/polyacrylic acid hydrogel coating. *Applied optics*, 54(10):2647–2652.
- Hydrocultura (2023). <https://hydrocultura.com/products/hi9811-5-medidor-p-ortatil-de-ph-ce-tds-temperatura>.
- Islam, M. R., Lu, Z., Li, X., Sarker, A. K., Hu, L., Choi, P., Li, X., Hakobyan, N., & Serpe, M. J. (2013). Responsive polymers for analytical applications: A review. *Analytica Chimica Acta*, 789:17–32.
- James, S. W. & Tatam, R. P. (2006). Fibre optic sensors with nano-structured coatings. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 8(7):S430.
- Jiménez, B. (2001). *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada*. México: UNAM y FEMISCA.

- Jin, Z., Su, Y., & Duan, Y. (2000). An improved optical pH sensor based on polyaniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 71(1-2):118–122.
- Joe, H.-E., Yun, H., Jo, S.-H., Jun, M. B., & Min, B.-K. (2018). A review on optical fiber sensors for environmental monitoring. *International journal of precision engineering and manufacturing-green technology*, 5(1):173–191.
- Kapany, N. & Burke, J. (1972). Optical waveguides(Book- Optical waveguides.). *Research sponsored by the U. S. Air Force. New York, Academic Press, Inc., 1972. 337 p.*
- Kim, D., Zhang, Y., Cooper, K., & Wang, A. (2006). Fibre-optic interferometric immuno-sensor using long period grating. *Electronics letters*, 42(6):324–325.
- Kobyakov, A., Sauer, M., & Chowdhury, D. (2010). Stimulated Brillouin scattering in optical fibers. *Advances in optics and photonics*, 2(1):1–59.
- Kocak, G., Tuncer, C., & Butun, V. (2017). pH-Responsive polymers. *Polymer Chemistry*, 8(1):144–176.
- Korostynska, O., Arshak, K., Gill, E., & Arshak, A. (2007). Review on state-of-the-art in polymer based pH sensors. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 7(12):3027.
- Kötz, J., Kosmella, S., & Ebert, A. (1992). Polyanion-polycation interactions in concentrated aqueous systems 1th comm.: Interactions between poly (ethylene imine) and poly (acrylic acid) in dependence on polymer concentration. *Acta polymerica*, 43(6):313–319.
- Krohn, D. A., MacDougall, T., & Mendez, A. (2014). *Fiber optic sensors: fundamentals and applications*. Spie Press Bellingham, WA.
- Kuhn, W., Künzle, O., & Katchalsky, A. (1948). Behavior of polyvalent thread molecular ions in solution. *Helvetica chimica acta*, 31(7):1994–2037.

- Lazutin, A. A., Semenov, A. N., & Vasilevskaya, V. V. (2012). Polyelectrolyte complexes consisting of macromolecules with varied stiffness: Computer simulation. *Macromolecular theory and simulations*, 21(5):328–339.
- Li, E. & Peng, G.-D. (2008). Wavelength-encoded fiber-optic temperature sensor with ultra-high sensitivity. *Optics Communications*, 281(23):5768–5770.
- Li, L. & Zhang, Y.-N. (2021). Fiber-optic SPR pH sensor based on MMF–NCF–MMF structure and self-assembled nanofilm. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 70:1–9.
- Li, X., Liu, D., Kumar, R., Ng, W. P., Fu, Y.-q., Yuan, J., Yu, C., Wu, Y., Zhou, G., Farrell, G., et al. (2017). A simple optical fiber interferometer based breathing sensor. *Measurement Science and Technology*, 28(3):035105.
- Liu, Z.-b., Li, Y., Liu, Y., Tan, Z.-W., & Jian, S. (2013). A static axial strain fiber ring cavity laser sensor based on multi-modal interference. *IEEE Photonics Technology Letters*, 25(21):2050–2053.
- Lyulin, A. V., Dünweg, B., Borisov, O. V., & Darinskii, A. A. (1999). Computer simulation studies of a single polyelectrolyte chain in poor solvent. *Macromolecules*, 32(10):3264–3278.
- Ma, L., Qi, Y., Kang, Z., Bai, Y., & Jian, S. (2014). Tunable fiber laser based on the refractive index characteristic of MMI effects. *Optics & Laser Technology*, 57:96–99.
- Madrazo, K. (2019). *Dispositivos de fibra óptica basados en acoplamiento por modos de fuga*. PhD thesis, Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. León, Guanajuato.
- Mallwitz, F. & Laschewsky, A. (2005). Direct access to stable, freestanding polymer membranes by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes. *Advanced Materials*, 17(10):1296–1299.

