



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2011

Nélia Jordão Alberto Sensores de Bragg para bioaplicações



Nélia Jordão Alberto Sensores de Bragg para bioaplicações

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Doutor João de Lemos Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Rogério Nunes Nogueira, Investigador Auxiliar do Instituto de Telecomunicações.

Aos meus pais e irmã,
Ao Paulo.

o júri

presidente

Prof. Doutor António Carlos Mendes de Sousa
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Carlos Manuel Bolota Alexandre Correia
Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor João de Lemos Pinto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Paulo Torrão Fiadeiro
Professor Associado com Agregação da Universidade da Beira Interior

Prof. Doutor Hugo Manuel Brito Águas
Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof. Doutor Victor Fernando Santos Neto
Investigador Pós-Doutoramento no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Rogério Nunes Nogueira
Investigador Auxiliar do Instituto de Telecomunicações

agradecimentos

A realização deste trabalho contou, felizmente, com o imprescindível contributo de diversas pessoas e instituições, a quem gostaria de expressar toda a minha gratidão.

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus orientadores, nomeadamente Professor Doutor João de Lemos Pinto e Professor Doutor Rogério Nunes Nogueira, por terem aceite o desafio de me orientarem cientificamente, por todos os conhecimentos transmitidos, e por tudo o que isso contribuiu para o meu enriquecimento profissional e pessoal.

Ao Mestre Paulo Antunes, pelo contributo que deu a este trabalho, e acima de tudo pelo imprescindível companheirismo.

Aos meus colegas de doutoramento, Doutora Lúcia Bilro e Hugo Lima, pela camaradagem e espírito de entreatajuda que imperou entre todos nós.

Ao Professor Doutor Hypolito Kalinowski, pelas valiosas discussões científicas que ocorriam sempre que nos presenteava com a sua visita.

Não poderei deixar de reconhecer o contributo do Mestre Carlos Marques na gravação das redes de Bragg, e o apoio na realização dos ensaios experimentais.

Às Doutoradas Lídia Carvalho e Ilda Abe, pela partilha de conhecimentos.

À Professora Doutora Maria Helena Fernandes e ao Doutor Pedro Gomes, pelo acolhimento na Faculdade de Medicina Dentária da Universidade do Porto, pela permanente disponibilidade, e pelo apoio nos testes de biocompatibilidade da fibra óptica.

Ao Doutor Victor Neto e ao Mestre José Augusto Santos, por toda a ajuda concedida no processo de deposição de diamante em fibra óptica, e pela amizade estabelecida.

Ao Mestre Marco Peres, pelas análises de espectroscopia de Raman realizadas.

Aos colegas do grupo de Óptica, Mestres Fátima Domingues, Luís Melo e Luís Miguel Sá, por todo o apoio recebido, e em especial à Mestre Cátia Leitão pela leitura deste documento.

Gostaria ainda de agradecer ao Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação, ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e ao Instituto de Telecomunicações – Pólo de Aveiro, pelo modo como me acolheram e proporcionaram condições para realizar este trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia e ao Fundo Social Europeu, por tornarem viável financeiramente a realização deste projecto.

Por último, mas não menos importante, aos meus familiares e amigos, que desde o primeiro momento que assumi a realização deste trabalho, me apoiaram e encorajaram, estando presentes sobretudo quando mais deles precisei. Estarei sempre grata por isso!

A todos, o meu muito obrigado! Sem a vossa ajuda este trabalho nunca se tornaria realidade!

palavras-chave

Fibra óptica, redes de Bragg, sensores, bioaplicações, biocompatibilidade, filmes de diamante.

resumo

Nas últimas décadas, os sensores de Bragg têm sido frequentemente utilizados em inúmeras aplicações, em resultado das características únicas desta tecnologia. Contudo, a comunidade científica tem feito um esforço contínuo em desenvolver sensores que respondam tanto quanto possível aos requisitos e interesses de cada aplicação em particular. As bioaplicações são um campo de crescente interesse pelos sensores de Bragg, atendendo à heterogeneidade e complexidade dos meios de análise em questão.

No âmbito desta dissertação foi realizada uma análise teórica dos princípios de funcionamento das redes de Bragg, focada em redes uniformes e inclinadas. Foi também descrito o processo de produção de redes de Bragg regeneradas.

Redes de Bragg uniformes foram aplicadas na caracterização da reacção de polimerização e cura de materiais dentários, nomeadamente resina para base de dentadura, cimentos e gessos. Foi feita uma análise comparativa do desempenho de diferentes tipos de cimentos e gessos. Em relação ao gesso foi ainda avaliada a influência do rácio água/pó nas propriedades do material.

Devido à importância que o índice de refração tem na detecção de substâncias, doenças e controlo de qualidade de produtos, foi desenvolvido um sensor de índice de refração baseado numa rede de Bragg inclinada. Implementaram-se também sensores para medição simultânea de índice de refração e deformação, índice de refração e temperatura e índice de refração, deformação e temperatura, todos baseados numa única rede inclinada. O último dispositivo foi validado em ambiente laboratorial.

Com o propósito de desenvolver um sensor baseado em redes de Bragg para monitorização da deformação óssea, foi avaliada a biocompatibilidade da fibra óptica em cultura de células osteoblásticas, e analisada a integridade física e funcionalidade da rede de Bragg nesse meio.

O interesse em aumentar a sensibilidade e alargar a gama de trabalho dos sensores conduziu ao revestimento das fibras ópticas. Atendendo ao potencial índole biológica e biomédica do trabalho, usou-se como material de recobrimento o diamante, dada a excelente resposta em termos de biocompatibilidade, resistência à corrosão, não toxicidade e afinidade para espécies químicas e biológicas. Os filmes foram obtidos por deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente. Para além de amostras de fibra óptica, foram revestidas redes de Bragg uniformes e regeneradas. Os sensores revestidos com diamante foram caracterizados à deformação e à temperatura.

keywords

Optical fiber, Bragg gratings, sensors, bioapplications, biocompatibility, diamond films.

abstract

In the last decades, Bragg sensors have often been used in numerous applications as a result of the unique features of this technology. However, the scientific community has made an ongoing effort to develop sensors that respond as much as possible to the requirements and interests of each particular application. The bioapplications are a field of growing interest by fiber Bragg sensors due to the heterogeneity and complexity of the media to monitor.

As part of this dissertation, a theoretical analysis of the operating principles of Bragg gratings, focused on uniform and tilted gratings was carried out. It was also described the producing method of regenerated Bragg gratings.

Uniform FBGs were applied to characterize the polymerization and curing reaction of dental materials, including denture base resin, cements and gypsums. A comparative analysis of the performance of different kinds of cements and gypsums was made. Regarding to gypsum, it has also assessed the influence of the water/powder ratio in the material properties.

Due to the importance that the refractive index has in the detection of substances, diseases and quality control of products, a refractive index sensor based on a tilted fiber Bragg grating was developed. Sensors for simultaneous measurement of refractive index and strain, refractive index and temperature and refractive index, strain and temperature, all based on a single tilted grating were also implemented. The last device was validated in the laboratory.

Aiming to develop a Bragg grating sensor for measuring strain in bone, the biocompatibility of the optical fiber in osteoblastic cells culture was assessed, and the physical integrity and functionality of the Bragg grating in that medium was evaluated.

The interest in improving the sensitivity and extending the working range of the sensors led to the optical fiber coating. Taking into account its biological and biomedical potential applications, the diamond was used as coating material, due to the excellent response in terms of biocompatibility, corrosion resistance, non toxicity and affinity to chemical and biological species. The films were obtained by hot filament chemical vapor deposition. Apart of optical fiber samples, uniform and regenerated Bragg gratings were also coated. The diamond coated sensors were characterized to stain and temperature.

Glossário de acrónimos

ADA	American Dental Association	
ALP	ALkaline Phosphatase	Fosfatase alcalina
ANSI	American National Standards Institute	
BMP	Bone Morphogenetic Protein	
BMP-2	Bone Morphogenetic Proteins-2	
BSA	Bovine Serum Albumin	Albumina de soro bovino
CCG	Chemical Composition Grating	Rede composta quimicamente
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscopy	Microscopia confocal de varrimento laser
COL I	Type I COLlagen	Colagénio tipo I
CSF1R	Colony Stimulating Factor 1 Receptor	
CVD	Chemical Vapor Deposition	Deposição química a partir da fase vapor
DCCVD	Direct Current Chemical Vapor Deposition	Deposição química a partir da fase vapor assistida por descarga de corrente contínua
DLC	Diamond Like Carbon	
DMSO	DiMethylSulphOxide	Dimetilsulfóxido
DNA	DeoxyriboNucleic Acid	Ácido desoxirribonucleico
EDTA	EthyleneDiamineTetraacetic Acid	Ácido etilendiamono tetracético
FBG	Fiber Bragg Grating	Rede de Bragg em fibra óptica
FFT	Fast Fourier Transform	Transformada de Fourier

GAPDH	GlycerAldehyde-3-Phosphate DeHydrogenase	gliceraldeído 3-fosfato desidrogenase
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition	Deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente
ISO	International Organization for Standardization	
LP	Linear Polarised	Polarizado Linearmente
LPG	Long Period Grating	Rede de período longo
MCD	MicroCristalline Diamond	Diamante microcristalino
M-CSF	Macrophage Colony-Stimulating Factor	
MMA	Methyl MethAcrylate	Metilmetacrilato
MTT	3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrasodium bromide	Brometo de 3-[4,5-dimetiltiazol]-2,5-difeniltetrasódio
NCD	NanoCristalline Diamond	Diamante nanocristalino
ONA	Optical Network Analyser	Analisador de redes óptico
OPG	OsteoProteGein	
PACVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition	Deposição química a partir da fase vapor assistida por plasma
PBS	Phosphate Buffered Saline	
PDL	Polarization Dependent Loss	Perdas dependentes de polarização
PMMA	Poly(Methyl MethAcrylate)	Polimetilmetacrilato
RANK	Receptor Activator of Nuclear factor Kappa B	
RANKL	Receptor Activator of Nuclear factor Kappa B Ligant	
RFBG	Regenerated Fiber Bragg Grating	Rede de Bragg regenerada

RFCVD	Radio Frequency Chemical Vapor Deposition	Deposição química a partir da fase vapor assistida por rádio frequência
RI	Refractive Index	Índice de refração
RNA	RiboNucleic Acid	Ácido ribonucleico
RT-PCR	Reverse Transcription – Polymerase Chain Reaction	
SEM	Scanning Electron Microscopy	Microscopia electrónica de varrimento
TFBG	Tilted Fiber Bragg Grating	Rede de Bragg inclinada em fibra óptica
TGF-beta	Transforming Growth Factor - beta	
UNCD	UltraNanoCristalline Diamond	Diamante ultrananocristalino
UV	UltraViolet	Ultravioleta
α -MEM	α -Minimal Essential Medium	

Lista de símbolos e constantes

A	Coeficiente de Cauchy
A_j	Amplitude de variação lenta do modo j com propagação segundo $+z$ (Teoria dos modos acoplados)
Abs	Absorvância
$Abs_{260\text{ nm}}$	Absorvância determinada a 260 nm
$Abs_{280\text{ nm}}$	Absorvância determinada a 280 nm
$Abs_{600\text{ nm}}$	Absorvância determinada a 600 nm
A/P	Água/pó (rácio de mistura)
$Area$	Área do espectro de transmissão (TFBG)
$Area_{norm}$	Área normalizada do espectro de transmissão (TFBG)
$Area_{ref}$	Área do espectro de transmissão da TFBG utilizada como referência
B	Coeficiente de Cauchy
B_j	Amplitude de variação lenta do modo j com propagação segundo $-z$ (Teoria dos modos acoplados)
C	Coeficiente de Cauchy
C_{ET}	Contribuição do coeficiente de expansão térmica na sensibilidade à temperatura (TFBG)
C_{TO}	Contribuição do coeficiente termo-óptico na sensibilidade à temperatura (TFBG)
e	Constante de Neper (2.7182818)
E^T	Componente transversa do campo eléctrico (Teoria dos modos acoplados)
$e_j^T(x,y)$	Distribuição transversal do campo
Fxx	Identificação da amostra de fibra óptica (deposição de diamante)
$FBGxx$	Identificação da amostra de fibra óptica que contém uma rede de Bragg uniforme (deposição de diamante)
G	Taxa de crescimento de filmes de diamante microcristalino por HFCVD
$I_{diamante}$	Intensidade do pico de Raman do diamante

$i^{\text{ésimo}}$	Ordem do modo de ressonância da bainha (TFBG)
$I_{\text{não diamante}}$	Intensidade dos picos ou bandas de Raman de não diamante
K_G	Vector de onda da rede (TFBG)
k_{kj}	Constante de acoplamento (Teoria dos modos acoplados; FBG)
K_{ncl}	Vector de onda do modo do núcleo (TFBG)
$k_{\text{ncl},P}$	Sensibilidade do modo de ressonância do núcleo a perturbações mecânicas (TFBG)
$k_{\text{ncl},RI}$	Sensibilidade do modo de ressonância do núcleo ao índice de refração (TFBG)
$k_{\text{ncl},T}$	Sensibilidade do modo de ressonância do núcleo à temperatura (TFBG)
K_R	Vector de onda da luz radiada (TFBG)
$k_{\text{bnh},P}^i$	Sensibilidade do $i^{\text{ésimo}}$ modo de ressonância da bainha a perturbações mecânicas (TFBG)
$k_{\text{bnh},RI}^i$	Sensibilidade do $i^{\text{ésimo}}$ modo de ressonância da bainha ao índice de refração (TFBG)
$k_{\text{bnh},T}^i$	Sensibilidade do $i^{\text{ésimo}}$ modo de ressonância da bainha à temperatura (TFBG)
$k_{\mp\pm}$	Constante de acoplamento (Teoria dos modos acoplados; TFBG)
$K_{kj}^t(z)$	Coefficiente de acoplamento transversal (Teoria dos modos acoplados; FBG)
$K_{kj}^z(z)$	Coefficiente de acoplamento longitudinal (Teoria dos modos acoplados; FBG)
$K_{\mp\pm}^t$	Coefficiente de acoplamento transversal (Teoria dos modos acoplados; TFBG)
l_f	Altura final da amostra
l_i	Altura inicial da amostra
L	Comprimento físico da rede de Bragg
m	Ordem de difracção
n	Índice de refração (Capítulo 2)
n_{bnh}	Índice de refração da bainha da fibra óptica
n_{eff}	Índice de refração efectivo do modo guiado

$n_{eff,i}$	Índice de refração efectivo do meio da onda incidente
$n_{eff,m}$	Índice de refração efectivo do meio da onda difractada
$n_{eff,ncl}$	Índice de refração do modo de ressonância do núcleo a λ_{TFBG} (TFBG)
n_{ext}	Índice de refração do meio envolvente (Reflexão interna total)
$n_{CH_3}^s$	Concentração do radical metilo na vizinhança do substrato (deposição de diamante)
$n_{eff, bnh}^i$	Índice de refração efectivo do $i^{ésimo}$ modo da bainha a λ_{bnh}^i (TFBG)
$n_{eff, ncl}^i$	Índice de refração efectivo do modo do núcleo a λ_{bnh}^i (TFBG)
n_H^s	Concentração do hidrogénio atómico na vizinhança do substrato (deposição de diamante)
$n_{H_2}^s$	Concentração do hidrogénio molecular na vizinhança do substrato (deposição do diamante)
n_i	Índice de refração do meio da onda incidente
n_m	Índice de refração do meio da onda difractada
n_{ncl}	Índice de refração do núcleo da fibra óptica
p_e	Constante fotoelástica efectiva (FBG)
p_{TFBG}	Constante fotoelástica para o modo de ressonância do núcleo (TFBG)
p_{bnh}^i	Constante fotoelástica para o $i^{ésimo}$ modo de ressonância da bainha (TFBG)
p_{11}	Constante do tensor fotoelástico (FBG)
p_{12}	Constante do tensor fotoelástico (FBG)
Q	Factor de qualidade do filme de diamante depositado
R	Constante dos gases ($1.9873 \times 10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r_{bnh}	Raio da bainha da fibra óptica
R_F	Coefficiente de reflexão (Fresnel)
r_{ncl}	Raio do núcleo da fibra óptica
RI	Índice de refração do meio externo (sensor)
S_{DL}	Sensibilidade da rede de Bragg uniforme à deformação longitudinal
S_{RDL}	Sensibilidade da rede de Bragg regenerada revestida com diamante à

	deformação longitudinal
S_T	Sensibilidade da rede de Bragg uniforme à temperatura
t	Tempo
T_{dB}	Espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada expresso na escala logarítmica
T_f	Temperatura final
T_{fil}	Temperatura do filamento
t_{grav}	Tempo de gravação da rede de Bragg
T_{gs}	Temperatura do gás próximo do substrato (deposição de filmes de diamante)
T_i	Temperatura inicial
T_{linear}	Espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada expresso na escala linear
T_s	Temperatura do substrato (deposição de filmes de diamante)
w	Frequência óptica
α	Forma do sulfato de cálcio hemi-hidratado; designação para o gesso pedra
α_c	Ângulo crítico da fibra óptica
α_i	Ângulo de incidência do feixe na fibra óptica
α_L	Coefficiente linear de expansão térmica
α_n	Coefficiente termo-óptico (FBG)
α_λ	Coefficiente de expansão térmica (FBG)
β	Forma do sulfato de cálcio hemi-hidratado; designação para o gesso Paris
β_i	Constante de propagação da onda incidente
β_m	Constante de propagação da onda difractada
δn	Alteração/transição de índice de refração
$\delta n_{eff}(z)$	Variação do índice de refração do modo guiado de uma fibra ao longo do eixo longitudinal (FBG)
$\overline{\delta n_{eff}}$	Variação do valor médio do índice de refração na FBG
δn_{ncl}	Variação do índice de refração do núcleo da fibra

$\overline{\delta n_{ncl}}$	Variação do valor médio do índice de refração do núcleo da fibra óptica
ε_z	Elongação relativa segundo o eixo z
$\phi(z)$	Variação do período na rede de Bragg (FBG)
$\phi(z')$	Variação do período na rede de Bragg (TFBG)
φ	Ângulo de incidência
λ	Comprimento de onda
λ_B	Comprimento de onda de Bragg (FBG)
λ_f	Comprimento de onda final
λ_{fant}	Comprimento de onda do modo fantasma (TFBG)
λ_i	Comprimento de onda inicial
λ_{TFBG}	Comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo (TFBG)
λ_{UV}	Comprimento de onda do feixe ultravioleta
λ_{bnh}^i	Comprimento de onda do $i^{ésimo}$ modo de ressonância da bainha (TFBG)
$\nu(z)$	Visibilidade das franjas (redes de Bragg)
θ_i	Ângulo da onda incidente
θ_m	Ângulo da onda difractada
θ_{MF}	Ângulo de inclinação da máscara de fase (TFBG)
θ_R	Ângulo de radiação (TFBG)
θ_{TFBG}	Ângulo de inclinação dos planos da perturbação do índice de refração (TFBG)
$\theta_{TFBG,1c}$	Ângulo de inclinação mínimo que permite acoplamento para modos radiativos
$\theta_{TFBG,2c}$	Ângulo de inclinação máximo que permite acoplamento para modos radiativos
σ	Influência na propagação do valor médio do índice de refração na rede de Bragg inclinada (Teoria dos modos acoplados; TFBG)
σ_{kj}	Influência na propagação do valor médio do índice de refração na rede de Bragg (Teoria dos modos acoplados; FBG)
ν	Coefficiente de Poisson

$\Delta Area$	Erro associado à determinação da área do espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada
$\Delta Area_{norm}$	Erro associado à determinação da área normalizada do espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada
Δm	Erro associado ao declive do ajuste linear
Δn	Amplitude de modulação do índice de refração
$\Delta n_{ncl-bnh}$	Diferença entre o índice de refração do núcleo e da bainha da fibra óptica
ΔP	Perturbação mecânica
ΔRI	Varição de índice de refração do meio externo (sensor)
$\Delta(RI)$	Erro associado à determinação do índice de refração (sensor)
ΔT	Varição de temperatura
$\Delta \varepsilon(x,y,z)$	Perturbação na constante dielétrica (Teoria dos modos acoplados)
$\Delta \lambda_B$	Varição no comprimento de onda de Bragg (FBG)
$\Delta \lambda_{TFBG}$	Varição no comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo (TFBG)
$\Delta \lambda_{bnh}^i$	Varição no comprimento de onda do $i^{ésimo}$ modo de ressonância da bainha (TFBG)
Λ	Período de modulação do índice de refração (FBG) Período não inclinado da modulação do índice de refração (TFBG)
Λ_{MF}	Período das depressões da máscara de fase
Λ_{TFBG}	Período de modulação do índice de refração na TFBG, ao longo do eixo z da fibra óptica

Lista de elementos e compostos químicos

Ar	Árgon
B	Boro
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaSO ₄	Sulfato de cálcio
CaSO ₄ .½H ₂ O	Sulfato de cálcio hemi-hidratado
CaSO ₄ .2H ₂ O	Sulfato de cálcio di-hidratado
Cd	Cádmio
CH ₃ [*]	Radical de metilo
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de carbono
Ge	Germânio
H	Hidrogénio
H*	Hidrogénio atómico
He	Hélio
HF	Ácido fluorídrico
H ₂	Hidrogénio molecular
H ₂ O	Água
KrF	Fluoreto de cripton
Mo	Molibdénio
NaOH	Hidróxido de sódio

O	Oxigénio
P	Fósforo
Si	Silício
Ta	Tântalo
Ti	Titânio

o júri

agradecimentos

resumo

abstract

Glossário de acrónimos

Lista de símbolos e constantes

Lista de elementos e compostos químicos

Índice

Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e motivação.....	1
1.2 Objectivos	3
1.3 Estrutura da tese.....	4
1.4 Principais contribuições	7
Capítulo 2 – Redes de Bragg gravadas em fibra óptica.....	9
2.1 Introdução.....	9
2.2 Redes de Bragg em fibra óptica	10
2.2.1 Redes de Bragg uniformes.....	10
2.2.1.1 Reflexão de Fresnel.....	12
2.2.1.2 Teoria das redes de difracção em fibra óptica	13
2.2.1.3 Teoria dos modos acoplados	14
2.2.2 Redes de Bragg inclinadas	16
2.2.2.1 Condição de concordância de fase	17
2.2.2.2 Teoria dos modos acoplados	18
2.2.2.3 Espectro de reflexão e de transmissão de uma TFBG	19

2.3	Processo de gravação de redes de Bragg.....	27
2.3.1	Métodos de gravação de redes de Bragg	27
2.3.1.1	Gravação por máscara de fase.....	27
2.3.1.2	Gravação por interferómetro	30
2.3.1.3	Gravação por ponto a ponto.....	31
2.3.2	Sistemas de gravação de redes de Bragg.....	31
2.3.2.1	Sistema de gravação com laser de árgon	32
2.3.2.2	Sistema de gravação com laser de excímeros	33
2.3.3	Unidade de hidrogenização	34
2.4	Sensibilidade das redes de Bragg a perturbações externas.....	35
2.4.1	Redes de Bragg uniformes	35
2.4.1.1	Sensibilidade ao índice de refração	36
2.4.1.2	Sensibilidade à deformação longitudinal.....	36
2.4.1.3	Sensibilidade à temperatura.....	37
2.4.2	Redes de Bragg inclinadas	37
2.4.2.1	Modulação do sinal óptico baseada na variação do comprimento de onda	38
2.4.2.2	Modulação do sinal óptico baseada na área do espectro	42
2.5	Redes de Bragg regeneradas.....	45
2.5.1	Introdução	45
2.5.2	Produção de redes de Bragg regeneradas.....	46
2.5.3	Caracterização térmica de redes de Bragg regeneradas	50
2.6	Conclusões	51

Capítulo 3 – Caracterização de materiais dentários.....53

3.1	Introdução.....	53
3.2	Resina para base de dentadura	55
3.2.1	Introdução	55
3.2.2	Caracterização da reacção de polimerização	56
3.3	Cimentos dentários.....	59
3.3.1	Introdução	59
3.3.2	Caracterização da reacção de polimerização	60

3.4	Gessos dentários.....	62
3.4.1	Introdução	62
3.4.2	Estudo comparativo entre gesso Paris e gesso pedra	64
3.4.2.1	Caracterização da reacção de cura	64
3.4.2.2	Análise dos grãos	67
3.4.3	Caracterização de diferentes rácios água/pó do gesso pedra.....	69
3.4.3.1	Introdução	69
3.4.3.2	Caracterização da reacção de cura	69
3.4.3.3	Coeficiente linear de expansão térmica	73
3.5	Conclusões	75
Capítulo 4 – Sensores de índice de refração baseados em TFBGs		79
4.1	Introdução.....	79
4.2	Sensor para medição do índice de refração.....	80
4.3	Sensor para medição simultânea do índice de refração e da deformação.....	90
4.4	Sensor para medição simultânea do índice de refração e da temperatura.....	93
4.5	Sensor para medição simultânea do índice de refração, deformação e temperatura ..	98
4.5.1	Introdução	98
4.5.2	Sensibilidade ao índice de refração	98
4.5.3	Sensibilidade à deformação e à temperatura	99
4.5.4	Sensor multiparâmetro.....	101
4.6	Conclusões	102
Capítulo 5 – Sensor de deformação óssea – testes preliminares		105
5.1	Introdução.....	105
5.2	Análise com células MG63	108
5.2.1	Preparação das amostras de estudo	108
5.2.2	Caracterização do comportamento celular	109
5.2.2.1	Microscopia de contraste de fase.....	109
5.2.2.2	Microscopia confocal de varrimento laser	110
5.2.2.3	Microscopia electrónica de varrimento.....	112
5.2.3	Capacidade sensora das FBGs em cultura de células	114

5.3	Análise com células de medula óssea humana	115
5.3.1	Preparação das amostras de estudo	115
5.3.2	Caracterização do comportamento celular	115
5.3.2.1	Proliferação/viabilidade celular	115
5.3.2.2	Conteúdo em proteína total	117
5.3.2.3	Actividade de fosfatase alcalina.....	118
5.3.2.4	Coloração ALP e von Kossa	119
5.3.2.5	Microscopia electrónica de varrimento.....	121
5.3.2.6	Expressão genética por RT-PCR	122
5.3.3	Capacidade sensora das FBGs em cultura de células	125
5.4	Conclusões	126
 Capítulo 6 – Redes de Bragg revestidas com diamante.....		129
6.1	Introdução.....	129
6.2	Processo de deposição de diamante	131
6.2.1	Introdução	131
6.2.2	Pré-tratamento	135
6.2.3	Deposição de diamante	136
6.2.3.1	Reactores de HFCVD usados	136
6.2.3.2	Processo de deposição.....	138
6.3	Revestimento de fibras ópticas com filmes de diamante.....	140
6.3.1	Amostras de fibra óptica e redes de Bragg uniformes	140
6.3.1.1	Registo do espectro de reflexão das redes de Bragg uniformes	141
6.3.1.2	Caracterização dos filmes depositados.....	143
6.3.2	Amostras de redes de Bragg uniformes e regeneradas.....	148
6.3.2.1	Registo do espectro de reflexão das redes de Bragg.....	150
6.3.2.2	Caracterização dos filmes depositados.....	152
6.4	Caracterização dos sensores revestidos com diamante	153
6.4.1	Caracterização à deformação	153
6.4.2	Caracterização à temperatura	155
6.5	Conclusões	156

Capítulo 7 – Considerações finais	159
7.1 Conclusões	159
7.2 Sugestões de trabalho futuro	163
Apêndice A – Publicações e comunicações resultantes do trabalho efectuado.....	165
A.1 Capítulos de livros.....	165
A.2 Publicações em revistas científicas.....	166
A.3 Publicações em actas de encontros científicos	167
Referências bibliográficas	169

Capítulo 1

Introdução

1.1 Enquadramento e motivação

Nas últimas décadas, a tecnologia de fibra óptica desenvolveu consideravelmente, não só a nível das comunicações ópticas [Lee07, Sun08, Drummond10], campo em que emergiu, como também em áreas tão diversas como a engenharia civil [Fu09, Li10, Lee10a], sísmica [Gagliardi08, Guo09a, De Freitas11], aeronáutica [Mieloszyk10, Panahi10, Guo11], e médica [Mohanty07, Liao08, Mishra11].

Desde que foi gravada a primeira rede de Bragg em fibra óptica, em 1978, por Hill e seus colaboradores [Hill78, Kawasaki78], o campo dos sensores sofreu uma revolução notável [Kersey90, Kersey97]. Hoje em dia os sensores em fibra óptica competem fortemente com os métodos de monitorização tradicionais, em resultado das características únicas que distinguem esta tecnologia. Entre elas podem referir-se a elevada sensibilidade, possibilidade de monitorização remota e em tempo real, imunidade a interferências electromagnéticas, flexibilidade, e dimensões reduzidas [Othonos99].

A possibilidade de serem medidos, simultaneamente, diferentes parâmetros, incluindo deformação, temperatura, pressão, curvatura, índice de refração, entre outros, torna as redes de

Bragg soluções ideais na monitorização de meios biológicos, químicos, ambientais, e médicos, dada a heterogeneidade e complexidade que os caracteriza [Dennison08, Fresvig08, Liao08, Darwish10]. Estes factos podem ser sustentados com as situações concretas descritas a seguir.

Por exemplo, no campo da oceanografia física tem interesse monitorizar o grau de salinidade da água. Tradicionalmente este é medido por condutividade eléctrica, contudo apresenta como desvantagem o facto de operar no domínio eléctrico. Em alternativa existem as técnicas ópticas, normalmente baseadas em medidas de refractometria. No entanto, como o índice de refração da água varia com a temperatura, é fundamental monitorizar, simultaneamente, estes dois parâmetros. Para o efeito, Men *et al.* propuseram um sensor baseado em duas redes de Bragg revestidas com diferentes materiais, neste caso acrilato e poliamida, que permite determinar, separadamente, a temperatura e a salinidade, através da monitorização do comprimento de onda reflectido por ambas as redes de Bragg [Men08]. Frazão *et al.* aproveitando o facto de a tecnologia de fibra óptica permitir a aquisição de dados remotamente, e possibilitar uma monitorização distribuída, instalaram ao longo do canal do Espinheiro, desde a embocadura até à foz do Rio Vouga, 11 km de fibra óptica contendo sensores de Bragg a cada 500 m, para realização de medidas de salinidade e de temperatura [Frazão10]. O princípio de funcionamento do sensor é semelhante ao proposto em [Men08], contudo em vez de as redes de Bragg terem sido revestidas, uma delas foi corroída, de modo a torná-la sensível a variações de índice de refração.

No campo da medicina, embora hajam diversas técnicas não invasivas que permitem quantificar o nível de descalcificação do osso, estas apresentam limitações, como por exemplo necessidade de exposição à radiação e incerteza nos resultados. Estando conscientes que uma situação de descalcificação pode alterar a integridade mecânica dos ossos, Mishra *et al.* desenvolveram um sensor para monitorização da descalcificação do osso cujo princípio de funcionamento baseia-se na deformação da rede de Bragg causada pela aplicação de carga. O dispositivo foi testado *in vitro*, numa tíbia de cabra, em ambiente laboratorial. Uma vez que a temperatura foi mantida constante, não houve necessidade de compensar este parâmetro, contudo em aplicações reais seria indispensável contabilizar o efeito térmico [Mishra10].

No que diz respeito às lesões da coluna, a degeneração do disco intervertebral é um dos problemas clínicos mais delicados, já que pode representar uma ruptura estrutural violenta, com a agravante de ser uma situação irreversível. Há por isso todo o interesse em compreender e conhecer a resposta mecânica do disco intervertebral a compressões axiais, as quais estão associadas à sua degeneração. Embora vários métodos tenham sido aplicados na monitorização

da protusão discal, uma consequência da compressão discal, estes não são, por exemplo, adequados para monitorizar unidades pequenas da coluna (diâmetros da ordem do milímetro), devido à sua rigidez. Roriz *et al.* propuseram um sensor de Bragg para monitorização da protusão do disco intervertebral, testando-o na espinha dorsal de um suíno (*in vitro*). Os resultados confirmaram a capacidade das redes de Bragg de medirem deformação em resposta a cargas, e ainda detectarem a existência de protusão discal em consequência da compressão axial. Contudo, a reduzida resolução do sensor para medir deformações, associada à existência de ruído no sinal adquirido, constituem um problema na análise e interpretação dos dados de deformação. Deste modo, os investigadores consideraram que o dispositivo apresentado não será indicado no estudo de inflamações fisiológicas, sendo mais adequado para a monitorização da força radial exercida pelos anéis fibrosos [Roriz11].

Os exemplos referidos anteriormente pretendem demonstrar que os sensores de fibra óptica baseados em redes de Bragg têm sido vulgarmente utilizados como elemento sensor em distintas áreas, em resultado das características únicas que possuem. Os sensores de Bragg surgem assim como uma alternativa aos métodos tradicionais, solucionando algumas das suas desvantagens e limitações. Com os casos apresentados anteriormente pretende-se ainda evidenciar a diversidade de condições e requisitos que são impostos aos sensores por cada uma das aplicações.

Embora haja a consciência que nos últimos anos muito tem sido feito no campo dos sensores de Bragg para bioaplicações, a verdade é que, confiando na sua superioridade, as diferentes áreas de interesse por esta tecnologia têm incutido uma certa pressão à comunidade científica que se dedica ao desenvolvimento destes dispositivos, no sentido de estes responderem às exigências e particularidades de cada aplicação em específico. Sentiu-se por isso necessidade de evidenciar a potencialidade destes sensores, e ainda encontrar técnicas capazes de adequar e melhorar o desempenho das redes de Bragg como sensores para bioaplicações.

1.2 Objectivos

Atendendo às considerações anteriormente tecidas, este trabalho tem como objectivo demonstrar a potencialidade das redes de Bragg funcionarem como sensor, e investigar procedimentos que possam contribuir para o desenvolvimento de dispositivos com características melhoradas, adequados para bioaplicações. Deste modo, este estudo contempla quatro tópicos, nomeadamente estudo teórico, demonstração do uso de redes de Bragg como sensor, avaliação

da biocompatibilidade da fibra óptica, e investigação da viabilidade do uso de filmes de diamante como material de revestimento da fibra óptica.

Assim, para uma melhor compreensão do funcionamento das redes de Bragg será feita uma exposição dos princípios teóricos subjacentes a este tema. O estudo envolverá a análise de redes de Bragg uniformes, inclinadas e regeneradas. Será ainda incluída uma componente de simulação com a qual se pretende antever e validar alguns dos resultados experimentais.

Depois de apresentados os princípios teóricos, pretende-se demonstrar a potencialidade das redes de Bragg uniformes e inclinadas funcionarem como sensor de medida de vários parâmetros, nomeadamente deformação, temperatura e índice de refração, de modo individual e simultâneo.

É ainda objectivo deste trabalho averiguar a adequabilidade destes sensores para bioaplicações. No caso concreto do uso do sensor de fibra óptica numa aplicação *in vivo* é importante que este seja biocompatível, por isso neste trabalho será avaliada a biocompatibilidade e citotoxicidade da fibra óptica.

Com vista a melhorar as propriedades dos sensores, é comum revestir a fibra óptica com um determinado material, consoante a aplicação desejada [Huang07, Rajini-Kumar08, Hu11]. Nesta dissertação será investigada a viabilidade do revestimento da fibra óptica e de redes de Bragg com diamante. É conhecida a excelente biocompatibilidade [Tang95], bem como a elevada afinidade do diamante com material biológico [Wenmackers09].

Em conclusão, este trabalho tem como propósito a criação das fundações necessárias para o desenvolvimento de sensores de fibra óptica como soluções únicas para uso em bioaplicações. Nesse sentido, o interesse principal do trabalho é que os resultados e procedimentos a apresentar possam contribuir, tanto quanto possível, para dar resposta aos requisitos de cada aplicação em particular, quer em termos de sensibilidade, gama de funcionamento, e condições do meio em que o sensor tem que operar.

1.3 Estrutura da tese

A presente dissertação foi estruturada em sete capítulos. Ao longo destes será apresentada uma análise teórica sobre as redes de Bragg (uniformes e inclinadas), e demonstrada a potencialidade destas funcionarem como sensor de deformação, temperatura e índice de refração. A avaliação

da biocompatibilidade e citotoxicidade das fibras ópticas, e ainda a investigação do interesse do revestimento de redes de Bragg com filmes de diamante são também assuntos abordados neste documento.

Assim, neste primeiro capítulo, para além do enquadramento do trabalho, são também apresentadas as motivações que conduziram à realização deste, assim como os principais objectivos, a estrutura da dissertação, e para finalizar, as principais contribuições do trabalho realizado.

No segundo capítulo é apresentada uma abordagem teórica dos princípios de funcionamento das redes de Bragg em fibra óptica, com enfoque nas redes uniformes e nas redes inclinadas. No caso das últimas, é ainda incluído algum trabalho de simulação realizado com recurso a uma ferramenta comercial. Neste capítulo descrevem-se também alguns dos possíveis métodos de gravação das redes de Bragg, e apresentam-se os sistemas de gravação de redes disponíveis. Expõem-se ainda as técnicas de modulação do sinal óptico do espectro de uma rede de Bragg, e discute-se, em termos teóricos, a sensibilidade à deformação, à temperatura e ao índice de refração das redes de Bragg uniformes e das redes inclinadas. A produção de redes de Bragg regeneradas é também relatada nesta secção.

No terceiro capítulo é demonstrado o uso de redes de Bragg uniformes como sensor de deformação e de temperatura, na caracterização de vários materiais dentários, nomeadamente resina para base de dentadura, cimentos e gessos dentários. Essencialmente caracteriza-se a reacção de polimerização/cura dos referidos materiais, analisando, em tempo real, a evolução da temperatura e da deformação. No caso dos cimentos e dos gessos, são caracterizados dois tipos, para comparação de resultados. Em relação ao gesso dentário, é ainda realizado um estudo cujo objectivo é avaliar a influência do rácio água/pó nas propriedades do gesso. Para isso foram seleccionados cinco rácios; três preparados de acordo com o intervalo de mistura recomendado pelo fabricante do produto, e os outros dois rácios não se inserindo nessas orientações. Neste caso, para além de ser monitorizada a temperatura e a deformação, determina-se também o coeficiente linear de expansão térmica após a cura do material.

No quarto capítulo são apresentados vários sensores de índice de refração baseados numa única rede de Bragg inclinada. O primeiro que é proposto permite medir apenas este parâmetro, contudo os dois seguintes possibilitam a medição simultânea do índice de refração e da deformação, e do índice de refração e da temperatura, respectivamente. Neste capítulo

demonstra-se também a exequibilidade da monitorização simultânea da deformação, da temperatura e do índice de refração com uma única rede de Bragg inclinada; este sensor é validado em ambiente laboratorial.

No quinto capítulo estuda-se a biocompatibilidade e a citotoxicidade da fibra óptica em cultura de células osteoblásticas, e analisa-se a integridade física da fibra óptica e a funcionalidade das redes de Bragg neste meio. Para isso são efectuados testes bioquímicos e histoquímicos, onde é avaliada a proliferação/viabilidade celular. São também realizados estudos por microscopia das culturas celulares, o que inclui microscopia de contraste de fase, microscopia confocal de varrimento laser, e microscopia electrónica de varrimento. É ainda analisado o fenótipo, e são registados os espectros de reflexão da rede de Bragg antes do ensaio e após o tempo de cultura. Neste trabalho são usados dois tipos de células osteoblásticas, nomeadamente células MG63, uma linha celular com uma relação proliferação/diferenciação alterada que fornece informação do comportamento celular num intervalo de tempo reduzido, e células normais de medula óssea humana. O estudo é realizado antevendo-se o uso de redes de Bragg no desenvolvimento futuro de um sensor de deformação óssea para aplicações *in vivo*.

No sexto capítulo avalia-se a viabilidade do uso de filmes de diamante como material de revestimento das fibras ópticas sem e com redes de Bragg (uniformes e regeneradas). Nesse sentido descreve-se o processo de deposição, o que inclui a referência ao processo de pré-tratamento a que as amostras são previamente sujeitas, a discussão das reacções químicas subjacentes à deposição, e ainda a apresentação dos reactores utilizados. Neste caso os filmes são obtidos por deposição química em fase vapor assistida por filamento quente. No referido capítulo caracteriza-se também a qualidade e morfologia dos filmes depositados, por espectroscopia de Raman e microscopia electrónica de varrimento, respectivamente. Termina-se esta secção caracterizando o desempenho das redes de Bragg revestidas com diamante à deformação e à temperatura.

Para finalizar, no sétimo capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho realizado, e sugeridas algumas linhas orientadoras de investigação futura, consideradas relevantes para o enriquecimento do trabalho apresentado.

1.4 Principais contribuições

As principais contribuições científicas do trabalho descrito nesta dissertação são as seguintes:

- ❖ Estudo da viabilidade da utilização da mesma montagem experimental, baseada em duas redes de Bragg uniformes, para determinação de várias propriedades de um material, neste caso deformação e variação térmica que ocorre durante o processo de cura do produto, e coeficiente linear de expansão térmica (Capítulo 3);
- ❖ Desenvolvimento de uma técnica simples de modulação do sinal óptico do espectro de transmissão de uma rede de Bragg inclinada, baseada no cálculo da área ocupada pelos modos de ressonância (Capítulo 4);
- ❖ Desenvolvimento e caracterização de um sensor para medição simultânea da deformação e do índice de refração baseado numa única rede de Bragg inclinada (Capítulo 4);
- ❖ Desenvolvimento e caracterização de um sensor para medição simultânea da temperatura e do índice de refração baseado numa única rede de Bragg inclinada (Capítulo 4);
- ❖ Desenvolvimento e caracterização de um sensor multiparâmetro para medição simultânea da deformação, da temperatura e do índice de refração baseado numa única rede de Bragg inclinada (Capítulo 4);
- ❖ Estudo da biocompatibilidade e citotoxicidade da fibra óptica em cultura de células osteoblásticas (Capítulo 5);
- ❖ Avaliação da integridade física da fibra óptica e funcionalidade das redes de Bragg em cultura de células osteoblásticas (Capítulo 5);
- ❖ Revestimento de fibras ópticas com filmes de diamante depositados quimicamente a partir da fase vapor assistida por filamento quente (Capítulo 6);
- ❖ Deposição de filmes de diamante em redes de Bragg gravadas em fibra óptica, nomeadamente redes uniformes e redes regeneradas (Capítulo 6);

- ❖ Caracterização de redes de Bragg regeneradas revestidas com filmes de diamante à temperatura e à deformação (Capítulo 6).

As publicações científicas resultantes das contribuições acima mencionadas encontram-se no Apêndice A.

Capítulo 2

Redes de Bragg gravadas em fibra óptica

2.1 Introdução

A gravação da primeira rede de Bragg em fibra óptica (*Fiber Bragg grating*, FBG) foi demonstrada por Hill e seus colaboradores, no *Canadian Communication Research Center*, em 1978 [Hill78, Kawasaki78]. Ao injectarem numa fibra óptica de sílica dopada com germânio (Ge), luz visível de um feixe laser de iões árgon (Ar) a emitir a 488 nm, verificaram que após uma prolongada exposição, a intensidade da luz reflectida aumentava em função desse tempo, até à situação de reflexão total. Estudos posteriores levaram a concluir que o aumento da reflectividade resultava da modulação fotoinduzida do índice de refração do núcleo da fibra (n_{nc}). Essa modulação de índice foi estimada em 10^{-6} , sendo considerado um valor baixo. Este novo efeito na fibra óptica que possibilita a escrita permanente de uma rede foi designado por fotossensibilidade.

A descoberta da fotossensibilidade, muito embora hoje em dia ainda seja um assunto que não se encontra totalmente compreendido, foi um importante passo na gravação de redes de Bragg. Desde então, muitas têm sido as configurações das redes de Bragg produzidas, o que inclui, para além de redes de Bragg uniformes, redes de Bragg apodizadas, redes de Bragg aperiódicas,

redes de Bragg inclinadas (*Tilted Fiber Bragg grating*, TFBG), e redes de Bragg superestruturadas [Othonos97].

Em adição às inúmeras aplicações encontradas nas telecomunicações [Othonos99], por exemplo em lasers [Liu07], filtros ópticos [Hai-tao09], compensadores de dispersão [Liaw08], e dispositivos que permitem manter o estado de polarização [Qureshi10], as FBGs tiveram um considerável impacto como elemento sensor em diferentes áreas, desde a engenharia civil [Lima08, Antunes09, Li11], à biomédica [Kanellos10, Mishra10, Saxena10, Mishra11].

Neste capítulo são apresentados conceitos necessários à compreensão global das redes de Bragg. Os conhecimentos a adquirir serão essenciais no entendimento do funcionamento das redes de Bragg como sensor de deformação, temperatura, e índice de refração. Assim, na secção 2.2 é apresentada uma análise teórica dos princípios de funcionamento das redes de Bragg, nomeadamente redes uniformes e redes inclinadas, dado que são estes os tipos de redes usados na parte experimental. Esta análise teórica inclui uma abordagem da teoria dos modos acoplados, e ainda algumas simulações respeitantes às redes inclinadas. Na secção 2.3 é descrito o processo de gravação das redes. Para além de serem mencionados os vários métodos, são também apresentados os sistemas de gravação utilizados. A discussão da sensibilidade das redes de Bragg uniformes e inclinadas a influências externas, neste caso variações de temperatura, perturbações mecânicas e alterações do índice de refração externo é apresentada na secção 2.4. A descrição das redes de Bragg regeneradas surge na secção 2.5.

2.2 Redes de Bragg em fibra óptica

2.2.1 Redes de Bragg uniformes

As redes de Bragg uniformes, futuramente identificadas nesta dissertação como FBGs, consistem numa modulação periódica do n_{nci} , normalmente criada pela exposição da fibra a um padrão óptico de interferência ultravioleta (*UltraViolet*, UV). Essa modulação periódica do n_{nci} funciona como um filtro selectivo para os comprimentos de onda que satisfazem a condição de Bragg.

Na Figura 2.1 é ilustrado o princípio de funcionamento de uma FBG. Quando o comprimento de onda do modo de propagação satisfaz a condição de Bragg, as componentes dispersas por cada plano são adicionadas construtivamente, resultando num sinal reflectido. No caso em que não se

verifica essa condição, as componentes tornam-se progressivamente fora de fase, acabando por se anularem [Othonos97].

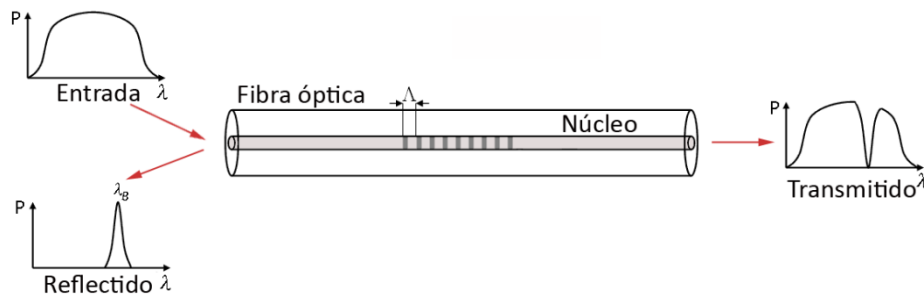


Figura 2.1 – Representação esquemática do funcionamento de uma rede de Bragg uniforme.

Os espectros de reflexão e de transmissão característicos de uma rede de Bragg uniforme são apresentados na Figura 2.2. Neste caso a rede foi gravada em fibra óptica fotossensível *FiberCore PS1250/1500*, pelo método da máscara de fase, sendo o comprimento físico da rede 4 mm.

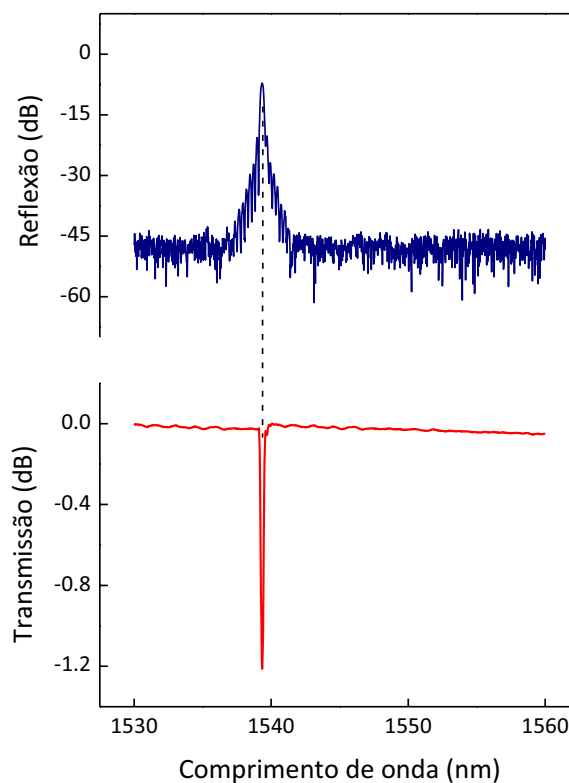


Figura 2.2 – Espectros de reflexão e de transmissão de uma rede de Bragg uniforme.

A condição de Bragg é dada por:

$$\lambda_B = 2 \Lambda n_{eff} \quad (2.1)$$

onde λ_B é o comprimento de onda de Bragg, Λ o período de modulação do índice de refração, e n_{eff} o índice de refração efectivo do modo guiado. Os valores típicos da amplitude e periodicidade da modulação do índice de refração são $\Delta n \approx 10^{-4}$ e $\Lambda \approx 0.5 \mu\text{m}$, respectivamente, este último estimado para uma rede de Bragg a operar na janela dos 1500 nm.

A perturbação induzida no índice de refração efectivo (δn_{eff}) ao longo do eixo de propagação z é dada pela seguinte expressão [Erdogan97]:

$$\delta n_{eff}(z) = \overline{\delta n_{eff}}(z) \left\{ 1 + \nu(z) \cos \left[\frac{2\pi}{\Lambda} z + \phi(z) \right] \right\} \quad (2.2)$$

onde $\overline{\delta n_{eff}}$ representa a variação do valor médio do índice de refração, Λ o período da rede, $\phi(z)$ a variação do período ao longo da rede, e $\nu(z)$ a visibilidade das franjas gravadas, podendo apresentar valores entre 0 e 1, dependendo da qualidade da interferência óptica. No caso de uma rede de Bragg uniforme, os parâmetros $\overline{\delta n_{eff}}$, $\nu(z)$ e $\phi(z)$ são constantes e independentes de z .

2.2.1.1 Reflexão de Fresnel

A perturbação periódica do índice de refração pode ser qualitativamente entendida com base na reflexão de Fresnel. Quando uma onda electromagnética atravessa uma interface entre dois meios dieléctricos com diferentes índices de refração, nomeadamente n_1 e n_2 , ocorre uma reflexão parcial da onda. Numa situação de incidência normal, o coeficiente de reflexão (R_F) é dado por:

$$R_F = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.3)$$

No caso concreto de uma transição de índice de refração δn , existe uma reflexão de Fresnel cujo coeficiente de reflexão é dado por:

$$R_F = \left(\frac{n - (n + \delta n)}{n + (n + \delta n)} \right)^2 = \left(\frac{\delta n}{2n + \delta n} \right)^2 \quad (2.4)$$

Numa rede de Bragg ocorre um número elevado destas transições, que no seu conjunto podem conduzir a uma situação de reflexão total, caso todas as contribuições das reflexões de Fresnel sejam adicionadas em fase (Figura 2.3).

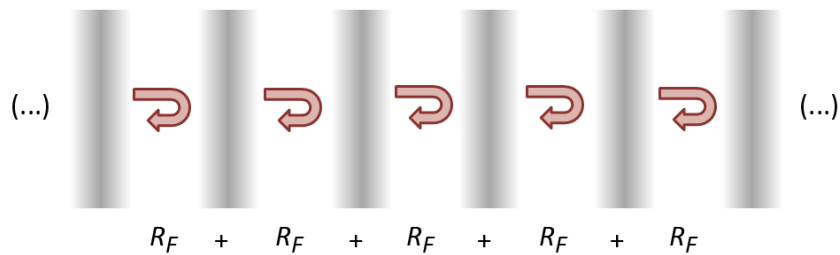


Figura 2.3 – Esquema ilustrativo das reflexões de Fresnel que ocorrem entre cada transição de índice de refração.

2.2.1.2 Teoria das redes de difracção em fibra óptica

Recorrendo à teoria das redes de difracção em fibra óptica, é possível compreender de forma qualitativa as condições em que ocorre o acoplamento. Por definição, uma rede de difracção consiste numa estrutura de fase ou de amplitude cujas dimensões são extensas quando comparadas com o período de modulação Λ . O efeito sobre a luz que incide numa superfície com um determinado ângulo θ_i pode ser descrito pela equação das redes de difracção [Hecht02]:

$$\Lambda(n_m \sin \theta_m - n_i \sin \theta_i) = m\lambda \quad (2.5)$$

onde n_i e n_m são os índices de refração dos meios da onda incidente e difractada, respectivamente, θ_i e θ_m os ângulos da onda incidente e da onda difractada, respectivamente, m a ordem de difracção, e λ o comprimento de onda da onda incidente. Esta equação permite calcular os ângulos θ_m para os quais ocorrem os máximos de interferência construtiva. No caso de redes de difracção em fibra, a equação (2.5) pode ser usada na determinação do comprimento de onda que permite acoplar, de forma eficaz, luz entre dois modos. Na Figura 2.4 é apresentado um esquema da difracção de uma onda electromagnética por uma rede de difracção [Erdogan97].

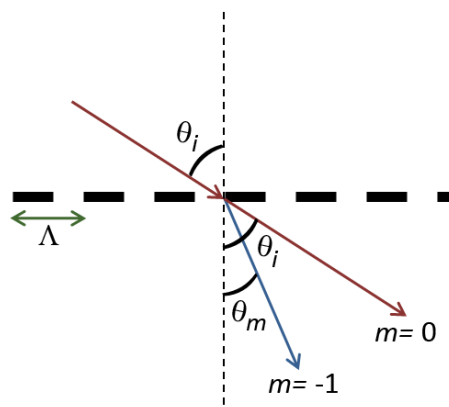


Figura 2.4 – Difracção de uma onda electromagnética por uma rede de difracção.

No caso de uma rede de Bragg uniforme, o acoplamento da luz ocorre dos modos guiados propagantes para os contrapropagantes, verificando-se a relação $\theta_i = -\theta_m$. Considerando β_i e β_m como as constantes de propagação no sentido de propagação e contrapropagação, respectivamente, a expressão (2.5) pode ser reescrita como [Erdogan97]:

$$\beta_m - \beta_i = m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.6)$$

onde $\beta_{i,m} = (2\pi/\lambda)n_{eff,i,m}$. Esta equação corresponde à condição de Bragg (equação (2.1)), quando as constantes de propagação possuem valores simétricos, e se considera uma difracção de primeira ordem ($m = -1$). Esta situação pode ser mais facilmente entendida por análise da Figura 2.5 [Erdogan97]. Por interpretação da figura verifica-se que o acoplamento dos modos guiados propagantes para os modos simétricos contrapropagantes ($\beta_m = -\beta_i$) só ocorre quando o comprimento de onda é suficientemente pequeno, de modo a verificar-se a expressão (2.6).

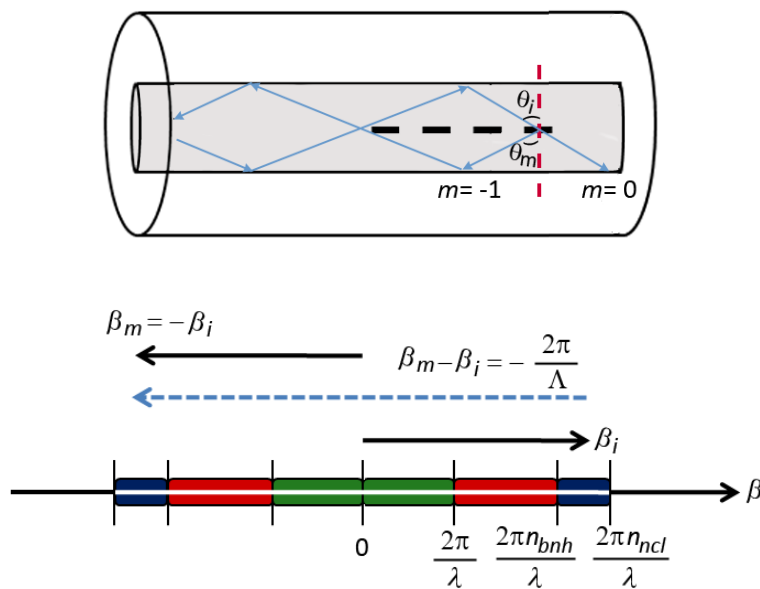


Figura 2.5 – Princípio de funcionamento do acoplamento de modos numa rede de Bragg uniforme baseado nas constantes de propagação, considerando uma difracção de primeira ordem ($m = -1$).

2.2.1.3 Teoria dos modos acoplados

A teoria dos modos acoplados é uma ferramenta fundamental na consecução de informação quantitativa sobre a interacção dos modos. Neste documento este assunto é abordado com base nos trabalhos de Erdogan [Erdogan97] e de Nogueira [Nogueira05].

Assumindo que a componente transversa do campo eléctrico (E^T) pode ser escrita como a sobreposição de um conjunto j de modos ideais, ou seja, modos num guia de onda ideal, sem perturbação, tem-se que:

$$E^T(x, y, z, t) = \sum_j \left[A_j(z) \cdot e^{i(\beta_j z - \omega t)} + B_j(z) \cdot e^{-i(\beta_j z + \omega t)} \right] \cdot e_j^T(x, y) \quad (2.7)$$

onde, ω é a frequência óptica do campo, e $A_j(z)$ e $B_j(z)$ são os coeficientes de amplitudes de variação lenta do modo j com propagação segundo $+z$ e $-z$, respectivamente.

A distribuição transversal do campo é dada por $e_j^T(x, y)$, podendo descrever os modos linearmente polarizados (*Linear Polarised*, LP), guiados ou de radiação, ou ainda os modos na bainha. Embora numa situação de guia de onda ideal os modos sejam ortogonais, e por isso não haja nenhum mecanismo que permita a troca de energia, a verdade é que, caso seja introduzida alguma perturbação dieléctrica no guia, o acoplamento entre modos é admitido. Este fenómeno será explorado no caso de uma rede de Bragg uniforme em que, tal como já foi referido anteriormente, os dois modos envolvidos são os modos guiados propagante e contrapropagante ao longo da rede de difracção.

Assim, a evolução das amplitudes dos dois modos A_j e B_j é dada pelas seguintes equações:

$$\frac{dA_j}{dz} = i \sum_k A_k \left[K_{kj}^t(z) + K_{kj}^z(z) \right] \cdot e^{i(\beta_k - \beta_j)z} + i \sum_k B_k \left[K_{kj}^t(z) - K_{kj}^z(z) \right] \cdot e^{-i(\beta_k + \beta_j)z} \quad (2.8)$$

$$\frac{dB_j}{dz} = -i \sum_k A_k \left[K_{kj}^t(z) - K_{kj}^z(z) \right] \cdot e^{i(\beta_k + \beta_j)z} - i \sum_k B_k \left[K_{kj}^t(z) + K_{kj}^z(z) \right] \cdot e^{-i(\beta_k - \beta_j)z} \quad (2.9)$$

Nas equações anteriores $K_{kj}^t(z)$ e $K_{kj}^z(z)$ representam os coeficientes de acoplamento transversal e longitudinal, respectivamente. No caso particular dos modos guiados em fibra $K_{kj}^t(z) \gg K_{kj}^z(z)$, sendo comum negligenciar este último coeficiente. Contudo, ambos os modos são definidos de forma similar, sendo $K_{kj}^t(z)$ dado por:

$$K_{kj}^t(z) = \frac{W}{4} \iint_{-\infty}^{\infty} \Delta \varepsilon(x, y, z) \cdot e_k^T(x, y) \cdot e_j^{T*}(x, y) dx dy \quad (2.10)$$

onde $\Delta \varepsilon(x, y, z)$ representa a perturbação na constante dieléctrica, tomando o valor $\Delta \varepsilon(z) \approx 2n \delta n_{eff}(z)$ quando $\delta n_{eff} \ll n$.

Na maioria das redes de difracção em fibra, a distribuição transversal da alteração do índice de refracção é considerada uniforme ao longo do núcleo da fibra, sendo limitada a essa secção. A variação do índice de refracção pode ser assim descrita por uma expressão idêntica à equação (2.2), mas neste caso substituindo-se $\overline{\delta n_{eff}}(z)$ por $\overline{\delta n_{ncl}}(z)$.

Definindo dois novos coeficientes, nomeadamente:

$$\sigma_{kj}(z) = \frac{wn_{ncl}}{2} \overline{\delta n_{ncl}}(z) \iint_{\text{núcleo}} e_k^T(x,y) \cdot e_j^{T*}(x,y) dx dy \quad (2.11)$$

e

$$k_{kj}(z) = \frac{v(z)}{2} \sigma_{kj}(z) \quad (2.12)$$

o coeficiente de acoplamento transversal pode ser expresso como:

$$K_{kj}^t(z) = \sigma_{kj} + 2k_{kj}(z) \cos \left[\frac{2\pi}{\Lambda} z + \phi(z) \right] \quad (2.13)$$

A expressão anterior permite quantificar a interacção que ocorre entre os modos guiados propagante e contrapropagante numa rede de Bragg uniforme.

2.2.2 Redes de Bragg inclinadas

As redes de Bragg inclinadas, conhecidas na literatura não só por redes *tilted*, mas também por redes *slanted* ou *blazed*, consistem em redes de Bragg em que a modulação do índice de refracção apresenta uma determinada inclinação (θ_{TFBG}) em relação ao eixo z da fibra óptica (Figura 2.6) [Erdogan96].

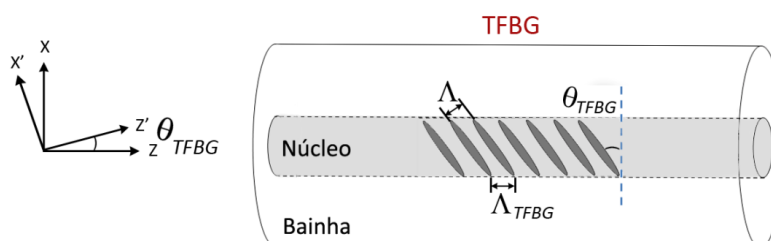


Figura 2.6 – Representação esquemática de uma rede de Bragg inclinada.
 Λ : período não inclinado da modulação do índice de refracção na rede inclinada;
 Λ_{TFBG} : período de modulação do índice de refracção na rede inclinada;
 θ_{TFBG} : ângulo de inclinação da rede.

Em relação a uma rede de Bragg uniforme, a inclinação dos planos numa TFBG favorece o acoplamento da luz do modo propagante do núcleo para os modos da bainha, reduzindo o acoplamento para o modo contrapropagante do núcleo [Lee00]. Seguidamente irá ser feita uma análise da condição de concordância de fase para uma TFBG com ângulos de inclinação inferior, igual e superior a 45° .

2.2.2.1 Condição de concordância de fase

Quando a luz ao propagar-se no núcleo de uma fibra encontra uma TFBG, é radiada para fora do núcleo através da rede, passando a percorrer a bainha da fibra. O modo de acoplamento da luz numa TFBG, consoante o ângulo de inclinação da rede, pode ser compreendido por análise da condição de concordância de fase apresentada na Figura 2.7 [Zhou06]:

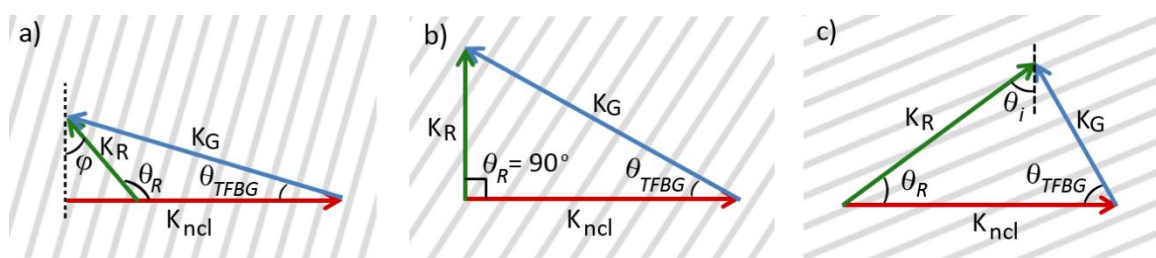


Figura 2.7 – Condição de concordância de fase para uma TFBG:

a) $\theta_{TFBG} < 45^\circ$; b) $\theta_{TFBG} = 45^\circ$; c) $\theta_{TFBG} > 45^\circ$.

