



Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química de
Araraquara



**Estudos preliminares da preparação de fibras
ópticas plásticas e híbridos orgânicos-inorgânicos
luminescentes a partir de poli(metacrilato de metila)
comercial**

Orientador: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara

2010

DANIEL FONSECA SEGURA

**Estudos preliminares da preparação de fibras
ópticas plásticas e híbridos orgânicos-inorgânicos
luminescentes a partir de poli(metacrilato de metila)
comercial**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Química

ORIENTADOR: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara

2010

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Sidney José Lima Ribeiro pela orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais pelo carinho e amor dedicados durante a realização deste trabalho. Especialmente para a minha mãe por toda a dedicação e suporte dado durante todos esses anos. Esta conquista também é dedicada a vocês.

A Thais, pelo apoio, dedicação, suporte e pela enorme paciência durante os momentos mais difíceis, me dando energia para superar todas as barreiras que surgiram durante esse trabalho.

A professora Sandra Pulcinelli pelos valiosos conselhos.

Aos amigos do grupo de Materiais Fotônicos, principalmente ao Prof. César por todo ensinamento e pelos bons conselhos dados durante todos esses anos, ao amigo Mariposa (Danilo) pelos momentos agradáveis jogando PES, a Kíria pela ajuda para a conclusão desse trabalho e pelos momentos de desabafo, aos teachers Hernane e Wanderson por me escutarem e me apoiarem, ao Lucas e ao Caiut pela contribuição e a todos outros amigos que contribuíram direta e indiretamente na conclusão desse trabalho.

A todos os funcionários dos serviços de manutenção, infra-estrutura, oficina e vidraria que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A CNPq pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Química por ter me acolhido durante mais esses dois anos.

RESUMO

Neste trabalho fibras ópticas de PMMA foram preparadas a partir de amostras de PMMA disponíveis comercialmente. As amostras foram termoprensadas a uma temperatura de 230 °C na forma de bastões homogêneos e livre de bolhas. Desses bastões foi possível obter preformas cilíndricas com diâmetro de aproximadamente 10 mm. Para a obtenção de fibras foi utilizado o método de puxamento de preforma em uma torre de puxamento de características industriais. O puxamento das fibras foi conseguido em temperaturas próximas a 200 °C possibilitando a confecção de fibras de diâmetro entre 200 µm a 1000 µm, essas fibras possuem uma atenuação entre 23 dB/m e 13 dB/m respectivamente. Esses valores são superiores ao encontrado para uma fibra comercial que é de 4 dB/m.

Numa segunda parte do trabalho um novo material híbrido orgânico inorgânico foi preparado, constituído de PMMA e nanopartículas inorgânicas luminescentes de vanadato de ítrio dopado com európio (YVO₄:Eu). Para isso foi empregado dois métodos diferentes: a moagem conjunta do PMMA com as nanopartículas com a posterior termoprensagem dessa mistura e a suspensão em solvente, que consistia em solubilizar o PMMA em um solvente contendo uma suspensão das nanopartículas com a sua posterior secagem. Ambos os métodos produziram materiais transparentes e homogêneos. As propriedades espectroscópicas sugerem que a identidade das nanopartículas tenha sido preservada nos compósitos finais. Alguns ensaios de puxamento de fibras a partir dos compósitos foram realizados.

Palavras-chave: Fibras ópticas plásticas. Materiais híbridos. Materiais luminescentes. PMMA.

ABSTRACT

In this work PMMA optical fibers were prepared from samples of commercially available PMMA. The samples were processed at 230 °C to make rods homogeneous and without bubbles. With these rods was possible to obtain cylindrical preforms with a diameter of approximately 10 mm. The drawing of the fibers was achieved at temperatures around 200 ° C enabling the manufacture of fibers with diameters of 200 μm to 1000 μm these fibers have an attenuation between 23 dB/m and 13 dB/m respectively. These values are higher than found for a commercial fiber that is 4 dB/m.

In a second part of the work a new organic inorganic hybrid material was prepared, consisting of PMMA and inorganic luminescent nanoparticles of yttrium vanadate doped with europium ($\text{YVO}_4\text{:Eu}$). For this he was employed two different methods: the joint milling of PMMA nanoparticles with subsequent thermopressing the mixture and suspended in solvent, which was to solubilize the PMMA in a solvent containing a suspension of nanoparticles with subsequent drying. Both methods produced transparent and homogeneous materials. The spectroscopic properties suggest that the identity of nanoparticles has been preserved in the final composite. Some tests of pulling fiber from the composite were performed.

Keywords: Plastic optical fibers. Hybrid materials. Luminescent materials.

PMMA

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	7
1.1.	<i>Fibras ópticas</i>	7
1.1.1.	Fibras ópticas de vidro.....	9
1.1.2.	Fibras ópticas poliméricas	11
1.2.	<i>Polímeros</i>	14
1.2.1.	Características gerais	14
1.2.2.	Propriedades térmicas	15
1.2.3.	Poli(metacrilato de metila) (PMMA).....	21
1.3.	<i>Híbridos luminescentes</i>	23
1.3.1.	Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos	23
1.3.2.	Híbridos orgânicos-inorgânicos luminescentes e lantanídeos	26
2.	Objetivos.....	32
3.	Parte experimental.....	32
3.1.	<i>Confecção dos bastões</i>	32
3.2.	<i>Híbridos luminescentes</i>	35
3.2.1.	Síntese das nanopartículas de $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}$	35
3.2.2.	Incorporação das NP no polímero	36
3.3.	<i>Caracterização</i>	37
3.3.1.	Espectroscopia na região do infravermelho	37
3.3.2.	Calorimetria Diferencial de Varredura	37
3.3.3.	Análise termogravimétrica	37
3.3.4.	Análise termomecânica.....	38
3.3.5.	Fotoluminescência	38
3.3.6.	Microscopia eletrônica de varredura.....	38
3.3.7.	Difração de raios-X	38
4.	Resultados e discussões	39
4.1.	<i>PMMA</i>	39
4.2.	<i>Bastão</i>	48
4.3.	<i>Híbridos luminescentes</i>	57
5.	Conclusão.....	64
	Referências.....	65

1. Introdução

1.1. Fibras ópticas

Com o advento da comunicação em massa e sistemas computacionais, a necessidade de transmissão de grandes volumes de dados levou a utilização dos chamados "cabos ópticos", constituídos por fibras ópticas onde o sinal utilizado é um sinal de luz. Em comparação com a utilização de sinais elétricos em cabos de cobre, a utilização de luz como transportador de informação leva a enormes vantagens na velocidade de transmissão, na quantidade de informação que pode ser transportada e na ausência de interferência eletromagnéticas (FLIPSEN, 2000).

Kao e Hockham (1966) foram os primeiros a sugerirem a possibilidade de fibras com baixas perdas ópticas, podendo ser competitivas com cabos coaxiais e guias metálicos em aplicações na área de telecomunicações. Em 1970, foi anunciada uma fibra óptica, constituída basicamente por sílica, apresentando perda inferior a 10 dB/km (KAPRON; KECK; MAURER, 1970) que revolucionou e possibilitou o rápido desenvolvimento das comunicações ópticas e a sua utilização em aplicações comerciais.

Uma fibra óptica é um guia de onda eletromagnético que é constituída de núcleo, casca e revestimento protetor como mostra a **Figura 1**.

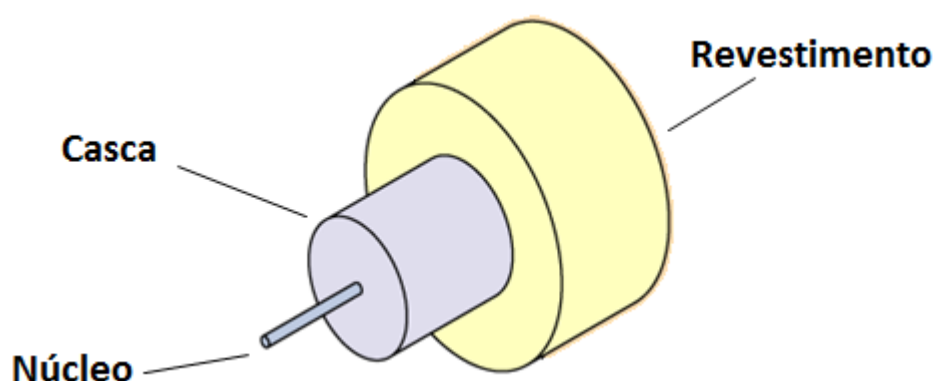


Figura 1: Estrutura de uma fibra óptica.

O índice de refração do núcleo deve ser maior que o da casca permitindo que a luz seja confinada no núcleo pelo fenômeno de reflexão interna total (POLISHUK, 2002).

A Lei de Snell descreve o fenômeno da refração:

$$\begin{aligned}
 n \operatorname{sen} \theta &= n_0 \operatorname{sen} \theta_0 \\
 n \operatorname{sen} \theta &= n_0 \operatorname{sen} \left(\frac{\pi}{2} - \phi_c \right) \\
 n \operatorname{sen} \theta &= n_0 \left[1 - \left(\frac{n_1}{n_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \\
 n \operatorname{sen} \theta &= (n_0^2 - n_1^2)^{\frac{1}{2}} \quad (1)
 \end{aligned}$$

onde n é o índice de refração do meio o qual a luz inicialmente viaja (geralmente o ar, $n = 1$); n_0 é o índice de refração do núcleo; n_1 é o índice de refração do revestimento; θ é o ângulo entre o raio incidente e a normal para a interface que sofrerá refração formando o ângulo θ_0 entre o raio refratado no meio de maior índice de refração (núcleo da fibra) e a normal. Para um ângulo θ maior do que o ângulo ϕ_c ocorre a reflexão total e $\operatorname{sen} \phi_c$ igual a n_1/n_0 (**Figura 2**) (KROHN, 2000).

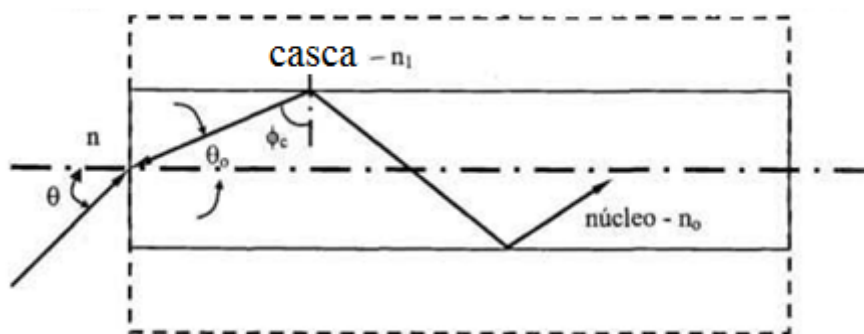


Figura 2: Representação dos ângulos de refração (θ) e de reflexão (θ_0 e ϕ_c) formados pelos raios incidentes em uma fibra.

