

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA

YURI BILK MATOS

**SENSORES DE BRAGG FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO DE
GRAFENO**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2020

YURI BILK MATOS

SENSORES DE BRAGG FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO DE GRAFENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, na área de concentração Física, linha de pesquisa Física da Matéria Condensada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior
UTFPR-CT

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi
UTFPR-CT

CURITIBA
2020



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Matos, Yuri Bilk

Sensores de *Bragg* funcionalizados com óxido de grafeno [recurso eletrônico] / Yuri Bilk Matos. -- 2020.

1 arquivo eletrônico (64 f.): PDF; 21,3 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. Área de Concentração: Física. Linha de Pesquisa: Física da Matéria Condensada, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 61-64.

1. Física - Dissertações. 2. Grafeno - Oxidação. 3. Detectores de fibra óptica. 4. Redes de Bragg. 5. Fibras ópticas. 6. Raman, Espectroscopia de. 7. Microscopia eletrônica de varredura. 8. Índice de refração. 9. Materiais nanoestruturados. I. Viana Junior, Emilson Ribeiro, orient. II. Kamikawachi, Ricardo Canute, coorien. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 530

Biblioteca Central do Câmpus Curitiba - UTFPR
Bibliotecária: Luiza Aquemi Matsumoto CRB-9/794



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - CAMPUS CURITIBA
SECRETARIA GERAL DO STRICTO SENSU SEDE CENTRO - CT



TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 11

A Dissertação de Mestrado intitulada **Sensores de Bragg funcionalizados com Óxido de Grafeno**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Yuri Bilk Matos**, no dia 13 de agosto de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Física e Astronomia, área de concentração Física linha de pesquisa Física da Matéria Condensada, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia.

Prof(a). Dr(a). Emilson Ribeiro Viana Junior - UTFPR - PRESIDENTE

Prof(a). Dr(a). Alex Aparecido Ferreira - UFPR

Prof(a). Dr(a). Eliel Gomes da Silva Neto - UFBA

Prof(a). Dr(a). Arandi Ginane Bezerra Junior - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Jeferson Ferreira de Deus - UTFPR

Este Termo de Aprovação encontra-se na pasta do aluno na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação realizada após a entrega da versão final, incluindo correções necessárias, permitindo o encaminhamento para análise e publicação no Repositório Institucional.

Assinado eletronicamente por

Coordenador do Programa
Jean Carlo Santos

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, amigos e professores que me apoiaram durante esta etapa da minha formação acadêmica.

Aos meus orientadores, Canute e Emilson, que muito em auxiliaram durante todo o mestrado.

Aos colegas Gustavo Wegher e Jean Kuhne (UTFPR), Mattheus Torquato (IME) pelos conhecimentos compartilhados.

Ao CMCM-UTFPR pelas medidas MEV, DRX e Perfilometria, Alexandre, Heloísa, Lucas e Julio.

Ao CM-UFPR, CM-UFMG, CTNano e LCPNano pelas medidas e discussões sobre TEM e Raman.

Ao Prof. Roberto Moreira da UFMG pelas medidas de refletividade e índice de refração.

A Prof. Paula (DAQBI) e Prof. Jeferson por cederem os seus respectivos laboratórios para as sínteses.

Aos membros da banca pelas correções e sugestões.

As agências de fomentos CNPq, Capes, Fund. Araucária e FAPEMIG pelo financiamento desse projeto.

“Estamos na situação de uma criancinha que entra em uma imensa biblioteca, repleta de livros em muitas línguas. A criança sabe que alguém deve ter escrito aqueles livros, mas não sabe como. Não compreende as línguas em que foram escritos. Tem uma pálida suspeita de que a disposição dos livros obedece a uma ordem misteriosa, mas não sabe qual ela é”.
(Albert Einstein)

RESUMO

Matos, Yuri. Sensores de Bragg funcionalizados com óxido de grafeno. 2020. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

Na última década, sensores em redes de Bragg (FBG) têm sido amplamente estudados, tanto na academia quanto na indústria. Entre os principais tópicos de pesquisa referentes às FBGs estão: o aumento da sensibilidade dos sensores e a capacidade de modular o sinal em função da presença de algum analito. Para solucionar ambos os problemas, é possível que existam boas aplicações a serem desenvolvidas incorporando a tecnologia do óxido de grafeno (GO) à das FBG. O GO é um nanomaterial bidimensional constituído por folhas de carbono em estrutura hexagonal, enxertadas com grupos funcionais oxigenados (hidroxilas, carboxilas e ligações epóxi). Em termos de sensibilidade, é possível que um revestimento de GO em FBG ajude a aumentar a resposta do sensor a perturbações. Já em termos de detecção de analitos, o GO pode servir como plataforma para funcionalização do sensor com grupos químicos capazes de interagir com às moléculas que pretende-se detectar. Neste trabalho estudamos a síntese do GO através de um método de Hummers modificado, e uma técnica de deposição de GO em FBGs, que utiliza o (3-Aminopropyl)triethoxysilano (APTES) como substância de ligação entre fibra e revestimento. A pesquisa foi executada em três etapas. Primeiro, foram sintetizadas amostras de GO, subsequentemente caracterizadas através de microscopia de transmissão, espectroscopia Raman, e índice de refração. Foram produzidos dois lotes de material, cada um com modificações distintas do método de Hummers. Através da microscopia de transmissão foi possível identificar zonas de sobreposição de camadas e de dobra no GO. Já da espectroscopia Raman foram extraídas informações físico-químicas sobre os lotes de GO, através dos picos deconvoluídos do espectro do material produzido. Na segunda etapa, foram confeccionadas as FBGs, através de um processo de gravação a laser em fibras óticas. As redes foram subsequentemente corroídas, e suas respostas foram caracterizadas em relação às variações do índice de refração do meio circundante. Na terceira etapa, o GO produzido foi depositado na superfície das FBGs, que foram então caracterizadas através de microscopia de varredura, espectroscopia Raman, e perfilometria. Os resultados obtidos confirmam que o revestimento funcionou, embora não tenha sido depositado homoganeamente. Foram feitas também caracterizações da resposta das FBGs revestidas, onde foi detectado um aumento na sensibilidade dos sensores ao índice de refração do meio.

Palavras-chave: óxido de grafeno; rede de Bragg; nanosensor.

ABSTRACT

Matos, Yuri. Sensores de Bragg funcionalizados com óxido de grafeno. 2020. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

In the last years, Fiber Bragg gratings (FBGs) have been widely studied, both in industry and universities. Some of its main topics of research are: improvement of the sensor's sensibility, and how to modulate the sensor's signal to detect the presence of some analyte of interest. It is possible that we may contribute to both topics by incorporating graphene oxide (GO) technology to FBGs. GO is a 2D nanomaterial, made by hexagonally structured carbon sheets, with oxygen functional groups. In terms of sensibility, it is possible that a GO coating might increase the FBG response. In terms of detecting analytes, GO may be used as a platform where we can graft chemical functions capable of interacting with the molecules we wish to detect. In this research, we study the synthesis of GO through a modified Hummers' method, and a deposition technique to coat FBGs with GO, by using (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) as a bonding substance between sensor and coating. The research was done in three steps. First, we synthesized two samples of GO, by two different modifications in the traditional Hummers' method. These samples were characterized by means of transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, and refraction index. Through the microscopies, we were able to identify zones of GO layer superposition and folding. From the Raman spectroscopy, it was possible to extract data about the material's chemical-physical properties, by deconvoluting the materials's spectra and identifying the resulting peaks. In the second step, FBGs were produced by laser engraving. The FBGs were subsequently corroded, and its response to variations in the refractive index of surrounding media was measured. In the third step, the FBGs were coated with the GO, and characterized by scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and profilometry. The results shown that the coating was successful, yet heterogeneous. The response of the coated FBGs was also measured, and an improvement of the sensor's sensibility was detected.

Keywords: Graphene oxide, Bragg fiber grating, nanosensor.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Materiais utilizados nas sínteses #1 e #2 de GO.	40
Tabela 2 – Diferenças entre os processos de síntese #1 e #2.	46
Tabela 3 – Posição central das bandas RAMAN das amostras de GO das sínteses #1 e #2.	56
Tabela 4 – Posição central das bandas RAMAN do GO da FBG revestida.	58
Tabela 5 – Parâmetros de perfil utilizados neste trabalho, de acordo com norma ISO 4287.	62
Tabela 6 – Parâmetros perfilométricos para FBG revestida e não revestida.	62
Tabela 7 – Índices de refração das soluções de H ₂ O/glicerina utilizadas na caracterização da resposta das FBGs.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PPGFA	Programa de Pós Graduação em Física e Astronomia;
DAFIS	Departamento Acadêmico de Física
FBG	rede de Bragg;
OSA	analisador de espectro ótico;
MET	microscopia eletrônica de transmissão;
MEV	microscopia eletrônica de varredura;
EFBG	rede de Bragg corroída;
GO	óxido de grafeno;
APTES	(3-Aminopropyl)triethoxysilano;
XRD	difração de raios-x;

LISTA DE SÍMBOLOS

n	índice de refração;
r	raio;
x	eixo x;
y	eixo y;
z	eixo z;
t	tempo;
\vec{E}	campo elétrico;
\vec{H}	campo magnético;
θ	ângulo;
λ	comprimento de onda;
$\Delta\lambda$	deslocamento espectral;
ω	frequência de onda;
β	constante de propagação;
μ	permeabilidade magnética;
ϵ	permissividade elétrica do meio;
$J_\nu(\kappa r)$	função cilíndrica de Bessel;
$H_\nu^1(i\alpha r)$	função de Hankel modificada de primeira espécie;

SUMÁRIO

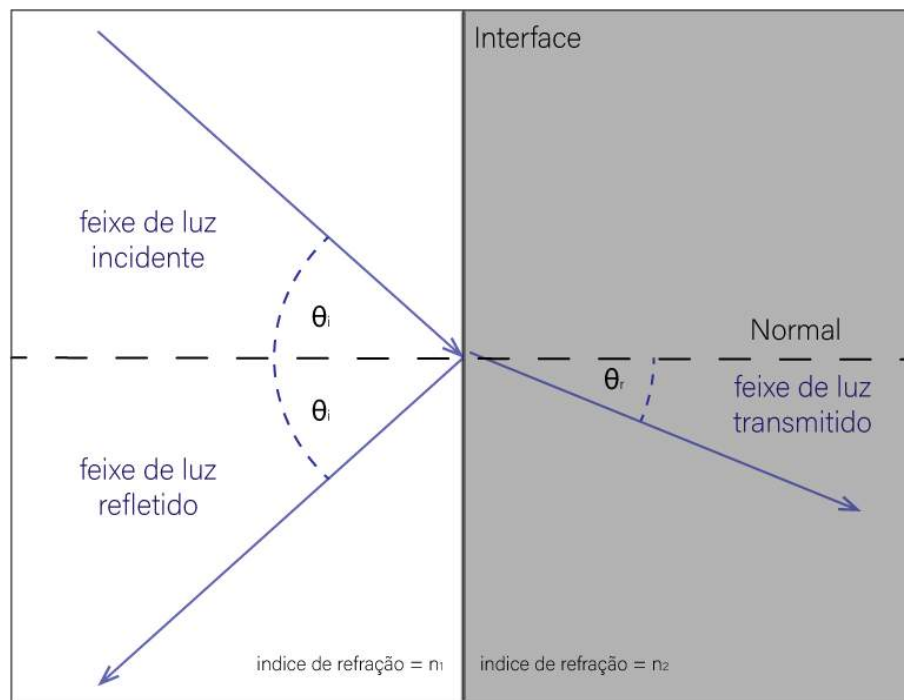
1 – INTRODUÇÃO	12
1.1 REDES DE BRAGG COMO SENSORES	14
1.2 REDES DE BRAGG REVESTIDAS POR ÓXIDO DE GRAFENO	15
1.3 OBJETIVOS	16
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 O ÓXIDO DE GRAFENO	17
2.1.1 O que é o óxido de grafeno	18
2.1.2 Mecanismos de formação do óxido de grafeno	21
2.1.2.1 Etapa 1: Expansão do grafite	21
2.1.2.2 Etapa 2: Formação de óxido de grafite pristino	22
2.1.2.3 Etapa 3: Delaminação do PGO	23
2.2 FIBRAS ÓTICAS E REDES DE BRAGG	24
2.2.1 O campo evanescente	26
2.2.2 Propagação de onda em uma fibra ótica	26
2.2.2.1 Redes de Bragg	28
2.2.2.2 Produção de uma rede de Bragg	29
2.3 COMO LIGAR QUIMICAMENTE O GO A UM SUBSTRATO DE FIBRA ÓTICA	31
3 – METODOLOGIA	35
3.1 MATERIAIS	35
3.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	35
3.2.1 Tabela de materiais da síntese de GO	40
3.3 FABRICAÇÃO DOS SENSORES	41
3.3.1 Fabricação das FBGs	41
3.3.2 Deposição do Grafeno	42
4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	46
4.1 SUMÁRIO DAS DIFERENÇAS DE PROCESSO ENTRE SÍNTESES	46
4.2 ANÁLISES DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) DO GO	46
4.2.0.1 Indexação dos planos cristalinos do lote #2	51
4.3 ANÁLISES DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS REDES DE BRAGG REVESTIDAS	51
4.3.1 Uma sugestão para melhorar o procedimento de deposição	52
4.4 ANÁLISE DOS ESPECTROS RAMAN	53

4.4.1	A banda 2D e a esfoliação do GO	54
4.4.2	A deconvolução dos espectros Raman	54
4.4.3	Espectro Raman da FBG revestidas com GO	56
4.5	ANÁLISE PERFILOMÉTRICA	58
4.5.1	Parâmetros de superfície	61
4.6	MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO GO	62
4.6.1	Cálculo do índice de refração	63
4.7	AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DAS FBGS	65
5	– CONCLUSÃO	70
6	– TRABALHOS FUTUROS	71
	Referências	72

1 INTRODUÇÃO

Augustin-Jean Fresnel (1788-1827) foi um físico e engenheiro francês que no início do século XIX alcançou notoriedade científica em virtude de suas pesquisas em ótica. Embora tenha tido uma vida breve – morreu aos 39 anos, de tuberculose – seu trabalho deu grandes contribuições para a teoria científica da “luz-como-uma-onda”. Entre suas incontáveis contribuições à física, encontra-se aquela que chamamos de *Lei de reflexão de Fresnel*. Podemos enunciá-la do seguinte modo: um feixe de luz que viaja através de dois materiais, com índices de refração distintos, será, ao mesmo tempo, parcialmente refletido e parcialmente refratado na interface de tais materiais, figura 1.

Figura 1 – Propagação de onda eletromagnética entre dois meios com índices de refração distintos; do meio com índice de refração = n_1 para um com índice de refração = n_2 , e que é ao mesmo tempo refletida com ângulo θ_i e refratada com ângulo θ_r



Fonte: Autoria própria.

A lei de reflexão de Fresnel encontrou uma importante aplicação prática em 1978, quando o físico canadense Ken Hill, que estudava a efeitos não-lineares em fibras óticas dopadas com Germânio, descobre um efeito fotorrefrativo chamado fotossensibilidade, e desenvolve – acidentalmente – um novo tipo de dispositivo (HILL et al., 1978). Em um de seus experimentos, Hill fez incidir sob um trecho de fibra ótica (dopada com óxido de germânio, GeO) um feixe de laser de argônio (488 nm). Então, percebeu que a intensidade do sinal transmitido pela fibra era menor do que o esperado. Era uma sexta-feira, mas Hill e sua equipe ficaram tão intrigados que voltaram ao laboratório no sábado, para novos experimentos (HILL, 2000). Seu intento

era descobrir para onde estava indo a luz que faltava no sinal transmitido, e tinham um bom palpite. Hill utilizou uma fina lâmina de microscópio como divisor do feixe, para monitorar eventuais reflexões na fibra ótica – e de fato, lá estava a luz faltante, na forma de um sinal refletido.

Hill explicou este fenômeno com base em um novo tipo de efeito fotorrefrativo de fibras óticas, que chamou de fotossensibilidade (HILL et al., 1978). A fotossensibilidade é uma mudança localizada no índice de refração do vidro (dopado com Germânio) que constitui a fibra, induzida pela incidência de um feixe de luz. Isso ocorre devido a presença de Germânio na estrutura do vidro, gerando defeitos na estrutura do material, através da formação de GeO embebido na matriz de sílica. Este GeO encontra-se coordenado com os tetraedros de silício – ou seja, as estruturas de Si e de Ge compartilham átomos de oxigênio. (KASHYAP, 2009)

Quando o GeO é bombardeado por fótons, essa ligação química com o silício é rompida. Isso significa que o oxigênio que coordenava a estrutura torna-se livre. Como consequência, dois fenômenos são ativados.

Em primeiro lugar, surgem vacâncias na estrutura de silicato/germânio, onde antes haviam os oxigênios removidos. Essas vacâncias são preenchidas por elétrons livres, que absorvem luz no espectro visível, mudando portanto o índice de refração do material. Na literatura científica, este tipo de defeito (vacância aniônica preenchida por elétron) é conhecido como "centro de cor", pois possui a propriedade de transformar materiais transparentes em materiais opacos.

Em segundo lugar, a ausência de oxigênios na cadeia molecular do material faz com que a estrutura de sílica/Ge precise se reorganizar geometricamente, o que desencadeia um processo de densificação, que também altera o índice de refração do vidro. (KASHYAP, 2009).

Investigações posteriores demonstraram que as perturbações de índice de refração no experimento de Hill – geradas pelo recém descoberto efeito fotossensível – eram periódicas. Ou seja, assumiam a forma de uma modulação de índice de refração, regularmente espaçada no eixo de propagação da onda; e como consequência funcionavam como interfaces de reflexão de Fresnel, sendo portanto responsáveis pelo sinal refletido detectado por Hill em seu experimento.

Por serem modulações periódicas, o espaçamento entre as frentes de onda refletidas é regular. Como resultado do espaçamento regular, há interferência construtiva entre as ondas refletidas, para certos comprimentos de onda, e essa interferência é responsável por um pico de intensidade no sinal refletido. Hill percebeu que o fenômeno de interferência construtiva é análogo ao que ocorria com uma onda que se propagasse através da rede cristalina de um material – onde os átomos são regularmente espaçados – que já era satisfatoriamente representado pela lei de Bragg, descoberta em 1913 por Henry Bragg para descrever a reflexão de um feixe de raio x ao interagir com uma estrutura cristalina (BRAGG; BRAGG, 1913). Hill, por isso, decidiu chamar sua descoberta de *rede de Bragg* (FBG, do inglês *fiber Bragg grating*), ao invés de rede de Hill.

Inicialmente, as FBGs foram encaradas como nada mais que uma curiosidade científica,

mas com o tempo tornaram-se a base de uma tecnologia que encontra ampla aplicação em sistemas de sensoriamento e em sistemas de comunicação ótica. São estudadas em laboratórios de todo o mundo, tanto em universidades quanto na indústria, e encontram-se disponíveis no mercado a preço acessível. (HILL; MELTZ, 1997)

1.1 REDES DE BRAGG COMO SENSORES

Sensores baseados em FBGs são uma classe de dispositivos em fibras óticas, cujo funcionamento baseia-se na reflexão de uma estreita banda do espectro da radiação incidente.

A natureza da interferência construtiva que gera esse sinal faz com que ele tenha um pico de intensidade, localizado em um comprimento de onda específico – e que é determinado pelo espaçamento entre as modulações do índice de refração da rede e pelo índice de refração efetivo do modo de propagação.

A figura 2 mostra o esquema do sinal de uma FBG, com a posição do pico de sinal refletido indicada em vermelho. Alguns tipos de perturbações, entretanto, são capazes de deslocar a posição desta resposta. Tensões mecânicas e variações térmicas, por exemplo, aumentam o espaçamento entre as modulações do índice de refração, por dilatação, além de alterarem o índice efetivo, e com isso fazem o pico se deslocar em direção a comprimentos de onda maiores ou menores. Já quando a casca da fibra ótica é removida a radiação que se propaga no núcleo passa a interagir com o meio externo. Em consequência desta interação variações do índice de refração do meio externo também ocasionam deslocamentos no comprimento de onda do sinal da FBG.

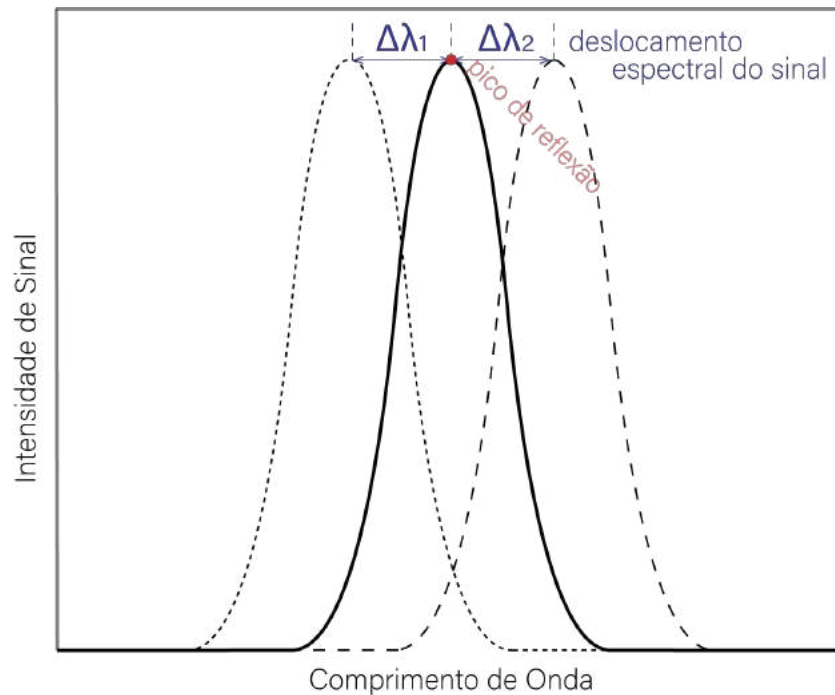
Correlacionando essas perturbações aplicadas ao sensor com a magnitude do deslocamento espectral do sinal, é possível utilizar uma rede de Bragg como sensor. Nesse caso, a perturbação gera um deslocamento na posição do sinal refletido, que é convertido em informação sobre o sistema medido. Dispositivos assim já encontram ampla aplicação na medição de temperaturas e deformações mecânicas, por exemplo. Suas principais vantagens são: (CULSHAW; KERSEY, 2008)

1. Pouca interferência a perturbações eletromagnéticas;
2. Dimensões reduzidas;
3. Codificação em termos de comprimento de onda;
4. Alta capacidade de multiplexação.

Uma das frentes de pesquisa no estudo das FBGs é o desenvolvimento de mecanismos capazes de melhorar o sinal das medições, ou aumentar a sensibilidade do sensor aos parâmetros de interesse – sejam eles quais forem. Isso pode ser feito aumentando-se a intensidade do deslocamento espectral, ou engendrando meios para obter respostas em circunstâncias onde normalmente não haveria retorno algum de sinal.

Em um estudo publicado em 2014, Tsigaridas (TSIGARIDAS et al., 2014) demonstrou que é possível aumentar substancialmente a sensibilidade de uma FBG ao índice de refração de seu meio externo diminuindo seu diâmetro através de corrosão. Redes de Bragg corroídas

Figura 2 – Exemplo de um sinal de rede de Bragg, com o pico do sinal refletido indicado em vermelho. Os deslocamentos espectrais $\Delta\lambda_1$ e $\Delta\lambda_2$ são exemplos de como o sinal responde a uma perturbação externa.



Fonte: Autoria própria

(EFBG, do inglês *etched fiber Bragg grating*) tem uma espessura de casca diminuída, e portanto o campo evanescente na fibra interage mais diretamente com o meio adjacente. Aumentos mais significativos na sensibilidade são obtidos quando o processo de corrosão ultrapassa o limite da interface casca-núcleo; mas nesse caso a qualidade do sinal pode ser comprometida.

A utilização de EFBGs abre ainda uma promissora possibilidade: a utilização de revestimentos para controlar as propriedades físico-químicas de interação do dispositivo com o meio imediatamente adjacente ao sensor. Na literatura científica encontramos exemplos de revestimentos poliméricos (YEO et al., 2005), nanoparticulados (BURGMEIER et al., 2015), ou constituídos por funções químicas apropriadas (RYU et al., 2009). Duas são as vantagens deste tipo de estratégia:

1. Alteração das propriedades de guiamento da rede, que se adequadamente projetadas podem resultar em um aumento de sensibilidade do sensor;
2. Possibilidade de incorporar ao sensor seletividade a certos analitos, através da interação controlada entre revestimento e analito.