Na figura anterior, K_R , K_{ncl} e K_G representam os vectores de onda da luz radiada, do modo do núcleo e da rede, respectivamente. θ_R e θ_{TFBG} correspondem ao ângulo de radiação e de inclinação da rede. No caso de $\theta_{TFBG} < 45^\circ$, a luz irá ser acoplada do modo propagante do núcleo para o modo contrapropagante da bainha (Figura 2.7a)). Quando $\theta_{TFBG} = 45^\circ$, o ângulo de radiação é 90° , sendo toda a luz radiada para fora da fibra (Figura 2.7b)). No caso de $\theta_{TFBG} > 45^\circ$, irá haver acoplamento do modo propagante do núcleo para os modos propagantes da bainha (Figura 2.7c)).

Reflexão interna total

Para $\theta_{TFBG} < 45^\circ$ pode acontecer que determinados ângulos não permitam o acoplamento total da luz do modo propagante do núcleo para os modos contrapropagantes da bainha. Situação análoga pode ocorrer para $\theta_{TFBG} > 45^\circ$. Neste caso haverá ângulos para os quais o acoplamento da luz do modo propagante do núcleo para os modos propagantes da bainha pode também não ser

completo. Para esses ângulos a luz é radiada para fora da fibra óptica, em resultado da reflexão interna total.

A gama de ângulos para a qual se verifica modos radiativos depende do ângulo crítico da fibra (α_c). Este é dado por $\alpha_c = \text{arc sen}(n_{\text{ext}}/n_{\text{bnh}})$, onde n_{ext} e n_{bnh} são os índices de refração do meio envolvente e da bainha, respectivamente.

Designando φ como o ângulo incidente, este relaciona-se com o θ_{TFBG} através de $\varphi = \pi/2 - 2\theta_{\text{TFBG}}$ (ver Figura 2.7). Se $|\varphi| < \alpha_c$, a gama de ângulos para a qual se verifica uma situação de acoplamento para modos radiativos é dada por $\theta_{\text{TFBG},1c} < \theta_{\text{TFBG}} < \theta_{\text{TFBG},2c}$, onde $\theta_{\text{TFBG},1c}$ e $\theta_{\text{TFBG},2c}$ podem ser determinados pelas seguintes expressões [Zhou06]:

$$\theta_{\text{TFBG},1c} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} - \alpha_c \right) \quad (2.14)$$

$$\theta_{\text{TFBG},2c} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} + \alpha_c \right)$$

Considerando o caso concreto de uma TFBG exposta ao ar, com $n_{\text{ext}} = 1.000$ e $n_{\text{bnh}} = 1.444$, então $\alpha_c = 48.7^\circ$, o que significa que irá verificar-se acoplamento para modos radiativos caso a rede seja gravada com um ângulo de inclinação que pertença ao intervalo $20.6^\circ - 69.4^\circ$. Esta gama de ângulos aumenta caso a fibra passe a estar imersa em água ($n_{\text{ext}} = 1.332$). Neste caso o intervalo é $7.6^\circ - 82.4^\circ$.

2.2.2.2 Teoria dos modos acoplados

No caso de uma TFBG, a perturbação induzida no índice de refração do núcleo da fibra (δn_{ncl}) tem uma inclinação de θ_{TFBG} em relação ao eixo z , sendo dada por [Erdogan97]:

$$\delta n_{\text{ncl}}(x, z) = \overline{\delta n_{\text{ncl}}}(z') \left\{ 1 + \nu \cos \left[\frac{2\pi}{\Lambda} z' + \phi(z') \right] \right\} \quad (2.15)$$

onde, de acordo com a Figura 2.6, $z' = x \text{ sen } \theta_{\text{TFBG}} + z \text{ cos } \theta_{\text{TFBG}}$. O período da rede ao longo do eixo da fibra (Λ_{TFBG}), determinante dos comprimentos de onda nos quais ocorre acoplamento, é dado por:

$$\Lambda_{\text{TFBG}} = \frac{\Lambda}{\text{cos } \theta_{\text{TFBG}}} \quad (2.16)$$

Para pequenas variações de $\overline{\delta n_{ncl}}(z')$ e $\phi(z')$, apenas é considerada a projecção destes parâmetros ao longo do eixo da fibra, assumindo-se por isso que $z' \approx z \cos \theta_{TFBG}$. O coeficiente de acoplamento anteriormente dado pela expressão (2.13) é agora expresso, no caso de uma rede inclinada, pela seguinte equação:

$$k_{\mp\pm}^t(z) = \sigma(z) + 2k_{\mp\pm}(z) \cos \left[\frac{2\pi}{\Lambda_{TFBG}} z + \phi(z \cos \theta_{TFBG}) \right] \quad (2.17)$$

com

$$\sigma(z) = \frac{wn_{ncl}}{2} \overline{\delta n_{ncl}}(z \cos \theta_{TFBG}) \iint_{\text{núcleo}} e_{\mp}^T(x, y) \cdot e_{\pm}^{T*}(x, y) dx dy \quad (2.18)$$

$$k_{\mp\pm}(z, \theta_{TFBG}) = \frac{v}{2} \cdot \frac{wn_{ncl}}{2} \overline{\delta n_{ncl}}(z \cos \theta_{TFBG}) \iint_{\text{núcleo}} e^{\left(\pm i \frac{2\pi}{\Lambda_{TFBG}} x \text{tg} \theta_{TFBG} \right)} \cdot e_{\mp}^T(x, y) \cdot e_{\pm}^{T*}(x, y) dx dy \quad (2.19)$$

Os índices j e k descrevem o mesmo modo, excepto quando um é associado ao modo propagante (+), e o outro ao modo contrapropagante (-).

A introdução de um ângulo de inclinação na rede resulta na redução da visibilidade das franjas, sendo essa alteração quantificável através da seguinte equação:

$$\frac{v_{\mp\pm}(\theta_{TFBG})}{v} = \frac{\iint_{\text{núcleo}} e^{\left(\pm i \frac{2\pi}{\Lambda_{TFBG}} x \text{tg} \theta_{TFBG} \right)} \cdot e_{\mp}^T(x, y) \cdot e_{\pm}^{T*}(x, y) dx dy}{\iint_{\text{núcleo}} e_{\mp}^T(x, y) \cdot e_{\pm}^{T*}(x, y) dx dy} \quad (2.20)$$

A equação (2.17) pode ainda ser escrita como:

$$k_{\mp\pm}(z, \theta_{TFBG}) = \frac{v_{\mp\pm}(\theta_{TFBG})}{2} \sigma(z) \quad (2.21)$$

2.2.2.3 Espectro de reflexão e de transmissão de uma TFBG

Os modos da bainha ao interagirem com o meio externo sofrem atenuação na energia que possuem, não sendo por isso detectáveis no espectro de reflexão da rede, mas sim como vales no espectro de transmissão [Buggy07]. Na Figura 2.8 são apresentados os espectros de reflexão e de transmissão característicos de uma TFBG. Neste caso a rede foi gravada em fibra óptica

fotossensível (*FiberCore PS1250/1500*) hidrogenizada, com recurso ao método da máscara de fase. O ângulo de inclinação da referida rede é 8° , e o comprimento físico 15 mm.

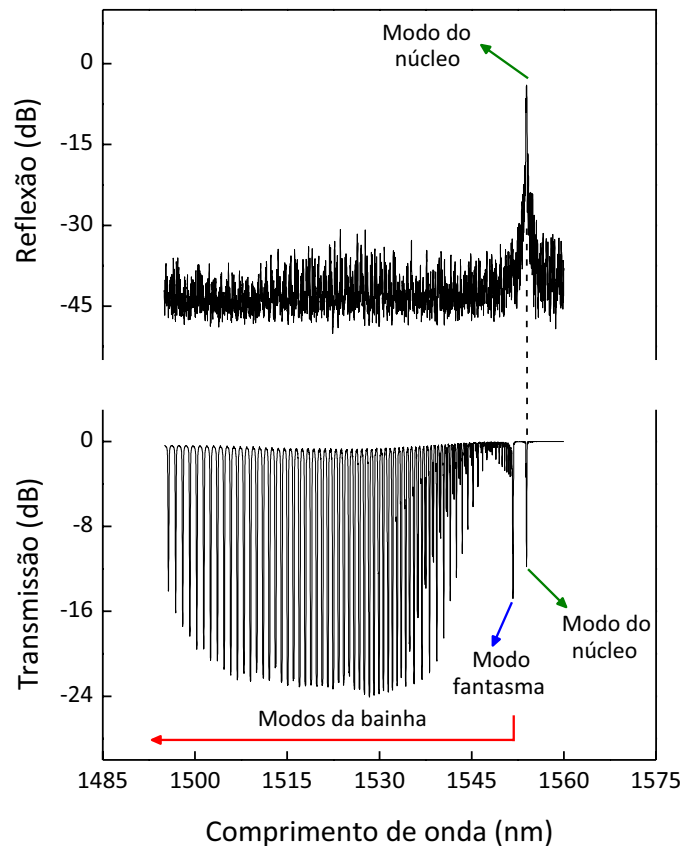


Figura 2.8 – Espectros de reflexão e de transmissão de uma rede de Bragg com uma inclinação de 8° e 15 mm de comprimento.

O espectro de reflexão da TFBG é constituído pelo pico referente ao modo de ressonância do núcleo. Este resulta do acoplamento de luz do modo propagante para o modo contrapropagante do núcleo.

O espectro de transmissão, para além de apresentar o vale correspondente ao pico que aparece no espectro de reflexão, é ainda constituído por um conjunto de modos de ressonância da bainha, localizados a comprimentos de onda inferiores ao modo de ressonância do núcleo. Entre os vários modos da bainha encontra-se o modo fantasma (*ghost mode*), que corresponde a um conjunto de modos que interagem fracamente com a fronteira da bainha [Guo08].

O comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo (λ_{TFBG}) e do $i^{\text{ésimo}}$ modo de ressonância da bainha (λ_{bnh}^i) é determinado pela condição de concordância de fase, de acordo com as seguintes expressões [Laffont01]:

$$\lambda_{TFBG} = \frac{2n_{eff, ncl}\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \quad (2.22)$$

$$\lambda_{bnh}^i = \frac{(n_{eff, ncl}^i + n_{eff, bnh}^i)\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \quad (2.23)$$

onde $n_{eff, ncl}$ é o índice de refração do modo de ressonância do núcleo a λ_{TFBG} . $n_{eff, ncl}^i$ e $n_{eff, bnh}^i$ são os índices de refração do modo do núcleo e do $i^{ésimo}$ modo da bainha a λ_{bnh}^i , respectivamente. O período da rede (Λ_{TFBG}) toma valores $\approx 0.5 \mu\text{m}$, tratando-se de redes de período curto, tal como as FBGs.

Com o intuito de conhecer as alterações que ocorrem nos espectros de reflexão e de transmissão de uma TFBG quando o ângulo de inclinação da rede varia, foram realizadas algumas simulações. Neste estudo analisou-se a rejeição do vale referente ao modo de acoplamento do núcleo e do modo fantasma, a variação do comprimento de onda do modo do núcleo de uma rede com $\theta_{TFBG} \neq 0^\circ$ em relação a uma situação de $\theta_{TFBG} = 0^\circ$, e ainda a separação em comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo (λ_{TFBG}) e do modo fantasma (λ_{fant}). Os parâmetros considerados foram o período não inclinado da modulação do índice de refração (Λ), o comprimento físico da rede (L), a amplitude de modulação do índice (Δn), e os índices de refração do núcleo (n_{ncl}) e da bainha (n_{bnh}) da fibra óptica.

Este estudo foi realizado com recurso a uma ferramenta de simulação comercial, neste caso o *OptiGrating* versão 4.2 da *Optiwave Corporation*. O princípio de funcionamento deste programa baseia-se na resolução das equações dos modos acoplados que descrevem a interacção dos modos guiados, através do Método da Matriz Transferência [Erdogan97].

Na Tabela 2.1 são apresentados os valores de entrada considerados nas várias simulações. Estas foram realizadas para o caso de uma fibra óptica fotossensível *FiberCore PS1250/1500*, cujo raio do núcleo é $r_{ncl} = 4.8 \mu\text{m}$, e o da bainha $r_{bnh} = 57.7 \mu\text{m}$. A gama de ângulos de inclinação considerada foi $0^\circ \leq \theta_{TFBG} \leq 12^\circ$, em passos de 1° .

Tabela 2.1 – Valores dos parâmetros considerados nas simulações realizadas com recurso ao *Optigrating*.

Parâmetros considerados			
Período da rede, Λ	Comprimento físico da rede, L	Modulação do índice de refração, Δn	Índice de refração do núcleo e da bainha, n_{nci} e n_{bnh}
$\Lambda = 0.531 \mu\text{m}$	$L = 5 \text{ mm}$	$\Delta n = 0.00010$	$n_{nci} = 1.4508 ; n_{bnh} = 1.4440$
$\Lambda = 0.537 \mu\text{m}$	$L = 15 \text{ mm}$	$\Delta n = 0.00015$	$n_{nci} = 1.4508 ; n_{bnh} = 1.4418$
	$L = 25 \text{ mm}$	$\Delta n = 0.00025$	$n_{nci} = 1.4508 ; n_{bnh} = 1.4398$
			$n_{nci} = 1.4570 ; n_{bnh} = 1.4440$
Para valores fixos de	Para valores fixos de	Para valores fixos de	Para valores fixos de
$L = 15 \text{ mm}$	$\Lambda = 0.537 \mu\text{m}$	$\Lambda = 0.537 \mu\text{m}$	$\Lambda = 0.537 \mu\text{m}$
$\Delta n = 0.00010$	$\Delta n = 0.00010$	$L = 15 \text{ mm}$	$L = 15 \text{ mm}$
$n_{nci} = 1.4508$	$n_{nci} = 1.4508$	$n_{nci} = 1.4508$	$\Delta n = 0.00010$
$n_{bnh} = 1.4440$	$n_{bnh} = 1.4440$	$n_{bnh} = 1.4440$	

Dependência do período, comprimento e modulação do índice de refração da rede

A dependência da transmissividade do vale referente ao modo de acoplamento do núcleo e do modo fantasma em função do ângulo de inclinação, para redes simuladas com diferentes períodos, comprimentos, e valores de modulação do índice de refração é apresentada na Figura 2.9.

De acordo com os resultados da referida figura, a transmissividade do modo de ressonância do núcleo é independente do período com que a rede é simulada. Esta aumenta acentuadamente à medida que aumenta o ângulo de inclinação da rede, contudo este comportamento apenas se verifica até um ângulo de 4° (inclusive). A partir deste valor, a transmissividade do referido modo é aproximadamente máxima, mantendo-se este comportamento para os restantes ângulos considerados.

A rejeição do modo de ressonância do núcleo é fortemente dependente do comprimento da rede e da modulação do índice de refração. Quanto maior for o valor destes parâmetros, menor é a transmissividade do modo. Tal como no estudo anterior, a rejeição diminui à medida que o ângulo

de inclinação da rede aumenta. A dependência da transmissividade do modo do núcleo com o comprimento de onda da rede e da modulação do índice de refração deixa de se verificar para ângulos iguais ou superiores a 5° . A partir deste valor a transmissividade é praticamente máxima.

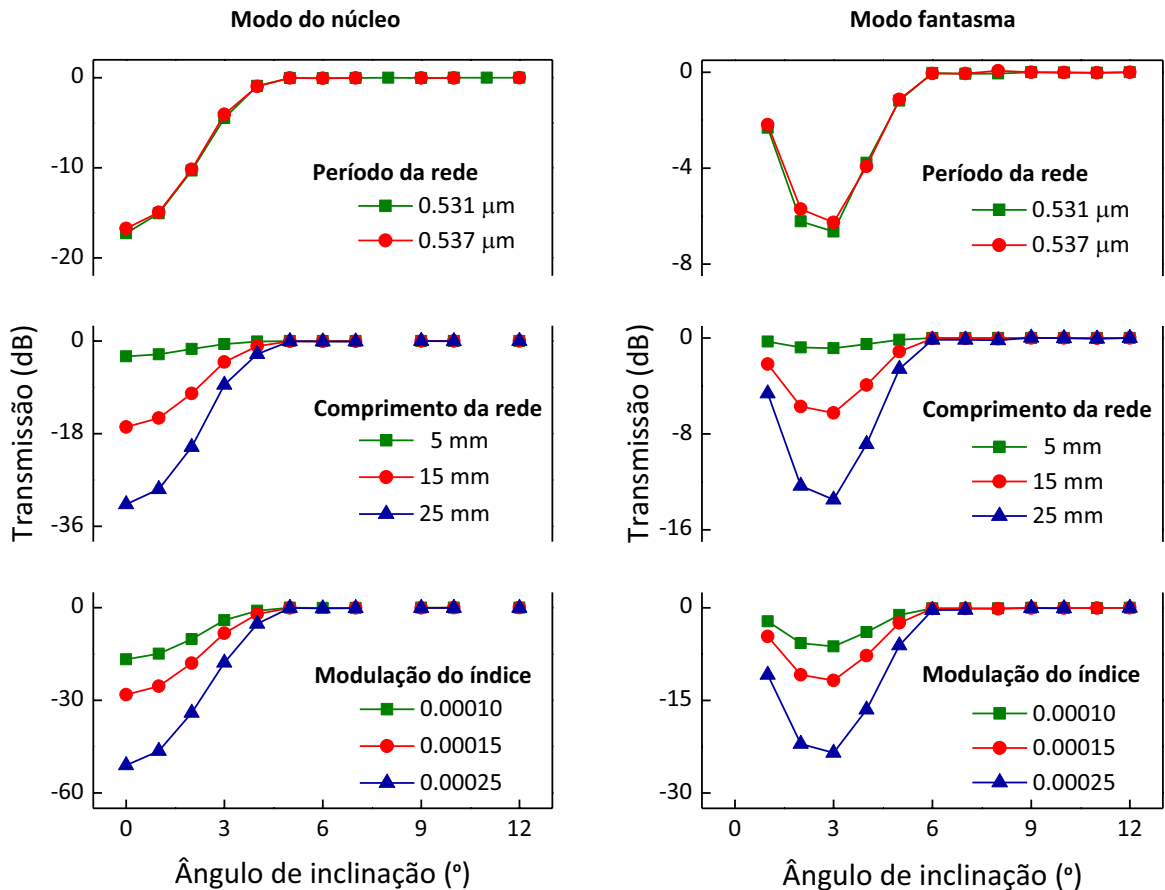


Figura 2.9 – Transmissividade do vale referente ao modo de acoplamento do núcleo (esquerda), e do modo fantasma (direita) em função do ângulo de inclinação da rede, variando o período, o comprimento físico e a modulação do índice de refração da rede de Bragg.

Nos estudos anteriores, nomeadamente na análise da influência do período, do comprimento e da modulação do índice de refração da rede na transmissividade do modo de ressonância do núcleo, foi obtido um resultado invulgar para os ângulos de inclinação 8° e 11° . Para estes valores não foi detectado o vale referente ao modo de ressonância do núcleo. Os casos para os quais este fenómeno ocorreu têm em comum apenas o período com que a rede foi simulada, neste caso $\Lambda = 0.537 \mu\text{m}$. Para tentar compreender melhor este resultado, na Figura 2.10 é apresentada a reflectividade do pico referente ao modo de ressonância do núcleo em função da gama de ângulos de inclinação considerada, para as redes simuladas com os períodos $0.531 \mu\text{m}$ e $0.537 \mu\text{m}$.

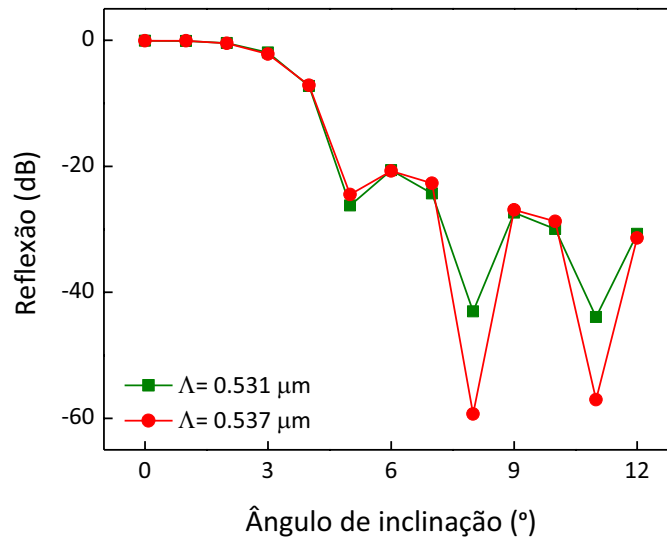


Figura 2.10 – Reflectividade do modo de ressonância do núcleo em função do ângulo de inclinação da rede, simulada com diferentes períodos.

De acordo com os resultados da figura anterior, a reflectividade do modo de ressonância do núcleo diminui progressivamente à medida que o ângulo de inclinação da rede aumenta, sendo este resultado independente do período da rede. Contudo, para os ângulos 5° , 8° e 11° obtém-se um comportamento diferente. Nestes casos observa-se um decréscimo acentuado da reflectividade, sendo no caso dos últimos dois ângulos mais intenso para uma rede simulada com um período de $0.537 \mu\text{m}$ do que $0.531 \mu\text{m}$. Este comportamento está associado à existência de ângulos para os quais a reflectividade é nula [Xu08], explicando assim os resultados obtidos anteriormente para a transmissividade do referido modo.

Em relação ao modo fantasma, a dependência da transmissividade em função dos parâmetros em análise (período, comprimento da rede, modulação do índice de refração) é idêntica à discutida anteriormente para o caso do modo de ressonância do núcleo. A rejeição do modo fantasma depende do comprimento da rede e da modulação do índice de refração apenas para ângulos de inclinação inferiores a 6° . Para um ângulo igual ou superior a 6° não há qualquer dependência, sendo a transmissividade praticamente máxima.

Na Figura 2.11 é apresentado o gráfico da variação do comprimento de onda do pico de reflexão do modo de ressonância do núcleo (λ_{TFBG}) em função do ângulo de inclinação da rede, considerando como referência o comprimento de onda do modo do núcleo quando $\theta_{TFBG} = 0^\circ$ (λ_B). Na referida figura são apresentados resultados referentes à variação do período, do comprimento e da modulação do índice de refração da rede.

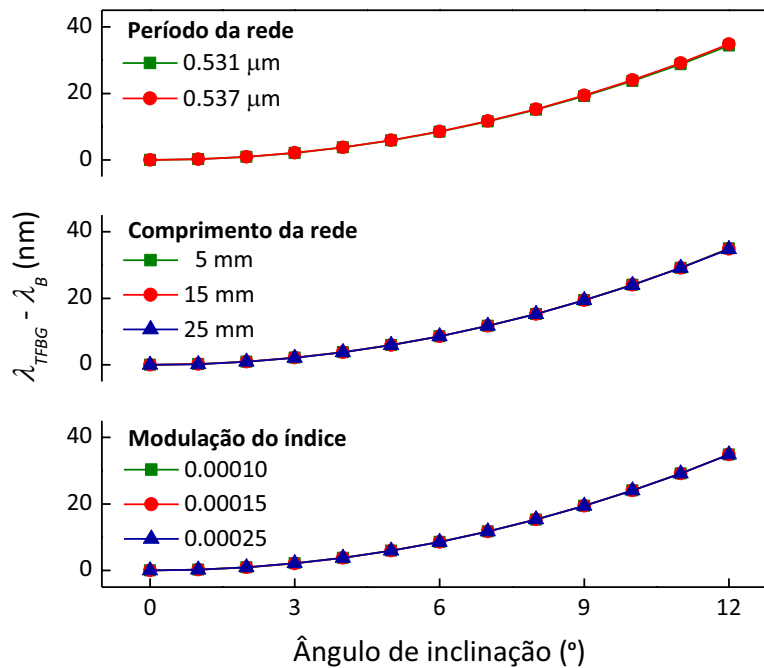


Figura 2.11 – Variação do comprimento de onda do pico de reflexão do modo de ressonância do núcleo de uma rede com $0^\circ \leq \theta_{TFBG} \leq 12^\circ$ em relação a uma situação de $\theta_{TFBG} = 0^\circ$, em função do ângulo de inclinação da rede, variando o período, o comprimento físico e a modulação do índice da rede.

De acordo com os resultados, à medida que o ângulo de inclinação da rede aumenta, há um desvio (tendência exponencial) do pico referente ao modo de acoplamento do núcleo para comprimentos de onda superiores. O comportamento é independente do período, do comprimento da rede e da modulação do índice de refração. Este resultado vai de encontro com o obtido quando se resolve a equação (2.22). O desvio do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo de uma rede com um ângulo θ_{TFBG} diferente de zero em relação a uma situação de inclinação nula depende apenas do ângulo de inclinação da rede.

Dependência do índice de refração do núcleo e da bainha da fibra óptica

Neste ponto variou-se o índice de refração do núcleo e da bainha da fibra óptica e determinou-se a separação em termos de comprimento de onda entre o modo de ressonância do núcleo (λ_{TFBG}) e do modo fantasma (λ_{fant}). Os resultados estão presentes na Figura 2.12.

De acordo com os resultados obtidos, quanto maior a diferença entre os índices de refração do núcleo e da bainha, maior a separação entre os modos. Para a gama de ângulos considerada, este comportamento verificou-se independente do ângulo de inclinação da rede. Contudo, tendo em conta as equações (2.22) e (2.23), essa separação é proporcional a θ_{TFBG} .

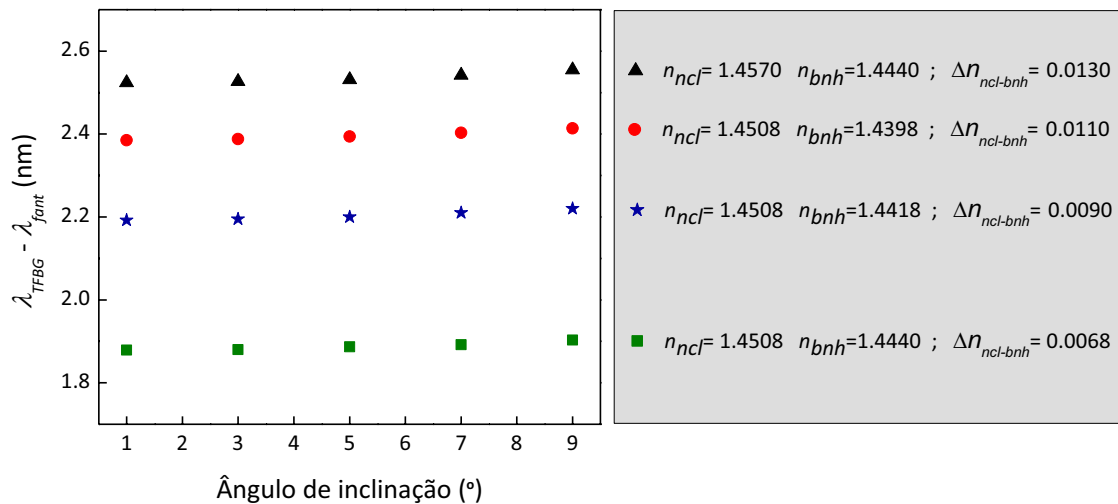


Figura 2.12 – Separação em comprimento de onda entre o modo de ressonância do núcleo e o modo fantasma em função do ângulo de inclinação da rede, para quatro pares de valores de índice de refração do núcleo e da bainha da fibra óptica.

Na Figura 2.13 está representada a separação em comprimento de onda do modo do núcleo e do modo fantasma em função da diferença do índice de refração do núcleo e da bainha ($\Delta n_{ncl-bnh}$). Como da análise da Figura 2.12 verificou-se que para a gama analisada a separação entre os modos é praticamente independente do ângulo, na construção do gráfico da figura seguinte considerou-se a média dos valores obtidos para os cinco ângulos estudados.

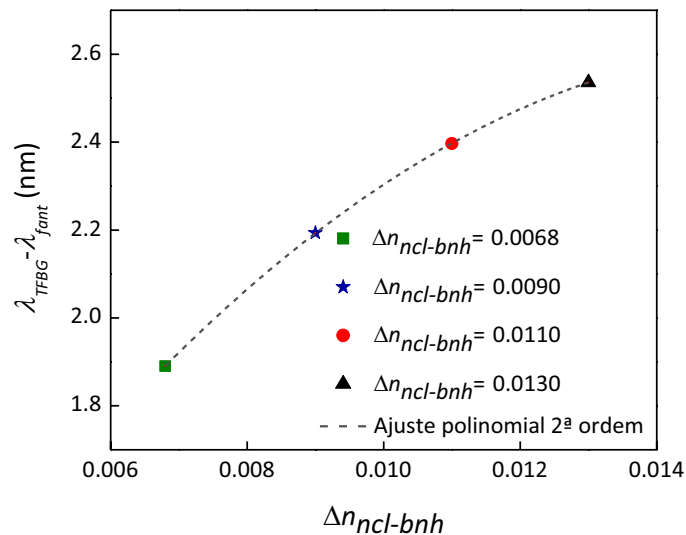


Figura 2.13 – Separação em comprimento de onda entre o modo de ressonância do núcleo e o modo fantasma em função da diferença do índice de refração do núcleo e da bainha da fibra.

A separação em comprimento de onda do modo do núcleo e do modo fantasma em função da diferença do índice de refração do núcleo e da bainha segue um comportamento polinomial de 2ª ordem.

2.3 Processo de gravação de redes de Bragg

2.3.1 Métodos de gravação de redes de Bragg

Uma FBG/TFBG, tal como referido anteriormente, consiste numa modulação periódica do índice de refração do núcleo da fibra, produzida normalmente por um padrão de franjas de interferência na região do UV. Embora hajam outros métodos que permitem obter esse padrão, este pode ser conseguido por recurso a uma máscara de fase, um interferómetro, ou por gravação ponto a ponto. Nas subsecções que se seguem são descritos, de uma forma sucinta, estes três métodos de gravação.

2.3.1.1 Gravação por máscara de fase

A gravação de redes de Bragg por este método requer a utilização de uma máscara de fase. A máscara de fase é um elemento de difracção óptico, constituído por uma sequência de depressões longitudinais na superfície de um substrato de sílica. No caso de uma exposição a 244 nm, a profundidade típica das depressões é 262 nm. A máscara de fase pode ser produzida por processos holográficos, ou litográficos com varrimento de feixe de electrões. Uma das vantagens da produção da máscara de fase por processos litográficos quando comparado com os processos holográficos está relacionada com a possibilidade de se obterem perfis com alguma complexidade, como por exemplo padrões de Moiré e aperiodicidades de ordem superior. Contudo, como neste caso a máscara de fase é gerada por colagem (*stitching*) de várias secções, qualquer imprecisão na posição de cada uma dessas partes irá resultar no designado erro de *stitching*. No caso das máscaras de fase produzidas pelo método holográfico não existe esse problema [Othonos99].

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na sobreposição de duas ordens de difracção no núcleo da fibra óptica, de modo a formar-se um padrão de interferência. Usualmente, numa situação de incidência normal são maximizadas as ordens +1 e -1 (tipicamente cada uma contém cerca de 35% da potência total transmitida), e suprimida (normalmente a menos de 3%) a ordem de difracção zero. A fibra óptica é colocada próxima da máscara de fase, para que a porção do núcleo da fibra onde se pretende gravar a rede de Bragg esteja incluída na zona de sobreposição das duas ordens difractadas. A sobreposição dá origem a franjas de

interferência, e conseqüentemente a uma rede de Bragg com um período de $\Lambda = \Lambda_{MF}/2$, onde Λ_{MF} representa o período das depressões da máscara de fase [Kashyap10].

O facto da fibra óptica ser colocada próxima da máscara de fase, no campo de difracção dos raios UV, faz com que seja minimizada a sensibilidade a vibrações mecânicas. Adicionalmente, como apenas é utilizado um elemento óptico de difracção, este método torna-se simples, proporcionando ainda alguma robustez e estabilidade na reprodução de redes [Othonos99]. Na Figura 2.14 é apresentado um esquema ilustrativo da gravação de uma FBG, com possibilidade de gravação de TFBGs, pelo método da máscara de fase.

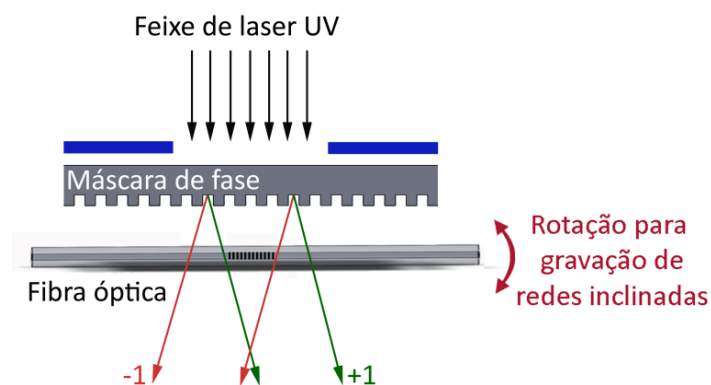


Figura 2.14 – Esquema ilustrativo da gravação de redes de Bragg pelo método da máscara de fase.

Na figura anterior é sugerida a gravação de redes inclinadas por rotação de uma das extremidades da fibra óptica em relação à outra, contudo esta não é a única configuração. É possível obter-se TFBGs por inclinação da máscara de fase em relação ao eixo da fibra óptica.

Gravação de TFBGs por inclinação da máscara de fase em relação ao eixo da fibra óptica

A gravação de uma TFBG implica que o padrão de franjas de interferência faça um determinado ângulo relativamente ao eixo da fibra óptica. Esta condição pode ser obtida inclinando a máscara de fase em relação ao eixo z da fibra óptica, tal como é apresentado na Figura 2.15.

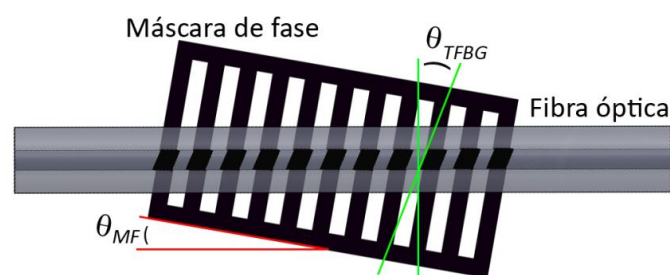


Figura 2.15 – Gravação de TFBGs pela inclinação da máscara de fase em relação ao eixo da fibra óptica.

θ_{TFBG} : ângulo de inclinação da TFBG; θ_{MF} : ângulo de inclinação da máscara de fase.

Relação entre o ângulo de inclinação da máscara de fase e o ângulo de inclinação da rede

Na gravação de TFBGs, o ângulo entre o eixo da fibra óptica e a normal ao padrão de franjas, ângulo de inclinação da máscara de fase (θ_{MF}), não corresponde ao ângulo de inclinação da rede gravada (θ_{TFBG}). Em 2001, Laffont e Ferdinand justificaram esta diferença com a refração sofrida pelo feixe UV, sobretudo na interface ar-bainha [Laffont01]. No mesmo ano, Mihailov *et al.* apresentaram uma expressão que relacionava estes dois ângulos e que tinha em conta a estrutura cilíndrica da fibra óptica. Neste caso foi considerada que a distorção angular da imagem virtual do padrão das franjas ocorria quando este atravessa um cilindro completo, que equivalia à fibra na totalidade [Mihailov01]. No entanto, em 2002, o mesmo grupo de investigação apresentou uma versão corrigida para o cálculo dessa distorção. Neste novo modelo consideraram que o padrão das franjas atravessa apenas meio cilindro, já que o que interessa conhecer é a distorção que é obtida no núcleo da fibra óptica. A relação entre os dois ângulos é dada por [Mihailov02]:

$$\theta_{TFBG} = \frac{\pi}{2} - \text{tg}^{-1} \left(\frac{1}{n_{eff} \text{tg} \theta_{MF}} \right) \quad (2.24)$$

Na Figura 2.16 é apresentado um gráfico de θ_{TFBG} em função de θ_{MF} , construído com base na expressão (2.24). Como no caso da fibra óptica *FiberCore PS1250/1500* os índices de refração do núcleo e da bainha são próximos, neste caso 1.4508 e 1.4440, considerou-se n_{eff} como a média dos referidos valores [Suo08].

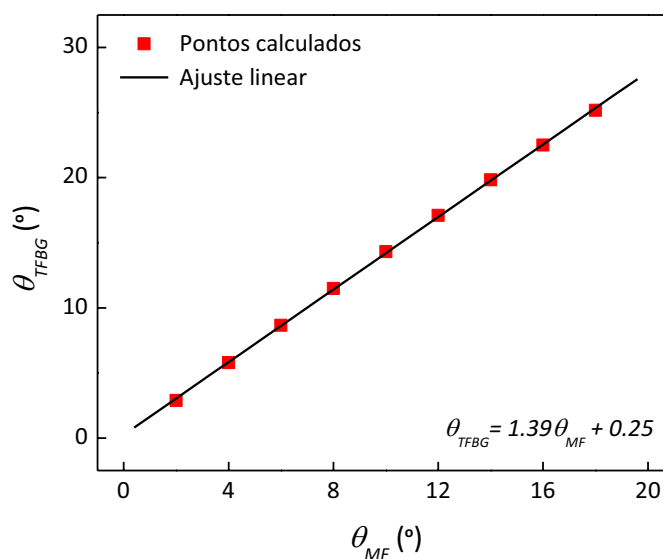


Figura 2.16 – Representação do ângulo de inclinação da rede de Bragg em função do ângulo de inclinação da máscara de fase.

2.3.1.2 Gravação por interferómetro

Na gravação de redes pelo método interferométrico, o feixe UV é dividido em dois com amplitudes idênticas. Depois de serem reflectidos por um par de espelhos, os dois feixes recombinam-se no núcleo da fibra óptica criando um padrão de interferência. A divisão do feixe pode ocorrer por utilização de um divisor de amplitude, ou de uma máscara de fase.

Interferómetro por divisão de amplitude

Neste caso os dois feixes recombinam-se formando entre si um ângulo $2\alpha_i$, o que produz um padrão de interferência no núcleo da fibra óptica (Figura 2.17). O período da rede é dado por:

$$\Lambda = \frac{\lambda_{UV}}{2 \text{sen } \alpha_i} \quad (2.25)$$

onde λ_{UV} é o comprimento de onda do feixe UV, e α_i é metade do ângulo formado entre os dois feixes UV. Representando o λ_B em função de λ_{UV} e de α_i obtém-se:

$$\lambda_B = \frac{n_{eff} \lambda_{UV}}{\text{sen } \alpha_i} \quad (2.26)$$

De acordo com a equação (2.26), verifica-se que λ_B depende de λ_{UV} e de α_i . A selecção do λ_{UV} está limitada à região de fotossensibilidade da fibra óptica, contudo não há restrição no caso de α_i . Este facto torna o método interferométrico mais versátil do que o da máscara de fase na gravação de redes de Bragg, no entanto apresenta como inconveniente a necessidade da gravação ocorrer imune a vibrações e turbulências do ar [Othonos97].

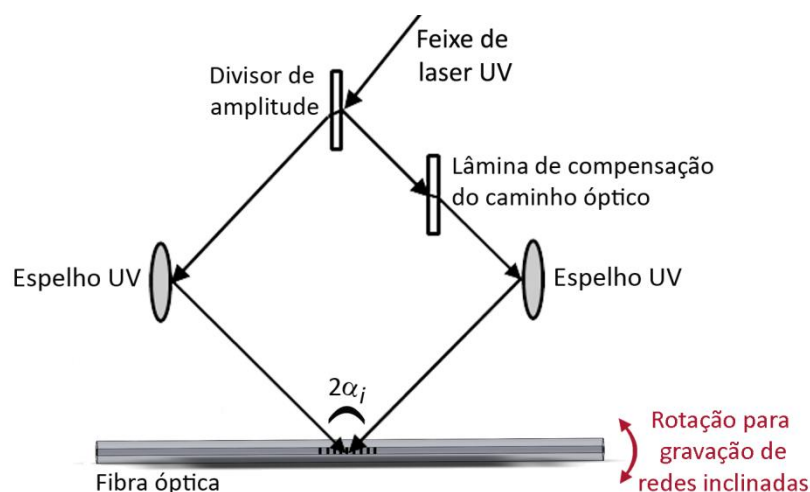


Figura 2.17 – Esquema de um interferómetro por divisão de amplitude para a gravação de redes.

Interferómetro com máscara de fase

Neste caso a divisão de amplitude do feixe é efectuada por recurso a uma máscara de fase. Depois dos feixes das ordens -1 e +1 reflectirem nos espelhos, são encaminhados para a fibra óptica, ocorrendo a gravação da rede de Bragg (Figura 2.18) [Kashyap10]. O método de divisão do feixe por máscara de fase apresenta vantagens em relação ao divisor comum; está simplificado o processo de alinhamento, já que a incidência na máscara de fase ocorre na normal.

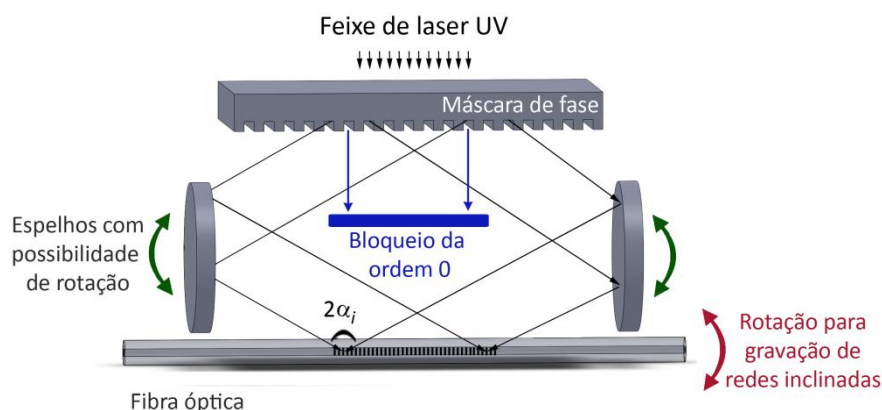


Figura 2.18 – Esquema ilustrativo da gravação de redes de Bragg pelo método interferométrico com máscara de fase.

2.3.1.3 Gravação por ponto a ponto

Na gravação de redes de Bragg por ponto a ponto, cada plano da rede é produzido separadamente, pela incidência na fibra óptica de um pulso de luz UV. Após a gravação de um ponto, a fibra é deslocada, correspondendo essa distância ao período da rede. A principal vantagem deste método em relação aos referidos anteriormente é a flexibilidade que oferece em alterar os parâmetros da rede de Bragg, por exemplo o período e o comprimento físico da rede [Othonos97]. Contudo, este método requer sistemas de translação submicrométricos, estáveis e precisos, o que faz com que seja o processo de gravação menos utilizado.

2.3.2 Sistemas de gravação de redes de Bragg

As redes de Bragg utilizadas neste trabalho foram gravadas com recurso aos dois sistemas de gravação implementados no Laboratório de Óptica e Optoelectrónica do Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação (I3N) e Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e no Instituto de Telecomunicações – Pólo de Aveiro (IT).

2.3.2.1 Sistema de gravação com laser de árgon

O sistema implementado no I3N permite a gravação de diferentes tipos de redes de Bragg. O método seleccionado foi o interferométrico com máscara de fase, contudo o sistema ficou de tal modo montado que é ainda permitida a gravação de redes directamente por máscara de fase. Em ambos os casos é possível utilizar o varrimento do feixe.

Em termos de fonte de luz, o sistema está equipado com um laser de onda contínua de iões árgon da *Spectra-Physics*, modelo *2045E*, que emite a 488 nm. Contudo, devido ao duplicador de frequência que possui, baseado num cristal de beta bário borato (BBB), a emissão à saída deste ocorre a 244 nm. Na Figura 2.19 é apresentado um esquema ilustrativo do modo de funcionamento do referido sistema.

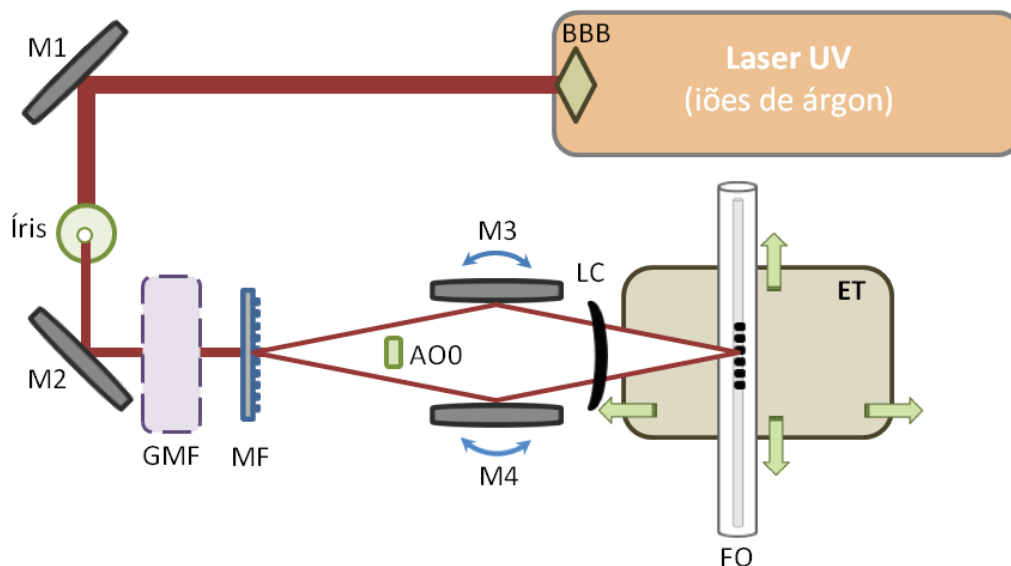


Figura 2.19 – Esquema ilustrativo da montagem experimental utilizada na gravação de redes de Bragg (laser de árgon). BBB: cristal de beta bário borato; M1, M2, M3 e M4: espelhos; GMF: zona de gravação pelo método da máscara de fase; MF: máscara de fase; AOO: anteparo opaco à ordem 0; LC: lente cilíndrica; FO: fibra óptica; ET: estágio de translação.

O feixe UV, depois de passar por um duplicador de frequência baseado num cristal de BBB, é reflectido pelo espelho M1 e filtrado através de uma íris, sendo apenas seleccionada a zona de maior potência do feixe. Este é novamente reflectido (espelho M2), e direccionado para a máscara de fase que lhe vai provocar a divisão. Todas as ordens são bloqueadas, excepto as -1 e +1. Entre a fibra que irá ser gravada e os espelhos existe uma lente de focagem cilíndrica para maximizar a densidade da potência. A fibra óptica é colocada na zona de sobreposição de modo manual [Nogueira05].

2.3.2.2 Sistema de gravação com laser de excímeros

O sistema implementado no IT permite a gravação de redes de Bragg de forma automática. Como fonte de luz possui um laser UV de excímeros (fluoreto de cripton, KrF), pulsado, *BraggStar Industrial* da *Coherent*, que emite a 248 nm. A maioria do sistema encontra-se montada numa mesa óptica, suspensa através de ar comprimido para minimizar as perturbações mecânicas. Na Figura 2.20 é mostrado um esquema ilustrativo do referido sistema de gravação.

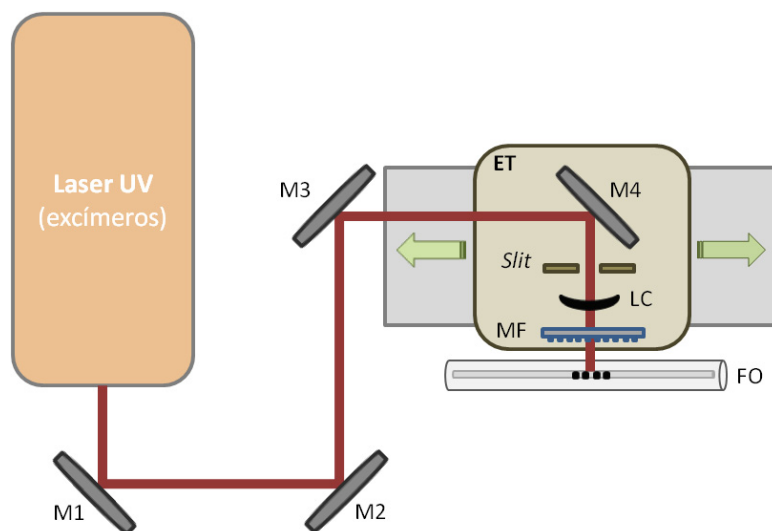


Figura 2.20 – Esquema ilustrativo da montagem experimental utilizada na gravação de redes de Bragg (laser de excímeros). M1, M2, M3 e M4: espelhos; ET: estágio de translação; LC: lente cilíndrica; MF: máscara de fase; FO: fibra óptica.

O feixe emitido pelo laser é reflectido por um conjunto de espelhos (M1 - M4), passando depois por uma fenda óptica (*slit*) onde a largura do feixe é controlada. Esta largura é ajustável de 0 a 4 mm, com uma resolução de 1.5 μm . Existe depois uma lente de focagem cilíndrica, seguida pela máscara de fase. A lente permite focar o feixe e otimizar a sua energia. A fibra a ser gravada encontra-se na zona de sobreposição, presa por um conjunto de garras magnéticas [Marques08].

Informação adicional sobre o processo de implementação e funcionamento dos dois sistemas de gravação pode ser encontrada em [Nogueira05] e [Marques08].

As FBGs utilizadas no trabalho experimental que será futuramente apresentado foram gravadas nos dois sistemas de gravação disponíveis, por máscara de fase e por interferometria com máscara de fase, nos laboratórios do IT e do I3N, respectivamente. No caso das TFBGs, foram gravadas no IT, por inclinação controlada da máscara de fase em relação ao eixo da fibra, com recurso a um posicionador.

2.3.3 Unidade de hidrogenização

A reduzida fotossensibilidade apresentada por algumas fibras ópticas torna necessário recorrer a técnicas de melhoramento, para que se consigam melhores resultados quando utilizadas como redes de Bragg. De entre as várias técnicas possíveis, destacam-se a co-dopagem e a hidrogenização.

A co-dopagem consiste em adicionar substâncias químicas como dopantes à matriz de sílica da fibra óptica. O dopante utilizado com maior frequência é o boro (B), pois permite obter uma fotossensibilidade superior à conseguida no caso de uma fibra com elevada concentração de germânio e na ausência de boro. As alterações no índice de refração de uma fibra dopada com boro e germânio podem atingir os 0.001 [Williams93].

A hidrogenização consiste em difundir moléculas de hidrogénio no núcleo da fibra [Lemaire93]. O processo pode ocorrer a alta pressão (tipicamente 150 bar) e à temperatura ambiente, ou então a um valor mais baixo de pressão e a elevadas temperaturas. Cada ião de germânio é um potencial candidato à conversão de Ge-O em Ge-H, causando uma alteração no índice de refração do núcleo da fibra que pode atingir 0.01 [Othonos97]. Uma das vantagens desta técnica é a possibilidade de, não só aumentar a fotossensibilidade de fibras que pela sua composição já o são, como também tornar fibras sensíveis à radiação UV, que de outra forma não o seriam. Contudo, é de salientar que a hidrogenização é um efeito que não é permanente; a difusão do hidrogénio reduz a fotossensibilidade da fibra óptica.

No âmbito deste trabalho, com o intuito de melhorar a fotossensibilidade da fibra óptica utilizada, recorreu-se à hidrogenização. Este processo decorreu, no mínimo, durante 15 dias, à temperatura ambiente e à pressão de 150 bar (aproximadamente). Na Figura 2.21 é apresentada a unidade de hidrogenização utilizada. A montagem é constituída por um tubo que permite hidrogenizar fibras com um comprimento máximo de 2 m, válvulas de passagem, purga e isolamento, e uma garrafa de hidrogénio [Nogueira05]. Na manipulação das válvulas é de extrema importância respeitar as normas de segurança, uma vez que se está a trabalhar com hidrogénio, gás classificado como extremamente inflamável.

Após a gravação de redes em fibra fotossensível hidrogenizada, os sensores foram sujeitos a um tratamento térmico a 80 °C, durante 24 h, numa câmara térmica (modelo *Challenge 340*, da *Angelantoni Industrie*). Este procedimento teve como objectivo remover o excesso de hidrogénio existente nas fibras, e permitir que as propriedades ópticas das redes de Bragg estabilizassem.

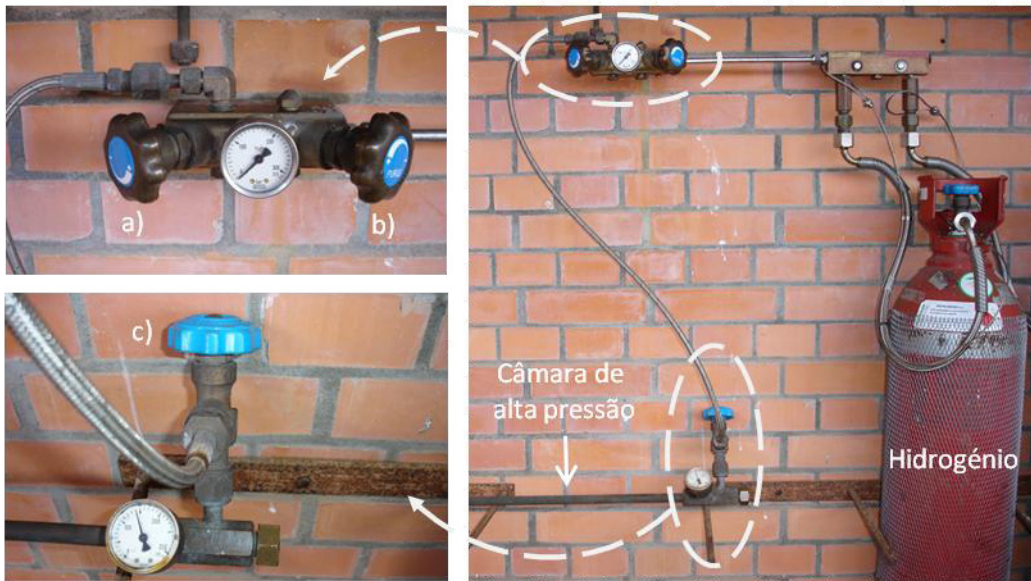


Figura 2.21 – Unidade de hidrogenização de fibras ópticas.
a) Válvula de passagem; b) Válvula de purga; c) Válvula de isolamento.

2.4 Sensibilidade das redes de Bragg a perturbações externas

2.4.1 Redes de Bragg uniformes

A variação do comprimento de onda de uma rede de Bragg em consequência de perturbações externas permite a utilização deste dispositivo como elemento sensor. De acordo com a equação (2.1), o comprimento de onda de Bragg reflectido depende do índice de refração efectivo e do período do padrão de interferência. Assim, qualquer perturbação externa que modifique estes parâmetros poderá ser quantificada pela consequente alteração do comprimento de onda reflectido. Seguidamente irá ser feita uma análise do uso de redes de Bragg uniformes como sensores de temperatura, deformação e índice de refração.

A alteração do comprimento de onda de Bragg reflectido devido a variações de temperatura (ΔT), perturbações mecânicas (ΔP) e alterações do índice de refração do meio externo (ΔRI) é dada por [Othonos99]:

$$\Delta\lambda_B = \left(2\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial P} + 2n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial P} \right) \Delta P + \left(2\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + 2n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T + \left(2\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial RI} + 2n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial RI} \right) \Delta RI \quad (2.27)$$

O primeiro termo da equação anterior representa o efeito da perturbação mecânica, o segundo da variação de temperatura, e o terceiro da variação do índice de refração externo na alteração do comprimento de onda de Bragg reflectido. Nas subsecções seguintes será discutida a sensibilidade das redes de Bragg uniformes ao índice de refração, à deformação longitudinal e à temperatura.

2.4.1.1 Sensibilidade ao índice de refração

Numa FBG, o acoplamento de luz ocorre entre os modos guiados propagante e contrapropagante do núcleo. Neste tipo de rede não há interação do campo evanescente com o meio externo, e consequentemente a FBG é insensível a variações de índice de refração. Deste modo, o último termo da equação (2.27) é nulo.

2.4.1.2 Sensibilidade à deformação longitudinal

Numa situação de temperatura constante ($\Delta T = 0$), o efeito da deformação longitudinal no comprimento de onda de Bragg reflectido pode ser escrito como [Othonos99]:

$$\Delta\lambda_B = S_{DL}\varepsilon_z \quad (2.28)$$

onde S_{DL} representa a sensibilidade da rede à deformação longitudinal, e ε_z a elongação relativa ao longo do eixo z da fibra. A sensibilidade S_{DL} é dada por:

$$S_{DL} = \lambda_B(1 - p_e) \quad (2.29)$$

onde p_e é a constante fotoelástica efectiva, definida como:

$$p_e = \frac{n_{eff}^2}{2} [p_{12} - \nu(p_{11} + p_{12})] \quad (2.30)$$

Na equação anterior, p_{11} e p_{12} são as componentes do tensor fotoelástico, e ν o coeficiente de Poisson.

Para uma fibra óptica de germanosilicatos, os valores característicos de p_{11} , p_{12} e ν são 0.113, 0.252 e 0.16, respectivamente. Aplicando estes valores nas expressões anteriores, o valor típico de sensibilidade à elongação relativa é $1.2 \text{ pm} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, para uma rede com $\lambda_B \approx 1550 \text{ nm}$, e assumindo $n_{eff} = 1.482$ [Othonos99].

2.4.1.3 Sensibilidade à temperatura

Para uma rede de Bragg não sujeita a perturbações mecânicas ($\Delta P = 0$), o efeito da variação da temperatura no comprimento de onda reflectido pode ser escrito como:

$$\Delta\lambda_B = S_T \Delta T \quad (2.31)$$

onde S_T é a sensibilidade da rede de Bragg à temperatura, dada por:

$$S_T = \lambda_B (\alpha_\Lambda + \alpha_n) \quad (2.32)$$

com

$$\alpha_\Lambda = \frac{1}{\Lambda} \left(\frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \quad (2.33)$$

$$\alpha_n = \frac{1}{n_{eff}} \left(\frac{\partial n_{eff}}{\partial T} \right) \quad (2.34)$$

onde α_Λ representa o coeficiente de expansão térmica ($\approx 0.55 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ para a sílica), e α_n o coeficiente termo-óptico ($\approx 8.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, no caso de sílica dopada com germânio). O valor expectável para a sensibilidade é $14.2 \text{ pm.}^\circ\text{C}^{-1}$, para o caso de uma rede de Bragg cujo comprimento de onda de Bragg esteja centrado em 1550 nm [Othonos99].

2.4.2 Redes de Bragg inclinadas

O espectro de transmissão de uma TFBG, tal como apresentado na Figura 2.8, é constituído por um conjunto considerável de modos de ressonância, que quando monitorizados poderão fornecer informação sobre o índice de refração do meio em que a rede está imersa (*Refractive Index*, RI) [Laffont01, Miao09], assim como a evolução de outros parâmetros, incluindo temperatura, deformação, curvatura e torção [Caucheteur05a, Chen06a, Chehura07, Miao08a, Miaob].

Existem essencialmente dois métodos de modulação do sinal óptico do espectro de transmissão de uma TFBG. Um deles consiste em calcular a área ocupada pelos modos de ressonância da bainha. Este método foi apresentado por Laffont e Ferdinand, em 2001, tendo os autores desenvolvido um algoritmo para definir as curvas (inferior e superior) que delimitavam a área. Esta técnica é particularmente adequada para medidas de RI, tendo sido usada pela primeira vez para fins de refractometria [Laffont01]. Uma das vantagens deste método está relacionada com a

possibilidade de ajustar-se a sensibilidade do sensor consoante o interesse de cada aplicação, por selecção de gamas específicas dos modos a monitorizar [Caucheteur08].

A outra técnica vulgarmente utilizada para extrair informação de um espectro de transmissão de uma TFBG consiste em monitorizar a variação do comprimento de onda de um determinado modo de ressonância da bainha. Essa variação pode ser determinada em relação ao comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo, funcionando este como referência. Este método foi utilizado por Chan *et al.* no desenvolvimento de um refractómetro [Chan07], contudo já tinha sido explorado pelos mesmos autores em medidas de deformação [Chen06b].

Embora seja um método de modulação muito pouco explorado, Maguis *et al.* desenvolveram um biosensor para identificação e quantificação de biomoléculas baseado na determinação da transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FFT). O sensor consistia numa TFBG biofuncionalizada. A FFT do espectro da rede imersa em soluções com diferentes RI (*óleos de Cargille*) foi determinada com o intuito de construir a curva de calibração [Maguis08].

O uso de uma TFBG como sensor de deformação, temperatura e índice de refração, com base nas duas técnicas de modulação do sinal óptico frequentemente utilizadas e referidas anteriormente será discutido na subsecção que se segue.

2.4.2.1 Modulação do sinal óptico baseada na variação do comprimento de onda

A alteração do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo ($\Delta\lambda_{TFBG}$) e dos modos de ressonância da bainha ($\Delta\lambda_{bnh}^i$) devido a perturbações mecânicas (ΔP), variações de temperatura (ΔT) e alterações do índice de refração (ΔRI) é dada por [Chen07]:

$$\Delta\lambda_{TFBG} = k_{ncl,P}\Delta P + k_{ncl,T}\Delta T + k_{ncl,RI}\Delta RI \quad (2.35)$$

$$\Delta\lambda_{bnh}^i = k_{bnh,P}^i\Delta P + k_{bnh,T}^i\Delta T + k_{bnh,RI}^i\Delta RI \quad (2.36)$$

onde,
$$k_{ncl,P} = \frac{2\Lambda}{\cos\theta_{TFBG}} \frac{\partial n_{eff,ncl}}{\partial P} + \frac{2n_{eff,ncl}}{\cos\theta_{TFBG}} \frac{\partial \Lambda}{\partial P} \quad (2.37)$$

$$k_{ncl,T} = \frac{2\Lambda}{\cos\theta_{TFBG}} \frac{\partial n_{eff,ncl}}{\partial T} + \frac{2n_{eff,ncl}}{\cos\theta_{TFBG}} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \quad (2.38)$$

$$k_{ncl,RI} = \frac{2\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial n_{eff,ncl}}{\partial RI} + \frac{2n_{eff,ncl}}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial \Lambda}{\partial RI} \quad (2.39)$$

$$k_{bnh,P}^i = \frac{\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial (n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)}{\partial P} + \frac{(n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial \Lambda}{\partial P} \quad (2.40)$$

$$k_{bnh,T}^i = \frac{\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial (n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)}{\partial T} + \frac{(n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \quad (2.41)$$

$$k_{bnh,RI}^i = \frac{\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial (n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)}{\partial RI} + \frac{(n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial \Lambda}{\partial RI} \quad (2.42)$$

Nas equações (2.35) e (2.36), o primeiro termo representa o efeito da perturbação mecânica, o segundo da variação de temperatura, e o terceiro da variação do índice de refração externo na alteração do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo e do $i^{\text{ésimo}}$ modo da bainha, respectivamente. À semelhança do que acontece no caso das redes de Bragg uniformes, o terceiro termo da equação (2.35) é nulo. Em seguida será discutida a sensibilidade de uma TFBG ao índice de refração, à deformação longitudinal e à temperatura.

Sensibilidade ao índice de refração

Numa situação de temperatura e de deformação constantes ($\Delta T = 0$; $\Delta P = 0$), a sensibilidade de uma TFBG ao RI, baseada na separação entre o comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo e do $i^{\text{ésimo}}$ modo de ressonância da bainha, é dada por [Chan07]:

$$\frac{\Delta(\lambda_{TFBG} - \lambda_{bnh}^i)}{\Delta RI} = \frac{\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial (2n_{eff,ncl} - n_{eff,ncl}^i - n_{eff,bnh}^i)}{\partial RI} \quad (2.43)$$

Como o modo de ressonância do núcleo é insensível a variações de índice de refração, obtém-se:

$$\frac{\Delta(\lambda_{TFBG} - \lambda_{bnh}^i)}{\Delta RI} = -\frac{\Lambda}{\cos \theta_{TFBG}} \frac{\partial (n_{eff,bnh}^i)}{\partial RI} \quad (2.44)$$

A separação em comprimento de onda de um determinado modo de ressonância da bainha em relação ao modo do núcleo diminui à medida que o RI aumenta. Este resultado era expectável; o

modo de ressonância do núcleo é insensível a variações de RI, logo λ_{TFBG} mantém-se inalterado, enquanto os modos de ressonância da bainha deslocam-se para comprimentos de onda superiores [Chan07].