Para que a luz possa ser guiada dentro de uma fibra óptica ela precisa incidir no material dentro de um cone de aceitação. Esse cone refere-se ao ângulo máximo que a luz incidente sobre a face terminal da fibra pode ainda ser refratada e em seguida sofrer reflexão interna total. A abertura numérica (NA) de uma fibra mede a quantidade de luz que a fibra pode capturar. E pode ser calculado pela equação 2.

$$NA = n \sin \theta = \sqrt{n_0^2 - n_1^2} \quad (2)$$

Fibras monomodo possuem a NA em torno de 0,1, enquanto as fibras multimodo pode variar de 0,2 a 0,3.

1.1.1. Fibras ópticas de vidro

A maior parte das fibras ópticas de vidro disponíveis hoje comercialmente, são produzidas à base de sílica. A sílica é relativamente bastante estável quimicamente e suas fibras apresentam excelente transmissão em uma região ampla do espectro eletromagnético, que se estende desde o UV até o infravermelho próximo. A menor atenuação é observada na região de 1,5 μm e a tecnologia de purificação dos materiais de partida e de puxamento permitem que o valor observado desde os anos 70, de 0,2 dB/km, seja bastante próximo ao mínimo calculado (SAVAGE, 1987; GLAESEMANN, 1999). A dopagem relativamente simples permite que o material do núcleo possa ter sua composição alterada, visando simplesmente a variação no índice de refração que vai definir as propriedades de guiamento da luz, ou mesmo pela dopagem por íons ativos opticamente como os lantanídeos para a confecção de amplificadores ópticos (PETERKAA et al, 2007; INABA, 2000).

O preço e o processamento otimizados definiram a sílica como principal material de escolha na confecção da grande maioria das fibras utilizadas principalmente em telecomunicações nos últimos 30 anos. Essa escolha definiu a faixa de comprimentos de onda utilizados em telecomunicações (1550 nm).

Entretanto, no que se refere a aplicações específicas outros materiais são também considerados, como composições vítreas diferenciadas (fluoretos,

calcogenetos, alluminatos, etc), cristais e polímeros (GOWAR, 1993). A composição química vai definir a janela de transparência do material já que as bordas de absorção serão definidas: pelas transições eletrônicas, na região de maior energia; e pelas transições vibracionais, na região de menor energia. A **Figura 3** mostra as curvas de transmissão de alguns materiais conhecidos. Observa-se que a silica apresenta maior transparência na região de aproximadamente 0,3 a 4,5 microns.

A figura mostra também curvas típicas observadas para os vidros "fluoretos" e "calcogenetos". Os vidros de fluoretos de metais pesados, como por exemplo, Zircônio e Índio, podem apresentar transparência que se estende até aproximadamente 7 μm . Os vidros de calcogenetos de metais pesados como Gálio e Lantânio são transparentes até aproximadamente 20 μm . Estas regiões de transparência definem uma série de aplicações práticas importantes como dispositivos de visão noturna, sistemas de guiamento de aeronaves e mísseis, sensoramento ambiental entre outras (TRAN et al, 1984; POULAIN, 1975; KÜPPER et al, 2001; NEE, 2000; SKRIPACHEV et al, 1982; LEZAL, 2001). A preparação de materiais em cada um desses sistemas vítreos obedece a protocolos de temperatura, atmosfera e tempo rigorosos e grande parte do desenvolvimento atual se refere a purificação dos materiais de partida que ainda não permite se atingir os níveis de atenuação previstos teoricamente.

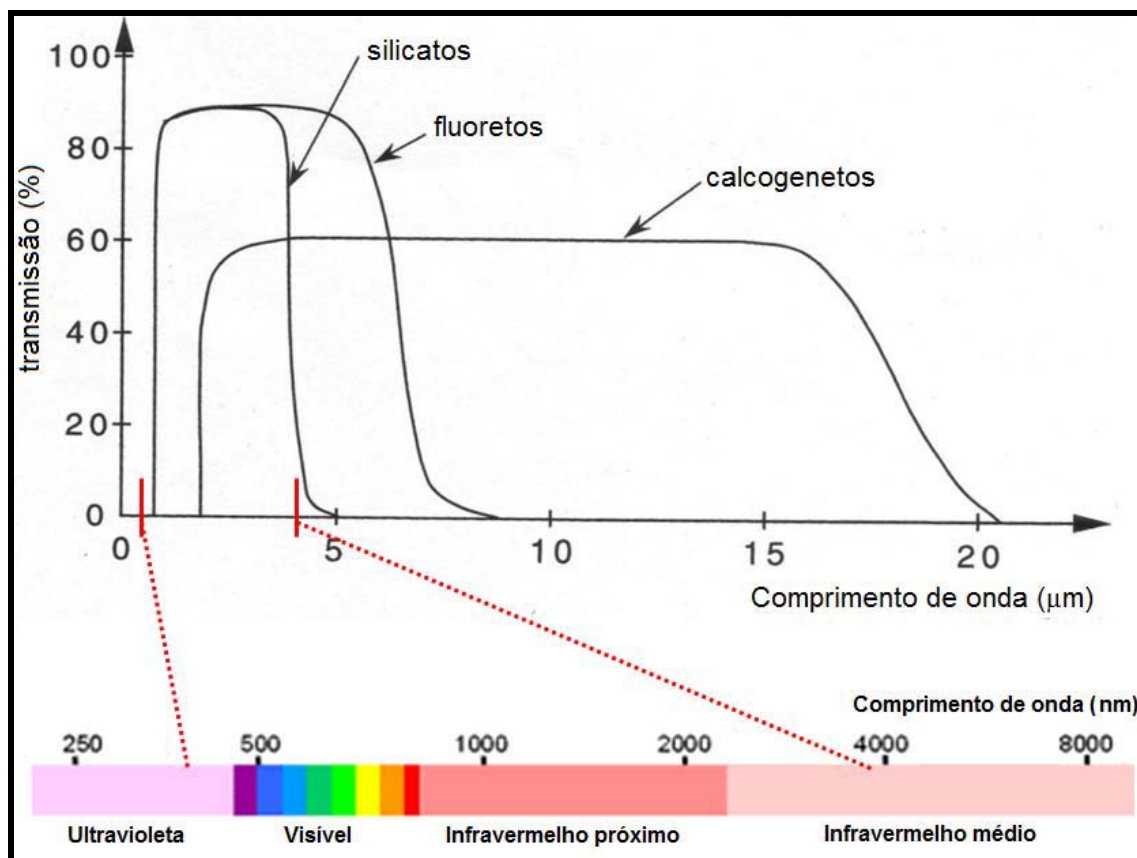


Figura 3: Janela de transmissão observada para os vidros obtidos a base de silicatos, fluoretos e calcogenetos.

1.1.2. Fibras ópticas poliméricas

Em paralelo à utilização de materiais vítreos, os polímeros foram considerados para a fabricação de fibras ópticas ainda nos anos 60 (ZIEMANN, 2008). Os altos valores de atenuação óptica observados limitaram seu uso em telecomunicações. A **Figura 4** indica as janelas de transmissão das fibras ópticas à base de PMMA. É possível observar que essas janelas estão na região visível do espectro. Porém como será visto a seguir neste trabalho algumas características apresentadas por estas fibras as torna um material bastante atraente para algumas aplicações específicas.

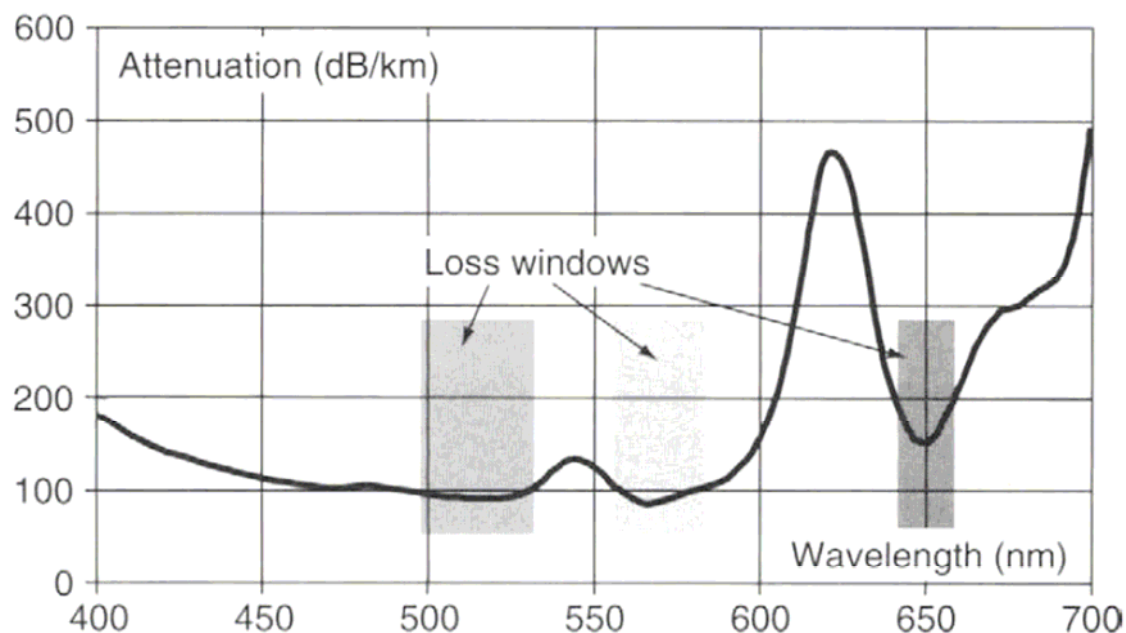


Figura 4: Janela de transmissão observada para as fibras ópticas à base de PMMA.

Materiais poliméricos apresentam baixo peso, excelente flexibilidade, baixo custo de fabricação e permitem a obtenção de fibras com diâmetros maiores capazes de transmitir maior quantidade de sinal luminoso, facilidade de manuseio e acoplamento entre cabos (EMSLIE, 1988). Atualmente encontram-se alguns sistemas de iluminação à base de fibras poliméricas (SUNLIGHT DIRECT, INC, 2009) para os quais os principais requisitos são a baixa perda de sinal óptico, excelente flexibilidade e boa resistência ao calor gerado pela fonte de luz.