1.2 REDES DE BRAGG REVESTIDAS POR ÓXIDO DE GRAFENO

Um material que recentemente tem despertado interesse, tanto na indústria quanto na academia, e que surge como potencial candidato a revestimento de FBGs é o óxido de grafeno (GO).

O GO é um material 2D, nanoestruturado, constituído por folhas de carbono em arranjo hexagonal, funcionalizado com grupos hidroxílicos (OH^-), carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$) e ligações epóxi. Possui promissoras aplicações em optoeletrônica (SU et al., 2010), biossensores (WANG et al., 2010) e técnicas de *drug-delivery* (LIU et al., 2008), entre outras.

As propriedades do GO podem variar substancialmente de acordo com a técnica de síntese utilizada na sua fabricação. Duas de suas características, entretanto, são dignas de nota: Pode ser produzido a baixo custo, utilizando como matéria prima o grafite, que é um material barato e amplamente disponível; e possui um comportamento polar, podendo formar colóides estáveis, viabilizando a montagem de estruturas micro ou macroscópicas de GO, através de técnicas de solubilização em água. (RAY, 2015)

Como revestimento de FBGs, o GO pode servir a dois propósitos: Melhorar a resposta dos sensores em termos de sensibilidade, aumentando o deslocamento espectral do sinal em função da perturbação inserida no sistema; e servir como plataforma para funcionalização da FBG com grupos químicos que não sejam compatíveis com o material da rede (silício amorfo, aditivado ou não).

Neste trabalho estudaremos o potencial da técnica de deposição de GO sobre FBGs, bem como o efeito deste procedimento na resposta do sensor. Avanços científicos nessa direção podem viabilizar a construção de novos tipos de sensores FBG. Pesquisas sugerem, por exemplo, que revestimentos de GO podem ser utilizados como plataforma de ancoragem para bioreceptores na detecção antígenos, o que resultaria na criação de biossensores ultrasensíveis, *label free*, não necessitando de marcadores para reconhecimento dos analitos de interesse, como proteínas fluorescentes, por exemplo. (LIU et al., 2017)

1.3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar o potencial de uma técnica de deposição de óxido de grafeno em superfícies de redes de Bragg. Os objetivos específicos que pautam esta pesquisa são os seguintes:

- Sintetizar um GO de boa qualidade através do método de Hummers;
- Testar uma modificação do método de Hummers, que produza GO de boa qualidade, minimizando eventuais riscos à saúde do operador da síntese;
- Caracterizar o material produzido em termos de estrutura e morfologia;
- Medir o índice de refração do GO produzido, em função do comprimento de onda incidente.
- Dominar a técnica de produção dos sensores FBG;
- Testar a técnica de deposição do GO na superfície do sensor;
- Caracterizar morfologicamente o revestimento de GO;
- Medir o efeito da GO na sensibilidade de FBGs revestidas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão revisados princípios teóricos referentes ao óxido de grafeno (propriedades físico-químicas, estrutura e mecanismo de formação) e às redes de Bragg. Nosso objetivo é fornecer ao leitor o ferramental teórico necessário para bem compreender a pesquisa aqui executada.

2.1 O ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno (multicamadas) foi sintetizado pela primeira vez em 1859, pelo químico inglês Benjamin Brodie, que tratou grafite com uma mistura de cloreto de potássio e ácido nítrico (BRODIE, 1859), obtendo uma substância que chamou de “óxido de grafite” ou “ácido grafítico”.

O título de seu artigo, “*On the atomic weight of graphite*” (BRODIE, 1859), não sugere a descoberta de um novo composto, e de fato, a síntese do GO não foi vista como algo relevante pelo próprio autor naquele momento. O intento de sua pesquisa era diferenciar, através de métodos químico-analíticos, vários tipos de grafite com propriedades dessemelhantes. Para isso empregou um processo de oxidação, que afetava distintamente cada forma de grafite, podendo inclusive ser utilizado para distingui-las. Desta técnica o GO era apenas um sub-produto, não possuindo – à época – qualquer valor intrínseco como material.

Uma nova fase no estudo de GO surgiu quando, em 1930, Hofmann e Frenzel aplicaram pela primeira vez técnicas de análise de difração de raios-x (XRD) ao GO (HOFMANN; FRENZEL, 1930). Surgiram então os primeiros modelos estruturais deste material – começando com Thiele (THIELE, 1930) e Hofmann (HOFMANN; FRENZEL; CSALAN, 1934), e terminando com Scholz (SCHOLZ; BOEHM, 1969). Nesta época, a compreensão que possuímos sobre a constituição do GO evoluiu dramaticamente. Novos modelos estruturais surgiam a todo tempo, tanto em virtude de novas técnicas de espectroscopia, quanto em função dos debates na comunidade científica.

Em 1991, com o surgimento das novas técnicas de ressonância nuclear magnética, Mermoux (MERMoux; CHABRE; ROUSSEAU, 1991) pôde fazer uma avaliação estrutural mais precisa do GO. Esses dados resultaram no modelo que apresentaremos nas próximas seções. O debate, entretanto, subsiste. A organização estrutural do GO não é totalmente clara, e novas técnicas de caracterização podem trazer nova luz a este problema.

Durante todo o período que descrevemos, a existência do GO foi nada mais que uma curiosidade científica (BOEHM, 2010). Até que em 2004 Geim e Novoselov descobriram o grafeno (GEIM; NOVOSELOV, 2010; NOVOSELOV et al., 2004). A partir deste momento a redução do GO para rGO (óxido de grafeno reduzido) passou a ser considerada um método promissor e barato para a obtenção de camadas bidimensionais de carbono, que podem ser

utilizadas na produção de grafeno não oxidado. Como consequência, as pesquisas com GO sofreram um *boom*, que continua até hoje.

Atualmente, muitas aplicações para o GO são estudadas, tanto na iniciativa privada quanto nas universidades; e este material adquiriu relevância própria, que vai muito além de sua potencial aplicação como matéria prima para "síntese de retorno ao grafeno".

2.1.1 O que é o óxido de grafeno

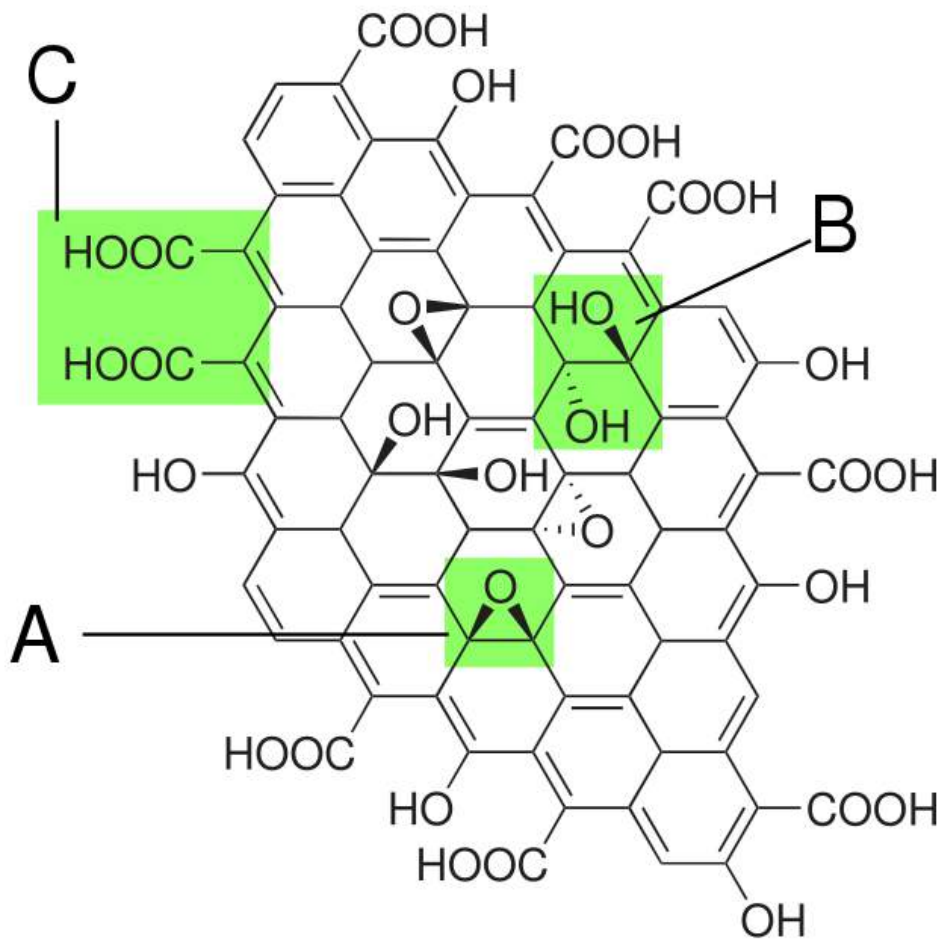
Atualmente, o principal modelo estrutural do óxido de grafeno é o chamado Lerf-Klinowski (LK), proposto em 1998 (LERF et al., 1998). Em geral, especificidades estruturais do GO dependem do método de síntese utilizado para produzi-lo (FEICHT et al., 2017). Tipicamente, o óxido de grafeno preserva a estrutura lamelar do grafite utilizado como matéria prima. Isso significa que a base desse material é constituída por camadas empilhadas de folhas de carbono em arranjo hexagonal, com um átomo de espessura – assim como no grafeno. O espaçamento entre essas folhas, contudo, é cerca de duas vezes maior no GO (0,72 nm) do que no grafite (0,34 nm). Além disso, encontramos funções químicas de oxigênio enxertadas nessa estrutura. Os principais grupos funcionais identificados experimentalmente no GO são: ligações epóxi, carboxilas e hidroxilas (KUMAR; WOLTORNIST; ADAMSON, 2016).

Segundo o modelo LK, entretanto, esses grupos funcionais não distribuem-se homogeneamente na estrutura do GO. Suas lamelas são constituídas por dois domínios, aleatoriamente distribuídos: (i) áreas de grafeno puro, com carbono hibridização sp^2 , não oxidados; (ii) áreas oxidadas, de carbono hibridização sp^3 . A área oxidada contém grupos funcionais epoxis e hidroxílicos, enquanto a borda das lamelas é constituída por grupos carboxílicos e hidroxílicos (ver figura 3).

Em 2010, Erickson obteve avanços substanciais na caracterização da estrutura do GO, quando obteve, pela primeira vez, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) da rede cristalina deste material (ERICKSON et al., 2010) (ver figura 4). Pelas imagens, podemos perceber que a previsão do modelo LK, de domínios distintos na estrutura do GO, é precisa. Mas não apenas isso; percebe-se também que o domínio oxidado forma uma rede contínua, enquanto as zonas não oxidadas formam ilhas isoladas.

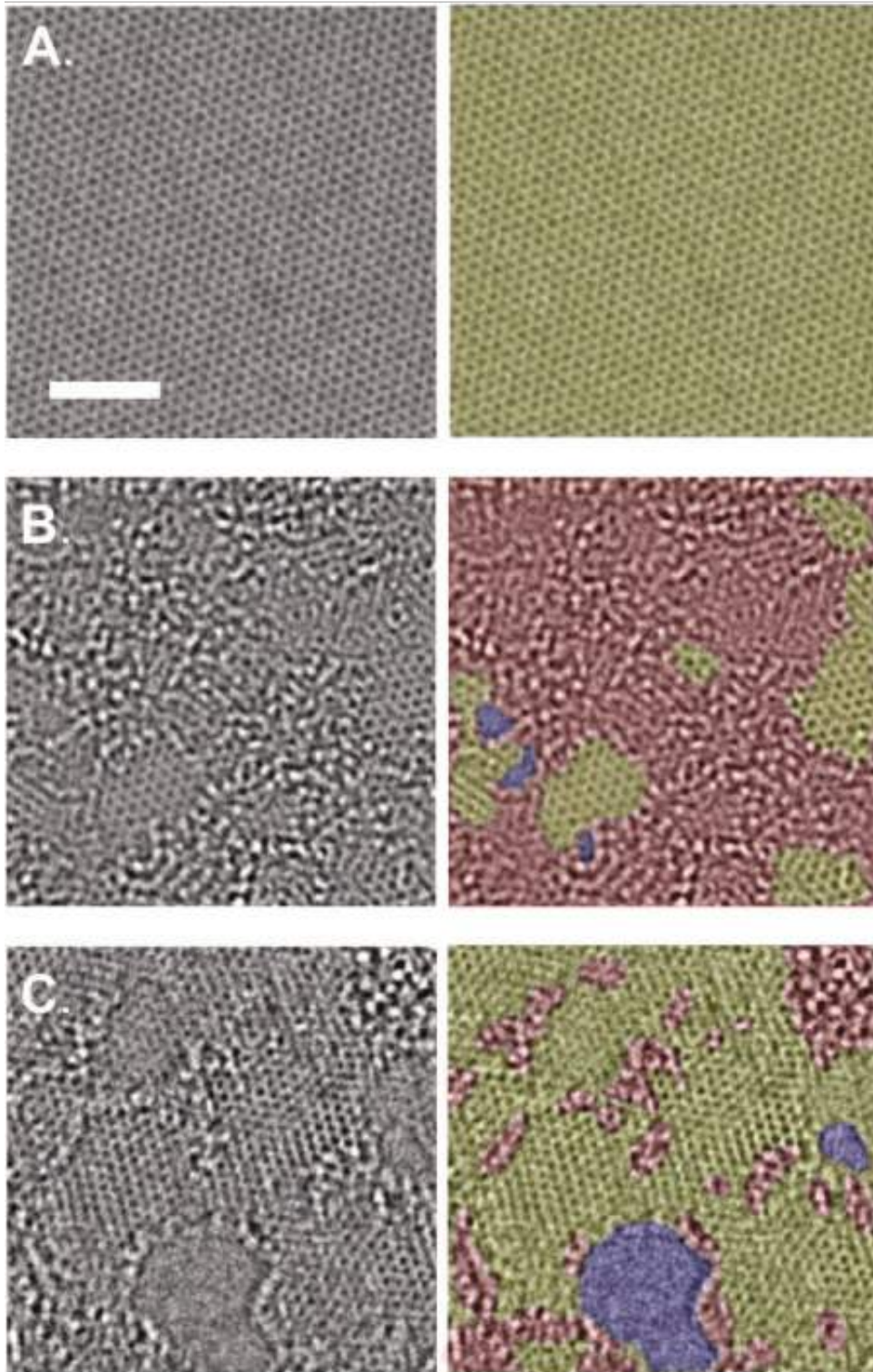
Infelizmente, contudo, a imagem de HRTEM não resolveu completamente a questão da estrutura do GO. Isso porque embora a microscopia seja capaz de discernir entre domínios distintos na rede cristalina do material, ela é incapaz de identificar as grupos funcionais enxertados nas lamelas – ou seja, ainda não sabemos com certeza como os epoxis, hidroxilas e carboxilas se distribuem na superfície. Nesta dissertação adotaremos o modelo LK como referência para o trabalho.

Figura 3 – Estrutura cristalina do óxido de grafeno.(A) grupos epóxi; (B) grupos hidroxílicos; (C) grupos carboxílicos.



Fonte: Adaptado de (LERF et al., 1998).

Figura 4 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da rede cristalina do (A) grafeno; (B) óxido de grafeno; (C) óxido de grafeno reduzido. A escala, equivalente a 2 nm, vale para todas as imagens. As figuras na direita são as mesmas que na esquerda, mas com domínios distintos codificados em cores: o domínio grafítico em amarelo; o domínio oxidado em roxo; e buracos em azul.



Essa expansão é feita adicionando o grafite a um meio ácido-oxidante (geralmente H_2SO_4). A proporção entre ácido e grafite varia de experimento para experimento, mas deve ser alta o suficiente para que a mistura forme uma suspensão não viscosa (ZAABA et al., 2017). Em poucos minutos o ácido há de preencher o espaço entre camadas do grafite, o que resulta em uma mistura de cor azul forte, e espaço interlamelar estimado em 0,72 nm (DIMIEV; EIGLER, 2016).

Na literatura científica, esta mistura é conhecida como composto intercalado de grafite/ácido sulfúrico (GIC, do inglês *graphite intercalated compound*). Nas etapas subsequentes do processamento o GIC é exposto ao agente oxidante, responsável por enxertar os grupos funcionais oxigenados na superfície das lamelas de carbono.

2.1.2.2 Etapa 2: Formação de óxido de grafite pristino

O objetivo da segunda etapa da síntese é difundir um agente oxidante para o espaço interlamelar do GIC, com o propósito de enxertar na superfície do material os grupos funcionais oxigenados (epóxi, hidroxilas e carboxilas) que caracterizam o GO. A natureza deste processo, contudo, é pouco compreendida (DIMIEV; EIGLER, 2016).

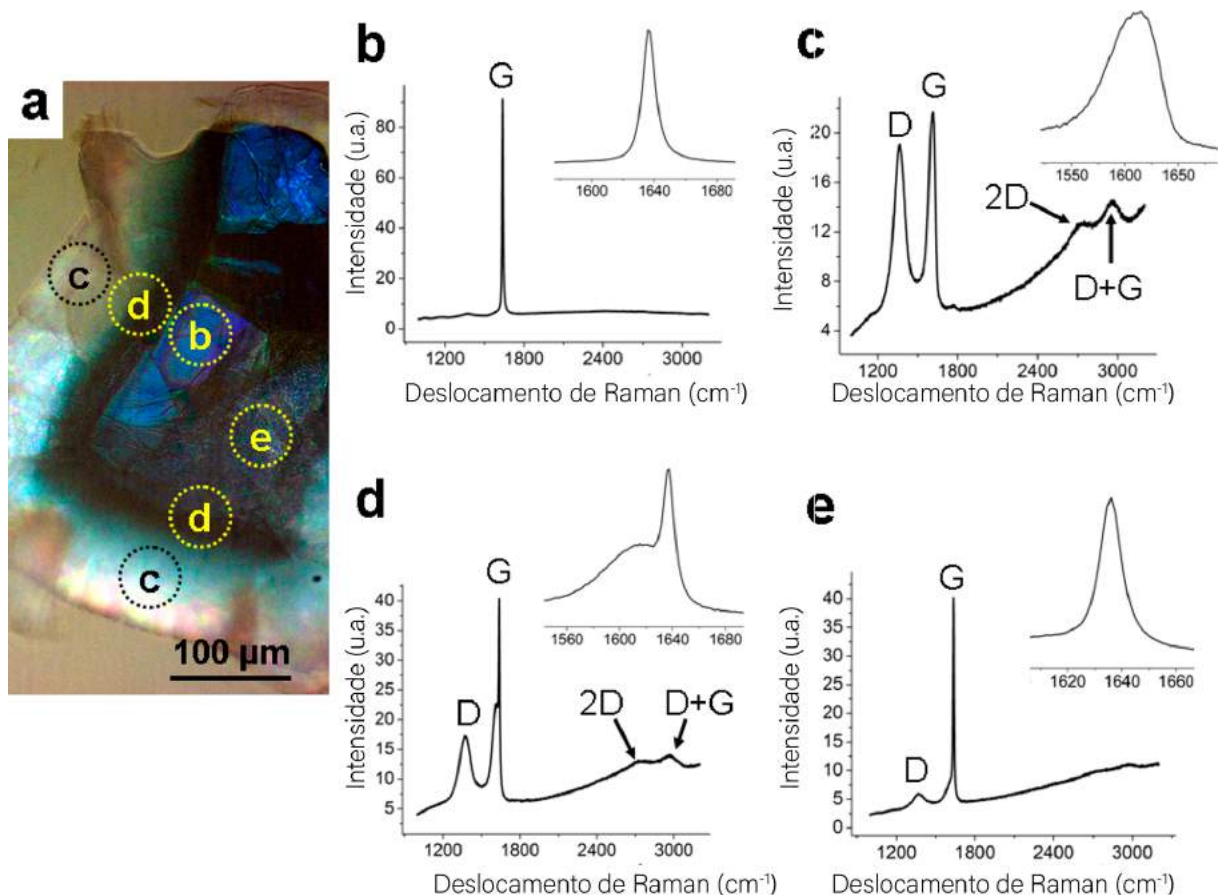
Na prática, esta etapa começa com a inserção de um “pré-oxidante” (geralmente KMnO_4), na suspensão de H_2SO_4 -GIC que foi preparada na primeira etapa da síntese. O KMnO_4 é então dissolvido pelo H_2SO_4 , dando origem ao agente oxidante. Não há consenso, contudo, sobre qual é esse agente oxidante. Alguns autores sugerem que a mistura $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ forma Mn_2O_7 , e que essa é a substância responsável pela inserção dos grupos funcionais oxigenados no grafite (DREYER et al., 2010). Outros autores sugerem que em meios ácidos, o Mn(VII) existe na forma ionizada MnO_3^+ (ROYER, 1961), e que esse é o verdadeiro agente oxidante (DIMIEV; EIGLER, 2016). Ainda não existe um consenso a respeito da resposta correta.

De qualquer forma, é fato que a mistura $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{KMnO}_4$ forma algum agente oxidante, e que ele difunde-se para o espaço interlamelar do grafite. Uma vez ali, a reação de oxidação transfere os grupos epóxis, carboxílicos e hidroxílicos para as folhas de carbono. Evidências sugerem que a taxa de difusão do agente oxidante para o espaço interlamelar é muito mais lenta que a taxa da reação de oxidação (DIMIEV; TOUR, 2014). A figura 6 mostra uma folha de grafite retirada de uma oxidação interrompida em fase intermediária. Pode-se notar que a formação do GO tem uma clara frente de propagação, na direção borda-centro – o que é consistente com uma taxa de difusão mais lenta do que a taxa de reação, pois caso contrário o GO formaria-se homogeneamente através de toda a superfície da lamela.

Isso significa que o parâmetro determinante para a oxidação do grafite é a taxa de difusão do agente oxidante para o espaço interlamelar. Por isso, é **fundamental** que seja dado tempo o suficiente para que a reação ocorra apropriadamente – caso contrário, o produto obtido pode estar oxidado de forma incompleta. Pesquisas sugerem que o processo de difusão/reação requer um tempo mínimo de sete dias para que ocorra completamente (FARIA et al., 2017). Dimivev (DIMIEV; EIGLER, 2016) alega que com frequência pesquisadores interrompem a

etapa 2 rápido demais, e que isso é responsável por incontáveis inconsistências na literatura científica.

Figura 6 – (a) Microscopia óptica de uma folha de grafite retirada de um processo de oxidação interrompido, com as respectivas espectrometrias Raman identificando cada zona; (b) Espectrometria Raman, indicando a presença de GIC; (c) de PGO; (d) de uma zona de transição entre GIC e PGO; (e) e de um GIC com oxidação insípida, que começa o processo de conversão em PGO.



Fonte: Adapado de (DIMIEV; TOUR, 2014).