Sensibilidade à deformação longitudinal

Numa situação de temperatura e índice de refração constantes ($\Delta T=0$; $\Delta RI=0$), as variações de comprimento de onda $\Delta\lambda_{TFBG}$ e $\Delta\lambda_{bnh}^i$ devido à deformação longitudinal (ε_z) são dadas pelas equações (2.45) e (2.46) [Chen06b], em analogia com as equações (2.28) e (2.29) no caso de uma rede de Bragg uniforme:

$$\Delta\lambda_{TFBG} = \lambda_{TFBG}(1-p_{TFBG})\varepsilon_z \quad (2.45)$$

$$\Delta\lambda_{bnh}^i = \lambda_{bnh}^i(1-p_{bnh}^i)\varepsilon_z \quad (2.46)$$

onde

$$p_{TFBG} = -\frac{1}{n_{eff,ncl}} \left(\frac{\partial n_{eff,ncl}}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2.47)$$

$$p_{bnh}^i = -\frac{1}{(n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)} \left(\frac{\partial (n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i)}{\partial \varepsilon} \right) \quad (2.48)$$

p_{TFBG} e p_{bnh}^i são as constantes fotoelásticas para o modo de ressonância do núcleo e o $i^{ésimo}$ modo de ressonância da bainha, respectivamente. Os modos de ressonância da bainha apresentam índices de refração efectivos mais baixos que o modo de ressonância do núcleo, e portanto irão ter constantes fotoelásticas maiores, assumindo que as derivadas parciais de todos os índices efectivos em relação à deformação total na fibra são semelhantes.

A partir das expressões (2.45) e (2.46), e tendo em conta que $\lambda_{TFBG} > \lambda_{bnh}^i$ e $p_{TFBG} < p_{bnh}^i$, obtém-se então:

$$\Delta\lambda_{TFBG} = \lambda_{TFBG}(1-p_{TFBG})\varepsilon_z > \lambda_{bnh}^i(1-p_{bnh}^i)\varepsilon_z = \Delta\lambda_{bnh}^i \quad (2.49)$$

De acordo com a expressão anterior, é expectável que o modo de ressonância do núcleo sofra uma variação no comprimento de onda maior que os modos de ressonância da bainha quando sujeitos à mesma tensão [Chen06b].

Sensibilidade à temperatura

O desvio do comprimento de onda dos modos de ressonância devido à variação de temperatura é resultado do coeficiente de expansão térmica e da contribuição do coeficiente termo-óptico. Esses desvios são dados por [Chan07]:

$$\Delta\lambda_{TFBG} = \frac{2}{\cos\theta_{TFBG}} \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff,ncl}}{\partial T} + n_{eff,ncl} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \quad (2.50)$$

$$\Delta\lambda_{bnh}^i = \frac{1}{\cos\theta_{TFBG}} \left[\Lambda \left(\frac{\partial n_{eff,ncl}^i}{\partial T} + \frac{\partial n_{eff,bnh}^i}{\partial T} \right) + \left(n_{eff,ncl}^i + n_{eff,bnh}^i \right) \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right] \quad (2.51)$$

A sensibilidade à temperatura é dada por [Chan07]:

$$\frac{\Delta(\lambda_{TFBG} - \lambda_{bnh}^i)}{\Delta T} = C_{TO} + C_{ET} \quad (2.52)$$

onde C_{TO} e C_{ET} são as contribuições devido ao coeficiente termo-óptico e ao coeficiente de expansão térmica, respectivamente, dadas por:

$$C_{TO} = \frac{\Lambda}{\cos\theta_{TFBG}} \left(2 \frac{\partial n_{eff,ncl}}{\partial T} - \frac{\partial n_{eff,ncl}^i}{\partial T} - \frac{\partial n_{eff,bnh}^i}{\partial T} \right) \quad (2.53)$$

$$C_{ET} = \frac{1}{\cos\theta_{TFBG}} \left(2n_{eff,ncl} - n_{eff,ncl}^i - n_{eff,bnh}^i \right) \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \quad (2.54)$$

Substituindo $(1/\Lambda)\partial\Lambda/\partial T$ por $0.55 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (coeficiente de expansão térmica para uma fibra de sílica) [Othonos99]:

$$C_{ET} = \frac{0.55 \times 10^{-6} \Lambda}{\cos\theta_{TFBG}} \left(2n_{eff,ncl} - n_{eff,ncl}^i - n_{eff,bnh}^i \right) \quad (2.55)$$

De acordo com a equação (2.55), a contribuição do coeficiente de expansão térmica na determinação da sensibilidade aumenta para modos da bainha de ordens mais altas, já que os índices de refração efectivos destes modos vão diminuindo à medida que se afastam do modo do núcleo.

2.4.2.2 Modulação do sinal óptico baseada na área do espectro

Nesta subsecção são apresentados resultados da simulação de TFBGs como sensores de índice de refração, deformação longitudinal e temperatura. O princípio de funcionamento dos sensores simulados baseia-se na alteração do espectro de transmissão da rede inclinada quando sujeita às diferentes condições.

O estudo foi realizado com o *Optigrating*, tendo sido simuladas redes com diferentes inclinações, neste caso 4° e 7° , considerado $L = 15$ mm e $\Delta n = 0.0009$. Os valores usados para o raio do núcleo e da bainha foram $4.8 \mu\text{m}$ e $57.7 \mu\text{m}$, respectivamente. Quanto aos índices de refração do núcleo e da bainha foram 1.4508 e 1.4440.

Sensibilidade ao índice de refração

Os espectros de transmissão de duas TFBGs, com 4° e 7° , imersas em soluções com diferentes RI são apresentados na Figura 2.22.

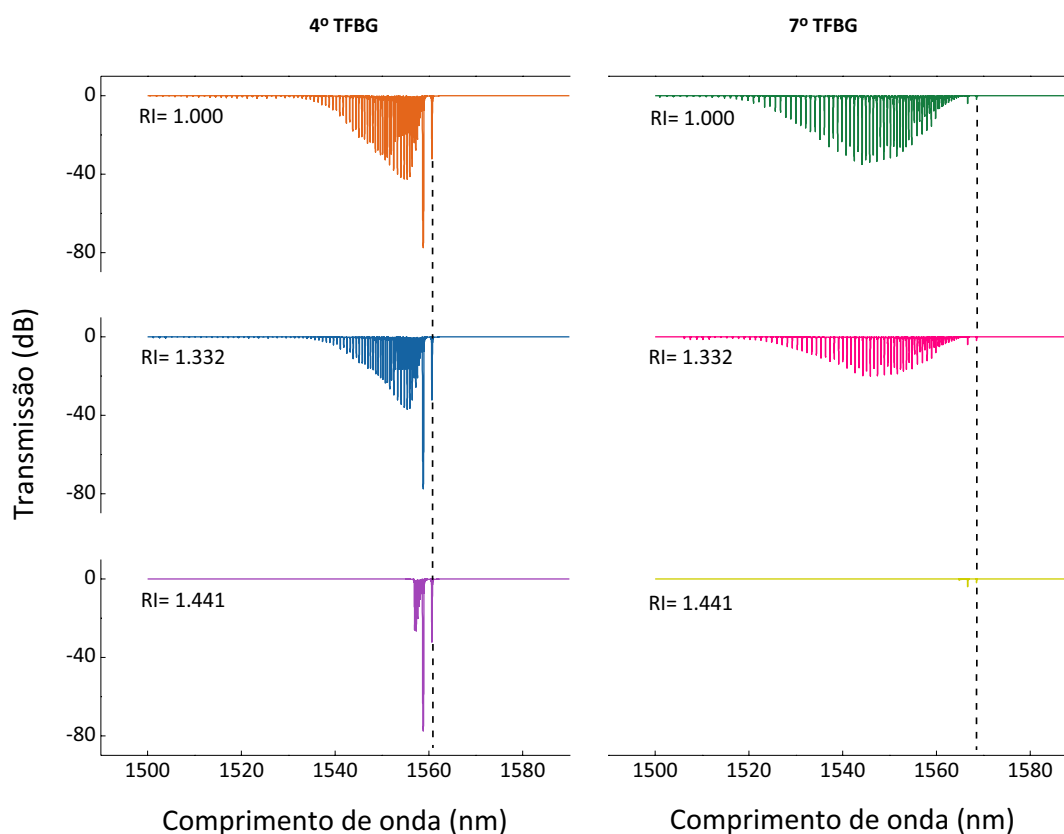


Figura 2.22 – Espectros de transmissão de uma 4° TFBG (esquerda) e 7° TFBG (direita) imersa em meios com diferentes índices de refração.

Para os dois ângulos de inclinação analisados, à medida que o RI aumenta, a rejeição dos modos de ressonância da bainha de ordens mais altas vai diminuindo, até à situação de transmissividade máxima. Este comportamento resulta da diminuição da intensidade com que os modos são guiados. No Capítulo 4 será apresentada uma análise detalhada deste comportamento.

Sensibilidade à deformação longitudinal

Na Figura 2.23 são apresentados os resultados da simulação do uso de duas TFGBs com diferentes inclinações como sensores de deformação.

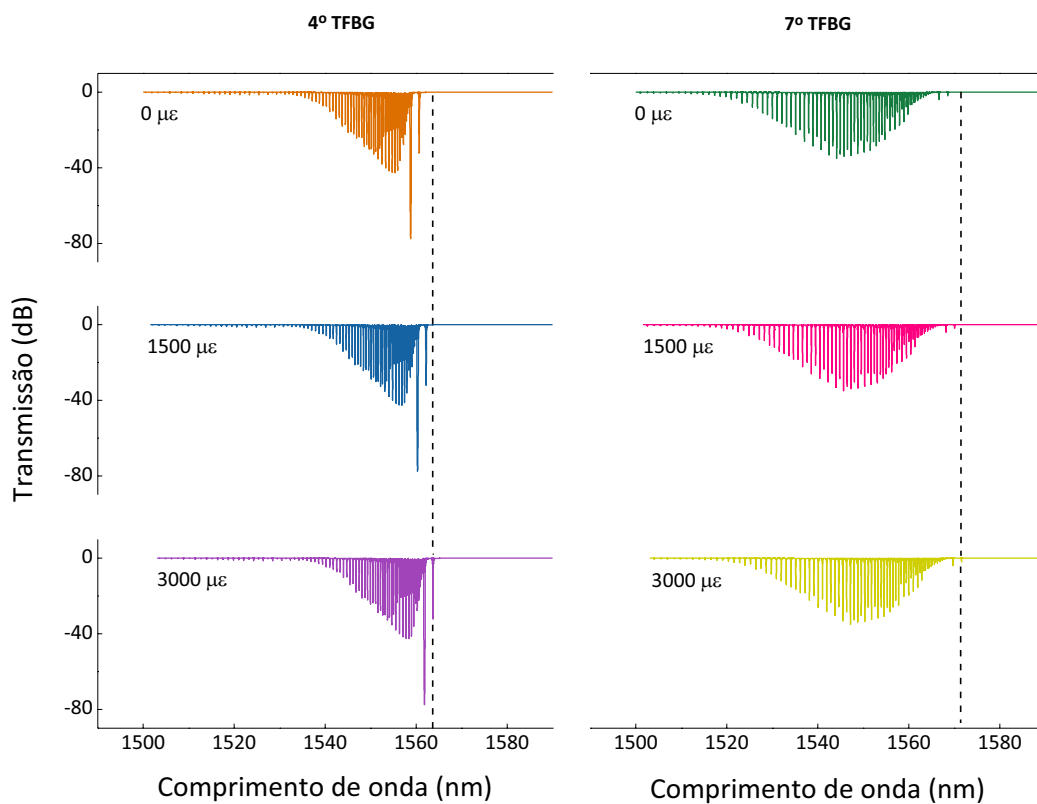


Figura 2.23 – Espectros de transmissão de uma 4° TFGB (esquerda) e 7° TFGB (direita) sujeita a diferentes valores de deformação.

Os dados da figura anterior revelam que, à medida que a TFGB é deformada todo o espectro de transmissão desloca-se para comprimentos de onda superiores (linha vertical apresentada a tracejado na figura), sendo este resultado independente do ângulo de inclinação da rede de Bragg.

De acordo com as equações (2.22) e (2.23), para a mesma tensão aplicada, o desvio será maior no caso da rede simulada com 7° do que com 4° de inclinação. Contudo, como os ângulos em análise

são próximos, a diferença de desvio é pequena, não sendo por isso este comportamento perceptível nos espectros da Figura 2.23.

Sensibilidade à temperatura

Na Figura 2.24 são apresentados os resultados da simulação do uso de duas TFBGs com diferentes inclinações como sensores de temperatura. Este estudo foi realizado para o caso de uma rede imersa num *óleo de Cargille* com um RI igual a 1.4240 a 20 °C, e um coeficiente termo-óptico de $-0.000403 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

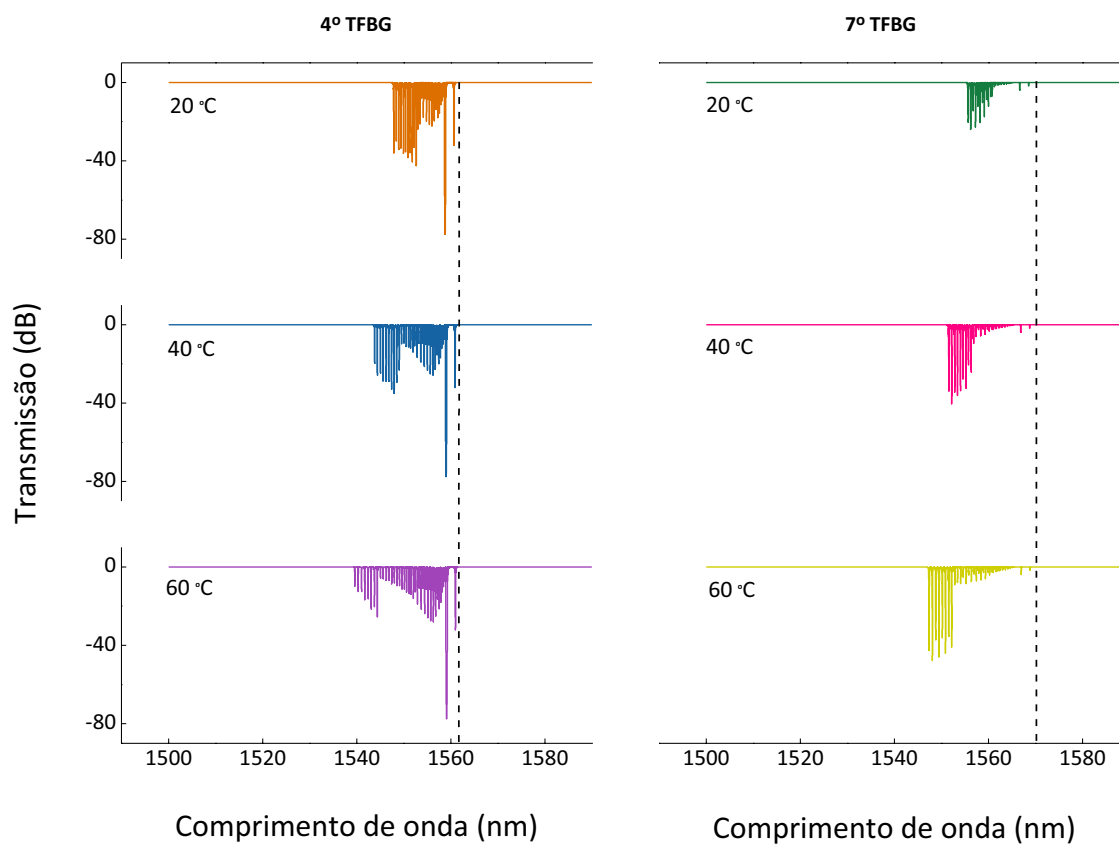


Figura 2.24 – Espectros de transmissão de uma 4° TFBG (esquerda) e 7° TFBG (direita) sujeita a diferentes temperaturas.

À medida que a temperatura aumenta, os modos de ressonância da bainha de ordens mais altas vão reaparecendo, em resultado da diminuição do RI do meio em que a rede está imersa. Embora não seja perceptível, os modos de ressonância do núcleo e da bainha devem sofrer um desvio para comprimentos de onda superiores devido à contribuição do coeficiente termo-óptico e do coeficiente de expansão térmica (equações (2.50) e (2.51)).

2.5 Redes de Bragg regeneradas

2.5.1 Introdução

O uso de redes de Bragg como sensor em ambientes que operem a elevadas temperaturas é, por vezes, inapropriado devido à reduzida resistência térmica que as redes oferecem. Esta situação tem levado a que, nos últimos anos a comunidade científica tenha direccionado esforços no sentido de colmatar este problema.

De acordo com a literatura, existem diferentes métodos que permitem aumentar a resistência térmica de uma rede de Bragg. Um deles consiste em pré-irradiar com um laser UV a zona da fibra óptica onde posteriormente irá ser gravada a rede de Bragg. Usando fibra óptica de telecomunicações (*SMF-28, Corning*), hidrogenizada e pré-irradiada com um laser a 193 nm, Guan *et al.* conseguiram obter redes que, após 10 h a 605 °C, mantinham mais de 60% da modulação do índice de refração inicial [Guan00].

Um outro método de melhoramento da resistência térmica baseia-se na gravação de redes tipo IIA. Este tipo de redes, obtido por exposição continuada ao laser UV de uma rede tipo I durante a gravação, demonstrou ser mais resistente que este último. No caso de a rede ser inscrita em fibra de germanosilicatos dopada com boro com um laser KrF a 193 nm o sensor pode ser estável até os 800 °C [Grothoff04].

O aumento da resistência térmica pode ainda ser obtido por gravação da rede de Bragg com recurso a um laser Ti: safira a 800 nm. Segundo Grobnic *et al.*, uma FBG gravada em fibra óptica dopada com germânio (*SMF-28*) com este laser mantém estável mais de 99.95% da reflectividade inicial, após centenas de horas sujeita a 1000 °C [Grobnic06].

A utilização de redes compostas quimicamente (*Chemical Composition Grating, CCG*) é outra técnica de melhoria da resistência térmica proposta na literatura. Neste caso a modulação do índice de refração é restabelecida após uma rede de Bragg tipo I, gravada em fibra de germanosilicatos dopada com flúor, apagar por exposição a radiação UV a 1000 °C (aproximadamente) [Fokine02]. Este fenómeno foi associado à redução do flúor, contudo trabalhos realizados posteriormente revelaram ser possível recuperar a modulação do índice de refração em fibra óptica de germanosilicatos, hidrogenizada, sem ser necessário qualquer outro dopante [Zhang07].

O grupo de investigação liderado pelo professor John Canning demonstrou que ao aquecer-se, tipicamente a 900 °C, uma rede de Bragg gravada em fibra dopada com germânio, hidrogenizada, obtém-se uma nova estrutura, a que designou por rede de Bragg regenerada (*Regenerated Fiber Bragg Grating*, RFBG), resistente a temperaturas próximas dos 1000 °C [Canning08]. Mais recentemente, Lindner *et al.* demonstrou que a regeneração pode ocorrer em fibras contendo uma elevada concentração de germânio, sem que tenham sido previamente sujeitas ao processo de hidrogenização [Lindner09].

O mecanismo de estabilidade térmica das RFBGs é um assunto que não se encontra totalmente compreendido, contudo supõe-se que esteja associado a efeitos de difusão e/ou a uma situação de relaxação da estrutura, em resultado da alteração da composição do núcleo da fibra óptica provocada pelas elevadas temperaturas [Canning08, Lindner09].

Para os objectivos propostos neste trabalho serem cumpridos foi necessário produzir redes resistentes a elevadas temperaturas. De entre os vários métodos referidos anteriormente, a regeneração das redes de Bragg foi o seleccionado, por tratar-se de um método simples e económico. O procedimento seguido para produzir as referidas redes é descrito na subsecção 2.5.2. Posteriormente será apresentada a caracterização térmica de uma das redes regeneradas produzidas (subsecção 2.5.3). Para efeitos de comparação, o processo foi repetido para uma rede de Bragg uniforme.

2.5.2 Produção de redes de Bragg regeneradas

As redes de Bragg regeneradas foram produzidas com base nos trabalhos [Canning08] e [Abe10a], cujo processo inicia com a gravação da rede em fibra óptica. Embora esteja documentada a possibilidade de regenerar redes em fibra óptica fotossensível sem pré-hidrogenização [Lindner09], no âmbito deste trabalho optou-se por usar fibra óptica (*FiberCore PS1250/1500*) previamente hidrogenizada.

A fibra foi exposta a energia do laser pulsado KrF (energia de cada pulso: 1.40 mJ; taxa de repetição: 500 Hz) até obter-se uma rede bastante saturada, detectável pelo alargamento do pico que aparece no espectro de reflexão da rede de Bragg. Na Figura 2.25 são apresentados espectros de reflexão registados ao longo do processo de gravação, adquiridos com o sistema de interrogação *sm125-500* da *Micron Optics*. A resolução em comprimento de onda deste equipamento de medida é 1 pm.

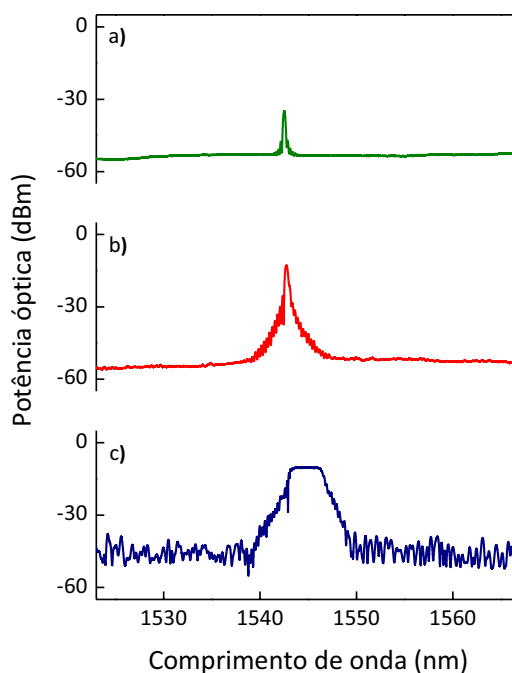


Figura 2.25 – Espectros de reflexão obtidos durante o processo de gravação de uma rede de Bragg saturada com um comprimento físico de 4 mm. a) $t_{grav}= 1$ s; b) $t_{grav}= 4$ s; c) $t_{grav}= 18$ s.

Após os processos de gravação e de remoção do hidrogénio, a FBG saturada foi sujeita a um tratamento térmico que consistiu em aumentar progressivamente a temperatura, em incrementos de 50 °C, aguardando em cada um dos patamares cerca de 8 min. Este procedimento manteve-se até ao momento em que a rede apagou. Quando isso aconteceu, fixou-se a temperatura no valor a que esse fenómeno ocorreu e aguardou-se que a nova rede crescesse. O apagamento total da rede saturada e o aparecimento da nova rede é algo que acontece momentaneamente, contudo o processo só deve ser interrompido quando não há registo de um aumento significativo da potência óptica do pico do espectro de reflexão da nova rede. Na Figura 2.26 é apresentada a montagem experimental usada na regeneração das redes. Esta é constituída por um forno tubular (*Carbolite*, tipo *MTF 12/25A*), um tubo de quartzo onde é colocada a fibra óptica que contém a rede, um termopar para monitorização local da temperatura próxima da rede, e um sistema de interrogação, neste caso *sm125-500* da *Micron Optics*.

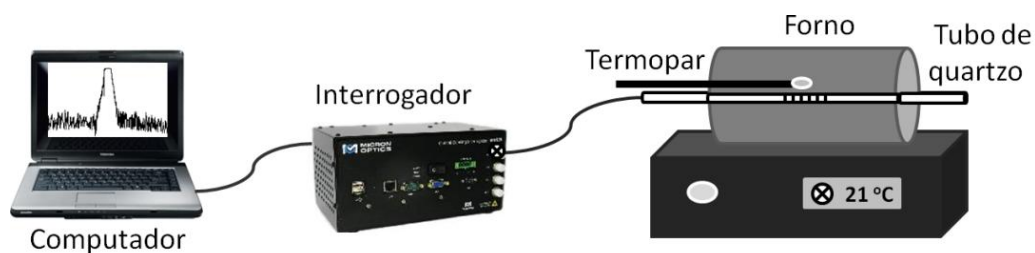


Figura 2.26 – Montagem experimental usada na regeneração das redes de Bragg.

No Figura 2.27 são apresentados espectros de reflexão obtidos durante o processo de regeneração de uma rede saturada. Na Figura 2.28 é representada a variação do comprimento de onda reflectido pela rede de Bragg em função da temperatura e do tempo de ensaio.

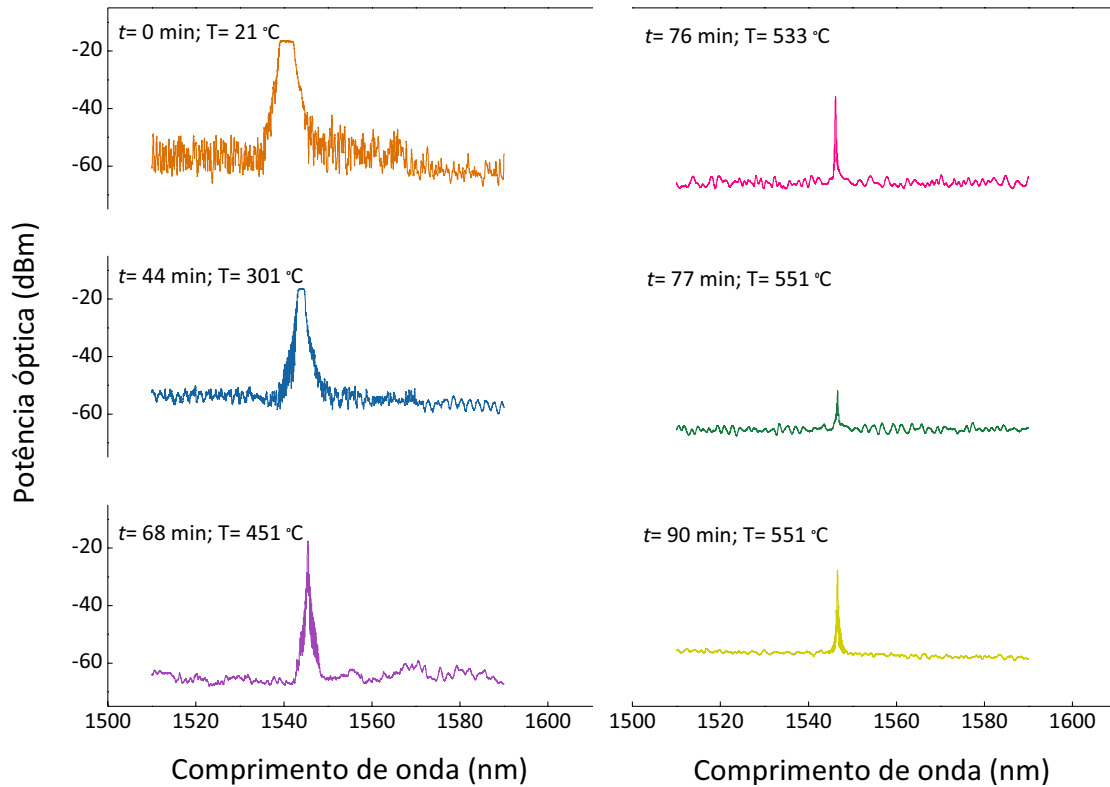


Figura 2.27 – Espectros de reflexão obtidos durante o processo de regeneração de uma rede de Bragg.

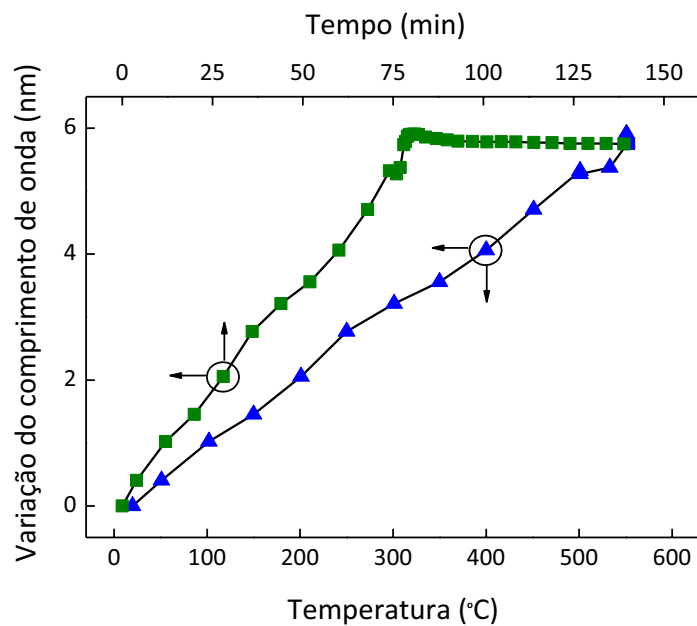


Figura 2.28 – Variação do comprimento de onda reflectido pela rede de Bragg em função da temperatura e do tempo, durante o processo de regeneração.

De um modo pouco rigoroso, à medida que a temperatura aumenta o comprimento de onda reflectido pela rede de Bragg desvia-se linearmente para valores superiores, verificando-se este comportamento ao longo dos primeiros 78 min de ensaio. Nesse momento ocorreu a extinção completa da rede, mantendo-se após isso a temperatura constante no valor a que esse fenómeno aconteceu, neste caso 551 °C. Tal como era expectável, a partir dos 78 min e até ao final do ensaio (139 min), o comprimento de onda reflectido manteve-se praticamente inalterado.

O gráfico da potência óptica do pico do espectro de reflexão da rede de Bragg em função do tempo de ensaio é apresentado na Figura 2.29.

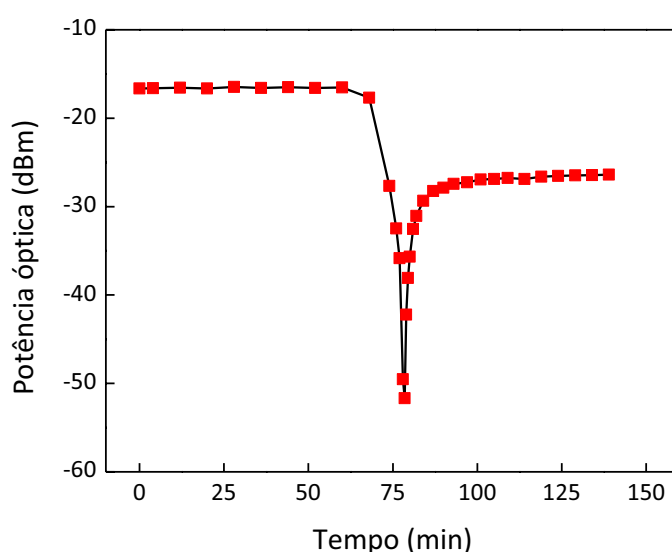


Figura 2.29 – Potência óptica do pico do espectro de reflexão da rede de Bragg durante o processo de regeneração.

De acordo com os resultados do gráfico anterior, a potência óptica do pico do espectro de reflexão da rede manteve-se inalterada nos primeiros 60 min, a que corresponde uma temperatura de 400 °C (ver gráfico da Figura 2.28). A partir desse momento e até à extinção completa da rede verifica-se uma acentuada diminuição da potência óptica reflectida. A este acontecimento segue-se um período com um comportamento oposto, ou seja, em que há um aumento acentuado da potência óptica do pico de reflexão da rede de Bragg. Este fenómeno corresponde à formação da rede regenerada. Embora o crescimento da nova rede ocorra significativamente nos primeiros 5 min após a extinção da rede, o processo de aquecimento foi apenas interrompido ao fim de 139 min de ensaio, quando a variação da potência óptica do pico do espectro de reflexão da rede foi praticamente nula.

Os espectros de reflexão da rede de Bragg saturada e da rede regenerada, este último recolhido após um período de arrefecimento e de estabilização das propriedades ópticas da rede, são apresentados na Figura 2.30.

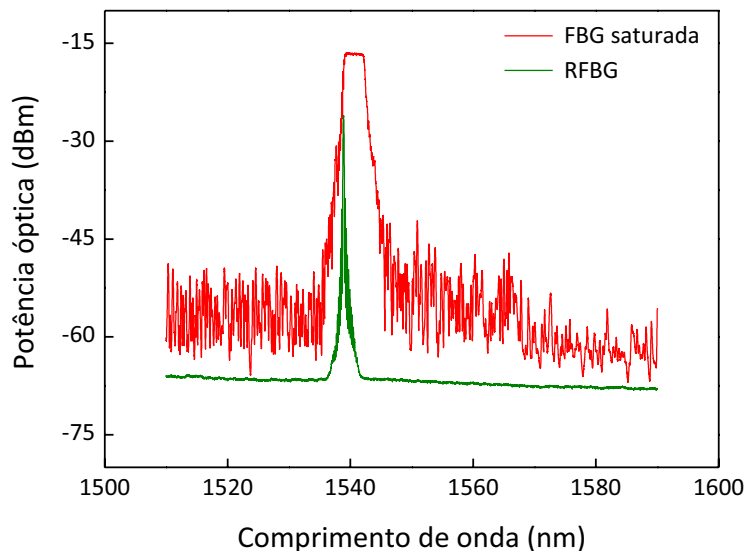


Figura 2.30 – Espectro de reflexão da rede de Bragg saturada e da rede de Bragg regenerada.

A rede regenerada apresenta um comprimento de onda de Bragg cerca de 2 nm inferior ao da rede saturada que lhe deu origem. Este resultado vai de encontro ao obtido em [Canning08]. A potência óptica do pico de reflexão da rede de Bragg regenerada é cerca de 9.5 dB inferior ao da rede de Bragg saturada.

2.5.3 Caracterização térmica de redes de Bragg regeneradas

Para caracterizar a resistência térmica das RFBGs submetem-se os sensores a um aquecimento progressivo em patamares de temperatura constante, neste caso 50 °C, aguardando em cada um 10 min. A montagem experimental utilizada foi a mesma que se usou na regeneração das redes (Figura 2.26).

No gráfico da Figura 2.31 é apresentada a variação de comprimento de onda reflectido em função da temperatura, para uma das redes regeneradas. Com o intuito de comparar resultados, submeteu-se uma rede de Bragg uniforme ao mesmo processo. A rede foi gravada em condições análogas às usadas no caso da rede de Bragg saturada, contudo a fibra foi exposta à radiação UV durante um período de tempo menor, 4 s em vez dos 18 s.

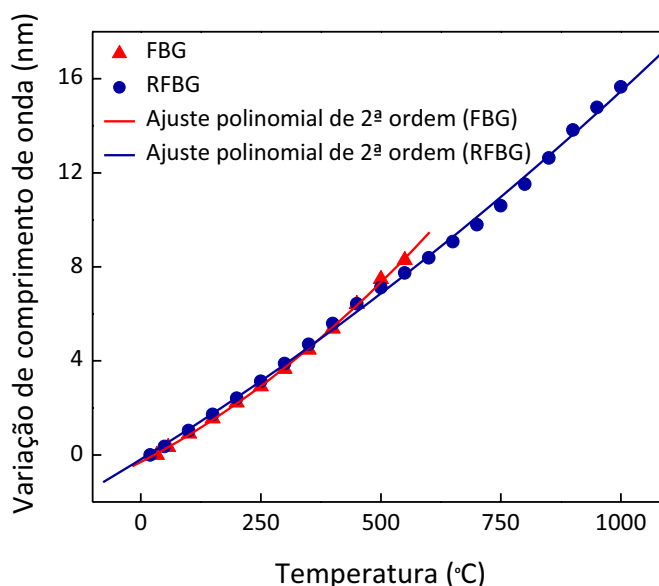


Figura 2.31 – Caracterização da resistência térmica de uma FBG e de uma RFBG.

O comprimento de onda de uma RFBG e de uma FBG varia com a temperatura de acordo com uma função polinomial de 2ª ordem. A resistência térmica de uma RFBG e uma FBG é 1000 °C e 550 °C, respectivamente, justificando-se assim o interesse pelas redes regeneradas quando se opera em ambientes a elevadas temperaturas. Contudo, a resistência térmica máxima e a estabilidade das redes são parâmetros que dependem do tempo a que ficam expostas a uma determinada temperatura, não podendo estes valores serem por isso considerados resultados únicos.

2.6 Conclusões

Neste capítulo foi feita uma análise teórica sobre as redes de Bragg gravadas em fibra óptica, nomeadamente redes uniformes e inclinadas. Para além de serem discutidos os princípios de funcionamento, foi também efectuado um estudo quantitativo do acoplamento que ocorre em ambos os tipos de redes, com recurso à teoria dos modos acoplados. Em relação às redes inclinadas, foram ainda realizadas simulações em que se pretendeu averiguar a influência do período, do comprimento físico e da modulação do índice de refração da rede na transmissividade do modo de ressonância do núcleo e do modo fantasma. Analisou-se também a influência do índice de refração do núcleo e da bainha na separação dos referidos modos. Este estudo foi realizado com recurso a uma ferramenta comercial de simulação, neste caso o *Optigrating*. Desta análise concluiu-se que a transmissividade dos modos depende do

comprimento e da modulação do índice de refração da rede, e que a separação entre os modos aumenta à medida que a diferença entre os índices de refração do núcleo e da bainha é maior.

Neste capítulo foram ainda apresentados alguns métodos de gravação das redes de Bragg, bem como os sistemas de gravação utilizados. As FBGs usadas nos trabalhos experimentais foram gravadas pelo método da máscara de fase e pelo interferómetro com máscara de fase. No caso das TFBGs foram gravadas por inclinação da máscara de fase em relação ao eixo da fibra.

A sensibilidade das FBGs às perturbações externas, isto é variações térmicas, perturbações mecânicas e variações do índice de refração externo foi discutida com base na variação do comprimento de onda reflectido pela rede. No caso das TFBGs foram considerados dois métodos de modulação do sinal óptico, nomeadamente a análise da área ocupada pelos modos de ressonância que constituem o espectro de transmissão, e a monitorização do comprimento de onda desses modos. Para eliminar erros, é comum nesta última técnica usar-se como referência o comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo.

Com o intuito de obterem-se redes de Bragg resistentes a elevadas temperaturas fez-se ainda uma breve descrição dos vários métodos propostos na literatura para esse fim. No âmbito desta dissertação, o processo seleccionado consistiu em produzir redes de Bragg regeneradas. O procedimento a seguir foi descrito, tendo sido ainda testada a resistência térmica de uma RFBG. Como termo de comparação usou-se uma FBG sujeita ao mesmo processo térmico. A RFBG e a FBG revelaram ser resistentes até 1000 °C e 550 °C, aproximadamente, contudo considera-se que a estabilidade e resistência das redes são parâmetros que dependem do tempo a que são sujeitas num determinado patamar de temperatura. No caso dos valores referidos anteriormente, o tempo aguardado em cada uma das temperaturas foi 10 min.

Para concluir, neste capítulo foram abordados conceitos e discutidos princípios fundamentais para a compreensão do funcionamento das redes de Bragg. Foram ainda realizadas simulações, com o intuito de antever resultados, e validar alguns dos trabalhos experimentais. Toda a componente teórica e experimental presente neste capítulo permite concluir que as FBGs, TFBGs, e RFBGs serão adequadas para a aplicação como sensores de deformação, temperatura e índice de refração. No caso do capítulo que se segue (Capítulo 3), a utilização de redes de Bragg uniformes como sensor de deformação e de temperatura será demonstrada na caracterização de diferentes materiais dentários.

Capítulo 3

Caracterização de materiais dentários

3.1 Introdução

Nos últimos anos, a aplicação de FBGs na caracterização de materiais dentários tem crescido consideravelmente [Milczewski07, Anttila08, Alberto09] devido, em parte, às características únicas desta tecnologia, das quais se destaca a possibilidade de monitorização em tempo real, a elevada sensibilidade proporcionada, e a facilidade de integração em diferentes materiais.

Os sensores em fibra óptica surgem como uma alternativa aos tradicionais métodos usados para medir variações dimensionais dos materiais, os quais incluem a utilização de dilatómetros de mercúrio [Smith53, Penn86] / dilatómetros de água [Bandyopadhyay82, Lai93], catetómetros [Mahler60], *strain gauges* [Sakaguchi91, Sakaguchi97], picnómetros de gás [Cook99], e a técnica de deflexão de disco [Watts91, Watts99].

No caso dos dilatómetros de mercúrio, a variação volúmica do material é determinada pela monitorização do nível de mercúrio no tubo capilar [Smith53]. Este método representa um elevado perigo para a saúde, devido à toxicidade do mercúrio [Zahir05], é sensível a flutuações térmicas [Bandyopadhyay82], e sendo o mercúrio opaco à radiação, não é adequado no caso de materiais fotocuráveis [Watts91]. Quanto aos dilatómetros baseados em água, são também

dependentes da estabilidade térmica, podendo ainda ser influenciados pela absorção de água por parte do material em análise [Bandyopadhyay82].

Nos picnómetros de gás, a alteração dimensional do material é determinada com base na medição do volume da amostra antes e depois da cura. Este método é apropriado em situações em que apenas é relevante quantificar a variação total, e em particular no caso de materiais fotocuráveis [Cook99].

No método de deflexão do disco, a variação dimensional é medida indirectamente por monitorização da deflexão de uma lamela fina de vidro, colocada em contacto com o material, o qual se encontra dentro de um anel de bronze [Watts91]. Embora este processo seja relativamente fácil de implementar e não requeira equipamentos dispendiosos, os resultados dependem das dimensões e condições de fronteira da amostra [Watts00]. Baseado neste método, e com o intuito de ultrapassar alguns dos inconvenientes desta técnica, foi desenvolvido o linómetro. Trata-se de um instrumento que apresenta simplicidade, rapidez, insensibilidade a flutuações térmicas, e é operacional a qualquer temperatura, podendo a amostra conter 100% de humidade [Gee93].

Depois de terem sido apresentados os princípios de funcionamento das redes de Bragg e discutidos alguns conceitos relacionados com o tema (Capítulo 2), neste capítulo é demonstrada a potencialidade das FBGs funcionarem como sensores de deformação e de temperatura. Este objectivo é concretizado numa aplicação prática, neste caso na caracterização de diversos materiais dentários, nomeadamente resina para base de dentadura (secção 3.2), cimentos (secção 3.3), e gessos (secção 3.4) dentários. Para todos os casos é monitorizada, em tempo real, a variação de deformação e de temperatura que ocorre durante a reacção de polimerização/cura do material. No caso dos cimentos são analisadas duas categorias deste material. Em relação aos gessos dentários é feito um estudo mais aprofundado. Para além de serem comparados dois tipos de gesso, para um deles são ainda caracterizados vários rácios de água/pó (A/P), e determinado o coeficiente linear de expansão térmica (α_l).

As redes de Bragg usadas nos trabalhos experimentais descritos ao longo deste capítulo foram gravadas com recurso ao sistema de gravação implementado no Laboratório de Óptica e Optoelectrónica do I3N, através do método interferométrico com máscara de fase. Como sistema de interrogação usou-se o *sm125-200* da *Micron Optics*; este equipamento apresenta uma resolução em comprimento de onda de 10 pm.

Os ensaios foram realizados em condições controladas de temperatura (21 °C), numa sala termostaticada, para evitar que possíveis flutuações térmicas influenciassem os resultados. Foi tido o mesmo cuidado em relação aos materiais utilizados na preparação das várias misturas.

3.2 Resina para base de dentadura

3.2.1 Introdução

As próteses dentárias vulgarmente utilizadas são constituídas por dentes artificiais suportados numa base de dentadura, normalmente colorida para reproduzir tanto quanto possível os tecidos biológicos. Esta é segura na mucosa oral através de sucção. É importante que haja um bom ajuste da base de dentadura aos tecidos moles da boca, de modo que a retenção ocorra da melhor forma, e que o paciente se sinta o mais confortável possível [Phillips91].

A força de mordida máxima de uma pessoa que usa uma dentadura é inferior à exercida por uma pessoa com dentição natural [Helkimo77, Haraldson79], logo uma adaptação imperfeita da base de dentadura às estruturas orais poderá comprometer a eficiência da mastigação. Nesse sentido, deve ser dada especial atenção a vários factores, incluindo as variações dimensionais dos materiais envolvidos na preparação das próteses.

Na subsecção 3.2.2 são apresentados resultados da caracterização da reacção de polimerização do polimetilmetacrilato (*Poly(Methyl MethAcrylate)*, PMMA), em termos da variação de temperatura e de deformação do material, recorrendo a sensores de Bragg gravados em fibra óptica. O PMMA é a resina acrílica usada com maior frequência na preparação da base das dentaduras, dada a facilidade de processamento e manipulação que oferece. Como exemplos de outras resinas podem referir-se o poliestireno e os co-polímeros de vinil [Phillips91]. O PMMA encontra-se disponível sob a forma de pó (polímero) e líquido (monómero), e é conhecido por ser uma resina auto-polimerizável, na medida em que não é necessário fornecer energia para estimular a ocorrência da reacção química, sendo um composto químico presente no monómero o responsável por essa função.

Assim, quando o monómero, neste caso o metilmetacrilato (*Methyl MethAcrylate*, MMA) é adicionado ao polímero, a reacção de polimerização é activada através da amina terciária (activador) contida no monómero. Depois da mistura, as moléculas de peróxido de benzoílo (iniciador) presentes no polímero decompõem-se formando radicais livres. Um radical livre reage

com uma molécula de monómero, dando origem a um novo radical livre, o qual vai unir-se a uma outra molécula de monómero, e assim sucessivamente. Ocorre uma reacção em cadeia que termina quando um dos intervenientes na reacção deixa de estar presente. Desta reacção resulta a polimerização do monómero, e consequentemente uma base de dentadura de resina rígida de PMMA [Phyllips91].

3.2.2 Caracterização da reacção de polimerização

A montagem experimental usada na caracterização do PMMA encontra-se esquematizada na Figura 3.1.

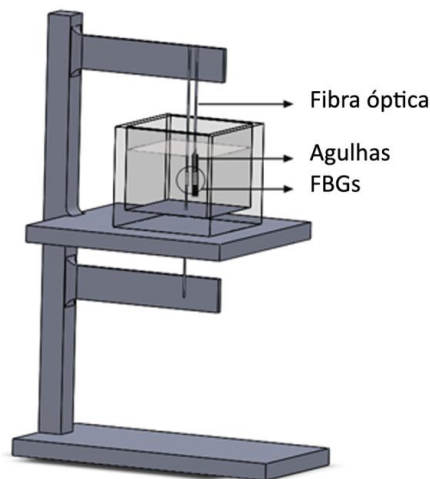


Figura 3.1 – Representação esquemática da montagem experimental usada na caracterização do PMMA.

Nesta montagem experimental usou-se um molde de silicone com dimensões de 1.0 x 1.2 x 1.4 cm, que possui um orifício na base, o qual foi atravessado por uma fibra óptica que continha uma FBG. Esta fibra foi colada com cianoacrilato em dois pontos a um suporte metálico, e previamente tensionada (aproximadamente 500 $\mu\epsilon$) para que a rede de Bragg pudesse responder de modo rigoroso a situações de expansão e contracção do material.

A rede de Bragg ficou em contacto com a resina, a que se designou por sensor livre, sendo sensível a variações de temperatura e de deformação. Para além deste sensor usou-se também uma FBG que foi encapsulada em duas agulhas hipodérmicas, de modo a ficar protegida mecanicamente (Figura 3.2). Para isso colou-se uma extremidade da fibra a uma agulha, deixando a outra que continha a FBG livre. Este sistema foi depois inserido numa segunda agulha. A rede de Bragg funcionou como sensor de temperatura, uma vez que a protecção eliminou a sensibilidade à deformação, passando apenas a responder a variações de temperatura.

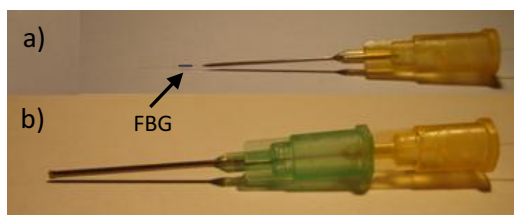


Figura 3.2 – Sensor de temperatura.

a) Rede de Bragg inserida em uma agulha; b) Rede de Bragg inserida na dupla agulha.

A resina caracterizada neste trabalho foi adquirida à *Vertex-Dental B. V.*, e relativamente ao rácio monómero/polímero, foram seguidas as instruções recomendadas pelo fabricante, neste caso 1 mL de monómero para 1.7 g de polímero.

O monómero foi lentamente adicionado ao polímero, a mistura foi espatulada durante 20 s, e em seguida vertida no molde de silicone. A posição do sensor de temperatura foi depois ajustada, de modo a que este ficasse o mais próximo possível do sensor livre, para minimizar erros de medida. Com os dados adquiridos com o sensor de temperatura foi possível eliminar o efeito deste parâmetro nos valores recolhidos com o sensor livre, separando-se assim a contribuição da temperatura e da deformação na variação de comprimento de onda total obtida com o sensor livre. Para uma correcta separação de efeitos, é conveniente que os dois sensores livre e de temperatura estejam contíguos. A aquisição de dados foi feita a uma taxa de 1 amostra/1 s, durante 90 min. Na Figura 3.3 é apresentado um esquema de todo o aparato experimental usado na caracterização da resina dentária.



Figura 3.3 – Aparato experimental usado na caracterização do PMMA.

A evolução da deformação e da temperatura com o tempo, durante a reacção de polimerização da resina em estudo, é apresentada nas Figuras 3.4 e 3.5, respectivamente. Os valores que constituem as curvas apresentadas resultam do cálculo da média de três ensaios realizados. O desvio máximo entre o valor dos três ensaios e o valor médio, para os parâmetros deformação máxima/mínima e variação térmica máxima foi de 17%, 3% e 2%, respectivamente.

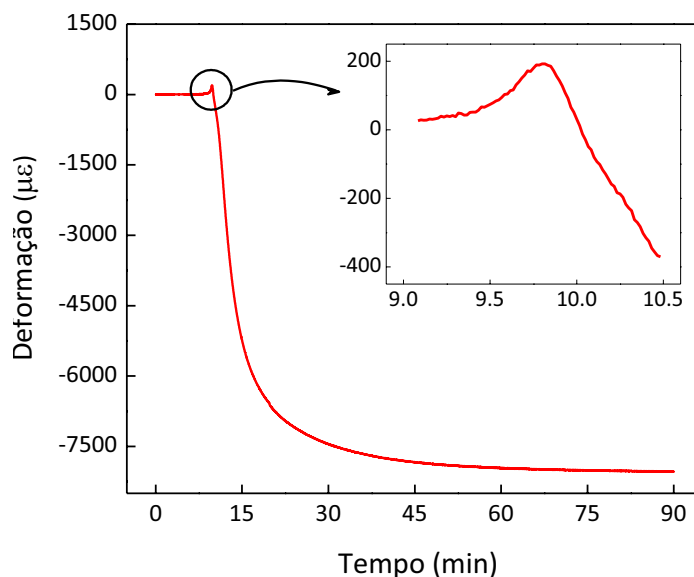


Figura 3.4 – Evolução da deformação durante a reacção de polimerização do PMMA.

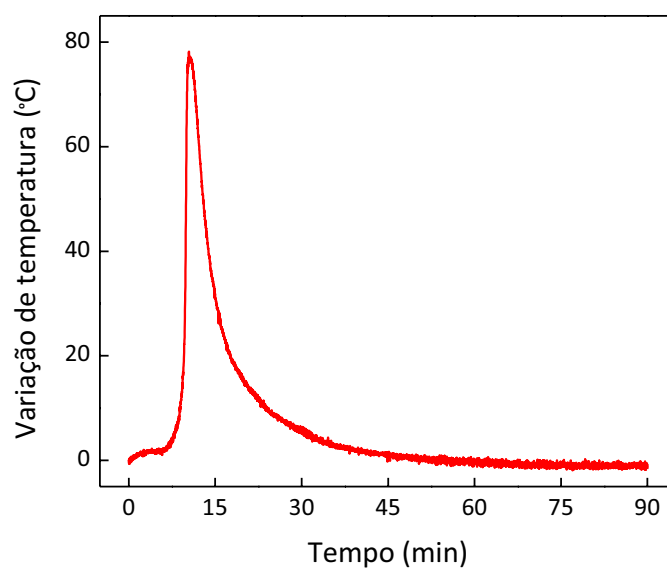


Figura 3.5 – Evolução da temperatura durante a reacção de polimerização do PMMA.

A curva de deformação resulta da subtracção do efeito da temperatura, obtido a partir do sensor de temperatura, nos valores registados com o sensor livre. Os coeficientes de sensibilidade utilizados foram $S_{DL} = 1.15 \pm 0.01 \text{ pm} \cdot \mu\epsilon^{-1}$ e $S_T = 8.31 \pm 0.02 \text{ pm} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$, para a deformação e a temperatura, respectivamente. Estes valores foram determinados experimentalmente.

De acordo com os resultados obtidos, inicialmente há um aumento ligeiro da deformação (ver zona ampliada do gráfico da Figura 3.4), acompanhado por um acentuado aumento da

temperatura. Após 10 min (aproximadamente) de cura do material, estes parâmetros atingem os valores máximos, nomeadamente 192.1 $\mu\epsilon$ e 76.8 °C.

Segue-se um período de arrefecimento em que a temperatura tende para o valor inicial (21 °C), acompanhado por uma acentuada retracção da resina, atingindo-se os - 8039.7 $\mu\epsilon$ ao fim dos 90 min de ensaio. Este resultado permite concluir que houve uma redução de cerca de 0.8% do material em relação à altura inicial da amostra, dado que os sensores estavam posicionados nesta direcção.

O retraimento da resina resulta do aumento da densidade, do MMA (0.94 g.cm⁻³) em relação ao PMMA (1.19 g.cm⁻³), que ocorre durante o processo de polimerização. Esta alteração de densidade corresponde a uma contracção volúmica de 21% [Phillips91]. Experimentalmente apenas foi avaliada a contracção linear, não sendo por isso possível comparar o resultado obtido com o valor teórico.

3.3 Cimentos dentários

3.3.1 Introdução

Nos últimos anos, a variedade de cimentos dentários tem crescido consideravelmente, não sendo por isso de surpreender o uso em aplicações endodónticas, ortodónticas e periodónticas, além da utilização como materiais restaurativos [Chen09, Baysal10, Jardim10]. Exemplos de tipos de cimentos incluem, fosfato de zinco, silicofosfato de zinco, óxido de zinco eugenol, ionómero de vidro, e cimento resinoso [Phillips91].

As propriedades físicas e mecânicas destes tipos de cimentos são diferentes, por isso a escolha do material a usar deve atender às exigências funcionais e biológicas que a situação clínica exige. No entanto, uma escolha correcta do material implica um conhecimento antecipado das suas propriedades.

Na subsecção que se segue (subsecção 3.3.2) é apresentada a caracterização da reacção de polimerização de dois tipos de cimentos dentários, nomeadamente cimento resinoso e ionómero de vidro. O primeiro tipo de cimento é constituído por dois materiais, um que contém o peróxido de benzoílo iniciador, e o outro a amina terciária activadora. Quando os dois materiais se agregam, a amina reage com o peróxido de benzoílo, formam-se radicais livres, e dá-se início à

reação de polimerização. No caso do cimento ionómero de vidro, à semelhança do cimento resinoso, também esta categoria é constituída por dois materiais, um que contém ácido poliacrílico, e o outro grão de silicato. A mistura destes dois materiais desencadeia uma reação ácido-base. Ambos os cimentos são fundamentalmente aplicados na cimentação de pinos, coroas, *inlays* e *onlays*.

3.3.2 Caracterização da reação de polimerização

Com o objectivo de comparar resultados, foram estudadas duas categorias de cimentos dentários. Como exemplo do cimento resinoso e ionómero de vidro analisou-se o *cement-post*, produzido e comercializado no Brasil pela *Angelus*[®], e o *ketac cem*, comercializado em Portugal mas produzido na Alemanha pela *3M ESPE*[®], respectivamente. Ambos os cimentos são activados quimicamente, estando o primeiro disponível na forma de duas pastas individuais, e o segundo em pó e líquido.

Os cimentos foram preparados de acordo com as especificações dos fabricantes. No caso do *cement-post* estas corresponderam a misturar quantidades iguais das duas pastas e espatular durante 10 s. No que diz respeito ao cimento *ketac cem*, o rácio pó/líquido de mistura foi uma colher rasa de pó para duas gotas de líquido, sendo necessário espatular durante 1 min. A colher de medida usada foi fornecida juntamente com o pó e o líquido.

Depois de preparadas, as misturas foram vertidas no molde de silicone, sendo usada a mesma montagem e aparato experimental apresentado anteriormente para o caso da caracterização da resina para base de dentadura (Figuras 3.1 e 3.3). A aquisição de dados foi feita a uma taxa de 1 amostra/1 s, durante 150 min, simultaneamente para os dois sensores, sensor livre e sensor de temperatura.

Na Figura 3.6 é apresentada a evolução da deformação ao longo do processo de polimerização dos cimentos *cement-post* e *ketac cem*. As curvas foram obtidas de modo análogo ao discutido na subsecção anterior. A variação de temperatura, obtida com a FBG encapsulada na dupla agulha, encontra-se na Figura 3.7; nesta são apresentados resultados para os dois cimentos em estudo. As curvas apresentadas em ambos os gráficos resultam da média de três ensaios independentes. O desvio máximo encontrado entre o valor dos três ensaios realizados e o valor médio, para os parâmetros deformação mínima e variação térmica máxima foi de 3% e 7% no caso do cimento *cement-post*, e 2% e 10% no caso do cimento *ketac cem*.

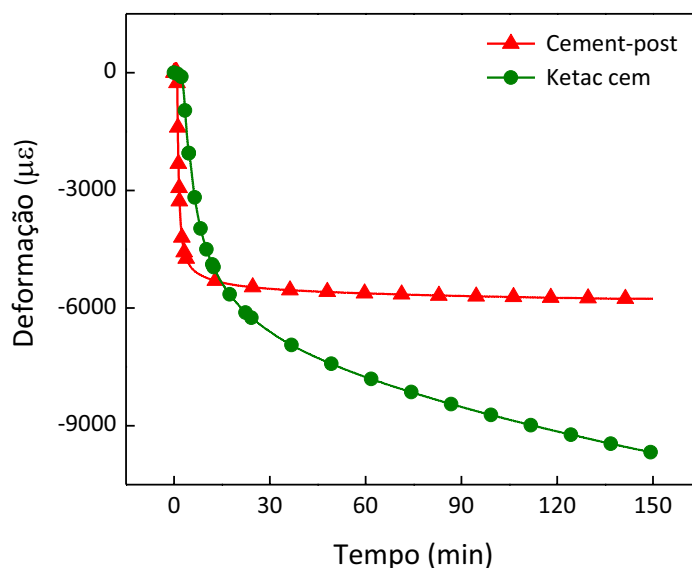


Figura 3.6 – Evolução da deformação durante a reacção de polimerização dos dois cimentos dentários.

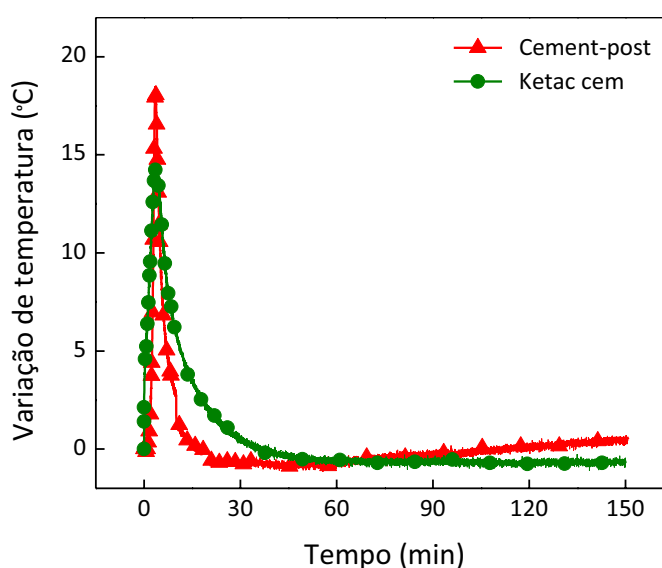


Figura 3.7 – Evolução da temperatura durante a reacção de polimerização dos dois cimentos dentários.

De acordo com o gráfico da Figura 3.7, verifica-se um acentuado aumento da temperatura, com valores máximos de 18,5 $^{\circ}\text{C}$ no caso do *cement-post*, e 14,3 $^{\circ}\text{C}$ no caso do *ketac cem*, ao fim de aproximadamente 3,5 min de reacção. Durante a reacção de polimerização dos dois cimentos ocorre libertação de calor, tratando-se portanto de um processo exotérmico.

O aumento da temperatura é acompanhado por uma acentuada retracção dos cimentos, que continua mesmo depois de a temperatura atingir o valor máximo e diminuir até à temperatura inicial (21 $^{\circ}\text{C}$). Ao fim de 15 min de ensaio ambos os cimentos apresentam uma deformação de

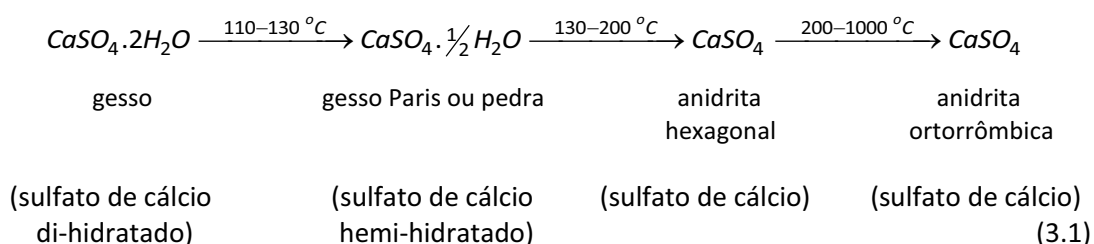
cerca de - 5349.1 $\mu\epsilon$. No caso do *cement-post* este valor mantém-se praticamente inalterado até ao final do ensaio, contudo o mesmo não acontece com o *ketac cem*. Embora ao fim dos 150 min de monitorização o valor obtido para a deformação seja aproximadamente - 9684.6 $\mu\epsilon$, de acordo com os resultados a tendência é para o material continuar a contrair.

Tendo em conta os valores finais de deformação, o cimento *ketac cem* apresenta uma retracção cerca de 80% superior ao do cimento *cement-post*. A contracção do material é pois mais efectiva no caso do primeiro cimento. A escolha deste material poderá conduzir ao aparecimento de um maior número de fissuras, e consequentemente comprometer a qualidade do trabalho clínico. Contudo, caso haja conhecimento antecipado deste comportamento, essa situação poderá ser evitada.

3.4 Gessos dentários

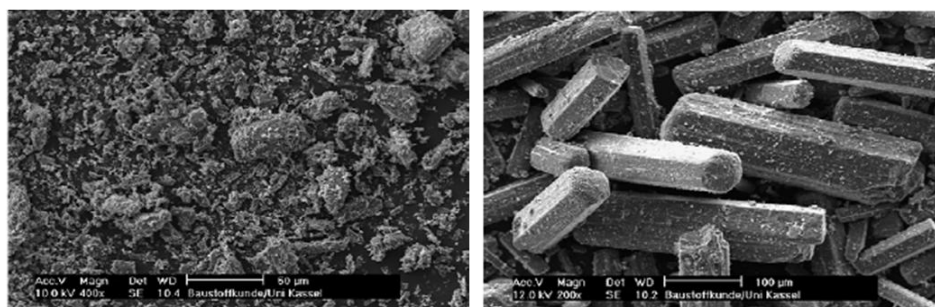
3.4.1 Introdução

Um dos materiais mais utilizados nos laboratórios de prótese dentária é o gesso, não só devido ao baixo custo, mas também à facilidade em alterar as suas propriedades pela adição de outros componentes químicos. Este material é obtido a partir de um mineral designado por gipsita, que para fins dentários é sulfato de cálcio di-hidratado praticamente puro. Por calcinação, o sulfato de cálcio di-hidratado é transformado em sulfato de cálcio hemi-hidratado, ou sulfato de cálcio anidro (equação (3.1)).