Dentre os polímeros mais usados encontram-se o poli(cloreto de vinila), PVC; policarbonato, PC; poliestireno, PS; poli(metacrilato de metila), PMMA (TAKEDA; KOSAKA, 1996).

Zarian e Robbins (LUMINITE COMPANY, 1994) desenvolveram um processo para a obtenção de uma FOP termorrígida a base de uma mistura de comonômeros metacrilato/acrilato aditivado e polimerizados termicamente, entretanto de difícil execução. As fibras poliméricas obtidos por este processo são flexíveis, possuem diâmetros de 3 a 15 mm e excelente intensidade de iluminação.

A obtenção de uma fibra semelhante à acima citada é possível através da utilização de um processo alternativo por fotopolimerização com fonte de

radiação ultravioleta. Existem trabalhos que aplicam esta técnica em cópias de discos ópticos, lentes esféricas e recobrimento de fibras ópticas a base de sílica em processo contínuo (DICKIE; BAUER, 1988).

Zubia e Arrue (2001) publicaram em 2001 um trabalho de revisão sobre o desenvolvimento tecnológico dos processos de obtenção de fibras ópticas poliméricas e suas aplicações notadamente em sistemas de telecomunicação e sensores ópticos. Desde então, muitos estudos vem sendo realizados principalmente visando à aplicação em telecomunicações e relacionando alta atenuação com defeitos físicos e químicos.

Atualmente os polímeros ópticos têm sido usados para uma grande variedade de aplicações que vão desde redes locais de transmissão de dados (LAN) a diversos tipos de sensores tais como: iluminadores, cintiladores, descargas elétricas, pH, monóxidos de carbono entre outros (KAWASE, et al, 2001). No caso de painéis de controle as lâmpadas ou LEDs, geralmente utilizados podem ser substituídos por feixes de fibras poliméricas. Com isso, pode-se dispor de apenas uma fonte de luz tendo como vantagens a economia de energia e a facilidade de manutenção.

A **Figura 5** exemplifica a versatilidade de aplicação desses materiais como transmissores de luz na forma de fibras. Normalmente a utilização de uma fibra óptica pressupõe o confinamento da luz no guia, mas nesse exemplo pretende-se que ocorra o espalhamento radial da luz ao longo da fibra. A idéia é justamente controlar o espalhamento de modo que a superfície fique iluminada, obtendo o efeito desejado.



Figura 5: Exemplo de tecidos fabricados com fibras ópticas poliméricas (FOPs) que podem ser utilizados tanto para iluminação como para construção de telas luminosas.

As fibras ópticas poliméricas (FOPs) se destacam quanto ao seu uso em relação às fibras de sílica para aplicações a curta distância, mesmo apresentando elevada atenuação. Os baixos custos associados à facilidade de manuseio e conexão atestam a aplicação das FOPs em redes de computadores, sistemas de sinalização em edifícios, conversação a curta distância, sensores, etc. Particularmente, as fibras de PMMA são totalmente adequadas para este fim por apresentarem atenuação abaixo de 150 dB/km, operarem em 650 nm e podendo ser capazes de transmitir dados a uma taxa de 10 Gbit/s (NALWA, 2004).

1.2. Polímeros

1.2.1. Características gerais

O estudo dos materiais poliméricos teve início no século passado, em 1902, quando Staudinger propôs a teoria da macromolécula (MÜLHAUPT, 2004) e em 1929 a descoberta do NYLON por W. H. Carothers (HERMES, 1996) foram dois pontos importantes para fundamentar o que é conhecido por ciência dos polímeros. Este material teve seu campo de atuação virtuosamente impulsionado após a segunda guerra mundial com o advento dos polímeros sintéticos e o desenvolvimento das técnicas de processamento que permitem a obtenção do material nas mais variadas formas (CANEVAROLO JR., 2002).

A facilidade de processamento e o baixo custo fizeram com que os polímeros se tornassem abundantemente presentes na vida cotidiana. A utilização de materiais poliméricos como uma alternativa mais econômica e versátil vem ocorrendo nas mais diversas áreas e aplicações. Um bom exemplo é a sua utilização na indústria elétrica desde o seu uso como materiais isolantes elétricos até condutores (ZOPPI; DE PAOLI, 1993).

Dependendo da estrutura química dos monômeros e da técnica empregada para a polimerização, os polímeros podem exibir diferentes tipos de estruturas e, com isso, diferentes propriedades físicas que irão determinar a sua

aplicabilidade. Os tipos mais comuns são os polímeros de estrutura linear, ramificada ou em rede esquematicamente representados na **Figura 6**.

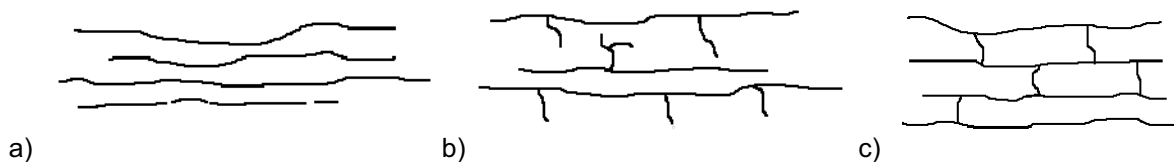


Figura 6: Representação esquemática dos principais tipos de estruturas poliméricas observadas a) estrutura linear; b) estrutura ramificada e c) estrutura em rede.

1.2.2. Propriedades térmicas

Os polímeros são classificados de diversas maneiras: pela sua origem, método de síntese, estrutura, comportamento térmico ou aplicação final.

De acordo com o seu comportamento térmico os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos (RUDIN, 1982).

- Termorrígidos

Polímeros com estrutura em rede são conhecidos como termorrígidos. Na sua formação é criada uma estrutura reticulada, com ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas impossibilitando ser fundido ou remodelado. Na maioria dos casos, resinas termorrígidas são preparadas em estados de polimerização parcial que pode ser moldadas termicamente e posteriormente enrijecidas por um processo de cura (polimerização).

As resinas termorrígidas mais utilizadas comercialmente são as resinas fenólicas, epóxi, poliésteres insaturados e uretanas. Para a etapa de cura, a resina é misturada com um agente de polimerização apropriado e depois é aquecida. Em alguns sistemas termorrígidos, como em resinas epóxi e poliéster, a polimerização pode ocorrer com pouca ou praticamente nenhuma aplicação de calor (CHANDA, 2006).

- Termoplásticos

Um polímero termoplástico possui uma mudança reversível em sua dureza com mudança de temperatura. Tanto os polímeros lineares como os polímeros ramificados são termoplásticos e podem ser amolecidos até tornarem-se um fluido viscoso com aumento de temperatura. Esses polímeros são aplicados em processos de moldagem, injeção e sopro. A rigidez dos termoplásticos em baixas temperaturas é atribuída à existência de forças secundárias entre as cadeias poliméricas que são quebradas com o aumento da temperatura (CHANDA, 2006).

1.2.2.1 Temperaturas características

- Temperatura de transição vítrea ou T_g

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo da T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por apresentar-se duro, rígido e quebradiço como um vidro, por isto *g*, do inglês “*glass*”. A transição vítrea apresenta características de transições da fase termodinâmicas de segunda ordem permitindo que alguns autores identifiquem o estado vítreo como estado termodinâmico. Algumas propriedades mudam com a T_g e, portanto, podem ser utilizadas para sua determinação como: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, entre outras (CANEVAROLO JR., 2002).

Em polímeros amorfos a T_g , é a temperatura característica mais importante em suas propriedades mecânicas. De fato, a temperatura de transição vítrea está entre as primeiras propriedades a ser medida (SPERLING, 2006).

- Temperatura de fusão ou T_m

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos (**m** do inglês “*melt*”). Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Esta transição só envolve fases cristalinas, portanto só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança de primeira ordem, afetando variáveis, tais como volume específico, entalpia, etc (CANEVAROLO JR., 2002).

- Temperatura de cristalização ou T_c

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido, isto é, de uma temperatura acima da T_m , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize especialmente de forma regular. Esta ordenação espacial permite que a ordenação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas a se ordenarem formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica produzindo-se a cristalização da massa fundida (CANEVAROLO JR., 2002).

A **Figura 7** mostra de forma esquemática a variação no volume específico de um polímero em função da temperatura. Um aumento da temperatura ocasionará um aumento do volume devido à expansão térmica. Este aumento é esperado ser linear com a temperatura, a não ser que ocorra alguma modificação na mobilidade do sistema, o que implicaria em um mecanismo de expansão diferente. Para simplificar a análise dividem-se os polímeros em dois

grandes grupos: amorfos e cristalinos, quando então são esperados dois comportamentos característicos (CANEVAROLO JR., 2002).

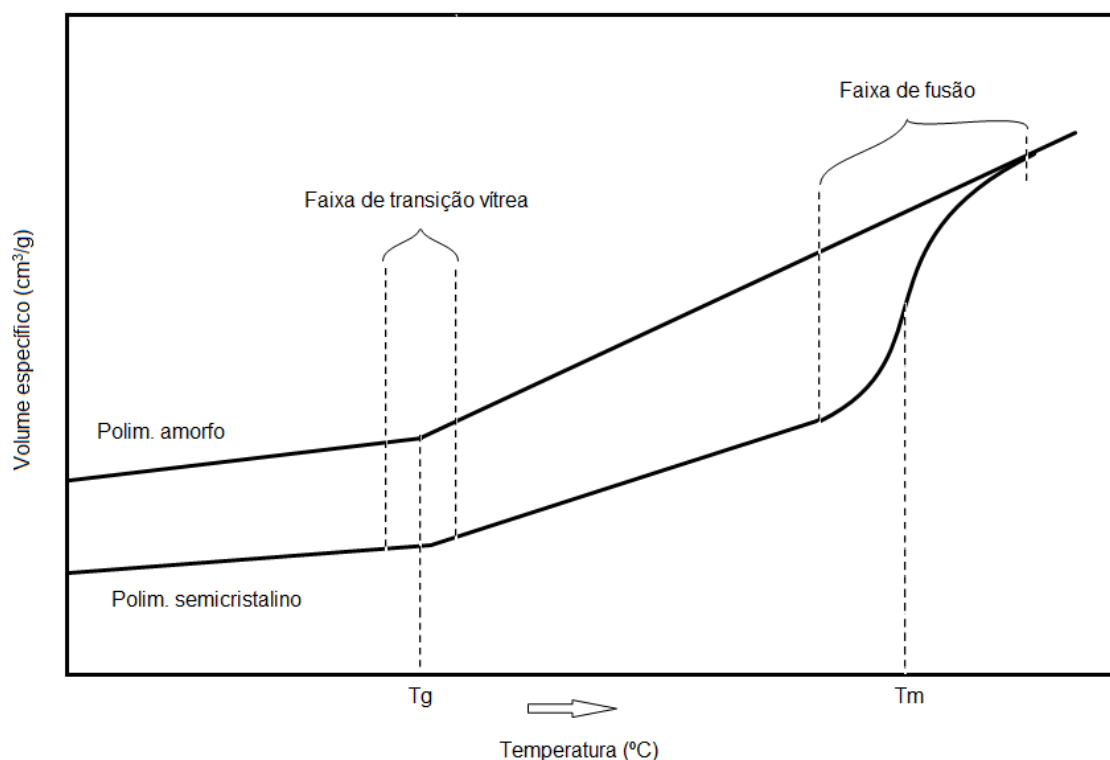


Figura 7: Variação do volume específico com o aumento da temperatura mostrando as faixas de temperatura em que ocorrem as transições T_g e T_m .