- Marcuse, D. (1972). *Light Transmission Optics*. Bell Laboratory Series. New York, Cincinnati.
- Marcuse, D. (1974). *Theory of dielectric optical waveguides*. New York: Academic Press.
- Matias, I. R., Ikezawa, S., & Corres, J. (2016). *Fiber Optic Sensors: current status and future possibilities*, volume 21. Springer.
- Mehta, A., Mohammed, W., & Johnson, E. G. (2003). Multimode interference-based fiber-optic displacement sensor. *IEEE Photonics Technology Letters*, 15(8):1129–1131.
- Mellberg, R. S. (1983). *Fiber Optics Sensors*. SRI International.
- Méndez, A. & Graver, T. (2007). Overview of fiber optic sensors for NDT applications. *IV NDT Pan-American Conference*, pages 1–11.
- Merck (2017). [https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/msds/MDA\\_CHEM-100338?Origin=PDP](https://www.merckmillipore.com/MX/es/product/msds/MDA_CHEM-100338?Origin=PDP).
- Micka, U., Holm, C., & Kremer, K. (1999). Strongly charged, flexible polyelectrolytes in poor solvents: molecular dynamics simulations. *Langmuir*, 15(12):4033–4044.
- Mizuno, Y., Hayashi, N., Fukuda, H., Song, K. Y., & Nakamura, K. (2016). Ultrahigh-speed distributed Brillouin reflectometry. *Light: Science & Applications*, 5(12):e16184–e16184.
- Mizuno, Y., He, Z., & Hotate, K. (2009). Measurement range enlargement in Brillouin optical correlation-domain reflectometry based on temporal gating scheme. *Optics Express*, 17(11):9040–9046.
- Mohammed, W. S., Mehta, A., & Johnson, E. G. (2004). Wavelength tunable fiber lens based on multimode interference. *Journal of Lightwave Technology*, 22(2):469–477.

- Mohammed, W. S., Smith, P. W., & Gu, X. (2006). All-fiber multimode interference bandpass filter. *Optics letters*, 31(17):2547–2549.
- Morell, I. & Hernández, F. (2000). *El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI*. Castellón de la Plana: Editorial de la Universidad Jaume. España.
- Okamoto, K. (2021). *Fundamentals of optical waveguides*. Elsevier.
- Oliver + Batlle (2021). <https://oliverbatlle.com/que-es-la-tixotropia/>.
- Olivero, M., Vallan, A., Orta, R., & Perrone, G. (2017). Single-mode–multimode–single-mode optical fiber sensing structure with quasi-two-mode fibers. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 67(5):1223–1229.
- Olmos, Raudel Ramos, R., Sepúlveda, & Villalobos, F. (2003). *El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis*. Universidad Autónoma de Baja California.
- Pabbiseti, V. N. K. & Madhuvarasu, S. S. (2016). Hydrogel-coated fiber Bragg grating sensor for pH monitoring. *Optical Engineering*, 55(6):066112–066112.
- Pathak, A., Bhardwaj, V., Gangwar, R., De, M., & Singh, V. (2017). Fabrication and characterization of  $TiO_2$  coated cone shaped nano-fiber pH sensor. *Optics Communications*, 386:43–48.
- Pathak, A. K. & Singh, V. K. (2017). A wide range and highly sensitive optical fiber pH sensor using polyacrylamide hydrogel. *Optical fiber technology*, 39:43–48.
- Pérez-López, E. (2016). Control de calidad en aguas para consumo humano en la región occidental de Costa Rica. *Revista Tecnología en marcha*, 29(3):3–14.
- Petrucci, R. H., Herring, F., Madura, J. D., Bissonnette, C., et al. (2011). *Química general: principios y aplicaciones modernas*.
- Picart, C., Elkaim, R., Richert, L., Audoin, F., Arntz, Y., Da Silva Cardoso, M., Schaaf, P., Voegel, J.-C., & Frisch, B. (2005). Primary cell adhesion on RGD-functionalized and covalently crosslinked thin polyelectrolyte multilayer films. *Advanced Functional Materials*, 15(1):83–94.