Dependendo das características do processo de produção, podem formar-se diferentes formas de sulfato de cálcio hemi-hidratado. Se o processo ocorrer em ambiente seco, por exemplo por calcinação, obtém-se o gesso Paris, também conhecido por gesso comum (forma β do sulfato de cálcio hemi-hidratado), caracterizado por os cristais terem uma forma irregular, o que confere alguma porosidade ao material. Quando o processo de produção ocorre em ambiente húmido, por exemplo por autoclave, forma-se o gesso pedra (forma α do sulfato de cálcio

hemi-hidratado). Neste caso é obtida uma estrutura mais densa, já que os cristais apresentam, predominantemente, uma forma prismática. Na Figura 3.8 são apresentadas imagens dos dois tipos de gesso hemi-hidratado, obtidas por microscopia electrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) [Singh07].



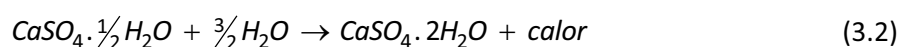
**Figura 3.8 – Imagens SEM dos dois tipos de gesso hemi-hidratado [adaptado de Singh07].
Esquerda) Gesso Paris; Direita) Gesso pedra.**

A *American National Standards Institute/American Dental Association (ANSI/ADA) Specification No. 25:2000/International Organization for Standardization (ISO) 6873:1998* é uma norma internacional para os produtos do gesso, preparada por um comité técnico. Esta norma fornece a classificação e todos os requisitos para os produtos do gesso, incluindo métodos de ensaio a serem usados para se obter concordância com esses requisitos. Contém ainda instruções para uma adequada rotulagem e armazenamento dos produtos.

De acordo com a referida norma, os cinco tipos de gesso usados em odontologia são os seguintes: Tipo I – gesso comum, impressão; Tipo II – gesso comum, modelo; Tipo III – gesso pedra, modelo; Tipo IV – gesso pedra, molde, resistência elevada, expansão reduzida; Tipo V – gesso pedra, molde, resistência elevada, expansão elevada.

Cada tipo de gesso tem propriedades físicas e mecânicas específicas, o que lhes confere usos distintos. Por exemplo, entre outras aplicações, o gesso pedra é utilizado na reprodução do modelo positivo da cavidade oral, e o gesso Paris na montagem desses modelos em articulador. Este é o equipamento que permite simular os movimentos dos maxilares.

Quando se misturam partículas de pó de gesso com água (H_2O) ocorre uma reacção química exotérmica, de acordo com a equação (3.2):



Durante esta reacção química previa-se que houvesse contracção volúmica do material, atendendo ao volume equivalente do produto da reacção química (sulfato de cálcio di-hidratado)

em relação ao dos reagentes (sulfato de cálcio hemi-hidratado e água). Contudo, contrariamente ao que era expectável ocorre expansão (Tabela 3.1) [Mahler53], podendo esta ser explicada com base na teoria cristalográfica. Como a solubilidade do sulfato de cálcio hemi-hidratado e di-hidratado é 0.90 g.100 mL⁻¹ (água) e 0.20 g.100 mL⁻¹ (água) a 20 °C, respectivamente, quando o primeiro é adicionado à água ocorre a solubilização do mesmo, com conseqüente precipitação do sulfato de cálcio di-hidratado. Este fenómeno manifesta-se através do crescimento dos cristais, o qual resulta na expansão do material [Winkler95, Craig02].

Tabela 3.1 – Contração teórica do gesso dentário baseada nos valores da massa volúmica [Mahler53].

Reacção química	CaSO ₄ .½H ₂ O	+	³ / ₂ H ₂ O	→	CaSO ₄ .2H ₂ O
Massa molar (g.mol ⁻¹)	145.148		1.5 x 18.016		172.172
Massa volúmica (g.cm ⁻³)	2.75		0.997		2.32
Volume (cm ³)	$\frac{145.148}{2.75}$	+	$\frac{27.024}{0.997}$	→	$\frac{172.172}{2.32}$
	52.78	+	27.10	→	74.21
Contração volúmica=	$\frac{(52.78 + 27.10) - 74.21}{52.78 + 27.10} \times 100 = 7.10\%$				

Na subsecção 3.4.2 é apresentado um estudo comparativo do processo de cura do gesso Paris e do gesso pedra. Na subsecção seguinte (subsecção 3.4.3) são caracterizados vários rácios A/P do gesso pedra. O estudo das várias misturas pretende consciencializar os técnicos de saúde da necessidade das recomendações dos fabricantes dos materiais que usam serem respeitadas.

3.4.2 Estudo comparativo entre gesso Paris e gesso pedra

3.4.2.1 Caracterização da reacção de cura

Na Figura 3.9 é apresentada a montagem experimental usada na caracterização dos gessos em estudo. Trata-se de um aparato com bastantes semelhanças ao apresentado e discutido anteriormente (Figura 3.1), residindo a maior diferença no facto de ser usado, neste caso, um cilindro metálico (3.5 cm de diâmetro e 7.0 cm de altura) com uma base amovível em substituição

do molde de silicone. Em cada ensaio o cilindro metálico foi previamente revestido com vaselina, para facilitar a remoção da amostra de gesso após a cura.

Uma outra alteração em relação à montagem experimental usada na caracterização da resina para base de dentadura e dos cimentos dentários diz respeito à utilização de duas esferas de plástico a delimitarem a rede de Bragg do designado sensor livre. Em testes preliminares verificou-se que, devido à estrutura extremamente lisa da fibra óptica, a adesão do gesso a esta era reduzida. Optou-se por usar as esferas, de modo a aumentar a área de contacto, e assim o sensor poder responder de modo mais rigoroso às alterações dimensionais que ocorressem durante o processo de cura dos gessos.

As misturas foram preparadas de acordo com as especificações dos fabricantes, sendo o rácio A/P (mL.g^{-1}) analisado 0.45 e 0.22, no caso do gesso Paris (*Arfer*) e do gesso pedra (*Plastermod*), respectivamente. Em ambos os casos houve o cuidado de adicionar o pó à água, e não o contrário, para evitar a formação de uma mistura porosa. Seguiu-se depois o período de espatulação com duração de 45 s. A aquisição de dados foi realizada durante 3 h, a cada 5 s, usando um aparato experimental semelhante ao da Figura 3.3.

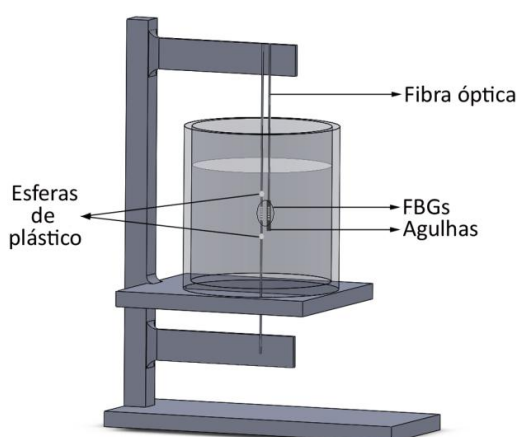


Figura 3.9 – Representação esquemática da montagem experimental usada na caracterização dos gessos dentários.

Na Figura 3.10 é apresentada a evolução da deformação com o tempo de cura, para os dois gessos dentários. Na figura seguinte encontram-se as curvas de variação de temperatura, obtidas durante o mesmo processo (Figura 3.11). Os resultados apresentados resultam da média de três ensaios independentes.

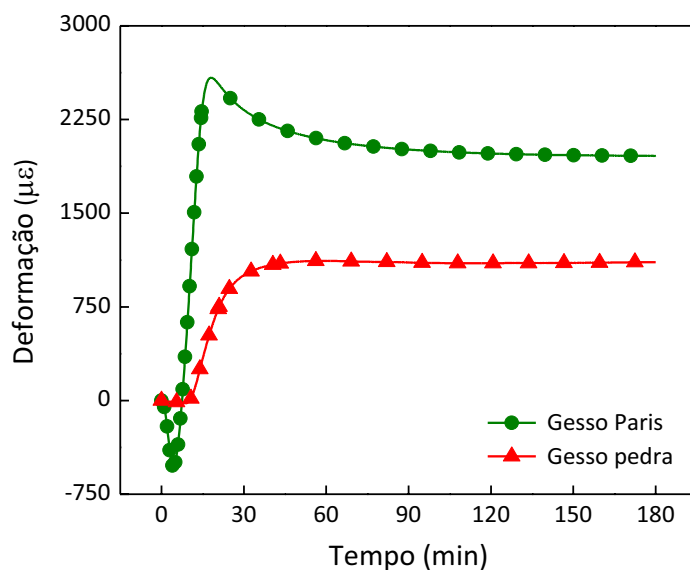


Figura 3.10 – Evolução da deformação durante a cura dos gessos Paris e pedra.

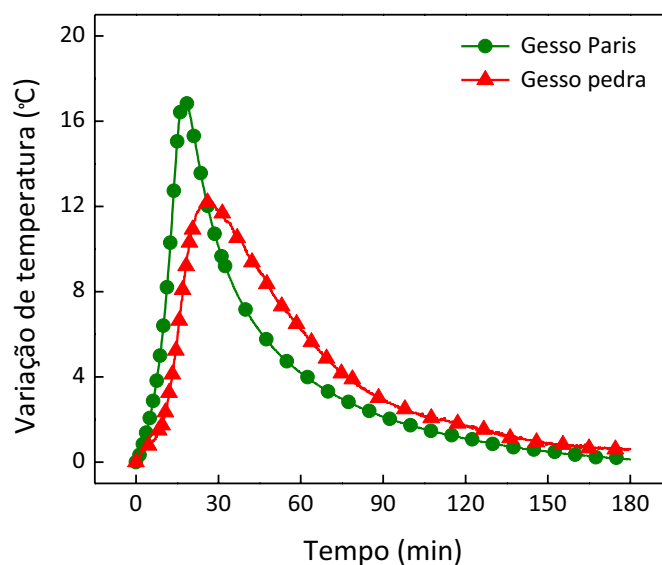


Figura 3.11 – Evolução da temperatura durante a cura dos gessos Paris e pedra.

De acordo com os resultados obtidos, o processo de cura dos dois gessos dentários em estudo, gesso Paris e gesso pedra, segue o mesmo comportamento, contudo os valores da deformação mínima, máxima e final, assim como da variação de temperatura são diferentes, como pode ser confirmado com os dados da Tabela 3.2.

Os erros apresentados na referida tabela correspondem ao desvio máximo encontrado entre os valores dos três ensaios independentes em relação ao valor médio.

Tabela 3.2 – Valores de deformação e de variação de temperatura obtidos durante o processo de cura dos dois gessos em estudo.

Tipo de gesso	Deformação ($\mu\epsilon$)			Variação térmica máxima ($^{\circ}\text{C}$)
	Mínima	Máxima	Final	
Paris	$- 528.1 \pm 43.6$	2585.6 ± 57.3	1958.6 ± 68.5	17.1 ± 0.5
pedra	$- 22.5 \pm 39.6$	1118.9 ± 49.2	1107.9 ± 47.6	12.2 ± 0.7

A cura dos gessos iniciou com um período de retraimento, pouco acentuado no caso do gesso pedra ($- 22.5 \mu\epsilon$) quando comparado com o obtido no caso do gesso Paris ($- 528.1 \mu\epsilon$). Esta contracção inicial é resultado de uma situação de equilíbrio, para o qual contribuem vários parâmetros, incluindo a força interna dos cristais a desenvolverem-se, o decréscimo da fase fluida, a porosidade, e a tensão superficial [Kusner67].

Após a contracção inicial, verificou-se um aumento significativo da deformação, acompanhado por um acentuado aumento da temperatura. No caso do gesso pedra o valor máximo de deformação é praticamente o mesmo que o valor final ($1107.9 \mu\epsilon$), sendo atingido após 45 min de ensaio. No caso do gesso Paris o valor final de deformação é obtido ao fim de aproximadamente 75 min de reacção, sendo este precedido por um período em que a deformação atinge um valor superior ($2585.6 \mu\epsilon$). Em plena expansão dos dois gessos, a temperatura retorna ao valor inicial (21°C), o que significou uma redução de aproximadamente 12.2°C e 17.1°C , no caso do gesso pedra e Paris, respectivamente.

3.4.2.2 Análise dos grãos

Para uma melhor compreensão do processo de cura dos dois gessos em estudo, recorreu-se a uma análise granulométrica, a qual foi realizada com recurso a um analisador automático de tamanho de partículas, o *Sedigraph 5100*, existente no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Este equipamento permite determinar o diâmetro esférico equivalente das partículas na gama de análise de $0.10 \mu\text{m}$ a $100.00 \mu\text{m}$.

O processo de determinação é baseado no método de sedimentação, em que é medida a taxa à qual as partículas movimentam-se por gravidade num líquido com propriedades conhecidas, neste caso concreto o hexa-meta fosfato de cálcio a 1%, tendo em conta a Lei de Stokes. A massa da partícula é medida via absorção de raios-X. Como valores de entrada foram fornecidas as

densidades dos gessos pedra e do gesso Paris, 2.73 g.cm^{-3} e 2.50 g.cm^{-3} , respectivamente [Randolph98]. Na Figura 3.12 é apresentada a distribuição da massa das partículas em função do seu diâmetro, para os dois tipos de gesso dentário analisados.

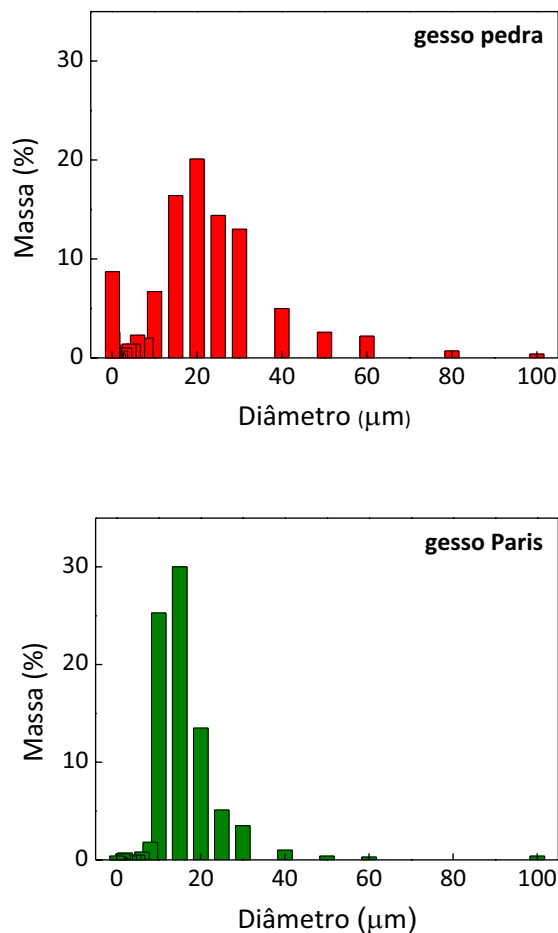


Figura 3.12 – Distribuição da massa dos grãos dos gessos em função do seu diâmetro. Superior) Gesso pedra; Inferior) Gesso Paris.

A amostra de gesso pedra revela ser constituída essencialmente (64%) por partículas com dimensões na gama 15.00 - 30.00 µm, apresentando ainda uma fracção considerável (8.7%) com 0.10 µm. No caso do gesso Paris, é essencialmente (69%) constituído por partículas na gama 10.00 - 20.00 µm. O diâmetro médio obtido para as partículas dos gessos pedra e Paris foi 22.00 µm e 15.57 µm, respectivamente. Estes resultados vão de encontro com a bibliografia consultada [Randolph98]. A diferença no tamanho médio das partículas justifica os resultados apresentados na Figura 3.10. Partículas com menores dimensões contribuem para um rácio área de contacto/volume e um número de locais de nucleação maior. Nestes casos obtém-se uma maior taxa de dissolução da fase hemi-hidratada, o que resulta numa maior expansão do material [Winkler95].

3.4.3 Caracterização de diferentes rácios água/pó do gesso pedra

3.4.3.1 Introdução

Nesta subsecção é analisada a influência do rácio A/P nas propriedades do gesso, tendo sido testados experimentalmente cinco diferentes rácios. Como material de estudo analisou-se o gesso pedra tipo IV de resistência elevada, neste caso o *Ugistone tipo IV*, da *Ugin*[®].

O intervalo de rácio de mistura recomendado pelo fabricante é 0.150 - 0.240. Quanto aos cinco rácios analisados, optou-se por 0.204, 0.216, 0.240, 0.264 e 0.276. Os dois primeiros valores correspondem, respectivamente, a um decréscimo de 15% e 10% da quantidade de água relativamente a A/P= 0.240. Os dois últimos valores equivalem a um aumento de 10% e 15% relativamente à mesma referência, não estando inseridos no intervalo recomendado pelo fabricante do gesso. A escolha dos valores dos rácios analisados esteve relacionada com o facto de, experimentalmente, não ser viável o manuseamento de uma mistura com um rácio igual ou inferior a 0.192; este valor corresponde a uma redução de 20% da quantidade de água em relação a A/P= 0.240. Em testes preliminares verificou-se que ao tentar-se encher o cilindro metálico com essa mistura de gesso formavam-se espaços vazios, em resultado da mistura ser bastante espessa, e de esta ser adicionada em pequenas porções para evitar que os sensores de Bragg partissem.

À semelhança do que foi feito para os outros materiais dentários analisados, caracterizou-se a reacção de cura do gesso dos cinco rácios (subsecção 3.4.3.2). Aproveitando o facto dos sensores de temperatura e livre estarem embebidos no gesso, determinou-se ainda o coeficiente linear de expansão térmica (subsecção 3.4.3.3).

3.4.3.2 Caracterização da reacção de cura

A montagem e aparato experimental usados para caracterizar o processo de cura dos vários rácios A/P, em termos de variação de temperatura e de deformação, foi a apresentada nas Figuras 3.9 e 3.3, respectivamente. Para cada rácio adicionou-se o pó à água, espatulou-se durante 45 s, e verteu-se a mistura no cilindro metálico. A aquisição de dados foi realizada durante 3 h, a cada 5 s. Nas Figuras 3.13 e 3.14 são apresentadas as curvas de deformação e variação de temperatura obtidas para os vários rácios analisados. Cada valor que constitui as curvas é resultado da média de cinco medidas independentes.

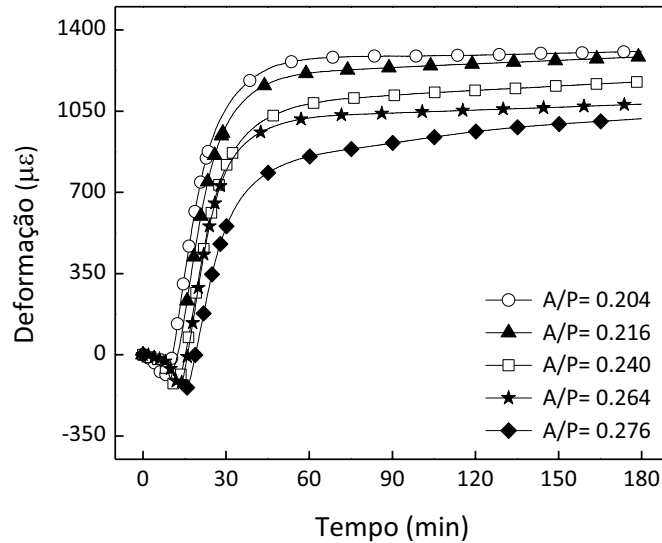


Figura 3.13 – Evolução da deformação ao longo do processo de cura do gesso pedra tipo IV, para os cinco rácios A/P.

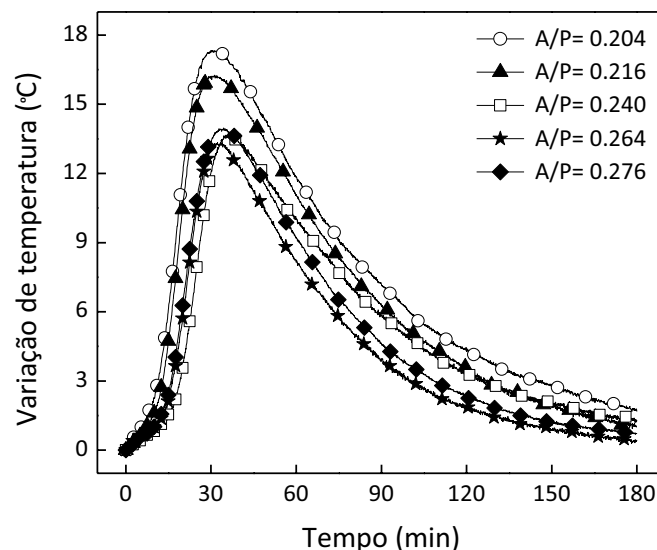


Figura 3.14 – Evolução da temperatura ao longo do processo de cura do gesso pedra tipo IV, para os cinco rácios A/P.

De acordo com os resultados obtidos, o comportamento da cura do gesso é idêntico para todos os rácios, contudo a amplitude de parâmetros como variação térmica e deformação mínima/máxima é diferente. Assim, inicialmente o gesso começou por retrair, atingindo o valor máximo durante os primeiros 15 min de ensaio. Houve depois um aumento da temperatura, o qual foi acompanhado por uma acentuada expansão do material, que continuou mesmo depois de a temperatura atingir o valor máximo e tender para o valor inicial (21 °C). Excepto para o rácio A/P= 0.276, 90% da expansão máxima foi atingida após 45 min de reacção. Attingido este valor, a expansão tendeu a manter-se praticamente constante até ao final do ensaio.

Os valores obtidos para os parâmetros mencionados anteriormente estão listados na Tabela 3.3. Os erros associados correspondem ao desvio máximo encontrado entre os cinco ensaios independentes e o valor médio. Na mesma tabela são também apresentados os valores de expansão expressos em percentagem.

Tabela 3.3 – Valores de variação térmica, deformação e expansão (%) obtidos durante o processo de cura dos cinco rácios A/P do gesso pedra.

Rácios A/P	Variação térmica máxima (°C)	Deformação mínima ($\mu\epsilon$)	Deformação máxima ($\mu\epsilon$)	Expansão (%)
0.204	17.3 ± 0.4	-91.0 ± 37.7	1308.5 ± 50.6	0.131
0.216	16.3 ± 0.9	-72.1 ± 35.4	1284.2 ± 52.4	0.128
0.240	13.7 ± 1.0	-131.5 ± 42.8	1176.7 ± 39.5	0.118
0.264	13.3 ± 1.1	-128.1 ± 52.4	1080.3 ± 11.6	0.108
0.276	13.9 ± 0.7	-152.3 ± 32.5	1017.3 ± 81.2	0.102

Os valores de amplitude térmica obtidos são resultado do calor libertado durante a reacção química entre os pós de gesso e a água, estando concordantes com a equação (3.2). De acordo com os valores da Tabela 3.3, as maiores variações térmicas foram obtidas para os rácios A/P mais baixos, a que corresponderam valores de deformação máxima mais elevados. Na Figura 3.15 está representada a dependência da variação térmica máxima em função do rácio A/P.

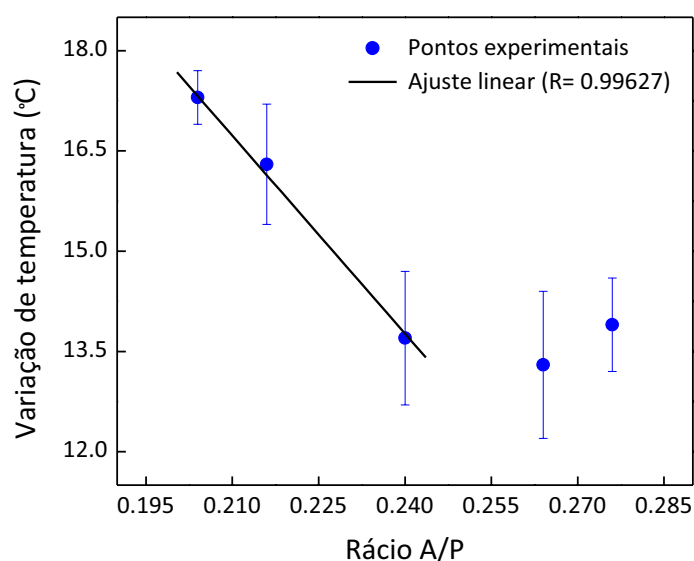


Figura 3.15 – Dependência da variação térmica máxima com o rácio A/P.

Da análise da figura anterior verifica-se que existe uma dependência linear da variação térmica em função do rácio de mistura; quanto maior o rácio, menor a variação térmica. Contudo, esta dependência apenas é obtida para os rácios inseridos no intervalo de mistura recomendado pelo fabricante do gesso.

Para valores de A/P superiores a 0.240, como é o caso de 0.264 e 0.276, e considerando os erros associados às medidas, a variação térmica em relação à temperatura inicial mantém-se constante, sendo este resultado sugestivo de uma situação de saturação.

Na Figura 3.16 é apresentada a dependência da deformação máxima obtida durante a cura do gesso em função do rácio A/P.

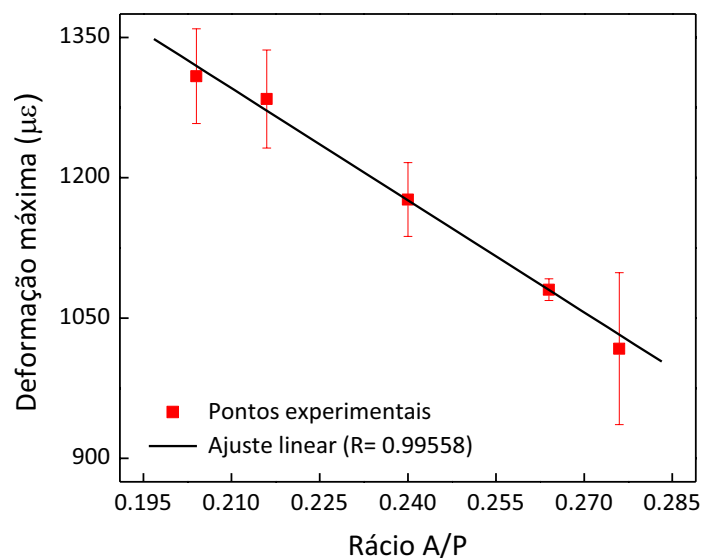


Figura 3.16 – Dependência da deformação máxima com o rácio A/P.

O aumento da deformação máxima para valores de rácio A/P mais baixos pode ser interpretado como uma consequência da colisão entre a elevada quantidade de cristais formados. Isto é, quanto maior a quantidade de água usada, menor o número de locais de nucleação formados por unidade de volume, e consequentemente menor a expansão obtida para o material [Winkler95, Craig02].

Para todos os rácios analisados a expansão linear atingida ao fim de 120 min após a mistura da água e dos pós de gesso é inferior a 0.15%, estando de acordo com a norma *ANSI/ADA Specification No. 25:2000/ISO 6873:1998*, cujo valor foi determinado com recurso a um extensómetro.

3.4.3.3 Coeficiente linear de expansão térmica

O coeficiente linear de expansão térmica é um parâmetro de bastante interesse para os profissionais dentários, na medida em que, em determinadas situações é este que compensa alguma retracção que ocorra na aplicação clínica em que o material está a ser utilizado.

Este coeficiente é definido como a deformação relativa do material, causada pelo aumento ou diminuição da temperatura em 1 °C, e é dado por:

$$\alpha_L = \frac{(l_f - l_i)}{l_i(T_f - T_i)} \quad (3.3)$$

onde l_i e l_f são a altura inicial e final da amostra, antes e depois da variação de temperatura, respectivamente. $(T_f - T_i)$ representa a variação de temperatura que causa essa deformação no material, sendo T_i e T_f a temperatura inicial e final, respectivamente.

No final do processo de cura das amostras de gesso, beneficiando dos sensores livre e de temperatura estarem embebidos no gesso, foi possível determinar o α_L . Os provetes de gesso foram cuidadosamente removidos do cilindro metálico, de modo a que os sensores de fibra óptica não partissem (Figura 3.17).



Figura 3.17 – Remoção de um provete de gesso dentário do cilindro metálico.

Depois dos provetes de gesso serem removidos dos cilindros metálicos, foram colocados no interior de uma câmara térmica (modelo *Challenge 340*, da *Angelantoni Industrie*), tendo o ensaio sido realizado em condição de humidade controlada, fixada em 60%. Variou-se a temperatura entre 20 °C e 80 °C, em incrementos de 10 °C, e para cada ponto, depois de a temperatura ter estabilizado, registaram-se os dados de ambos os sensores.

No gráfico da Figura 3.18 está representada a deformação relativa dos provetes de gesso em função da temperatura, para os cinco rácios A/P seleccionados. Na construção deste gráfico mais uma vez foi necessário subtrair o efeito da temperatura nos dados adquiridos com o sensor livre.

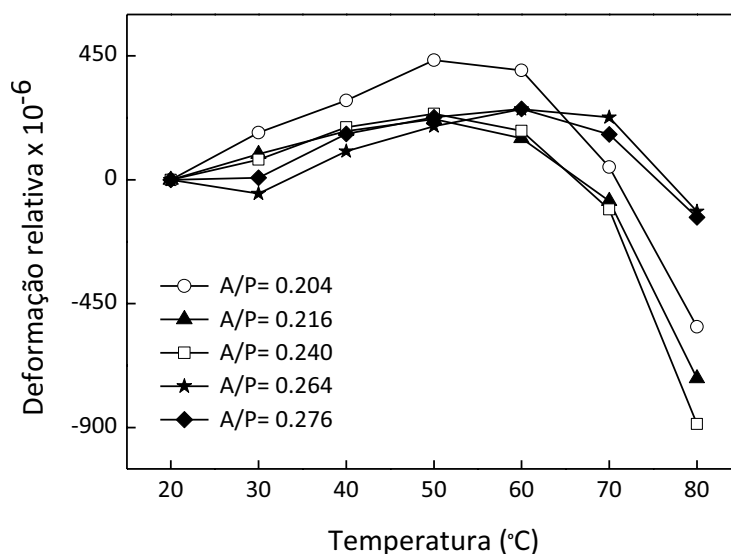


Figura 3.18 – Deformação relativa do gesso devido à variação de temperatura, para os cinco rácios A/P.

Para os valores de rácio A/P inseridos no intervalo recomendado pelo fabricante, observa-se um comportamento linear entre as temperaturas 20 °C e 50 °C. Contudo, a partir desta temperatura esta tendência é alterada, passando o gesso a retrair. No caso dos restantes dois rácios, uma ligeira contracção do material é obtida entre os 20 °C e os 30 °C, podendo este acontecimento estar associado a um processo de evaporação da água em excesso, já que apenas se verifica esta tendência no caso dos rácios que possuem maior quantidade de água. A partir dos 30 °C, o material começa a expandir, verificando-se nova retracção por volta dos 60 °C.

A alteração de comportamento aos 50 °C e 60 °C, para o caso dos três rácios mais baixos e para os restantes dois, respectivamente, pode estar relacionada com a formação de uma nova fase cristalográfica. Contudo, a carência de informação na literatura não permite confirmar este facto, sendo portanto um aspecto que deverá ser futuramente melhor investigado.

A retracção máxima dos provetes de gesso foi obtida para os três rácios que contêm menor quantidade de água. Poder-se-á associar este comportamento à evaporação de água contida na elevada quantidade de microporos que este tipo de amostra possui. Misturas mais grossas contêm uma quantidade de microporos maior do que as misturas mais finas, em resultado da colisão entre os cristais formados [Lautenschlager69].

Uma vez que no caso dos rácios não inseridos no intervalo de mistura recomendado pelo fabricante do gesso não se obteve um comportamento linear da deformação relativa num intervalo de temperaturas, a determinação do α_l não foi considerada. Para os restantes casos, o

valor do coeficiente é dado pelo declive do ajuste linear aos dados experimentais, estando os valores e respectivos desvios padrão presentes na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Valores do coeficiente linear de expansão térmica e respectivos desvios padrão, para três rácios A/P estudados.

Rácios A/P	Coefficiente linear de expansão térmica ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
0.204	14.2 ± 0.7
0.216	7.4 ± 0.8
0.240	8.4 ± 0.9

O valor mais elevado de α_L foi obtido para o rácio A/P= 0.204, sendo este cerca do dobro em relação aos resultados obtidos para os restantes rácios considerados.

Embora hajam alguns aspectos que devam ser melhor clarificados, como é o caso da possível formação de uma nova fase cristalográfica, a análise de vários rácios com sensores de Bragg permitiu verificar que existem condições fronteira bem definidas, neste caso verificadas para o rácio A/P= 0.240. Quer no caso da variação de temperatura máxima obtida durante a cura do material, como da determinação do α_L , foram obtidos diferentes comportamentos para os rácios superiores a 0.240. Este valor corresponde ao limite de mistura recomendado pelo fabricante do gesso, sendo os resultados deste trabalho reveladores da importância que tem os profissionais de saúde seguirem as recomendações sugeridas pelos fabricantes dos materiais que utilizam.

3.5 Conclusões

Neste capítulo foi demonstrado o uso de redes de Bragg uniformes como sensores de deformação e temperatura. Estas foram aplicadas na caracterização de diversos materiais dentários, nomeadamente resina para base de dentadura, cimentos e gessos dentários. Para todos os materiais determinaram-se as variações dimensionais e térmicas que ocorreram durante a reacção de polimerização/cura do material. No caso particular do gesso pedra foram ainda analisados vários rácios A/P e determinado o α_L .

A resina para base de dentadura analisada foi o PMMA, e neste caso, após a reacção de polimerização obteve-se uma contracção linear de 0.8%. Teoricamente, devido à diferença de densidades entre o MMA e o PMMA ocorre uma redução volúmica de 21%. Como neste caso

apenas foi analisada uma direcção, os valores obtidos são insuficientes para comparar com o teórico.

No caso dos cimentos foram estudadas duas categorias, nomeadamente cimento ionómero de vidro e cimento resinoso. Ao fim de 150 min de reacção química, o cimento ionómero de vidro apresentava uma contracção cerca de 80% superior à obtida no caso do cimento resinoso, e de acordo com os resultados obtidos, a tendência era para continuar a retrair. Este resultado confirma que cada material tem as suas propriedades, e que o êxito de uma prática clínica depende, em parte, da adequada selecção do material a ser usado.

Em relação aos gessos dentários, numa primeira fase compararam-se dois tipos, neste caso gesso pedra e gesso Paris. A análise granulométrica revelou que o gesso pedra e o gesso Paris são essencialmente constituídos por partículas com diâmetros médios de 22.00 μm e 15.57 μm , respectivamente. O tamanho das partículas que constituem o material é determinante no valor máximo de expansão do mesmo. Partículas com menores dimensões permitem a formação de um maior número de cristais por unidade de volume, e conseqüentemente valores de expansão mais elevados.

A análise de cinco rácios A/P, dois deles não incluídos no intervalo recomendado pelo fabricante do produto, permitiu verificar que quanto maior o rácio A/P, menor a expansão máxima do material. Com este resultado pode-se concluir que uma alteração na quantidade de água usada na preparação da mistura influencia a expansão. Contudo, os resultados obtidos para este parâmetro ao fim de 120 min após o início de mistura foram inferiores a 0.15%, estando de acordo com a norma *ANSI/ADA Specification No. 25:2000/ISO 6873:1998*, cujo valor foi determinado com recurso a um extensómetro.

Em relação à deformação relativa dos provetes de gesso quando sujeitos a variações térmicas, diferentes comportamentos foram obtidos durante o aquecimento, incluindo expansão e retracção das amostras. Supõe-se que este acontecimento seja resultado da formação de uma nova fase cristalográfica, porém é aconselhável um estudo mais aprofundado para esclarecimento deste fenómeno. No que diz respeito ao α_L , não foi possível determinar o valor para o caso dos rácios não incluídos no intervalo de mistura recomendado pelo fabricante do gesso, por não apresentavam um comportamento linear num determinado intervalo de temperaturas. Nos restantes casos, o rácio A/P= 0.204 foi o que apresentou o maior valor ($14.2 \pm 0.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Os valores mais elevados de variação térmica, deformação e α_L foram obtidos para o rácio

$A/P = 0.204$; este corresponde, aproximadamente, ao valor médio do intervalo de mistura recomendado pelo fabricante do gesso. A aplicação de sensores de Bragg no estudo de vários rácios A/P comprovou que existem condições fronteiras, que neste caso correspondem ao limite de mistura recomendado pelo fabricante do produto, sendo por isso recomendável obedecer a essas orientações.

Para concluir, a tecnologia utilizada, nomeadamente sensores de Bragg gravados em fibra óptica, revelou ser uma ferramenta importante no fornecimento de informação sobre o comportamento de diversos materiais dentários, quer em termos de variação térmica (sensor de temperatura), como dimensional (sensor de deformação). A cada material correspondem propriedades e características distintas, e como tal o critério de selecção de qualquer um deles depende do seu uso e das propriedades físicas/mecânicas necessárias a cada aplicação clínica em particular. Os resultados obtidos revelaram ainda ser importante seguir as orientações dos fabricantes dos produtos a usar.

Embora a tecnologia tenha sido aplicada apenas no estudo de uma resina, de cimentos, e de gessos, esta poderá ser utilizada na caracterização de muitos outros materiais dentários/médicos. Para além disso, estes sensores podem representar uma importante ferramenta para os produtores dos materiais; o facto de permitirem uma monitorização em tempo real possibilita a sua utilização durante o processo de produção dos mesmos, quer no controlo, quer no desenvolvimento de novos produtos.

Depois de ter sido demonstrado o uso de redes de Bragg uniformes como sensores de temperatura e deformação, no capítulo que se segue (Capítulo 4) serão apresentados dispositivos para medição destes parâmetros e ainda do índice de refração, baseados neste caso em redes de Bragg inclinadas.

Capítulo 4

Sensores de índice de refração baseados em TFBGs

4.1 Introdução

O índice de refração é um parâmetro de bastante interesse para campos de aplicação tão diversos como a biologia, química, medicina, investigação forense e indústria petrolífera. A monitorização deste parâmetro pode fornecer informação relativa à presença/ausência de determinadas substâncias [Lam09, Tan10], processo de cura de materiais [Buggy07, Dimopolous09, Bilro10], qualidade de produtos alimentares/petrolíferos [Mutanen07, Abe10b, Libish11], e até mesmo diagnósticos clínicos [Meng09].

Muitos dos refractómetros usados hoje em dia derivam do refractómetro de Abbe [Niemczyk80]. Este equipamento permite medir o RI de líquidos e sólidos, por determinação das alterações no ângulo de reflexão interna total de um prisma de elevado índice, com o qual o material de RI desconhecido é colocado em contacto.

Embora esses instrumentos possam fornecer medidas com uma resolução considerável (até 1×10^{-5}), alguns deles apresentam limitações práticas relativas ao tamanho do equipamento, tipo e características da amostra a analisar, e possibilidade de interrogação remota. Por isso, na última década tem-se assistido ao aparecimento de um número crescente de refractómetros

baseados em fibra óptica. O princípio de funcionamento destes dispositivos tem por base diferentes fenómenos, como por exemplo a reflexão de Fresnel [Dimopolous09], plasmões de ressonância [Liang10, Bhatia11] e onda de campo evanescente. Desta classe fazem parte os refractómetros baseados em redes de período longo (*Long Period Grating*, LPG) [Zhu08, Simões11], redes de Bragg em fibra óptica corroída [Andreev08, Frazão09] e redes de Bragg inclinadas [Chan07, Jin10]. Relativamente aos refractómetros em fibra óptica, há ainda a referir os desenvolvidos em fibra óptica polimérica [Ribeiro02, Nath08, Bilro10].

Depois de ter sido demonstrado o uso de redes de Bragg uniformes como sensor de temperatura e deformação (Capítulo 3), neste capítulo são apresentados quatro sensores para medição do RI, baseados numa única TFBG. Na secção que se segue (secção 4.2) é descrito o processo que conduziu ao desenvolvimento de um sensor de RI baseado numa TFBG. Essa descrição inclui a referência à gravação da TFBG, procedimento adoptado na caracterização da rede e montagem experimental utilizada. Na secção 4.3, para além de ser medido o RI, o sensor desenvolvido permite também monitorizar a deformação. O princípio de funcionamento do sensor apresentado na secção 4.4 é análogo ao do sensor da secção 4.3, contudo neste caso é explorada a possibilidade de medir-se, simultaneamente, RI e temperatura. Na secção 4.5 é implementado um sensor multiparâmetro para monitorização de RI, deformação e temperatura baseado nos sensores discutidos anteriormente. O dispositivo foi validado em ambiente laboratorial.

4.2 Sensor para medição do índice de refração

Nesta secção é apresentado um sensor para medição do RI baseado numa rede inclinada. Na literatura existem já documentados exemplos de vários dispositivos para o mesmo fim, também eles construídos com recurso a TFBGs.

É o caso do sensor proposto por Laffont e Ferdinand, em que o RI foi determinado através do cálculo da área do espectro de transmissão da rede (*Area*). Estes investigadores desenvolveram um algoritmo para definir as curvas superior e inferior que delimitavam os modos da bainha do espectro. Com uma rede com 16° de inclinação e 8 mm de comprimento, obtiveram uma resolução em RI de 1×10^{-4} na gama de índices de refração 1.3200 - 1.4400 [Laffont01].

Caucheteur e Mégret apoiando-se no estudo anterior apresentaram um sensor cuja técnica de modulação, para além de ser baseada na monitorização global dos modos da bainha do espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada, teve ainda em consideração a computação de dois

parâmetros estatísticos, nomeadamente assimetria (terceiro momento centrado) e curtose (quarto momento centrado) [Caucheteur05b]. O primeiro parâmetro é uma medida da igualdade ou da desigualdade da distribuição dos valores, e o segundo é um indicador do achatamento da distribuição, determinado frequentemente em relação à distribuição normal. Estes investigadores ao calcularem a área ocupada pelos modos de ressonância da bainha através do método apresentado em [Laffont01], e ao normalizarem esses valores ($Area_{norm}$) usando como referência ($Area_{ref}$) a área obtida quando a rede estava rodeada por ar (RI= 1.0000), verificaram que para valores distintos de RI obtinham o mesmo valor de $Area_{norm}$. O cálculo dos parâmetros estatísticos, assimetria e curtose, permitiu anular a ambiguidade do valor da $Area_{norm}$, e ainda melhorar a gama de sensibilidade do sensor, neste caso de 1.3200 - 1.4400 para 1.0000 - 1.4500, sendo a resolução em RI de 2×10^{-4} . Embora tenham sido testadas redes com diferentes inclinações, de 1° a 6° , estes resultados foram obtidos para uma rede com 4° de inclinação e 20 mm de comprimento. O ângulo seleccionado resultou de um compromisso entre a melhor sensibilidade ao RI e a menor resposta do sensor à curvatura [Caucheteur05b].

Em 2007, Chan *et al.* demonstraram ser possível determinar o valor do RI a partir da diferença do comprimento de onda de um determinado modo de ressonância da bainha em relação ao comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo. Tal como foi discutido no Capítulo 2, o modo de ressonância do núcleo é insensível ao RI, contudo o comprimento de onda deste modo funcionava como referência. Com uma rede de 4° de inclinação e 10 mm de comprimento obtiveram uma sensibilidade de 1×10^{-4} na gama de índices 1.2500 - 1.4400 [Chan07].

Uma outra metodologia usada para determinar o RI consiste em monitorizar as perdas dependentes de polarização (*Polarization Dependent Loss*, PDL), resultantes da birrefringência causada pelo próprio processo de gravação da rede inclinada [Caucheteur08]. Estes investigadores embora reconhecessem que os sensores propostos por Laffont e Ferdinand [Laffont01] e Chan *et al.* [Chan07] apresentavam boa sensibilidade ao RI, e ainda reduzida sensibilidade à temperatura, consideravam que para a gama de índices de refração 1.3300 - 1.4500 as técnicas usadas requeriam a análise de um intervalo de comprimentos de onda de algumas dezenas de nanómetros do espectro da rede de Bragg inclinada, o que em medidas dinâmicas tornar-se-iam procedimentos demasiados morosos. Analisando apenas um nanómetro em comprimento de onda do espectro, e monitorizando a amplitude das PDL em função do índice de refração, estes investigadores obtiveram com uma 6° TFBG uma resolução de 1×10^{-3} , na gama de índices de refração 1.280 - 1.450 [Caucheteur08].

Guo *et al.* propuseram um refractómetro baseado no re-acoplamento dos modos contrapropagantes da bainha no núcleo, em resultado da fusão desalinhada numa secção da fibra óptica que antecede a rede de Bragg inclinada. A potência reflectida nos modos da bainha difere consoante o RI do meio externo, enquanto a potência reflectida no modo de ressonância do núcleo mantém-se inalterada, podendo ser usada como uma referência para compensar possíveis flutuações na potência da fonte. Esta configuração para além de não requerer um sistema de medida em comprimento de onda trabalha em reflexão [Guo09b]. Este princípio de funcionamento foi também explorado por Jin *et al.*, contudo neste caso o re-acoplamento dos modos ocorre por inserção de uma pequena secção de fibra óptica multimodo (2 mm) entre a fibra óptica monomodo e a rede de Bragg inclinada [Jin10].

A solução apresentada por Miao *et al.* é, na opinião destes, de baixo custo, compacta e com uma técnica para determinação do RI bastante simples, uma vez que consiste em medir com um fotodetector a potência óptica transmitida. Com uma rede de 8° de inclinação e 15 mm de comprimento estes investigadores conseguiram discriminar variações de RI de 1×10^{-4} , na gama 1.3723 - 1.4532 [Miao09].

Shao *et al.* propuseram um sensor de índice de refração cujo princípio de funcionamento baseou-se no fenómeno dos plasmões de ressonância. Ao utilizarem uma rede com 10 mm de comprimento e 10° de inclinação, revestida com um filme de ouro com uma espessura de 50 nm, estes investigadores verificaram que pela variação de uma unidade de índice de refração obtinham um desvio no comprimento de onda dos modos de ressonância do plasmão de 571.5 nm [Shao10a].

O sensor apresentado nesta secção baseia-se numa rede inclinada gravada em fibra óptica fotossensível (*FiberCore PS1250/1500*), por inclinação da máscara de fase e com um laser de KrF a emitir a 248 nm. A descrição deste procedimento foi anteriormente apresentada nas subsecções 2.3.1.1 e 2.3.2.2 (Capítulo 2). A fotossensibilidade da fibra óptica foi melhorada através de um processo de hidrogenização, que ocorreu durante duas semanas, a uma pressão de 150 bar, à temperatura ambiente.

A resultante TFBG tinha 8° de inclinação e 15 mm de comprimento, e após a gravação foi submetida a um processo de aquecimento (*“annealed”*) a 80 °C, durante 24 h, para remoção do hidrogénio residual, e para que as propriedades ópticas da rede pudessem estabilizar. Os espectros da TFBG foram obtidos com um analisador de redes óptico (*Optical Network Analyser*,

ONA), com uma resolução em comprimento de onda de 4.1 pm, e uma resolução em espectro de transmissão de 0.02 dB. Os espectros de reflexão e de transmissão da referida rede foram apresentados na Figura 2.8, Capítulo 2.

Na Figura 4.1 é mostrado um esquema da montagem experimental usada na caracterização da rede de Bragg inclinada. De um modo sucinto, a fibra que continha a TFBG foi colocada dentro de um tubo cilíndrico de vidro, cujas faces continham um êmbolo de silicone, nos quais foi introduzida uma agulha hipodérmica. Através destas atravessou-se a fibra óptica que continha a rede inclinada. As duas extremidades da fibra foram coladas com cianoacrilato, de um lado a um suporte fixo, e do outro a um suporte que possuía um estágio de translação. No cilindro de vidro existem dois orifícios, um para a entrada das soluções, e outro que possui um sistema com torneira que permite a saída controlada dos líquidos. Todo o aparato experimental foi montado numa placa metálica de aço.

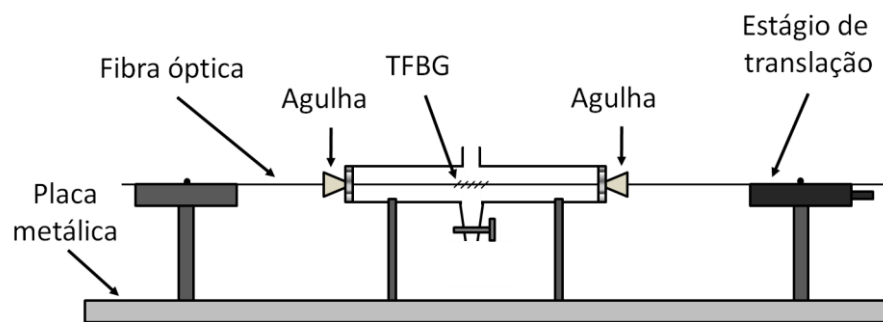


Figura 4.1 – Representação esquemática da montagem experimental usada na caracterização do sensor.

A montagem experimental esquematizada na figura anterior foi colocada dentro de uma câmara térmica (modelo *Challenge 340*, da *Angelantoni Industrie*), tendo os ensaios sido realizados em condições controladas de temperatura e deformação, neste caso a 20 °C e 294 $\mu\epsilon$.

Como líquidos de imersão usaram-se soluções aquosas de glicerina com diferentes concentrações. O RI das soluções foi medido a 20 °C, a um comprimento de onda de 590 nm, usando um refractómetro de Abbe com uma resolução de 1×10^{-3} (modelo *AR4D*, da *Krüss Optronic*). A gama de índices de refração obtida e usada na caracterização da rede foi 1.332 - 1.467 (@ 590 nm).

Uma vez que o ensaio foi realizado a um comprimento de onda próximo de 1555 nm, e os índices de refração das soluções de glicerina foram determinados com o refractómetro de Abbe a um comprimento de onda de 590 nm, tornou-se necessário estimar o índice de refração das soluções a 1555 nm.

Dependência do índice de refração com o comprimento de onda

O valor do RI a um determinado comprimento de onda λ pode ser estimado a partir da Equação de Cauchy:

$$RI^2(\lambda) = 1 + A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (4.1)$$

onde A , B e C são os coeficientes de Cauchy, e λ o comprimento de onda ao qual se pretende saber o RI.

Conhecendo-se o RI da solução a três comprimentos de onda distintos, e por resolução de um sistema de três equações a três incógnitas, é possível calcular-se o valor de A , B e C . Substituindo os valores dos coeficientes na equação (4.1), obtém-se o valor do RI ao comprimento de onda pretendido.

Como não foi possível reunir as condições experimentais necessárias à determinação do RI das soluções de glicerina a três comprimentos de onda distintos, e assim poder-se estimar o valor deste parâmetro a 1555 nm, efectuou-se a correcção do RI com base em *óleos de Cargille*. O estudo foi realizado com recurso a uma folha de cálculo em *Excel*, fornecida pela *Cargille Labs* aquando da aquisição de algumas amostras de óleos. Consoante o comprimento de onda de entrada (comprimento de onda ao qual se pretende conhecer o RI), são calculados e devolvidos os valores dos coeficientes de Cauchy e do valor do RI a esse comprimento de onda. A folha de cálculo fornece automaticamente dados para todos os óleos comercializados pela empresa.

Na Figura 4.2 é apresentado o valor do RI de diferentes *óleos de Cargille* a diferentes comprimentos de onda. Foram considerados nove óleos, seleccionados de modo a que fosse abrangida a gama de RI das soluções aquosas de glicerina usadas na caracterização da rede de Bragg inclinada. O RI foi estimado a sete comprimentos de onda distintos, compreendidos entre 590 nm, comprimento de onda a que o RI das soluções de glicerina foi determinado, e 1560 nm (comprimento de onda de trabalho do sensor de fibra óptica \approx 1555 nm). Para facilitar a visualização da tendência dos resultados os pontos determinados com recurso à folha de cálculo em *Excel* foram unidos a tracejado.

De acordo com os resultados da referida figura, o RI diminui à medida que aumenta o comprimento de onda ao qual é medido, em resultado da variação de velocidade com que se propaga a luz aos diferentes comprimentos de onda.

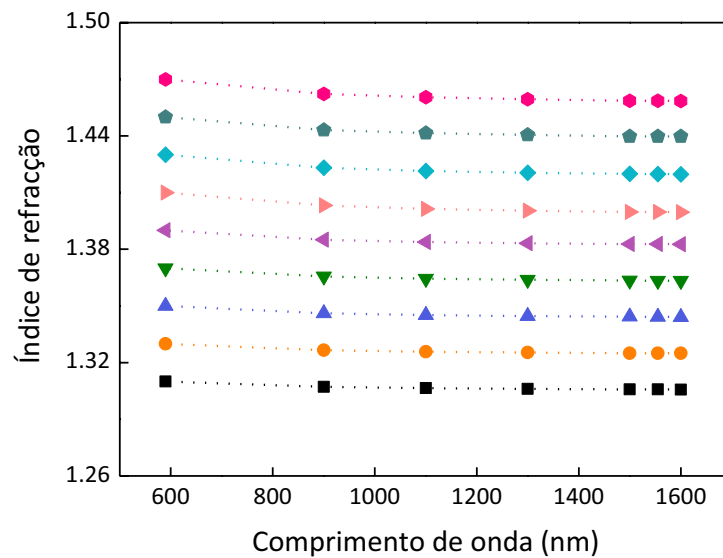


Figura 4.2 – Índice de refração em função do comprimento de onda ao qual é medido.

A diferença entre o RI determinado a 590 nm (comprimento de onda a que foi medido o RI das soluções de glicerina) e 1555 nm (comprimento de onda de trabalho do sensor) é apresentada nas Figuras 4.3 e 4.4. Com o intuito de apresentar um número maior de dados foram considerados vinte e um óleos de *Cargille*, em vez dos nove com os quais foi construído o gráfico da figura anterior (Figura 4.2).

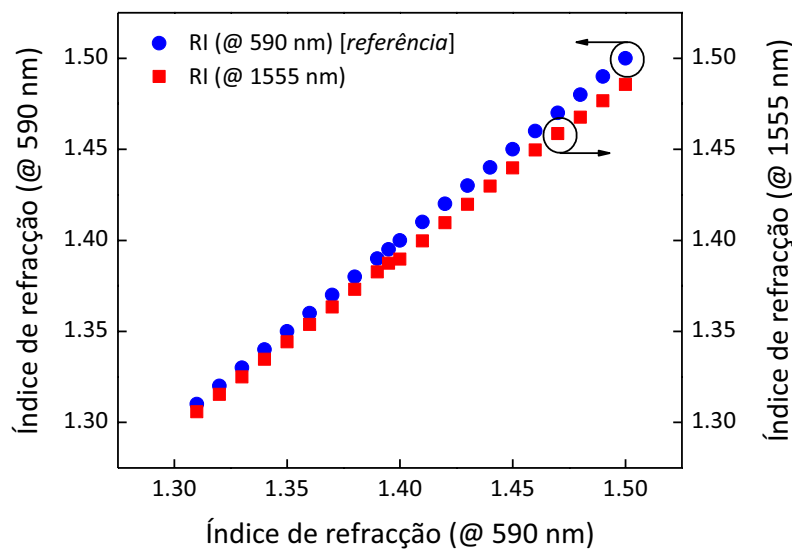


Figura 4.3 – Índice de refração determinado a 590 nm e a 1555 nm.

Os resultados da figura anterior aparentemente revelam que, à medida que o índice de refração aumenta, a diferença entre o valor obtido a 590 nm e 1555 nm também aumenta. Na Figura 4.4 é quantificada a discrepância.

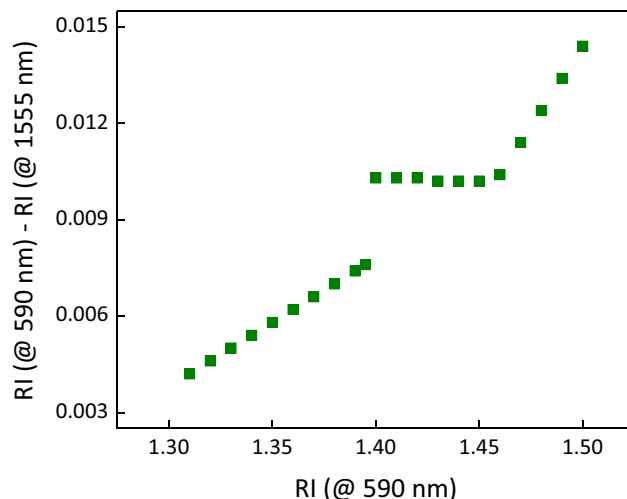


Figura 4.4 – Diferença entre o índice de refração estimado a 590 nm e a 1555 nm.

A diferença entre o RI determinado aos comprimentos de onda em análise apresenta uma dependência linear no intervalo $1.310 \leq \text{RI} \leq 1.395$ (@ 590 nm). Após este valor, há um acréscimo acentuado nessa diferença, que se mantém praticamente constante para $1.400 \leq \text{RI} \leq 1.450$ (@ 590 nm). Para $1.460 \leq \text{RI} \leq 1.500$ (@ 590 nm) observa-se novamente uma dependência linear.

Os resultados da figura anterior foram usados para determinar o valor do RI das soluções de glicerina a 1555 nm. A gama de RI usada para caracterizar a TFBG foi 1.327 - 1.456 (@1555 nm). Os valores de RI referenciados futuramente neste documento dizem respeito a valores estimados a esse comprimento de onda.

Retomando a questão do sensor de RI baseado na TFBG, na Figura 4.5 são apresentados os espectros de transmissão da rede obtidos quando esta foi imersa em seis soluções de glicerina com diferentes índices de refração. De acordo com os resultados da referida figura, à medida que o RI do meio externo aumenta, observa-se uma diminuição da rejeição dos modos de ressonância da bainha de ordens mais altas, acabando por desaparecerem, até ao ponto em que apenas dois modos permanecem no espectro de transmissão, nomeadamente o modo de ressonância do núcleo e o modo fantasma. Este comportamento ocorre porque, quando o RI aumenta e se aproxima do $n_{eff,bnh}^i$, o $i^{\text{ésimo}}$ modo correspondente torna-se fracamente guiado. Quando o RI iguala o $n_{eff,bnh}^i$, os modos da bainha deixam de estar disponíveis, dando origem a modos radiados. Para valores de RI superiores a $n_{eff,bnh}^i$, reaparece progressivamente um conjunto de ressonâncias, não devido à reflexão total, mas como resultado da reflexão de Fresnel [Laffont01, Laffont08].

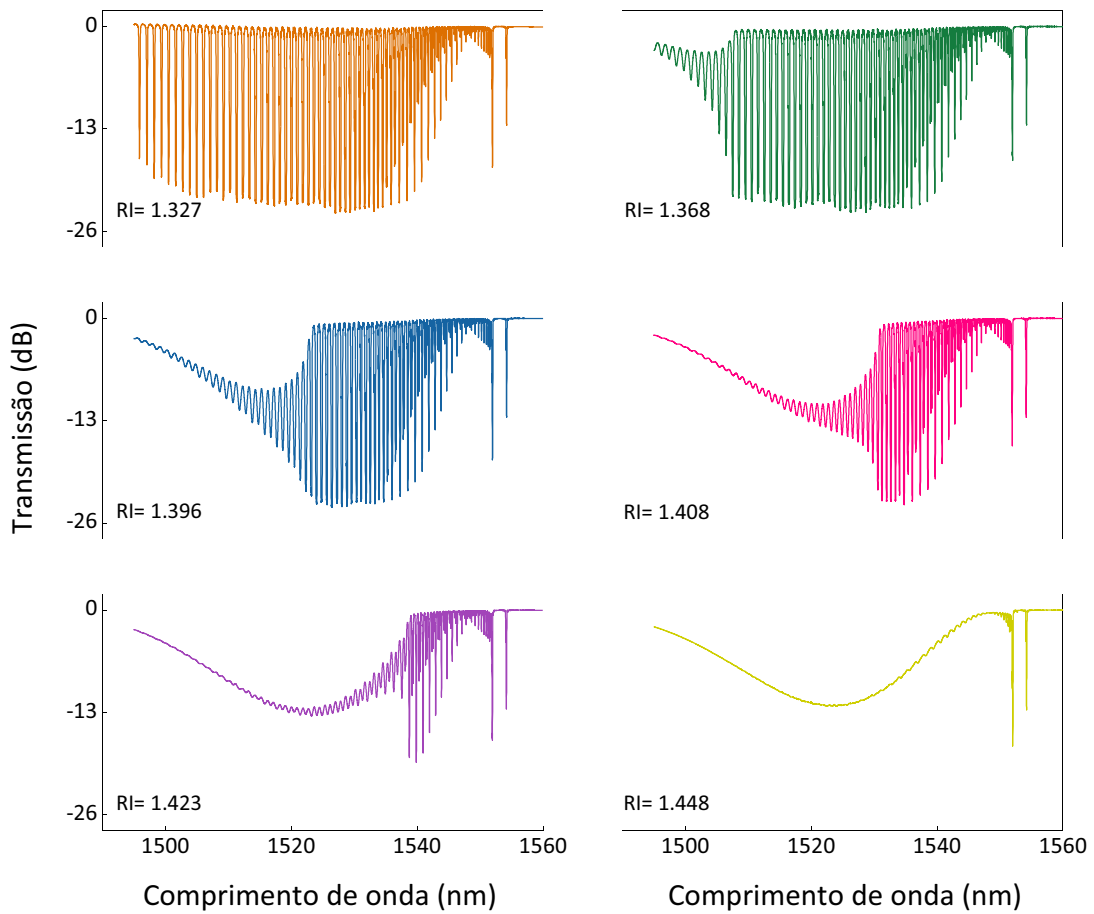


Figura 4.5 – Espectros de transmissão da 8ª TFBG imersa em soluções de glicerina com diferentes índices de refração.

Inspirado no trabalho de Laffont e Ferdinand [Laffont01], a sensibilidade do sensor ao RI foi determinada com base na área que o espectro de transmissão da TFBG ocupa. Contudo, tal como será descrito, o método proposto não requer algoritmos que determinem as curvas superior e inferior que delimitam os modos de ressonância, tornando-o por isso uma técnica de modulação do sinal óptico mais simples que a proposta em [Laffont01].

Assim, converteu-se o espectro de transmissão expresso em dB (T_{dB}) na escala linear (T_{linear}), através da expressão:

$$T_{linear} = 10^{\frac{T_{dB}}{10}} \quad (4.2)$$

Seguidamente determinou-se a área do espectro de transmissão, a qual é dada por:

$$Area = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} T_{linear}(\lambda) d\lambda \quad (4.3)$$

onde λ_i e λ_f representam os limites da gama de comprimentos de onda analisados, neste caso 1595.500 nm e 1558.000 nm, respectivamente. Na Figura 4.6 é ilustrado um exemplo do cálculo da área do espectro de transmissão da TFBG. Neste caso particular o sensor foi imerso numa solução de glicerina com RI= 1.396.

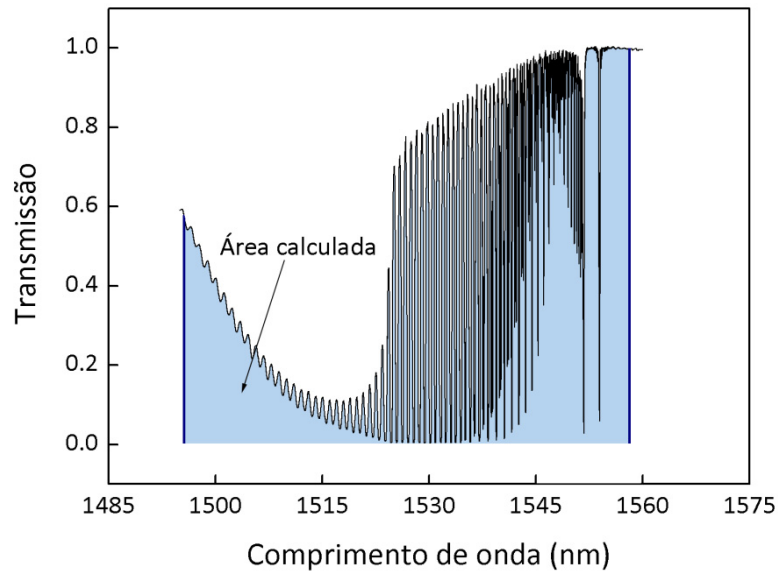


Figura 4.6 – Cálculo da área do espectro de transmissão para uma solução de glicerina com RI= 1.396.