1.2.2.2 Técnicas de determinação das temperaturas características

- Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas mantêm composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor,

acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc.

As curvas geradas por essa análise fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final (MATOS, 2003).

- Análise térmica diferencial e Calorimetria exploratória diferencial

A análise térmica diferencial (ATD) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância e um material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas, cadinhos ou “painéis” de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno. Dependendo da configuração do equipamento, a temperatura de operação pode chegar a 2400 °C.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês Differential Scanning Calorimetry) é uma técnica derivada da ATD. A propriedade física medida também é a diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. A amostra e a referência são colocadas em cadinhos ou painéis idênticos, posicionados sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas é controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que $q \cdot \Delta T$, em um dado momento, é proporcional a variação de entalpia, à capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo calórico (MACHADO; MATOS, 2003).

Os eventos térmicos que geram modificações nas curvas ATD e DSC podem ser basicamente transições de primeira e segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem a formação de picos. Como eventos endotérmicos, que podem ocorrer em amostras poliméricas, pode-se citar a fusão, perda de massa da amostra, dessorção e reações de redução. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem envolver cristalização, reações de

polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção e outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia, estas transições não geram picos nas curvas ATD/DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Um exemplo característico é a transição vítrea (T_g) (MACHADO, 2003).

- Análise termomecânica

A análise termomecânica (TMA) baseia-se na determinação das deformações ocorridas em um corpo de prova quando submetido à carga constante não oscilatória em função do tempo e da razão de aquecimento ou resfriamento.

Essa análise permite a determinação rápida de características intrínsecas do polímero constituinte da amostra, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de escoamento (T_m) e o coeficiente de expansão térmica linear.

O aparelho é composto basicamente por um compartimento de temperatura controlada onde é colocado o corpo-de-prova, sendo este ligado a um suporte de cargas e conectado a um transformador linear diferencial variável (LVDT), responsável por captar as deformações sofridas ao longo do ensaio. Diferentes porta corpos-de-prova permitem analisar outras configurações de elementos como fibras, por exemplo. Para o caso das amostras de PMMA, a estrutura foi disposta de modo que o corpo-de-prova fique submetido a forças de compressão.

Do ensaio de TMA são obtidas curvas deformação x tempo x temperatura. O formato da curva, sua inclinação, pontos de Máximo, mínimo e inflexões, dentre outros aspectos caracterizam cada material ensaiado. Variações na composição das amostras resultam em variações no formato da curva e no valor dos parâmetros obtidos (TRENTINI, 2003).

Uma das utilizações mais comuns dessa técnica é também na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que apresenta grande vantagem por ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte

de grupos laterais da cadeia polimérica e, também, a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m) (CANEVAROLO JUNIOR., 2003) o ainda a temperatura de amolecimento onde o material passa a se comportar com um fluido.

1.2.3. Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

A história dos polímeros acrílicos começa com a preparação do etilmetacrilato por Frankland e Duppa (1865), enquanto em 1877, Fittig e Paul notaram que ele possuía certa tendência para polimerização. Por volta de 1900, a maioria dos acrílicos mais comuns já havia sido preparados em laboratório e ao mesmo tempo já existiam alguns trabalhos sobre sua polimerização. Em 1901, o Dr. Rohn, na Alemanha, começou um trabalho sistemático no campo dos acrílicos e mais tarde tomou parte ativa no desenvolvimento industrial do Ester acrílico naquele país. O poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi o primeiro polímero acrílico produzido industrialmente por Rohn e Mass, em 1927. A solução do polímero em solvente orgânico foi usada principalmente em lacas e formulações para revestimento de superfície. Mais tarde o estudo do metacrilato e a sua polimerização levaram a um método econômico para a fabricação dos monômeros (BRISTON; MILES, 1975).

O poli(metacrilato de metila) é obtido da polimerização do metacrilato de metila (**Figura 8**), é resistente a intempéries, tem elevada estabilidade dimensional e excelentes combinações de propriedades estruturais e térmicas. Sua transmitância é da ordem de 92% na região do visível do espectro eletromagnético e seu índice de refração de 1,49 é suficientemente alto para utilização em lentes e outras aplicações ópticas especiais (JORDÃO JR.; ROMÃO, 2000). O PMMA é resistente a soluções aquosas, porem tem baixa resistência aos ésteres, hidrocarbonetos aromáticos e cetonas (GRANADO, 2006).

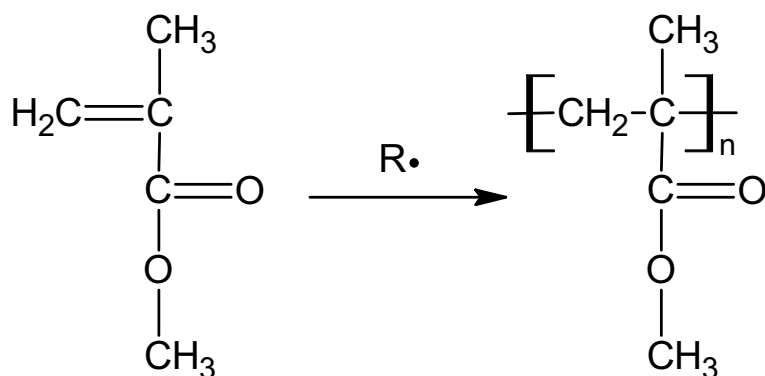


Figura 8: Exemplo genérico da reação de polimerização do PMMA.

O PMMA apresenta melhores propriedades ópticas e mecânicas quando comparado com outros polímeros como o poliestireno (PS), policarbonato (PC) e poliimidas. Em relação a estabilidade térmica, fibras ópticas de PC apresentam maior estabilidade em relação as fibras constituídas por PMMA (120°C para o PC e 80 °C para o PMMA). Todavia, as fibras de PMMA possuem menores perdas de transmissão na região visível da luz quando comparadas às fibras de PC, o que é importante em sistemas de iluminação (PADILHA, 2006). As fibras ópticas de PS possuem propriedades mecânicas inferiores as fibras de PMMA, sendo que este pode resistir a deformações elásticas de até 13%, enquanto para o PS este valor é de até 6% (GIACON, 2004).

Muitos trabalhos vêm sendo realizados utilizando o PMMA como guia de luz. Giacon (2004) confeccionou guias de onda planares a base de PMMA em substrato de silício com modificação na superfície por plasma de CHF₃. Essa fluoração diminui o índice de refração da superfície do filme de PMMA dando a ela a característica de um guia de onda, conforme esquematizado na **Figura 9**. Esses filmes possibilitam a escrita de circuitos ópticos por fotolitografia com aplicações em sistemas de óptica integrada (GIACON, 2006).



Figura 9: Esquema dos filmes PMMA depositados sobre substrato de silício (Giaccon (2004)).

Ma et al. (2006) estudaram a fabricação de fibras ópticas poliméricas com índice de refração gradual. Seu método baseia-se na polimerização rápida do MMA por ativação térmica e depois a co-extrusão, o PMMA obtido em seu trabalho possui uma baixa polidispersividade na distribuição de pesos moleculares quando comparado com os métodos convencionais de obtenção do PMMA utilizadas na engenharia, além disso, as fibras ópticas produzidas a partir desse PMMA obtiveram perdas ópticas um pouco menores, sendo essa diferença acentuada em comprimentos de ondas próximos a 650 nm.

Blendas poliméricas a base de PMMA também estão sendo estudadas para a confecção de fibras ópticas poliméricas tanto para aplicação na área de iluminação como na área de transmissão de dados. O MMA é polimerizado junto com o butilacrilato e o etilenoglicoldimetacrilato para melhorar as propriedades mecânicas das fibras ópticas obtidas (NALWA, 2004).

1.3. Híbridos luminescentes

1.3.1. Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

Os híbridos orgânicos-inorgânicos são materiais compósitos a nível molecular caracterizados pela presença de uma fase orgânica e uma inorgânica (SANCHEZ, 2005).

Sanchez e Ribot (1994) propuseram uma classificação para estes materiais baseados nas diferentes interações possíveis entre as duas fases: híbridos Classe I e híbridos Classe II, que são representados esquematicamente nas **Figuras 10 e 11**.

Nos híbridos Classe I moléculas orgânicas, oligômeros ou polímeros encontram-se envolvidos pela rede da matriz inorgânica (ou vice-versa, espécies inorgânicas podem estar inserida numa matriz orgânica). As fases orgânica e inorgânica interagem por forças fracas como pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas, forças de Van der Waals e interações dipolo-dipolo.

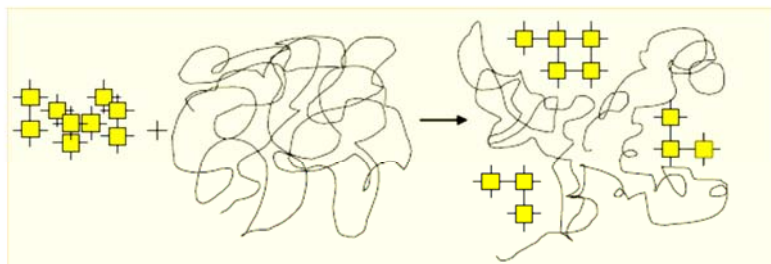


Figura 10: Representação esquemática dos híbridos de Classe I (OLIVEIRA, 2006). Os quadrados amarelos representam núcleos de uma fase inorgânica e as linhas contínuas a fase orgânica.