- Poptoshev, E., Schoeler, B., & Caruso, F. (2004). Influence of solvent quality on the growth of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 20(3):829–834.
- PROMAX (2019). <https://www.promax.es/esp/noticias/578/tipos-de-conectores-de-fibra-optica-guia-sencilla/>.
- Puspita, I., Rahmah, F., Hatta, A. M., & Koentjoro, S. (2015). Load effect on an SMS fiber structure embedded in a high-density polyethylene. In *International Seminar on Photonics, Optics, and Its Applications (ISPhOA 2014)*, volume 9444, pages 174–178. SPIE.
- Qian, Y., Zhao, Y., Wu, Q.-l., & Yang, Y. (2018). Review of salinity measurement technology based on optical fiber sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 260:86–105.
- Qiu, H., Gao, S., Chen, P., Li, Z., Liu, X., Zhang, C., Xu, Y., Jiang, S., Yang, C., Huo, Y., et al. (2016). Evanescent wave absorption sensor based on tapered multimode fiber coated with monolayer graphene film. *Optics Communications*, 366:275–281.
- QUÍMICA-UNAM (2008). <https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2008/05/4acetona.pdf>.
- Química.es (2023). <https://www.quimica.es/enciclopedia/Concentración.html>.
- Rees, N. D., James, S. W., Tatam, R. P., & Ashwell, G. J. (2002). Optical fiber long-period gratings with Langmuir–Blodgett thin-film overlays. *Optics letters*, 27(9):686–688.
- Riquelme, B., Foresto, P., Relancio, F., Lebensohn, N., Grandfils, C., Valverde, J., et al. (2006). Evaluation of novel synthetic polycation action on viscoelastic properties of erythrocyte membrane. *Anales AFA*, 17:325–327.
- Robinson, K. L. & Lawrence, N. S. (2006). Redox-sensitive copolymer: A single-component pH sensor. *Analytical chemistry*, 78(7):2450–2455.

- Rong, Q., Qiao, X., Du, Y., Sun, H., Feng, D., Wang, R., Hu, M., & Feng, Z. (2014). In-fiber quasi-Michelson interferometer for liquid level measurement with a core-cladding-modes fiber end-face mirror. *Optics and Lasers in Engineering*, 57:53–57.
- Seki, A., Katakura, H., Kai, T., Iga, M., & Watanabe, K. (2007). A hetero-core structured fiber optic pH sensor. *Analytica chimica acta*, 582(1):154–157.
- Shao, L.-Y., Yin, M.-J., Tam, H.-Y., & Albert, J. (2013). Fiber optic pH sensor with self-assembled polymer multilayer nanocoatings. *Sensors*, 13(2):1425–1434.
- Shiratori, S. S. & Rubner, M. F. (2000). pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, 33(11):4213–4219.
- Sidek, O. & Afzal, M. H. B. (2011). A review paper on fiber-optic sensors and application of PDMS materials for enhanced performance. In *2011 IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial APPLICATIONS (ISBEIA)*, pages 458–463. IEEE.
- Sigma-Aldrich (2022a). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/283215>.
- Sigma-Aldrich (2022b). <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/product/aldrich/323667>.
- Silex Fiber (2014). <https://silexfiber.com/tipos-de-pulido-conectores-de-fibra-optica/>.
- Silva, S., Pachon, E. G., Franco, M. A., Hayashi, J. G., Malcata, F. X., Frazão, O., Jorge, P., & Cordeiro, C. M. (2012). Ultrahigh-sensitivity temperature fiber sensor based on multimode interference. *Applied optics*, 51(16):3236–3242.
- Socorro, A., Del Villar, I., Corres, J., Arregui, F., & Matias, I. (2014). Sensitivity enhancement in a multimode interference-based SMS fibre structure coated with