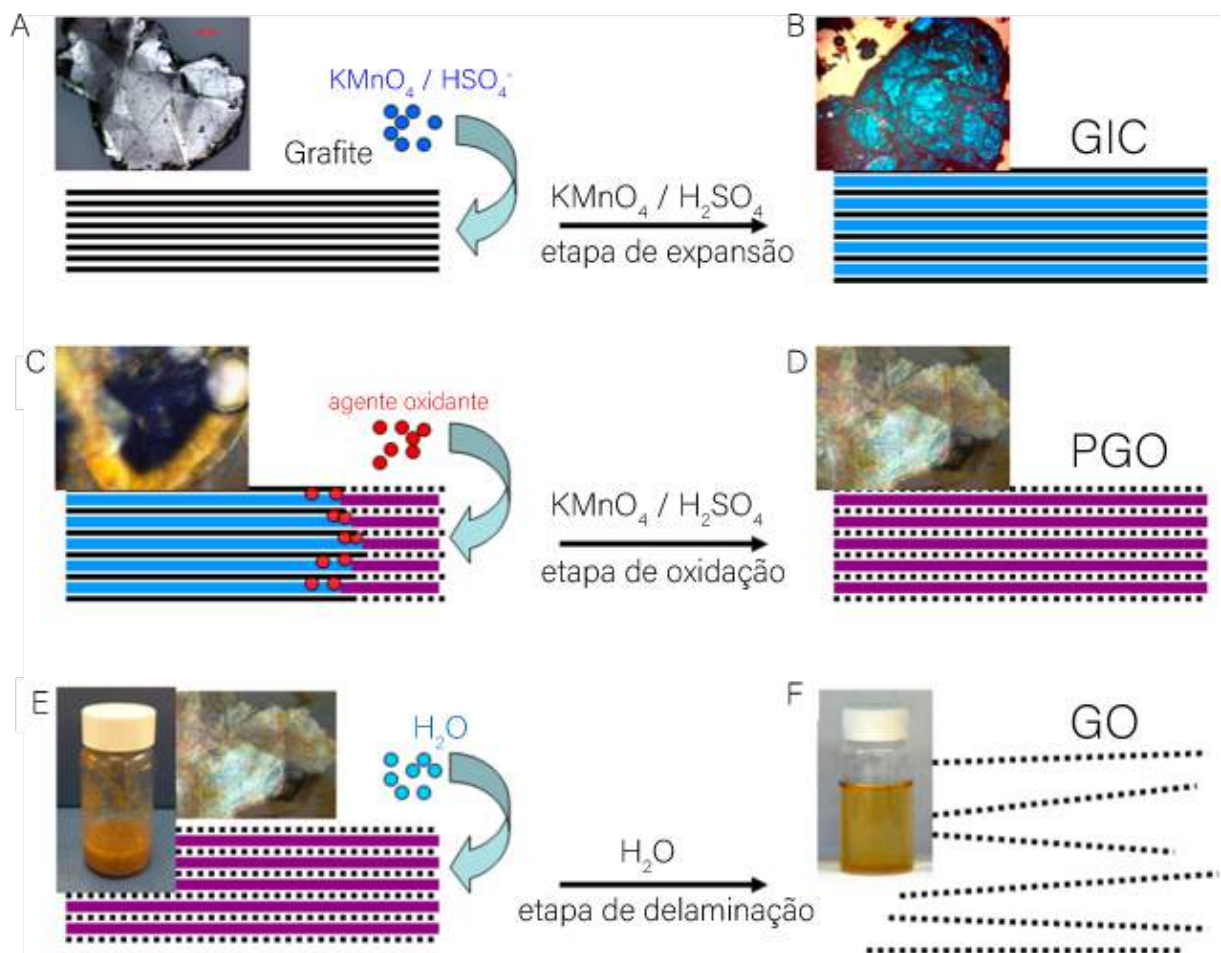
O resultado desse processo de oxidação é o que alguns autores chamam de óxido de grafite pristino (PGO). Esse material intermediário é constituído por lamelas oxidadas de grafite. Ou seja, o PGO já possui a estrutura base do GO, contendo os grupos funcionais oxigenados. A diferença, contudo, é que no PGO as folhas de carbono ainda estão empilhadas em grande quantidade, não sendo portanto, nem um material bidimensional, nem um material nanoestruturado.

2.1.2.3 Etapa 3: Delaminação do PGO

Para converter PGO em GO, é preciso “delaminar” ou “desempilhar” as folhas de carbono oxidado que constituem o PGO. Primeiro, adiciona-se água na mistura obtida durante

a etapa dois. Em seguida, essa suspensão é submetida a intensa agitação, o que rompe as fracas ligações de Van der Waals unindo as lamelas do PGO, resultando na completa delaminação do material. A figura 7 mostra esquematicamente a ação das três etapas para conversão de grafite bruto em GO.

Figura 7 – Diagrama das etapas da conversão do grafite bruto em óxido de grafeno com as respectivas microscopias óticas, sendo: (A) Grafite; (B) composto intercalado de grafite; (C) composto intercalado de grafite em processo de oxidação; (D) óxido de grafeno pristino; (E) óxido de grafeno pristino; (F) óxido de grafeno.



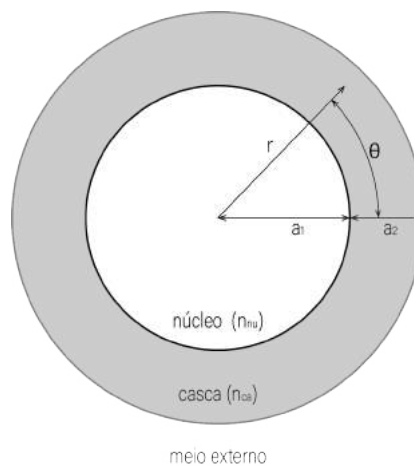
Fonte: Adaptado de (DIMIEV; TOUR, 2014).

2.2 FIBRAS ÓTICAS E REDES DE BRAGG

Fibras óticas são guias de onda dielétricos, de geometria cilíndrica, capazes de transmitir sinais óticos por longas distâncias, com poucas perdas. A figura 8 mostra a secção transversal de uma fibra ótica. Podemos identificar duas zonas na estrutura da fibra: um núcleo e uma casca, sendo o índice de refração do núcleo superior ao da casca. A luz é contida no núcleo, em função de um fenômeno de reflexão total da luz quando ela atinge a casca, o que faz com que a fibra possa atuar como um guia de onda (SENIOR; JAMRO, 2004).

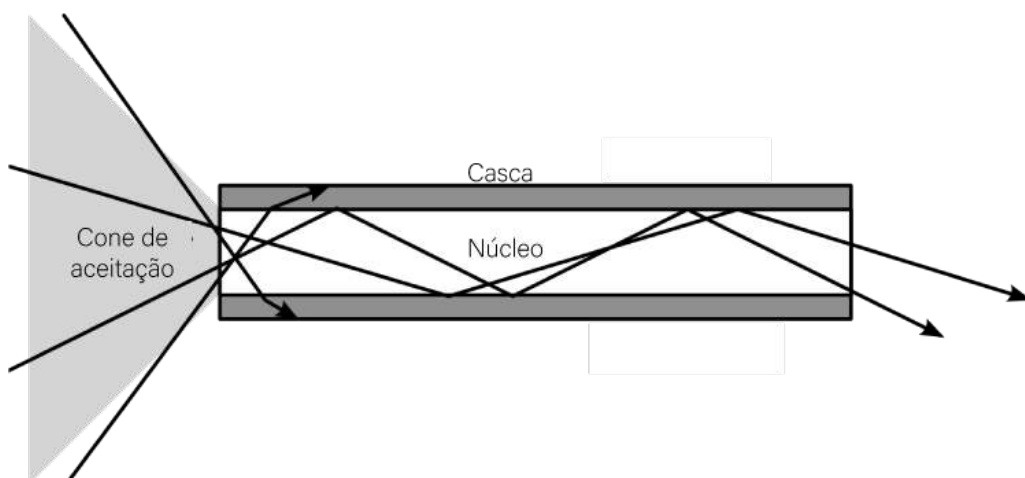
Para que a reflexão total da onda eletromagnética ocorra no núcleo, a luz precisa atingir a interface casca-núcleo em um ângulo superior ao ângulo crítico, que é determinado pelos índices de refração dos materiais que compõem a casca e o núcleo. A luz, então, viaja através da fibra, ricocheteando na parede da casca, conforme mostrado na figura 9. Como a onda deve atingir a fronteira em um ângulo superior ao crítico, apenas a luz que entra na fibra em certos intervalos angulares consegue se propagar. Esse intervalo angular é chamado de “ângulo de aceitação” da fibra. O tamanho deste ângulo de aceitação é função da diferença de índice de refração entre núcleo e casca.

Figura 8 – Secção transversal de uma fibra ótica, com núcleo de raio a_1 e índice de refração n_{nu} e casca de raio a_2 e índice de refração n_{ca} .



Fonte: autoria própria

Figura 9 – Cone de aceitação de uma fibra ótica, com o esquema da propagação da luz no núcleo.

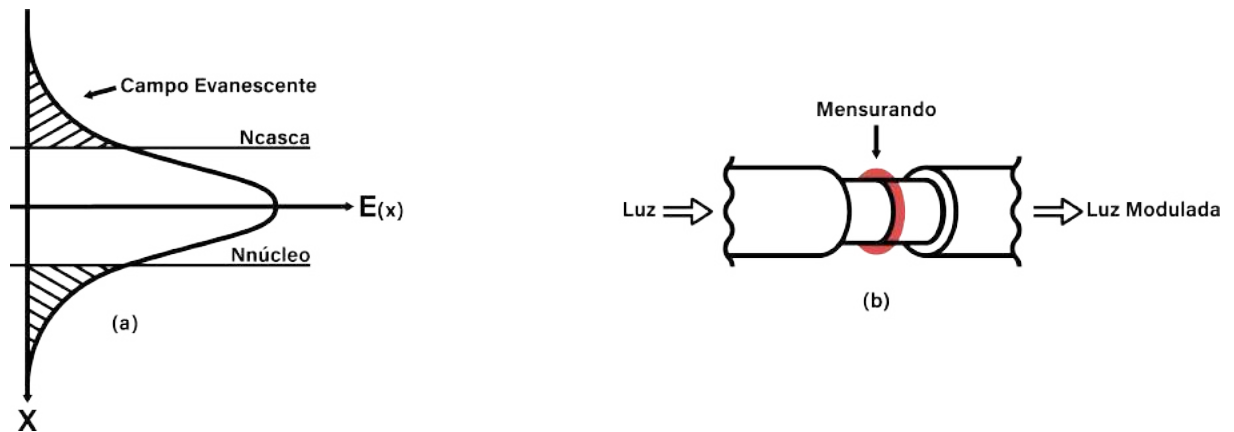


Fonte: autoria própria

2.2.1 O campo evanescente

Quando a luz que se propaga em uma fibra ótica, parte do campo fica confinado no núcleo e parte dela viaja na forma de um campo evanescente (ver figura 10.a)

Figura 10 – (a) Campo evanescente em uma fibra ótica; (b) Exemplo de um transdutor em campo evanescente.



Fonte: Autoria própria

Uma forma de projetar um sensor em FBG é fazer com que o campo evanescente interaja com algum mensurando na superfície externa da fibra ótica (HENRY, 1994).

O maior tipo de problema que pode ser encontrado neste tipo de dispositivo é a baixa interação entre campo evanescente e mensurando. Para guias de onda, essa interação é proporcional à profundidade da penetração da onda na casca. Essa profundidade está associada aos parâmetros optogeométricos da fibra. A figura 10b mostra a configuração de um sensor deste tipo, onde a capa protetora da fibra foi removida e a casca foi reduzida por corrosão, para aumentar o grau de influência do mensurando no campo evanescente. Escolhendo adequadamente o comprimento de onda transmitido pelo guia, é possível usá-la para detectar gases ou espécies químicas, pois a interação entre campo evanescente e moléculas do mensurando causa uma modulação do sinal.

2.2.2 Propagação de onda em uma fibra ótica

Nesta seção utilizaremos as equações de Maxwell para encontrar os campos elétricos e magnéticos permitidos em uma fibra ótica. Sabemos que:

$$E(x,y,z,t) = E(x,y)e^{\pm ikz - i\omega t} \quad (\text{eq. 1})$$

$$B(x,y,z,t) = B(x,y)e^{\pm ikz - i\omega t} \quad (\text{eq. 2})$$

Podemos escrever as componentes transversais (x e y) da propagação de um campo em uma fibra ótica em função da componente longitudinal. Considerando as equações de Maxwell (no vácuo) na forma diferencial:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega \vec{H} \quad (\text{eq. 3})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (\text{eq. 4})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\mu \vec{E} \quad (\text{eq. 5})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (\text{eq. 6})$$

onde μ é a permeabilidade magnética e ϵ é a permissividade elétrica do meio e $\vec{B} = \mu \vec{H}$. Considerando a forma funcional proposta nas (eq.1) e (eq.2), e aplicando as (eq.3), (eq.4), (eq.5) e (eq.6) em coordenadas cilíndricas obtemos:

$$E_r = \frac{-i}{\kappa^2} \left(\beta \frac{\partial E_z}{\partial r} + \omega\mu \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \phi} \right) \quad (\text{eq. 7})$$

$$E_\phi = \frac{-i}{\kappa^2} \left(\beta \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \phi} - \omega\mu \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \quad (\text{eq. 8})$$

onde $\kappa^2 = \beta^2 + \omega^2\mu\epsilon$

Assim, as componentes transversais r e ϕ podem ser obtidas em termos da solução da equação de onda para a componente z . Considerando que o núcleo da fibra é um cilindro dielétrico, de raio a e índice de refração n_{nu} , e que a casca da fibra tem um índice de refração n_{ca} raio $b \gg a$ (e que pode, portanto, ser considerado infinito para afins algébricos), podemos obter a função de onda utilizando a técnica de separação de variáveis, que leva à soluções para o núcleo:

$$E_z = AJ_\nu(\kappa r)e^{i\nu\phi} \quad (\text{eq. 9})$$

$$H_z = BJ_\nu(\kappa r)e^{i\nu\phi} \quad (\text{eq. 10})$$

onde $J_\nu(\kappa r)$ é a função cilíndrica de Bessel e ν um número inteiro que representa a ordem azimutal. Considerando que o campo deve decair exponencialmente com o raio, o campo na casca deve ser:

$$E_z = CH_\nu^1(i\alpha r)e^{i\nu\phi} \quad (\text{eq. 11})$$

$$H_z = DH_\nu^1(i\alpha r)e^{i\nu\phi} \quad (\text{eq. 12})$$

onde $H_\nu^1(i\alpha r)$ é a função de Hankel modificada de primeira espécie. Sendo, também, $\alpha^2 = (\beta^2 - k^2)$, $k^2 = \omega^2\mu\epsilon$. A , B , C e D são constantes a serem determinadas e ν um número inteiro que representa a ordem azimutal.

A condição de continuidade das componentes tangenciais para o campo na interface casca-núcleo leva à equação característica do guia:

$$\left[\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{a\alpha^2}{\kappa} \frac{J_\nu(\kappa a)}{J_\nu(\kappa a)} + i\alpha a \frac{H_\nu^1(i\alpha a)}{H_\nu^1(i\alpha a)} \right] \left[\frac{a\alpha^2 J_\nu(\kappa \alpha)}{\kappa J_\nu(\kappa \alpha)} + \alpha a \frac{H_\nu^1(i\alpha a)}{H_\nu^1(i\alpha a)} \right] = \left[\nu \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - 1 \right) \frac{\beta k_2}{\kappa^2} \right]^2 \quad (\text{eq. 13})$$

A solução da (eq.13) permite determinar valores possíveis para β que estejam associados aos diferentes modos de propagação da onda na fibra, e está relacionado com índice de refração efetivo por $n_{eff} = \frac{\beta}{k}$

2.2.2.1 Redes de Bragg

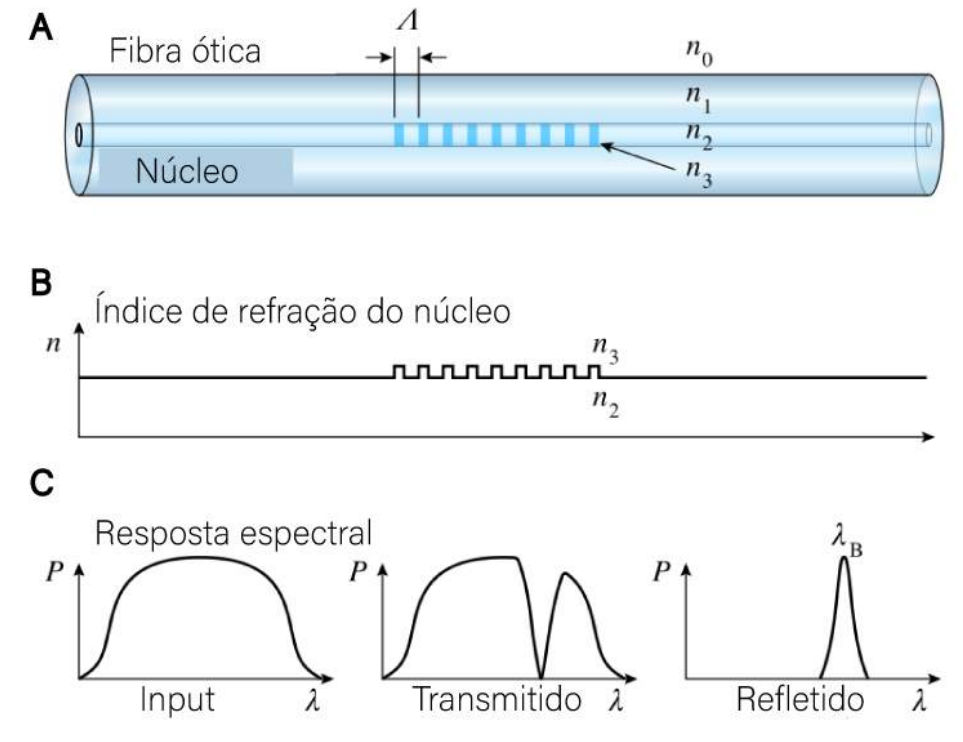
Uma FBG é feita pela modulação periódica do índice de refração de uma fibra ótica. Esta modulação é produzida expondo o núcleo da fibra a um padrão de interferência ótica, produzido por um laser. O sistema resultante reflete certos comprimentos de onda, enquanto transmite outros, gerando uma espécie de espelho dielétrico de efeito seletivo (ver fig. 11).

O comprimento de onda refletido deve satisfazer a condição de Bragg que é consequência da conservação do momento e energia do feixe de luz ao incidir na estrutura periódica. A condição da conservação do momento é dada por (OTHONOS; KALLI, 1999):

$$\left(\frac{2\pi n_{eff}}{\lambda_b} \right) = \frac{\pi}{\Lambda} \quad (\text{eq. 14})$$

Como resultado desta condição de conservação obtemos a equação que descreve a condição de Bragg para redes em fibras óticas que resultam em acoplamento entre o modo fundamental propagante e o modo contra-propagante.

Figura 11 – (A) Diagrama de uma FBG, com índice de refração do meio externo n_0 , índice de refração da casca n_1 , índice de refração do núcleo n_2 e índice de refração das modulações n_3 ; (B) Esquema da variação do índice de refração no núcleo de uma FBG; (C) Esquema da resposta espectral da FBG.



Fonte: Wikipédia

Uma vez que $\theta = 90^\circ$ e que d é a distância entre os picos do padrão de interferência, $\lambda = 2d$ para $n = 1$ é o comprimento de onda aproximado do pico de reflexão. Além disso, a equação 14, desenvolvida para propagação de ondas no vácuo, deve ser adaptada para sílica, visto que a distância percorrida pela luz em propagação é afetada pelo índice de refração do meio. Assim, obtemos:

$$\lambda_b = 2n_{eff}\Lambda \quad (\text{eq. 15})$$

onde λ_b é o comprimento de onda de Bragg da rede, n_{eff} o índice efetivo do modo do núcleo, e Λ o período de modulação.

2.2.2.2 Produção de uma rede de Bragg

Quando radiação ultravioleta incide sobre uma fibra óptica, o índice de refração da região atingida pela radiação muda. Este efeito é particularmente intenso em fibras compostas por sílica dopada com germânio (KASHYAP, 2009). A utilização desse fenômeno na produção

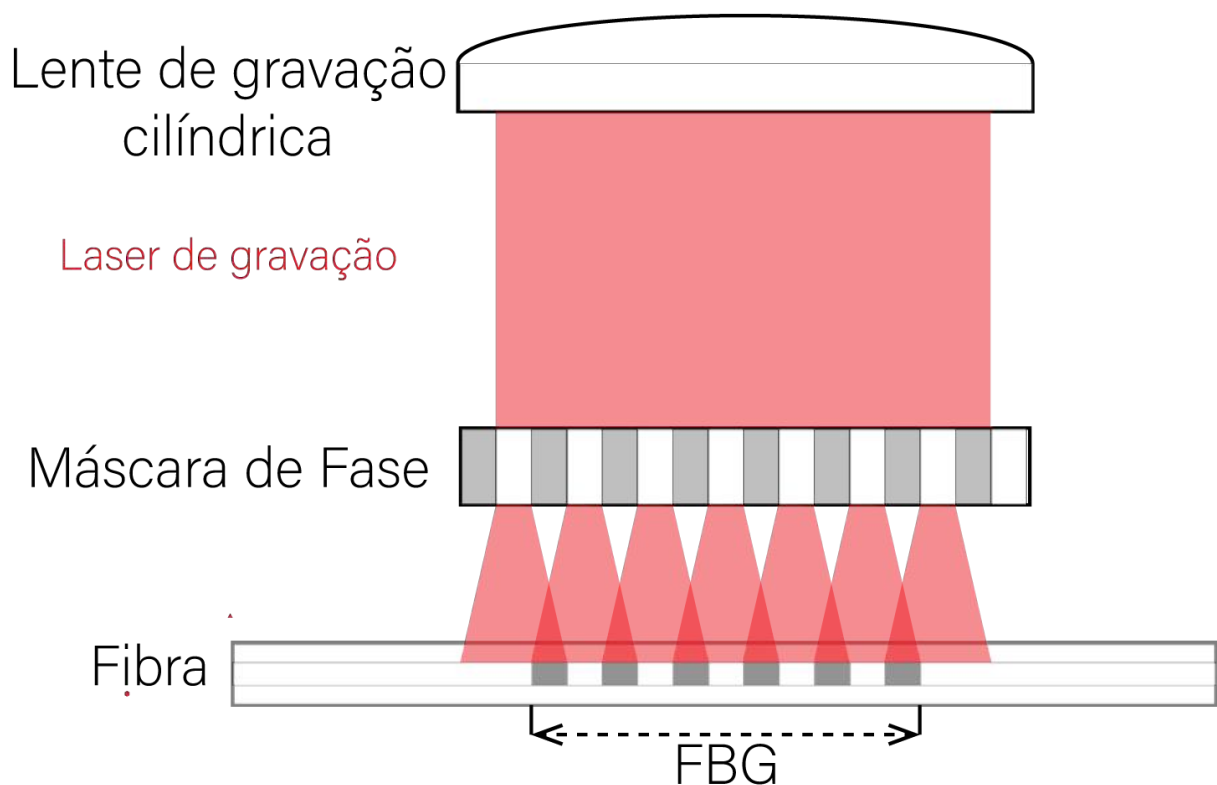
de redes de Bragg é popularmente conhecido como “gravação” de redes. A magnitude dessa mudança de índice de refração Δn depende de diversos fatores, como:

- Condições de irradiação, como comprimento de onda, intensidade e dosagem de radiação;
- Composição do material vítreo que constitui o núcleo da fibra;
- Processamento da fibra antes da irradiação UV (técnicas como “*hydrogen loading*” (LEMAIRE et al., 1993) e “*flame brushin*” (BILODEAU et al., 1993) são capazes de aumentar a intensidade do Δn).

As fontes de luz UV mais populares para o processo de gravação são lasers excímetros de KrF e ArF, que geram, respectivamente, pulsos ópticos de 248 nm e 193 nm (KASHYAP, 2009). A condição típica de gravação é a exposição da fibra ótica ao laser por alguns minutos, em intensidades variando de 0,1 a 1,0 J/cm² (HILL; MELTZ, 1997).

Existem várias técnicas para criar o padrão de modulação periódica de índice de refração, que caracteriza este tipo de dispositivo. A mais comum, contudo, é a que faz uso de máscaras de fase (HILL et al., 1993) e (ANDERSON et al., 1993) (fig. 12).

Figura 12 – Diagrama do mecanismo de gravação de uma FBG com máscara de fase.



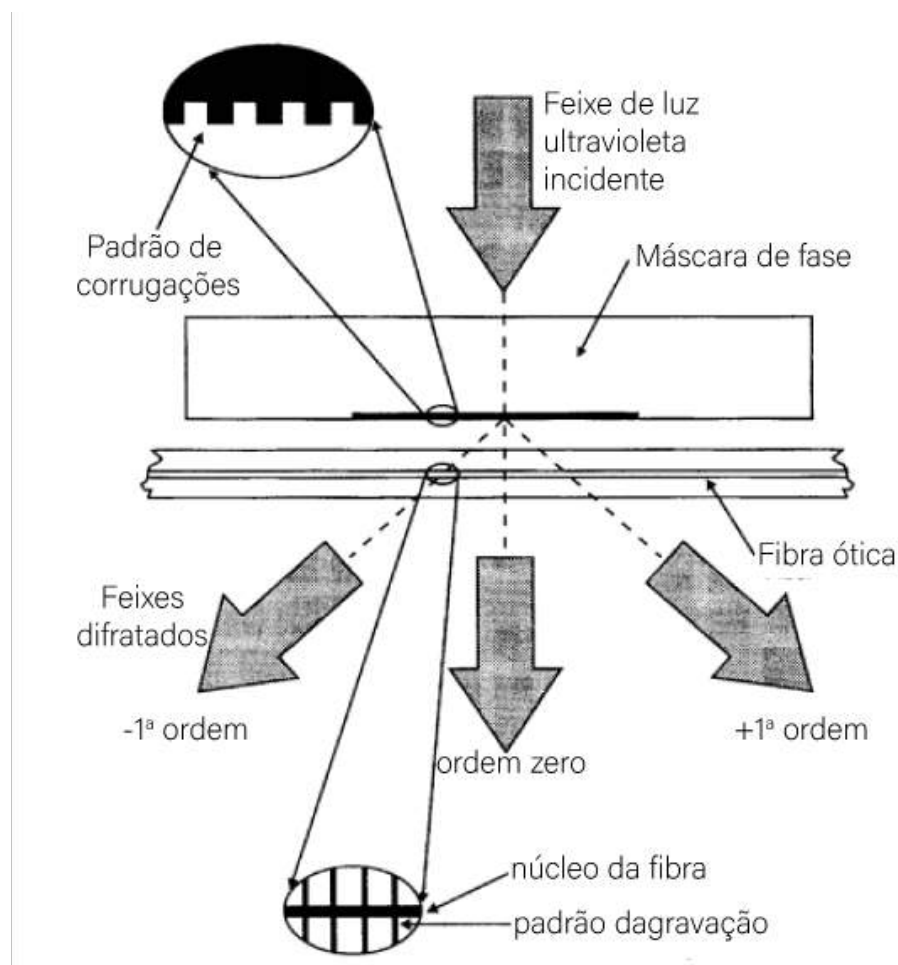
Fonte: Autoria própria

A máscara de fase é feita de uma placa de quartzo, transparente para luz UV, mas que contém, em uma das superfícies, um padrão geométrico opaco, cuja sombra determina a estrutura da rede. A máscara de fase, então, é colocada entre a fonte UV e a fibra (como indicado na fig. 13). A luz ultravioleta que incidir na direção normal à máscara de fase passa através, e é difratada pelo padrão opaco. Normalmente, a maior parte da luz difratada encontra-

se nas ordens de difração 0, -1 e +1. As máscaras de fase, contudo, são projetadas para suprimir da ordem 0. Na prática, menos de 5% da luz é difratada em ordem 0, enquanto o resto é dividido igualmente entre as ordens -1 e +1. Os dois feixes de ordem ± 1 interferem para produzir o padrão de imprime a modulação da rede. Se o período da máscara de fase for de Λ_{masc} , o período impresso na rede será de $\Lambda_{masc}/2$

A maior vantagem deste procedimento é que facilita o processo de fabricação das redes de Bragg pois além de ser relativamente simples e rápido, permite a confecção de redes de Bragg de alta performance e confiabilidade.