Nos materiais híbridos Classe II por outro lado, as partes orgânica e inorgânica estão ligadas covalentemente uma a outra, como mostra esquematicamente a **Figura 11**.

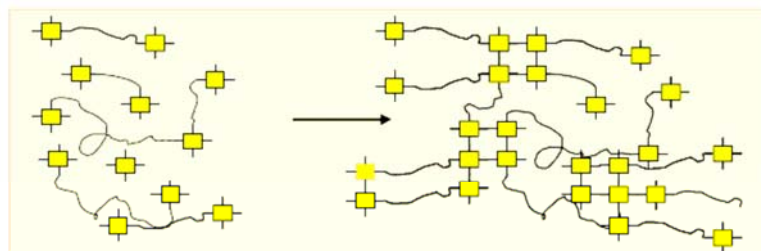


Figura 41: Representação esquemática dos híbridos de Classe II (OLIVEIRA, 2006).

De uma maneira geral materiais com características completamente diferentes podem ser obtidos dentro destes dois tipos, o que leva a uma enorme flexibilidade das estruturas em escala nanométrica e conseqüentemente bastante versáteis quanto às propriedades físico-químicas.

A mistura de componentes orgânicos e inorgânicos num único material macroscopicamente monofásico vem sendo de fato há décadas tratada na ciência de materiais. Durante algum tempo na literatura referiu-se aos primeiros

materiais híbridos orgânicos-inorgânicos no contexto das indústrias de polímeros e tintas, com a dispersão de pigmentos ou aditivos inorgânicos em componentes orgânicos, tais como solventes, surfactantes e polímeros, visando melhores propriedades do material final. Entretanto híbridos orgânicos-inorgânicos eram produzidos já no século VIII pelos Maias. Afrescos de mais de doze séculos de existência, são caracterizados por possuírem uma cor azul brilhante, conhecida como "azul Maia". É um pigmento orgânico resistente à biodegradação e estável quando exposto a ácidos, bases e solventes orgânicos. O material é um híbrido orgânico-inorgânico de classe I em que moléculas de índigo azul natural se encontram encapsuladas nos canais de um mineral de argila conhecido por *palygorskite*. No azul Maia se combina a cor do pigmento orgânico com a resistência do hospedeiro inorgânico, é um material cujo desempenho excede aquele da simples mistura dos componentes (ROMERO; SANCHEZ, 2005).

Portanto os materiais híbridos são compósitos em escala molecular com a característica interessante de que suas propriedades macroscópicas são o resultado do sinergismo das duas fases componentes (SCHIMIDT; KRUG, 1994). A morfologia, a estrutura molecular e as propriedades dos materiais híbridos são, assim, ditadas pela combinação da escolha adequada dos componentes orgânicos e inorgânicos com as condições apropriadas para seu processamento conjunto (ARRUDA, 2009).

Híbridos orgânicos-inorgânicos utilizando o PMMA e partículas de ZrO_2 são aplicados na forma de filmes com a propriedade de aumentar a resistência a corrosão do aço inoxidável (ATIK et al, 1997; MESSADDEQ, 1999). Além das partículas de zircônia, nanopartículas de sílica também podem ser incorporadas a matrizes de PMMA com o intuito de modificar as suas características térmicas e mecânicas (FENG, 2009; CHINTHAMANIPETA, 2008; MÜNSTEDT, 2010).

1.3.2. Híbridos orgânicos-inorgânicos luminescentes e lantanídeos

Os íons lantanídeos apresentam propriedades fotofísicas únicas, especialmente com respeito a aplicações em luminóforos, sensoriamento, geração e amplificação da luz em lasers e amplificadores ópticos. A configuração eletrônica dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) corresponde a $[\text{Xe}]4f^N$ onde $N = 1-14$. A proteção das interações com o ambiente que os elétrons 4f sofrem pelos orbitais mais externos e preenchidos 5s e 5p é a responsável pelas propriedades químicas e físicas dos íons Ln^{3+} . Eles são ácidos duros de Pearson e portanto sua interação como o campo ligante é principalmente iônica. Números de coordenação elevados e interação preferencial com bases duras de Pearson são características químicas destes íons.

As transições eletrônicas intra-4f são proibidas por paridade e spin. Entretanto a mistura de configurações eletrônicas de paridade oposta, existente se o íon não ocupa centro de inversão, e o acoplamento dos momentos angulares totais orbital e de spin (acoplamento spin-órbita) relaxam estas regras de seleção e as transições eletrônicas são observadas na forma de bandas relativamente finas e fracas se comparadas com bandas observadas em espectros eletrônicos de metais de transição por exemplo. Os coeficientes de absorção molar (ϵ) apresentam valores tipicamente menores que $10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ que são da ordem de dez vezes menores que os observados para transições dd e cem vezes menores que aqueles observados para transições de transferência de carga.

A emissão é também observada na forma de linhas finas, numa ampla região espectral que vai do ultravioleta ao infravermelho. Os estados excitados apresentam tempos de vida relativamente longos e em geral rendimentos quânticos elevados são observados em processos que podem envolver a população de estados de alta energia e relaxação não radiativa até os níveis emissores. Desta forma deslocamentos importantes entre as energias de excitação e emissão (pseudo-deslocamento Stokes) podem ser observados.

O fato que os coeficientes de absorção sejam limitados, limita por sua vez a eficiência de população dos níveis excitados e consequentemente a intensidade de luz emitida. A estratégia encontrada para superar estas limitações se refere ao design de complexos envolvendo ligantes orgânicos ou espécies aniônicas inorgânicas, que apresentem coeficientes de absorção elevados (10^4 a 10^5 maiores que aqueles observados para as transições ff) e que possam sensibilizar a emissão. A absorção de luz pela espécie ligante é seguida da transferência da energia absorvida para o íon metálico que então emite maior quantidade de luz.

Em analogia com a linguagem utilizada na descrição dos sistemas fotosintéticos na natureza este efeito de sensibilização da emissão é conhecido na literatura como "efeito antena" e o complexo pode então ser definido como um "dispositivo molecular de conversão de luz". Desta forma uma ampla gama de moléculas orgânicas e espécies inorgânicas e seus complexos com íons lantanídeos envolvendo ácidos carboxílicos, aminas, fosfinóxidos, sulfóxidos, β -dicetonatos, calixarenos, criptandos, heterociclos, tungstatos, molibdatos, niobatos entre outros são estudadas, emitindo no UV (Ce^{3+} , Gd^{3+}), visível (azul- Tm^{3+} ; verde- Tb^{3+} e Er^{3+} ; amarelo- Dy^{3+} , laranja- Sm^{3+} e Pr^{3+} e vermelho- Eu^{3+}) e infravermelho (Nd^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}).

Estes materiais apresentam grande interesse para aplicações em fotônica como lasers sintonizáveis, amplificadores para telecomunicações ópticas, camadas emissoras em diodos luminescentes, sondas em fluoroimunoensaios, concentradores de luz em dispositivos fotovoltaicos, antenas em compostos bioinorgânicos fotosensíveis, entre outras.

Nestas aplicações variadas alguns aspectos importantes que têm sido considerados envolvem a estabilidade térmica e fotoquímica relativamente baixas, que em paralelo a propriedade mecânicas pobres representam desvantagens em relação a real aplicabilidade destes compostos. Some-se a isto o fato que estes compostos em geral apresentam moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo que contribuem desfavoravelmente para a supressão da emissão via decaimentos não-radiativos envolvendo os modos vibracionais.

Estas desvantagens tem sido enfrentadas experimentalmente pela encapsulação dos complexos em polímeros, cristais líquidos e híbridos

orgânicos-inorgânicos envolvendo siloxanos. Como descrito no item anterior o conceito de híbridos orgânicos-inorgânicos vêm emergindo nas últimas décadas com o advento dos chamados processos de baixa temperatura como o processamento sol-gel. As características únicas deste processo bastante versátil permite a síntese de estruturas híbridas multifuncionais através de um processo puramente químico ou seja, "bottom-up", utilizando-se os jargões da chamada nanotecnologia, onde blocos construtores de dimensões nanométricos são organizados no processo.

O interesse nas propriedades de luminescência de híbridos contendo lantanídeos tem crescido em paralelo com o design de materiais com atributos sintonizáveis e propriedades que podem ser moduladas, abrindo novas direções para a ciência de materiais e tecnologias relacionadas como sistemas miniaturizados, guias de luz ativos em diferentes regiões do espectro, recobrimentos ativos, sensores bioanalíticos e biomédicos, entre outras. O potencial destes híbridos contendo lantanídeos se baseia na possibilidade de se explorar a sinergia inerente a esses sistemas devida as diferentes fases componentes (CARLOS et al, 2009).

Nanocristais de compostos de lantanídeos podem neste sentido ser considerados uma classe inovadora de nanoblocos constituintes. As nanopartículas podem ser funcionalizadas na superfície visando a interação química eficiente com a matriz. Este aspecto é de fundamental importância por exemplo na aplicação como sondas biológicas uma vez que a funcionalização da superfície da partícula pode por exemplo permitir a sua interação com determinado antígeno com grande especificidade. A incorporação eficiente pode também ser fundamental na obtenção de um sistema homogêneo e transparente o que certamente é importante visando aplicações ópticas. Por exemplo, Le Quang et al incorporaram nanopartículas de óxido de ítrio contendo Er^{3+} e Yb^{3+} em filmes de PMMA com a observação de ganho para a emissão do Er^{3+} em 1550 nm (QUANG, 2005). Moura et al (2006) estudaram as propriedades luminescentes de blendas de PC e PMMA dopadas com tenoiltrifluoroacetato de európio (III) ($[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$). As blendas apresentaram características luminescentes superiores a do complexo puro, indicando que as blendas atuam de forma a melhorar a emissão do íon.

Vários sistemas nanoparticulados têm sido produzidos de maneira reprodutível na literatura e que certamente podem ser usados como nanoblocos na incorporação em diferentes matrizes. Neste trabalho utilizaremos o vanadato de itrio dopado com európio. A síntese deste material é bem descrita na literatura e as propriedades de luminescência bastante interessantes para sua utilização em dispositivos envolvendo nanopartículas luminescentes Braker e Hooper (1973) e Giaume et al (2005a).