- a thin-film: Theoretical and experimental study. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190:363–369.
- Socorro, A., Del Villar, I., Corres, J., Matias, I., & Arregui, F. (2012). Lossy mode resonances dependence on the geometry of a tapered monomode optical fiber. *Sensors and Actuators A: Physical*, 180:25–31.
- Socorro, A. B., Santamaria, E., Fernandez-Irigoyen, J., Villar, I. D., Corres, J. M., Arregui, F. J., & Matias, I. R. (2017). Fiber-Optic Immunosensor Based on an Etched SMS Structure. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 23(2):314–321.
- Soldano, L. B. & Pennings, E. C. (1995). Optical multi-mode interference devices based on self-imaging: principles and applications. *Journal of lightwave technology*, 13(4):615–627.
- Soto, D. & Oliva, H. (2012). Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y materiales*, 32(2):154–175.
- Soto, J. G. A. (2011). *Desarrollo de dispositivos fotónicos optofluídicos*. PhD thesis, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica.
- Steitz, R., Jaeger, W., & Klitzing, R. v. (2001). Influence of charge density and ionic strength on the multilayer formation of strong polyelectrolytes. *Langmuir*, 17(15):4471–4474.
- Sui, Z. (2004). *Characterization and applications of pH-responsive polyelectrolyte complex and multilayers*. The Florida State University.
- Testmark (2023). [https://www.testmark.com.mx/Medidor-de-pH-de-Mesa-Economico-Hanna-HI2211,643\\_48?gclid=Cj0KCQjwldKmBhCCARIsAP-0rfyb7Nej5f6p14eKCqf9yevCb4vTYDJJHb0A7wDrkDd8Cbx\\_-g92I-0aA1\\_7EALw\\_wcB](https://www.testmark.com.mx/Medidor-de-pH-de-Mesa-Economico-Hanna-HI2211,643_48?gclid=Cj0KCQjwldKmBhCCARIsAP-0rfyb7Nej5f6p14eKCqf9yevCb4vTYDJJHb0A7wDrkDd8Cbx_-g92I-0aA1_7EALw_wcB).

- THORLABS (2018). <https://www.thorlabs.com/drawings/d5b71832fdaef41d-52675E84-D0FC-C89A-7CF8AEBOB134CC3C/CLD1015-EnglishManual.pdf>.
- THORLABS (2019). <https://www.thorlabs.com/drawings/d5b71832fdaef41d-52675E84-D0FC-C89A-7CF8AEBOB134CC3C/SLD1550S-A1-SpecSheet.pdf>.
- THORLABS (2022). <https://www.thorlabs.com/drawings/d5b71832fdaef41d-52675E84-D0FC-C89A-7CF8AEBOB134CC3C/FG125LA-SpecSheet.pdf>.
- Tian, K., Farrell, G., Wang, X., Yang, W., Xin, Y., Liang, H., Lewis, E., & Wang, P. (2017). Strain sensor based on gourd-shaped single-mode-multimode-single-mode hybrid optical fibre structure. *Optics Express*, 25(16):18885–18896.
- Tian, M., Lu, P., Chen, L., Liu, D., Yang, M., & Zhang, J. (2014). Femtosecond laser fabricated in-line micro multicavity fiber FP interferometers sensor. *Optics Communications*, 316:80–85.
- Universidad de Sevilla (2023). <https://biblus.us.es/bibing/proyectos/abreproy/12025/fichero/6+-+Sensor+de+pH+mediante+onda+evanescente.pdf>.
- Universidad Federal de ABC & Universidad Federal de Mato Grosso del Sur (2015). <https://quimicaresponde.proec.ufabc.edu.br/?p=193>.
- Vargas, I. A. (2014). Sistemas de fibra óptica. *Mexico: Prenti Hall*.
- Villarreal Jiménez, L. R. (1997). *Sistemas de comunicación a través de fibras ópticas*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Villatoro, J. & Zubia, J. (2016). New perspectives in photonic crystal fibre sensors. *Optics & Laser Technology*, 78:67–75.
- Wang, H., He, Y., Tuo, X., & Wang, X. (2004). Sequentially Adsorbed Electrostatic Multilayers of Branched Side-Chain Polyelectrolytes Bearing Donor- Acceptor Type Azo Chromophores. *Macromolecules*, 37(1):135–146.