Figura 13 – Aparato de fabricação de FBGs, baseado em uma máscara de fase de difração de ordem zero.



Fonte: Adaptado de (HILL; MELTZ, 1997).

2.3 COMO LIGAR QUIMICAMENTE O GO A UM SUBSTRATO DE FIBRA ÓTICA

O GO e o vidro da fibra ótica são dois materiais que não interagem espontaneamente, que não formam ligação química. Isso significa que para depositar GO em FBGs, é necessário utilizar alguma outra substância como elemento de ligação. Uma que seja compatível com

ambos os materiais. Pesquisas sugerem que o 3-aminopropil trietoxisilano (APTES) desempenha este papel adequadamente (LIU et al., 2017).

O APTES é um aminosilano, amplamente utilizado como surfactante e em processos de silanização (funcionalização com grupos funcionais baseados em silano). Sua molécula pode ser dividida em três regiões:

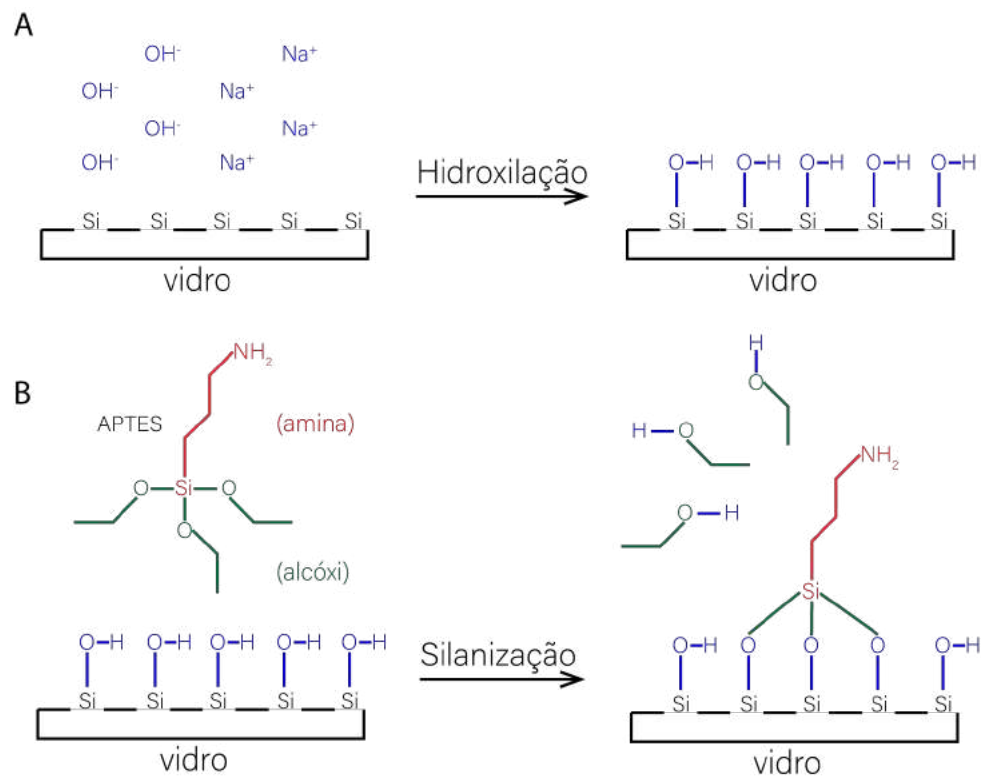
- **Átomo de silício:** Ocupa posição central na molécula. É no átomo de silício que ligam-se as outras estruturas que constituem o APTES;
- **Grupos alcóxi:** São os três grupos ligados ao silício através de átomos de oxigênio;
- **Grupo amina:** É constituído pela estrutura terminada em um NH_2 .

Visto que os grupos alcóxi e amina possuem afinidades químicas diferentes, cada região da molécula de APTES interage distintamente com os materiais com que entram em contato. Por isso, nos processos de silanização, moléculas como o APTES são utilizadas como elemento de ligação entre duas substâncias que não interagem naturalmente (como por exemplo, compostos orgânicos e silicatos) (SEED, 2000).

A funcionalização de substratos de vidro com APTES é já antiga e amplamente conhecida na literatura científica (ACRES et al., 2012) e segue o processo esquematizado pela figura 14. Primeiro, é necessário enxertar na superfície do vidro grupos hidroxílicos, que servirão como ponto de ancoragem para as moléculas de APTES. Isso pode ser feito inserindo o vidro em um banho de NaOH. Uma vez hidroxilada, a superfície do vidro está apta a estabelecer ligações com o APTES. Isso ocorre, pois, na presença de hidroxilas a ligação entre o silício central e os grupos alcóxi tende a ser atacada, rompendo-se. O silício, então, forma uma ligação covalente com o oxigênio das hidroxilas enxertadas no vidro, unindo-se à superfície do material.

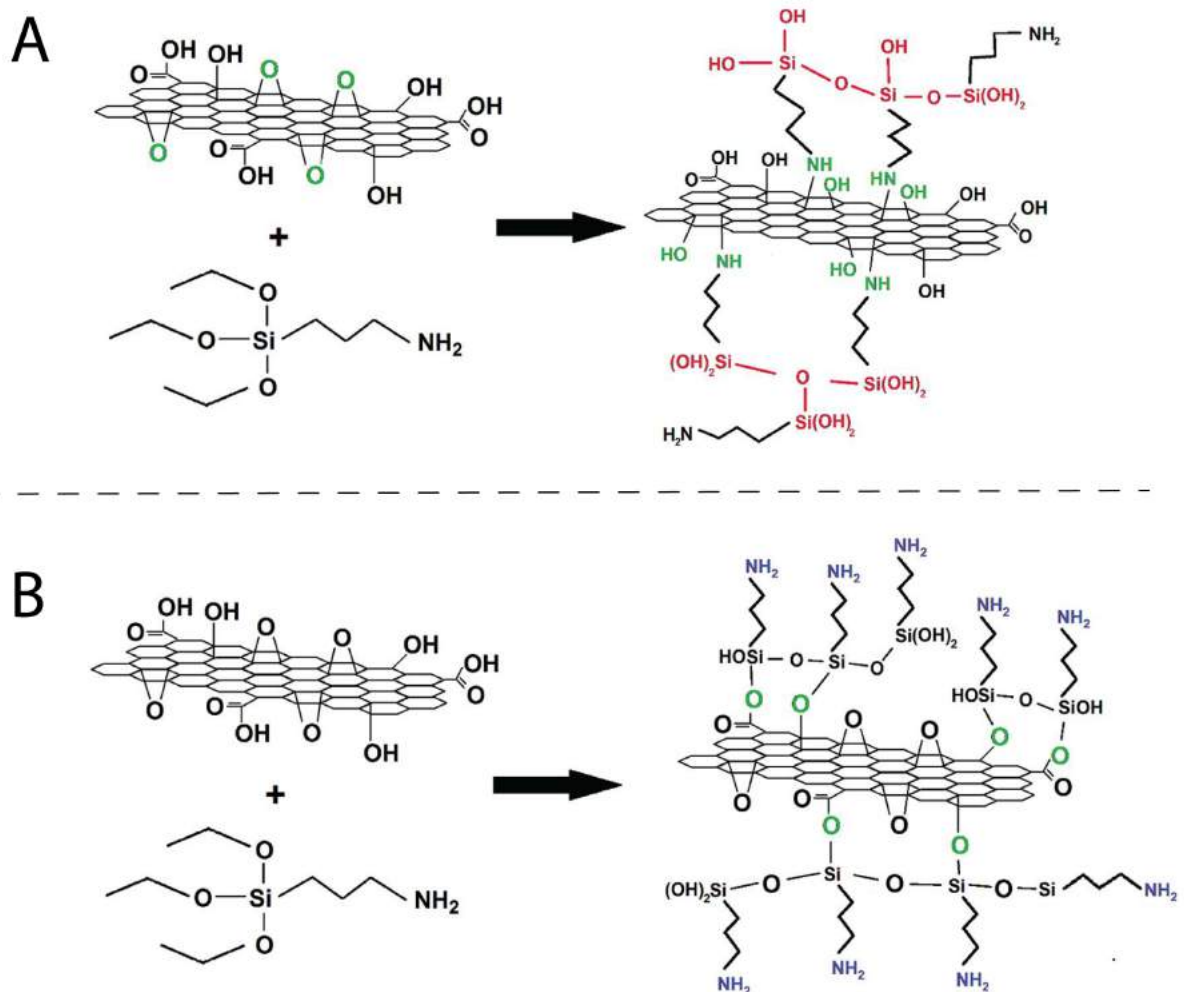
Já a ligação entre GO e APTES dá-se através de dois mecanismos (SERODRE et al., 2019). O primeiro, é a reação entre os grupos epóxi do GO com o grupo amina do APTES (figura 15A). O segundo é a reação entre as hidroxilas da superfície do GO, com os grupos alcóxi do APTES (figura 15B), em um processo análogo ao da interação entre o APTES e o vidro.

Figura 14 – Esquema das reações da etapa de hidroxilação e silanização.



Fonte: Autoria própria

Figura 15 – Esquema da funcionalização do GO com APTES: (A) Reação entre amina e epóxi; (B) reação entre alcóxi e hidroxila.



Fonte: (SERODRE et al., 2019).

3 METODOLOGIA

O procedimento experimental deste projeto foi dividido em duas partes. Na primeira etapa, foram realizadas duas sínteses de GO, subsequentemente caracterizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman, e espectro de refletividade FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier). Na segunda etapa, as FBGs foram produzidas, e o processo de deposição de GO testado. A sensibilidade do sensor foi avaliada antes e depois do processo de deposição.

Para facilitar a reprodução destes procedimentos, eles serão descritos tão detalhadamente quanto possível, em termos de: processo (o que foi feito), explicação (porque foi feito) e observação (o que aconteceu durante a etapa, incluindo dicas operacionais).

3.1 MATERIAIS

Ácido fluorídrico (HF), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl), ácido fosfórico (H_3PO_4), álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de sódio (NaOH) e grafite em pó foram comprados da fabricante Reatec. (3-Aminopropyl)triethoxysilane ($\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$, APTES), foi obtido da Sigma Aldrich.

Para a caracterização das amostras, foram utilizados Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM, *scanning electron microscopy*), Zeiss, modelo EVO MA 15; um perfilômetro da fabricante Taylor Hobson, equipamentos disponíveis no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR campus Curitiba; um microscópio eletrônico de transmissão (TEM, *transmission electron microscopy*), JEOL JEM 1200EX-II e um espectrômetro Raman, Witec alpha 300R, disponíveis no Centro de Microscopia da UFPR; e um espectrômetro de refletividade FTIR, modelo Nicolet-Nexus 470, com microscópio Centaurus, com detector de HgCdTe e divisor de feixe KBr:Ge, disponível no Laboratório de Óptica de Infravermelho do Departamento de Física da UFMG.

3.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O primeiro dos três lotes de GO foi sintetizado seguindo uma rota modificada do método de Hummers, inspirada no trabalho de Gustavo Wegher. (WEGHER et al.,). Foi constituída pelos seguintes passos:

Óxido de Grafeno, síntese #1

1. **Esfoliação do Grafite:** 5g de grafite em pó foram misturados a 20 mL de H_2O , e a mistura foi sonicada por 20 minutos, em 20 kHz, em um dispositivo de ultrassom. Então

foi filtrado, e seco em um forno a 45 °C, por 20 minutos.

Explicação: Para que a síntese de GO seja bem sucedida, é necessário que os agentes oxidantes da síntese sejam difundidos para o espaço inter-lamelar do grafite. Para facilitar essa difusão, é feito um processo de expansão do material (próxima etapa). O processo de sonicação tem como finalidade romper as pontes de Van der Waals que unem as folhas de grafite, esfoliando o material, e facilitando o procedimento de expansão.

Observação: Durante o procedimento, a consistência da suspensão muda dramaticamente, passando de uma mistura líquida (não muito distinta da água) para uma lama bastante viscosa. Isso é um sinal de que a suspensão está formando um coloide, e de que portanto a dispersão do grafite na água foi bem sucedida).

2. **Expansão do grafite** (fig:7.A, fig:7.B) 115 mL de H₂SO₄ foram adicionados ao grafite sonicado, sob agitação magnética constante.

Explicação: Como foi descrito na fundamentação teórica, o H₂SO₄ é o meio típico no qual a reação de oxidação do grafite ocorre. Nesta etapa ocorre a formação do GIC, e como consequência o espaço interlamelar do grafite é expandido (DIMIEV; EIGLER, 2016).

Observação: Nesta etapa observa-se uma cor que varia do cinza escuro para um azul metálico.

3. **Pré-oxidação do grafite:** Nesta etapa, foram adicionadas 2,5 g de NaNO₃ à mistura, ainda sob agitação constante. Após 15 minutos de agitação, o composto ficou descansando por 4 horas.

Explicação: Para aumentar a eficiência do procedimento de oxidação, fazemos uso do NaNO₃ como um agente pré-oxidante. Seu papel é difundir-se para o espaço interlamelar do grafite antes da inserção do agente oxidante principal na mistura (próximas etapas) e pré-enxertar grupos funcionais oxigenados na superfície das folhas de carbono (CHOWDHURY; SINGH; PAUL, 2014).

Observação: Durante o processo de síntese, o NaNO₃ é parcialmente convertido em NO₂ gasoso, que é altamente tóxico. Portanto, é imperterível que o procedimento seja executado em uma capela com exaustão. Máscaras de proteção com carvão ativado são recomendadas. Sintomas de intoxicação incluem: tosse, dor no pulmão e irritação na garganta. Envenenamento por NO₂ pode levar a morte. Tenha cuidado! (ORGANIZATION et al., 2006)

4. **Oxidação** (fig:7.C, fig:7.D): 15g de KMnO_4 foram adicionados à mistura, no decorrer de 90 minutos. A adição foi feita em um banho de gelo (figura 16). A temperatura foi monitorada e mantida sempre abaixo dos 25°C . Depois da adição, a mistura descansou sob agitação magnética por 12 horas.

Explicação: Como foi explicado na revisão de literatura, é nessa etapa que forma-se o agente oxidante. Depois do período de descanso, os grupos funcionais oxigenados encontram-se devidamente enxertados na estrutura cristalina do carbono, mas as lamelas do material continuam empilhadas – constituindo, portanto, óxido de grafite.

Observação: Nesta etapa, deve-se tomar especial cuidado no controle de temperatura, pois caso a mistura esquente demais, pode explodir. Óculos de proteção individual são recomendados. Ao adicionar o KMnO_4 a cor da mistura inicialmente muda para um roxo metálico muito escuro, e então, com o tempo, para um verde-amarronzado metálico, também muito escuro.

5. **Esfoliação** (fig:7.E, fig:7.F): 230 mL de H_2O destilado foram adicionados a mistura, sob agitação magnética.

Explicação: Ao adicionar-se água ao composto, as ligações secundárias que uniam as lamelas de óxido de grafite enfraquecem, e as camadas do material se separam, formando folhas 2D de carbono oxidadas.

Observação: A mistura de água com ácido sulfúrico é altamente exotérmica. Por isso, a adição da água deve ser feita muito lentamente, e com muito cuidado.

6. **Interrupção da reação de oxidação:** Para garantir que a reação do KMnO_4 foi interrompida, 20ml de H_2O_2 (30%) v.v foram adicionados à mistura, sob agitação magnética.

Explicação: O H_2O_2 captura os íons livres de Manganês, interrompendo a reação (YOO; PARK, 2019).

Observação: É possível que ao adicionar H_2O_2 à mistura, ela borbulhe significativamente, portanto isso deve ser feito em uma vidraria alta, onde o nível do líquido tenha margem de segurança para elevação.

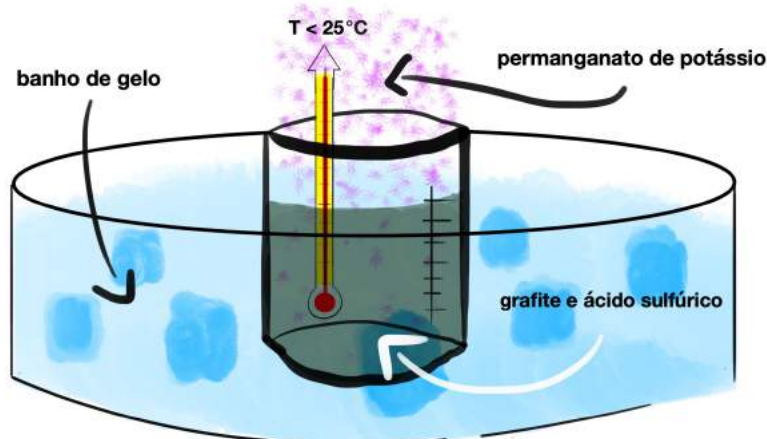
7. **Lavagem:** A mistura então foi lavada com HCl (1M) para remoção de íons livres residuais, e em seguida com água deionizada (extensivamente). Então, foi filtrada, seca em

75 °C por 12 horas e armazenada.

Explicação: É um processo de lavagem comum, sem nenhuma especificidade. Para acelerar o processo de lavagem e filtragem, ele pode ser feito em vácuo.

Observação: Nesta etapa a cor da mistura mudou de marrom escuro para um cinza metálico.

Figura 16 – Esquema do set-up da etapa de oxidação



Fonte: Autoria própria

A amostra resultante da síntese #1 foi caracterizada através de TEM e espectroscopia Raman. Um dos problemas enfrentados durante a síntese #1 de GO foi uma leve intoxicação com NO_2 por parte do autor deste trabalho, que cometeu um erro de procedimento ao lavar vidrarias contendo NaNO_3 . Felizmente não houveram consequências graves nem danos permanentes, mas por prudência foi decidido que as próximas sínteses utilizariam uma versão modificada do método de Hummers, que não faz uso de NaNO_3 , e que é por isso mais segura. Chegamos assim à síntese #2, inspirada no trabalho de Marcano et. al (MARCANO et al., 2010). Foram utilizados dois lotes desta síntese na execução deste trabalho: o primeiro feito no Departamento de Física da UTFPR, pelo autor deste trabalho, o segundo feito no laboratório de filmes finos e laboratório de ressonância magnética do Instituto Militar de Engenharia, pelo pesquisador, doutorando em ciências dos materiais, Mattheus Torquato, co-orientando do Prof. Emilson R. Viana.

Óxido de Grafeno, síntese #2

A síntese #2 foi feita utilizando como referência o trabalho de Shariary et. al (SHARIARY; ATHAWALE, 2014).

1. **Expansão do grafite** (fig:7.A, fig:7.B): 360 mL de H_2SO_4 e 40 mL de H_3PO_4 foram adicionados à 3g de grafite sob agitação magnética constante.

Explicação: O processo de expansão é análogo ao da síntese #1. Entretanto, como o NaNO_3 foi removido das etapas subsequentes, uma fração de H_3PO_4 é adicionada ao meio ácido, para melhorar a eficiência do processo de oxidação (MARCANO et al., 2010). Deve-se observar também que na síntese #2 não foi feita a etapa de pré-sonicação do grafite. A intenção dessa modificação foi evitar a eventual quebra das partículas de grafite pelo procedimento ultrassônico, visando a obtenção de folhas maiores de GO ao fim do processo.

Observação: A mistura resultante tem uma cor entre o cinza escuro e o azul metálico.

2. **Oxidação** (fig:7.C, fig:7.D): 18 g de KMnO_4 foram adicionados à mistura, no decorrer de 1 hora e 30 minutos, em banho de gelo. Depois da adição, a mistura descansou em agitação magnética por sete dias.

Explicação: Procedimento análogo à oxidação da síntese #1. O tempo de descanso, contudo, foi dramaticamente aumentado, para garantir que os agentes oxidantes tivessem tempo suficiente para se difundir para o espaço interlamelar do grafite. Trabalhos publicados na literatura científica sugerem que a eficiência máxima da reação é obtida após 7 dias (FARIA et al., 2017).

Observação: Assim como na síntese #1, deve-se tomar cuidado com o aquecimento da mistura durante a adição do KMnO_4 . A cor da suspensão inicialmente muda para um roxo metálico muito escuro, e então, com o tempo, para um verde-amarronzado metálico, também muito escuro.

3. **Interrupção da reação de oxidação:** Para garantir que a reação do KMnO_4 foi interrompida, 3 mL de H_2O_2 (30% v:v) foram adicionados à mistura, sob agitação magnética.

Explicação: O H_2O_2 captura os íons livres de Manganês, interrompendo a reação (YOO; PARK, 2019).

Observação: É possível que ao adicionar H_2O_2 à mistura, ela borbulhe significativamente, portanto novamente isso deve ser feito em uma vidraria alta.

4. **Esfoliação** (fig:7.E, fig:7.F): 500 mL de H_2O destilada foram adicionadas a mistura, sob agitação magnética.

Explicação: Idem à esfoliação do GO na síntese #1.

Observação: A mistura de água com ácido sulfúrico é altamente exotérmica. Por isso, a adição da água deve ser feita muito lentamente, e com muito cuidado.

5. **Lavagem:** A mistura então foi lavada com HCl (1M) para remoção de íons livres residuais, e em seguida com água (extensivamente). Então, foi filtrada, seca em 75 °C por 12h e armazenada.

Explicação: Idem à lavagem da síntese #1.

Observação: Nesta etapa a cor da mistura mudou de marrom escuro para um cinza metálico.

A amostra resultante da síntese #2 foi caracterizada através de TEM, espectroscopia Raman e espectro de refletividade FTIR.

3.2.1 Tabela de materiais da síntese de GO

A tabela 1 apresenta um resumo dos materiais utilizados nas sínteses #1 e #2 de Go.

Tabela 1 – Materiais utilizados nas sínteses #1 e #2 de GO.

MATERIAL	SÍNTESE #1	SÍNTESE #2
<i>Etapa de intercalação</i>		
grafite	5g	3g
NaNO ₃ (nitrato de sódio)	2,5g	-
H ₂ SO ₄ (ácido sulfúrico, 98%)	115 ml	360 ml
H ₃ PO ₄ (ácido fosfórico, 98%)	-	40 ml
<i>Etapa de oxidação</i>		
KMnO ₄ (permanganato de potássio)	15 g	18 g
<i>Etapa de esfoliação</i>		
H ₂ O (água)	230 ml	500 ml
H ₂ O ₂ (peróxido de hidrogênio, 50%)	20 ml	3 ml
<i>Etapa de lavagem</i>		
HCl (ácido clorídrico, 1M)	abundante	abundante
H ₂ O (água)	abundante	abundante

3.3 FABRICAÇÃO DOS SENSORES

3.3.1 Fabricação das FBGs

A produção das FBGs foi feita no Laboratório Multiusuário de Fotônica da UTFPR, campus Curitiba. Foram utilizadas fibras monomodo padrão de telecomunicações Draktel, com diâmetro de casca de 125 μm , e dimensão de núcleo de aproximadamente 8 μm . Os seguintes passos foram seguidos para confecção das redes:

1. **Preparação dos trechos de fibra:** Trechos de fibra ótica com aproximadamente 50 cm foram cortados. No centro de cada trecho de fibra, uma região de aproximadamente 2 cm de comprimento teve a proteção de acrilato removida com um alicate decapador. Para remover eventuais contaminantes orgânicos da superfície dessas regiões, elas foram limpas com álcool isopropílico;
2. **Tratamento de hidrogenação:** As redes passaram por um processo de hidrogenação, para aumentar sua fotossensibilidade. Para isso, foram mantidas em um invólucro selado de aço-inox, preenchido com atmosfera de hidrogênio, a pressão de 100 atm, em temperatura ambiente, por alguns dias.