O passo seguinte consistiu em normalizar os valores de $Area$ usando como $Area_{ref}$ a área obtida quando a rede de Bragg inclinada estava imersa numa solução com RI= 1.327. Na Figura 4.7 é apresentada a área normalizada dos espectros de transmissão em função do índice de refração.

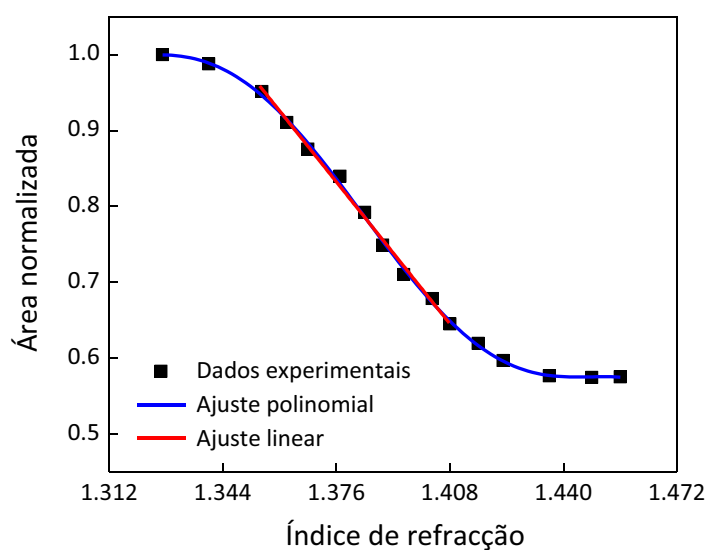


Figura 4.7 – Determinação da sensibilidade da 8° TFBG ao índice de refração.

Quando o RI aumenta de 1.327 a 1.456, a $Area_{norm}$ diminui de 1 para 0.5754. O melhor ajuste encontrado para os dados experimentais foi obtido através de uma expressão polinomial de 5ª ordem. Contudo, caso se considere uma gama de índices de refração mais estreita, por exemplo, $1.355 \leq RI \leq 1.408$, pode-se considerar uma aproximação linear ($R=0.99725$). Neste caso o RI é dado por:

$$RI = -0.1708Area_{norm} + 1.5180 \quad (4.4)$$

O erro associado à medição do RI ($\Delta(RI)$) pode ser determinado através da análise da propagação de erros. Este é obtido a partir do erro do declive do ajuste linear considerado (Δm), e do erro associado à determinação da $Area_{norm}$ ($\Delta Area_{norm}$), de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta(RI) = \sqrt{\left(\frac{\partial RI}{\partial m}\right)^2 \cdot \Delta m^2 + \left(\frac{\partial RI}{\partial Area_{norm}}\right)^2 \cdot \Delta Area_{norm}^2} \quad (4.5)$$

O erro da área ($\Delta Area$) é dado pelo produto entre o mínimo passo do comprimento de onda, neste caso 4.1 pm, e o mínimo passo na potência do equipamento de medida, neste caso $10^{0.02 \text{ dB}/10}$. Como os resultados apresentados foram normalizados, então o $\Delta Area_{norm}$ é dado por $\Delta Area/Area_{ref}$, obtendo-se $\Delta(RI) = 2.9 \times 10^{-3}$. Este era um resultado expectável, dado que foi usado como referência para medir este parâmetro um refractómetro com uma resolução de 1×10^{-3} .

Para demonstrar que a resolução do sensor em RI pode ser melhorada caso seja usada uma referência com melhor resolução (Figura 4.8), usou-se um *óleo de Cargille* ($RI = 1.4137$ a 20°C) cujo RI é conhecido com uma resolução de 1×10^{-4} . Variando a temperatura em pequenos passos obtiveram-se pequenas variações de RI. O coeficiente termo-óptico do óleo era $-0.000403^\circ\text{C}^{-1}$.

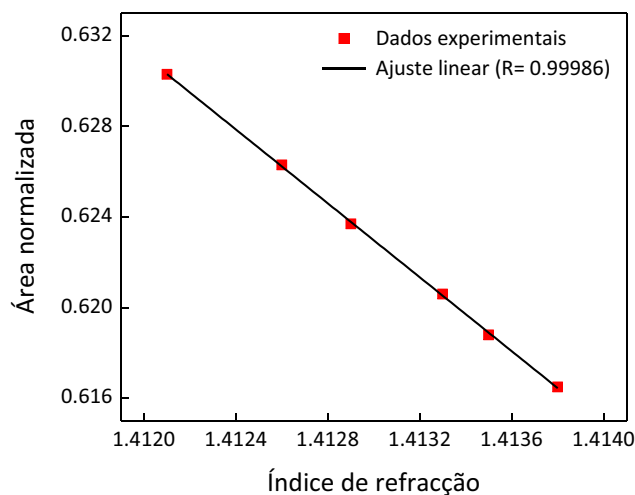


Figura 4.8 – Área normalizada em função do índice de refração de um *óleo de Cargille*.

Aplicando novamente a equação (4.5), obtém-se uma resolução de 5.7×10^{-4} , o que comprova que a principal fonte de erro na determinação do RI é o método de medida usado como referência.

Em síntese, nesta secção apresentou-se um sensor de índice de refração baseado na determinação da área ocupada pelos modos de ressonância de uma TFBG com 8° de inclinação. Com o sensor desenvolvido é possível discriminar variações de índice de refração de 5.7×10^{-4} . Possivelmente este valor pode ainda ser melhorado, caso se utilize um método como referência com uma resolução superior a 1×10^{-4} . Devido a limitações experimentais não foi possível realizar esse ensaio, no entanto sugere-se como trabalho futuro (Capítulo 7).

4.3 Sensor para medição simultânea do índice de refração e da deformação

No campo das células, tem interesse monitorizar o RI, na medida em que a detecção de substâncias tóxicas e de várias doenças pode ser baseada na medição deste parâmetro. Por outro lado, uma alteração nos valores previstos de deformação, causada pelo desenvolvimento das células, pode ser indicativo de motilidade celular [Wang09]. Embora não esteja relacionado com o enfoque dado a este trabalho, a engenharia civil é outra área com interesse na determinação simultânea do RI e deformação. Quando aplicado numa situação de monitorização estrutural, o sensor pode fornecer informações relativamente ao aparecimento e/ou evolução de fissuras [Lima08], e à infiltração de determinados iões, por exemplo cloreto, associados à degradação e à corrosão da estrutura [Lam09].

Que se tenha conhecimento, na literatura existe apenas um único sensor em fibra óptica que possibilita a medição simultânea do RI e da deformação, desenvolvido por Liehr e Krebber. Trata-se de um dispositivo adequado para monitorização distribuída, baseado em medidas de reflectometria óptica incoerente no domínio da frequência [Liehr10].

Nesta secção é apresentado um sensor baseado numa única TFBG, para monitorização simultânea do RI e da deformação. A sensibilidade ao RI foi determinada na secção anterior, por cálculo da área ocupada pelo espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada. No Capítulo 2 foi discutida a insensibilidade do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo a variações de RI, na Figura 4.9 são apresentados resultados experimentais que comprovam esse facto.

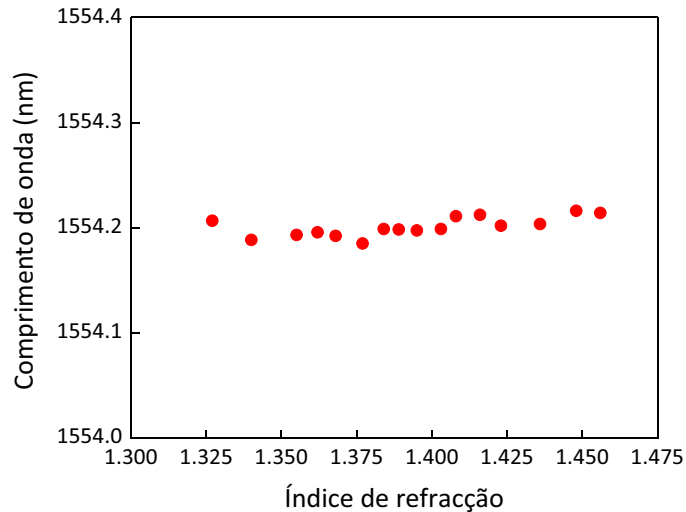


Figura 4.9 – Comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo em função do índice de refração.

A sensibilidade à deformação foi determinada por monitorização do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo em função da deformação. Para isso a rede inclinada foi sujeita a diferentes deformações, de $0 \mu\epsilon$ a $1464 \mu\epsilon$, em incrementos de $244 \mu\epsilon$, com recurso ao estágio de translação (Figura 4.1). Na Figura 4.10 são apresentados os espectros de transmissão da rede imersa numa solução com RI= 1.377, para três situações de deformação.

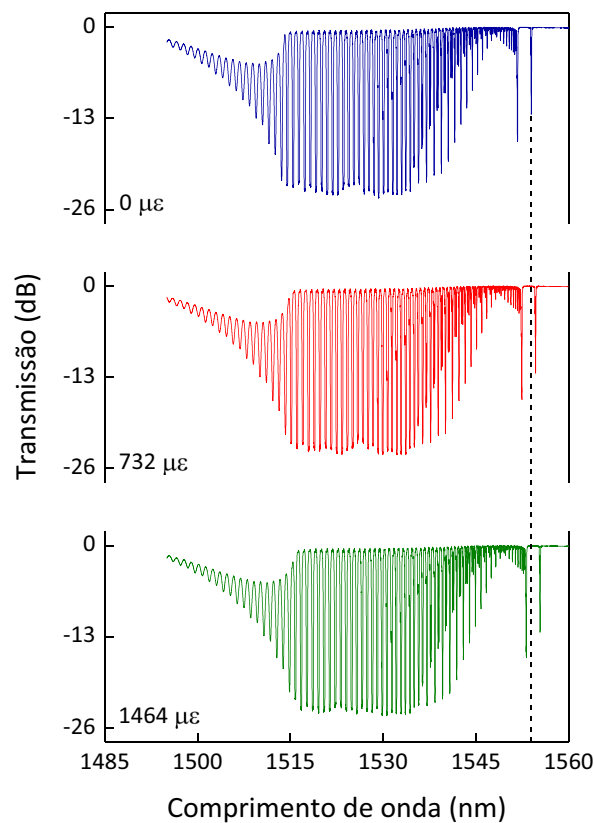


Figura 4.10 – Espectros de transmissão da 8^o TFBG sujeita a três valores de deformação diferentes.

À medida que a deformação aplicada aumenta, verifica-se um desvio de todo o espectro de transmissão para comprimentos de onda superiores (linha a tracejado do gráfico da Figura 4.10). Assim, no cálculo da área do espectro foi tida em consideração essa translação em comprimento de onda. O ensaio foi realizado em condições de temperatura controlada (20 °C), tendo o teste sido repetido para soluções de glicerina com diferentes RI. Na Figura 4.11 é representada a área normalizada em função da deformação aplicada.

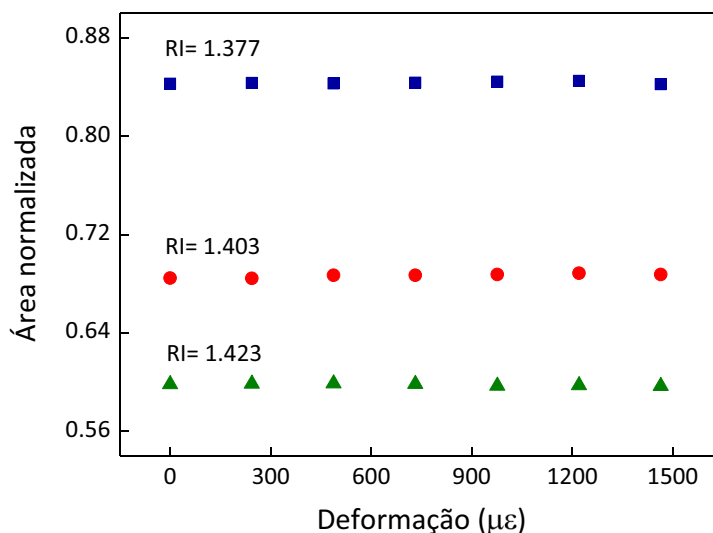


Figura 4.11 – Área normalizada em função da deformação, para soluções de glicerina com diferentes índices de refração.

De acordo com os resultados, a área normalizada mantém-se inalterada quando o sensor é sujeito a diferentes valores de deformação, sendo este comportamento independente do RI do meio externo em que a rede de Bragg inclinada está imersa. Os resultados das figuras anteriores revelam ser possível monitorizar, simultaneamente e de modo independente, o RI e a deformação.

Na Figura 4.12 é apresentada a variação do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo em função da deformação aplicada, para a rede de Bragg inclinada imersa nas três soluções de glicerina.

De acordo com os resultados da referida figura, o comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo da rede de Bragg inclinada varia linearmente com a deformação aplicada. A sensibilidade calculada foi $1.030 \pm 0.001 \text{ pm} \cdot \mu\epsilon^{-1}$, sendo este valor independente do RI. Tendo em conta a resolução de 4.1 pm usada nas medidas de comprimento de onda, a resolução em deformação é $4 \mu\epsilon$.

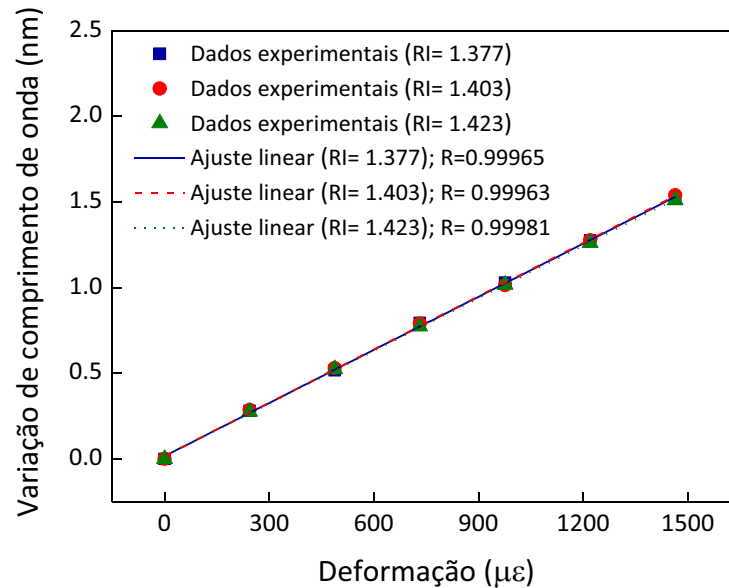


Figura 4.12 – Sensibilidade à deformação do modo de ressonância do núcleo da 8ª TFBG, imersa em soluções de glicerina com diferentes índices de refração.

Em síntese, nesta secção foi apresentado um sensor que permite medir, simultaneamente, o RI e a deformação com uma resolução de 5.7×10^{-4} e $4 \mu\epsilon$, respectivamente. O princípio de funcionamento do sensor baseia-se no cálculo da área ocupada pelos modos de ressonância da TFBG, e na monitorização do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo.

4.4 Sensor para medição simultânea do índice de refração e da temperatura

O RI é uma propriedade física que depende da temperatura. Como tal, em meios em que esta é variável, torna-se fundamental a monitorização simultânea destes dois parâmetros, nomeadamente do RI e da temperatura.

Vários sensores foram já apresentados para o mesmo propósito, também baseados numa única TFBG. Por exemplo, Zhao *et al.* gravaram uma rede de Bragg com 3° de inclinação numa fibra óptica multimodo, e monitorizaram os dois grupos de comprimentos de onda que apareceram no espectro de transmissão. Um desses grupos é resultado do acoplamento de luz do modo de ressonância do núcleo para os modos de ressonância da bainha, sendo sensível a variações de temperatura e de RI. O outro grupo é devido ao acoplamento de luz de um modo de ressonância do núcleo para outros modos do núcleo, sendo apenas afectado por variações de temperatura. O

principal inconveniente deste sensor é a limitada resolução e gama de sensibilidade proporcionadas [Zhao06].

Guo *et al.* mediram o RI e a temperatura através da detecção da potência óptica transmitida e reflectida pela TFBG, respectivamente. Para a determinação da temperatura foi utilizada a região linear da resposta de um filtro óptico, para transformar a variação do comprimento de onda, causada pela variação da temperatura, numa alteração de potência. Este método não requer sistemas de interrogação complexos, sendo uma solução de baixo custo, contudo na gama de RI 1.400 - 1.455 a melhor resolução conseguida foi aproximadamente 1×10^{-3} [Guo08].

Miao *et al.* determinaram os valores destes dois parâmetros monitorizando o comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo que é apenas sensível à temperatura, e o comprimento de um determinado modo da bainha que é sensível a ambos os parâmetros. Como o espectro de transmissão de uma rede de Bragg com uma inclinação de 8° é bastante denso, a zona da fibra que continha a rede foi previamente submetida a um processo de corrosão, de modo a facilitar a discriminação dos modos. Com este sistema foi obtida uma resolução de 1×10^{-4} , na gama de RI de 1.3330 - 1.4532, contudo o maior inconveniente da escolha deste sensor é a fragilidade mecânica que apresenta, em resultado do processo de corrosão a que a fibra óptica foi sujeita [Miao08a].

Nesta secção é apresentado um sensor para medição simultânea do RI e da temperatura baseado numa única TFBG. O princípio de funcionamento deste dispositivo é análogo ao do sensor apresentado na secção anterior (secção 4.3). A monitorização do RI baseia-se no cálculo da área ocupada pelo espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada (secção 4.2). A temperatura é determinada pela monitorização do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo.

Em relação à determinação da sensibilidade térmica do modo do núcleo, a TFBG foi imersa em diferentes soluções de glicerina, e para cada uma variou-se a temperatura de 20°C a 70°C , em incrementos de 10°C , em condições de deformação controlada ($294 \mu\epsilon$). Em ensaios preliminares verificou-se que a TFBG deformava não só devido à variação de temperatura a que estava sujeita, mas também em resultado da expansão da estrutura metálica que suportava toda a montagem experimental, causada também pela alteração térmica. Para compensar este efeito térmico foi necessário utilizar, adicionalmente, duas redes de Bragg uniformes (Figura 4.13). As extremidades de uma das redes foram coladas com cianoacrilato aos dois suportes, o fixo e o que continha o estágio de translação. Com esta disposição o sensor era sensível à deformação e à temperatura. A

outra FBG foi presa apenas ao suporte fixo, ficando a outra extremidade livre, tornando-o sensível apenas à temperatura.

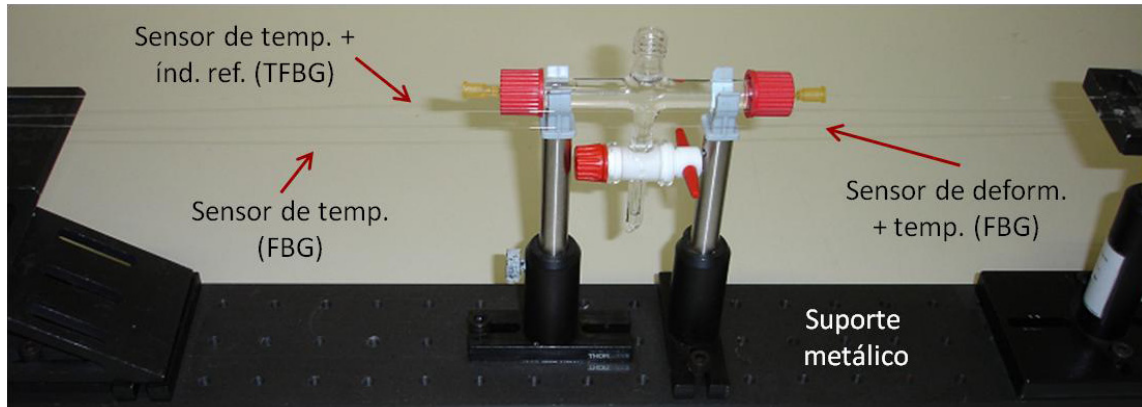


Figura 4.13 – Aparato experimental usado para compensar o efeito da deformação do suporte metálico causado pela variação térmica.

Após a temperatura estabilizar, adquiriram-se os espectros das três redes, nomeadamente da rede de Bragg inclinada e das duas redes de Bragg uniformes. Depois eliminou-se o efeito da temperatura obtido com a FBG presa num único ponto (sensor de temperatura) na variação de comprimento de onda sofrida pela FBG colada aos dois suportes (sensor sensível à temperatura e à deformação). O passo seguinte consistiu em calcular a deformação a que a FBG foi sujeita em resultado da alteração da estrutura metálica de suporte, tendo em consideração a sensibilidade da rede de Bragg uniforme a este parâmetro ($S_{DL} = 1.15 \pm 0.01 \text{ pm} \cdot \mu\text{e}^{-1}$). Atendendo a que o objectivo era eliminar este efeito na TFBG, anulou-se a deformação calculada com recurso ao estágio de translação. Depois deste processo registou-se novamente o espectro de transmissão da TFBG e alterou-se a temperatura. Este procedimento foi repetido para as várias temperaturas analisadas.

Na Figura 4.14 são apresentados os espectros de transmissão da 8ª TFBG quando esta é imersa numa solução com $RI = 1.436$ e sujeita a três temperaturas diferentes.

De acordo com os resultados da referida figura, são notadas duas alterações nos espectros de transmissão da rede inclinada. Verifica-se um desvio do espectro para comprimentos de onda superiores (linha a tracejado da Figura 4.14), causado pela alteração do período da rede e do índice de refração efectivo dos diferentes modos. A outra modificação diz respeito à área ocupada pelos espectros, a qual aumenta à medida que a temperatura também aumenta, em resultado da alteração do RI da solução de glicerina na qual está imersa a rede de Bragg inclinada.

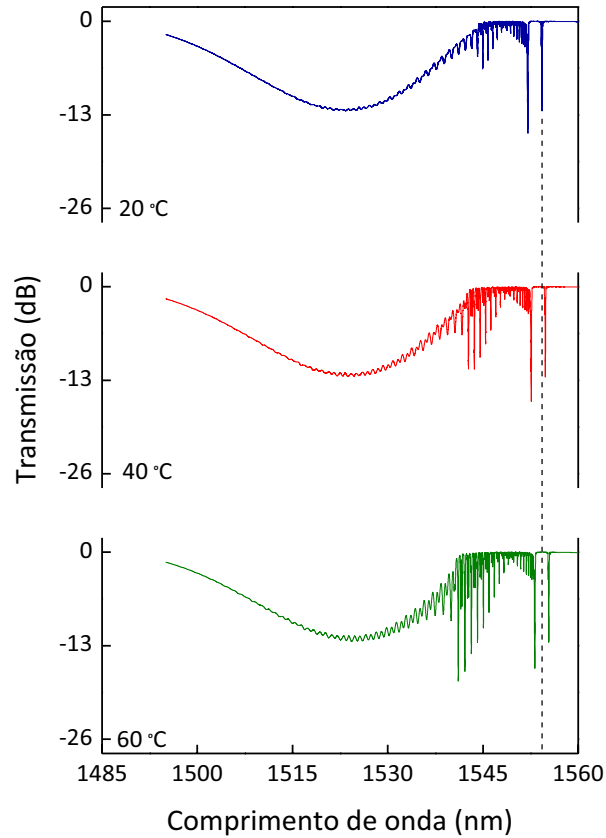


Figura 4.14 – Espectros de transmissão da 8ª FBG obtidos para três temperaturas diferentes.

De modo a averiguar se a temperatura tinha influência na área do espectro, para além da contribuição resultante da modificação do RI da solução, caracterizou-se o sensor a duas temperaturas, neste caso 20 °C e 40 °C, usando um conjunto de óleos de *Cargille*. Os resultados demonstram que a área normalizada é insensível à variação de temperatura (Figura 4.15).

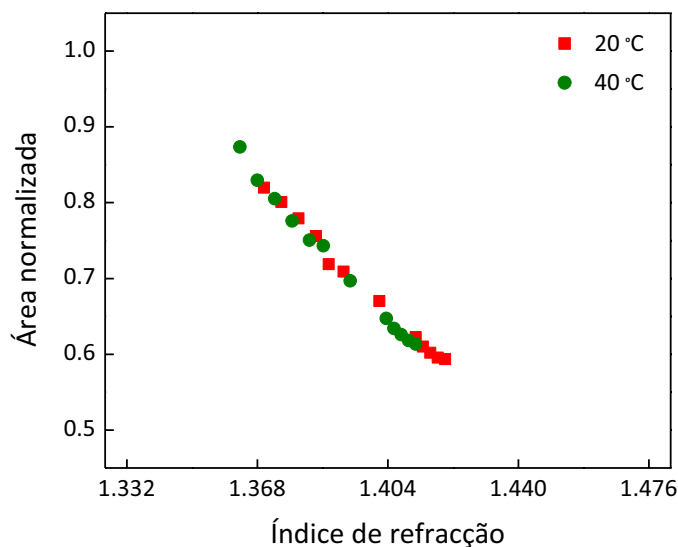


Figura 4.15 – Caracterização da 8ª FBG ao índice de refração, a duas temperaturas diferentes.

Na Figura 4.16 é mostrada a variação do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo em função da temperatura. Com o intuito de comparar resultados, na figura são apresentados valores obtidos sem e com o efeito da alteração da estrutura metálica em que estava suportada a montagem experimental, causada pela variação de temperatura.

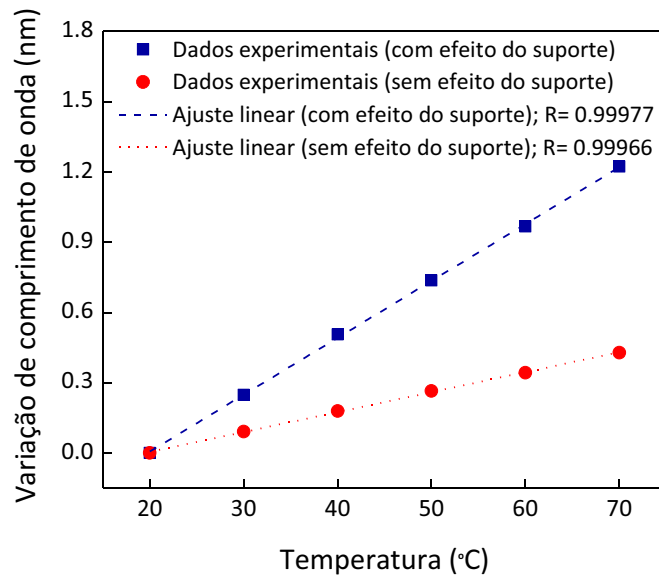


Figura 4.16 – Sensibilidade térmica do modo de ressonância do núcleo da 8^o TFBG.

Os resultados revelam uma dependência linear do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo com a temperatura em ambas as situações, com e sem efeito da modificação da estrutura metálica. A sensibilidade e resolução obtidas são, respectivamente, $24.3 \pm 0.2 \text{ pm} \cdot \text{C}^{-1}$ e $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ com deformação do suporte, e $8.5 \pm 0.1 \text{ pm} \cdot \text{C}^{-1}$ e $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ sem deformação do suporte, tendo em consideração a resolução de 4.1 pm usados na medida do comprimento de onda. Como era expectável, a sensibilidade à temperatura é superior no caso de não ser compensada a deformação do suporte metálico.

Em resumo, o sensor apresentado permite medir, simultaneamente, RI e temperatura com uma resolução de 5.7×10^{-4} e $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. O dispositivo pode ser usado em diferentes situações, por exemplo em aplicações químicas, biológicas e ambientais, onde são pretendidas medidas de temperatura e de RI com elevadas resoluções. Comparando com os sensores referidos anteriormente para o mesmo propósito, as principais vantagens do dispositivo proposto dizem respeito ao melhoramento dos valores de resolução para uma gama de RI mais alargada em relação a [Zhao06, Guo08], e a manutenção da integridade física quando comparado com o sensor apresentado em [Miao08a].

4.5 Sensor para medição simultânea do índice de refração, deformação e temperatura

4.5.1 Introdução

Os meios a serem monitorizados, por exemplo biológicos, biomédicos e ambientais, são por natureza bastante complexos e heterogêneos, sendo importante monitorizar não só o RI, mas também outros parâmetros como a temperatura e a deformação de modo simultâneo.

Que se tenha conhecimento, na literatura é feita referência a um único sensor baseado numa rede de Bragg gravada em fibra óptica corroida assimetricamente (*taper*), que permite a medição simultânea destes três parâmetros. O princípio de funcionamento está relacionado com a monitorização do comprimento de onda de três modos de ressonância, e das diferentes respostas desses modos à variação dos parâmetros em análise [Lee10b].

Nesta secção é apresentado um sensor para medição simultânea dos três parâmetros, designadamente temperatura, deformação e RI. Há semelhança dos casos analisados anteriormente, o RI foi determinado por computação da área do espectro de transmissão da TFBG (secção 4.2). A temperatura e a deformação foram medidas por monitorização do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo e do modo fantasma, sendo os efeitos discriminados baseado no facto de ambos os modos terem sensibilidades térmicas diferentes, mas sensibilidades a variações de deformação aproximadamente iguais, tendo em consideração a resolução do equipamento de medida.

O método usado para medir, simultaneamente, deformação e temperatura com uma rede inclinada foi anteriormente explorado por Chehura e Miao, e respectivos colaboradores [Chehura07, Miao08b].

4.5.2 Sensibilidade ao índice de refração

A determinação da sensibilidade da TFBG ao RI foi discutida na secção 4.2, contudo nesta subsecção, e com os resultados da Figura 4.17, pretende-se comprovar que o comprimento de onda do modo fantasma é, à semelhança do modo de ressonância do núcleo, insensível a variações de RI, considerando a resolução em comprimento de onda usada nas medidas.

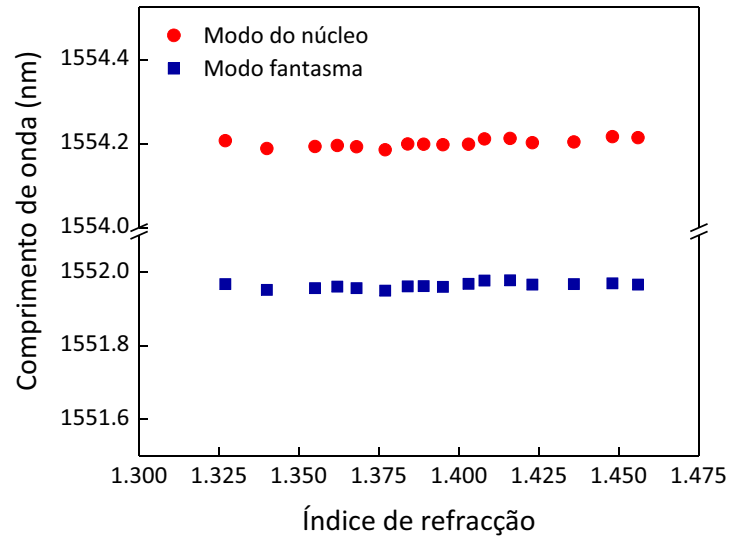


Figura 4.17 – Comprimento de onda do modo do núcleo e do modo fantasma em função do índice de refração.

4.5.3 Sensibilidade à deformação e à temperatura

As sensibilidades do modo do núcleo e do modo fantasma à deformação e à temperatura foram determinadas a partir do desvio do comprimento de onda dos referidos modos, quando sujeitos a diferentes condições de deformação e de temperatura. Na Figura 4.18 está representada a variação do comprimento de onda do modo do núcleo e do modo fantasma em função da deformação. Na mesma figura é ainda apresentada a área normalizada dos espectros de transmissão em função desses valores de deformação. A área foi determinada tendo em conta o deslocamento para comprimentos de onda superiores dos espectros de transmissão.

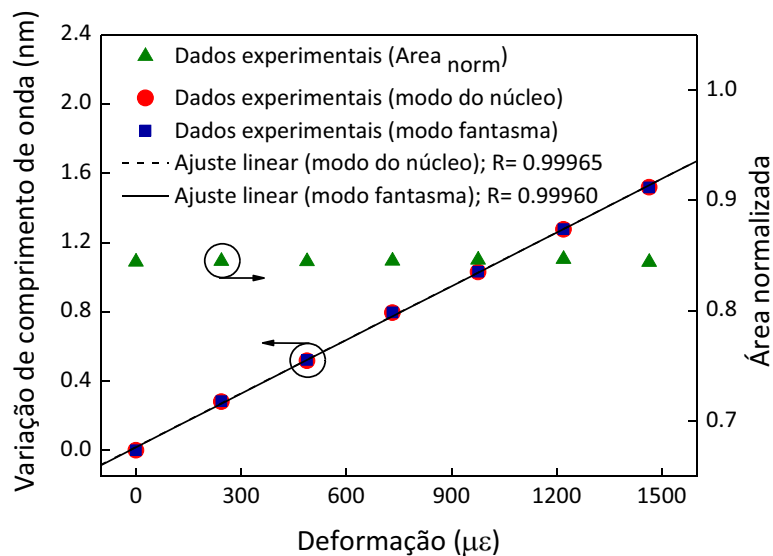


Figura 4.18 – Determinação da sensibilidade do modo do núcleo e do modo fantasma à deformação.

O comprimento de onda de ambos os modos, núcleo e fantasma, varia linearmente e com a mesma amplitude com a deformação aplicada. As sensibilidades calculadas foram $1.030 \pm 0.001 \text{ pm} \cdot \mu\epsilon^{-1}$, para os dois modos, sendo a variação de deformação mínima detectável de $4 \mu\epsilon$. Este resultado aparentemente contraria a discussão apresentada no Capítulo 2, que culmina na equação (2.49) [Chen06b]. Era esperado que os modos apresentassem sensibilidades diferentes, contudo devido à resolução usada nas medidas, essa discrepância é desprezável.

Para a determinação da sensibilidade térmica foi realizado um procedimento idêntico ao apresentado anteriormente. Na Figura 4.19 é apresentada a variação de comprimento de onda obtida para os dois modos em análise, modo do núcleo e modo fantasma, quando sujeitos a diferentes valores de temperatura.

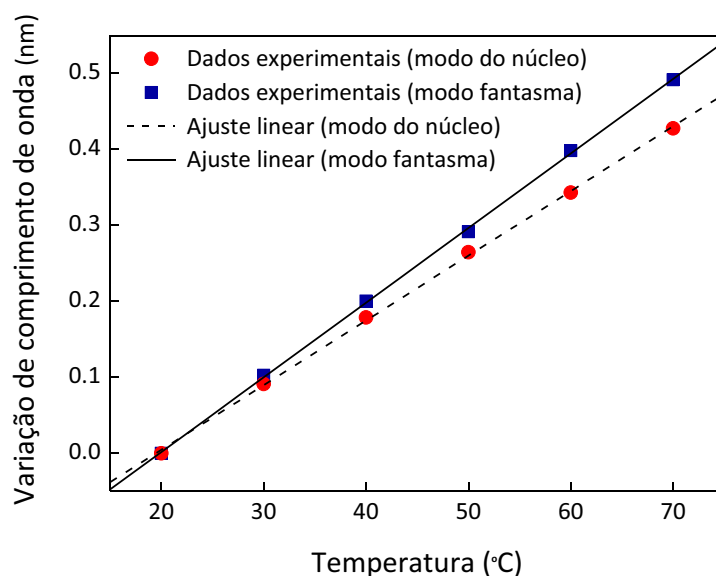


Figura 4.19 – Determinação da sensibilidade térmica do modo de ressonância do núcleo e do modo fantasma.

De acordo com os resultados da figura apresentada anteriormente, à medida que a temperatura aumenta é observada uma variação linear do comprimento de onda de ambos os modos, contudo a amplitude é diferente, sendo mais acentuada no caso do modo fantasma. As sensibilidades obtidas foram $8.5 \pm 0.1 \text{ pm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ($R= 0.99966$) e $9.8 \pm 0.1 \text{ pm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ($R= 0.99980$), para o modo do núcleo e o modo fantasma, respectivamente. A resolução conseguida é aproximadamente $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ para cada um dos modos.

4.5.4 Sensor multiparâmetro

Anteriormente foi apresentada e discutida a sensibilidade da TFBG aos três parâmetros em estudo. Contudo, sendo a temperatura e a deformação determinadas com base na diferença de sensibilidade térmica e semelhança da sensibilidade à deformação do modo do núcleo e do modo fantasma, torna-se fundamental discriminar a contribuição de cada um dos parâmetros na variação total do comprimento de onda, obtida por ambos os modos. Para isso foi construída uma matriz:

$$\begin{pmatrix} \Delta\lambda_{TFBG} \\ \Delta\lambda_{bnh}^i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{ncl,P} & k_{ncl,T} \\ k_{bnh,P}^i & k_{bnh,T}^i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta P \\ \Delta T \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

O $i^{\text{ésimo}}$ modo da bainha analisado foi o modo fantasma. Os coeficientes de sensibilidade à temperatura e à deformação foram determinados anteriormente. Assim, a variação dos dois parâmetros, ΔP e ΔT pode ser determinada através da seguinte relação:

$$\begin{pmatrix} \Delta P \\ \Delta T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.0010 & 0.0085 \\ 0.0010 & 0.0098 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \Delta\lambda_{TFBG} \\ \Delta\lambda_{bnh}^i \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

O sensor apresentado permite realizar medidas de RI e de deformação com uma resolução de 5.7×10^{-4} e $4 \mu\epsilon$, respectivamente. A temperatura é obtida a partir da diferença do comprimento de onda entre o modo do núcleo e o modo fantasma. Contudo, a separação mínima entre o comprimento de onda de ambos os modos tem de ser 4.1 pm, para que possa ser detectado com o sistema de interrogação utilizado. Tendo em conta estas considerações, a resolução conseguida para a temperatura em contexto de sensor multiparâmetro é 3.1 °C.

A validação do sensor multiparâmetro foi realizada em ambiente laboratorial. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores de temperatura, deformação e RI medidos, simultaneamente, com o sensor desenvolvido (valores experimentais). Os valores teóricos foram previamente determinados com recurso ao refractómetro de Abbe, câmara térmica e estágio de translação, para o RI, a temperatura e a deformação, respectivamente. Na mesma tabela são ainda apresentados os desvios encontrados entre os valores experimentais e teóricos.

Tabela 4.1 – Medidas simultâneas de temperatura, deformação e índice de refração, e desvios entre os valores experimentais e teóricos.

Valores		Erro
Teóricos	Experimentais	
1.355	1.360	5×10^{-3}
20 °C	22.8 °C	14%
732 $\mu\epsilon$	667 $\mu\epsilon$	8.9%
1.436	1.427	9×10^{-3}
40 °C	38.2 °C	4.5%
1220 $\mu\epsilon$	1350 $\mu\epsilon$	10.6%
1.384	1.377	7×10^{-3}
60 °C	64.1 °C	6.8%
488 $\mu\epsilon$	438 $\mu\epsilon$	10.2%

O desvio entre a temperatura medida e o valor teórico correspondente varia entre 4.5% e 14%. No que diz respeito à deformação, o erro obtido é de aproximadamente 10% para todos os casos considerados. Em média foi encontrada uma diferença de 7×10^{-3} entre os valores teóricos e experimentais de RI. Este resultado já era esperado, uma vez que foi usado um refractómetro de Abbe com uma resolução de 1×10^{-3} para determinar o RI das soluções de glicerina usadas. Como foi discutido anteriormente, o erro real será igual ou inferior a 5.7×10^{-4} .

4.6 Conclusões

Neste capítulo foram propostos vários sensores de RI baseados numa única rede de Bragg inclinada. O primeiro dispositivo apresentado permite apenas medir este parâmetro, no entanto com o segundo pode-se fazer medidas simultâneas de RI e deformação, e no caso do terceiro RI e temperatura. Termina-se o capítulo demonstrando um sensor multiparâmetro para medição simultânea de RI, deformação e temperatura, com validação em ambiente laboratorial.

O valor do RI foi encontrado por cálculo da área ocupada pelo espectro de transmissão da rede de Bragg inclinada. A deformação e a temperatura foram determinadas por análise do desvio do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo. Na situação de sensor multiparâmetro estes dois parâmetros foram obtidos por monitorização do comprimento de onda do modo do

núcleo e do modo fantasma. Estes modos apresentam diferentes sensibilidades à temperatura, e uma resposta idêntica no caso da deformação, tendo em consideração a resolução em comprimento de onda do equipamento de medida. Com o referido sensor é possível detectarem-se variações de 5.7×10^{-4} , $3.1 \text{ }^\circ\text{C}$ e $4 \mu\epsilon$, respectivamente para o RI, a temperatura e a deformação. No caso do RI o valor poderá ser melhorado caso seja usado um método de referência com melhor resolução.

Uma vez que o RI é uma propriedade que depende da temperatura, e que os meios a analisar são bastante complexos, envolvendo a variação de vários parâmetros, os sensores desenvolvidos poderão ser uma importante ferramenta na monitorização de diversos ambientes e processos, entre outras aplicações.

Depois de nos capítulos anteriores ter sido demonstrada a capacidade das redes de Bragg uniformes e inclinadas para monitorizarem diferentes parâmetros, incluindo temperatura, deformação e índice de refração, de modo individual e simultâneo, no capítulo que se segue (Capítulo 5) é analisada a biocompatibilidade da fibra óptica e avaliada a funcionalidade das redes de Bragg em meio celular. Estes ensaios são indispensáveis para determinadas aplicações das redes de Bragg *in vivo*.

Capítulo 5

Sensor de deformação óssea – testes preliminares

5.1 Introdução

O osso é um tecido vivo constituído por células dispersas numa matriz formada por material orgânico e inorgânico. 90% da componente orgânica é colagénio tipo I, sendo os restantes 10% proteínas não colagénicas, proteoglicanos, fosfolípidos, glicoproteínas e fosfoproteínas. A componente inorgânica é constituída por fosfato de cálcio organizado sob a forma de cristais de hidroxiapatite [Bonucci00]. Este tecido é responsável por um conjunto de funções essenciais para o corpo. Para além de funcionar como uma protecção para os órgãos do corpo, está envolvido no metabolismo de sais minerais, por exemplo o cálcio, e é ainda o principal local de síntese de células sanguíneas.

Uma outra função do osso de extrema importância está relacionada com o suporte estrutural. O tecido ósseo é continuamente otimizado para desempenhar o papel de suporte de carga, por um processo de remodelação adaptativa funcional, alterando a sua geometria em concordância com determinados modelos matemáticos [Turner98]. O conhecimento da resposta adaptativa do osso quando sujeito a cargas é essencial na implementação de programas preventivos de perda óssea e na projecção, avaliação e optimização de tratamentos de reparo e regeneração óssea.

Uma variedade de métodos tem sido aplicada na medição da deformação do osso quando sujeito a carga. Nesta incluem-se *strain gauges* [Szivek00], extensómetros [Perusek01] e ultra-sons [Vlaanderen05, Matsuyama06]. O *strain gauge*, dispositivo cuja resistência eléctrica varia proporcionalmente à deformação sofrida, é um método aplicado com frequência em medidas de deformação óssea *in vivo*. Por exemplo, foi utilizado num conjunto de estudos com animais [Lanyon72, De Smet08], e aplicado em humanos, nomeadamente na monitorização da deformação da tíbia durante actividades normais [Lanyon75] e vigorosas [Burr96], assim como na determinação de fusão vertebral [Szivek05].

Contudo, tal como qualquer outro método de medida, o *strain gauge* apresenta algumas limitações. Trata-se de uma técnica invasiva, e não é um dispositivo indicado para medidas em contínuo, já que a probabilidade de infecção e rejeição quando deixado no corpo em estudo é elevada. Para além disso, a possibilidade de ser usado em superfícies curvas, como as estruturas anatómicas do osso, é reduzida, uma vez que não é flexível, e sendo dependente da resistência eléctrica, em ambientes com campo eléctrico e magnético intensos é desaconselhável o seu uso.

Estas limitações têm sido ultrapassadas com o surgimento de metodologias alternativas, com potencial uso *in vivo*. Entre elas destacam-se as baseadas na tecnologia de fibra óptica, nomeadamente das redes de Bragg, tal como reportado por Fresvig *et al.* [Fresvig08]. Estes investigadores compararam medidas de deformação obtidas com FBGs num cilindro de acrílico isotrópico e numa amostra de fémur humano. Com este ensaio pretenderam avaliar se o osso, como material anisotrópico e heterogéneo, era adequado para a realização de repetidas medidas, apesar da assimetria, plasticidade e não uniformidade da distribuição e transmissão das forças. Os resultados obtidos revelaram que as FBGs são apropriadas para medidas dinâmicas *in vitro*. Compararam ainda dados adquiridos com FBGs e *strain gauges*, não obtendo diferenças significativas. Estes investigadores anteviram que, sendo as FBGs um método apropriado para medidas dinâmicas de deformação *in vitro*, também o será no caso de medidas *in vivo* [Fresvig08].

Outros trabalhos anteriores reportam a utilização de FBGs na medição da deformação óssea, em aplicações ortopédicas e orofaciais. É o caso de [Carvalho06], onde estes sensores foram aplicados numa mandíbula seca de cadáver humano, para medir deformações causadas pelo impacto de cargas estáticas e dinâmicas em implantes dentários. Talaia *et al.* aplicaram FBGs num fémur fracturado, e avaliaram as deformações a que este fica sujeito durante a recuperação, na presença de placas de osteossíntese [Talaia07]. Em ambos os estudos foram realizados ensaios

comparativos da resposta de FBGs e *strain gauges*, não sendo obtidas diferenças significativas entre as duas técnicas de medida, quer em regime estático como dinâmico.

Embora se verifique similaridade entre os resultados, as redes de Bragg possuem vantagens adicionais em relação aos *strain gauges*. Para além de ser uma tecnologia menos invasiva e ser imune a interferências electromagnéticas, apresenta, entre outras particularidades, flexibilidade, tornando possível a aplicação em superfícies rugosas onde o uso de *strain gauges* não é adequado [Fresvig08]. Adicionalmente, várias FBGs podem ser gravadas numa única fibra óptica, possibilitando um mecanismo de monitorização distribuída de uma estrutura [Mohanty07]. Mais ainda, o reduzido diâmetro da fibra óptica onde é gravada a FBG (125 μm) quando comparado com as dimensões de um *strain gauge* pode representar um maior conforto para o paciente, e um menor risco de infecção e rejeição. A superioridade das FBGs em relação a outros sistemas de medida tem-se reflectido num significativo aumento de trabalhos que reportam a aplicação desta tecnologia em biomedicina [Ren07, Dennison08, Dennison10, Mishra11].

Com o propósito de desenvolver um novo sensor baseado em FBGs para medição de deformação óssea *in vivo*, neste capítulo são descritos alguns trabalhos preliminares, fundamentais no desenvolvimento do referido sensor. Embora no Capítulo 3 tenha já sido demonstrado o uso de FBGs como sensor de deformação, nestes trabalhos preliminares incluem-se o estudo da resposta das células ósseas/tecido ósseo na presença de fibra óptica, e a avaliação da capacidade sensora das FBGs durante o tempo de cultura, num meio que, de uma forma simplista, simula o ambiente encontrado numa situação *in vivo*. Uma resposta desfavorável num destes testes será um indício da provável inexequibilidade do sensor pretendido. A descrição da implementação final do sensor, assim como respectiva aplicação numa situação *in vivo* não é contemplada neste documento, surgindo como sugestão de trabalho futuro (Capítulo 7).

Assim, na secção 5.2 é apresentada uma avaliação qualitativa do comportamento de cultura de células osteoblásticas MG63 na presença de amostras de fibra óptica, através de diversos tipos de microscopia. Como habitualmente a fibra óptica está revestida com um material polimérico para lhe conferir maior resistência mecânica, são usadas amostras de fibra óptica sem e com o referido polímero. Um estudo mais detalhado realizado com células osteoblásticas de medula óssea humana é descrito na secção 5.3. Neste caso, para além da análise bioquímica, histoquímica e observação microscópica, é estudado o fenótipo. Paralelamente a estes ensaios, e para ambos os tipos de cultura de células, é ainda avaliada a capacidade sensora das FBGs durante o tempo de cultura.

Para cada estudo foram preparados ensaios em triplicado, de modo a poder-se expressar os resultados como média \pm desvio padrão. De referir que este estudo foi realizado em colaboração com o Laboratório de Farmacologia e Biocompatibilidade Celular da Faculdade de Medicina Dentária da Universidade do Porto.

5.2 Análise com células MG63

5.2.1 Preparação das amostras de estudo

As células MG63 são uma linha celular obtida de osteosarcoma, de fácil cultura e manutenção. Devido ao facto de serem de origem cancerígena, apresentam uma relação proliferação/diferenciação alterada. Contudo, exibem uma taxa de proliferação elevada, e expressam muitos marcadores do fenótipo osteoblástico [Takagishi06, Smith10]. Constituem uma população celular adequada para a realização de ensaios preliminares, pois permitem obter informação sobre o comportamento celular num período de tempo curto.

As células MG63 obtidas comercialmente foram cultivadas em meio de cultura, *α -Minimal Essential Medium* (α -MEM), contendo soro bovino fetal (10%), ácido ascórbico ($50 \mu\text{g.mL}^{-1}$), gentamicina ($50 \mu\text{g.mL}^{-1}$) e fungizona ($2.5 \mu\text{g.mL}^{-1}$), numa atmosfera humidificada a 37°C e contendo 5% de dióxido de carbono (CO_2). O meio de cultura tem como finalidade fornecer os nutrientes essenciais ao crescimento de microorganismos, o que inclui fontes de carbono, azoto, fósforo, sais minerais e açúcares. Para subcultura, a monocamada celular foi lavada duas vezes com *Phosphate Buffered Saline* (PBS), e incubada com solução de tripsina - *EthyleneDiamineTetraacetic Acid* (EDTA) (0.05% tripsina, 0.25% de EDTA), durante 5 min, a 37°C , com o intuito de separar as células. Estas foram ressuspensas em meio de cultura, e semeadas a uma densidade de 10^4 células. cm^{-2} sobre as amostras de fibra óptica sem e com revestimento de polímero, espécimes que passarão a ser identificados neste capítulo como fibra e polímero, respectivamente.

As amostras de fibra e polímero foram previamente submetidas a um tratamento químico com solução aquosa de ácido fluorídrico (HF) a 40%, durante 7.5 min, com o intuito de tornar a superfície mais rugosa, e consequentemente melhorar a adesão das células. Após este procedimento as amostras foram esterilizadas com raios UV numa câmara de fluxo laminar, modelo *Biosafe 2*, da *Ehret Labor*.

As culturas foram mantidas durante 7 dias numa atmosfera humidificada a 37 °C e contendo 5% de CO₂, sendo o meio substituído duas vezes nesse período. As preparações foram caracterizadas por microscopia de contraste de fase, microscopia confocal de varrimento laser (*Confocal Laser Scanning Microscopy, CLSM*) e SEM.

Para avaliar a capacidade sensora das FBGs em meio de cultura, foram preparadas placas de cultura com a fibra óptica contendo o sensor de Bragg, às quais foram adicionadas células. Para facilitar a acomodação e permanência da fibra óptica na placa usou-se colagénio. Como controlo prepararam-se placas que continham o sensor embebido unicamente em meio de cultura (ausência de células).

As FBGs usadas foram gravadas em fibra óptica *FiberCore PS1250/1500*, por interferometria com máscara de fase, com recurso ao sistema implementado no I3N. Após a gravação os sensores foram sujeitos a tratamento químico com HF e processo de esterilização, de modo análogo ao procedimento seguido para o caso das amostras de fibra e polímero. Como as redes de Bragg são sensíveis simultaneamente à deformação e à temperatura, a leitura do sinal dos sensores foi realizada em condições de temperatura estabilizada, nomeadamente a 37 °C. Os dados foram adquiridos durante 120 s, a uma taxa de 1 amostra/1 s, com o sistema de interrogação *sm125-200* da *Micron Optics*. Os resultados apresentados correspondem ao valor médio dos 120 valores.

5.2.2 Caracterização do comportamento celular

5.2.2.1 Microscopia de contraste de fase

A microscopia de contraste de fase é uma técnica de realce de contraste óptico, utilizada para produzir imagens de elevado contraste de espécimes transparentes, como por exemplo de células vivas em cultura. Uma das principais vantagens deste tipo de microscopia está relacionada com a preservação das características da amostra, dado que não é necessário sujeitá-la a nenhum tratamento prévio, como por exemplo, fixação ou coloração. Este facto permite que uma única preparação seja analisada repetidamente ao longo do tempo de cultura, na medida em que se trata de um método não invasivo.

O princípio de funcionamento deste tipo de microscopia baseia-se na transformação de diferenças de fase dos raios de luz em alterações luminosas. Como as estruturas celulares são constituídas por quantidades de matéria distintas, a luz que as atravessa vai chegar com

diferentes atrasos. Por interferência essas diferenças de fase são transformadas em diferenças de amplitude, manifestadas por diferenças de intensidade luminosa [Burch42].

As culturas de células MG63 foram observadas periodicamente com o microscópio de contraste de fase *Nikon TMS*. Na Figura 5.1 são apresentadas algumas das imagens obtidas.

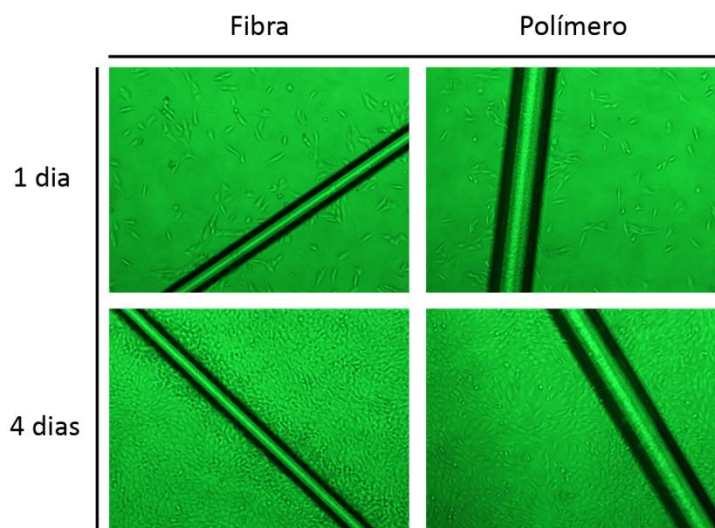


Figura 5.1 – Imagens das culturas de células MG63 com fibra e polímero, obtidas por microscopia de contraste de fase aos dias 1 e 4 de ensaio (Ampliação: 40x).

De acordo com as imagens da Figura 5.1, verifica-se que ao fim de um dia de ensaio, no que diz respeito à estrutura, as células apresentam-se como bastonetes, indicativo de um crescimento normal. Uma cultura predominantemente constituída por células com uma forma arredondada seria sugestiva de um desenvolvimento anómalo, com possível necrose das mesmas.

A distribuição das células é uniforme, não se verificando qualquer reacção negativa causada pela presença das amostras de fibra. A perda de nitidez das imagens no caso da análise referente ao 4º dia de cultura é resultado do crescimento e multiplicação das células, com consequente formação de camadas de células umas sobre as outras. Não há diferenças entre os resultados obtidos para as culturas com fibra e polímero.

5.2.2.2 Microscopia confocal de varrimento laser

A microscopia confocal de varrimento laser é uma técnica de análise que pode ser considerada como uma evolução da microscopia de fluorescência convencional. Apresenta como principais vantagens a possibilidade de controlo da profundidade do campo de visão, e a eliminação ou redução dos dados provenientes de locais externos ao plano focal, responsáveis pela degradação

da imagem. Para além disso, tem a capacidade de recolher informação de várias secções das amostras, possibilitando a sua reconstrução a três dimensões.

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se em corar a amostra a analisar com um fluoróforo, que ao ser iluminada com luz de um determinado comprimento de onda dá origem a uma imagem, em resultado da luz fluorescente. A luz proveniente da amostra passa através de uma abertura designada por *pinhole*, que tem como função rejeitar os raios que não provêm directamente do foco, e assim fornecer uma imagem com resolução superior à obtida no caso da microscopia de fluorescência convencional [Paddock00].

Antes de se proceder à observação microscópica das células, as culturas foram submetidas a um conjunto de procedimentos, de modo a reunirem as condições necessárias à análise. Inicialmente as células foram fixadas com paraformaldeído (3.7%) durante 15 min, e permeabilizadas com *solução de Triton* (0.1%) em PBS durante 5 min. Com este ocorre a lise das membranas celulares. Como apenas se pretende observar o núcleo e o citoesqueleto, o ácido ribonucleico (*RiboNucleic Acid*, RNA) foi destruído, de modo a que apenas ficasse presente o ácido desoxirribonucleico (*DeoxyriboNucleic Acid*, DNA). Para isso adicionou-se solução de albumina de soro bovino (*Bovine Serum Albumin*, BSA) (10 mg.mL^{-1}) contendo RNAase ($1 \text{ } \mu\text{g.mL}^{-1}$) em PBS, e deixou-se a actuar pelo período de 1 h. Depois adicionou-se *Alexa Fluor⁹⁰ 488 Phalloidin* (diluído 1:20 em PBS), ficando a repousar durante 20 min, no escuro, à temperatura ambiente. Este procedimento permitiu na análise CLSM identificar o citoesqueleto (tonalidade esverdeada). Para colorar os núcleos adicionou-se iodeto de propídeo (tonalidade avermelhada), que foi deixado a actuar durante 10 min.

As placas de cultura foram cobertas com *Vectashield[®]*, para prevenir a perda de fluorescência durante a análise, e observadas com o microscópio confocal *Leica SP2 AOBS*. Na Figura 5.2 são apresentadas algumas das imagens recolhidas com o referido microscópio.

As imagens das culturas de células com fibra (Figura 5.2a) e polímero (Figura 5.2b)) revelam existência de proliferação celular sobre as amostras, com conseqüente formação de várias camadas celulares. Na imagem da Figura 5.2c) verifica-se que as células aderiram à fibra, podendo este facto ser confirmado com a imagem seguinte (Figura 5.2d)). Resultados análogos foram obtidos para o caso da interface células/placa de cultura (Figura 5.2e)). Nesta análise não houve registo de qualquer indício de toxicidade nas células, causado pela presença das amostras de fibra e de polímero.

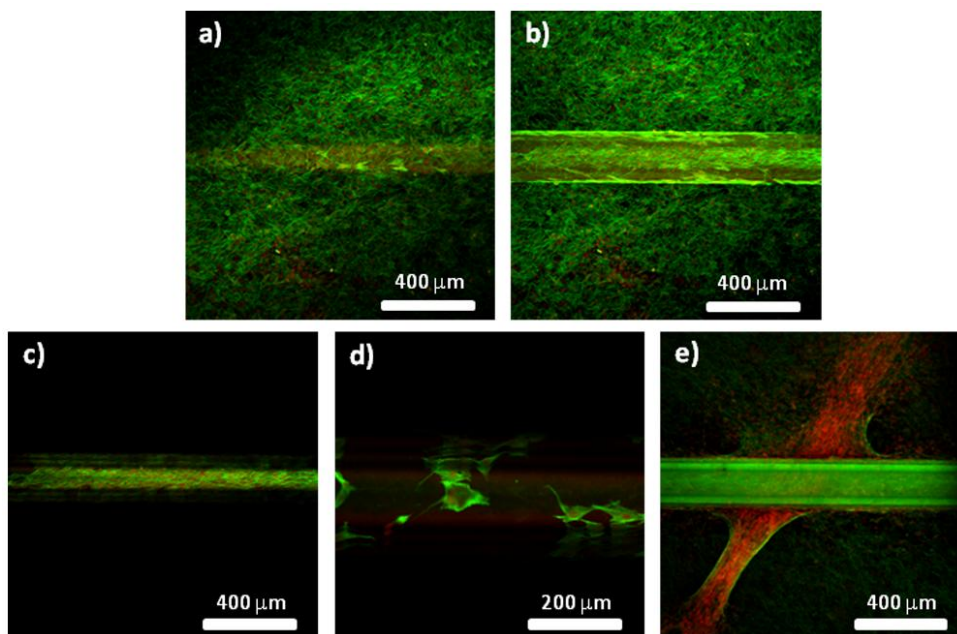


Figura 5.2 – Observação CLSM da fibra óptica sem e com polímero na cultura de células osteoblásticas MG63 ao 7º dia. Vista geral da cultura de células com a) fibra e b) polímero; c, d) Crescimento das células sobre a fibra; e) Interface com a placa de cultura.

5.2.2.3 Microscopia electrónica de varrimento

O material biológico é comumente analisado por SEM. Esta técnica permite, no caso das culturas celulares, obter informação sobre a morfologia, matriz e padrão de crescimento celular. O princípio de funcionamento deste tipo de microscopia baseia-se no varrimento de um feixe de electrões sobre a superfície do material, o qual irá penetrar a amostra, dando origem a um conjunto de interacções que resulta na emissão de electrões ou fotões. A detecção desta informação permite a aquisição de imagens [Oatley66].

O procedimento que antecedeu a observação das preparações com o microscópio electrónico de varrimento consistiu num conjunto de passos que serão brevemente descritos. Inicialmente fixaram-se as células com glutaraldeído (1.5%) em solução tampão cacodilato de sódio (0.14 M; pH= 7.3), durante 10 min. Depois as culturas foram desidratadas com álcool etílico de graduação crescente, nomeadamente 70%, 80%, 90% e 100%, e submetidas a secagem por ponto crítico de CO₂.

A remoção da água de materiais biológicos ao ar livre ou em vácuo pode alterar drasticamente as estruturas, ou até mesmo destruí-las por completo. Por essa razão as amostras devem ser secas por um processo que não seja destrutivo, como é o caso do ponto crítico. Em termos

termodinâmicos, o ponto crítico é definido como uma temperatura e pressão críticas a que, acima dos respectivos valores não é possível distinguir as fases líquida e gasosa.

No caso da água, o ponto crítico ocorre a 220.6 bar e 374.1 °C [Bokcen96]. Estas condições não são apropriadas numa situação em que é fundamental manter inalteradas as características do material biológico, e como tal é comum as amostras serem previamente tratadas com um composto mais adequado, como é o caso do CO₂. O ponto crítico deste composto é atingido aos 74.0 bar e 31.1 °C [Bokcen96].

A desidratação das culturas de células foi realizada com recurso a um sistema de secagem por ponto crítico, modelo *CPD 030*, da *Bal-tec*, disponível no Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro. Após a secagem foi depositado um filme de ouro sobre as amostras, sendo estas depois observadas com o microscópio electrónico.

Na Figura 5.3 são apresentadas algumas imagens das culturas de células osteoblásticas MG63, obtidas com um microscópio electrónico de varrimento (modelo *SU-70*, da *Hitachi*) equipado com sistema de microanálise de dispersão de energia de raios-X (modelo *QUANTAX 400*, da *Bruker*). Este equipamento encontra-se disponível no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro.

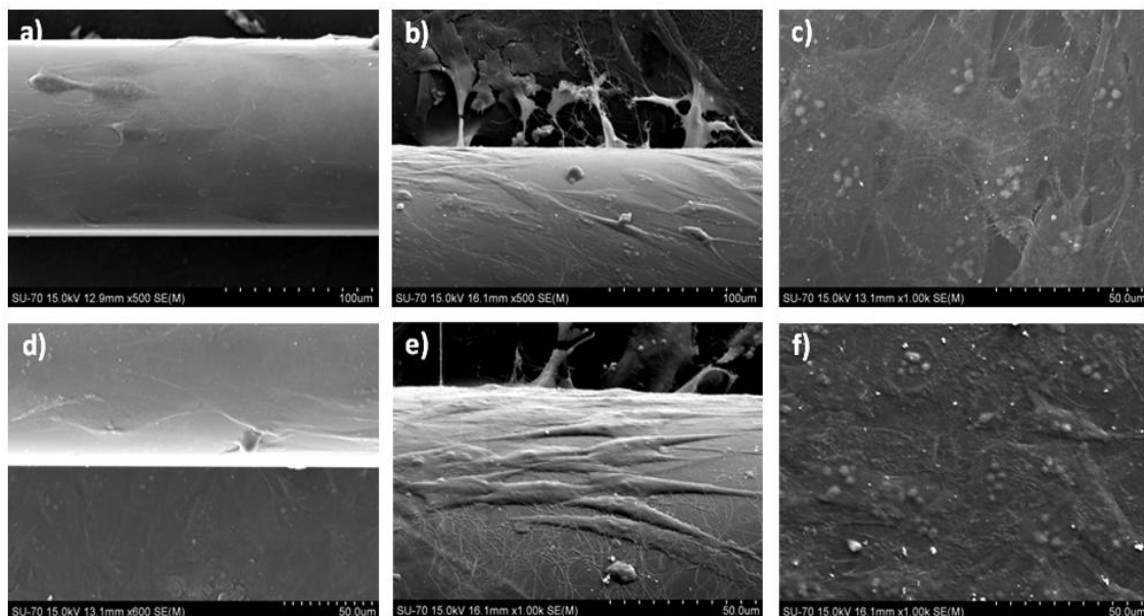


Figura 5.3 – Observação SEM da fibra óptica sem e com polímero na cultura de células osteoblásticas MG63 ao 3º dia de cultura.