Estamos interessados em compostos contendo Eu^{3+} que é extensivamente utilizado não somente devido a forte luminescência de cor laranja-vermelha mas também devido a algumas características únicas que tornam a análise dos resultados experimentais relativamente fácil e rica em informações:

- (a) estados excitados $^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1, 2$ e 3) são bem separados dos estados de menor energia $^7\text{F}_J$, ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6);
- (b) o nível emissor principal, $^5\text{D}_0$, e o estado fundamental, $^7\text{F}_0$, são não-degenerados, levando a observação de uma única banda referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ quando o íon Eu^{+3} ocupa um único sítio cristalográfico. Este fato facilita na interpretação dos dados espectrais e fornece informação da eventual existência de mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{+3} ;
- (c) a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é usualmente dada como transição de referência devido ao fato de ser permitida por mecanismo de dipolo-magnético e, conseqüentemente, a intensidade da transição não é consideravelmente alterada por perturbação do campo cristalino;
- (d) tempo de vida relativamente longo (ms) para o nível $^5\text{D}_0$.

A **Figura 12** a seguir representa os principais níveis de energia do íon Eu^{3+} . As setas na Figura representam transições radiativas (luminescência). Também é representado esquematicamente na figura o efeito antena, ou seja, a absorção de energia por um ligante seguida da transferência de energia para o Eu^{3+} .

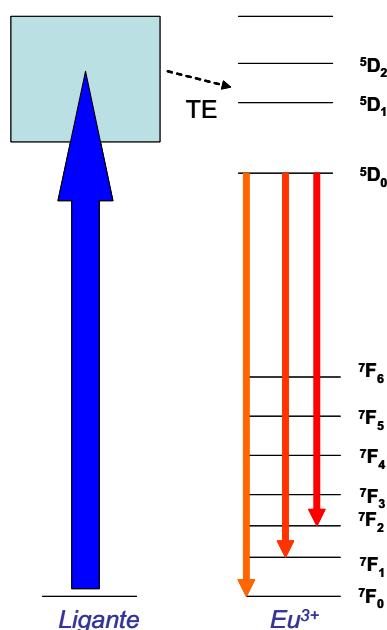


Figura 5: Representação dos níveis de energia do íon Eu^{3+} . A direita. A esquerda são representados níveis de energia de um ligante hipotético que absorve fortemente a luz de excitação. A figura também representa o processo de transferência de energia (TE) do ligante para o Eu^{3+}

Os níveis de energia do íon livre podem ser descritos pela contribuição de três componentes ao Hamiltoniano de energia. O Hamiltoniano do Campo Central (H_{conf}) leva em conta a interação de cada um dos elétrons independentemente com o núcleo, e com restante dos elétrons do átomo, dando origem as diferentes configurações possíveis. Em seguida a repulsão intereletrônica (H_{re}) atua como perturbação na degenerescência das diferentes configurações dando origem aos termos espectroscópicos que na representação de momento angular são rotulados pelo símbolo ^{2S+1}L onde S e L são os momentos angulares totais de spin e orbital, respectivamente. O Hamiltoniano de acoplamento spin-órbita (H_{so}) atua perturbando a degenerescência dos termos levando aos níveis $^{2S+1}L_J$ onde J é o momento angular total. A **Figura 13** mostra um esquema com a ordem de grandeza destas diferentes perturbações. A Figura mostra também o efeito do campo cristalino, ou seja, o potencial criado pelos átomos vizinhos e que pode quebrar a degenerescência dos níveis em até $2J+1$ subníveis "Stark" se o número de elétrons f é par e $J+1/2$ subníveis se o número de elétrons f é ímpar (OLIVEIRA, 2006).

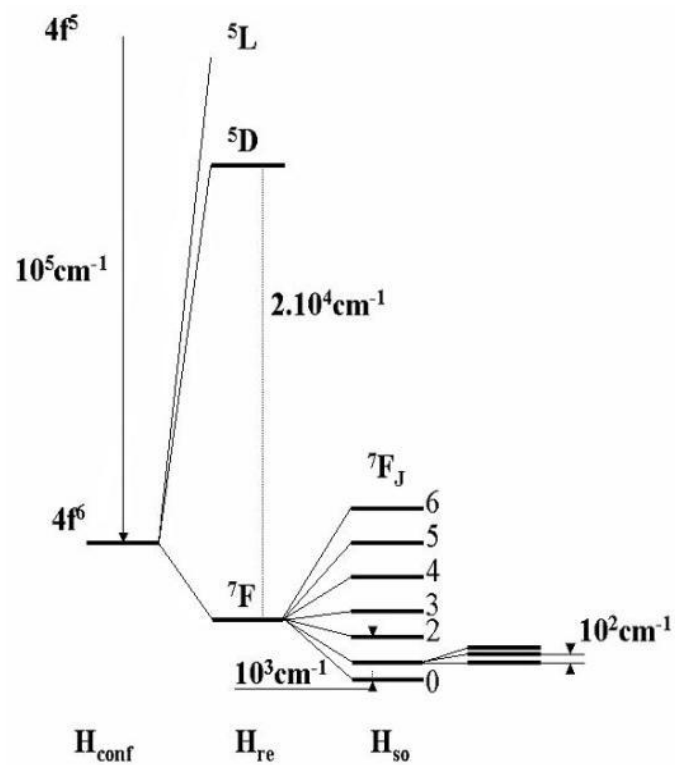


Figura 6: Ordem de grandeza dos valores de energia associados aos Hamiltonianos originados da teoria da perturbação aplicada à configuração $4f^6$ do íon európio; conf = configuracional, re = repulsão eletrônica, so = spin-órbita.

2. Objetivos

O interesse renovado nas fibras poliméricas apresentado pela necessidade de transmissão de dados por curtas distâncias e a possibilidade de preparação de fibras híbridas orgânicas-inorgânicas motiva a realização deste trabalho.

A meta principal deste trabalho refere a preparação de fibras ópticas poliméricas para transmissão de sinais na região visível do espectro e fibras ópticas híbridas orgânicas-inorgânicas apresentando propriedades de emissão otimizadas

Para tanto alguns objetivos intermediários podem ser definidos, a saber:

- processamento de amostras de PMMA comerciais para se obter preformas para o puxamento de fibras
- avaliação dos parâmetros de puxamento e ensaios de puxamento de fibras de PMMA
- preparação e caracterização de NP luminescentes de vanadato de ítrio dopado com Eu^{3+}
- incorporação das NP ao material polimérico e realização de ensaios de puxamento de fibras híbridas orgânicas-inorgânicas

3. Parte experimental

3.1. Confeção dos bastões

Os bastões utilizados foram obtidos a partir de técnica de termomoldagem de grânulos de PMMA utilizados industrialmente em máquinas de moldagem por injeção. Esses grânulos foram mantidos em uma estufa FANEM Orion 515 a 60 °C para evitar a adsorção de água pelo polímero, que poderia ocasionar problemas tanto na obtenção dos bastões quanto no puxamento das fibras.

Antes da termomoldagem, os grânulos foram reduzidos de tamanho utilizando um moinho de facas IKA A11 Basic. Esse pó foi levado a um molde pré-aquecido a 230 °C e então foi aplicada uma pressão a massa fundida para

a compactação do material, eliminação de gases e densificação da estrutura polimérica.

A **Figura 14** mostra o molde utilizado para a confecção dos bastões de PMMA.



Figura 7: Molde de aço, conjunto de resistências e o controlador de temperatura utilizados na fabricação dos bastões termomoldados.

O bastão produzido no molde, após resfriado, é usinado para que atinja o formato e tamanho necessários para poder ser trabalhado na torre de puxamento (GRANADO, 2006). O bastão antes e após a usinagem podem ser observados na **Figura 15**:

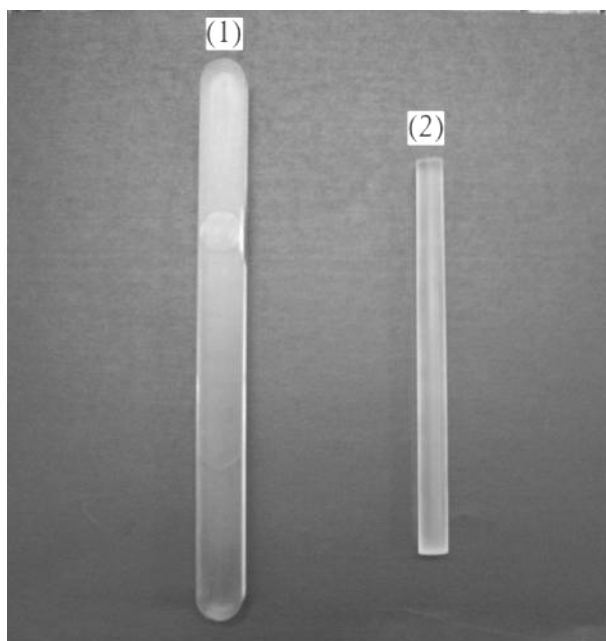


Figura 8: (1) amostra depois de retirada do molde e (2) mesma amostra após processo de usinagem.

As fibras de PMMA foram obtidas através da técnica de puxamento em torre de puxamento. O processo de puxamento é mostrado esquematicamente na **Figura 16**. A preforma é posicionada verticalmente no meio do forno onde uma pequena porção é aquecida localmente até a temperatura de puxamento. Quando a parte inferior da preforma alcança uma temperatura acima da temperatura de amolecimento e com viscosidade baixa o suficiente, é formada uma gota devido à ação da gravidade. Somente então é iniciado o processo de puxamento, uma tensão é aplicada a fibra por roldanas e a fibra é puxada continuamente enquanto a preforma é inserida no forno a uma velocidade pré-determinada (NALWA, 2004). Apesar de apresentar os sistemas de aplicação de revestimento, os mesmos não foram usados durante esse trabalho.