Explicação: A intenção deste procedimento é fazer com que átomos de hidrogênio se difundam para o interior da estrutura do vidro que constitui a fibra. Quando essa estrutura é irradiada pelos fótons do laser de gravação (próximas etapas) as ligações Ge–O do material são rompidas, e novas ligações Ge–H são formadas. Como consequência, o índice de refração do material é alterado (KASHYAP, 2009).

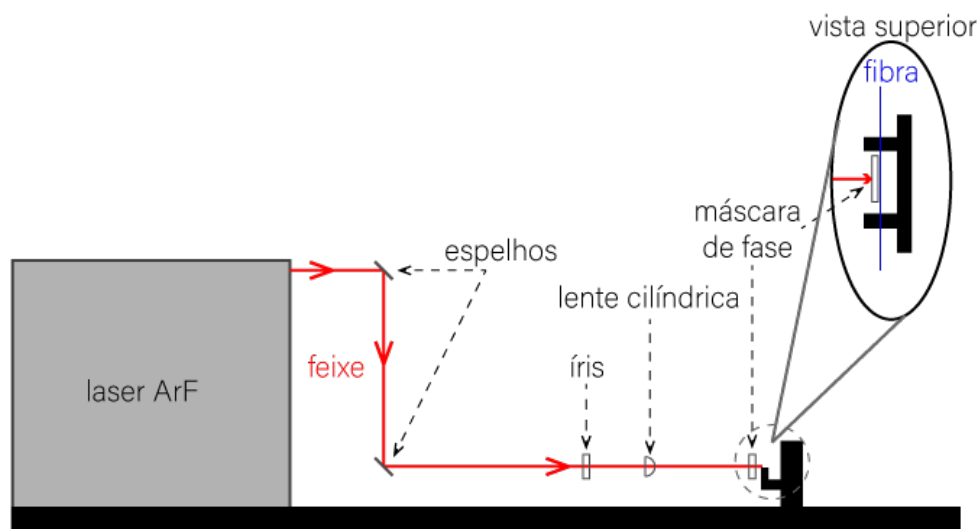
3. **Preparação de emendas:** para que as fibras possam ser interrogadas (e, portanto, monitoradas durante o procedimento de gravação) é preciso fazer nelas a emenda de uma extensão ótica (*pigtail*), também monomodo. Para isso, é feito um corte perpendicular ao diâmetro na fibra, utilizando-se um clivador, e outro na extremidade do *pigtail*. Os cortes são então soldadas através de uma máquina de emendas de fibras óticas Fujikura FSM 50s. Em virtude da fragilidade mecânica a tensões transversais dessa emenda, foram feitas talas de papel retangulares de 15x4cm para suporte.

Observação: A emenda gera uma certa perda de intensidade do sinal, que é automaticamente medida pela máquina de fusão. Emendas com perda superior a 0,1 dB foram refeitas.

4. **Gravação das FBGs** O sistema de gravação, visto na figura 17, é montado sobre uma mesa ótica com suspensão pneumática – para amortecer eventuais vibrações. A gravação é feita com um feixe de laser excímetro (Xantos XS, Coherent) operando em 193 nm, com taxa de repetição de 150 Hz e energia por pulso de 2,5 mJ. Dois espelhos direcionavam o feixe para uma íris, em direção paralela à da mesa. Ao passar pela íris, uma lente cilíndrica focaliza o feixe sobre a fibra. Uma máscara de fase foi utilizada para gerar o padrão de interferência da FBG, com comprimento de operação em 1530 nm.

Observação: Durante a gravação, o sinal da FBG foi monitorado em um analisador de espectro ótico (OSA), modelo AQ6375, Yokogawa com estabilidade em comprimento de onda de ± 5 pm. O processo de gravação transcorria até que a intensidade de sinal chegasse a aproximadamente 1 W.

Figura 17 – Esquema da mesa de gravação.



Fonte: autoria própria

3.3.2 Deposição do Grafeno

A deposição do GO nas FBGs foi feita utilizando GO produzido no Instituto Militar de Engenharia (IME), seguindo a rota da síntese #2, pelo aluno de doutorado Mattheus Torquato, utilizando a rota abaixo:

1. **Confecção de suportes:** Foram confeccionados suportes de policloreto de vinila (PVC), com aproximadamente 15x1 cm de dimensão. As redes foram fixadas nos suportes com fita adesiva, sendo que a região contendo a FBG foi posicionada na extremidade do sensor.

Explicação: O PVC é um material inerte em HF, que é o meio de corrosão utilizado para

preparar o sensor na próxima etapa de processamento. Por isso, funciona bem como ferramenta para dar sustentação mecânica à fibra.

2. **Corrosão das redes:** Os suportes contendo as FBGs foram mergulhados em HF (concentração 40%), enquanto seu sinal era monitorado no OSA. As redes foram corroídas até a obtenção de um deslocamento espectral de 4 nm.

Explicação: O objetivo desta etapa é corroer a casca da fibra, com intento de aproximar a superfície externa (onde o GO será depositado) do núcleo (onde o sinal se propaga). Dessa forma, a interação entre campo evanescente da fibra e GO é maximizada. Podemos destacar duas etapas de corrosão. Na primeira, a posição espectral do pico do sinal do sensor se desloca lentamente para maiores comprimentos de onda. Isso acontece pois o processo de corrosão aquece o sensor. Na sequência, a posição espectral do pico começa a "voltar", deslocando-se em direção a menores comprimentos de onda. Isso significa que a corrosão reduziu suficientemente o diâmetro da fibra para que o campo evanescente interaja com o meio externo. Como o meio é uma solução aquosa com índice de refração menor que o da sílica, isso provoca um deslocamento para menores valores de comprimento de onda. Nesta segunda etapa, a posição do sinal desloca-se até a posição inicial, e continua até o deslocamento espectral desejado (4 nm), quando a reação é interrompida. Deve-se destacar que a velocidade de deslocamento é alta no HF com 40% de concentração, e por isso convém trocar o sensor para um HF mais diluído (10% de concentração) para evitar que o deslocamento espectral passe do ponto desejado rapidamente.

Observação: HF é um ácido extremamente tóxico, volátil e perigoso. Havendo contato direto com a pele, o ácido pode, por difusão, chegar aos nervos da camada derme, causando uma dor excruciante. Esta etapa deve ser feita em capela com exaustão, vestindo os equipamentos de proteção individual apropriados (máscaras, luvas e óculos).

3. **Neutralização:** Após serem retiradas do recipiente com HF, as redes foram inseridas em uma solução de NaOH (1 molar), por um dia, depois enxaguadas em água.

Observação: Isso deve ser feito o mais rápido possível, pois às FBGs continuam sendo corroídas após serem retiradas do HF. A janela de tempo para retirar o sensor do ácido e neutralizá-lo é de poucos segundos.

4. **Preparação das soluções para caracterização de sensibilidade:** Foram preparados

onze tubos de ensaio com misturas de glicerina e água, com concentrações (v:v) de (percentual de glicerina): 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%. O índice de refração dessas soluções foi mensurado utilizando um refratômetro Abbe (Biobrix - 2WAJ) com resolução de 2×10^{-4} , operando na linha D do sódio em 589 nm.

5. **Caracterização da sensibilidade das FBG:** Para medir a sensibilidade das FBGs à variações do índice de refração do meio, elas foram inseridas em uma solução de referência (somente água), enquanto a posição espectral do pico de seu sinal era monitorada no OSA. Então, a FBG era inserida em um dos tubos de glicerina/água preparados na etapa anterior, e o deslocamento espectral resultante era computado. As redes então eram delicadamente lavadas em água, depois em álcool, e depois secas ao ar. Então, processo era repetido, até que a resposta do sensor fosse computada para todos os tubos.

Observação: Após a corrosão, as FBGs ficam fragilizadas. Por isso, é comum que nesta etapa elas quebrem se não forem cuidadosamente manipuladas.

6. **Limpeza:** Após a caracterização de sensibilidade, os sensores foram limpos, para remoção de impurezas que pudessem contaminar o processo de deposição. Primeiro as FBGs foram inseridas em um recipiente com água deionizada por 5 minutos, depois em um recipiente com álcool isopropílico, e depois em um com acetona, também por 5 minutos. Após serem removidas da acetona, as FBGs eram deixadas para secar ao ar ambiente.

7. **Hidroxilação dos sensores:** As FBGs foram inseridas em uma solução saturada de NaOH (concentração 50%, em massa), por cinco dias. *Explicação:* O propósito deste procedimento é enxertar hidroxilas na superfície do vidro que constitui a fibra. A figura 14 mostra a reação de hidroxilação.

8. **Silanização com APTES:** As fibras hidroxiladas foram então inseridas em uma solução de APTES (5% v:v), por duas horas.

Explicação: A figura 14 mostra a reação de funcionalização com APTES, onde as moléculas de APTES ligam-se com o oxigênio das hidroxilas previamente enxertadas no material.

9. **Deposição do GO:** As FBGs foram então inseridas em uma suspensão de GO (concentração 1,5 mg/ml) por 5 dias.

Explicação: Finalmente, o GO é depositado na superfície da fibra. O APTES, previamente enxertado na superfície da rede funciona como um elemento de ligação entre o vidro da fibra e o GO, como mostrado na figura 15 (SERODRE et al., 2019).

Observação: Durante a deposição, a água da suspensão tende a evaporar. Se a evaporação não for compensada, o GO forma uma espécie de gel muito viscoso, e a deposição é comprometida. Portanto, diariamente foi adicionada mais água deionizada à suspensão, mantendo assim a concentração do líquido constante através do procedimento.

10. **Caracterização:** Foi repetida a caracterização de sensibilidade da etapa 5.

As fibras funcionalizadas foram ainda caracterizadas em termos de espectrometria Raman, SEM e perfilometria.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 SUMÁRIO DAS DIFERENÇAS DE PROCESSO ENTRE SÍNTESES

Nesta seção discutiremos a caracterização do óxido de grafeno, que foi sintetizado em dois lotes, conforme as especificações providas no capítulo de Materiais e Métodos.

Para facilitar a comparação entre os resultados obtidos em cada lote, a tabela 2 resume as diferenças de procedimento entre as sínteses.

Tabela 2 – Diferenças entre os processos de síntese #1 e #2.

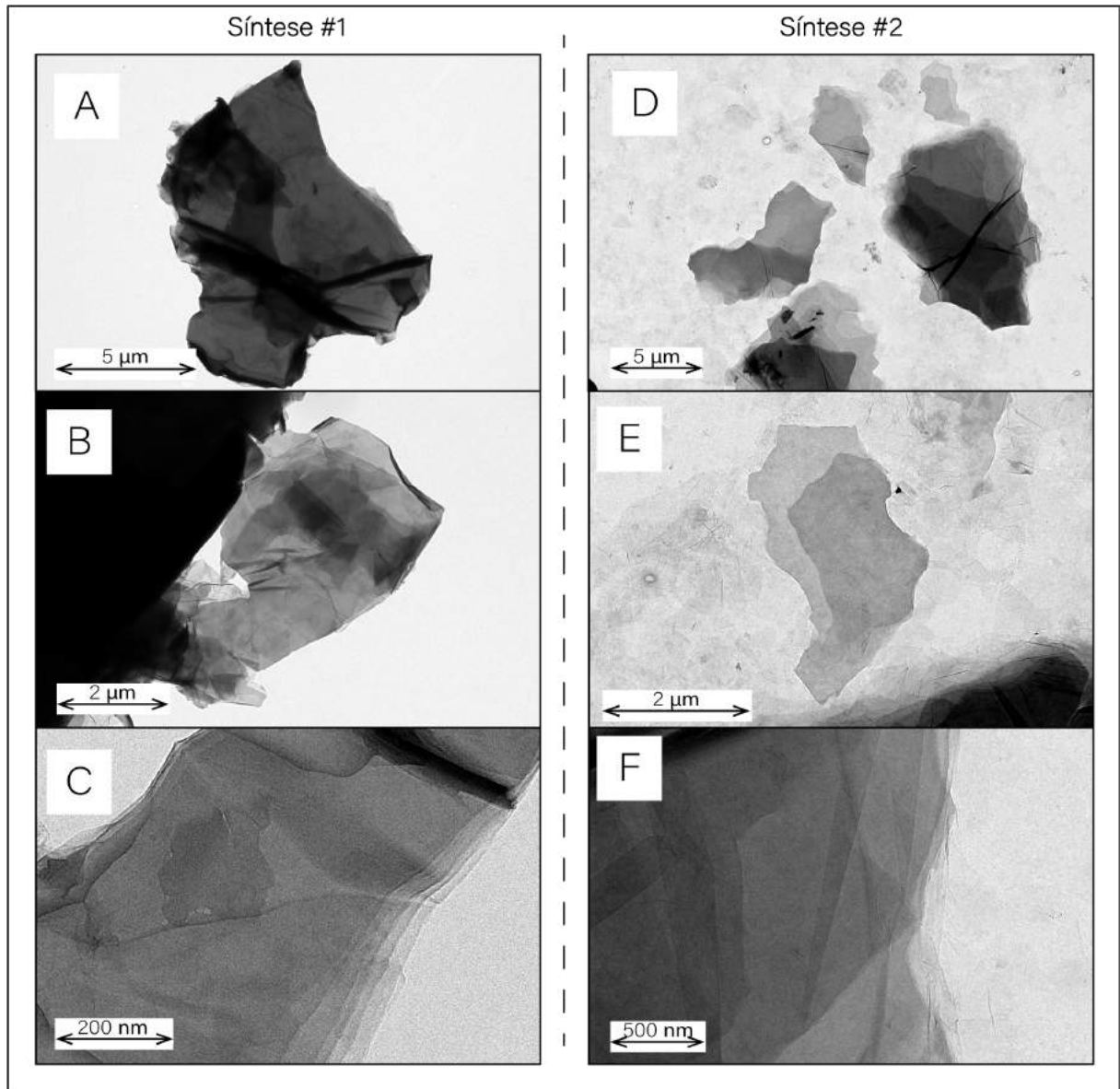
-	Síntese #1	Síntese #2
Referência	(WEGHER et al.,)	(SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014)
Diferença 1	Pré esfoliação com sonicador	Sem pré esfoliação.
Diferença 2	Pré oxidação com NaNO_3	Sem pré oxidação
Diferença 3	Expansão em H_2SO_4	Expansão em H_2SO_4 e H_3PO_4
Diferença 4	3g de KMnO_4 para cada 1g de grafite	6g de KMnO_4 para cada 1g de grafite

4.2 ANÁLISES DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) DO GO

Na figura 18, podemos ver as imagens de TEM das amostras de GO. As imagens indicam uma boa dispersão das partículas de GO, com folhas de tamanho na ordem dos micrômetros, tanto para a síntese #1 quanto para a síntese #2. Durante o processo de fabricação dos lotes, houve uma expectativa de que o processo de pré-esfoliação da síntese #1 pudesse quebrar as partículas de grafite, visto que foi executado em um sonicador de haste de alta potência. Se assim fosse, seria possível observar uma discrepância entre a dimensão das folhas nos dois lotes, mas tal efeito não foi detectado.

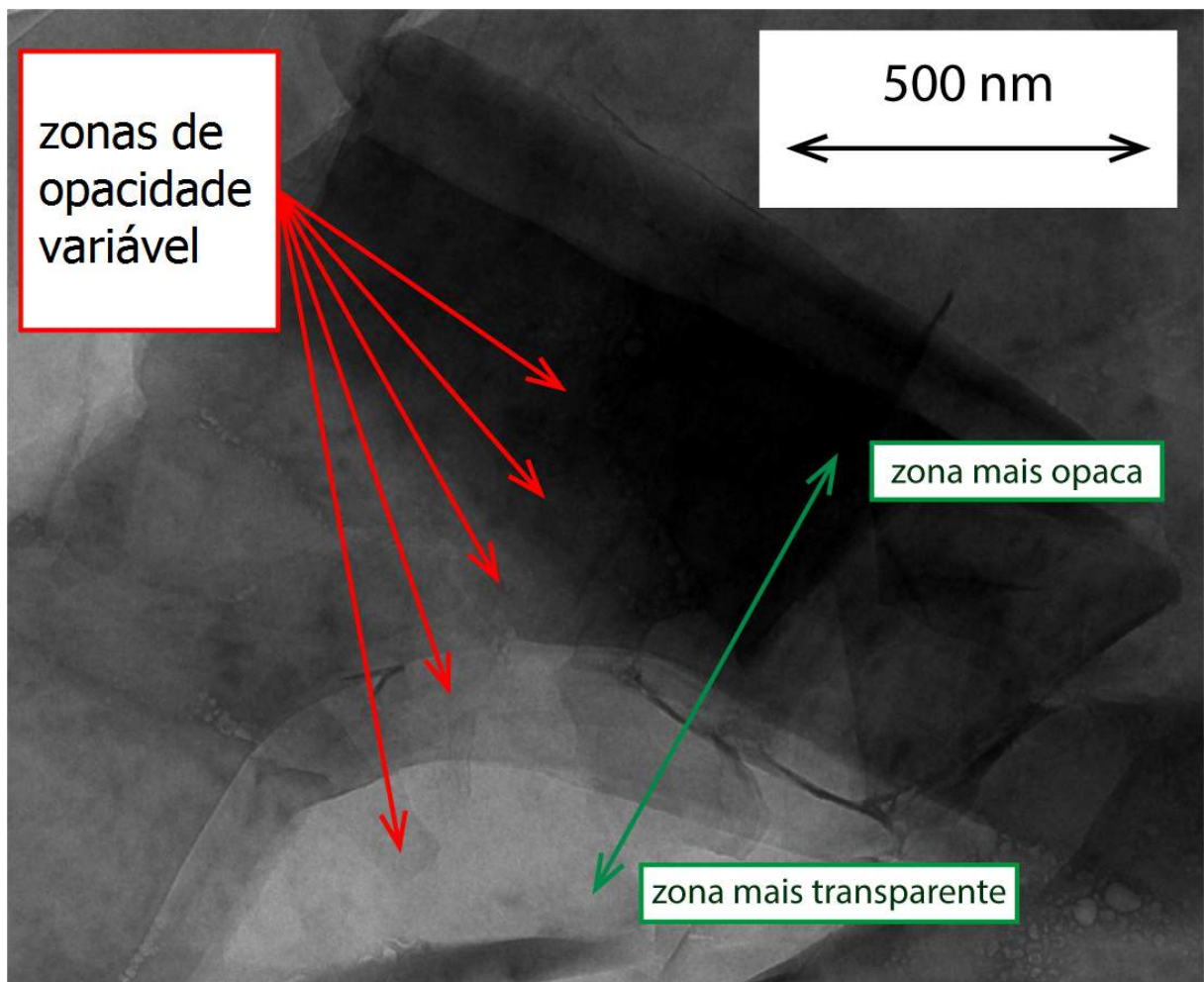
Há ainda uma variação na opacidade das amostras, como destacado na figura 19. Essa variação está associada ao número de camadas de material que o feixe do TEM precisa atravessar para capturar cada pixel da imagem. Em zonas com poucas camadas, o feixe pouco interage com átomos, e por isso a imagem tende a apresentar um aspecto mais transparente, com tons de cinza mais claros; já nas regiões onde o feixe atravessa mais camadas, o feixe interage com uma quantidade maior de átomos, o que resulta em uma zona de opacidade mais elevada, com tons de cinza mais escuros.

Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras de óxido de grafeno: (A), (B) e (C) correspondem à síntese #1; enquanto (D), (E) e (F) correspondem à síntese #2.



Fonte: Autoria própria

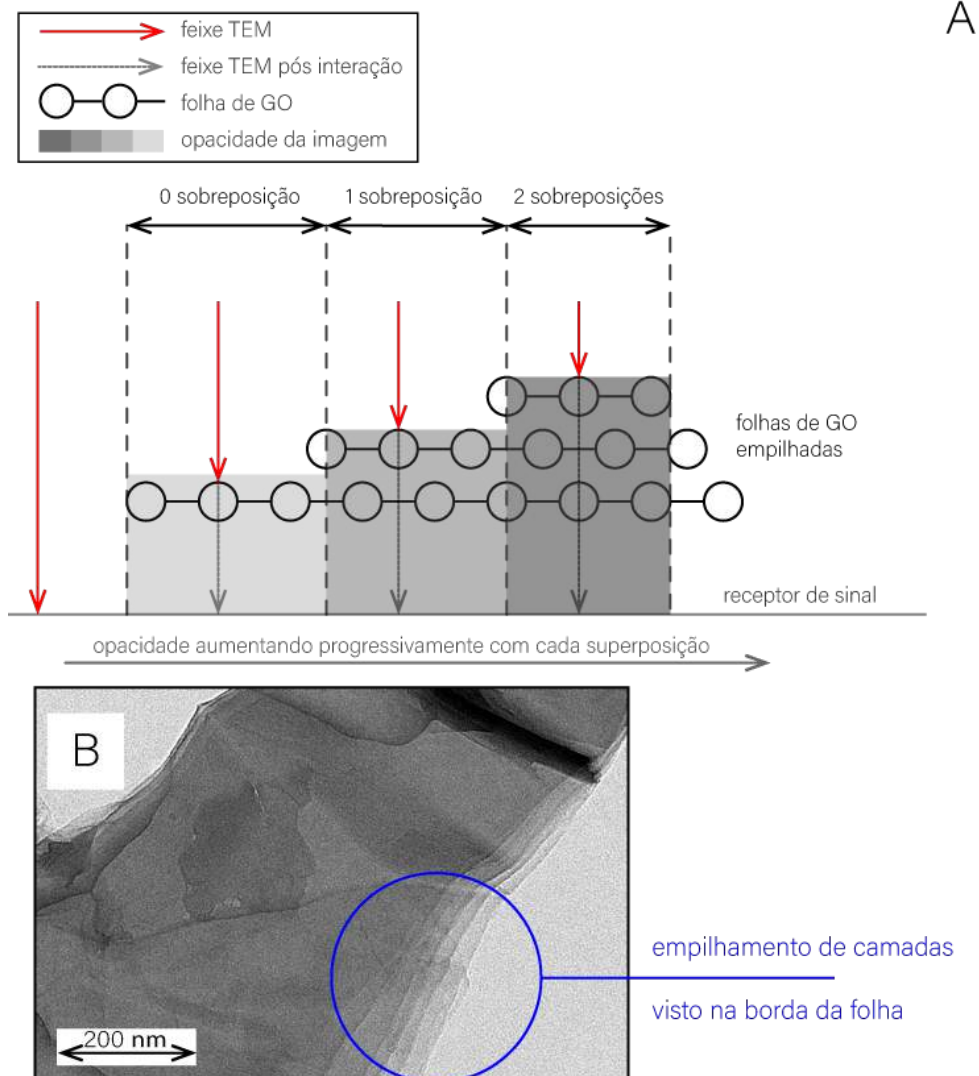
Figura 19 – Variação de opacidade em uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão do GO



Fonte: A autoria própria

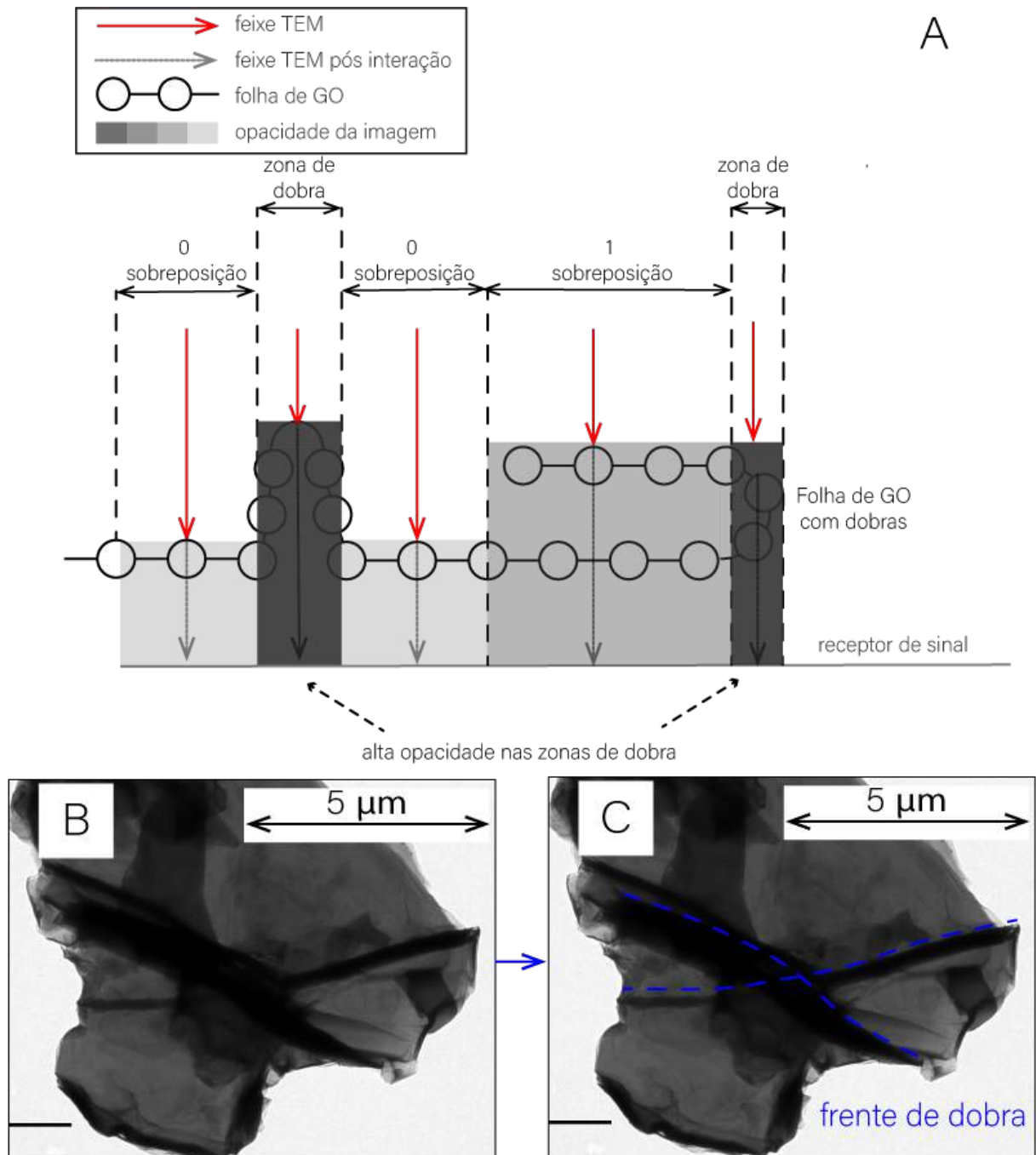
Existem dois aspectos morfológicos das amostras de GO, que são responsáveis pela variação no número de camadas mencionado acima. O primeiro deles é o empilhamento de folhas de GO, e o segundo é a presença de dobras nas folhas de GO. No empilhamento, cada camada de material empilhado adiciona uma camada de opacidade na imagem detectada, como mostrado no esquema da figura 20. Em geral, o feixe de TEM incide nas folhas de GO perpendicularmente, mas na curva das dobras isso não acontece. Ali, ele incide na direção do plano cristalino, interagindo assim com um número maior de átomos, o que causa uma zona de alta opacidade na imagem capturada, como mostrado no esquema da figura 21. Nem sempre é possível distinguir com clareza o que é uma dobra e o que é um empilhamento.