Fibra: a) Superfície da fibra; b) Interface fibra/cultura; c) Placa de cultura.

Polímero: d) Superfície do polímero; e) Interface polímero/cultura; f) Placa de cultura.

Pelas imagens SEM é possível verificar que ao 3º dia de cultura as células já tinham revestido a fibra, o mesmo acontecendo no caso do polímero. As imagens das Figuras 5.3b) e e) evidenciam a ligação células/material. Nas Figuras 5.3c) e f) podem ser identificados os nucléolos das células (pontos claros).

5.2.3 Capacidade sensora das FBGs em cultura de células

A capacidade sensora das FBGs em cultura de células osteoblásticas MG63 foi avaliada pela análise da resposta das redes de Bragg em cultura de células e meio de cultura (controlo) ao longo do tempo de ensaio. Na Figura 5.4 é apresentada a deformação, obtida com os sensores de fibra óptica, em função dos vários dias de cultura. No cálculo da deformação foi considerada a sensibilidade da rede de Bragg previamente corroída ao parâmetro em questão. O valor, nomeadamente $1.35 \pm 0.01 \text{ pm} \cdot \mu\epsilon^{-1}$, foi determinado experimentalmente.

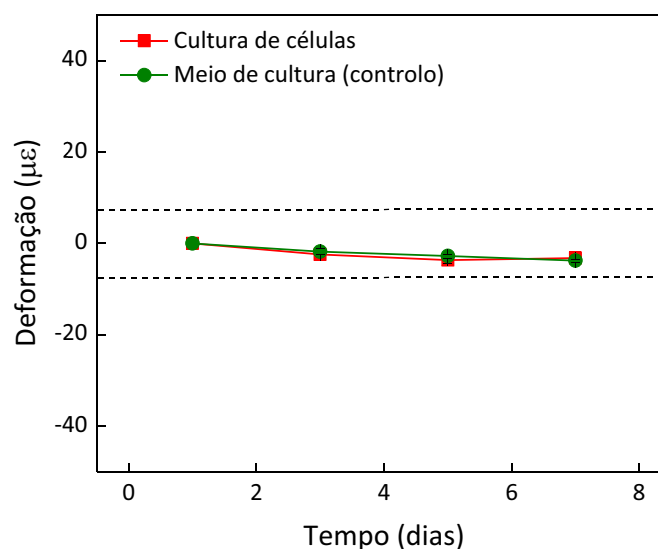


Figura 5.4 – Medidas de deformação obtidas com as FBGs ao longo do tempo da cultura de células MG63 e do controlo.

Tendo em consideração o valor da resolução em comprimento de onda do sistema de interrogação, 10 pm, o equipamento usado apenas permite medir deformações acima de $7.4 \mu\epsilon$ e abaixo de $-7.4 \mu\epsilon$ (valores assinalados a tracejado no gráfico da Figura 5.4). Isto significa que, de acordo com a Figura 5.4, a deformação obtida encontra-se na zona de erro da medida. Este resultado sugere que as camadas de células que cresceram sobre o sensor não são suficientes para deformar a fibra óptica, o que não é de surpreender, dado o limitado número de camadas desenvolvidas e a ausência de uma estrutura tri-dimensional.

5.3 Análise com células de medula óssea humana

5.3.1 Preparação das amostras de estudo

Durante uma cirurgia ortopédica a um paciente de 27 anos, foi recolhida medula óssea humana. Este procedimento aconteceu com o consentimento formal do doente, e com autorização da comissão de ética. O cultivo das células realizou-se nas condições experimentais usadas no caso das células osteoblásticas MG63. Como a passagem seriada de células de medula óssea resulta na perda progressiva do fenótipo osteoblástico [Hayflick65, Coelho00a], foram semeadas células da primeira subcultura a uma densidade de 10^4 células.cm⁻², sobre amostras de fibra e polímero previamente corroídas com HF e esterilizadas com raios UV. Após 24 h as culturas foram suplementadas com β -glicerolfosfato 10 mM e dexametasona 10 nM, suplementos que favorecerem o processo de diferenciação osteoblástica das células de medula óssea humana [Coelho00b]. As culturas foram mantidas durante 21 dias, com substituição do meio de cultura duas vezes por semana, e avaliadas quanto à proliferação/viabilidade celular, conteúdo em proteína total, actividade de fosfatase alcalina (*Alkaline Phosphatase*, ALP) e coloração ALP e von Kossa, aos dias 7, 14 e 21. No final do ensaio (dia 21) as culturas foram observadas com o microscópio electrónico de varrimento *SU-70*, e avaliadas para expressão genética das proteínas osteoblásticas por *Reverse Transcription - Polymerase Chain Reaction* (RT-PCR). Culturas de células sem amostras de fibra/polímero foram usadas como controlo.

De modo análogo ao que foi feito no caso das células MG63, prepararam-se placas de cultura com FBGs embebidas em células, para avaliar a capacidade sensora da rede de Bragg ao longo do tempo de cultura. Foi ainda registado o espectro das FBGs antes e depois do ensaio, para estudar os efeitos deste tipo de cultura na integridade do sensor.

5.3.2 Caracterização do comportamento celular

5.3.2.1 Proliferação/viabilidade celular

A proliferação/viabilidade celular foi avaliada através da redução do brometo de 3-[4,5-dimetiltiazol]-2,5-difeniltetrasódio (*3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrasodium bromide*, MTT). Trata-se de um método colorimétrico que consiste em medir indirectamente a viabilidade celular pela actividade mitocondrial das células metabolicamente activas (células

viáveis). Neste teste quantifica-se a redução do sal tetrazólio (amarelo) num produto insolúvel de formazan (cor púrpura), pelas mitocôndrias das células viáveis [Mosmann83, Berridge93].

Para o efeito, as culturas foram incubadas com 10 μL de MTT ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), durante 4 h, numa estufa humidificada a 37°C e contendo 5% de CO_2 . Nesse período o MTT foi incorporado nas células viáveis, e reduzido, dando origem a cristais de formazan acumulados no citoplasma. Após a incubação, removeu-se o meio de cultura, e dissolveram-se os cristais com 200 μL de dimetilsulfóxido (*DiMethylSulphOxide*, DMSO), sendo depois a absorvância (Abs) medida a 600 nm ($\text{Abs}_{600 \text{ nm}}$), num leitor *ELISA*, modelo *Wellscan WS 050*, da *Denley*.

Na Figura 5.5 é mostrado o resultado do ensaio MTT, para o caso das células de medula óssea humana semeadas sobre amostras de fibra e de polímero. Na mesma figura são ainda apresentados valores para a situação controlo.

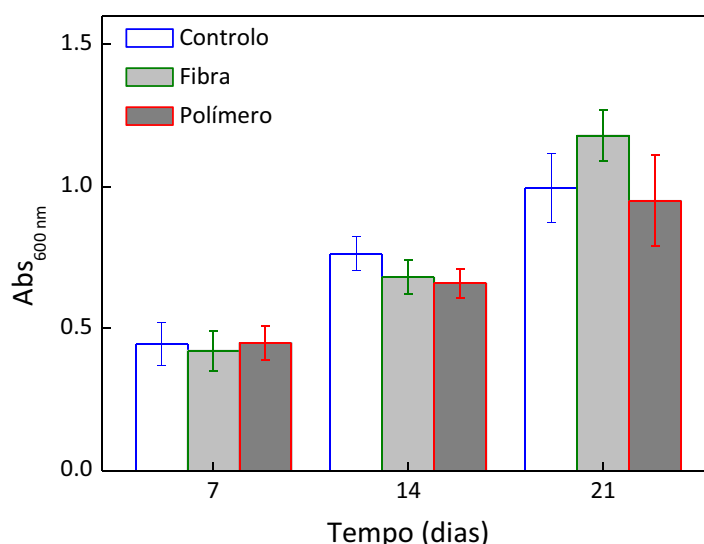


Figura 5.5 – Proliferação/viabilidade das células de medula óssea humana sobre fibra com e sem revestimento em comparação com a situação controlo.

De acordo com a Figura 5.5, as células multiplicam-se à medida que aumenta o tempo de cultura, sendo este um resultado que se verifica para as três casos analisados, nomeadamente fibra, polímero e controlo. Ao 7º dia de cultura os valores obtidos são idênticos para as três situações, ao 14º dia há um ligeiro aumento no caso do controlo em relação aos outros dois, e no final do ensaio (21 dias) é a fibra que exibe o valor mais elevado de proliferação/viabilidade celular, apresentando os outros dois valores idênticos. Contudo, o acréscimo obtido no caso do controlo e da fibra nos dias 14 e 21, respectivamente não tem significado estatístico; resulta da diversidade das células que inevitavelmente contribui para o erro associado à medida.

5.3.2.2 Conteúdo em proteína total

O conteúdo em proteína total foi avaliado pelo Método de Lowry [Lowry51]. Este teste baseia-se na reacção do *reagente de Folin-Ciocalteu* com os aminoácidos aromáticos tirosina e fenilalanina, e na formação de um produto corado que é mensurável por espectrofotometria.

Após a remoção do meio de cultura, as células foram lavadas com solução tampão PBS, e incubadas com hidróxido de sódio (NaOH; 0.1 M) durante 1 h, numa estufa humidificada a 37 °C e contendo 5% de CO₂. Em seguida foram tratadas com uma solução alcalina de cobre (tartarato de sódio (0.01 g.mL⁻¹) e sulfato de cobre penta-hidratado (0.005 g.mL⁻¹) em água destilada com uma gota de ácido sulfúrico concentrado e carbonato de sódio (20 g.L⁻¹) em NaOH (0.1 M), numa proporção de 1:9), durante 10 min. O passo seguinte consistiu em adicionar reagente de fenol (*reagente de Folin-Ciocalteur* diluído em água destilada 1:1), e deixar a actuar durante 1 h, no escuro. Da reacção química formou-se um produto com tonalidade azulada, quantificado a 750 nm em relação a uma curva padrão de BSA, com recurso a um espectrofotómetro de fluxo contínuo JENWAY 6405. Os resultados do referido ensaio são apresentados na Figura 5.6.

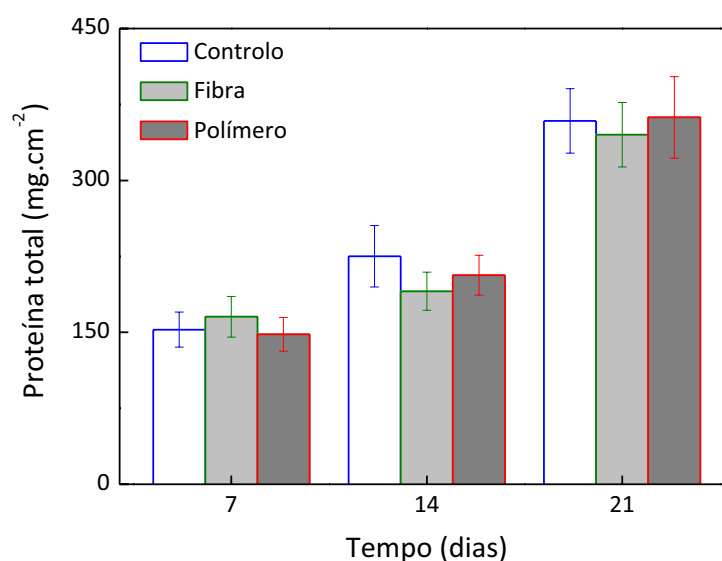


Figura 5.6 – Determinação do conteúdo em proteína total das culturas de células de medula óssea humana com fibra e polímero, e controlo.

O conteúdo de proteína total aumenta à medida que o ensaio decorre, em resultado do crescimento e multiplicação das células. Um acréscimo mais significativo é obtido durante a segunda semana. Não há diferença de resultados entre as três situações analisadas, nomeadamente controlo, fibra e polímero.

5.3.2.3 Actividade de fosfatase alcalina

A actividade de fosfatase alcalina é vulgarmente usada em ensaios *in vitro*, como um marcador relativo da diferenciação osteoblástica [Aubin93, Martin93]. Este parâmetro foi avaliado por quantificação espectrofotométrica do *p*-nitrofenol resultante da hidrólise do *p*-nitrofenilfosfato dissódico pela enzima fosfatase alcalina.

Após a remoção do meio de cultura, as células foram lavadas com solução-tampão PBS e sujeitas a lise com *Triton X-100* (0.1%). Em seguida adicionou-se o substrato, nomeadamente solução de *p*-nitrofenilfosfato (25 mM) em tampão alcalino (pH= 10.3), e incubou-se numa estufa humidificada a 37 °C e contendo 5% de CO₂, durante 30 min. A reacção foi interrompida por adição de NaOH (5 M). Por fim, determinou-se a absorvância a 405 nm num leitor *ELISA*, modelo *Wellscan WS 050*, da *Denley*, sendo os resultados comparados com os valores obtidos numa série de soluções-padrão de *p*-nitrofenol. Na Figura 5.7 são apresentados os resultados do ensaio da actividade ALP.

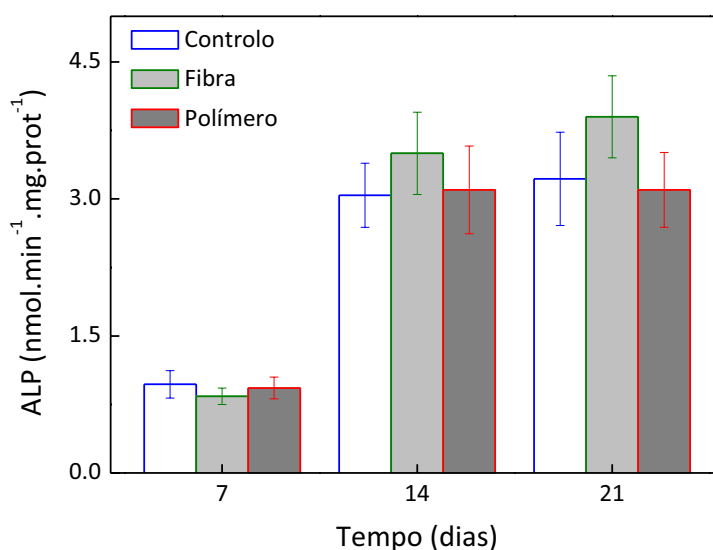


Figura 5.7 – Actividade ALP das culturas de células de medula óssea humana sobre a fibra com e sem revestimento, e controlo.

De acordo com os resultados da figura anterior, verifica-se que houve síntese de ALP durante os 21 dias de cultura, sendo de realçar o aumento significativo registado na segunda semana de ensaio. Este acréscimo corresponde, no caso do polímero e do controlo, a um valor três vezes superior ao obtido ao fim de uma semana de análise, e no caso da fibra a quatro vezes mais. Este resultado será indicativo da ocorrência do processo de diferenciação osteoblástica ao longo do tempo de cultura [Aubin08].

5.3.2.4 Coloração ALP e von Kossa

Após fixação das células com glutaraldeído (1.5%) em solução tampão cacodilato de sódio (0.14 M) durante 10 min, as culturas foram coradas histoquimicamente, para avaliação da presença da enzima fosfatase alcalina, e de depósitos mineralizados de fosfato de cálcio na matriz extracelular.

O método utilizado na detecção da fosfatase alcalina baseou-se na hidrólise do naftil fosfato de sódio (ester fosfórico) pela enzima, e na precipitação do fosfato por reacção com um sal de diazónio. A reacção positiva à fosfatase alcalina traduz-se no aparecimento de uma coloração de castanho a preto, consoante o aumento de intensidade da reacção.

Após fixação das células, adicionou-se às culturas uma solução preparada em *tampão Tris* (pH= 10), contendo naftil fosfato de sódio (2 mg.mL^{-1}) e *Fast Blue RR Salt* (*Sigma F-0500*) (2 mg.mL^{-1}). As culturas foram mantidas no escuro durante 1 h, e após esse período a incubação foi interrompida lavando as preparações com água destilada. Na Figura 5.8 são apresentadas algumas imagens obtidas no teste de coloração ALP com o microscópio *Nikon TMS*.

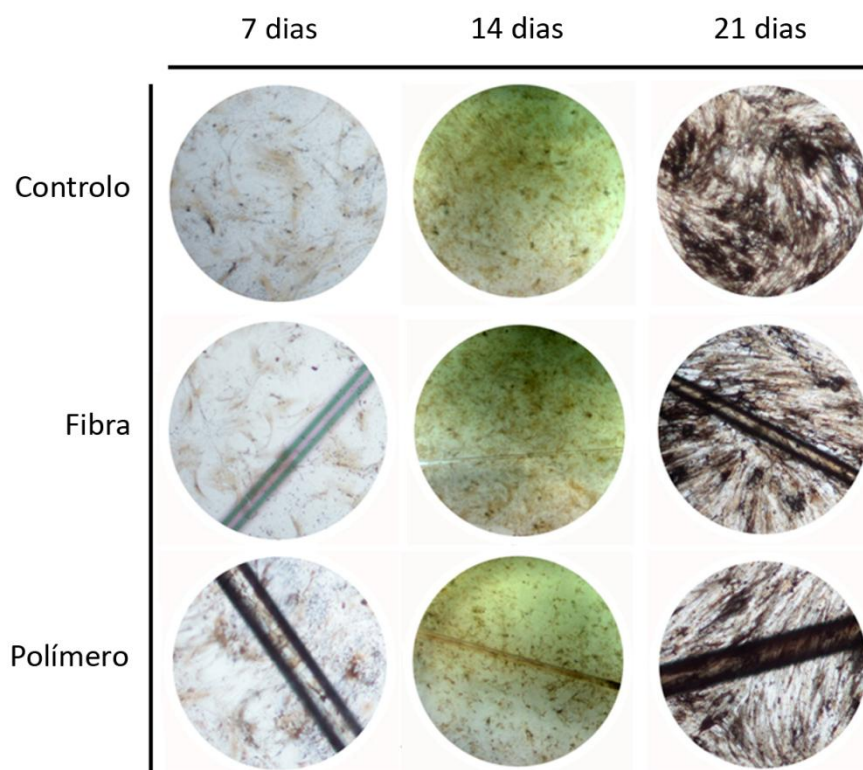


Figura 5.8 – Coloração ALP de culturas de células osteoblásticas de medula óssea humana ao longo do tempo, para amostras de fibra, polímero e controlo (Aspecto macroscópico).

Em todas as situações analisadas, nomeadamente fibra, polímero e controlo, as culturas apresentam um padrão típico de crescimento celular, com a presença de aglomerados de células que foram intensamente corados no teste de ALP. À medida que o tempo de cultura aumenta, verifica-se que a aglomerados castanhos sucedem-se aglomerados pretos, indicativo da presença de uma maior quantidade da enzima fosfatase alcalina.

Os depósitos de fosfato presentes na matriz extracelular foram identificados pela técnica de von Kossa [McGee-Russell58]. Neste teste o nitrato de prata reage com o fosfato de cálcio existente na matriz extracelular dando origem a fosfato de prata. Este é reduzido por radiação UV, resultando na libertação de prata metálica. A reacção positiva a este teste traduz-se no aparecimento de depósitos negros na matriz extracelular.

Depois das células fixadas, as culturas foram cobertas com solução de nitrato de prata (1%), e submetidas a iluminação UV durante 1 h. Após esse período as culturas foram lavadas com água destilada, e cobertas com solução de tiosulfato de sódio durante 2 min, sendo depois novamente lavadas com água destilada. Na Figura 5.9 são apresentados os resultados obtidos nas colorações von Kossa.

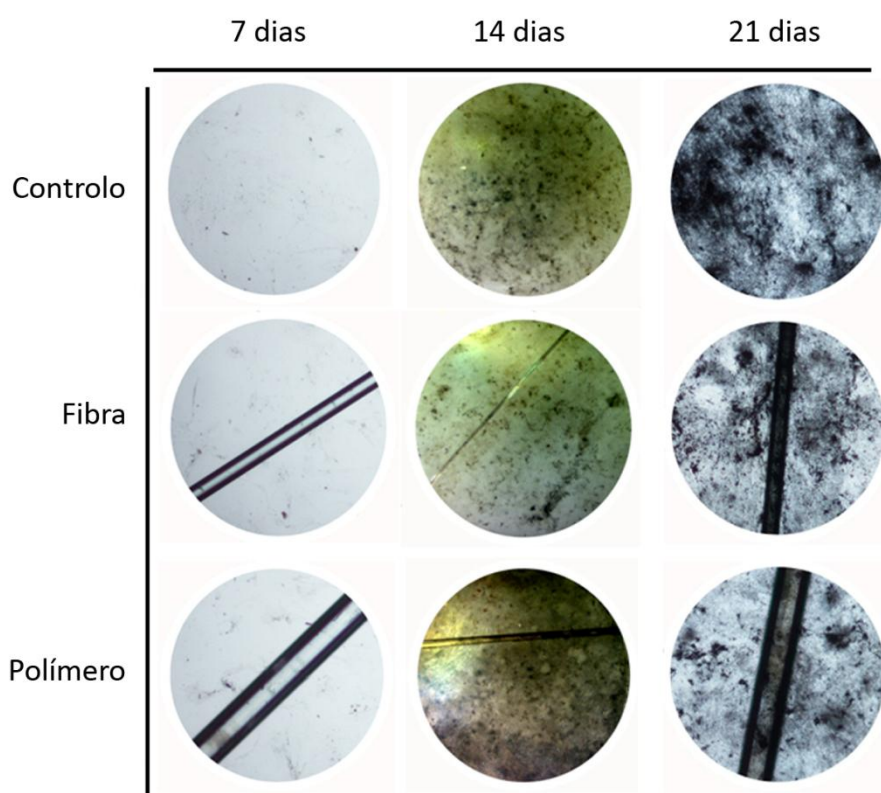


Figura 5.9 – Coloração von Kossa de culturas de células osteoblásticas de medula óssea humana ao longo do tempo, para amostras de fibra, polímero e controlo (Aspecto macroscópico).

Os depósitos de fosfato de cálcio começam a ser identificados ao 14º dia, aumentando com o tempo de cultura. No final do ensaio (dia 21) foram obtidas reacções positivas intensas ao teste de coloração von Kossa (aglomerados pretos). Estes resultados estão concordantes com o comportamento estabelecido para o fenótipo osteoblástico [Aubin08].

Em ambas as colorações, ALP e von Kossa, as amostras de fibra e de polímero foram perfeitamente integradas na organização celular das culturas de células osteoblásticas, com notória produção de ALP e mineralização da matriz sobre o material e na interface com a placa de cultura, não sendo verificada qualquer diferença comparativamente aos resultados obtidos no caso do controlo.

5.3.2.5 Microscopia electrónica de varrimento

Para uma melhor análise da morfologia celular, no final do ensaio efectuou-se SEM às culturas (Figura 5.10). Esta análise foi precedida pela preparação das culturas, de modo análogo ao que tinha sido realizado para o caso das células osteoblásticas MG63 (subsecção 5.2.2.3).

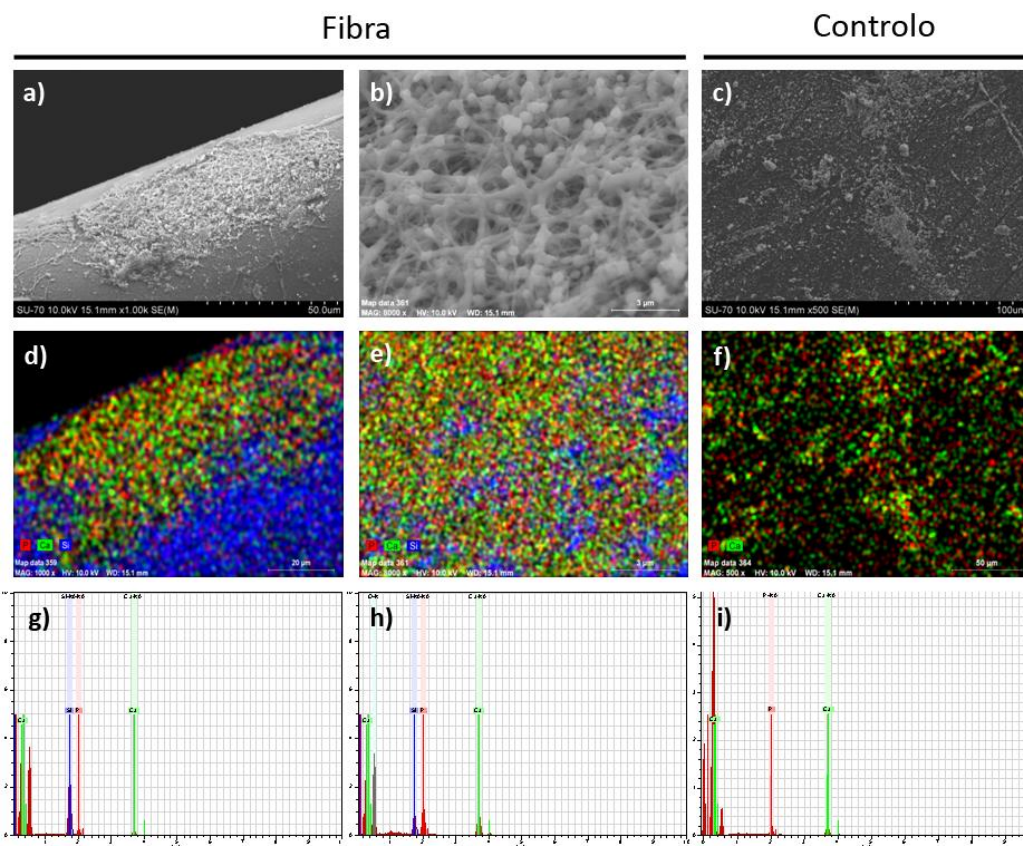


Figura 5.10 – Aspecto da cultura de células osteoblásticas de medula óssea humana semeada sobre fibra. a - c) Imagens SEM; d - f) Distribuição de Ca e P; g - i) Espectros de raios-X.

O microscópio electrónico de varrimento utilizado estava equipado com sistema de microanálise de dispersão de energia de raios-X, sendo possível realizar uma análise química e recolher o espectro de raios-X das amostras. Assim, para além das imagens SEM, na Figura 5.10 é ainda mostrada a distribuição de fósforo (P) e cálcio (Ca), e o espectro de raios-X. Para comparação são apresentados resultados referentes à situação controlo (ausência de fibra/polímero nas culturas).

A observação SEM revelou uma intensa mineralização da matriz sobre a fibra. A deposição mineral está associada aos aglomerados de alta densidade celular, conforme o mapeamento da distribuição dos depósitos de P (vermelho) e de Ca (verde). Para além destes elementos, nas culturas com amostras de fibra há ainda uma quantidade considerável de silício (Si) (azul), resultado da constituição da referida amostra. Como era expectável este elemento não foi detectado nas situações controlo. A organização da camada celular e o padrão de mineralização da matriz sobre a fibra são semelhantes aos obtidos no caso do controlo.

5.3.2.6 Expressão genética por RT-PCR

As culturas celulares foram avaliadas ao 21º dia quanto à expressão genética de proteínas osteoblásticas, por *Reverse Transcription - Polymerase Chain Reaction* (RT-PCR). Os genes osteoblásticos analisados foram COI I, ALP, BMP-2, OPG, M-CSF e RANKL, e como gene “housekeeping” usou-se o gliceraldeído 3-fosfato desidrogenase (*GlycerAldehyde-3-Phosphate DeHydrogenase*, GAPDH).

O RNA total foi extraído com recurso ao *Mini Kit RNeasy®* (QIAGEN), seguindo as instruções do fabricante. A concentração e a pureza do RNA total em cada uma das amostras foram determinadas por espectrofotometria UV a 260 nm, e por cálculo do rácio $Abs_{260\text{ nm}}/Abs_{280\text{ nm}}$, respectivamente. O RNA (0.5 µg) foi transcrito reversamente e amplificado (25 ciclos) com o sistema *Titan Tube RT-PCR* (Roche), com uma temperatura de emparelhamento de 55 °C.

Os produtos de RT-PCR foram separados num gel de agarose a 1% (m/V). As bandas observadas foram analisadas por densitometria com recurso ao *software ImageJ* 1.41, e normalizadas usando como referência o valor de GAPDH de cada condição experimental. Na Tabela 5.1 estão listados os oligonucleótidos usados, e na Figura 5.11 são mostrados os resultados obtidos na referida análise.

Tabela 5.1 – Oligonucleótidos usados na análise RT-PCR.

Gene	5' oligonucleótidos	3' oligonucleótidos
GAPDH	5'-CAGGACCAGGTTACCAACAAGT-3'	5'-GTGGCAGTGATGGCATGGACTGT-3'
COL I	5'-TCCGGCTCCTGCTCCTCTTA-3'	5'-ACCAGCAGGACCAGCATCTC-3'
ALP	5'-ACGTGGCTAAGAATGTCATC-3'	5'-CTGGTAGGCGATGTCCTTA-3'
BMP-2	5'-GCAATGGCCTTATCTGTGAC-3'	5'-GCAATGGCCTTATCTGTGAC-3'
OPG	5'-AAGGAGCTGCAGTACGTCAA-3'	5'-CTGCTCGAAGGTGAGGTTAG-3'
M-CSF	5'-CCTGCTGTTGTTGGTCTGTC-3'	5'-GGTACAGGCAGTTGCAATCA-3'
RANKL	5'-GAGCGCAGATGGATCCTAAT-3'	5'-TCCTCTCCAGACCGTAACTT-3'

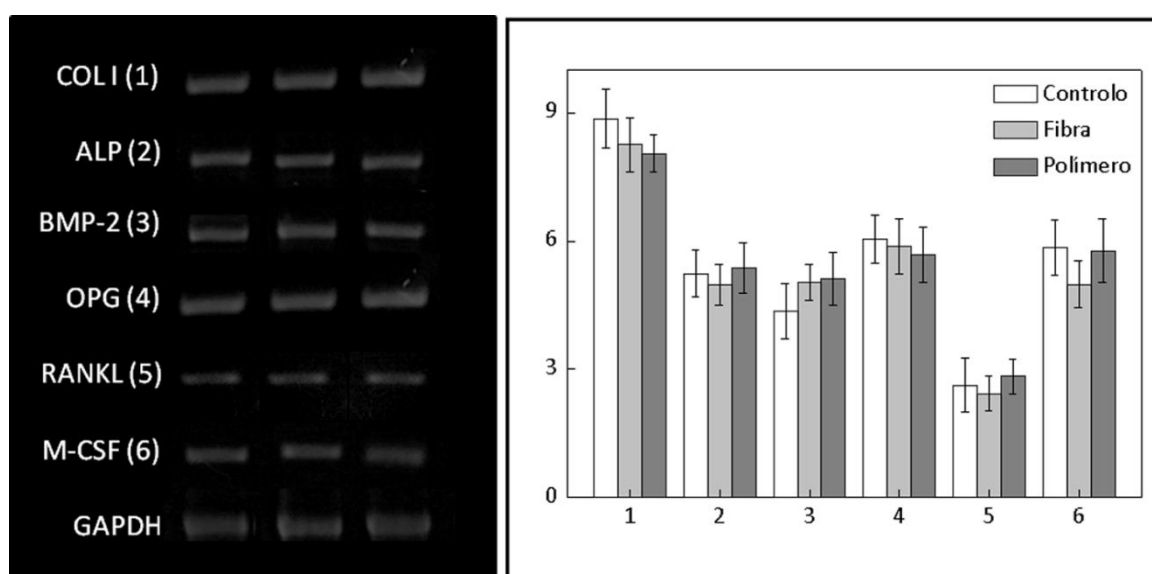


Figura 5.11 – Análise RT-PCR das células osteobásticas de medula óssea humana semeadas sobre a fibra e o polímero.

A análise PCR às culturas celulares com fibra e polímero revelou a expressão dos genes COL I, ALP, e BMP-2, sendo este um resultado favorável ao desenvolvimento do sensor pretendido, dado que se tratam de marcadores característicos do fenótipo osteoblástico. O COL I é a proteína mais abundante na matriz extracelular do osso, sendo considerado um marcador de diferenciação de um estágio inicial, com relevante papel na diferenciação osteoblástica, e ainda no controlo do local de nucleação e crescimento espacial da hidroxiapatite [Aubin08]. A expressão genética da enzima ALP representa um marcador precoce frequentemente utilizado para diferenciação osteogénica. Esta enzima é fundamental na mineralização da matriz colagénica extracelular,

disponibilizando íons fosfato, que com os íons cálcio, formam os depósitos de fosfato de cálcio (hidroxiapatite) [Aubin08]. As BMPs são membros da família de citocinas TGF-beta, que afectam a formação do osso através da indução de diferenciação osteoblástica, e manutenção da maturação dos osteoblastos [Aubin08, Yamaguchi00]. Resultados análogos foram obtidos para as três situações analisadas, nomeadamente fibra, polímero e controlo.

Em relação ao M-CSF, RANKL e OPG, houve também expressão destes genes pelas culturas de medula óssea humana contendo fibra e polímero, sendo os resultados obtidos idênticos aos das culturas controlo. Estes factos são relevantes, uma vez que as células osteoblásticas, além de serem responsáveis pelos eventos de formação óssea, são moduladores essenciais da osteoclastogénese, através da produção de uma variedade de moléculas [Matsuo08, Datta08]. Entre elas encontram-se o M-CSF e o RANKL, que ao actuarem nos receptores RANK e CSF1R, respectivamente, desempenham um papel importante na diferenciação, sobrevivência, e activação dos osteoclastos [Boyle03]. Por outro lado, a OPG ao ligar-se ao RANKL bloqueia a ligação do RANKL ao receptor RANK nos osteoclastos, inibindo a osteoclastogénese [Boyce08]. Os resultados deste estudo sugerem assim que as células osteoblásticas em contacto com a fibra óptica (fibra e polímero) apresentam um comportamento normal em relação ao padrão parácrino de comunicação osteoblasto/osteoclasto, essencial para o desenvolvimento e remodelação óssea.

Em relação ao material que constitui as amostras de fibra e de polímero, de acordo com o fabricante, a fibra óptica utilizada, *FiberCore PS1250/1500*, é composta por um núcleo de sílica dopada com boro e germânio, revestido por uma camada de sílica de alta pureza (bainha), que explica a compatibilidade osteoblástica observada. Na verdade, a relação entre o silício e a formação/calcificação óssea é conhecida desde os estudos realizados por Carlisle [Carlisle70]. De acordo com este trabalho, o silício juntamente com o cálcio estão associados a um estágio inicial da calcificação. Para além disso, a biocompatibilidade de vidros baseados em sílica com aplicações médicas é também um assunto já documentado [Vallet-Regí03]. Em consonância com estes resultados, um estudo com coelhos brancos de Nova Zelândia que envolveu o implante de fibra óptica de sílica nos músculos paravertebrais dos animais revelou a sua biocompatibilidade, sugerindo ser adequada para aplicação *in vivo* em humanos [Yang03].

Quanto ao revestimento polimérico que confere maior resistência à fibra óptica, é constituído por uma camada interna de acrilato de uretano, seguido por uma camada externa de epóxi acrilato. Vários estudos apontam para um perfil de baixa toxicidade para estes materiais [Quinn95, Kanie09, Pereira10].

5.3.3 Capacidade sensora das FBGs em cultura de células

À semelhança do que tinha sido feito no caso do estudo com as células MG63, a capacidade sensora das FBGs em cultura foi avaliada pela análise da sua resposta em cultura de células e meio de cultura (controlo), ao longo do tempo de ensaio. Na Figura 5.12 é apresentada a deformação obtida com os sensores de fibra óptica em função dos vários dias de cultura.

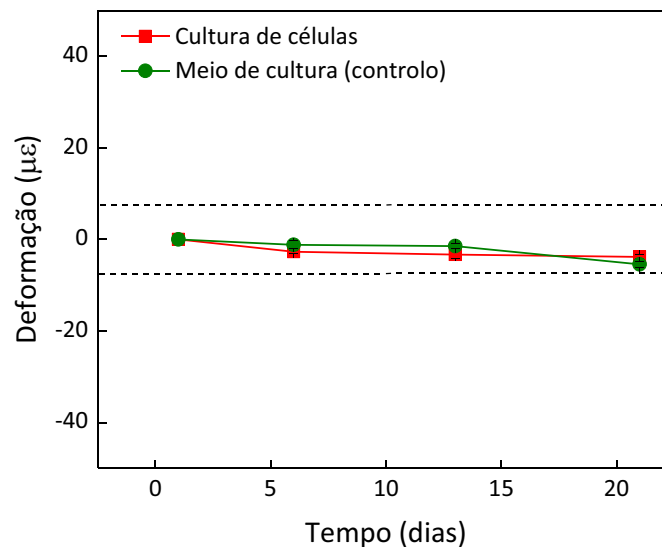


Figura 5.12 – Medidas de deformação obtidas com as FBGs durante o tempo de cultura de células de medula óssea humana.

Os resultados são idênticos aos obtidos para o caso das células osteoblásticas MG63. Os valores de deformação encontram-se na zona de erro do sistema de medida. Mais uma vez o número de camadas de células formadas foi insuficiente para deformar a fibra óptica, de tal modo que pudesse ser mensurável com a FBG. Considera-se que a inexistência de uma estrutura tri-dimensional é um factor preponderante neste resultado.

Os espectros de reflexão de uma das FBGs antes e após os ensaios de cultura são apresentados na Figura 5.13. De acordo com os resultados da referida figura, a integridade física e a capacidade sensora da FBG não foram afectadas após 21 dias de cultura. Os espectros de reflexão antes e após o ensaio mantêm o mesmo padrão. Como o meio de cultura simula muitas das características do fluido extracelular, com este resultado antevê-se a funcionalidade das redes de Bragg *in vivo*.

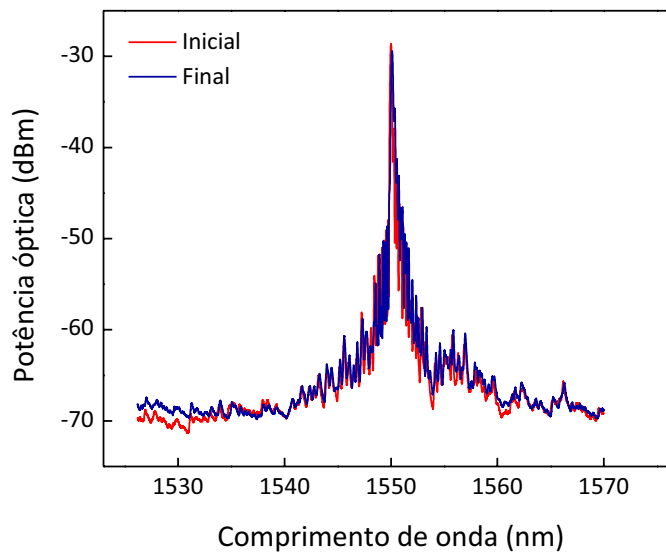


Figura 5.13 – Espectros de reflexão da FBG antes (inicial) e após (final) os testes em cultura de células de medula óssea humana.

5.4 Conclusões

Com o intuito de implementar um biosensor baseado em redes de Bragg para medidas de deformação óssea com aplicação *in vivo*, foram realizados testes preliminares essenciais no estudo da exequibilidade do desenvolvimento do referido sensor. Estes testes consistiram em analisar a biocompatibilidade de células osteoblásticas na presença de amostras de fibra óptica com e sem polímero, e avaliar a capacidade sensora da FBG durante o tempo de cultura. Um resultado negativo num destes testes poderia ser um indício da inviabilidade do desenvolvimento do referido sensor.

Inicialmente foi realizado um teste com células osteoblásticas MG63. Trata-se de uma linha celular oncológica com uma taxa de crescimento superior à das células normais, e por isso apropriadas para fornecer informação sobre o comportamento celular de modo célere. Este teste teve a duração de 7 dias, e consistiu num estudo qualitativo que envolveu a observação das culturas por microscopia de contraste de fase, CLSM e SEM. Em todos os tipos de microscopia não houve qualquer indício de toxicidade causado pelas amostras de fibra e de polímero, tendo as imagens recolhidas revelado que estas amostras foram perfeitamente integradas na cultura pelas células (crescimento e multiplicação de células sobre a fibra/polímero). Os resultados obtidos nestas duas situações foram idênticos aos do controlo (cultura de células sem amostras de fibra e de polímero).

Um estudo mais detalhado foi realizado com células osteoblásticas de medula óssea humana. Este ensaio decorreu durante 21 dias, e neste caso foi realizada uma análise bioquímica, histoquímica, SEM, e ainda estudada a expressão de genes osteoblásticos por RT-PCR. A proliferação/viabilidade celular aumentou com o tempo de cultura, assim como a actividade da fosfatase alcalina. O aumento desta enzima é indicativo da ocorrência do processo de diferenciação osteoblástica. As colorações histoquímicas revelaram a presença da enzima fosfatase alcalina e depósitos de fosfato de cálcio na matriz extracelular, resultados concordantes com o comportamento estabelecido para o fenótipo osteoblástico. As culturas apresentaram ainda uma expressão normal de M-CSF, RANKL e OPG, genes envolvidos na comunicação osteoblasto/osteoclasto, essencial na regeneração e remodelação óssea. A excelente biocompatibilidade verificada para a fibra óptica vai de encontro à informação disponível na literatura, no que diz respeito aos materiais que a constituem. O silício, elemento químico presente em maior quantidade nas amostras, está associado a um estágio inicial da calcificação do osso.

Em relação à capacidade sensora da FBG em cultura de células, em ambos os estudos, células osteoblásticas MG63 e de medula óssea humana, verificou-se que a resposta do sensor manteve-se ao longo do tempo de cultura. Os valores de deformação obtidos encontram-se na gama de erro da medida, contudo este era um resultado expectável, atendendo ao reduzido número de camadas de células formadas, e à ausência de uma estrutura tri-dimensional. A integridade física do sensor também não foi afectada pela cultura. O registo do espectro de reflexão antes e após o ensaio revelou que não há alteração do padrão.

Em conclusão, a excelente citocompatibilidade da fibra óptica, e conseqüentemente das redes de Bragg facultam a sua osseointegração, que juntamente com a manutenção da funcionalidade e integridade física do sensor sugerem a possibilidade de aplicação no estudo da dinâmica do osso, em situação *in vivo*.

Depois de comprovada a biocompatibilidade e citotoxicidade da fibra óptica, no capítulo que se segue (Capítulo 6) será descrito o processo de revestimento da fibra óptica e de redes de Bragg com filmes de diamante. Com este procedimento perspectiva-se que as características dos sensores de Bragg sejam melhoradas. O diamante distingue-se pelas propriedades que possui, entre elas a biocompatibilidade, daí a sua selecção.

Capítulo 6

Redes de Bragg revestidas com diamante

6.1 Introdução

O crescente interesse por sensores de fibra óptica conduziu a que, nos últimos anos, a investigação tenha evoluído no sentido de melhorar a resistência, sensibilidade e intervalo de funcionamento dos sensores, e de desenvolver novos dispositivos capazes de solucionar as necessidades existentes. Um dos procedimentos a adoptar consiste em revestir os sensores com um filme de determinado material, consoante a aplicação desejada. Por exemplo, Yeo *et al.* ao revestirem uma FBG com poliamida tornaram a rede de Bragg sensível a variações de humidade [Yeo05]. Men *et al.* monitorizaram, simultaneamente, temperatura e salinidade recobrando duas FBGs com diferentes materiais, neste caso poliamida e acrilato [Men08]. Simões *et al.* conseguiram uma maior sensibilidade às variações de RI ao revestirem uma LPG com ácido tricásanóico [Simões11].

O diamante caracteriza-se por ser um material de elevada dureza e resistência ao desgaste, ter o valor mais baixo de coeficiente de expansão térmica, e o mais alto de condutividade térmica, e ser bastante resistente à corrosão química [Lee99]. Além disso, apresenta uma excelente resposta em termos de biocompatibilidade e não toxicidade [Tang95, Amaral07], sendo por isso um material

cada vez mais utilizado em ambientes biomédicos [Amaral08, Rodrigues10]. Por outro lado, o diamante permite uma excelente adesão de material biológico, possibilitando o uso em bioaplicações [Nebel07], e no desenvolvimento de biosensores, tais como sensores de DNA [Wenmackers09]. Pelas características referidas, o diamante poderá ser um material de excelência para o revestimento da fibra óptica, na produção de novos sensores. Especula-se que a combinação das características únicas da tecnologia de fibra óptica, e das propriedades ímpares do diamante, resultem sensores com características enaltecidas quando comparadas com as dos dispositivos de fibra óptica não revestida.

Actualmente, são poucos os trabalhos científicos que descrevem a deposição de diamante em fibra óptica. Em 1995, May *et al.* investigaram a viabilidade de aumentar a resistência mecânica de diversos tipos de fibra, incluindo de sílica, revestindo-a com diamante microcristalino (*MicroCrystalline Diamond*, MCD). De um modo geral os resultados revelaram uma resistência adicional no caso das amostras revestidas, contudo no caso particular das fibras de sílica estas tornaram-se mais quebradiças [May95].

Rabeau *et al.* depositaram filmes e microcristais de diamante contendo centros de azoto-lacuna nas extremidades da fibra óptica, e demonstraram que a emissão de fluorescência dos centros opticamente activos pode ser acoplada directamente na fibra óptica. Os resultados obtidos foram indicadores do potencial que o crescimento de diamante em fibras ópticas tem na produção de dispositivos fotónicos integrados [Rabeau05].

Depois de ter sido investigada a biocompatibilidade da fibra óptica, e ainda a funcionalidade das redes de Bragg em meio celular (Capítulo 5), neste capítulo é descrita a deposição de filmes de diamante em fibra óptica e em redes de Bragg, com vista ao desenvolvimento de biosensores. O facto de o diamante ser considerado um bom receptor de espécies químicas/biológicas [Lee05, Coffinier07, Wenmackers09, Stavis11], torna exequível a funcionalização da fibra óptica revestida com diamante. Este procedimento possibilitará a produção de dispositivos com elevada especificação para determinados elementos, consoante a aplicação pretendida e o material de agregação usado.

Que se tenha conhecimento, ainda não havia nenhum trabalho que descrevesse a deposição de diamante em redes de Bragg para uso como sensor. Contudo, Smietana e seus colaboradores depositaram filmes de *diamond like carbon* (DLC) em LPGs, tendo obtido uma resolução em RI quinze vezes superior à obtida sem o referido revestimento [Smietana07, Smietana08]. Os

mesmos autores tinham já usado revestimentos de DLC como bainha das fibras ópticas de sílica, explorando esta configuração como sensor de humidade [Smietana04].

Neste capítulo é descrito o processo de deposição, no qual para além de ser feita uma referência às características do diamante, aos métodos disponíveis para depositar este material, e às técnicas de melhoramento do processo de nucleação, são também apresentados os reactores usados, e discutida a reacção química subjacente ao processo (secção 6.2). Na secção 6.3 é descrita a deposição de diamante em amostras de fibra óptica sem e com redes de Bragg, e caracterizados os filmes depositados através de análise de Raman e por SEM. No caso das fibras ópticas contendo redes de Bragg (uniformes e regeneradas) é ainda apresentado o espectro de reflexão do sensor antes e depois do processo de deposição. A caracterização à deformação e à temperatura dos sensores revestidos com diamante é apresentada na secção 6.4.

6.2 Processo de deposição de diamante

6.2.1 Introdução

O diamante é um alotrópico do carbono; nele cada átomo tem uma configuração tetraédrica, consistindo em orbitais atómicas sp^3 . A sua estrutura pode ser vista como duas redes cúbicas de *Bravais* de face centrada [Lee99] (Figura 6.1). Em resultado das fortes ligações químicas e da organização dos átomos, o diamante exhibe propriedades únicas (Tabela 6.1), tornando-o um excelente material de engenharia, adequado para diversas aplicações [Nebel07, Clem08, Qin09, Ahmad10, Narayan11].

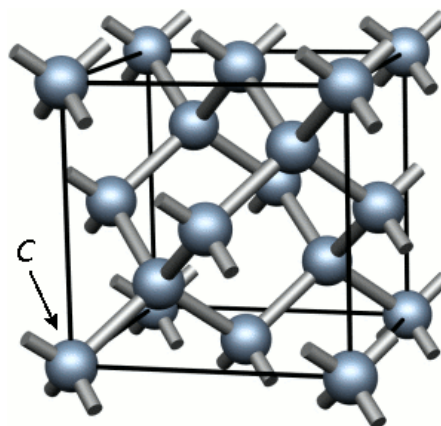


Figura 6.1 – Célula unitária do diamante (adaptado de [Sque11]).

Tabela 6.1 – Algumas propriedades do diamante [Spear94].

Propriedade	Valor
Dureza	$1.0 \times 10^4 \text{ kg.mm}^{-2}$
Resistência à elongação	> 1.2 GPa
Resistência à compressão	> 110 GPa
Densidade	3.52 g.cm^{-3}
Módulo de Young	1.22 GPa
Coefficiente de Poisson	0.2
Coefficiente de expansão térmica	$1.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica	$20.0 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Índice de refração (@ 591 nm)	2.41

As primeiras tentativas de crescimento de filmes de diamante por deposição química a partir da fase vapor (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) a baixas pressões foram descritas por Eversole e Kenmore, em 1958 [Eversole62]. Este trabalho foi mais tarde expandido por Pofelr *et al.*, nos anos 70. Estes investigadores cresceram um filme de diamante dopado com boro em grãos de diamante (semente). O método usado baseou-se na pirólise cíclica, onde o diamante foi usado como substrato, ocorrendo o crescimento de diamante de modo homoepitaxial. Este processo para além de proporcionar uma taxa de deposição muito reduzida ($1\text{-}10 \text{ nm.h}^{-1}$), em resultado da velocidade de pirólise dos hidrocarbonetos, ainda requeria um substrato de grão de diamante, o que tornou a sua utilização pouco exequível [Pofelr73].

Em 1982, Matsumoto *et al.* revolucionaram a tecnologia da deposição de diamante por CVD. Neste caso usaram um filamento quente, a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, para activar a mistura de hidrogénio e hidrocarbonetos. O filme de diamante foi depositado sobre um substrato, não necessariamente diamante, localizado a 10 mm do filamento. A deposição ocorreu sob a forma de diamante e grafite (isómero do diamante com orbitais atómicas sp^2), contudo este último foi removido pelo hidrogénio atómico (H^*), voltando novamente à fase gasosa. Este processo conduziu a uma taxa de deposição superior à obtida nos trabalhos apresentados anteriormente ($1 \mu\text{m.h}^{-1}$) [Matsumoto82].

A partir desta data, vários métodos de activação foram propostos para depositar diamante por CVD. Para além de CVD assistida por filamento quente (*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*, HFCVD), podem ainda referir-se CVD assistida por plasma (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*, PACVD), CVD assistida por rádio frequência (*Radio Frequency Chemical Vapor Deposition*, RFCVD), e CVD assistida por descarga de corrente contínua (*Direct Current Chemical Vapor Deposition*, DCCVD) [Lee99].

De entre as várias técnicas mencionadas anteriormente para crescimento de filmes de diamante, a deposição por HFCVD proporciona vantagens únicas, no que diz respeito à facilidade de controlo das condições de deposição. Além disso, quando os substratos apresentam dimensões elevadas, assim como geometrias complexas, esta técnica é a preferida [Haubner93]. Adicionalmente, é possível obter-se uma densidade de energia uniforme em toda a área de deposição [Zimmer06], tratando-se ainda de um método relativamente barato e fácil de operar [Haubner93]. Como desvantagens podem referir-se o tempo de vida do filamento que é limitado, e ainda o facto do filme depositado poder conter vestígios do material que constitui o filamento [Haubner93]. No âmbito deste trabalho, os filmes de diamante foram depositados por HFCVD.

Independentemente do método de activação da atmosfera gasosa, é consensual que a deposição de diamante não ocorre numa única etapa, mas é resultado de um conjunto de estágios, apresentados, resumidamente, na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Sequência de processos que conduzem à deposição de diamante [Haubner93, May00].

Estágio	Descrição do estágio
1º	Activação da mistura gasosa
2º	Transporte da mistura gasosa activa até ao substrato
3º	Deposição simultânea de diamante (sp^3) e grafite (sp^2)
4º	Dissolução da grafite na fase gasosa ou conversão em diamante

O filme depositado depende de vários factores, incluindo constituição da atmosfera gasosa, energia de activação dos gases precursores, e pressão a que ocorre a deposição.

Na Figura 6.2 é apresentada a dependência do material depositado, da temperatura do substrato (T_s), e da pressão a que ocorre o processo. De acordo com o diagrama de fases do carbono, a baixas pressões e a elevadas temperaturas era previsível que fosse depositada grafite, contudo é

possível obter-se carbono sob a forma de diamante (região amarela do gráfico da Figura 6.2), sendo estas as condições escolhidas para revestir as fibras ópticas.

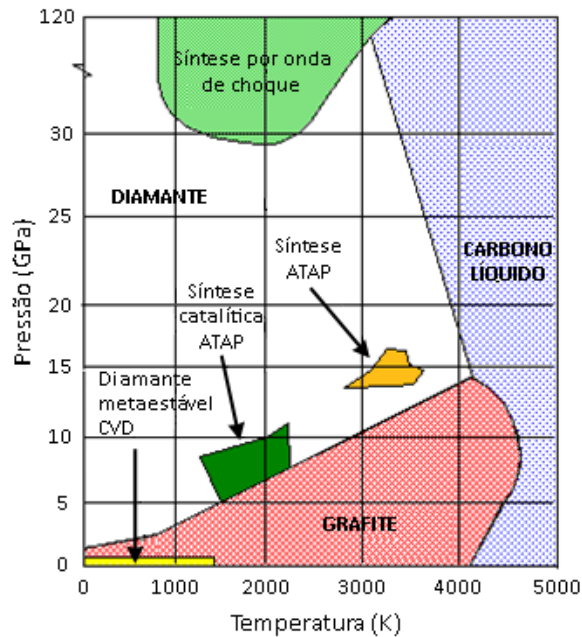


Figura 6.2 – Diagrama de fases do carbono; Legenda: ATAP – altas temperaturas e altas pressões (adaptado de [Bundy80]).

Na Figura 6.3 é apresentado o tipo de filme de diamante depositado em função da constituição da atmosfera gasosa (metano, CH_4 e hidrogénio molecular, H_2). O gráfico foi obtido numa situação de pressão total de 60 Torr, considerando a T_s igual a 950°C e 870°C , no caso de atmosferas com uma percentagem de Ar inferior e superior a 92%, respectivamente [Lin00].

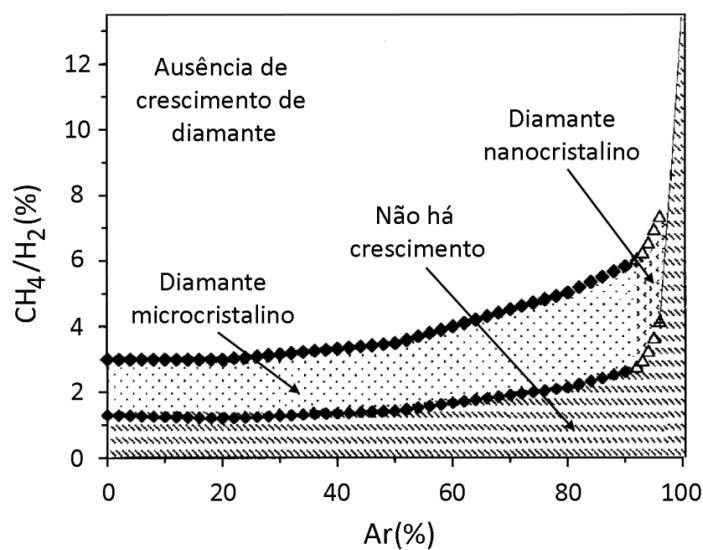


Figura 6.3 – Filme de diamante depositado em função da constituição da atmosfera gasosa (adaptado de [Lin00]).

As condições em que ocorre deposição de MCD ou diamante nanocristalino (*NanoCrystalline Diamond*, NCD) são restritas. Obtém-se um filme de MCD no caso da atmosfera gasosa ser constituída por uma percentagem de CH_4/H_2 e de Ar de 1% - 3% e < 50%, respectivamente. Outra possibilidade consiste em aumentar, simultaneamente, a percentagem de CH_4/H_2 e de Ar. Para atmosferas ricas em Ar (superior a 93% e inferior a 97%) e com uma concentração CH_4/H_2 entre 2% e 7% (aproximadamente), obtêm-se filmes de NCD. Nesta fase estão englobados os filmes de diamante ultrananocristalinos (*UltraNanoCrystalline Diamond*, UNCD); estes resultam de uma atmosfera extremamente rica em Ar.

Antes de proceder-se à descrição do processo de deposição propriamente dito, irá falar-se do pré-tratamento que o antecede.

6.2.2 Pré-tratamento

Em 1987, Mitsuda *et al.* verificaram que ao riscarem a superfície dos substratos a depositar com pó de diamante, a densidade de nucleação aumentava [Mitsuda87]. Este método tornou-se bastante utilizado, contudo não sendo uma técnica adequada para estruturas tri-dimensionais, e tratando-se de um processo manual em que não existiam garantias de reprodutibilidade, houve necessidade de encontrar outras soluções.

Actualmente existe um número elevado de métodos desenvolvidos para melhorar e controlar a densidade de nucleação. Nestes incluem-se a abrasão mecânica, a agitação por ultra-sons, a nucleação de diamante a baixas pressões (0.1 - 1 Torr), a aplicação de um campo eléctrico (*biased-enhanced nucleation*), e até mesmo a implantação de iões aos quais o carbono tenha afinidade para nuclear [Lee99]. De entre os vários métodos referidos, a abrasão mecânica e a agitação por ultra-sons com partículas de diamante são os mais usados.

O fenómeno subjacente ao aumento da nucleação pelos métodos referidos anteriormente é ainda desconhecido, contudo acredita-se que a criação de riscos, de modo controlado na superfície dos substratos, possa funcionar como modelos para o crescimento de diamante, ou que a incorporação de fragmentos nanométricos de diamante na superfície a revestir sirva como cristais semente. Há ainda quem defenda que o aumento da nucleação resulte da combinação de ambos os mecanismos [Lee99, May00].

As densidades de nucleação em substratos sem pré-tratamento e com tratamento podem ser de 10^5 cm^{-2} e 10^{11} cm^{-2} , respectivamente [Liu95]. O controlo da nucleação é assim um passo essencial na optimização das propriedades do diamante, nomeadamente tamanho do grão, sua orientação, adesão, e rugosidade, de modo a que sejam depositados filmes de diamante que satisfaçam o interesse de cada aplicação em particular.

Como método de pré-tratamento aplicado no caso das fibras ópticas usou-se a agitação por ultra-sons. Para isso as amostras foram mergulhadas numa solução de partículas de diamante, preparada com iguais volumes das suspensões de diamante com partículas de $1 \mu\text{m}$ e $3 \mu\text{m}$ (suspensões da *DiaPro*, adquiridas à *Struers*). A preparação anterior foi colocada dentro de um banho de limpeza de ultra-sons (modelo 5510 da *Branson*), com uma frequência de 40 kHz, e um gerador de potência de 150 W (Figura 6.4). O tempo de pré-tratamento variou entre 15 min e 45 min.

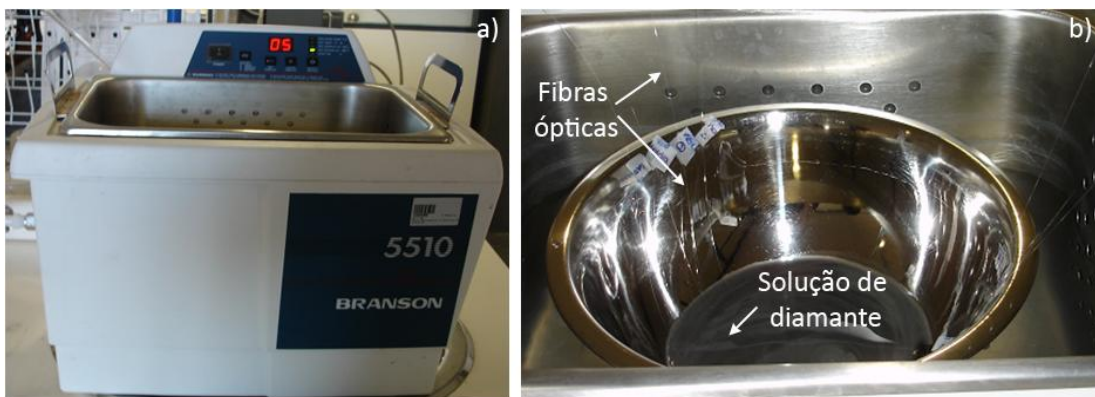


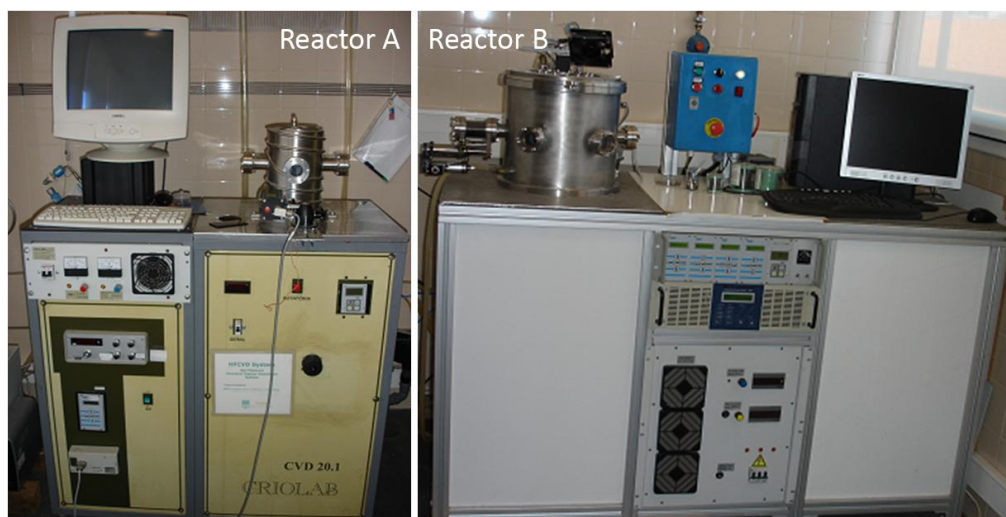
Figura 6.4 – Pré-tratamento das amostras de fibra óptica.

a) Banho de limpeza de ultra-sons; b) Imersão das fibras ópticas na solução de diamante.

6.2.3 Deposição de diamante

6.2.3.1 Reactores de HFCVD usados

O crescimento de filmes de diamante em fibras ópticas foi realizado com recurso aos dois reactores de HFCVD existentes no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro. Os primeiros filmes foram depositados no reactor apresentado na Figura 6.5 Esquerda). Devido a questões relacionadas com o comprimento máximo permitido para as amostras, houve necessidade de fazer as deposições de diamante no reactor apresentado na Figura 6.5 Direita). Os reactores serão futuramente identificados como reactor A e reactor B, respectivamente.



**Figura 6.5 – Reactores de HFCVD usados no revestimento das amostras de fibra óptica.
Esquerda) Reactor A; Direita) Reactor B.**

Os reactores são constituídos por uma câmara de vácuo com geometria cilíndrica, que encontra-se em permanente funcionamento devido às bombas rotativas que possuem. Estes contêm ainda válvulas reguladoras de pressão, que permitiram que a deposição ocorresse a valor constante, neste caso a 30 Torr.