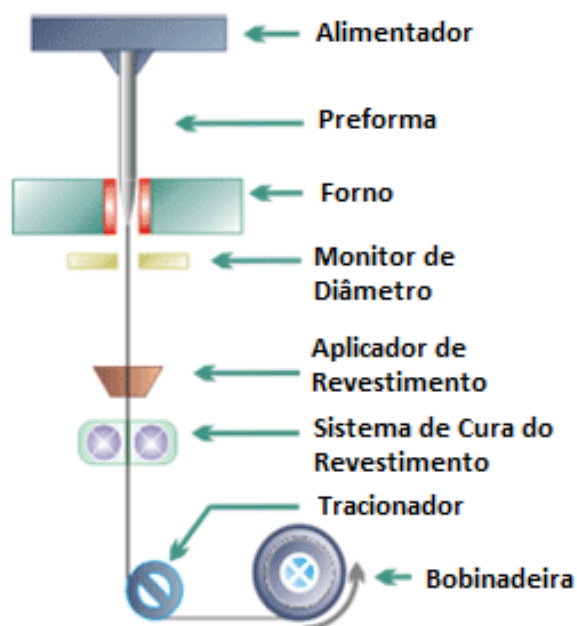


Figura 9: Desenho esquemático do processo de puxamento de fibras ópticas.

3.2. *Híbridos luminescentes*

3.2.1. *Síntese das nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}$*

A preparação das nanopartículas luminescentes foi realizada em duas etapas seguindo procedimento descrito na literatura (BARKER, HOOPER, 1973 e GIAUME ET AL. (2005b)

1ª etapa – Preparação de Na_3VO_4

O vanadato de sódio foi preparado pela reação no estado sólido do Na_2CO_3 com V_2O_5 . A mistura foi levada ao forno até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 14 °C/min. O meio reacional foi mantido a 700 °C durante 4 horas e depois resfriado a 200 °C e mantido nessa temperatura por mais 10 horas (BARKER; HOOPER, 1973). O produto final foi dissolvido em água para utilização na próxima etapa.

2ª etapa – Síntese das nanopartículas

Foram misturadas sob agitação as soluções de $Y(NO_3)_3$ e $Eu(NO_3)_3$, na relação molar Y:Eu= 9:1. A essa mistura foram adicionados 7,5 ml de solução de citrato de sódio (0,1 mol/L). Rapidamente foi formado um precipitado branco (citrato de lantanídeo), ainda sob agitação em um agitador magnético foi adicionada a solução de Na_3VO_4 preparada na etapa anterior. O meio reacional ficou transparente e foi agitado e aquecido a 60 °C por 45 minutos.

Isto permite a formação das nanopartículas de $YVO_4:Eu$ estabilizadas pelo citrato, na sequência a solução foi resfriada e dializada contra água deionizada por 72 horas (GIAUME et al, 2005b).

Uma parte foi armazenada em água para teste de luminescência enquanto uma segunda parte foi levada para liofilização.

3.2.2. Incorporação das NP no polímero

- Suspensão em solvente

Cinco gramas do polímero foram solubilizados em clorofórmio e a solução foi misturada com suspensão em metanol contendo 10 mg das nanopartículas. A mistura foi deixada em estufa a 60 °C para a evaporação do solvente. O material formado após a secagem do solvente foi caracterizado por ensaios térmicos e espectroscópicos.

- Moagem conjunta

As nanopartículas foram adicionadas ao PMMA no processo de moagem do material para a preparação de bastões. Essa mistura de PMMA e nanopartículas luminescentes foi utilizada para a preparação de preformas, que posteriormente foram utilizadas para obtenção de fibras pelo processo de termomoldagem e puxamento descritos anteriormente.

3.3. Caracterização

3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente utilizando espectrômetro de Transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum 2000. Os espectros foram registrados no intervalo de número de onda de 7000 à 400 cm^{-1} após 64 varreduras e com uma resolução de 2 cm^{-1} .

As amostras foram preparadas a partir da solubilização dos polímeros em clorofórmio numa proporção de 1% (m/v), uma gota foi aplicada sobre a pastilha de KBr e essa última levada a estufa durante 2 horas a 60 °C para secagem e eliminação do clorofórmio.

3.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) também foi utilizada para analisar o comportamento térmico do material estudado durante o seu aquecimento. As curvas de DSC foram obtidas em um aparelho TA Instruments mod. Q100 usando uma taxa aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 350 °C e destacam a T_g dos materiais.

3.3.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada para verificar a estabilidade térmica do material e verificar a temperatura de decomposição do polímero. As curvas de TG foram obtidas em um aparelho TA Instruments Q600 usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 400 °C sob atmosfera de N_2 .

3.3.4. Análise termomecânica

O conhecimento do ponto de amolecimento do material determina com mais clareza a temperatura mínima em que o material atinge uma viscosidade baixa o suficiente para que ele possa ser processado com maior facilidade. Para realização dos ensaios corpos de prova com dimensões de aproximadamente 2 X 2 x 1 mm foram preparados. A medida de expansão térmica foi realizada em um equipamento da TA Instruments mod. 2980 usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min de 50 a 250 °C e uma força estática de 0,01 N.

3.3.5. Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação e as medidas de decaimento de luminescência foram obtidos a temperatura ambiente utilizando-se um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog equipado como lâmpadas de Xe contínua (450w) e pulsada (5 mJ/pulso de 3 μ s).

3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das fibras de PMMA foram obtidas em um microscópio eletrônico JEOL JSM-T330A, as fibras foram posicionadas verticalmente com o auxílio de uma resina a base de carbono e metalizadas com ouro.

3.3.7. Difração de raios-X

Os grânulos foram analisados por difração de raios x obtidos em equipamento da marca Siemens modelo D5000 utilizando-se radiação K_{α} de tubo de Cu ($\lambda = 1.541\text{\AA}$) e passo de 0,05° por segundo.

4. Resultados e discussões

4.1. PMMA

A figura 17 apresenta os espectros de transmissão no IV e espalhamento Raman para os grânulos de PMMA utilizados. Nenhuma diferença pode ser observada para os 3 materiais de procedências diferentes. As atribuições das bandas podem ser encontradas na Tabela 1. A figura 18 apresenta o espectro obtido para uma amostra de PMMA de 1 mm de espessura na região do infravermelho próximo. A Tabela 2 apresenta as posições das bandas observadas e atribuições. As bandas nesta região refletem frequências de acoplamentos e harmônicos dos modos fundamentais e são as responsáveis pela elevada atenuação observada em fibras ópticas de PMMA e que impedem sua utilização na região do infravermelho.

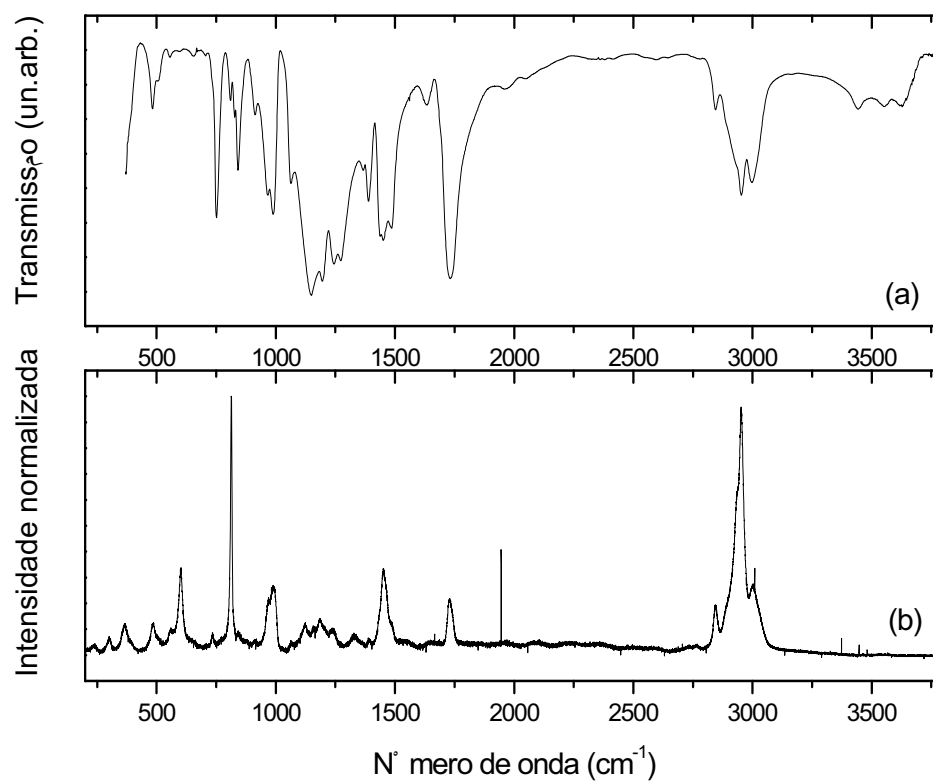


Figura 10: Espectros vibracionais do PMMA. (a) Espectro de transmissão no IV; (b) Espectro Raman.

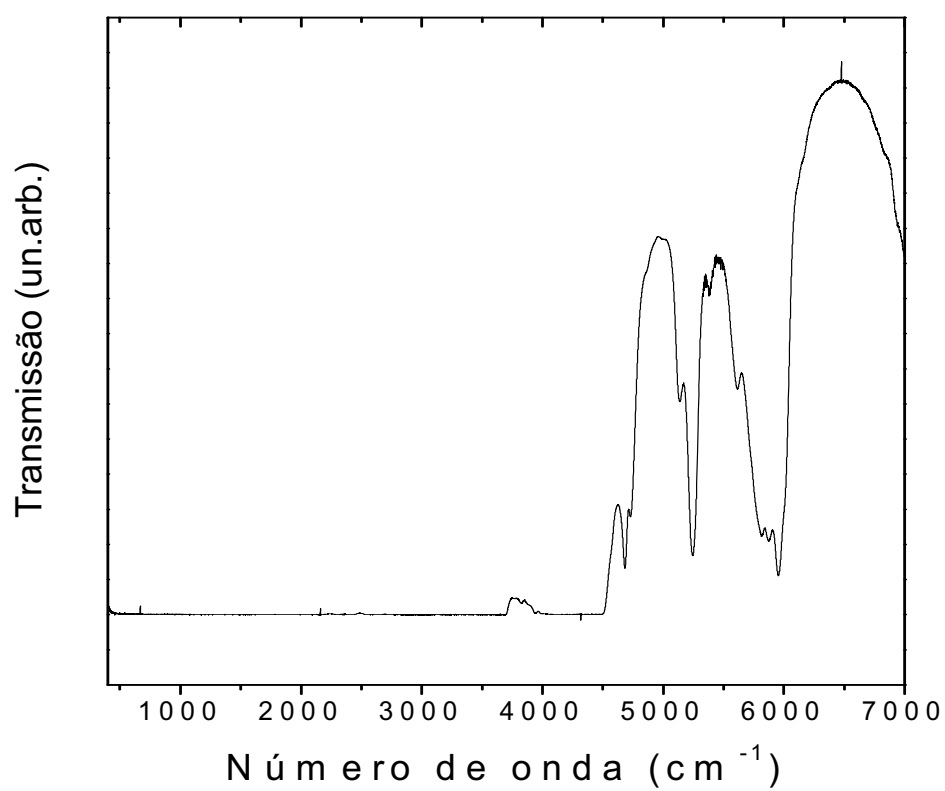


Figura 11: Espectro de transmissão do PMMA na região do infravermelho próximo

Tabela 1: Atribuições das bandas observadas no espectros Raman e FTIR do PMMA (v- estiramento ass- assimétrico, s- simétrico; δ - deformação, δ_r - rocking, δ_w - wagging) (REN ETAL, 2000).