Figura 20 – (A) Esquema da interação entre um feixe de TEM e um empilhamento de folhas de GO; (B) TEM de um empilhamento, visto pela borda de uma folha.



Fonte: Autoria própria

Figura 21 – (A) Esquema da interação entre um feixe de TEM e dobras em folhas de GO.



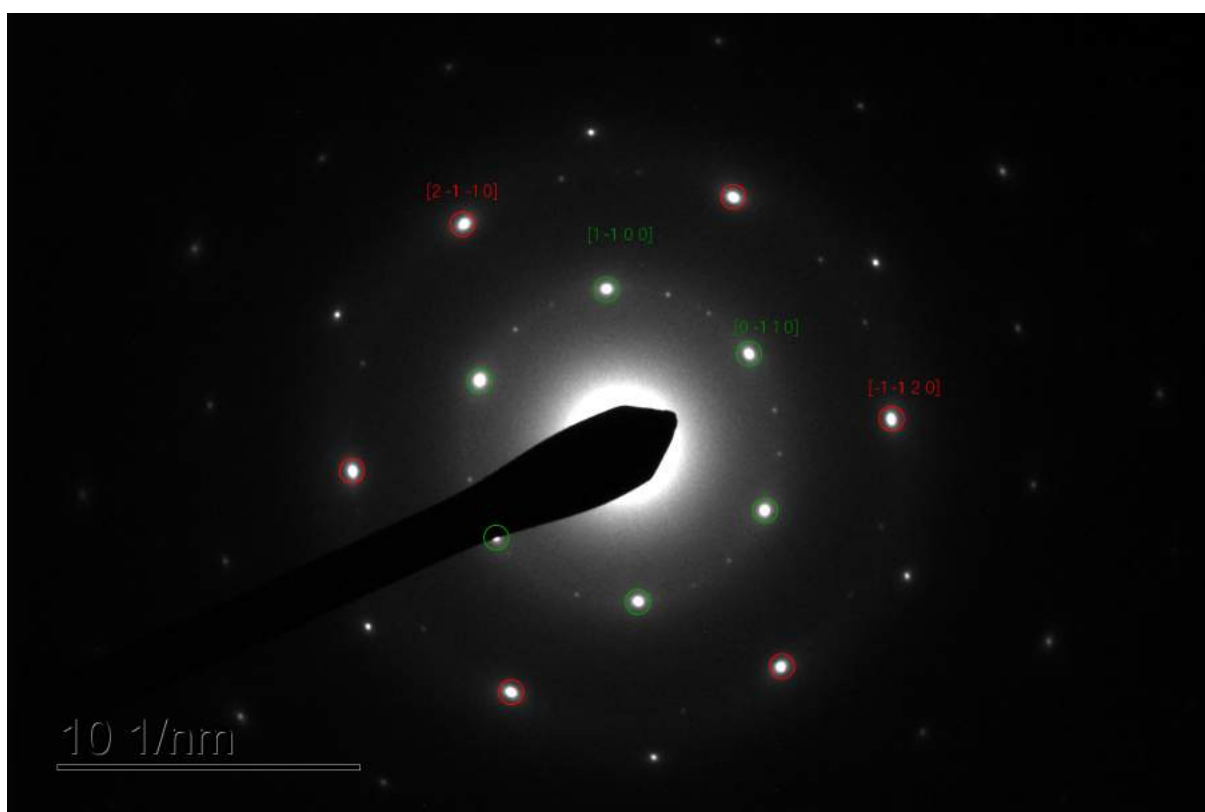
Fonte: Autoria própria

Nas microscopias de ambos os lotes é possível observar superposição de camadas em alguma escala – seja por dobras, seja por empilhamento. Antes do procedimento experimental, havia um temor de que o processo de pré-esfoliação em sonicador, realizado no lote #1, pudesse fragmentar as lamelas de carbono da matéria prima, comprometendo a integridade estrutural final. Pelas microscopias, contudo, não é possível identificar mudança estrutural significativa entre os dois lotes.

4.2.0.1 Indexação dos planos cristalinos do lote #2

A indexação dos planos cristalinos da amostra de GO do lote #2 (o que foi utilizado na deposição sob a FBG) foi feita utilizando a técnica SAED (*selected area electron diffraction*), e é apresentada na figura 22. A ficha cristalográfica JCPDS 89-8487 foi utilizada como referência. Pela imagem, é possível observar que os picos de difração manifestam-se majoritariamente em pontos discretos, e não em anéis, o que é característico de amostras de GO com poucas camadas, e sugere um material de boa qualidade.

Figura 22 – Imagem da difração de área selecionada (SAED) de uma amostra de GO da síntese 2.

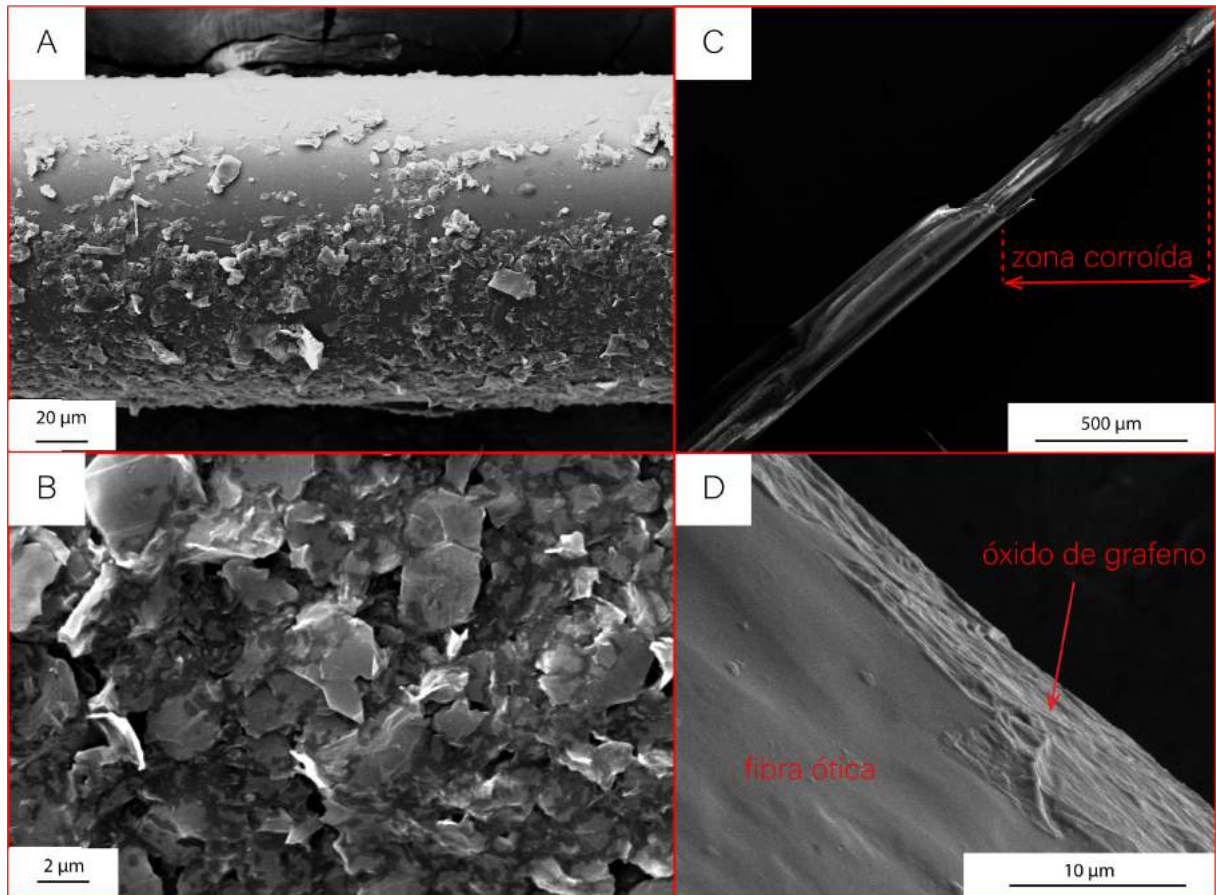


Fonte: Autoria própria

4.3 ANÁLISES DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DAS REDES DE BRAGG REVESTIDAS

A figura 23 mostra imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma FBG pós processo de deposição, revestida por GO. Pelas imagens, pode-se observar que o revestimento da FBG com GO foi bem sucedido, pois as folhas de GO encontram-se distribuídas por toda a extensão da fibra. Essa deposição, contudo, não foi uniforme. É possível perceber que algumas áreas da superfície do sensor carecem de folhas de GO. É possível que uma deposição mais completa (no sentido de cobrir uma superfície maior da FBG) intensifique o efeito do revestimento na modulação do sinal do sensor.

Figura 23 – (A) Imagem da microscopia eletrônica de varredura de uma fibra ótica revestida com óxido de grafeno; (B) folhas de óxido de grafeno depositadas; (C) detalhamento na zona corroída de uma FBG revestida com óxido de grafeno; (D) folha de óxido de grafeno depositada.



Fonte: Autoria própria

4.3.1 Uma sugestão para melhorar o procedimento de deposição

As imagens de MEV do sensor revestido mostram a presença de zonas onde não há GO depositado. Nesta seção, sugiro uma modificação para as próximas iterações deste experimento, visando aumentar a eficiência do processo de deposição.

Como visto na fundamentação teórica deste trabalho, o APTES liga-se ao vidro da fibra ótica através da reação entre seus grupos alcóxi com as hidroxilas da FBG. Contudo, vimos que o mesmo mecanismo é utilizado também para estabelecer ligações entre o APTES e as hidroxilas do GO. Em outras palavras, GO e vidro concorrem pelos mesmos grupos funcionais, na formação de ligações químicas com o APTES.

Cada molécula de APTES possui três grupos alcóxi, ou seja, três potenciais ligações químicas, que podem ser formadas com hidroxilas. Como a funcionalização do vidro com APTES precede a deposição do GO, é possível que os grupos alcóxi estejam sendo “gastos” todos na ligação com o vidro. Se isso ocorre, não sobram alcóxios para a ligação com o GO (ver figura 24). É provável que isso comprometa parcialmente a capacidade do APTES de atuar

como elemento de ligação entre os dois materiais. Parcialmente apenas, pois o GO ainda é capaz de interagir com os grupos amins através da reação com seus grupos epóxi.

Faz sentido assumir, contudo, que a eficiência do processo de deposição seria melhorada, caso houvessem grupos alcóxis disponíveis para interagir com as hidroxilas do GO durante a deposição. É hipótese deste autor que isso pode ser feito, se aumentarmos a concentração de APTES durante a etapa de funcionalização (em relação ao que foi utilizado na execução deste experimento). Essa modificação no procedimento experimental aumentaria a “concorrência” das moléculas de APTES pelas hidroxilas da fibra ótica, aumentando assim a possibilidade de que moléculas de APTES liguem-se ao vidro, sem com isso gastarem todos os três grupos alcóxi de que dispõem.

Figura 24 – Esquema do funcionamento do APTES como elemento de ligação entre FBG e GO.

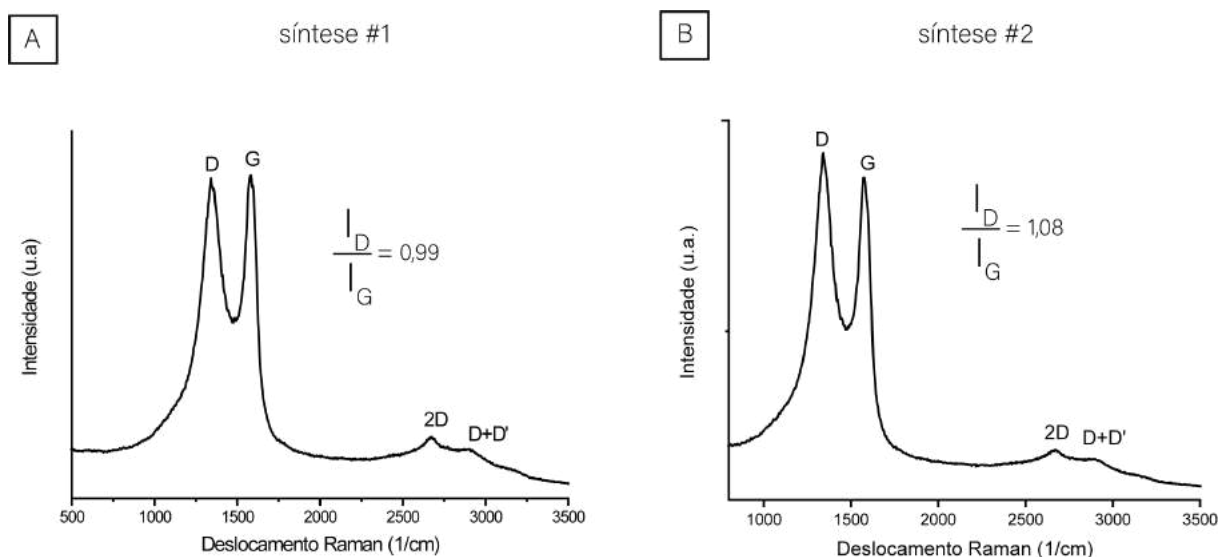


Fonte: Autoria própria

4.4 ANÁLISE DOS ESPECTROS RAMAN

Na figura 25 são apresentados os espectros Raman (comprimento de onda do laser-ver: 532 nm) das duas amostras de GO sintetizadas neste trabalho. Neles, foram identificadas as quatro bandas vibracionais tradicionalmente associadas à este material: banda D, banda G, banda 2D, banda D+D' (MALARD et al., 2009). A fig. 25 apresenta o espectro das amostras sintetizadas. Foi obtido um I_D/I_G de 0,99 para a síntese #1, e 1,08 para a síntese #2. Estes números sugerem que o segundo lote de GO produzido obteve um índice de oxidação maior que o primeiro. Isso sugere que a amostra da segunda síntese teve um grau de oxidação mais elevado.

Figura 25 – (A) Espectro Raman de amostra da síntese #1; (B) Espectro Raman de amostra da síntese #1.



Fonte: Autoria própria

Consultando a tabela 2, podemos observar que três das quatro diferenças entre os dois processos de síntese referem-se à oxidação do material produzido. Na síntese #1, foi feito um procedimento de pré-oxidação (com NaNO_3), enquanto na síntese #2 o meio oxidante foi modificado (adição de H_3PO_4 e maior quantidade de KMnO_4). O espectro Raman dos dois materiais obtidos sugere que o efeito da modificação do meio oxidante é mais relevante para a oxidação das lamelas de carbono do que o procedimento de pré-oxidação, o que é compatível com o resultado obtido por Shariary (SHAHRIARY; ATHAWALE, 2014) (referência utilizada neste trabalho).

4.4.1 A banda 2D e a esfoliação do GO

Podemos perceber, pelos espectros apresentados na figura 25, que a banda 2D da síntese #1 é mais acentuada que a da síntese #2. Isso sugere que a amostra #1 encontra-se mais esfoliada que a #2, o que pode ser explicado pelo fato de que a síntese #1 passou por uma etapa de pré-esfoliação em sonicação (ver tabela 2).

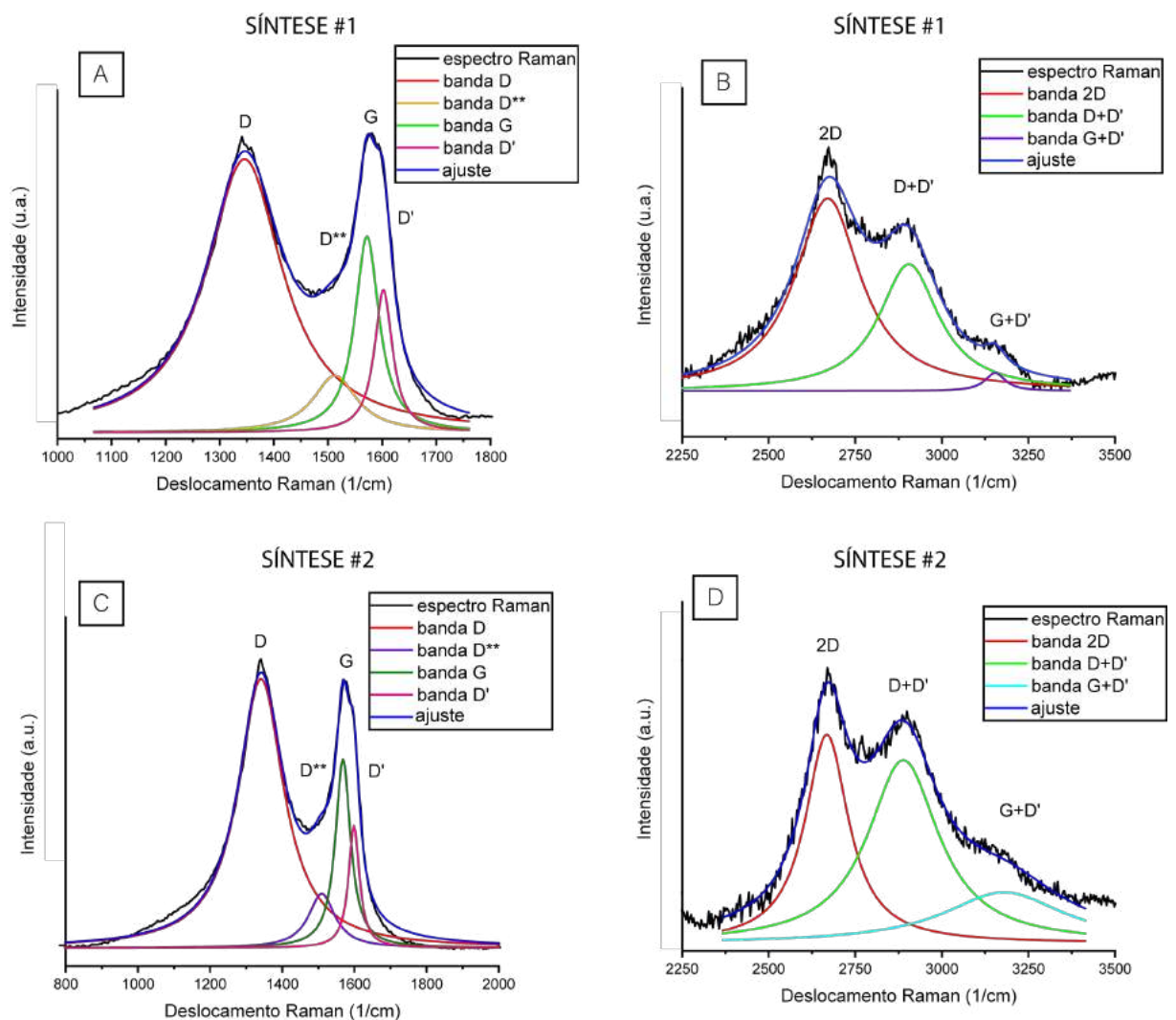
Embora a espectroscopia Raman não forneça medida quantitativa do grau de esfoliação dos materiais, sugerimos, para as próximas iterações deste trabalho, que todas as sínteses façam uso da etapa de pré-esfoliação.

4.4.2 A deconvolução dos espectros Raman

A figura 26 apresenta a deconvolução dos espectros Raman das duas amostras de GO, em acordo com o estudo proposto por Kaniyoor (KANIYOOR; RAMAPRABHU, 2012). As deconvoluções foram dimensionadas utilizando-se curvas Lorentzianas. Podemos identificar a

presença de três bandas que não aparecem na curva não deconvoluída: a banda D*, a banda D' e a banda G+D'. Embora não haja consenso sobre o real significado destas bandas na interpretação do espectro Raman do GO, estima-se que elas estejam de alguma forma ligadas a presença de defeitos cristalinos (KANIYOOR; RAMAPRABHU, 2012). A despeito da falta de informação sobre estes modos vibracionais, convém caracterizá-los mesmo assim, visto que são característicos do material em questão, e podem ajudar a extrair mais dados sobre ele futuramente.

Figura 26 – (A) Deconvolução das bandas D e G da amostra da síntese #1; (B) Deconvolução da banda 2D da amostra da síntese #1; (C) Deconvolução das bandas D e G da amostra da síntese #2; (D) Deconvolução da banda 2D da amostra da síntese #2.



Fonte: Autoria própria

A tabela 3 compila a posição de todos os picos identificados no espectro de cada uma das duas sínteses.

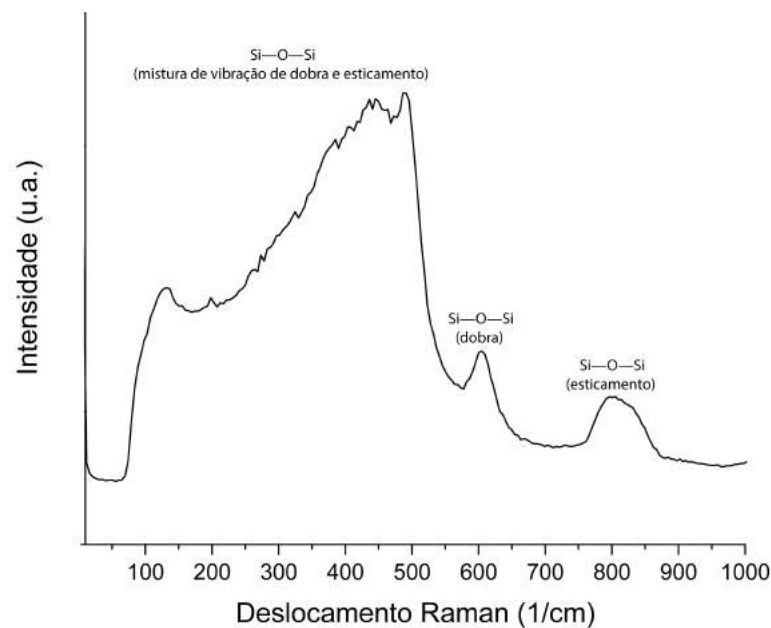
Tabela 3 – Posição central das bandas RAMAN das amostras de GO das sínteses #1 e #2.