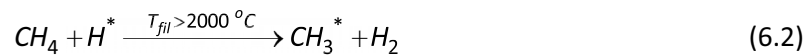
As amostras a serem revestidas foram colocadas em suportes de molibdénio (Mo), a alguns milímetros abaixo do filamento, a 8 mm e a 6 mm no caso do reactor A e do reactor B, respectivamente. O filamento foi electricamente aquecido até uma temperatura de 2000 °C a 2100 °C. Como o material que constitui o filamento deve ser resistente às condições de deposição, e reagir o menos possível com os gases intervenientes no processo para que não haja contaminação do filme depositado, neste trabalho usou-se fio metálico de tântalo (Ta), com 0.4 mm e 0.25 mm de diâmetro, no caso do reactor A e do reactor B, respectivamente.

A temperatura do filamento (T_{fil}) foi determinada com recurso a um pirómetro óptico de infravermelhos (*IMPAC IS140*), cuja gama de funcionamento é 749 °C - 2500 °C. A temperatura da amostra foi medida com um termopar tipo K, colocado em contacto com o suporte. Este dispositivo permite monitorizar a temperatura no intervalo 0 °C - 1100 °C. A incerteza na determinação da temperatura do filamento e das amostras de fibra óptica é de ± 50 °C. Este valor foi estimado experimentalmente [Neto08]. Os gases intervenientes no processo foram continuamente monitorizados através de controladores de fluxo de massa.

Para melhor compreensão do funcionamento do reactor B, aconselha-se a consulta da referência [Santos07].

6.2.3.2 Processo de deposição

Para produzir diamante é necessária uma atmosfera de mistura gasosa, normalmente constituída por metano e hidrogénio, podendo também conter árgon, elemento que é associado à formação de filmes de NCD em vez de MCD, ou ainda outros elementos, como por exemplo oxigénio, monóxido de carbono e azoto. Embora esta mistura seja imprescindível, uma das tarefas fundamentais neste processo é da responsabilidade do filamento. É este que promove a dissociação do hidrogénio molecular em hidrogénio atómico [Haubner93]. Quando a temperatura do filamento é superior a 2000 °C, o hidrogénio atómico reage com o metano, produzindo radicais de metilo (CH_3^*), de acordo com as seguintes equações:



A deposição de carbono ocorre, simultaneamente, sob a forma de diamante e de grafite, contudo esta última é eliminada pelo hidrogénio atómico, tal como referido anteriormente na Tabela 6.2. Adicionalmente, a velocidade de reacção entre o hidrogénio atómico e a grafite é superior à velocidade de reacção entre o hidrogénio atómico e o diamante, obtendo-se assim um filme constituído predominantemente por cristais de diamante [Angus68].

Em 1996, Mankelevich *et al.* propuseram um modelo bi-dimensional para descrever a taxa de crescimento de filmes de diamante microcristalino por HFCVD, G ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$). No modelo são tidos em conta os mecanismos inerentes à formação de H^* e à sua recombinação na superfície do substrato [Mankelevich96].

Como variáveis do processo foram consideradas a temperatura do substrato, a temperatura do gás próximo do substrato (T_{gs}), e as concentrações das espécies H^* , H_2 e CH_3^* na vizinhança do substrato. A equação que traduz esse modelo, testado para diferentes reactores HFCVD, é dada por [Mankelevich96]:

$$G = \frac{3.84 \times 10^{-14} \sqrt{T_{gs}} n_{\text{CH}_3^*}^s}{0.0089 e^{(14.6/RT_s)} + 0.204 e^{(7.3/RT_s)}} + 1 + f(T_s) \frac{n_{\text{H}_2}^s}{n_{\text{H}^*}^s} \quad (6.3)$$

$$f(T_s) = 0.0021 e^{(-1.5RT_s)} + 0.016 e^{(-5.2/RT_s)} + 0.1 e^{(-8.8/RT_s)} + 0.23 e^{(-12.5/RT_s)}$$

onde $n_{CH_3^*}^s$, $n_{H_2}^s$ e n_H^s representam a concentração dos radicais metilo, do hidrogénio molecular e do hidrogénio atómico próxima da superfície do substrato, respectivamente, e $R = 1.9873 \times 10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (constante dos gases).

Com base na equação (6.3), conclui-se que a taxa de crescimento é proporcional à concentração das espécies activas na deposição, e que o controlo da temperatura do substrato é de extrema importância para esse parâmetro. A taxa de crescimento de diamante obtida por Mankelevich e seus colaboradores foi $G \approx 1 - 3 \mu\text{m.h}^{-1}$ [Mankelevich96].

A formação do hidrogénio atómico depende da temperatura do filamento, bem como da pressão da atmosfera gasosa; essa dependência é apresentada na Figura 6.6. De acordo com os resultados, a percentagem de hidrogénio atómico aumenta à medida que a temperatura do filamento aumenta, e que a pressão do gás diminui [Haubner93].

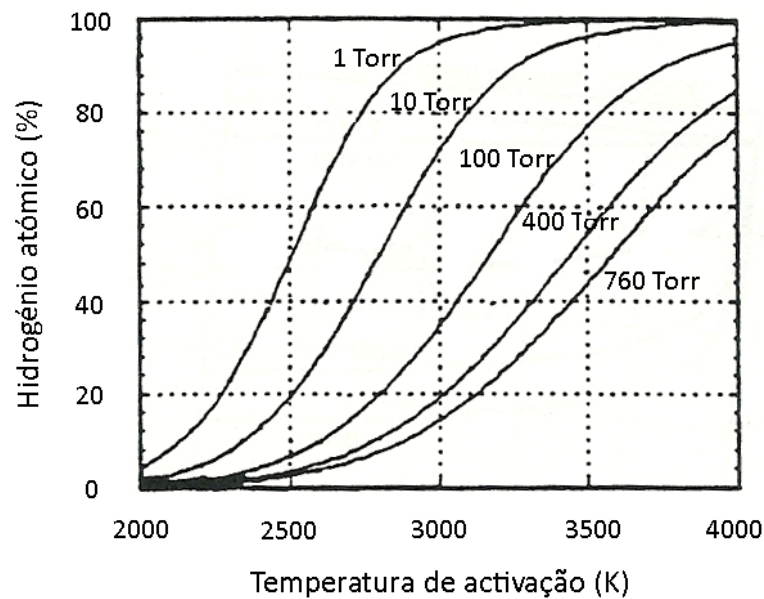


Figura 6.6 – Influência da pressão da atmosfera gasosa e da temperatura de activação na formação do hidrogénio atómico (adaptado de [Haubner93]).

A temperatura do substrato está relacionada com os gases precursores utilizados. Numa atmosfera gasosa rica em árgon, a temperatura da amostra é inferior à obtida no caso da ausência deste elemento. Isto porque, a condutividade do árgon é inferior à do hidrogénio. Assim, numa deposição de filmes NCD as amostras a revestir estarão a uma temperatura inferior à que irão ser sujeitas no caso de serem depositados filmes de MCD, caso a distância entre o filamento e a amostra seja mantida constante.

6.3 Revestimento de fibras ópticas com filmes de diamante

6.3.1 Amostras de fibra óptica e redes de Bragg uniformes

As primeiras deposições de filmes de diamante em fibras ópticas foram realizadas no reactor A. Na Figura 6.7 é apresentada uma imagem da câmara de vácuo, com realce para o filamento, porta-amostra, e fibras ópticas.

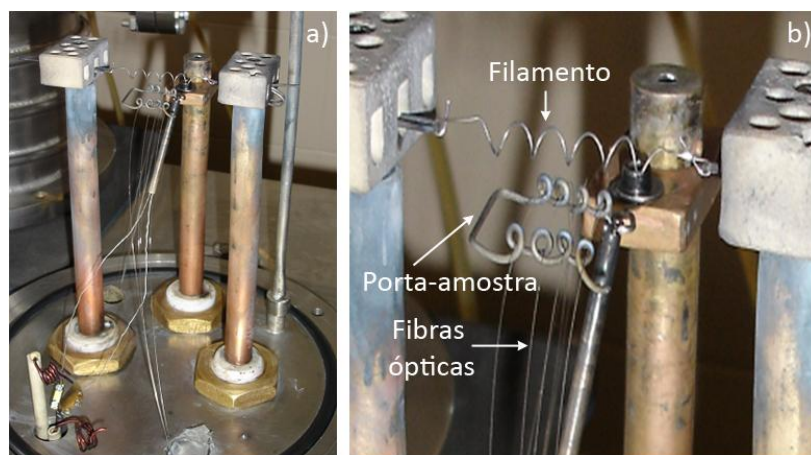


Figura 6.7 – a) Imagem da câmara de vácuo do reactor A; b) Imagem do filamento de Ta, e do porta-amostra de Mo contendo as fibras ópticas.

No que diz respeito às dimensões das amostras de fibra óptica (*FiberCore PS1250/1500*), em ensaios preliminares verificou-se que não era possível fazer a fusão entre as amostras de fibra revestidas, cujo comprimento total da fibra era 15 cm, e os conectores. Embora a zona intensamente depositada fosse aproximadamente 1 cm e estivesse localizada a meio da fibra, havia vestígios de diamante nas extremidades das amostras, sendo encarados como sujidade pelo equipamento de fusão. Para ultrapassar este obstáculo, optou-se por utilizar amostras com cerca de 40 cm, sem o polímero de recobrimento em todo o comprimento da fibra, tendo os resultados de ensaios posteriores confirmado que o problema anterior tinha sido superado.

Para além dos trechos de fibra óptica, usou-se também como substrato amostras de fibra com igual configuração que as anteriores, que continham redes de Bragg uniformes posicionadas a meio do comprimento total da fibra. Neste caso foi na zona das FBGs que foi feita a deposição. Estas redes foram gravadas no sistema de gravação implementado no IT, sendo o comprimento de fibra óptica gravada 4 mm.

Em relação ao processo de deposição, embora exista um conjunto de condições comum a todos os ensaios, como por exemplo, pressão (30 Torr), distância entre as amostras de fibra óptica e o filamento (8 mm), e temperatura do filamento (2000 °C - 2100 °C), variaram-se alguns parâmetros da deposição, para se obterem revestimentos com diferentes características. Com este estudo pretendeu-se averiguar quais as condições experimentais mais adequadas para revestir as fibras ópticas com diamante. Na Tabela 6.3 estão reunidas as condições de pré-tratamento e de deposição usadas.

Tabela 6.3 – Condições experimentais usadas no pré-tratamento e no processo de deposição.

Amostra de fibra óptica	Tempo do pré-tratamento (min)	Fluxo de gases (sccm)			Tempo de deposição (min)	Temperatura das fibras (°C)
		CH ₄	H ₂	Ar		
F01	15	2	8	90	15	360
F02	15	2	8	90	60	360
F03	15	1	100	0	30	650
F04	30	1	100	0	30	650
F05	45	1	100	0	30	650
F06	30	1	100	0	60	650
F07	45	1	100	0	60	650
F08	30	1	100	100	180	500
F09	45	1	100	100	180	500
FBG01	15	1	100	0	30	650
FBG02	15	-----	-----	-----	-----	-----

Nota: Fxx identifica a amostra de fibra óptica;

FBGxx identifica a amostra de fibra óptica que contém a FBG.

6.3.1.1 Registo do espectro de reflexão das redes de Bragg uniformes

Para além de se pretender otimizar as condições de deposição de filmes de diamante em fibras ópticas, foi também objectivo deste trabalho, avaliar a influência do pré-tratamento e do processo de deposição na integridade e funcionalidade das FBGs. Para isso registaram-se os espectros de reflexão das redes de Bragg antes e após estes procedimentos. Os resultados, recolhidos com o sistema de interrogação *sm125-200* da *Micron Optics*, são apresentados na Figura 6.8.

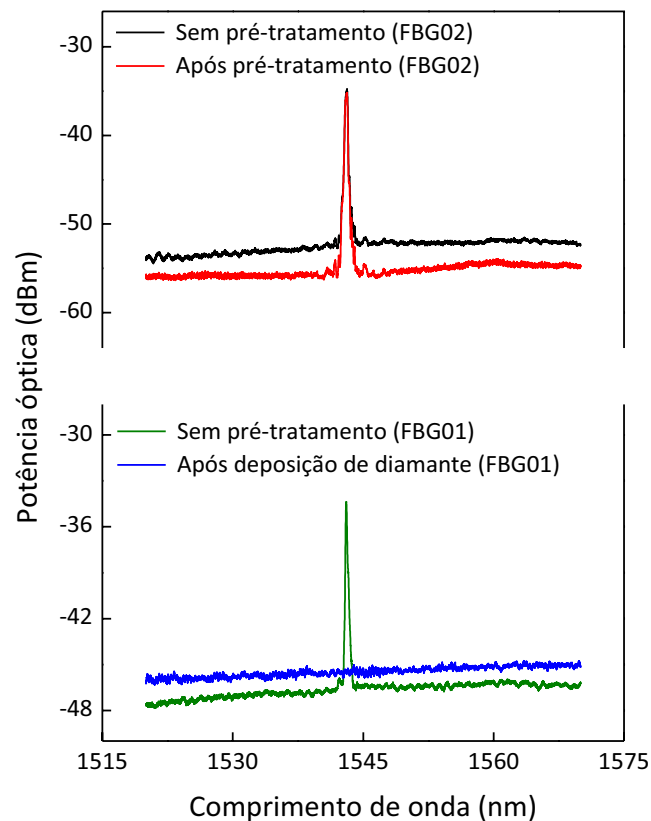


Figura 6.8 – Espectros de reflexão das redes de Bragg uniformes.
Superior) Sem e com pré-tratamento de ultra-sons (FBG02);
Inferior) Sem pré-tratamento de ultra-sons e após deposição de diamante (FBG01).

Da análise dos resultados da figura anterior, verifica-se que o pré-tratamento a que a amostra FBG02 foi sujeita não afectou a integridade física da rede, assim como as características espectrais do sensor, já que a intensidade do pico de reflexão da FBG e o valor do comprimento de onda de Bragg reflectido mantêm-se inalterados. O mesmo não poderá ser referido em relação ao processo de deposição. Após a amostra FBG01 ser submetida ao pré-tratamento e revestida com diamante não foi possível identificar a rede de Bragg.

A justificação para este resultado estará relacionada com a degradação, e conseqüente extinção da FBG devido à temperatura a que foi submetida durante o processo de deposição de diamante. Por consulta da Tabela 6.3 constata-se que o sensor esteve sujeito a 650 °C durante 30 min. Na subsecção 2.5.3 (Capítulo 2) verificou-se que a resistência térmica de uma rede de Bragg uniforme é 550 °C, no caso de aumentar-se progressivamente a temperatura em incrementos de 50 °C, aguardando em cada um 10 min.

6.3.1.2 Caracterização dos filmes depositados

Depois da deposição de diamante nas amostras de fibra óptica, torna-se relevante caracterizar os filmes depositados. Para isso recorreu-se, neste caso, às técnicas de análise de espectroscopia de Raman e de microscopia electrónica de varrimento. A primeira permite avaliar a qualidade do diamante, e a segunda analisar a morfologia do filme depositado.

Uma forma de semi-quantificar a qualidade dos filmes consiste, de acordo com a equação (6.4), em determinar o rácio entre as fases de diamante e as fases de não diamante [Vorlíček97]:

$$Q = \frac{I_{\text{diamante}}}{I_{\text{diamante}} + \sum I_{\text{não diamante}}} \quad (6.4)$$

onde Q é o factor de qualidade do filme de diamante depositado, I_{diamante} é a intensidade do pico de Raman do diamante, e $I_{\text{não diamante}}$ é a intensidade dos picos ou bandas de não diamante que surgem no espectro de Raman [Vorlíček97]. Na presença de um filme de diamante puro, $Q=1$. Na Tabela 6.4 são apresentados alguns dos picos/bandas de Raman associados às fases de carbono.

Tabela 6.4 – Picos/bandas de Raman associados às fases de carbono [Pereira00, Das06].

Pico/Banda de Raman (cm^{-1})	Fase de carbono
1333	Diamante policristalino
1380 a 1400	Banda D – precursores de diamante CH_3 e CH_2
1580	Banda G da grafite

Os espectros de Raman das amostras foram obtidos à temperatura ambiente, com o sistema Raman *JOBIN YVON (HORISA) – HR800 UV* existente no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Este equipamento contém um laser He-Cd que emite a 325 nm. O tempo de aquisição dos espectros foi de 20 s. As imagens de SEM foram obtidas com o *Hitachi S-4100*, disponível no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro. A recolha das imagens é de extrema importância, pois o varrimento da superfície depositada e de secções transversais dos filmes pode fornecer informação sobre a morfologia do revestimento, tamanho do cristal, bem como espessura do filme. A qualidade de coesão e de adesão do filme à amostra podem ser outros parâmetros a avaliar. Nas Figuras 6.9 e 6.10 são apresentadas as imagens de SEM e os resultados da espectroscopia de Raman dos filmes depositados nas amostras de fibra óptica, respectivamente.

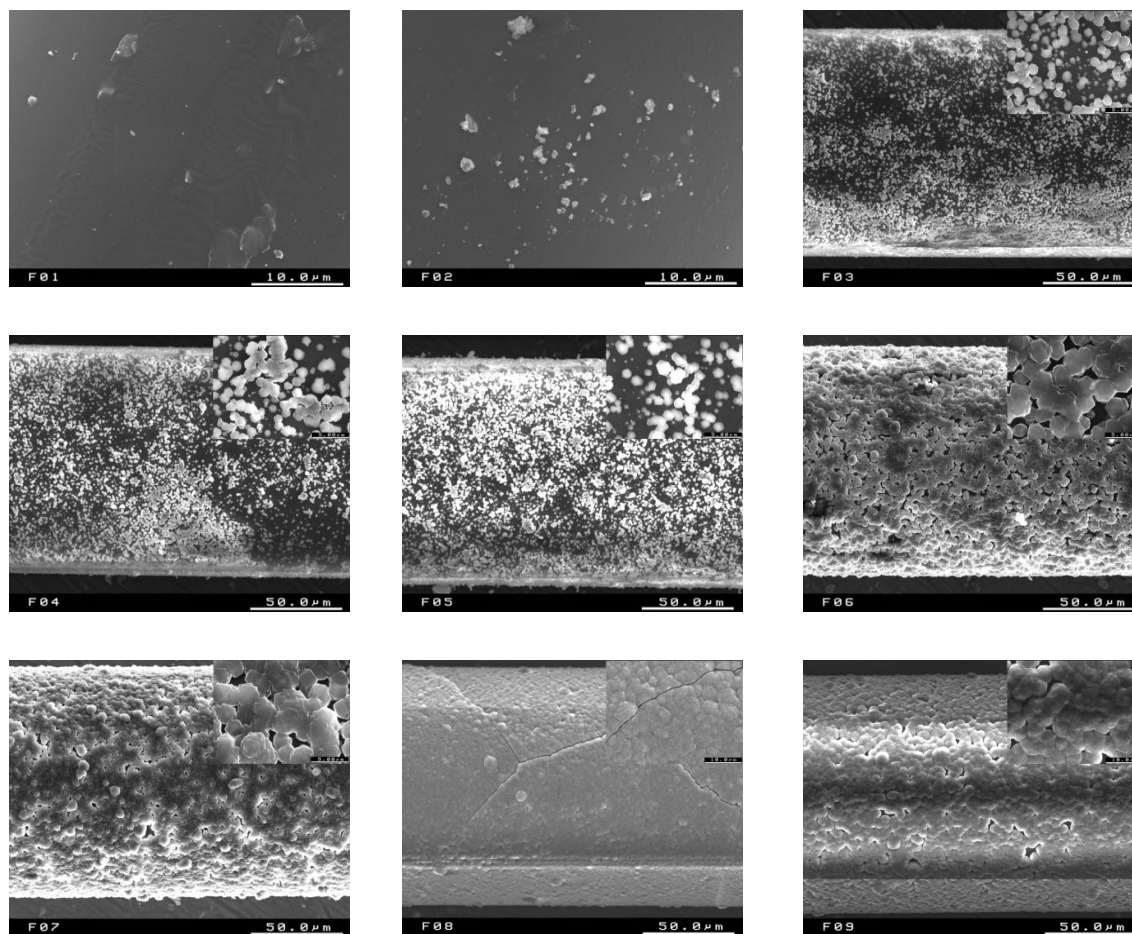


Figura 6.9 – Imagens de SEM dos filmes de diamante depositados nas fibras ópticas no reactor A.

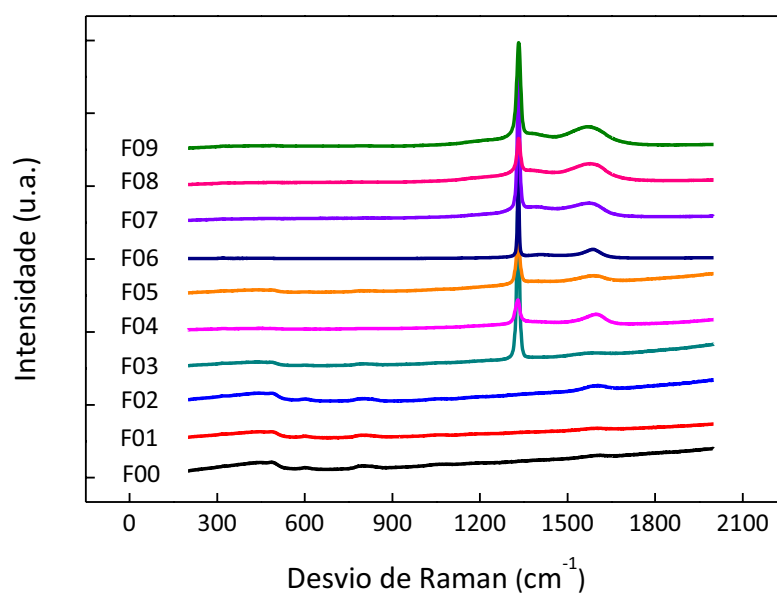


Figura 6.10 – Espectros de Raman das fibras ópticas com diamante e uma fibra óptica sem revestimento (F00) para referência.

As amostras de fibra F01 e F02 foram revestidas nas mesmas condições, contudo foram sujeitas a diferentes tempos de deposição. No primeiro caso usou-se 15 min e no segundo 60 min. Embora as imagens de SEM não revelem a presença de qualquer revestimento, no espectro de Raman verificou-se a presença da banda G (1580 cm^{-1}) característica da grafite, mais perceptível no caso da amostra F02. Este resultado pode ser indicativo de um estado inicial do processo de crescimento do diamante. É conhecido que a taxa de crescimento de diamante nanocristalino (condições usadas no caso destes revestimentos) é inferior à taxa de crescimento de diamante policristalino [Sharda04].

Nas imagens de SEM referentes às amostras F03 a F09 é notório o crescimento de uma camada de diamante nas fibras ópticas, podendo este facto ser confirmado pela presença do pico de Raman a 1333 cm^{-1} característico do diamante.

As amostras de fibra óptica F03, F04 e F05 diferem entre elas no tempo de pré-tratamento. Estas foram submetidas a 15 min, 30 min e 60 min de banho ultra-sons, respectivamente. A partir das imagens de SEM é possível constatar que, à medida que o tempo de pré-tratamento aumenta, maior é a densidade de cristais. Nos três casos em análise não foi possível obter-se uma camada depositada cerrada, devido ao reduzido tempo de deposição (30 min). Os espectros de Raman destas amostras apresentam claramente um pico a 1333 cm^{-1} , contudo é também perceptível a existência de picos a 1580 cm^{-1} , resultantes do carbono amorfo e/ou grafite depositados durante o processo.

Em relação às fibras F06 e F07, foram submetidas ao mesmo tempo de pré-tratamento que as amostras F04 e F05, 30 min e 45 min, respectivamente. Contudo, o tempo de deposição foi duplicado, passando de 30 min a 60 min. Nestas fibras o filme está quase fechado, e os cristais de diamante são maiores do que os obtidos no caso do tempo de deposição ter sido 30 min (F04 e F05). O espectro de Raman obtido para estas duas amostras é idêntico ao registado e discutido no caso das amostras F03, F04 e F05.

As amostras F08 e F09 foram revestidas em condições diferentes das utilizadas no caso das amostras F03 a F07; neste caso 49.75% da atmosfera gasosa era Ar. O tempo de pré-tratamento foi 30 min e 45 min, tendo a deposição ocorrido durante 180 min em ambos os casos. Nas imagens de SEM das duas amostras é visível a presença de aglomerados de diamante. Em relação ao espectro de Raman, é observado um pico intenso referente ao diamante. As três horas de deposição resultaram num filme de diamante denso; no caso da imagem de SEM da amostra F08

são perceptíveis fissuras no filme. Tal como tinha sido reportado por May *et al.*, a rigidez do filme torna a fibra óptica mais quebradiça [May95].

Na Tabela 6.5 são apresentados os resultados da avaliação semi-quantitativa dos filmes depositados, determinados a partir da equação (6.4). A expressão foi estabelecida para filmes MCD, e como tal, apenas foram considerados os filmes depositados nas amostras F03 a F09.

Tabela 6.5 – Qualidade dos filmes de diamante depositados nas amostras de fibra óptica [usando equação (6.4)].

Amostra	Qualidade do filme depositado, Q
F03	0.911
F04	0.646
F05	0.759
F06	0.917
F07	0.887
F08	0.679
F09	0.822

Os valores obtidos para a qualidade dos filmes depositados variam entre 0.646 e 0.917, o que é um resultado bastante satisfatório. F03 e F06 são as amostras de fibra óptica que contêm os filmes de diamante de melhor qualidade; em contrapartida, F04 e F08 possuem o filme com menor qualidade. As condições de deposição usadas no caso das duas amostras F03 e F06 são idênticas, contudo diferem no tempo de pré-tratamento e de deposição. Os tempos aplicados em F06 são o dobro dos usados em F03. No caso de F04 e F08, as amostras foram sujeitas ao mesmo tempo de pré-tratamento (30 min), mas a diferentes períodos de deposição, 30 min e 180 min, respectivamente. A mistura de gases também foi diferente; no caso de F08, aproximadamente 50% da atmosfera gasosa era constituída por Ar, e no caso de F04 este gás não foi utilizado.

As condições de deposição usadas em F03 e F04 diferem apenas no tempo de pré-tratamento, 15 min e 30 min, respectivamente. Contudo, a qualidade do filme de diamante depositado na primeira amostra é $Q=0.911$, e na segunda $Q=0.646$. É do conhecimento que o banho de ultra-sons melhora substancialmente a nucleação [Liu95], e por isso que a imagem de SEM obtida da amostra F04 revele a existência de um filme mais coalescente do que o obtido para a amostra F03. Embora a densidade de nucleação seja inferior no caso de F03, o que conduz a um filme

menos fechado, este é mais puro, pois contém um menor número de cristais depositados. São os limites dos cristais os locais de menor qualidade do diamante, sendo estes que contribuem maioritariamente para a contaminação do filme. Justifica-se assim a diferença de qualidade dos filmes depositados no caso das amostras F03 e F04.

De acordo com a explicação apresentada anteriormente, era expectável que a qualidade do filme de diamante depositado na amostra F05 ($Q=0.759$) fosse inferior à do filme depositado em F04 ($Q=0.646$), já que as condições experimentais diferem apenas no tempo de pré-tratamento, 45 min e 30 min, respectivamente, contudo este facto não se verifica. Como possível fonte de erro para os resultados apresentados na Tabela 6.5 refere-se a incorrecta selecção da zona depositada. O espectro de Raman pode ter sido recolhido de uma secção da fibra que não traduz fielmente as características do filme depositado. Adicionalmente, refere-se mais uma vez que a expressão (6.4) representa apenas uma forma de semi-quantificar a qualidade dos filmes.

Para que o trabalho pudesse progredir no sentido da concretização do objectivo proposto, nomeadamente do desenvolvimento de novos sensores baseados em redes de Bragg revestidas com diamante, existiram dois problemas que tiveram de ser ultrapassados. Um dos problemas diz respeito à funcionalidade da FBG após o processo de deposição, o outro está relacionado com a estrutura final da fibra revestida. Ao removerem-se as amostras do reactor, verificou-se que estas apresentavam uma curvatura acentuada na zona de deposição do diamante (cerca de 90°), tal como pode ser confirmado com a imagem da Figura 6.11.



Figura 6.11 – Imagem da fibra óptica revestida com diamante, com realce para a curvatura obtida na zona depositada.

Esta curvatura compromete o uso das amostras como sensores, uma vez que, quando usadas numa determinada aplicação, pretende-se controlar a tensão a que a fibra óptica está sujeita. A configuração curvada foi obtida a partir do momento em que foram usadas amostras de fibra

mais longas, nomeadamente 40 cm em vez de 15 cm. Para solucionar os problemas acima referidos, foram realizadas novas deposições cuja descrição encontra-se na subsecção seguinte.

6.3.2 Amostras de redes de Bragg uniformes e regeneradas

Estes ensaios tiveram como objectivo tentar ultrapassar os problemas encontrados nos testes anteriores, referentes à curvatura da fibra e à manutenção da funcionalidade da rede de Bragg após o processo de deposição.

O problema da curvatura resultou do reduzido comprimento da fibra que foi mantido horizontalmente no porta-amostra usado no reactor A, cerca de 2.5 cm. Para superar este obstáculo, optou-se por fazer as deposições no reactor B. Como o diâmetro da câmara de vácuo é 25 cm, foi idealizado um porta-amostra com cerca de 20 cm de comprimento e 2.5 cm de largura, para manter fixas as fibras (Figura 6.12c). Ao longo dos 20 cm de comprimento do porta-amosta existem quatro argolas, através das quais se fez passar cada uma das fibras. Esta nova configuração permitiu que um maior comprimento da fibra estivesse disposto horizontalmente. Em cada deposição foi possível revestir, no máximo, quatro amostras.

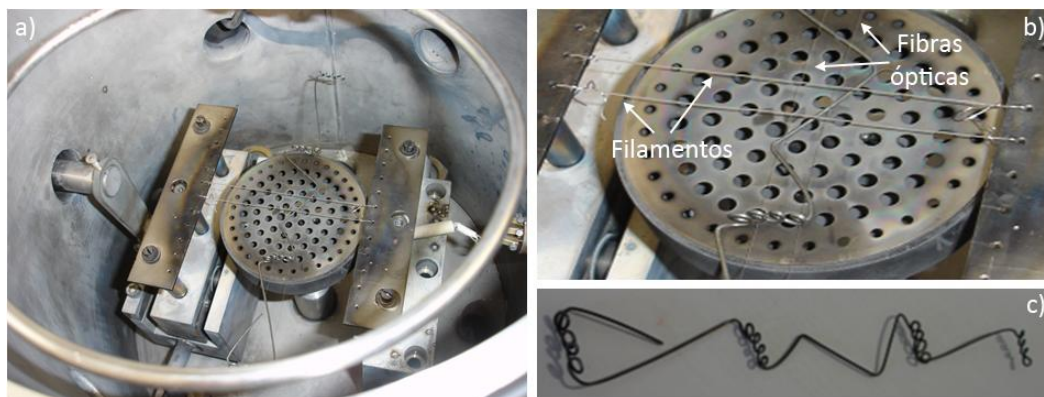


Figura 6.12 – a) Imagem da câmara de vácuo do reactor B; b) Imagem dos filamentos de Ta e das amostras de fibra óptica; c) Porta-amostra de Mo para as fibras ópticas.

Na Tabela 6.6 são apresentadas as condições em que ocorreu o pré-tratamento e o processo de deposição de diamante. A selecção das condições baseou-se nos resultados apresentados na subsecção anterior (subsecção 6.3.1), e nas condições de optimização encontradas para o reactor B [Santos10a, Santos10b]. Como amostras utilizaram-se uma rede de Bragg uniforme (FBG03) e uma rede de Bragg regenerada (RFBG01). Esta última foi obtida de acordo com o procedimento descrito na subsecção 2.5.2 (Capítulo 2).

Tabela 6.6 – Condições experimentais usadas no pré-tratamento e no processo de deposição.

Amostra de fibra óptica	Tempo do pré-tratamento (min)	Fluxo de gases (sccm)			Tempo de deposição (min)	Temperatura das fibras (°C)
		CH ₄	H ₂	Ar		
FBG03	30	1.6	36.0	162.4	180	500
RFBG01	30	1.6	36.0	162.4	180	500

Para além das condições experimentais apresentadas na Tabela 6.6, a deposição ocorreu, tal como nos ensaios anteriores, a 30 Torr, e a T_{fil} foi também 2000 °C - 2100 °C. Contudo, neste caso usaram-se dois filamentos de Ta (Figura 6.12b)), resultado do processo de optimização [Santos10a, Santos10b]. A separação entre os dois filamentos foi de 10 mm, e a distância entre os filamentos e as amostras de fibra óptica de 6 mm.

Nestas deposições foi usada uma atmosfera gasosa rica em árgon. A temperatura do substrato obtida foi inferior à que as amostras foram sujeitas em algumas deposições realizadas no reactor A, como é o exemplo das amostras F03 - F07, mesmo reduzindo a distância entre as amostras de fibra óptica e os filamentos. Este facto é resultado da diferença de condutividade do árgon e do hidrogénio.

A estrutura das amostras de fibra usadas é apresentada na Figura 6.13. Todas as redes de Bragg foram gravadas com 4 mm, no centro do trecho da fibra. Para evitar possível contaminação do meio, em resultado da degradação do polímero causada pelas elevadas temperaturas a que o processo de deposição ocorre, este foi removido na zona central. Nas extremidades o polímero foi mantido, de modo a conferir maior resistência às amostras.

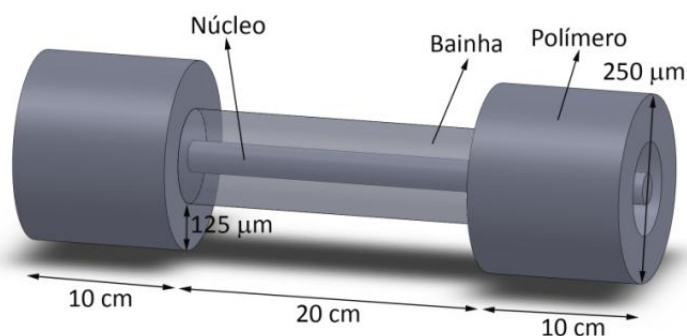


Figura 6.13 – Configuração das amostras de fibra óptica usadas na deposição de diamante no reactor B.

Na Figura 6.14 é apresentada uma imagem da câmara de vácuo obtida no momento do arranque do reactor. Destaque para os dois filamentos incandescentes.

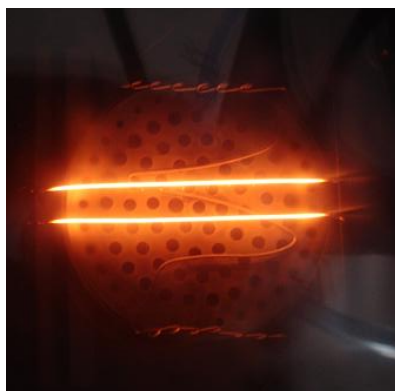


Figura 6.14 – Imagem dos filamentos incandescentes, recolhida no momento do arranque do reactor B.

6.3.2.1 Registo do espectro de reflexão das redes de Bragg

Na Figura 6.15 são apresentados os espectros de reflexão da FBG e da RFBG. Estes foram recolhidos com o interrogador *sm125-500* da *Micron Optics* após o pré-tratamento de ultra-sons e ao fim de 180 min de deposição. Para referência foi incluído o espectro inicial das redes de Bragg.

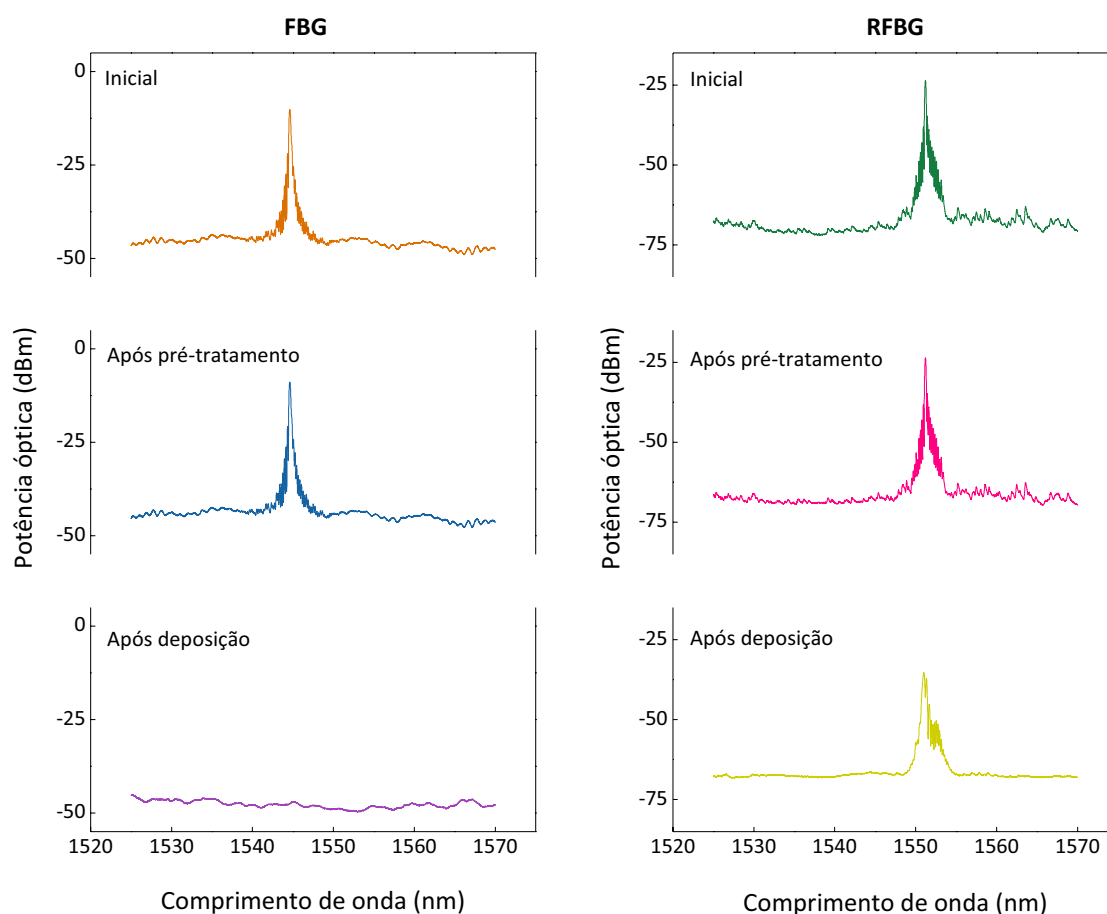


Figura 6.15 – Espectros de reflexão das redes de Bragg.
Esquerda) Rede de Bragg uniforme (FBG03); Direita) Rede de Bragg regenerada (RFBG01).

Tal como tinha sido concluído nos ensaios anteriores, o pré-tratamento que antecede o processo de deposição não altera as características das redes de Bragg. Em ambos os casos estudados, FBG e RFBG, os valores da potência óptica do pico de reflexão das redes e do comprimento de onda reflectido obtidos após o pré-tratamento são semelhantes aos valores iniciais.

Após 180 min de deposição, não foi possível identificar a FBG, contudo o mesmo não aconteceu no caso da RFBG. Este resultado vem confirmar que, devido às elevadas temperaturas a que a rede de Bragg é sujeita durante o processo de deposição, esta acaba por apagar. No caso da RFBG, embora não se registre uma variação do comprimento de onda reflectido, a potência óptica do pico de reflexão da rede de Bragg diminui cerca de 12 dB.

Para averiguar se a diminuição da potência óptica da RFBG é resultado de esta estar sujeita às elevadas temperaturas, cerca de 500 °C, durante os 180 min de deposição, submeteu-se uma RFBG a uma temperatura de 550 °C, durante 210 min. A montagem experimental utilizada foi a apresentada na Figura 2.26 (Capítulo 2). Os resultados do ensaio estão presentes na Figura 6.16.

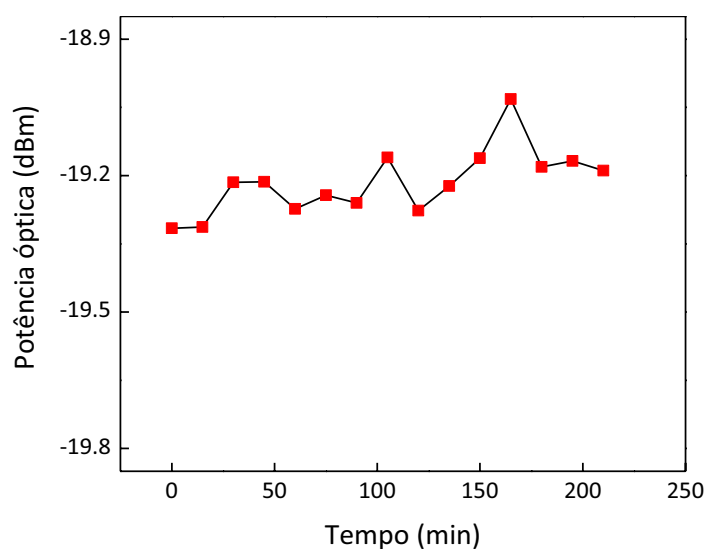


Figura 6.16 – Potência óptica do pico de reflexão de uma RFBG sujeita a 550 °C durante 210 min.

A potência óptica do pico de reflexão da RFBG manteve-se praticamente inalterada quando sujeita a 550 °C durante 210 min. Este resultado não valida os dados apresentados anteriormente no que diz respeito às características espectrais da RFBG após a deposição de diamante. A diminuição da potência óptica do pico de reflexão da RFBG pode ser causada pela diminuição da reflectividade da rede de Bragg, ou por atenuação do sinal óptico. Para esclarecimento desta dúvida, em futuras deposições será pertinente utilizar uma amostra de fibra óptica com duas RFBGs, uma na qual será depositado o diamante, e outra afastada da zona de deposição. Esta

configuração irá permitir que após a análise dos espectros de reflexão das duas RFBGs recolhidos no fim da deposição se averigúe qual dos fenómenos é responsável pela diminuição da potência óptica. Seria ainda interessante monitorizar em tempo real todo o processo de deposição com redes de Bragg. Como para isso seria necessário atravessar cabos de fibra óptica no reactor, o que implicaria que fossem feitas algumas adaptações no sistema para garantir a correcta funcionalidade, esta tarefa é sugerida como trabalho futuro (Capítulo 7).

6.3.2.2 Caracterização dos filmes depositados

À semelhança do que foi feito nas deposições anteriores (reactor A), os filmes depositados foram caracterizados por SEM e por espectroscopia de Raman. Os resultados obtidos em ambas as análises são apresentados nas Figuras 6.17 e 6.18.

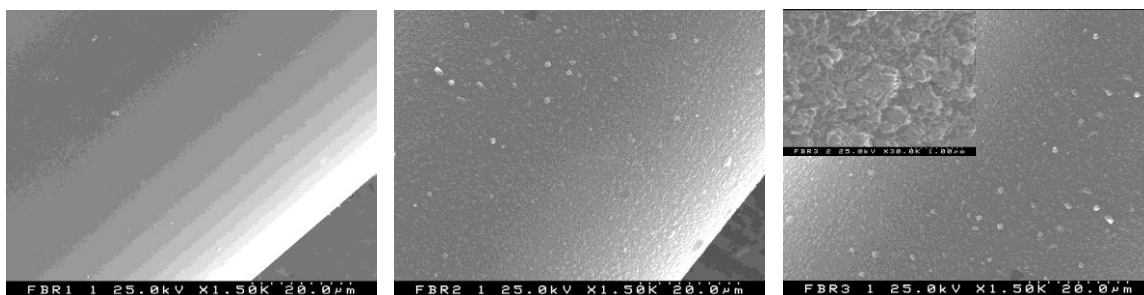


Figura 6.17 – Imagens de SEM dos filmes depositados nas redes de Bragg. Esquerda) Fibra sem revestimento; Centro) FBG03; Direita) RFBG01.

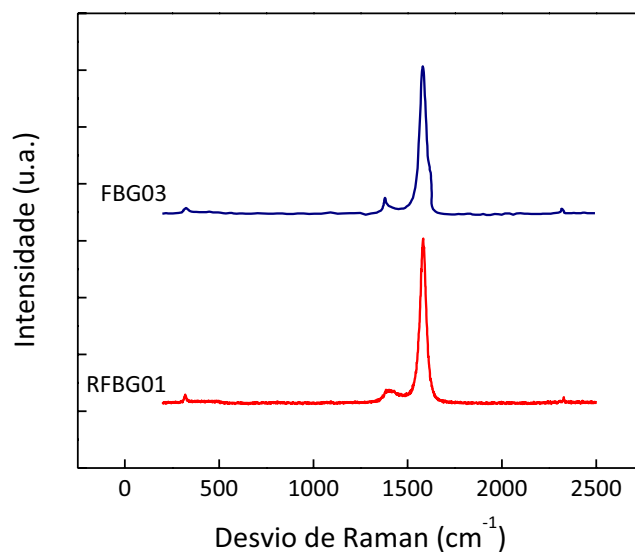


Figura 6.18 – Análise de Raman das redes de Bragg revestidas com diamante no reactor B.

Os espectros de Raman e as imagens de SEM obtidas para as redes revestidas, nomeadamente rede uniforme e rede regenerada, são idênticos. Nos espectros de Raman foi detectada uma banda D a 1380 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} , característica dos precursores de diamante CH_3 e CH_2 . É ainda incontestável a presença de um pico a 1580 cm^{-1} , correspondente à banda G da grafite. Como a atmosfera gasosa utilizada nestas deposições era maioritariamente (81.2%) constituída por Ar, obteve-se um filme de diamante nanocristalino. Quando comparado com um filme microcristalino, o nanocristalino apresenta mais impurezas, contribuindo para isso os limites dos inúmeros nanocristais que constituem o filme. Em relação às imagens SEM, de acordo com a imagem da zona ampliada, Figura 6.17 Direita), o filme de diamante depositado encontra-se coalescente.

Em conclusão, as dificuldades encontradas nas deposições anteriores, relacionadas com a curvatura da fibra e a degradação da rede de Bragg após o processo de deposição, foram superadas. A primeira foi contornada aumentando o comprimento da fibra posicionada horizontalmente no reactor (Figura 6.19), e a segunda utilizando redes de Bragg regeneradas.

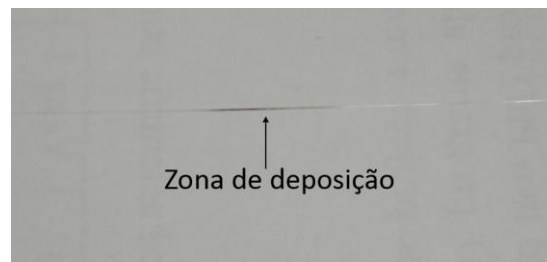


Figura 6.19 – Imagem da fibra óptica revestida com diamante no reactor B.

Na secção seguinte (secção 6.4) serão apresentados resultados relativos à caracterização de RFBGs revestidas com diamante à deformação e à temperatura. Nas diversas redes utilizadas o diamante foi depositado nas condições apresentadas na Tabela 6.6.

6.4 Caracterização dos sensores revestidos com diamante

6.4.1 Caracterização à deformação

Neste ensaio caracterizou-se RFBGs revestidas com diamante à deformação. Para além de calcular-se a sensibilidade, foi também objectivo do trabalho determinar a resistência da rede a

este parâmetro. Para isso as redes foram sujeitas a diferentes deformações, em incrementos de $200 \mu\epsilon$ (aproximadamente), obtidos com recurso a um estágio de translação cujo deslocamento mínimo era 0.01 mm . Com o intuito de comparar resultados repetiu-se o teste para FBGs.

Nas Figuras 6.20 e 6.21 é apresentada a variação dos comprimentos de onda de Bragg reflectidos, e o valor da potência óptica do pico de reflexão das redes, em função da deformação aplicada, respectivamente. Os dados foram adquiridos com o interrogador *sm125-500* da *Micron Optics*.

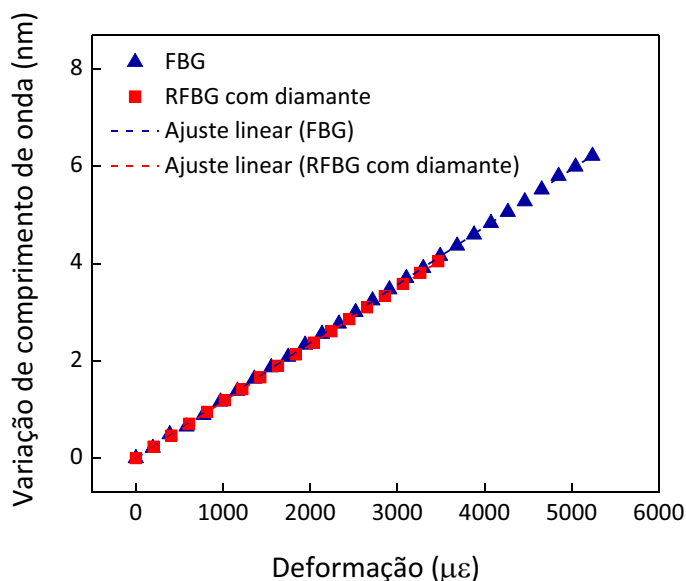


Figura 6.20 – Variação do comprimento de onda de Bragg em função da deformação, para uma FBG e uma RFBG revestida com diamante.

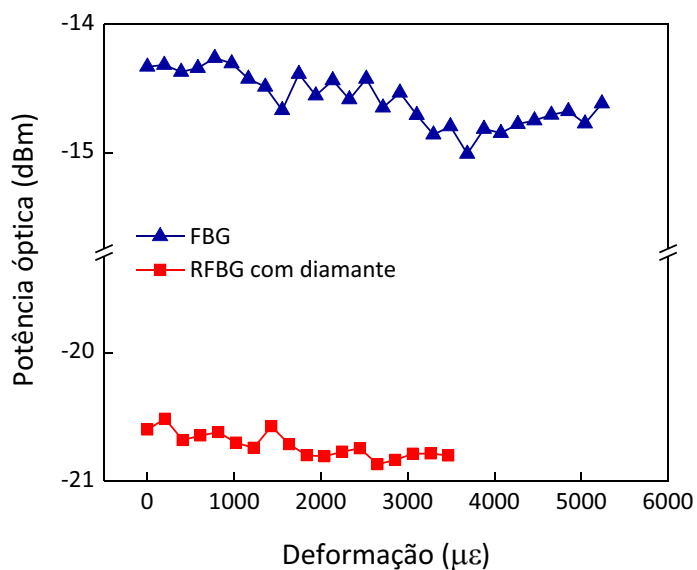


Figura 6.21 – Variação da potência óptica do pico de reflexão de uma FBG e uma RFBG com diamante em função da deformação.

Embora a sensibilidade à deformação de uma RFBG revestida com diamante ($S_{RDL} = 1.170 \pm 0.001 \text{ pm} \cdot \mu\epsilon^{-1}$; $R = 0.99999$) seja semelhante à obtida para o caso de uma FBG sem revestimento ($S_{DL} = 1.190 \pm 0.002 \text{ pm} \cdot \mu\epsilon^{-1}$; $R = 0.99995$), a resistência das redes à deformação é diferente. A primeira resistiu a $3673 \mu\epsilon$, enquanto na segunda foi possível deformar $5238 \mu\epsilon$ sem que a fibra quebrasse. O filme de diamante depositado torna a fibra óptica menos flexível. A potência óptica do pico de reflexão de ambas as redes manteve-se praticamente inalterada durante os ensaios.

6.4.2 Caracterização à temperatura

Nas Figuras 6.22 e 6.23 são apresentados os resultados da caracterização térmica de uma RFBG com e sem diamante, e de uma FBG sem revestimento. O procedimento seguido foi igual ao descrito na secção 2.5.3 (Capítulo 2). Aumentou-se a temperatura em incrementos de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, aguardando 10 min em cada um dos patamares. À semelhança do ensaio anterior, os dados foram adquiridos com o sistema de interrogação *sm125-500* da *Micron Optics*.

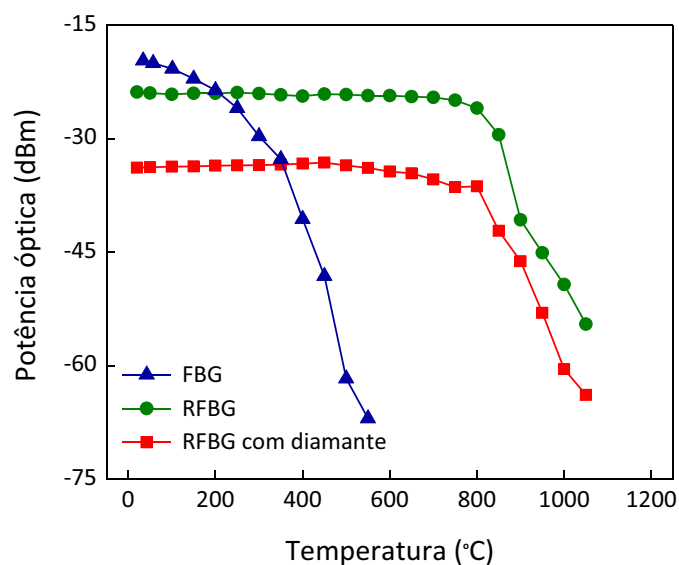


Figura 6.22 – Potência óptica do pico de reflexão da rede de Bragg em função da temperatura, para uma FBG, RFBG e RFBG revestida com diamante.

A potência óptica do pico de reflexão da FBG diminuiu progressivamente à medida que a temperatura aumentou. No caso das redes regeneradas, com e sem diamante, a potência óptica do pico manteve-se praticamente constante até os $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir dessa temperatura verificou-se uma diminuição acentuada da potência óptica do pico de reflexão das redes.

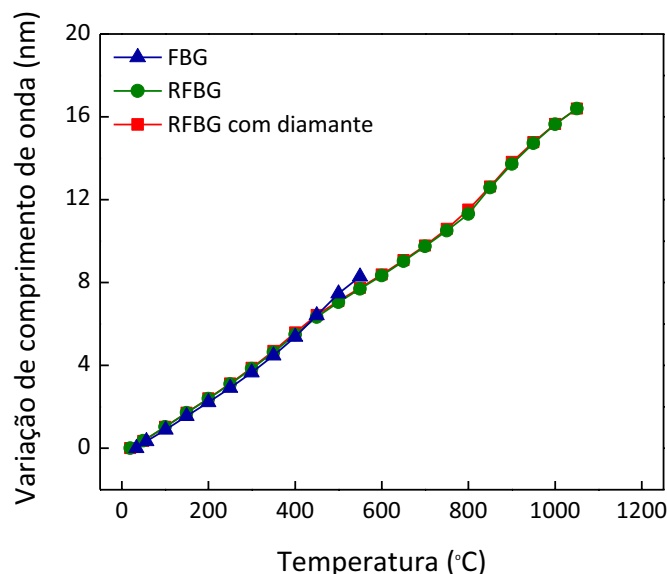


Figura 6.23 – Variação do comprimento de onda de redes de Bragg em função da temperatura.

De acordo com os resultados da figura anterior, a resistência térmica da FBG foi 550 °C. Em relação às duas RFBGs, com e sem revestimento de diamante, a variação do comprimento de onda em função da temperatura é igual para as duas, assim como a resistência térmica, que foi 1050 °C. Isto significa que o filme de diamante não influencia a resposta do sensor à temperatura. Este resultado era expectável, já que o material de revestimento utilizado, o diamante, caracteriza-se por ser um bom condutor térmico (Tabela 6.1). Esta propriedade aliada ao facto do diamante ser bastante resistente a meios corrosivos é sugestivo da possibilidade do desenvolvimento de novos sensores baseados em redes de Bragg regeneradas revestidas com diamante. Esta configuração terá interesse para monitorizar elevadas temperaturas em meios corrosivos. Trata-se de condições extremas, para as quais é difícil encontrar soluções de monitorização; por isso estes novos dispositivos representariam um avanço no estado da arte dos sensores baseados em redes de Bragg. Embora não tenha sido contemplado, o objectivo seguinte deste trabalho será caracterizar ao ataque químico uma RFBG com diamante, para confirmar a exequibilidade desta ideia.

6.5 Conclusões

Neste capítulo foram realizados estudos experimentais relativos à deposição de diamante em redes de Bragg com vista ao desenvolvimento de novos sensores. Como método de crescimento do diamante usou-se a CVD por filamento quente, e como técnica de melhoramento da nucleação

elegeu-se o banho de ultra-sons. Amostras de fibra óptica com e sem redes de Bragg foram usadas como substratos. A deposição de filmes de diamante microcristalino em fibras ópticas tornou a fibra menos flexível e mais quebradiça, um resultado já reportado na literatura [May95], optando-se por isso por filmes nanocristalinos nas deposições seguintes.

Para além de caracterizarem-se os filmes depositados, neste caso por espectroscopia de Raman e por análise de imagens de SEM, avaliou-se ainda a influência do processo de deposição na integridade e funcionalidade das redes de Bragg. Verificou-se que no caso de uma rede de Bragg uniforme esta deixava de existir após a deposição. Associou-se este resultado à reduzida resistência térmica destes sensores (550 °C), quando comparado com as temperaturas a que ocorreram as deposições. O mesmo não aconteceu no caso de redes de Bragg regeneradas; embora a potência óptica do pico de reflexão da rede tivesse diminuído, a funcionalidade manteve-se após a deposição.

Redes regeneradas revestidas com diamante foram caracterizadas à deformação e à temperatura. Embora a sensibilidade à deformação de uma RFBG com diamante seja semelhante à de uma FBG sem revestimento, a primeira resiste a valores inferiores de deformação, em resultado do filme de diamante que lhe confere fragilidade. Em relação à caracterização térmica, o filme de diamante confirmou ser um bom condutor térmico, não influenciando a resposta do sensor a este parâmetro. Esta propriedade associada à capacidade de resistência do diamante a meios corrosivos sugere a possibilidade do desenvolvimento de novos sensores.

Antes do desenvolvimento destes, considera-se pertinente proceder-se a uma optimização dos revestimentos de diamante em fibras ópticas. A abordagem tradicional de optimização consiste em alterar individualmente cada um dos parâmetros, mantendo todos os outros constantes. Este processo é bastante moroso e acarreta custos, não só em termos de bens materiais, como também de recursos humanos, o que o torna pouco funcional. No entanto, pretende-se fazê-lo através de uma ferramenta estatística proposta por Taguchi, que proporciona um método sistemático e eficiente de optimização, eliminando os condicionamentos referidos [Taguchi88, Unal91]. O método estatístico de Taguchi consiste em realizar um número discreto de combinações dos parâmetros de deposição, de forma a obter a combinação que dá origem ao revestimento com as características desejadas.

Outro aspecto interessante seria estimar a espessura do filme de diamante depositado. Para isso será necessário fazer um corte transversal na fibra óptica revestida, e realizar estudos

microscópios. Considera-se ainda importante averiguar a causa da diminuição da potência óptica do pico de reflexão da rede de Bragg regenerada após o processo de deposição.

Para concluir, neste capítulo foi apresentado trabalho pioneiro relativamente ao revestimento de sensores de Bragg com diamante. Os resultados obtidos são bastante promissores, acreditando-se estar perante uma nova linha de investigação, com bastantes potencialidades a explorar.

Capítulo 7

Considerações finais

7.1 Conclusões

Embora a tecnologia de fibra óptica tenha adquirido uma posição de destaque no campo dos sensores, a verdade é que a comunidade científica que se dedica ao desenvolvimento dos dispositivos não tem poupado esforços no sentido de melhorar as suas características, e adequá-los às exigências impostas por cada aplicação em particular.

Assim, nesta dissertação foram apresentados e discutidos aspectos relacionados com o desenvolvimento de sensores de Bragg para bioaplicações. No trabalho foram consideradas quatro áreas distintas, nomeadamente fundamentos teóricos, uso de redes de Bragg como sensor, avaliação da biocompatibilidade da fibra óptica, e investigação da aplicação de filmes de diamante como material de revestimento da fibra óptica.

Sendo as redes de Bragg o elemento central deste trabalho, considerou-se pertinente iniciar a dissertação com a exposição de conceitos e princípio de funcionamento desta tecnologia. Vários tipos de redes foram abordados neste tópico, nomeadamente redes de Bragg uniformes, redes de Bragg inclinadas, e redes de Bragg regeneradas. Como as redes inclinadas são um assunto menos explorado na literatura quando comparado com as redes uniformes, foi-lhes dada especial

atenção. Assim, foi incluído nesta parte algum trabalho de simulação, com o qual se anteviu e validou alguns dos resultados experimentais. Neste tópico foi ainda descrito o processo de produção de redes de Bragg regeneradas. Estes são sensores ideais para operarem em ambientes a elevadas temperaturas, já que suportam ≈ 1050 °C, enquanto as redes uniformes apenas toleram ≈ 550 °C. As redes regeneradas foram usadas como substrato na deposição de filmes de diamante, pois este processo ocorre a temperaturas às quais as redes uniformes não resistem. O fenómeno subjacente ao mecanismo de estabilidade térmica deste tipo de redes é ainda pouco claro, no entanto associa-se a efeitos de difusão e/ou a uma situação de relaxação da estrutura.

A potencialidade das redes de Bragg uniformes funcionarem como sensor de deformação e de temperatura foi demonstrada na caracterização de vários materiais dentários, o que incluiu o estudo da reacção de polimerização/cura de resina para base de dentadura, cimentos e gessos dentários. No caso do gesso dentário, para além de ser monitorizada a deformação e a variação térmica durante o processo de cura, calculou-se ainda o coeficiente linear de expansão térmica. Com este ensaio demonstrou-se ser possível determinar várias propriedades dos materiais utilizando a mesma montagem experimental. Os valores de expansão linear obtidos no caso do gesso são concordantes com os previstos na norma *ANSI/ADA Specification No. 25:2000/ISO 6873:1998*, validando o método de medida. Ainda em relação ao estudo do gesso, os resultados obtidos da análise de vários rácios água/pó pretendem consciencializar os profissionais dentários da importância das recomendações dos fabricantes dos materiais serem respeitadas. As informações fornecidas com toda esta componente experimental são uma mais-valia para esta classe profissional, pois um conhecimento aprofundado das características e do desempenho dos materiais que usam contribuirá certamente para o sucesso das suas práticas médicas. Embora tenham sido apenas caracterizados três tipos de materiais dentários, a metodologia empregue poderá ser aplicada na caracterização de outros produtos, ou até mesmo no controlo do processo de produção, onde a possibilidade de monitorização em tempo real é uma característica da tecnologia de fibra óptica relevante.

Em resultado da heterogeneidade e complexidade que caracteriza alguns meios de análise, como por exemplo biológicos, médicos e ambientais, houve necessidade de desenvolver sistemas de monitorização capazes de medir simultaneamente vários parâmetros. Recorrendo a redes de Bragg inclinadas foi possível cumprir esse objectivo. Os sensores implementados permitem monitorizar deformação, índice de refração e temperatura, com a possibilidade de medirem, simultaneamente, os dois primeiros parâmetros, os dois últimos parâmetros, e até mesmo os

três. O princípio de funcionamento destes dispositivos baseia-se na monitorização do comprimento de onda do modo de ressonância do núcleo e do modo fantasma, e ainda na determinação da área ocupada pelos modos que constituem o espectro de transmissão da rede. Embora a técnica de modulação do sinal óptico baseada no cálculo da área tenha sido reportada na literatura por outros investigadores, o método proposto nesta dissertação apresenta vantagens em relação ao publicado, no que diz respeito à sua simplicidade. A determinação da resolução do sensor de índice de refração foi restringida pelo sistema de medida usado como referência. Numa primeira abordagem obteve-se uma resolução de 2.9×10^{-3} . Este era um resultado espectável, dado que o índice de refração das soluções de glicerina usadas para caracterizar o dispositivo tinha sido determinado com um refractómetro de Abbe com uma resolução de 1×10^{-3} . Ao serem usados *óleos de Cargille* cujos índices de refração eram conhecidos com uma resolução de 1×10^{-4} , verificou-se que o sensor desenvolvido permite discriminar variações de índice de refração de 5.7×10^{-4} . Contudo, acredita-se que este valor possa ainda ser melhorado, caso seja utilizada uma referência que não limite a sua determinação. Sugere-se como trabalho futuro a realização desse ensaio. O sensor multiparâmetro, considerado um dos principais contributos deste trabalho para o enriquecimento do estado da arte, foi validado em ambiente laboratorial.