- Wang, K., Dong, X., Köhler, M. H., Kienle, P., Bian, Q., Jakobi, M., & Koch, A. W. (2020). Advances in optical fiber sensors based on multimode interference (MMI): a review. *IEEE Sensors Journal*, 21(1):132–142.
- Wang, Q., Farrell, G., & Yan, W. (2008). Investigation on single-mode–multimode–single-mode fiber structure. *Journal of Lightwave Technology*, 26(5):512–519.
- Wang, X., Farrell, G., Lewis, E., Tian, K., Yuan, L., & Wang, P. (2017). A humidity sensor based on a singlemode-side polished multimode–singlemode optical fibre structure coated with gelatin. *Journal of Lightwave Technology*, 35(18):4087–4094.
- Wang, X., Nie, Q., Xu, T., & Liu, L. (2006). A review of the fabrication of optic fiber. *ICO20: Optical Design and Fabrication*, 6034:346–354.
- Wang, Y. (2010). Review of long period fiber gratings written by CO<sub>2</sub> laser. *Journal of Applied Physics*, 108(8):11.
- Wencel, D., Abel, T., & McDonagh, C. (2014). Optical chemical pH sensors. *Analytical chemistry*, 86(1):15–29.
- Westcott, C. (2012). *Ph Measurements*. Elsevier Science.
- Wong, W. C., Chan, C. C., Hu, P., Chan, J. R., Low, Y. T., Dong, X., & Leong, K. C. (2014). Miniature pH optical fiber sensor based on waist-enlarged bitaper and mode excitation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 191:579–585.
- Wu, A., Yoo, D., Lee, J.-K., & Rubner, M. (1999). Solid-state light-emitting devices based on the tris-chelated ruthenium (II) complex: 3. High efficiency devices via a layer-by-layer molecular-level blending approach. *Journal of the American Chemical Society*, 121(20):4883–4891.
- Wu, Q., Semenova, Y., Wang, P., & Farrell, G. (2011). High sensitivity SMS fiber structure based refractometer–analysis and experiment. *Optics express*, 19(9):7937–7944.

- Yin, M., Gu, B., Zhao, Q., Qian, J., Zhang, A., An, Q., & He, S. (2011). Highly sensitive and fast responsive fiber-optic modal interferometric pH sensor based on polyelectrolyte complex and polyelectrolyte self-assembled nanocoating. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399:3623–3631.
- Yin, M.-j., Gu, B., An, Q.-F., Yang, C., Guan, Y. L., & Yong, K.-T. (2018). Recent development of fiber-optic chemical sensors and biosensors: Mechanisms, materials, micro/nano-fabrications and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 376:348–392.
- Yin, M.-J., Yao, M., Gao, S., Zhang, A. P., Tam, H.-Y., & Wai, P.-K. A. (2016). Rapid 3D patterning of poly (acrylic acid) ionic hydrogel for miniature pH sensors. *Advanced Materials*, 28(7):1394–1399.
- Yin, S., Ruffin, P. B., & Francis, T. (2008). *Fiber optic sensors*. CRC press.
- Zamarreño, C., Hernáez, M., Del Villar, I., Matías, I., & Arregui, F. (2011). Optical fiber pH sensor based on lossy-mode resonances by means of thin polymeric coatings. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 155(1):290–297.
- Zhang, H., Wang, D., Wang, Z., & Zhang, X. (2007). Hydrogen bonded layer-by-layer assembly of poly (2-vinylpyridine) and poly (acrylic acid): influence of molecular weight on the formation of microporous film by post-base treatment. *European polymer journal*, 43(7):2784–2791.
- Zhang, H., Wang, Z., Zhang, Y., & Zhang, X. (2004). Hydrogen-bonding-directed layer-by-layer assembly of poly (4-vinylpyridine) and poly (4-vinylphenol): effect of solvent composition on multilayer buildup. *Langmuir*, 20(21):9366–9370.
- Zhao, Q., Liu, X., Ma, L., Zhao, W., & Wang, H. (2017). Optical fiber pressure sensor based on FP cavity in the oil and gas well. 64(1):012007.
- Zhao, Q., Yin, M., Zhang, A. P., Prescher, S., Antonietti, M., & Yuan, J. (2013). Hierarchically structured nanoporous poly (ionic liquid) membranes: Facile pre-

paration and application in fiber-optic pH sensing. *Journal of the American Chemical Society*, 135(15):5549–5552.

Zhao, Y., Li, X.-g., Meng, F.-c., & Zhao, Z. (2014). A vibration-sensing system based on SMS fiber structure. *Sensors and Actuators A: Physical*, 214:163–167.