Banda	Síntese #1 (1/cm)	Síntese #2 (1/cm)
D	1345	1341
D**	1512	1509
G	1572	1568
D'	1602	1598
2D	2670	2667
D+D'	2904	2888
G+D'	3153	3179

4.4.3 Espectro Raman da FBG revestidas com GO

O primeiro passo na caracterização da FBG revestida com GO por espectroscopia Raman, é obtenção do espectro do vidro do qual a fibra ótica é feita, que é apresentado na figura 27. Este é o espectro típico de um vidro, e podemos identificar três picos característicos deste tipo de material: o primeiro, estendendo-se até 500 cm^{-1} , constitui uma mistura de sinais de modos vibracionais de esticamento (*stretching*) e dobra (*bending*) das ligações Si–O–Si; o segundo, em 600 cm^{-1} refere-se à dobra das ligações Si–O–Si apenas; e o terceiro, em 800 cm^{-1} , refere-se aos esticamento das ligações Si–O–Si apenas. (YADAV; SINGH, 2015)

Figura 27 – Espectro Raman do vidro da fibra ótica utilizada na confecção das FBGs.

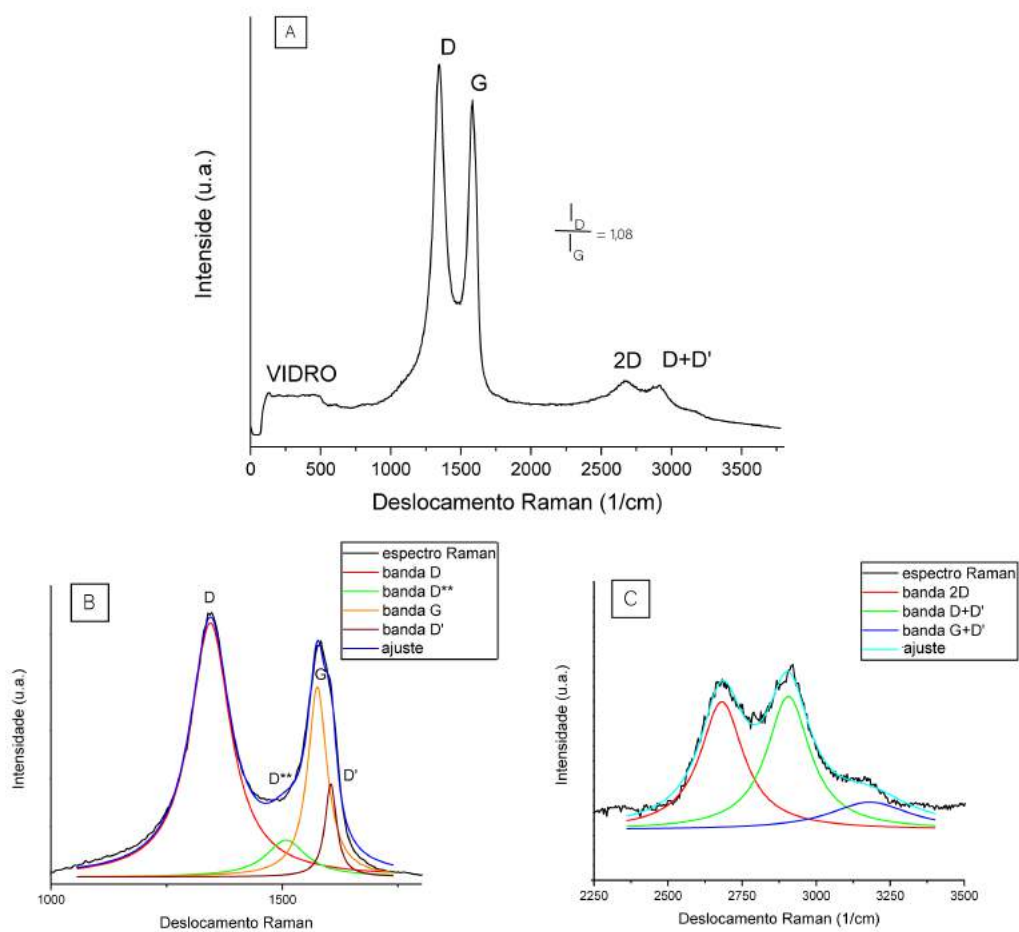


Fonte: Autoria própria

A figura 28 mostra o espectro Raman da FBG revestida. podemos observar que ele

contém as mesmas bandas do espectro do GO (figura 25), com a adição de uma região referente ao sinal do vidro. Não foi possível encontrar bandas referentes ao APTES. A tabela 4 apresenta a posição dos picos espectrais da FBG revestida. O GO da FBG revestida apresenta uma razão (I_D/I_G) de 1,08, indicando um material com boa taxa de oxidação.

Figura 28 – (A) Espectro Raman da FBG revestida; (B) Deconvolução das bandas D e G da FBG revestida; (C) Deconvolução da banda 2D da FBG revestida.



Fonte: Autoria própria

Tabela 4 – Posição central das bandas RAMAN do GO da FBG revestida.

Banda	Posição (1/cm)
D	1344
D**	1507
G	1575
D'	1604
2D	2681
D+D'	2906
G+D'	3181

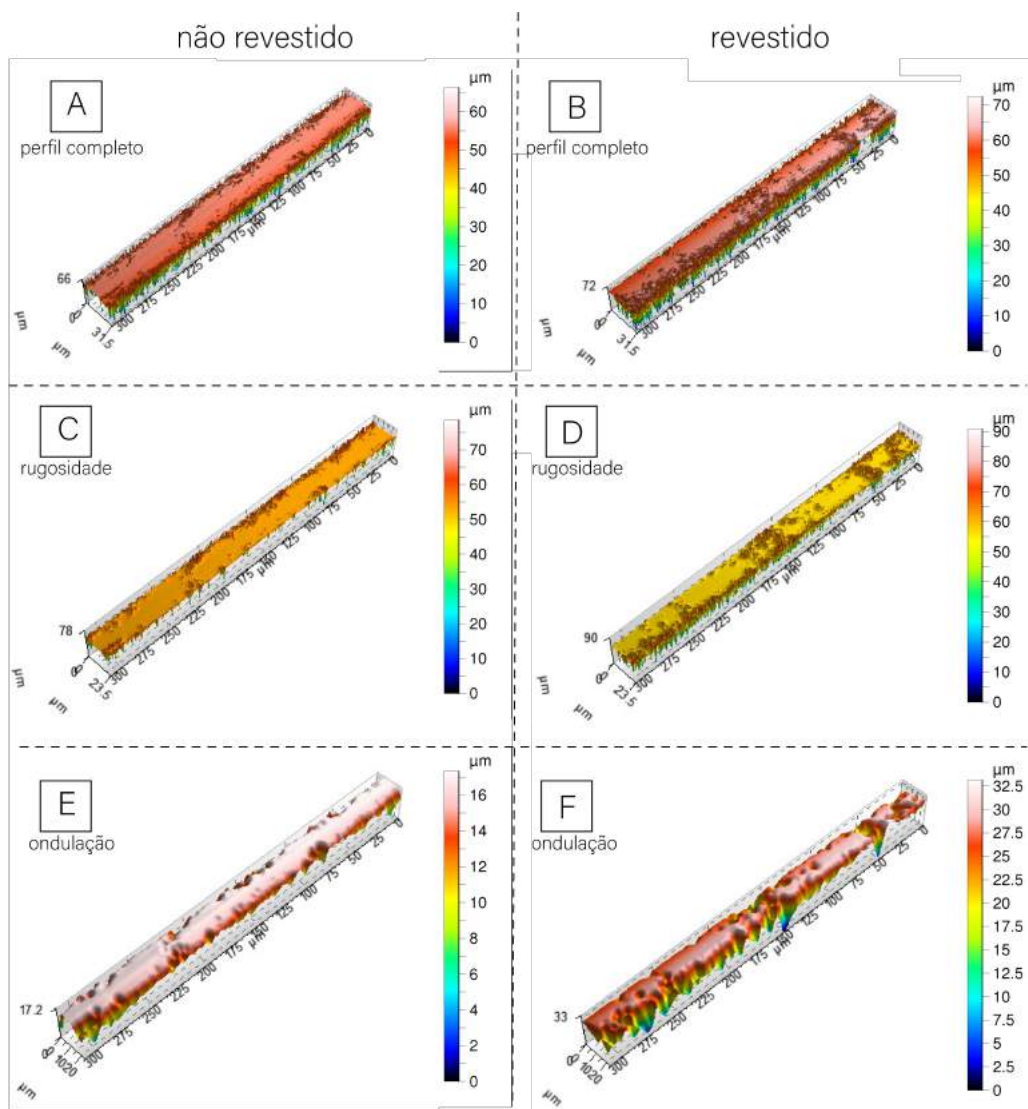
4.5 ANÁLISE PERFILOMÉTRICA

A análise topográfica da superfície das FBG revestidas foi feita através de um teste perfilométrico, nos parâmetros especificados pela norma ISO 4287 (ISO, 2009). A figura 29 mostra a vista 3D do perfil topológico de uma FBG revestida em comparação com uma FBG não revestida. O software do dispositivo de medidas utiliza um filtro estatístico para decompor a morfologia da superfície em dois aspectos: rugosidade (perturbações locais) e ondulação (perturbação em escala mais ampla).

A vista 3D das fibras sugere que a FBG revestida possui uma superfície mais irregular que sua contraparte não revestida. Isso é válido tanto em termos de ondulações quanto em termos de rugosidade. Acreditamos que essa discrepância dá-se em função do revestimento de GO, que introduz elementos topológicos novos na superfície da rede.

A figura 30 mostra o gráfico do perfil de fundo das duas amostras, e dá uma ideia mais quantitativa da discrepância entre as topografias. Como podemos ver, a topografia da superfície não revestida varia dentro de uma amplitude de aproximadamente $[-500 \text{ nm}, +500 \text{ nm}]$, enquanto a superfície revestida varia entre $[-40 \mu\text{m}, +30 \mu\text{m}]$ – uma diferença de quase três ordens de grandeza.

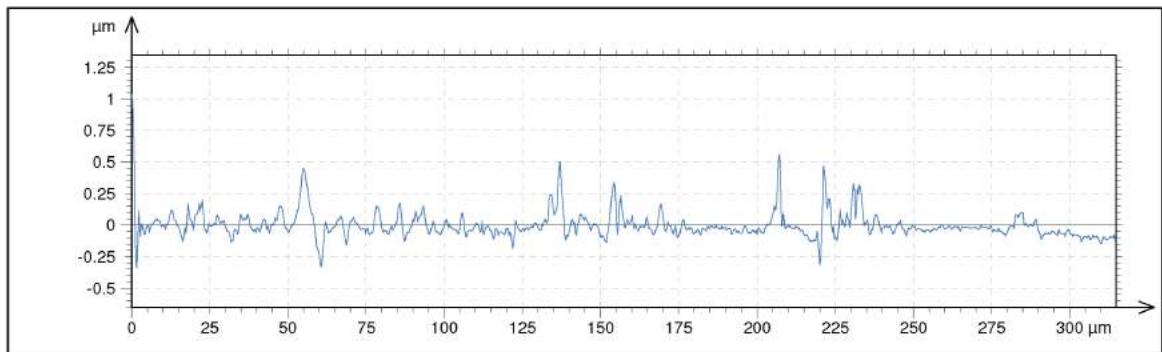
Figura 29 – Medidas da perfilometria das FGBs revestidas e não revestidas de GO. (A) Vista 3D completa de uma FGB não-revestida, (B) revestida; (C) vista 3D da rugosidade de uma FGB não revestida, (D) revestida; (E) vista 3D da ondulação de uma FGB não-revestida, (F) revestida.



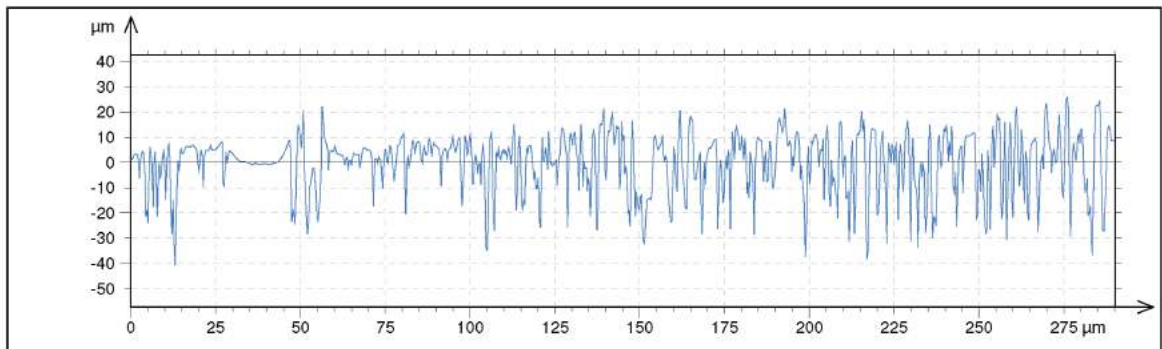
Fonte: Autoria própria

Figura 30 – Perfis de fundo de uma FBG não revestida e de uma FBG revestida.

PERFIL DE FUNDO: FBG não revestida



PERFIL DE FUNDO: FBG revestida



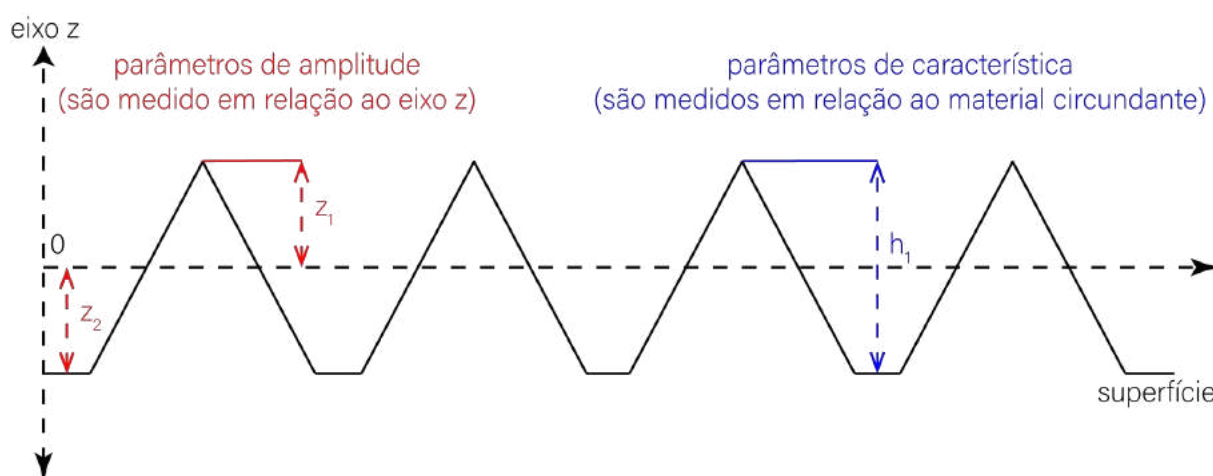
Fonte: Autoria própria

4.5.1 Parâmetros de superfície

A norma ISO 4287 (ISO, 2009) recomenda certos parâmetros matemáticos para caracterização do perfil topológico de uma superfície. Tais parâmetros se dividem em: parâmetros de amplitude e parâmetros de característica.

Parâmetros de amplitude dizem respeito à medições feitas em relação à algum eixo arbitrário, comum a toda amostra. Já os parâmetros de característica fazem uso do conceito de “elemento de perfil”. Um elemento de perfil é algo como um pico de material, ou um buraco. Tais elementos tem suas dimensões mensuradas não em relação à um eixo arbitrário, mas sim em relação ao material que circunda o elemento. A figura 31 esquematiza a distinção entre ambos.

Figura 31 – Esquematização da diferença entre parâmetros perfilométricos de amplitude e parâmetros perfilométricos de característica.



Fonte: Autoria própria

A tabela 5 compila a explicação dos parâmetros morfológicos que foram calculados para este trabalho. A tabela 6 traz os resultados obtidos em cada parâmetro.

A tabela 6 indica que a superfície da FBG revestida é dramaticamente mais irregular do que a da FBG não revestida (rugosidade de $12,36 \mu\text{m}$ para revestida, e $0,0642 \mu\text{m}$ para não revestida). Este resultado não só é esperado, como também consistente com a vista 3D e com o gráfico do perfil de fundo. Enquanto na FBG não revestida a altura máxima da superfície foi de apenas $0,7174 \mu\text{m}$, na revestida chegou a $59,82 \mu\text{m}$. Tal discrepância sugere fortemente que as irregularidades encontradas na superfície da FBG revestida são causadas pela camada de GO depositada na fibra.

Em virtude disso (e da diferença de três ordens de grandeza na rugosidade), julgamos sensato assumir a esmagadora maioria dos elementos de perfil identificados no ensaio da FBG revestida correspondem às camadas de GO. Assim, a medida da altura média dos elementos de perfil ($40,98 \mu\text{m}$ da FBG revestida, $0,2163 \mu\text{m}$ da não revestida) corresponderia à altura média do revestimento, levando-se em conta apenas as zonas onde ele foi depositado.

Tabela 5 – Parâmetros de perfil utilizados neste trabalho, de acordo com norma ISO 4287.

Parâmetro	Símbolo	Explicação	Forma matemática	Referência
Rugosidade	R_a	Média aritmética dos valores de $Z(x)$ através do comprimento da amostra (eixo X)	$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l Z(x) dx$	ISO 4287, sec. 4.2.1, 1996.
Pico máximo	R_p	Maior altura de pico em relação ao eixo Z na amostra	-	ISO 4287, sec. 4.1.1, 1996.
Vale máximo	R_v	Maior profundidade de vale em relação ao eixo Z na amostra	-	ISO 4287, sec. 4.1.2, 1996
Altura máxima de amostra	R_z	Soma da altura máxima de pico e da profundidade máxima de vale para a amostra	$R_z = R_v + R_p$	ISO 4287, sec. 4.1.5, 1996
Altura média dos elementos de perfil	R_c	Altura dos elementos de perfil, medida em relação ao nível de material circundante.	$R_c = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n H_n$	ISO 4287, sec. 4.1.4, 1996

Tabela 6 – Parâmetros perfilométricos para FBG revestida e não revestida.

Parâmetro	FBG revestida	FBG não revestidas
R_a (μm)	12,36	0,0642
R_p (μm)	24,46	0,5602
R_v (μm)	35,47	0,1572
R_z (μm)	59,82	0,7174
R_c (μm)	40,98	0,2163

4.6 MEDIDAS DE REFLECTÂNCIA E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DO GO

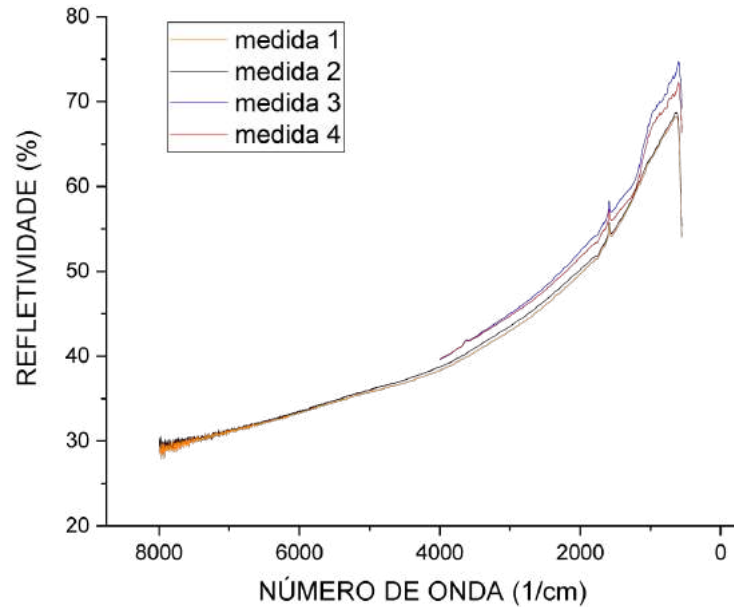
Para a realização das medidas de reflectância óxido de grafeno na forma de pó foi processado em pastilhas circulares de raio aproximadamente 1cm. Neste procedimento, 10 mg de GO foi colocado entre os cilindros do pastilhador e, utilizando uma prensa hidráulica (Dep. Química – UTFPR), aplicou-se 1 tonelada durante 30 s, resultando em pastilhas com espessura aproximada de 0,5 mm. As pastilhas apresentavam um comportamento especular, onde é possível ver a olho nu o a reflexão de luz sobre a superfície do filme.

Medidas da reflectância em função do número de onda foram feitas na amostra de óxido de grafeno no laboratório de Óptica de Infravermelho do Dep. de Física da UFMG, utilizando o Microscópio Centaurus, com detector de MCT (HgCdTe), divisor de feixe de KBr:Ge, fonte Global e espectrômetro Nicolet-Nexus 470. O espectrômetro é de Transformada de Fourier (FFT). Assim, são colhidos vários interferogramas (temporais), feita a transformada de Fourier em tempo real, e com várias varreduras (32 ou 64), obtêm-se uma média que é o espectro.

O espectro bruto da amostra é dividido pelo o do espelho de prata de *background* para se obter a refletividade R . A região espectral medida foi de 4000 a 7900 (1/cm) para

as medidas #1 e #2, e 550 a 7900 (1/cm) para as medidas #3 e #4. Foram feitos quatro espectros em diferentes regiões da amostra para checar a homogeneidade da mesma, que são apresentados na figura 32.

Figura 32 – Gráfico de refletividade em função do número de onda para as medições de reflectância do GO.



Fonte: Autoria própria

4.6.1 Cálculo do índice de refração

Para incidência normal do feixe podemos associar a reflectância R ao índice de refração n através da equação (BORN; WOLF, 2013):

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} = \frac{(n^2 - 2n + 1)}{(n^2 + 2n + 1)} \quad (\text{eq. 16})$$

$$\therefore Rn^2 + R(2n) + R = n^2 - 2n + 1 \quad (\text{eq. 17})$$

$$\therefore n^2(1 - R) - 2n(1 + R) + (1 - R) = 0 \quad (\text{eq. 18})$$

que é uma equação de segundo grau simples ($a \cdot n^2 + b \cdot n + c = 0$), sendo:

$$a = (1 - R) \quad (\text{eq. 19})$$

$$b = -2(1 + R) \quad (\text{eq. 20})$$

$$c = (1 - R) \quad (\text{eq. 21})$$

$$\therefore \Delta = 4(1 + R)^2 - 4(1 - R)(1 - R) = 4(R^2 + 2R + 1) - 4(1 - 2R + R^2) = 16R \quad (\text{eq. 22})$$

$$\therefore n = \frac{2(1 + R) \pm \sqrt{16R}}{2(1 - R)} \quad (\text{eq. 23})$$

portanto:

$$n = \frac{(1 + R) + 2\sqrt{R}}{(1 - R)} \quad (\text{eq. 24})$$

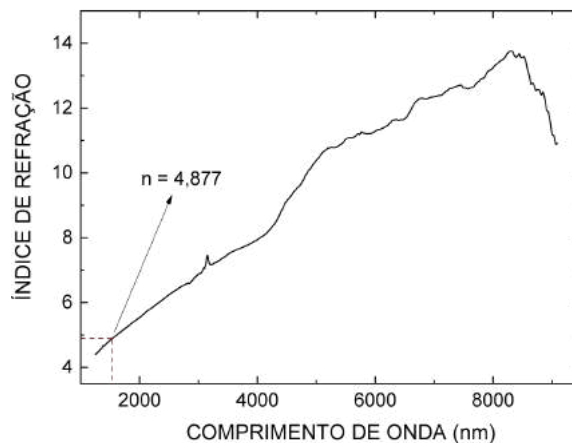
para o limite superior,

$$n = \frac{(1 + R) - 2\sqrt{R}}{(1 - R)} \quad (\text{eq. 25})$$

para o limite inferior.