Com o intuito de implementar sensores com possível aplicação *in vivo*, foi analisada a biocompatibilidade da fibra óptica em cultura de células osteoblásticas MG63 e de medula óssea humana. Paralelamente foi ainda avaliada a funcionalidade das redes de Bragg nesse meio. Os resultados revelaram não haver indícios de toxicidade por parte da fibra óptica, obtendo-se nos vários testes realizados, nomeadamente bioquímicos, histoquímicos e expressão genética das proteínas osteoblásticas, um comportamento similar nas culturas de células com e sem a fibra óptica (fibra e polímero). A integridade física da rede de Bragg permaneceu inalterada ao longo do tempo de cultura, e a capacidade sensora também não foi afectada. O espectro de reflexão da rede de Bragg antes do ensaio e após o período de cultura manteve o mesmo padrão. As imagens das culturas obtidas por microscopia, neste caso microscopia de contraste de fase, microscopia confocal de varrimento laser e microscopia electrónica de varrimento, revelaram que a fibra foi perfeitamente integrada na cultura, sendo clara a proliferação de camadas celulares sobre esta. Contudo, o número limitado de camadas desenvolvidas, aliado à inexistência de uma estrutura tri-dimensional e à reduzida resolução do sensor não permitiu que fosse detectada a deformação da rede de Bragg causada pelo crescimento e desenvolvimento das células. A excelente citocompatibilidade da fibra óptica, juntamente com a manutenção da funcionalidade da rede de

Bragg em meio celular são resultados favoráveis ao desenvolvimento do sensor de deformação óssea para aplicações *in vivo*.

Um dos procedimentos vulgarmente adoptados para melhorar as características dos sensores consiste em revestir as fibras ópticas com um determinado material consoante a aplicação pretendida. Neste trabalho investigou-se a viabilidade do uso de filmes de diamante como material de revestimento das fibras ópticas/redes de Bragg. A escolha deste material esteve relacionada com as características que possui, nomeadamente resistência à corrosão química, excelente resposta em termos de biocompatibilidade, elevada afinidade com espécies químicas/biológicas, entre outras. Neste tópico foi realizado trabalho pioneiro, contudo surgiram diversos problemas que necessitaram de ser solucionados. Como exemplos referem-se a dificuldade inicial que existiu em fazer a fusão entre a fibra revestida e o conector, e ainda a acentuada curvatura da fibra na zona depositada (cerca de 90°). Houve ainda um outro problema que tem interesse relembrar. Após a deposição de diamante em redes de Bragg uniformes, não foi possível detectar o sensor. A justificação encontrada para este resultado foi as elevadas temperaturas a que o processo decorreu, em comparação com a resistência térmica suportada por este tipo de redes. A utilização de redes regeneradas mostrou ser uma excelente solução para este problema. A caracterização de redes regeneradas revestidas com diamante à deformação demonstrou que embora a sensibilidade seja a mesma à obtida no caso de uma rede uniforme sem revestimento, a resistência é inferior, em resultado da redução da flexibilidade e aumento da fragilidade causada pelo filme. No caso da caracterização à temperatura, uma rede regenerada com e sem diamante revelaram serem igualmente sensíveis, e resistirem à mesma temperatura ($\approx 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), em resultado do elevado coeficiente de condutividade térmica que o diamante possui. Este comportamento associado à resistência à corrosão química é sugestivo do possível uso de redes de Bragg regeneradas revestidas com diamante como sensor para monitorização de elevadas temperaturas em ambientes corrosivos. Embora no âmbito desta dissertação não tenha havido oportunidade para explorar mais este tópico, considera-se estar perante uma linha de investigação que terá certamente bastantes aplicações a desenvolver. Esta ideia é sustentada pelos promissores resultados obtidos até ao momento.

7.2 Sugestões de trabalho futuro

Estando consciente que a evolução da ciência, fruto da investigação, nunca tem um fim, entende-se que este trabalho não se encontra finalizado. Nesta secção pretende-se expor e discutir algumas sugestões de trabalho futuro consideradas importantes para o enriquecimento deste trabalho.

Na análise dos vários rácios de mistura do gesso, mais propriamente no ensaio da determinação do coeficiente linear de expansão térmica, não foi possível encontrar uma justificação para o comportamento da deformação da amostra de gesso em função da temperatura. Havendo carência de informação na literatura, sugeriu-se na altura tratar-se da formação de uma nova fase cristalográfica. Contudo, será importante investigar este assunto, e poder contribuir para o enriquecimento do conhecimento sobre esta temática.

Em relação à hidrogenização das fibras ópticas, tendo este processo revelado ser fundamental na gravação de redes de Bragg inclinadas, e tendo havido dificuldade na reprodutibilidade das redes no caso de estas serem gravadas em fibras ópticas sujeitas a diferentes períodos de hidrogenização (tempo superior a quinze dias, pressão ≈ 150 bar, temperatura ambiente), considera-se relevante tentar compreender a influência deste parâmetro.

A biocompatibilidade da fibra óptica e a funcionalidade das redes de Bragg obtidas em meio celular são resultados encorajadores para o desenvolvimento do sensor de deformação óssea para aplicações *in vivo*. Um resultado negativo poderia ser um indício da possível inexecutabilidade do sensor, contudo isso não foi obtido. Para além disso, os ensaios foram realizados com cultura de células, meio que simula de forma simplista o ambiente encontrado numa situação *in vivo*. Numa aplicação *in vivo* o meio é mais complexo e diversificado, apresentando maiores capacidades para reagir a situações menos propícias ao bom funcionamento do sistema, como por exemplo indícios de infecção e rejeição causadas pela presença do sensor no corpo.

No caso do sensor de três parâmetros baseado na rede de Bragg inclinada, embora tenha havido oportunidade para validá-lo em ambiente laboratorial, este será uma ferramenta importante na monitorização de meios heterogéneos, havendo todo o interesse em usá-lo em aplicações concretas, como por exemplo na monitorização do desenvolvimento celular, processos de cura de materiais, entre outras.

No que diz respeito à regeneração de redes de Bragg uniformes, será importante compreender o fenómeno subjacente ao processo, dado que na literatura não existe uma justificação científica que o sustente. Um outro aspecto interessante consiste em estender o fenómeno da regeneração a outros tipos de redes, nomeadamente às redes de Bragg inclinadas. De acordo com a literatura, o revestimento de uma rede de período longo com *diamond like carbon* melhorou quinze vezes a sensibilidade ao índice de refração. O objectivo seria caracterizar a esse parâmetro uma rede de Bragg inclinada regenerada revestida com diamante. Apoiando-nos nos resultados da rede de período longo revestida com *diamond like carbon* é expectável que seja obtido um melhoramento na sensibilidade, na gama de funcionamento, e até mesmo no limite de detecção.

Ainda em relação à deposição de filmes de diamante em fibra óptica/redes de Bragg, sugere-se que o processo seja optimizado. Tal como foi referido no Capítulo 6, esse objectivo pode ser concretizado por aplicação do método estatístico de Taguchi. Será ainda importante adaptar o reactor para o revestimento da fibra óptica. Isso inclui o desenvolvimento de um porta-amostra adequado para as fibras, e ainda instrumentalização do reactor, de tal modo que seja exequível a leitura do sinal da rede de Bragg durante todo o processo de deposição. Para garantir uma maior uniformidade do filme depositado, e tendo em consideração a estrutura cilíndrica da fibra, as deposições poderão ser realizadas com recurso a filamentos posicionados acima e abaixo da fibra óptica.

O revestimento das redes de Bragg com diamante poderá também ser um procedimento com interesse para o campo dos sensores aniónicos e químicos. Dada a elevada afinidade do diamante com diferentes espécies químicas, este pode ser funcionalizado com receptores aniónicos específicos do anião que se pretende detectar, com o intuito de aumentar a especificidade dos sensores.

Tirando partido da biocompatibilidade do diamante e da afinidade que possui com material biológico, seria interessante desenvolver um sensor de DNA. Para isso a rede de Bragg revestida com diamante seria biofuncionalizada com oligonucleotídeos de DNA.

Por fim, mas não a última sugestão que possa contribuir para o enriquecimento deste trabalho, poder-se-á equacionar o revestimento da fibra óptica/redes de Bragg com outros materiais, incluindo o grafeno; à semelhança do diamante, um alotrópico do carbono. Este material apresenta também grande afinidade para biomoléculas, como por exemplo enzimas [Shao10b, Wang11].

Publicações e comunicações resultantes do trabalho realizado

Neste apêndice encontram-se para consulta as publicações e comunicações resultantes do trabalho científico anteriormente apresentado.

A.1 Capítulos de livros

- ❖ N. Alberto, L. Bilro, P. Antunes, C. Leitão, H. Lima, P. André, R. Nogueira e J. L. Pinto, “Optical Fiber Technology for eHealthcare”, in *Hanbook of Research on ICTs for Healthcare and Social Services*, Edited by Isabel Maria Miranda e Maria Manuela Cruz-Cunha, IGI Global, (aceite para publicação, 2011).

- ❖ R. Nogueira, L. Bilro, N. Alberto, H. Lima e J. L. Pinto, “Optical Fibre Sensors” in *Integrated Microsystems: MEMs, Bio and Photonics Interfaces*, Edited by Kris Iniewski, CRC Press, (aceite para publicação, 2011).

- ❖ P. Antunes, H. Lima, N. Alberto, L. Bilro, P. Pinto, A. Costa, H. Rodrigues, J. L. Pinto, R. Nogueira, H. Varum e P. André, “Optical sensors based on fiber Bragg gratings for structural health monitoring” in *New Developments in Sensing Technologies for Structural Health Monitoring*, Edited by Subhas Mukhopadhyay, Springer, July 2011 (ISBN 978-3-642-21098-3).

A.2 Publicações em revistas científicas

- ❖ N. Alberto, L. Carvalho, H. Lima, P. Antunes, R. Nogueira e J. L. Pinto, “Characterization of different water/powder ratios of dental gypsum using fibre Bragg grating sensors”, *Dental Materials Journal* (aceite para publicação a 2 Junho 2011).
- ❖ L. Carvalho, N. Alberto, P. Gomes, R. Nogueira, J. L. Pinto e M. H. Fernandes, “In the trail of a new bio-sensor for measuring strain in bone: osteoblastic biocompatibility”, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, pp. 4046-4052, 2011.
- ❖ V. Neto, J. Santos, N. Alberto, J. L. Pinto, R. Nogueira e J. Grácio “Evaluation of diamond coatings on optical fibre sensors for biological use”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 11, pp. 5408-5412, 2011.
- ❖ L. Bilro, N. Alberto, L. M. Sá, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Analytical analysis of side-polished plastic optical fiber as curvature and refractive index sensor”, *Journal of Lightwave Technology*, vol. 29, pp. 864-870, 2011.
- ❖ N. Alberto, C. Marques, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Three-parameter optical fiber sensor based on a tilted fiber Bragg grating”, *The virtual Journal for Biomedical Optics*, vol. 6, nº 1-Jan3, pp. 6085-6091, 2011.
- ❖ L. Bilro, N. Alberto, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Simple and low-cost cure monitoring system based on side-polished plastic optical fibre”, *Measurement Science and Technology*, vol. 21, 117001(5pp.), 2010.
- ❖ N. Alberto, C. Marques, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Three-parameter optical fiber sensor based on a tilted fiber Bragg grating”, *Applied Optics*, vol. 49, pp. 6085-6091, 2010.
- ❖ P. Antunes, H. Lima, N. Alberto, H. Rodrigues, P. Pinto, J. L. Pinto, R. Nogueira, H. Varum, A. Costa, P. André, “Optical fiber accelerometer system for structural dynamic monitoring”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 9, pp. 1346-1354, 2009.

A.3 Publicações em actas de encontros científicos

- ❖ N. Alberto, C. Marques, P. Antunes, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Three parameters simultaneous measurement with a single TFBG”, *21st International Conference on Optical Fiber Sensors*, Ottawa, Canada, May 15 - 19, Proc. of SPIE, vol. 7753, 77537Z(4pp.), 2011.
- ❖ N. Alberto, C. Marques, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Simultaneous temperature and refractive index sensor based on a tilted fibre Bragg grating”, *International Conference on Applications of Optics and Photonics*, Braga, Portugal, May 3 - 10, 2011.
- ❖ L. Sá, C. Marques, N. Alberto, R. Nogueira e P. André, “Multichannel dispersion compensation using a simplified approach SFBG design”, *International Conference on Applications of Optics and Photonics*, Braga, Portugal, May 3 - 10, 2011.
- ❖ L. Melo, N. Ângelo, N. Alberto, C. Marques, J. Monteiro, G. Rego, P. Caldas e R. Nogueira, “Comparative study of different parameters of fibre Bragg gratings and long period gratings sensors for high-temperature measurements”, *International Conference on Applications of Optics and Photonics*, Braga, Portugal, May 3 - 10, 2011.
- ❖ N. Alberto, C. Marques, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Simultaneous strain and refractive index sensor based on a TFBG”, *4th European Workshop on Optical Fibre Sensors*, Porto, Portugal, September 8 - 10, Proc. of SPIE, vol. 7653, 765324(4pp.), 2010.
- ❖ V. Neto, J. Santos, N. Alberto, J. L. Pinto, R. Nogueira e J. Grácio “Optimization of diamond coatings on optical fibre sensors for biological use”, *3rd International Meeting on Development in Materials, Processes and Applications of Emerging Technologies*, Manchester, United Kingdom, July 21 - 23, 2009.
- ❖ N. Alberto, L. Carvalho, R. Nogueira e J. L. Pinto, “Characterization of polymerization reaction of self-curing dental cements using fibre optic sensors”, *1 International Conference on Biodental Engineering*, Porto, June 26 – 27, Proc. of Biodental Engineering, pp. 161-163, 2009.
- ❖ N. Alberto, L. Carvalho, R. Nogueira and J. L. Pinto, “Estudo do gesso ortodôntico com sensores de fibra óptica”, *5^o Congresso Luso – Moçambicano de Engenharia* (CLME 2008), Maputo, Moçambique, September 2 – 4, Art. Ref: 39A001(4pp.), 2008.

- ❖ N. Alberto, L. Carvalho, M. Pereira, T. Camilo, R. Nogueira e J. L. Pinto, “Characterization of polymerization reaction of dental resin using FBG”, *VI Symposium on Enabling Optical Networks and Sensors (SEON’08)*, Porto, June 20, pp. 61-62, 2008.

- ❖ L. Bilro, S. Correia, H. Cunha, H. Lima, N. Alberto, J. L. Pinto e R. Nogueira, “Integration of FBG sensors in 2D and 3D mesh structures”, *VI Symposium on Enabling Optical Networks and Sensors (SEON’08)*, Porto, June 20, pp. 57-58, 2008.

- ❖ N. Alberto, R. Nogueira, L. Carvalho, I. Abe, H. Kalinowski e J. L. Pinto, “Study of dental gypsum using fibre sensors”, *International Joint Conference on Biomedical Engineering Systems and Technologies (BIOSTEC 2008)*, Funchal - Madeira, Portugal, January 28 - 31, vol. 1, pp. 232-235, 2008.

- ❖ N. Alberto, L. Carvalho, R. Nogueira, I. Abe, H. Kalinowski e J. L. Pinto, “Use of FBG sensors in the study of dental gypsum”, *Physics Teaching in Engineering Education (PTEE – 2007)*, Delft, Netherlands, October 25 - 27, Session P1.1, 2007.

- ❖ L. Carvalho, J. Merino, N. Alberto, R. Nogueira, I. Abe e H. Kalinowski, “Evaluation des variations de l’expansion et de la température du plâtre Paris pendant la réaction de prise”, *51^{ème} Congrès Groupement International pour la Recherche Scientifique en Stomatologie et Odontologie (GIRSO 2007)*, Portimão, Portugal, April 26 - 28, 2007.

Referências bibliográficas

- [Abe10a] I. Abe, V. Oliveira, H. Kalinowski and J. L. Pinto, "Regenerated Bragg gratings in high birefringence optical fibers", *Proc. of SPIE*, vol. 7653, 76531L(4pp.), 2010.
- [Abe10b] I. Abe, J. Oliveira, E. Simões, P. Caldas and O. Frazão, "Monitoring the quality of frying oils using a nanolayer coated optical fiber refractometer", *Talanta*, vol. 83, pp. 291-293, 2010.
- [Ahmad10] R. Ahmad, A. Parada, S. Hudziak, A. Chaudhary and R. Jackman, "Nanodiamond-coated silicon cantilever array for chemical sensing", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, 093101(3pp.), 2010.
- [Alberto09] N. Alberto, L. Carvalho, R. Nogueira and J. L. Pinto, "Characterization of polymerization reaction of self-curing dental cements using fibre optic sensors", *Proc. of Biodental Engineering*, pp. 161-163, 2009.
- [Amaral07] M. Amaral, A. Dias, P. Gomes, M. Lopes, R. Silva, J. Santos and M. Fernandes, "Nanocrystalline diamond: *in vitro* biocompatibility assessment by MG63 and human bone marrow cells cultures", *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 87A, pp. 91-99, 2007.
- [Amaral08] M. Amaral, P. Gomes, M. Lopes, J. Santos, R. Silva and M. Fernandes, "Nanocrystalline diamond as a coating for joint implants: cytotoxicity and biocompatibility assessment", *J. Nanomater.*, vol. 2008, 894352(9pp.), 2008.
- [Andreev08] A. Andreev, B. Zafirova, E. Karakoleva, A. Dikovska and P. Atanasov, "Highly sensitive refractometers based on a side-polished single-mode fibre coupled with a metal oxide thin-film planar waveguide", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, vol. 10, 035303(8pp.), 2008.
- [Angus68] J. Angus, H. Will and W. Stanko, "Growth of diamond seed crystals by vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, vol. 39, pp. 2915-2922, 1968.
- [Anttila08] E. Anttila, O. Krintilä, T. Laurila, L. Lassila, P. Vallittu and R. Kernberg, "Evaluation of polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of fiber-reinforced biocomposites using optical fiber Bragg grating sensors", *Dent. Mater.*, vol. 24, pp. 1720-1727, 2008.
- [Antunes09] P. Antunes, H. Lima, N. Alberto, H. Rodrigues, P. Pinto, J. L. Pinto, R. Nogueira, H. Varum, A. Costa and P. André "Optical fiber accelerometer system for structural dynamic monitoring", *IEEE Sens. J.*, vol. 9, pp. 1347-1354, 2009.

- [Aubin93] J. Aubin, K. Turksen and J. Heersch, "Osteoblastic cell lineage", in Cellular and molecular biology of bone, *Academic Press Inc.*, pp. 1-45, 1993.
- [Aubin08] J. Aubin, "Mesenchymal stem cells and osteoblast differentiation" in Principle of bone biology, *Academic Press Inc.*, pp. 85-107, 2008.
- [Bandyopadhyay82] S. Bandyopadhyay, "A study of the volumetric setting shrinkage of some dental materials", *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 16, pp. 135-144, 1982.
- [Baysal10] A. Baysal and T. Uysal, "Resin-modified glass ionomer cements for bonding orthodontic retainers", *Eur. J. Orthod.*, vol. 32, pp. 254-258, 2010.
- [Berridge93] V. Berridge and A. Tan, "Characterization of the cellular reduction of 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT): subcellular localization, substrate dependence, and involvement of mitochondrial electron transport in MTT reduction", *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 303, pp. 474-482, 1993.
- [Bhatia11] P. Bhatia and B. Gupta, "Surface-plasmon-resonance-based fiber-optic refractive index sensor: sensitivity enhancement", *Appl. Optics*, vol. 50, pp. 2032-2036, 2011.
- [Bilro10] L. Bilro, N. Alberto, J. L. Pinto and R. Nogueira, "Simple and low-cost cure monitoring based on side-polished plastic optical fibre", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, 117001(5pp.), 2010.
- [Bokcen96] N. Bokcen and R. Reddy, "Thermodynamics", *Plenum Press*, New York, 1996.
- [Bonucci00] E. Bonucci, Basic composition and structure of bone, in "Mechanical testing of bone and the bone-implant interface", *CRC Press*, pp. 3-21, 2000.
- [Boyce08] B. Boyce and L. Xing, "Function of RANKL/RANK/OPG in bone modeling and remodeling", *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 473, pp. 139-146, 2008.
- [Boyle03] W. Boyle, W. Simonet and D. Lacey, "Osteoclast differentiation and activation", *Nature*, vol. 423, pp. 337-342, 2003.
- [Buggy07] S. Buggy, E. Chehura, S. James and R. Tatam, "Optical fibre grating refractometers for resin cure monitoring", *J. Opt. A - Pure Appl. Opt.*, vol. 9, pp. S60-S65, 2007.
- [Bundy80] F. Bundy, "The P , T phase and reaction diagram for elemental carbon", *J. Geophys. Res.*, vol. 85, pp. 6930-6936, 1980.
- [Burch42] C. Burch and J. Stock, "Phase-contrast microscopy", *J. Sci. Instrum.*, vol. 19, pp. 71-75, 1942.

- [Burr96] D. Burr, C. Milgrom, D. Fyhrie, M. Forwood, M. Nyska, A. Finestone, S. Hoshaw, E. Saiag and A. Simkin, "In vivo measurement of human tibial strains during vigorous activity", *Bone*, vol. 18, pp. 405-410, 1996.
- [Canning08] J. Canning, S. Bandyopadhyay, M. Stevenson and K. Cook, "Fiber Bragg grating sensor for high temperature application", *Opto-electronics and Communications Conference and the 2008 Australian Conference on Optical Fibre Technology*, (2pp.), 2008.
- [Carlisle70] E. Carlisle, "Silicon: a possible factor in bone calcification", *Science*, vol. 167, pp. 279-280, 1970.
- [Carvalho06] L. Carvalho, J. Silva, R. Nogueira, J. Pinto, H. Kalinowski and J. Simões, "Application of Bragg grating sensors in dental biomechanics", *J. Strain Anal. Eng. Des.*, vol. 41, pp. 411-416, 2006.
- [Caucheteur05a] C. Caucheteur, K. Chah, F. Lhommé, M. Blondel and P. Mégret, "Simultaneous bend and temperature sensor using tilted FBG", *Proc. of SPIE*, vol. 5855, 707(4pp.), 2005.
- [Caucheteur05b] C. Caucheteur and P. Mégret, "Demodulation technique for weakly tilted fiber Bragg grating refractometer" *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 17, pp. 2703-2705, 2005.
- [Caucheteur08] C. Caucheteur, S. Bette, C. Chen, M. Wuilpart, P. Mégret and J. Albert, "Tilted fiber Bragg grating refractometer using polarization-dependent loss measurement", *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 20, pp. 2153-2155, 2008.
- [Chan07] C. Chan, C. Chen, A. Jafari, A. Laronche, D. Thomson and J. Albert, "Optical fiber refractometer using narrowband cladding-mode resonance shifts", *Appl. Optics*, vol. 46, pp. 1142-1149, 2007.
- [Chehura07] E. Chehura, S. James and R. Tatam, "Temperature and strain discrimination using a single tilted fibre Bragg grating", *Opt. Commun.*, vol. 275, pp. 344-347, 2007.
- [Chen06a] X. Chen, K. Zhou, L. Zhang and I. Bennion, "In-fiber twist sensor based on a fiber Bragg grating with 81° tilted structure", *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 18, pp. 2596-2598, 2006.
- [Chen06b] C. Chen and J. Albert, "Strain-optic coefficients of individual cladding modes of singlemode fibre: theory and experiment", *Electron. Lett.*, vol. 42, 2pp., 2006.
- [Chen07] C. Chen, C. Caucheteur, P. Mégret and J. Albert, "The sensitivity characteristics of tilted fibre Bragg grating sensors with different cladding thicknesses", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, pp. 3117-3122, 2007.

- [Chen09] C.-C. Chen, C.-C. Ho, C.-H. Chen and S.-J. Ding, "Physicochemical properties of calcium silicate cements for endodontic treatment", *J. Endod.*, vol. 35, pp. 1288-1291, 2009.
- [Clem08] W. Clem, S. Chowdhury, S. Catledge, J. Weimer, F. Shaikh, K. Hennessy, V. Konovalov, M. Hill, A. Waterfeld, S. Bellis, Y. Vohra, "Mesenchymal stem cell interaction with ultra-smooth nanostructured diamond for wear-resistant orthopedic implants", *Biomaterials*, vol. 29, pp. 3461-3468, 2008.
- [Coelho00a] M. Coelho, A. Trigo, G. Carvalho and M. Fernandes, "Human bone cell cultures in biocompatibility testing. Part I: osteoblastic differentiation of serially passaged human bone marrow cells cultured in α -MEM and in DMEM", *Biomaterials*, vol. 21, pp. 1087-1094, 2000.
- [Coelho00b] M. Coelho and M. Fernandes, "Human bone cell cultures in biocompatibility testing. Part II: effect of ascorbic acid, β -glycerophosphate and dexamethasone on osteoblastic differentiation", *Biomaterials*, vol. 21, pp. 1095-1102, 2000.
- [Coffinier07] Y. Coffinier, S. Szunerits, C. Jama, R. Desmet, O. Melnyk, B. Marcus, L. Gengembre, E. Payen, D. Delabouglise and R. Boukherroub, "Peptide immobilization on amine-terminated boron-doped diamond surfaces", *Langmuir*, vol. 23, pp. 4494-4497, 2007.
- [Cook99] W. Cook, M. Forrest and A. Goodwin, "A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites", *Dent. Mater.*, vol. 15, pp. 447-449, 1999.
- [Craig02] R. Craig and J. Powers, "Restorative dental materials", Mosby, 2003.
- [Darwish08] N. Darwish, D. Caballero, M. Moreno, A. Errachid and J. Samitier, "Multi-analytic grating coupler biosensor for differential binding analysis", *Sens. Actuator B - Chem.*, vol. 144, pp. 413-417, 2008.
- [Das06] D. Das, V. Jayaseelan, R. Ramamurti, R. Kukreja, L. Guo and R. Singh, "Low surface temperature synthesis and characterization of diamond thin films", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, pp. 1336-1349, 2006.
- [Datta08] H. Datta, W. Ng, J. Walker, S. Tuck and S. Varanasi, "The cell biology of bone metabolism", *J. Clin. Pathol.*, vol. 61, pp. 577-587, 2008.
- [De Freitas11] J. De Freitas, "Recent development in seismic seabed oil reservoir monitoring applications using fibre-optic sensing networks", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 22, 052001(30pp.), 2011.
- [Dennison08] C. Dennison, P. Wild, D. Wilson and P. Cipton, "A minimally invasive in-fiber Bragg grating sensor for intervertebral disc pressure measurements", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 19, 085201(12pp.), 2008.

- [Dennison10] C. Dennison, P. Wild, D. Wilson and M. Gilbert, "An in-fiber Bragg grating sensor for contact force and stress measurements in articular joints", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, 115803(15pp.), 2010.
- [De Smet08] E. De Smet, S. Jaecques, J. Jansen, F. Walboomers, J. Sloten and I. Naert, "Effect of strain at low-frequency loading on peri-implant bone re(modelling): a guinea-pig experimental study", *Clin. Oral Implan. Res.*, vol. 19, pp. 733-739, 2008.
- [Dimopolous09] A. Dimopolous, S. Buggy, A. Skordos, S. James, R. Tatam and I. Partridge, "Monitoring cure in epoxies containing carbon nanotubes with an optical-fiber Fresnel refractometer", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, pp. 730-735, 2009.
- [Drummond10] M. Drummond, R. Nogueira, P. Monteiro, M. Violas, C. Sterner and P.-Y. Fonjallaz, "Tunable optical dispersion compensator based on power splitting between two dispersive media", *J. Lightwave Technol.*, vol. 28, pp. 1164-1175, 2010.
- [Erdogan96] T. Erdogan and J. Sipe, "Tilted fiber phase gratings", *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 13, pp. 296-313, 1996.
- [Erdogan97] T. Erdogan, "Fiber grating spectra", *J. Lightwave Technol.*, vol. 15, pp. 1277-1294, 1997.
- [Eversole62] W. Eversole and N. Kenmore, "Synthesis of diamond", Unites States Patent Office, nº 3030188, 1962.
- [Fokine02] M. Fokine, "Formation of thermally stable chemical composition gratings in optical fibers", *J. Opt. Soc. Am. B.*, vol. 19, pp. 1759-1765, 2002.
- [Frazão09] O. Frazão, T. Martynkien, J. Baptista, J. Santos, W. Urbanczyk and J. Wojcik, "Optical refractometer based on a birefringent Bragg grating written in an H-shaped fiber", *Opt. Lett.*, vol. 34, pp. 76-78, 2009.
- [Frazão10] O. Frazão, D. Pereira, J. Santos, I. Dias, J. Dias, N. Vaz, M. Teixeira, A. Quintela, J. Ferreira, L. Ferreira and F. Araújo, "Industrialization of advanced optical technologies for environmental monitoring", *Clean. Technol. Environ. Policy*, vol. 12, pp. 65-73, 2010.
- [Fresvig08] T. Fresvig, P. Ludvigsen, H. Steen and O. Reikerås, "Fibre optic Bragg grating sensors: An alternative method to strain gauges for measuring deformation in bone", *Med. Eng. Phys.*, vol. 30, pp. 104-108, 2008.
- [Fu09] T. Fu, Y. Liu, Q. Li and J. Leng, "Fiber optic acoustic emission sensor and its applications in the structural health monitoring of CFRP materials", *Opt. Lasers Eng.*, vol. 47, pp. 1056-1062, 2009.
- [Gagliardi08] G. Gagliardi, M. Salza, P. Ferraro, P. Natale, A. Maio, S. Carlino, G. Natale and E. Boschi, "Design and test of a laser-based optical-fiber Bragg-grating

- accelerometer for seismic applications”, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 19, 085306(7pp.), 2008.
- [Gee93] A. Gee, A. Feilzer and C. Davidson, “True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer”, *Dent. Mater.*, vol. 9, pp. 11-14, 1993.
- [Grobnic06] D. Grobnic, C. Smelser, J. Mihailov and R. Walker, “Long-term thermal stability tests at 1000 °C of silica fibre Bragg gratings made with ultrafast laser radiation”, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 1009-1013, 2006.
- [Grothoff04] N. Grothoff and J. Canning, “Enhanced type IIA gratings for high-temperature operation”, *Opt. Lett.*, vol. 29, pp. 2360-2362, 2004.
- [Guan00] B.-O. Guan, H.-Y. Tam, X.-M. Tao and X.-Y. Dong, “Highly stable fiber Bragg gratings written in hydrogen-loaded fiber”, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 12, pp. 1349-1351, 2000.
- [Guo08] T. Guo, C. Chen, A. Laronche and J. Albert, “Power-referenced and temperature-calibrated optical fiber refractometer”, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol. 20, pp. 635-637, 2008.
- [Guo09a] T. Guo, Z. Xianglin, L. Xinru, C. Shaohua and L. Tongyu, “A new type of fiber Bragg grating based seismic geophone”, *Appl. Geophys.*, vol. 6, pp. 84-92, 2009.
- [Guo09b] T. Guo, H.-Y. Tam, P. Krug and J. Albert, “Reflective tilted fiber Bragg grating refractometer based on strong cladding to core recoupling”, *Opt. Express*, vol. 17, pp. 5736-5742, 2009.
- [Guo11] H. Guo, G. Xiao, N. Mrad and J. Yao, “Fiber optic sensors for structural health monitoring of air platforms”, *Sensors*, vol. 11, pp. 3687-3705, 2011.
- [Hai-tao09] L. Hai-tao, P. Wei, Y. Lian-shan, L. Bin, W. Kun-hua and F. Xian-gui, “Design of a broad spectrum multichannel optical filter based on FBG”, *Optoelectron. Lett.*, vol. 5, pp. 0131-0134, 2009.
- [Haraldson79] T. Haraldson, U. Karlsson and G. Carlsson, “Bite force and oral function in complete denture wearers”, *J. Oral Rehabil.*, vol. 6, pp. 41-48, 1979.
- [Haubner93] R. Haubner and B. Lux, “Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 2, pp. 1277-1294, 1993.
- [Hayflick65] L. Hayflick, “The limited *in vitro* lifetime of human diploid cell strains”, *Exp. Cell Res.*, vol. 37, pp. 614-636, 1965.
- [Hecht02] E. Hecht, “Óptica”, *Fundação Calouste Gulbenkian*, 2ª Edição, 2002.
- [Helkimo77] E. Helkimo, G. Carlsson and M. Helkimo, “Bite force and state of

- dentition", *Acta Odontol. Scand.*, vol. 35, pp. 297-303, 1977.
- [Hill78] K. Hill, Y. Fujii, D. Johnson and B. Kawasaki, "Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, pp. 647-649, 1978.
- [Hu11] W. Hu, H. Cai, M. Yang, X. Tong, C. Zhou and W. Chen, "Fe-C-coated fibre Bragg grating sensor for steel corrosion monitoring", *Corrosion Sci.*, vol. 53, pp. 1933-1938, 2011.
- [Huang07] X. Huang, D. Sheng, K. Cen and H. Zhou, "Low-cost relative humidity sensor based on thermoplastic polyimide-coated fiber Bragg grating", *Sens. Actuator B - Chem.*, vol. 127, pp. 518-524, 2007.
- [Jardim10] P. Jardim, M. Negri and A. Masotti, "Rehabilitation of crown-root fracture by fragment reattachment with resin-modified ionomer cement and composite resin restoration", *Dent. Traumatol.*, vol. 26, pp. 186-190, 2010.
- [Jin10] Y. Jin, X. Dong, H. Gong and C. Shen, "Refractive-index sensor based on tilted fiber Bragg grating interacting with multimode fiber", *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 52, pp. 1375-1377, 2010.
- [Kanellos10] G. Kanellos, G. Papaioannou, D. Tsiokos, C. Mitrogiannis, G. Nianios and N. Pleros, "Two dimensional polymer-embedded quasi-distributed FBG pressure sensor for biomedical applications", *Opt. Express*, vol. 18, pp. 179-186, 2010.
- [Kanie09] T. Kanie, K. Tomita, M. Tokuda, H. Arikawa, K. Fujii and S. Ban, "Mechanical properties and cytotoxicity of experimental soft lining materials based on urethane acrylate oligomers", *Dent. Mater. J.*, vol. 28, pp. 501-506, 2009.
- [Kashyap10] R. Kashyap, "Fiber Bragg gratings", *Academic Press*, 2010.
- [Kawasaki78] B. Kawasaki, K. Hill, D. Johnson and Y. Fujii, "Narrow-band Bragg reflectors in optical fibers", *Opt. Lett.*, vol. 3, pp. 66-68, 1978.
- [Kersey90] A. Kersey and A. Dandridge, "Applications of fiber-optic sensors", *IEEE Trans. Compon., Hyb., Manuf. Technol.*, vol. 13, pp. 137-143, 1990.
- [Kersey97] A. Kersey, M. Davis, H. Patrick, M. LeBranc, K. Koo, C. Askins, M. Putnam and E. Friebele, "Fiber grating sensors", *J. Lightwave Technol.*, vol. 5, pp. 1442-1463, 1997.
- [Kusner67] W. Kusner and J. Michman, "Setting expansion of plaster of Paris: the initial contraction", *J. Dent. Res.*, vol. 46, pp. 661-665, 1967.
- [Laffont01] G. Laffont and P. Ferdinand, "Tilted short-period fibre-Bragg-grating-induced coupling to cladding modes for accurate refractometry", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 765-770, 2001.

- [Laffont08] G. Laffont, C. Prudhomme and P. Ferdinand, "Slanted Bragg grating refractometer, using the optical power diffracted to the radiation-mode continuum", Patent nº US 2008/0129985 A1, 2008.
- [Lai93] J. Lai and A. Johnson, "Measuring polymerization shrinkage of photo-activated restorative materials by a water-filled dilatometer", *Dent. Mater.*, vol. 9, pp. 139-143, 1993.
- [Lam09] C. Lam, R. Mandamparambil, T. Sun, K. Grattan, S. Nanukuttan, S. Taylor and P. Basheer, "Optical fiber refractive index sensor for chloride ion monitoring", *IEEE Sens. J.*, vol. 9, pp. 525-531, 2009.
- [Lanyon72] L. Lanyon, "In vivo bone strain recorded from thoracic vertebrae of sheep", *J. Biomech.*, vol. 5, pp. 277-278, 1972.
- [Lanyon75] L. Lanyon, W. Hampson, A. Goodship and J. Shah, "Bone deformation recorded in vivo from strain gauges attached to the human tibial shaft", *Acta Orthop. Scand.*, vol. 46, pp. 256-268, 1975.
- [Lautenschlager69] E. Lautenschlager and F. Corbin, "Investigation on the expansion of dental stone", *J. Dent. Res.*, vol. 48, pp. 206-210, 1969.
- [Lee99] S.-T. Lee, Z. Lin and X. Jiang, "CVD diamond films: nucleation and growth", *Mater. Sci. Eng.*, vol. 25, pp. 123-154, 1999.
- [Lee00] K. Lee and T. Erdogan, "Fiber mode coupling in transmissive and reflective tilted fiber gratings", *Appl. Optics*, vol. 39, pp. 1394-1404, 2000.
- [Lee05] J.-K. Lee, M. Anderson, F. Gray, P. John and J.-Y. Lee, "Reactions of amines with CVD diamond nanopowders", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, pp. 675-678, 2005.
- [Lee07] Y. Lee, J. Bae, K. Lee, J.-M. Jeong and S. Lee, "Tunable dispersion and dispersion slope compensator using strain-chirped fiber Bragg grating", *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 19, pp. 762-764, 2007.
- [Lee10a] J.-R. Lee, C.-Y. Yun and D.-J. Yoon, "A structural corrosion-monitoring sensor based on a pair of prestrained fiber Bragg gratings", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, 017002(7pp.), 2010.
- [Lee10b] S.-M. Lee, S. Saini and M.-Y. Jeong, "Simultaneous measurement of refractive index, temperature, and strain using etched-core fiber Bragg grating sensors", *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 22, pp. 1431-1433, 2010.
- [Lemaire93] P. Lemaire, R. Atkins, V. Mizrahi and W. Reed, "High pressure H₂ loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity and thermal sensitivity in GeO₂ doped optical fibres", *Electron. Lett.*, vol. 29, pp. 1191-1193, 1993.

- [Li10] C. Li, Y.-g. Zhao, H. Liu, Z.-l. Zhang, Z. Wan, Y. Chen, X.-p. Xu and J.-c. Xu, "Combined interrogation using a encapsulated FBG sensor and a distributed Brillouin tight buffered fiber sensor in a tunnel", *Struct. Health Monit.*, vol. 9, pp. 341-346, 2010.
- [Li11] D. Li, Z. Zhou and J. Ou, "Development and sensing properties study of FRP-FBG smart stay cable for bridge health monitoring applications", *Measurement*, vol. 44, pp. 722-729, 2011.
- [Liang10] H. Liang, H. Miranto, N. Granqvist, J. Sadowski, T. Viitala, B. Wang and M. Yliperttula, "Surface Plasmon resonance instrument as a refractometer for liquid and ultrathin films", *Sens. Actuator B - Chem.*, vol. 149, pp. 212-220, 2010.
- [Liao08] K.-C. Liao, T. Hogen-Esch, F. Richmond, L. Marcu, W. Clifton and G. Loeb, "Percutaneous fiber-optic sensor for chronic glucose monitoring *in vivo*", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 23, pp. 1458-1465, 2008.
- [Liaw08] S.-K. Liaw and Y.-S. Huang, "C + L-band hybrid amplifier using FBGs for dispersion compensation and power equalisation", *Electron. Lett.*, vol. 44, (2 pp.), 2008.
- [Libish11] T. M. Libish, et al., Detection and analysis of paraffin oil adulteration in coconut oil using fiber optic long period grating sensor, *Optik - Int. J. Light Electron Opt.* (2011), doi:10.1016/j.ijleo.2010.12.009.
- [Liehr10] S. Liehr and K. Krebber, "A novel fiber optic technique for quasi-distributed and dynamic measurement of length change and refractive index", *Proc. of SPIE*, vol. 7653, 76532V(4pp.), 2010.
- [Lima08] H. Lima, R. Vicente, R. Nogueira, I. Abe, P. André, C. Fernandes, H. Rodrigues, H. Varum, H. Kalinowski, A. Costa and J. L. Pinto, "Structural health monitoring of the church of Santa Casa da Misericórdia of Aveiro using FBG sensors", *IEEE Sens. J.*, vol. 8, pp. 1236-1242, 2008.
- [Lin00] T. Lin, G. Yu, A. Wee and Z. Shen, "Compositional mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, pp. 2692-2694, 2000.
- [Lindner09] E. Lindner, C. Chojetzki, S. Brückner, M. Becker, M. Rothhardt and H. Bartelt, "Regeneration of fiber Bragg gratings in photosensitive fibers without hydrogen loading", *Proc. of SPIE*, vol. 7503, 75032W(4pp.), 2009.
- [Liu95] H. Liu and D. Dandy, "Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, pp. 1173-1188, 1995.
- [Liu07] X. Liu, "A novel dual-wavelength DFB fiber laser based on symmetrical FBG structure", *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 19, pp. 632-634, 2007.

- [Lowry51] O. Lowry, N. Rosebrough, A. Farr and R. Randall, "Protein measurement with the folin phenol reagent", *J. Biol. Chem.*, vol. 193, pp. 265-275, 1951.
- [Maguis08] S. Maguis, G. Laffont, P. Ferdinand, B. Carbonnier, K. Kham, T. Mekhalif and M.-C. Millot, "Biofunctionalized tilted fiber Bragg gratings for label-free immunosensing", *Opt. Express*, vol. 16, pp. 19049-19062, 2008.
- [Mahler53] D. Mahler and K. Asgarzadeh, "The volumetric contraction of dental gypsum materials on setting", *J. Dent. Res.*, vol. 32, pp. 354-361, 1953.
- [Mahler60] D. Mahler and A. Ady, "An explanation for the hygroscopic setting expansion of dental gypsum products", *J. Dent. Res.*, vol. 39, pp. 578-589, 1960.
- [Mankelevich96] Y. Mankelevich, A. Rakhimov and N. Suetin, "Two-dimensional simulation of a hot-filament chemical vapor deposition reactor", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 5, pp. 888-894, 1996.
- [Marques08] C. A. F. Marques, "Gravação de redes de Bragg avançadas em fibra óptica", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.
- [Martin93] T. Martin, D. Findlay, J. Heath and K. Ng, "Osteoblasts: differentiation and function", in *Handbook of experimental pharmacology*, Springer, pp. 149-183, 1993.
- [Matsumoto82] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, "Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas", *J. Mater. Sci.*, vol. 17, pp. 3106-3112, 1982.
- [Matsuo08] K. Matsuo and N. Irie, "Osteoclast-osteoblast communication", *Arch. Biochem. Biophys.*, vol. 473, pp. 201-209, 2008.
- [Matsuyama06] J. Matsuyama, I. Ohnishi, R. Sakai, H. Suzuki, A. Harada, M. Bessho, T. Matsumoto and K. Nakamura, "A new method for measurement of bone deformation by echo tracking", *Med. Eng. Phys.*, vol. 28, pp. 588-595, 2006.
- [May95] P. May, C. Rego, M. Ashfold, K. Rosser, G. Lu, T. Walsh, L. Holt, N. Everitt and P. Partridge, "CVD diamond-coated fibres", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 4, pp. 794-797, 1995.
- [May00] P. May, "Diamond thin films: a 21st-century material", *Philos. Trans. R. Soc. A – Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 358, pp. 473-495, 2000.
- [McGee-Russel58] S. McGee-Russel, "Histochemical methods for calcium", *J. Histochem. Cytochem.*, vol. 6, pp. 22-42, 1958.
- [Men08] L. Men, P. Lu and Q. Chen, "A multiplexed fiber Bragg grating sensor for simultaneous salinity and temperature measurement", *J. Appl. Phys.*, vol. 103, 053107(7pp.), 2008.

- [Meng09] Z. Meng, S. Yao, H. Yao, Y. Liang, T. Liu, Y. Li, G. Wang and S. Lan, "Measurement of the refractive index of human teeth by optical coherence tomography", *J. Biomed. Opt.*, vol. 14, 034010, 2009.
- [Miao08a] Y. Miao, B. Liu, S. Tian and Q. Zhao, "Simultaneous measurement of surrounding temperature and refractive index by the tilted fiber Bragg grating", *Proc. of SPIE – Passive Components and Fiber-based Devices V*, vol. 7134, 71343W(6pp.), 2008.
- [Miao08b] Y. Miao, B. Liu and Q. Zhao, "Simultaneous measurement of strain and temperature using single tilted fibre Bragg grating", *Electron. Lett.*, vol. 44, pp. 1242-1243, 2008.
- [Miao09] Y.-p. Miao, B. Liu and Q.-d. Zhao, "Refractive index sensor based on measuring the transmission power of tilted fiber Bragg grating", *Opt. Fiber Technol.*, vol. 15, pp. 233-236, 2009.
- [Mieloszyk10] M. Mieloszyk, M. Krawczuk, A. Zak and W. Ostachowicz, "An adaptive wing for a small-aircraft application with a configuration of fibre Bragg grating sensors", *Smart. Mater. Struct.*, vol. 19, 085009(12pp.), 2010.
- [Mihailov01] S. Mihailov, R. Walker, T. Stocki and D. Johnson, "Fabrication of tilted fibre-grating polarization-dependent loss equaliser", *Electron. Lett.*, vol. 37, pp. 284-286, 2001.
- [Mihailov02] S. Mihailov, R. Walker, P. Lu, H. Ding, X. Dai, C. Smelser and L. Chen, "UV-induced polarization-dependent loss (PDL) in tilted fibre Bragg gratings: application of a PDL equaliser", *IEE Proc. Optoelectronics*, vol. 149, pp. 211-216, 2002.
- [Milczewski07] M. Milczewski, J. Silva, A. Paterno, F. Kuller and H. Kalinowski, "Measurement of composite shrinkage using a fibre optic Bragg grating sensor", *J. Biomater Sci. - Polymer Ed.*, vol. 18, pp. 383-392, 2007.
- [Mishra10] V. Mishra, N. Singh, D. Rai, U. Tiwari, G. Poddar, S. Jain, S. Mondal and P. Kapur, "Fiber Bragg grating sensor for monitoring bone decalcification", *Orthop. Traumatol.-Surg. Res.*, vol. 96, pp. 646-651, 2010.
- [Mishra11] V. Mishra, N. Singh, U. Tiwari and P. Kapur, "Fiber grating sensors in medicine: Current and emerging applications", *Sens. Actuator A - Phys.*, vol. 167, pp. 279-290, 2011.
- [Mitsuda87] Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida and K. Akashi, "The growth of diamond in microwave plasma under low pressure", *J. Mater. Sci.*, vol. 22, pp. 1557-1562, 1987.
- [Mohanty07] L. Mohanty, S. Tjin, D. Lie, S. Panganiban and P. Chow, "Fiber grating sensor for pressure mapping during total knee arthroplasty", *Sens. Actuator A - Phys.*, vol. 135, pp. 323-328, 2007.

- [Mosmann83] T. Mosmann, "Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays", *J. Immunol. Methods*, vol. 65, pp. 55-63, 1983.
- [Mutanen07] J. Mutanen, J. Rätty, E. Gornov, P. Lehtonen, K. Peiponen and T. Jaaskelainen, "Measurement of color, refractive index and turbidity of red wines", *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 58, pp. 387-392, 2007.
- [Narayan11] R. Narayan, R. Boehrn and A. Sumant, "Medical applications of diamond particles & surfaces", *Mater. Today*, vol. 14, pp. 154-162, 2011.
- [Nath08] P. Nath, H. Singh, P. Datta and K. Sarma, "All-fiber optic sensor for measurement of liquid refractive index", *Sens. Actuator A – Phys.*, vol. 148, pp. 16-18, 2008.
- [Nebel07] C. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka and N. Yang, "Diamond for bio-sensor applications", *J. Phys. D - Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 6443-6466, 2007.
- [Neto08] V. F. S. Neto, "Revestimentos de base carbónica na indústria de plásticos", Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2008.
- [Niemczyk80] T. Niemczyk, "Refractive index measurement", in *Physical methods in modern chemical analysis*, vol. 2, pp. 337-400, 1980.
- [Nogueira05] R. N. Nogueira, "Redes de Bragg em fibra óptica", Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2005.
- [Oatley66] C. Oatley, W. Nixon and R. Pease, "Scanning electron microscopy", *Advances Electronics Electron Physics*, vol. 21, pp. 181-247, 1966.
- [Othonos97] A. Othonos, "Fiber Bragg gratings", *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, pp. 4309-4341, 1997.
- [Othonos99] A. Othonos and K. Kalli, "Fiber Bragg gratings – Fundamentals and applications in telecommunications and sensing", *Artech House*, 1999.
- [Paddock00] S. Paddock, "Principles and practices of laser scanning confocal microscopy", *Mol. Biotechnol.*, vol. 16, pp. 127-149, 2000.
- [Panahi10] A. Panahi, "Fiber optic oxygen sensor using fluorescence quenching for aviation industry", *Proc. of SPIE*, vol. 7675, 76750K(4pp.), 2010.
- [Penn86] R. Penn, "A recording dilatometer for measuring polymerization shrinkage", *Dent. Mater.*, vol. 2, pp. 78-79, 1986.
- [Pereira00] L. F. R. Pereira, "Propriedades optoelectrónicas de diamante crescido a partir da fase vapor", Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 2000.

- [Pereira10] I. Pereira, E. Ayres, P. Patrício, A. Góes, V. Gomide, E. Junior and R. Oréface, "Photopolymerizable and injectable polyurethanes for biomedical applications: Synthesis and biocompatibility", *Acta Biomater.*, vol. 6, pp. 3056-3066, 2010.
- [Perusek01] G. Perusek, B. Davis, J. Sferra, A. Courtney and S. D'Andrea, "An extensometer for global measurement of bone strain suitable for use *in vivo* in humans", *J. Biomech.*, vol. 34, pp. 385-391, 2001.
- [Phillips91] R. Phillips, "Science of dental materials", *W. B. Saunders Company*, 1991.
- [Poferl93] D. Poferl, N. Gardner and J. Angus, "Growth of boron-doped diamond seed crystals by vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, vol. 44, pp. 1428-1434, 1973.
- [Qin09] F. Qin, J. Hu, Y. Chou and R. Thompson, "Delamination wear of nano-diamond coated cutting tools in composite machining", *Wear*, vol. 267, pp. 991-995, 2009.
- [Quinn95] C. Quinn, C. Pathak, Adam Heller and J. Hubbell, "Photo-crosslinked copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate, poly(ethylene glycol) tetra-acrylate and ethylene dimethacrylate for improving biocompatibility of biosensors", *Biomaterials*, vol. 16, pp. 389-396, 1995.
- [Qureshi10] K. Qureshi, Z. Jian, C. Lu, H. Tam and P. Wai, "Tunable polarization maintaining fiber Bragg grating based OSNR monitor", *Opt. Fiber Technol.*, vol. 16, pp. 222-224, 2010.
- [Rabeau05] J. Rabeau, S. Huntington, A. Greentree and S. Praver, "Diamond chemical-vapor deposition on optical fibers for fluorescence waveguiding", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, 134104(3pp.), 2005.
- [Rajini-Kumar08] R. Rajini-Kumar, M. Suesser, K. Narayankhedkar, G. Krieg and M. Atrey, "Performance evaluation of metal-coated fiber Bragg grating sensors for sensing cryogenic temperature", *Cryogenics*, vol. 48, pp. 142-147, 2008.
- [Randolph98] D. Randolph, J. Negri, T. Devine and S. Gitelis, "Calcium sulfate controlled release matrix", Patent nº 5807567, 1998.
- [Ren07] L. Ren, G. Song, M. Conditt, P. Nobre and H. Li, "Fiber Bragg grating displacement sensor for movement of tendons and ligaments", *Appl. Optics*, vol. 28, pp. 6867-6871, 2007.
- [Ribeiro02] R. Ribeiro, J. Canedo, M. Werneck and L. Kawase, "An evanescent-coupling plastic optical fibre refractometer and absorptionmeter based on surface light scattering", *Sens. Actuator A – Phys.*, vol. 101, pp. 69-76, 2002.
- [Rodrigues10] A. Rodrigues, V. Baranauskas, H. Ceragioli, A. Peterlevitz and W. Belangero, "In vivo preliminary evaluation of bone-microcrystalline and bone-nanocrystalline diamond interfaces", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, pp. 1300-1306, 2010.

- [Roriz11] P. Roriz, I. Abe, M. Schiller, J. Gabriel and J. Simões, "Ex vivo intervertebral disc bulging measurement using a fibre Bragg grating sensor", *Experimental Mechanics*, 2011, DOI: 10.1007/s11340-011-9470-7.
- [Sakaguchi91] R. Sakaguchi, C. Sasik, M. Bunczak and W. Douglas, "Strain gauge method for measuring polymerization contraction of composite restoratives", *J. Dent.*, vol. 19, pp. 312-316, 1991.
- [Sakaguchi97] R. Sakaguchi, A. Versluis and W. Douglas, "Analysis of strain gage method for measurement of post-gel shrinkage in resin composites", *Dent. Mater.*, vol. 13, pp. 233-239, 1997.
- [Santos07] J. A. M. F. Santos, "Projecto e desenvolvimento de reactor HFCVD para revestimentos à base de carbono", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2007.
- [Santos10a] J. Santos, V. Neto, D. Ruch and J. Grácio, "Nanocrystalline diamond coatings for mechanical seals application", *ANM 2010 - 3rd International Conference on Advanced Nano Materials*, 2010 (in press to *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*).
- [Santos10b] J. Santos, V. Neto, D. Ruch and J. Grácio, "Tuning the conditions for the deposition of nanocrystalline diamond by hot filament CVD", *ANM 2010 - 3rd International Conference on Advanced Nano Materials*, 2010 (in press to *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*).
- [Saxena10] I. Saxena, K. Hui and M. Astrahan, "Polymer coated fiber Bragg grating thermometry for microwave hyperthermia", *Med. Phys.*, vol. 37, pp. 4615-4619, 2010.
- [Shao10a] L.-Y. Shao, Y. Shevchenko and J. Albert, "Intrinsic temperature sensitivity of tilted fiber Bragg grating based surface plasmon resonance sensors", *Opt. Express*, vol. 18, pp. 11464-11471, 2010.
- [Shao10b] Y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. Aksay and Y. Lin, "Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review", *Electroanalysis*, vol. 22, pp. 1027-1036, 2010.
- [Sharda04] T. Sharda and S. Bhattacharyya, "Diamond Nanocrystals", *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, vol. 2, pp. 337-370, 2004.
- [Simões11] E. Simões, I. Abe, J. Oliveira, O. Frazão, P. Caldas and J. L. Pinto, "Characterization of optical fiber long period grating refractometer with nanocoating", *Sens. Actuator B - Chem.*, vol. 153, pp. 335-339, 2011.
- [Singh07] N. Singh and B. Middendorf, "Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization", *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, pp. 57-77, 2007.

- [Smietana04] M. Smietana, J. Szmids, M. Dudek and P. Niedzielski, "Optical properties of diamond-like cladding for optical fibres", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, pp. 954-957, 2004.
- [Smietana07] M. Smietana, J. Szmids, M. Korwin-Pawlowski, W. Bock and J. Grabarczyk, "Application of diamond-like carbon films in optical fibre sensors based on long-period gratings", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, pp. 1374-1377, 2007.
- [Smietana08] M. Smietana, M. Korwin-Pawlowski, W. Bock, G. Pickrell and J. Szmids, "Refractive index sensing of fiber optic long-period grating structures coated with a plasma deposited diamond-like carbon thin film", *Meas. Sci. Technol.*, vol. 19, 085301(7pp.), 2008.
- [Smith53] D. Smith and I. Schoonover, "Direct filling resins: dimensional changes resulting from polymerization shrinkage and water sorption", *J. Am. Dent. Assoc.*, vol. 46, pp. 540-544, 1953.
- [Smith10] K. Smith, S. Hyzy, M. Sunwoo, K. Gall, Z. Schwartz and B. Boyan, "The dependence of MG63 osteoblast responses to (meth)acrylate-based networks on chemical structure and stiffness", *Biomaterials*, vol. 31, pp. 6131-6141, 2010.
- [Spear94] K. Spear and J. Dismukes, "Synthetic diamond: emerging CVD science and technology", *John Wiley & Sons Inc.*, 1994.
- [Sque11] <http://www.stevesque.com/diamond/structure/>
(consultado em 20 Abril 2011)
- [Stavis11] C. Stavis, T. Clare, J. Butler, A. Radadia, R. Carr, H. Zeng, W. King, J. Carlisle, A. Aksimentiev, R. Bashir and R. Hamers, "Surface functionalization of thin-film diamond for highly stable and selective biological interfaces", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 108, pp. 983-988, 2011.
- [Sun08] H. Sun, K.-T. Wu and K. Roberts, "Real-time measurement of a 40 Gb/s coherent system", *Opt. Express*, vol. 16, pp. 873-879, 2008.
- [Suo08] R. Suo, X. Chen, K. Zhou, L. Zhang and I. Bennion, "800 nm WDM interrogation system for strain, temperature, and refractive index sensing based on tilted fiber Bragg grating", *IEEE Sens. J.*, vol. 8, pp. 1273-1279, 2008.
- [Szivek00] J. Szivek and V. Gharpuray, Strain gauge measurements from bone surfaces, in "Mechanical testing of bone and the bone-implant interface", pp. 305-320, *CRC Press*, 2000.
- [Szivek05] J. Szivek, R. Roberto and D. Margolis, "In vivo strain measurements from hardware and lamina during spine fusion", *J. Biomed. Mater. Res. B*, vol. 75B, pp. 243-250, 2005.
- [Taguchi88] G. Taguchi, "System of experimental design", vol. 1 and 2, *Unipub-Kraus*

- /ASI, New York, 1988.
- [Takagishi06] Y. Takagishi, T. Kawakami, Y. Hara, M. Shinkai, T. Takezawa and T. Nagamune, "Bone-like tissue formation by three-dimensional culture of MG63 osteosarcoma cells in gelatin hydrogels using calcium-enriched medium", *Tissue Eng.*, vol. 12, pp. 927-937, 2006.
- [Talaia07] P. Talaia, A. Ramos, I. Abe, S. Schiller, P. Lopes, R. Nogueira, J. L. Pinto, R. Claramunt and J. Simões, "Plated and intact femur strains in fracture fixation using fiber Bragg gratings and strain gauges", *Exp. Mech.*, vol. 47, pp. 355-363, 2007.
- [Tan10] C. Tan, Z. Huang and X. Huang, "Rapid determination of surfactant critical micelle concentration in aqueous solutions using fiber-optic refractive index sensing", *Anal. Biochem.*, vol. 401, pp. 144-147, 2010.
- [Tang95] L. Tang, C. Tsai, W. Gerberich, L. Kruckeberg and D. Kania, "Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond", *Biomaterials*, vol. 16, pp. 483-488, 1995.
- [Turner98] C. Turner, "Three rules for bone adaptation to mechanical stimuli", *Bone*, vol. 23, pp. 399-407, 1998.
- [Unal91] R. Unal and E. Dean, "Taguchi approach to design optimization for quality and cost: an overview", *Annual Conference of International Society of Parametric Analysis*, pp. 1-9, 1991.
- [Vallet-Regí03] M. Vallet-Regí, C. Ragel and A. Salinas, "Glasses with medical applications", *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 6, pp. 1029-1042, 2003.
- [Vlaanderen05] E. Vlaanderen, N. Conza, C. Snijders, A. Bouakaz and N. Jong, "Low back pain, the stiffness of the sacroiliac joint: a new method using ultrasound", *Ultrasound Med. Biol.*, vol. 31, pp. 39-44, 2005.
- [Vorlíček97] V. Vorlíček, J. Rosa, M. Vanecek, M. Nesládek and L. Stals, "Quantitative study of Raman scattering and defect optical absorption in CVD diamond films", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 6, pp. 704-707, 1997.
- [Wang09] S. Wang, A. Ramachandran and S. Ja, "Integrated microring resonator biosensors for monitoring cell growth and detection of toxic chemicals in water", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, pp. 3061-3066, 2009.
- [Wang11] K. Wang, J. Ruan, H. Song, J. Zhang, Y. Wo, S. Guo and D. Cui, "Biocompatibility of graphene oxide", *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, pp. 1-8, 2011.
- [Watts91] D. Watts and A. Cash, "Determination of polymerization kinetics in visible-light-cured materials: methods development", *Dent. Mater.*, vol. 7, pp. 281-287, 1991.

- [Watts99] D. Watts and A. Hindi, "Intrinsic "soft-start" polymerisation shrinkage-kinetics in an acrylate-based resin-composite", *Dent. Mater.*, vol. 15, pp. 39-45, 1999.
- [Watts00] D. Watts and A. Marouf, "Optimal specimen geometry in bonded-disk shrinkage-strain measurements on light-cured biomaterials", *Dent. Mater.*, vol. 16, pp. 447-451, 2000.
- [Wenmackers09] S. Wenmackers, V. Vermeeren, M. vandeVen, M. Ameloot, N. Bijmens, K. Haenen, L. Michiels and P. Wagner, "Diamond-based DNA sensors: surface functionalization and read-out strategies", *Phys. Status Solidi A – Appl. Mat.*, vol. 206, pp. 391-408, 2009.
- [Williams93] D. Williams, B. Ainslie, J. Armitage, R. Kashyap and R. Campbell, "Enhanced UV photosensitivity in boron codoped germanosilicate fibres", *Electron. Lett.*, vol. 29, pp. 45-47, 1993.
- [Winkler95] M. Winkler, P. Monaghan, J. Gilbert and E. Lautenschlager, "Freeze-drying and scanning electron microscopy of setting dental gypsum", *Dent. Mater.*, vol. 11, pp. 226-230, 1995.
- [Xu08] O. Xu, S. Lu, Y. Liu, B. Li, X. Dong, L. Pei and S. Jian, "Analysis of spectral characteristics for reflective tilted fiber gratings of uniform periods", *Opt. Commun.*, vol. 281, pp. 3990-3995, 2008.
- [Yamaguchi00] A. Yamaguchi, T. Komori and T. Suda, "Regulation of osteoblast differentiation mediated by bone morphogenetic proteins, hedgehogs, and cbfa1", *Endocr. Rev.*, vol. 21, pp. 393-411, 2000.
- [Yang03] C. Yang, C. Zhao, L. Wold and K. Kaufman, "Biocompatibility of a physiological pressure sensor", *Biosens. Bioelectron.*, vol. 19, pp. 51-58, 2003.
- [Yeo05] T. Yeo, T. Sun, K. Grattan, D. Parry, R. Lade and B. Powell, "Polymer-coated fiber Bragg grating for relative humidity sensing", *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 5, pp. 1082-1089, 2005.
- [Zahir05] F. Zhair, S. Rizwi, S. Haq and R. Khan, "Low dose mercury toxicity and human health", *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 20, pp. 351-360, 2005.
- [Zhang07] B. Zhang and M. Kahrizi, "High-temperature resistance fiber Bragg grating temperature sensor fabrication", *IEEE Sens. J.*, vol. 7, pp. 586-591, 2007.
- [Zhao06] C.-L. Zhao, X. Yang, M. Demokan and W. Jin, "Simultaneous temperature and refractive index measurements using a 3° slanted multimode fiber Bragg grating", *J. Lightwave Technol.*, vol. 24, pp. 879-883, 2006.
- [Zhou06] K. Zhou, L. Zhang, X. Chen and I. Bennion, "Low thermal sensitivity grating devices based on ex-45° tilting structure capable of forward-propagating cladding modes coupling", *J. Lightwave Technol.*, vol. 24, pp. 5087-5094,

2006.

- [Zhu08] Y. Zhu, Z. He and H. Du, "Detection of refractive index change with high sensitivity using long-period gratings in photonic crystal fiber", *Sens. Actuator B – Chem.*, vol. 131, pp. 265-269, 2008.
- [Zimmer06] J. Zimmer and K. Ravi, "Aspects of scaling CVD diamond reactors", *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, pp. 229-233, 2006.