Aplicando a eq.25 aos dados apresentados na figura 32, obtemos a curva do índice de refração do GO, em função do comprimento de onda incidente (33). Assim, determinou-se que o índice de refração do GO, para luz em 1530 nm (comprimento de onda da FBG) é de 4,877. Essa medida do índice de refração em função do comprimento de onda para o GO é inédita, de nosso conhecimento, na literatura.

Figura 33 – Gráfico do índice de refração x comprimento de onda (nm) para o GO.



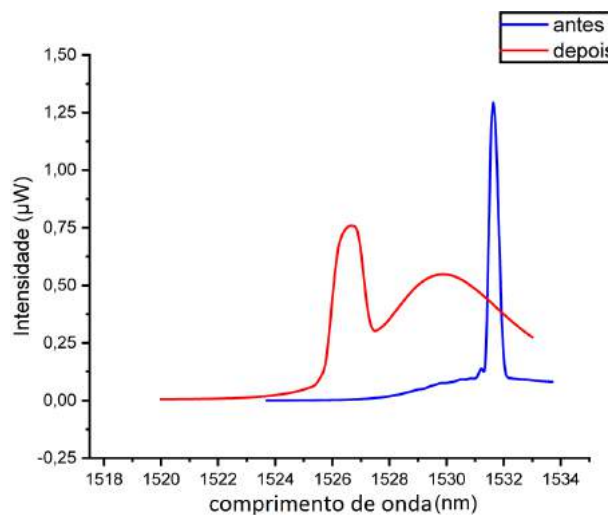
Fonte: Autoria própria

O fato do GP apresentar um índice de refração maior que o índice de refração da fibra ótica é uma característica interessante para os propósitos de sensoriamento pois pode proporcionar tanto um aumento na sensibilidade como um aumento na faixa dinâmica de operação do dispositivo.

4.7 AVALIAÇÃO DA RESPOSTA DAS FBGS

A figura 34 mostra o espectro de uma FBG típica antes e depois do procedimento de corrosão, nesse caso para um deslocamento espectral de 4,97 nm. É possível observar que a intensidade do pico do sinal do sensor diminuiu. Este comportamento foi recorrente durante os ensaios, e inviabilizou a maior parte das FBGs corroídas, pois a intensidade do sinal sumiu completamente, antes que o deslocamento espectral atingisse o valor desejado (maior que 4 nm). Nota-se também o surgimento de um pico secundário, que faz-se visível em 1530 nm. Inicialmente, cogitou-se que este pico secundário pudesse ser um segundo modo de propagação de luz dentro da FBG, surgido em função das deformações ocasionadas pelo processo de corrosão. Descobrimos, contudo, que o pico secundário corresponde ao perfil de emissão da fonte luminosa utilizada no experimento, refletido na extremidade clivada da fibra (que possui pico em 1530 nm).

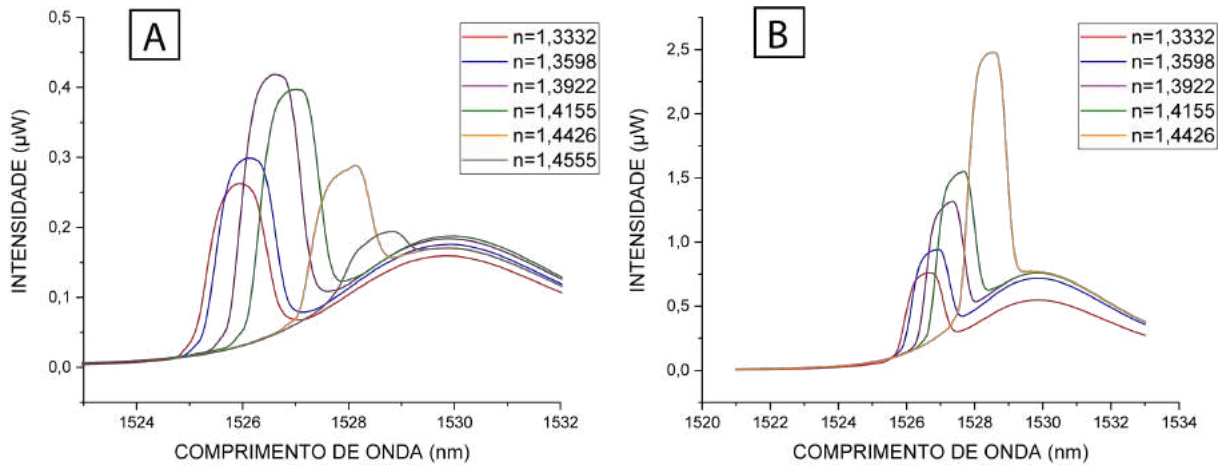
Figura 34 – Perfil da resposta de uma FBG antes e depois da corrosão.



Fonte: Autoria própria

A figura 35 mostra o perfil do sinal do sensor, em meios com índice de refração diversos (posteriormente utilizados na caracterização da sensibilidade dos mesmos), antes e depois da corrosão. Observe que na figura 35.B, variações no índice de refração do meio não geram deslocamento na posição do pico secundário, o que corrobora a tese de que este pico corresponde apenas ao sinal da fonte luminosa. Na curva do sensor não revestido é possível observar um aumento da intensidade do sinal conforme aumenta-se o índice de refração do meio; enquanto no sensor revestido essa intensidade aumenta até 1,3922 e depois volta a cair. infelizmente, contudo, não é possível correlacionar essa variação de intensidade com qualquer parâmetro experimental, visto que a intensidade de sinal variava dramaticamente, mesmo durante os ensaios. É possível, ainda, observar que conforme aumenta o índice de refração do meio, o pico do sinal do sensor tende a se deslocar para valores maiores de comprimento de onda, tanto no sensor revestido quanto no não revestido.

Figura 35 – Perfil da resposta de uma FBG antes e depois da corrosão, em meios com índices de refração diversos.



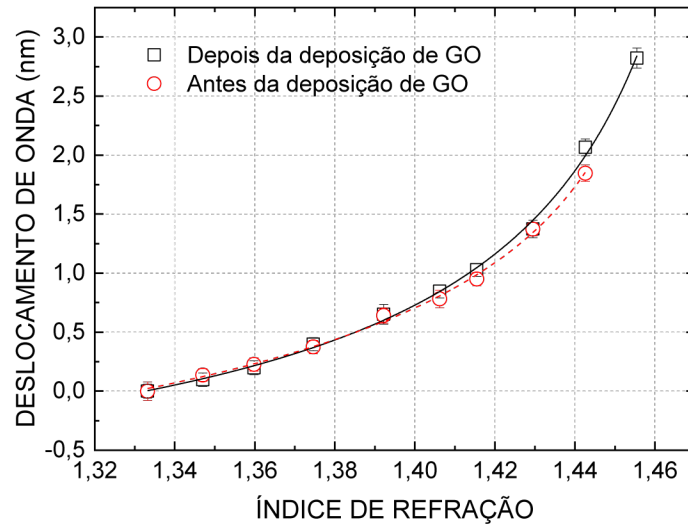
Fonte: Autoria própria

Para avaliar a resposta das FBGs ao índice de refração do meio circundante, foi realizado um ensaio de resposta ao índice de refração do meio, nos parâmetros especificados na seção de materiais e métodos. Foram utilizadas 10 soluções glicose/água para o teste, cujos índices de refração encontram-se na tabela 7. O gráfico da figura 36 apresenta o resultado deste experimento.

Tabela 7 – Índices de refração das soluções de H₂O/glicerina utilizadas na caracterização da resposta das FBGs.

Solução	concentração H ₂ O/glicose	Índice de refração
1	100%	1,3332
2	90%	1,3470
3	80%	1,3598
4	70%	1,3746
5	60%	1,3922
6	50%	1,4062
7	40%	1,4155
8	30%	1,4295
9	20%	1,4426
10	10%	1,4555
11	0%	1,4641

Figura 36 – Resposta ao índice de refração de uma FBG antes (A) e após (B) a deposição.



Fonte: Autoria própria

A curva da figura 36 expressa a resposta do sensor em função do índice de refração do meio. Essa resposta é quantificada em termos do deslocamento espectral do pico do sinal para aquele índice de refração, em relação a posição sinal num referencial (água).

Simulações numéricas foram realizadas por Kuhne et. al. para investigar a dependência do índice de refração em função do raio da fibra e do índice de refração circundante. Uma equação empírica foi desenvolvida a partir dos resultados da simulação. Os dados experimentais da figura 37 foram ajustados e interpolados utilizando-se essa equação (referência): (KUHNE et al., 2020)

$$y = a + \frac{b}{(c - x)^k} \quad (\text{eq. 26})$$

O ajuste/interpolação resultou na seguinte curva para a FBG pós-deposição:

$$y = (-1,41761) + \frac{(0,3499)}{(1,49391 - x)^{0,76683}} \quad (\text{eq. 27})$$

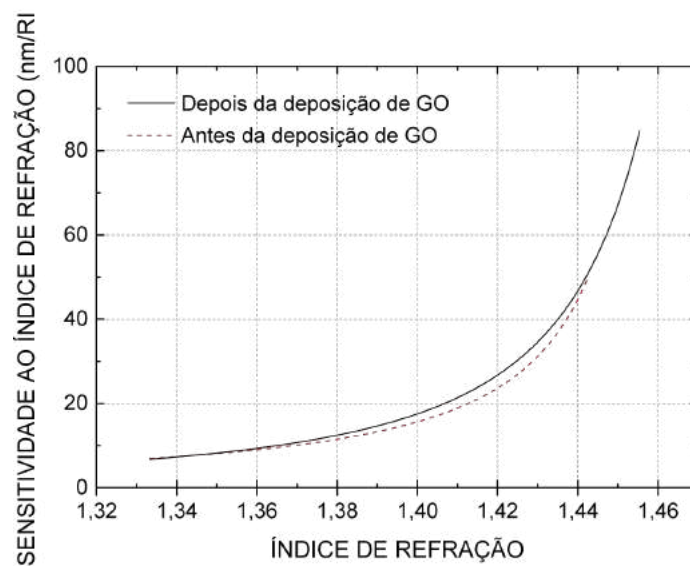
e, para a FBG pré-deposição:

$$y = (-4,77763) + \frac{(3,24622)}{(1,46847 - x)^{0,19548}} \quad (\text{eq. 28})$$

A figura 37 apresenta o gráfico da sensibilidade do sensor avaliado. A sensibilidade é obtida através da derivada da curva de ajuste dos dados experimentais (eq. 27 e eq.28), utilizando-se a equação eq.25. Pode-se notar que houve um aumento na sensibilidade do sensor, mas que ele não é constante. A figura 38 mostra o aumento relativo da sensibilidade em porcentagem, em função do índice de refração do meio. Percebe-se que o máximo aumento ocorre entre 1,41 e 1,42, e é da ordem de 13%. O coeficiente b da equação 25 está relacionado

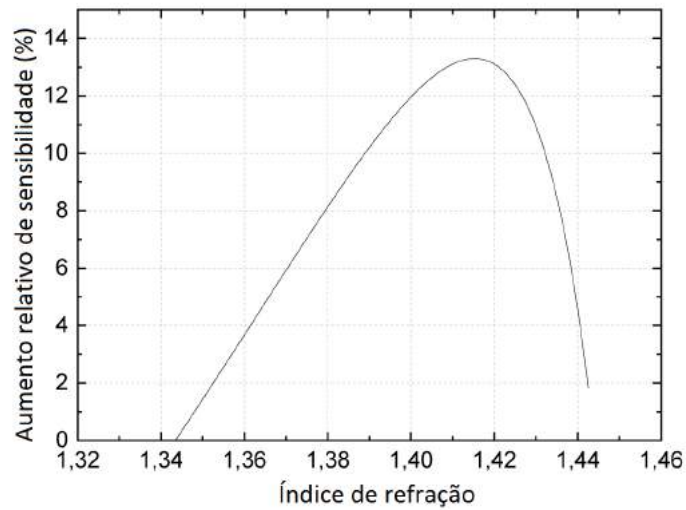
com a taxa de variação da função, que é mais acentuada antes da deposição do GO. Pode -se notar, na figura 37, que a sensibilidade da EFBG antes da deposição é menor, contudo ela se aproxima da sensibilidade após a deposição e essa característica é descrita pelo maior valor de b . Outra análise quantitativa que pode ser observada a partir do ajuste é o aumento do valor do parâmetro c . Esse parâmetro descreve o ponto no qual a função diverge, e indica o valor de índice externo no qual o sensor deixa de responder. Podemos observar que após a deposição do GO esse parâmetro passou de 1,46847 para 1,49391 indicando o aumento da faixa de operação do sensor.

Figura 37 – Sensibilidade da FBG ao índice de refração do meio circundante, antes e após a deposição de GO.



Fonte: Autoria própria

Figura 38 – Aumento relativo de sensibilidade da FBG após o processo de deposição.



Fonte: Autoria própria

Outro resultado interessante, é aumento da faixa de resposta do sensor. Podemos observar, pela figura 36, que a FBG pré-deposição deixa de apresentar resposta em índices de refração a partir de 1,4426. Isso ocorre pois, nesta faixa, o índice de refração da fibra e do meio tornam-se muito próximos. Dessa forma, é como se não houvesse uma interface de refração entre fibra e meio-externo, o que faz com que a luz possa propagar-se para fora do sensor. A deposição do GO, contudo, foi capaz de ampliar a faixa de operação do sensor, fazendo com que ele exiba resposta em meios onde antes era inoperante. Isso ocorre pois o GO (índice de refração=4,877) garante a existência de uma interface entre núcleo e meio externo. Assim, o sinal do sensor só deixaria de ser medido em função de eventuais atenuações devidas a absorção do meio externo.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudamos o potencial de uma técnica de deposição de GO em superfícies de FBGs. A primeira etapa deste procedimento consistiu na síntese do GO, através do método de Hummers modificado. Foram testadas duas modificações: uma, mais canônica, baseada no uso de NaNO_3 como agente pré-oxidante; e outra baseada no uso de uma mistura de H_3PO_4 e H_2SO_4 como meio de oxidação. O resultado das caracterizações sugere que a segunda técnica resultou em um grau de oxidação do GO mais elevado. Isso, somado ao menor risco de envenenamento, faz com que consideremos a segunda modificação do método de Hummers a recomendável para a produção desse material.

A caracterização dos sensores de Bragg onde foi feita deposição de GO mostra que o processo de revestimento é bem sucedido, apesar de heterogeneamente distribuído na superfície da fibra. No capítulo de resultados foram sugeridas mudanças de processo que podem resultar em uma melhora da homogeneidade do revestimento.

A análise da resposta do sensor mostra um leve aumento de sensibilidade ao índice de refração, na ordem de 13%. É possível que com um revestimento mais homogeneamente distribuído, o efeito do GO na sensibilidade seja acentuado. Contudo, viu-se que o revestimento de GO é capaz de aumentar a faixa de operação dos sensores, fazendo com que ele exiba resposta em meios onde antes era inoperante.

6 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados deste trabalho mostram que, de fato, o GO resulta em um aumento na sensibilidade ao índice de refração das FBGs revestidas. Acreditamos, contudo, que este aumento pode ser mais intenso, se o procedimento de deposição for refinado. Dessa forma, uma das frentes de trabalho para continuação desta pesquisa, é a melhoria dos processos de deposição, através, por exemplo, das sugestões dadas nesta dissertação, tais como a homogeneização do revestimento.

Mais promissora, contudo, é a utilização do GO como plataforma para funcionalização das FBGs com grupos químicos capazes de interagir com analitos de interesse, como anticorpos. Este trabalho mostrou uma boa forma de revestir FBGs com GO, e seria interessante se próximos trabalhos investigassem a funcionalização deste revestimento para fins de nano-sensoreamento.

Outra frente de trabalho que pode ser explorada a partir dos resultados obtidos nessa dissertação é a análise do efeito que o filme de GO tem sobre a resposta do sensor em função da espessura desse filme. Essa análise pode ser realizada através de simulações numéricas utilizando, por exemplo, o COMSOL MULTIPHYSICS, com os resultados obtidos para o valor de índice de refração.

Referências

- ACRES, R. G. et al. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 10, p. 6289–6297, 2012. Citado na página 32.
- ANDERSON, D. et al. Production of in-fibre gratings using a diffractive optical element. **Electronics Letters**, IET, v. 29, n. 6, p. 566–568, 1993. Citado na página 30.
- BILODEAU, F. et al. Photosensitization of optical fiber and silica-on-silicon/silica waveguides. **Optics Letters**, Optical Society of America, v. 18, n. 12, p. 953–955, 1993. Citado na página 30.
- BOEHM, H.-P. Graphene—how a laboratory curiosity suddenly became extremely interesting. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 49, n. 49, p. 9332–9335, 2010. Citado na página 17.
- BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light**. [S.l.]: Elsevier, 2013. Citado na página 63.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The reflection of x-rays by crystals. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society London, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913. Citado na página 13.
- BRODIE, B. C. Xiii. on the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, The Royal Society London, n. 149, p. 249–259, 1859. Citado na página 17.
- BURGMIEIER, J. et al. Plasmonic nanoshell functionalized etched fiber bragg gratings for highly sensitive refractive index measurements. **Optics letters**, Optical Society of America, v. 40, n. 4, p. 546–549, 2015. Citado na página 15.
- CHOWDHURY, D. R.; SINGH, C.; PAUL, A. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 29, p. 15138–15145, 2014. Citado na página 36.
- CULSHAW, B.; KERSEY, A. Fiber-optic sensing: A historical perspective. **Journal of lightwave technology**, IEEE, v. 26, n. 9, p. 1064–1078, 2008. Citado na página 14.
- DIMIEV, A. M.; EIGLER, S. **Graphene oxide: fundamentals and applications**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 36.
- DIMIEV, A. M.; TOUR, J. M. Mechanism of graphene oxide formation. **ACS nano**, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 3060–3068, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 21, 22, 23 e 24.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical society reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. Citado na página 22.
- ERICKSON, K. et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 22, n. 40, p. 4467–4472, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 20.

FARIA, G. S. et al. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, SciELO Brasil, v. 22, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 39.

FEICHT, P. et al. Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus. **Carbon**, Elsevier, v. 114, p. 700–705, 2017. Citado na página 18.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: **Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals**. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19. Citado na página 17.

HENRY, W. M. Use of tapered optical fibers as evanescent field sensors. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. **Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors VI**. [S.l.], 1994. v. 2293, p. 2–14. Citado na página 26.

HILL, K. et al. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 32, n. 10, p. 647–649, 1978. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.

HILL, K. O. Photosensitivity in optical fiber waveguides: From discovery to commercialization. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, IEEE, v. 6, n. 6, p. 1186–1189, 2000. Citado na página 12.

HILL, K. O. et al. Bragg gratings fabricated in monomode photosensitive optical fiber by uv exposure through a phase mask. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 62, n. 10, p. 1035–1037, 1993. Citado na página 30.

HILL, K. O.; MELTZ, G. Fiber bragg grating technology fundamentals and overview. **Journal of lightwave technology**, IEEE, v. 15, n. 8, p. 1263–1276, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 14, 30 e 31.

HOFMANN, U.; FRENZEL, A. Quellung von graphit und die bildung von graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, Wiley Online Library, v. 63, n. 5, p. 1248–1262, 1930. Citado na página 17.

HOFMANN, U.; FRENZEL, A.; CSALAN, E. Die konstitution der graphitsäure und ihre reaktionen. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, Wiley Online Library, v. 510, n. 1, p. 1–41, 1934. Citado na página 17.

ISO, E. 4287: 2009. **Geometrical product specifications (GPS)-surface texture: profile method—terms, definitions and surface texture parameters (ISO 4287: 1997+ Cor 1: 1998+ Cor 2: 2005+ Amd 1: 2009)(includes Corrigendum AC: 2008 and Amendment A1: 2009)**, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 61.

JR, W. S. H.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, ACS Publications, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1958. Citado na página 21.

KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **Aip Advances**, American Institute of Physics, v. 2, n. 3, p. 032183, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.

KASHYAP, R. **Fiber bragg gratings**. [S.l.]: Academic press, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 13, 29, 30 e 41.

- KUHNE, J. F. et al. Estimation models for the refractive index response curve of efbgs. **IEEE Sensors Journal**, IEEE, 2020. Citado na página 67.
- KUMAR, H. V.; WOLTORNIST, S. J.; ADAMSON, D. H. Fractionation and characterization of graphene oxide by oxidation extent through emulsion stabilization. **Carbon**, Elsevier, v. 98, p. 491–495, 2016. Citado na página 18.
- LEMAIRE, P. et al. μ high pressure h₂ loading as a technique for achieving ultrahigh uv photo-sensitivity and thermal sensitivity in geo₂ doped optical fibers. **OHFWURQLFV/HWWHUV**, v. 29, p. 1191²1193, 1993. Citado na página 30.
- LERF, A. et al. Structure of graphite oxide revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- LIU, C. et al. Graphene oxide functionalized long period grating for ultrasensitive label-free immunosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, Elsevier, v. 94, p. 200–206, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 32.
- LIU, Z. et al. Pegylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 130, n. 33, p. 10876–10877, 2008. Citado na página 16.
- MALARD, L. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics reports**, Elsevier, v. 473, n. 5-6, p. 51–87, 2009. Citado na página 53.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS nano**, ACS Publications, v. 4, n. 8, p. 4806–4814, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.
- MERMOUX, M.; CHABRE, Y.; ROUSSEAU, A. Ftir and 13c nmr study of graphite oxide. **Carbon**, Elsevier, v. 29, n. 3, p. 469–474, 1991. Citado na página 17.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 17.
- ORGANIZATION, W. H. et al. **WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment**. [S.I.], 2006. Citado na página 36.
- OTHONOS, A. S.; KALLI, K. **Fiber Bragg gratings fundamentals and applications in telecommunications and sensing**. [S.I.]: Artech house, 1999. Citado na página 28.
- RAY, S. **Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials**. [S.I.]: William Andrew, 2015. Citado na página 16.
- ROYER, D. Evidence for the existence of the permanganyl ion in sulphuric acid solutions of potassium permanganate. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Elsevier, v. 17, n. 1-2, p. 159–167, 1961. Citado na página 22.
- RYU, G. et al. High specificity binding of lectins to carbohydrate-functionalized fiber bragg gratings: A new model for biosensing applications. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, IEEE, v. 16, n. 3, p. 647–653, 2009. Citado na página 15.

SCHOLZ, W.; BOEHM, H. Untersuchungen am graphitoxid. vi. betrachtungen zur struktur des graphitoxids. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, Wiley Online Library, v. 369, n. 3-6, p. 327–340, 1969. Citado na página 17.

SEED, B. Silanizing glassware. **Current protocols in cell biology**, Wiley Online Library, v. 8, n. 1, p. A–3E, 2000. Citado na página 32.

SENIOR, J. M.; JAMRO, M. **Optical fiber communications: principles and practice**. [S.l.]: Harlow, England, 2004. Citado na página 24.

SERODRE, T. et al. Surface silanization of graphene oxide under mild reaction conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, SciELO Brasil, v. 30, n. 11, p. 2488–2499, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 32, 34 e 45.

SHAHRIARY, L.; ATHAWALE, A. A. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. **Int. J. Renew. Energy Environ. Eng**, v. 2, n. 01, p. 58–63, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 38, 46 e 54.

SU, C.-Y. et al. Highly efficient restoration of graphitic structure in graphene oxide using alcohol vapors. **ACS nano**, ACS Publications, v. 4, n. 9, p. 5285–5292, 2010. Citado na página 16.

THIELE, H. Graphit und graphitsäure. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, Wiley Online Library, v. 190, n. 1, p. 145–160, 1930. Citado na página 17.

TSIGARIDAS, G. et al. Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber bragg gratings. **Sensors and Actuators A: Physical**, Elsevier, v. 209, p. 9–15, 2014. Citado na página 14.

WANG, Y. et al. Aptamer/graphene oxide nanocomplex for in situ molecular probing in living cells. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 132, n. 27, p. 9274–9276, 2010. Citado na página 16.

WEGHER, G. et al. Near room temperature metal-to-insulator transition in graphene oxide and graphene oxide+ tio 2 thin films. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 46.

YADAV, A. K.; SINGH, P. A review of the structures of oxide glasses by raman spectroscopy. **RSC Advances**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 83, p. 67583–67609, 2015. Citado na página 56.

YEO, T. et al. Characterisation of a polymer-coated fibre bragg grating sensor for relative humidity sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 110, n. 1, p. 148–156, 2005. Citado na página 15.

YOO, M. J.; PARK, H. B. Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in hummers method. **Carbon**, Elsevier, v. 141, p. 515–522, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 39.

ZAABA, N. et al. Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence. **Procedia engineering**, Elsevier, v. 184, p. 469–477, 2017. Citado na página 22.