Número de onda (cm ⁻¹)		Atribuição
Raman	IV	
3000	3014	$\nu(\text{ass.})$ de CH ₃ em -C ₃ CH ₃
2953	2943	$\nu(\text{s})$ de CH ₃ em -O-CH ₃
2842	2843	$\nu(\text{s})$ de CH ₂
1728	1727	ν C=O livre
1486	1485	$\delta(\text{ass})$ CH ₃
1452	1450	δ CH ₂
1389	1393	$\delta(\text{s})$ CH ₃
1238	1279	$\nu(\text{d})$ C-C ₄
	1236	
1186	1194	$\nu(\text{d})$ C-C ₄
1157	1137	acoplamento $\nu + \delta_r$ metil
1123	1059	acoplamento $\nu + \delta_r$ metil
993	995	ν C-C cadeia
966		ν C-C cadeia
840	845	acoplamento δ C=O + δ_r metil
814		ν C-C ₄
735	753	acoplamento δ O-C=O + δ_r metil
602		δ no plano O-C=O em lig. de hidrogênio
555	511	δ no plano O-C=O em lig. de hidrogênio
485	483	δ esqueleto C-C em CC ₄
366		δ esqueleto C-C em CC ₄
300		δ esqueleto C-C em CC ₄

Tabela 2: Atribuições das bandas observadas no espectro FT-IV do PMMA na região do infravermelho próximo. (REN ET AL., 2000)

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
5956	2X $\nu(\text{s})$ de CH ₃ em C ₃ CH ₃
5872	2X $\nu(\text{ass})$ CH ₂
5813	$\nu(\text{ass})$ CH ₃ + $\nu(\text{s})$ CH ₃
5620	2X $\nu(\text{s})$ CH ₂
5387	2X ν C-O + ν C-H em -O-CH ₃
5244	2X $\nu(\text{ass})$ C-O-C livre + ν CH ₃
5130	3X ν C=O livre
4730	ν C=O + $\nu(\text{ass})$ CH ₃
4684	ν C=O + $\nu(\text{s})$ CH ₃

O grau de cristalinidade é de importância considerável, pois influencia nas propriedades e aplicações dos polímeros (CHANDA, 2006). A **Figura 19** mostra os difratogramas de raios x obtidos para as 3 diferentes amostras. Não se observam picos de difração bem definidos e as bandas largas sugerem se tratar de polímeros essencialmente amorfos. As distâncias definidas pelos máximos das bandas denotam um arranjo das cadeias poliméricas devido a forças de interação fracas, proporcionando certa organização a curta distância.

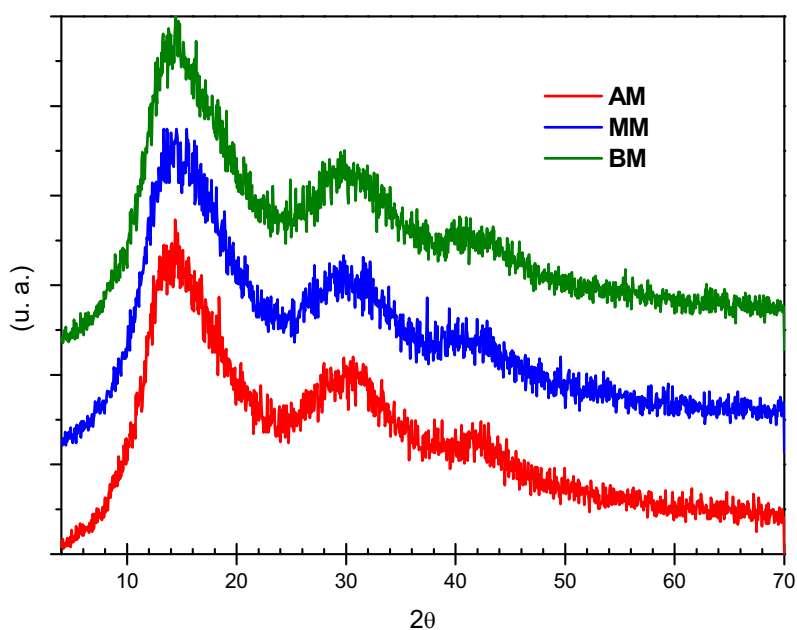


Figura 19: Difratogramas de raios-X a alto ângulo das amostras de PMMA.

Os dados de índice de fluidez (IF) para os polímeros aqui estudados estão apresentados na **Tabela 3**, e foram retirados da ficha técnica do produto obtida com o fabricante.

Tabela 3: Dados de IF para os polímeros comerciais estudados.

AMOSTRAS	ÍNDICE DE FLUIDEZ (g/10 min.)
PMMA/UN (AM)	2,3
PMMA/V052 (MM)	2,8
PMMA/V825 (BM)	3,7

O índice de fluidez é uma medida indireta da massa molar relacionado à facilidade de um polímero termoplástico fluir e, portanto quanto maior esse número menor a massa molar do polímero. O IF é definido como a massa do polímero (em gramas) escoando por 10 minutos em um capilar de diâmetro e comprimento específico sob determinada pressão. O método utilizado para sua determinação é o ASTM D1238 e o ISO 1133.

Como a T_g é uma transição devido à quebra das forças secundárias entre as cadeias poliméricas possibilitando a mobilidade dessas cadeias, todo e qualquer fator que resulte em um aumento nas forças intermoleculares secundárias ou na rigidez das cadeias poliméricas aumentará o seu valor. De acordo com Canevarolo Jr. (2002) quanto maior a massa molecular de um mesmo polímero maior será sua T_g .

As análises de DSC (**Figura 20**) comprovam essa diferença de massas molares entre as amostras de PMMA utilizadas.

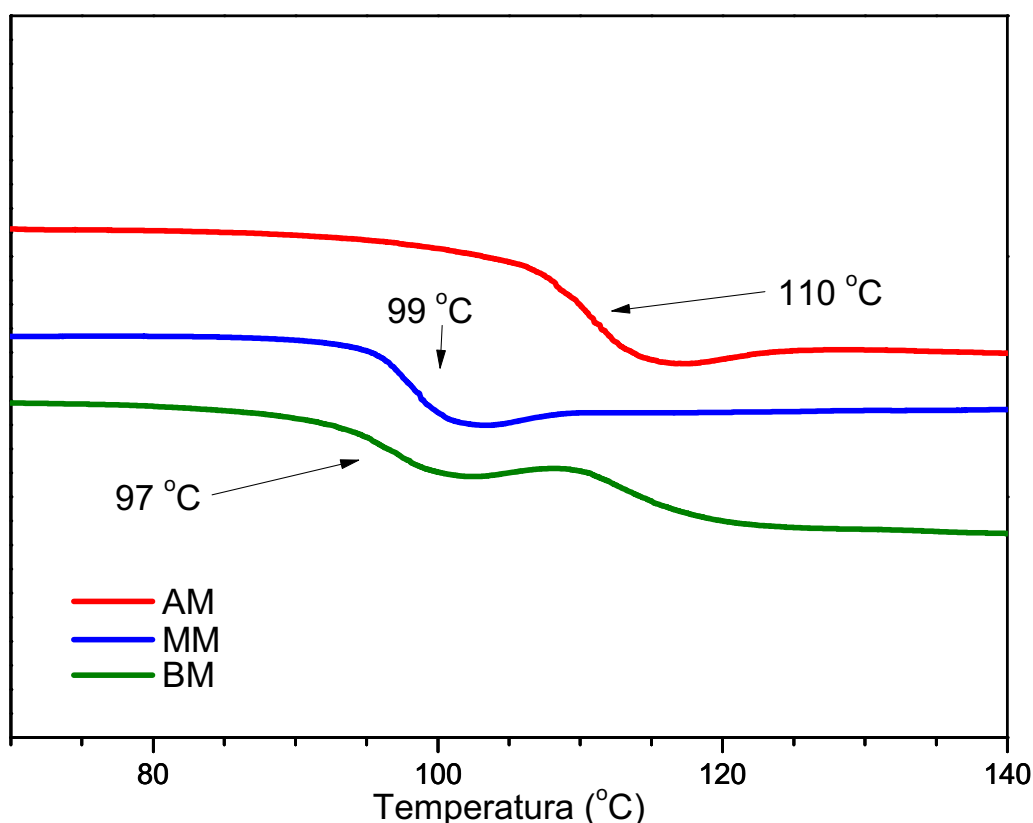


Figura 20: Curvas de DSC das amostras na PMMA utilizadas.

Como pode ser observado, há um aumento da T_g com o aumento do tamanho da cadeia polimérica do PMMA estudado.

A degradação térmica do PMMA ocorre por despolimerização, produzindo quase 100% de monômero. É um processo via radicais livres e é, essencialmente, o inverso da reação de polimerização. Essa degradação ocorre por meio de cisão aleatória da cadeia e não é acompanhada por transferência de hidrogênio no sítio da cisão, devido ao impedimento espacial dos agrupamentos CH_3 e COOCH_3 . Deste modo, a cisão resulta na formação de dois radicais livres que ocasiona, então, a despolimerização. Este processo aparece na curva de TGA como um único evento (LUCAS et al, 2001).

A partir dos dados de TGA verificou-se sua estabilidade térmica e a possível ausência de algum composto de menor peso molecular, como plastificantes, excesso de iniciador ou a presença de inibidor de polimerização que poderiam prejudicar o processamento da fibra com o aparecimento de bolhas ou trincas.

Na **Figura 21** é possível observar o início da despolimerização do PMMA temperaturas acima de 250 °C. A ocorrência de eventos em temperaturas abaixo de 250 °C, temperatura máxima utilizada no processamento, indicariam a eliminação de compostos de pesos moleculares inferiores ou de voláteis, podendo causar o aparecimento de bolhas durante o processamento.

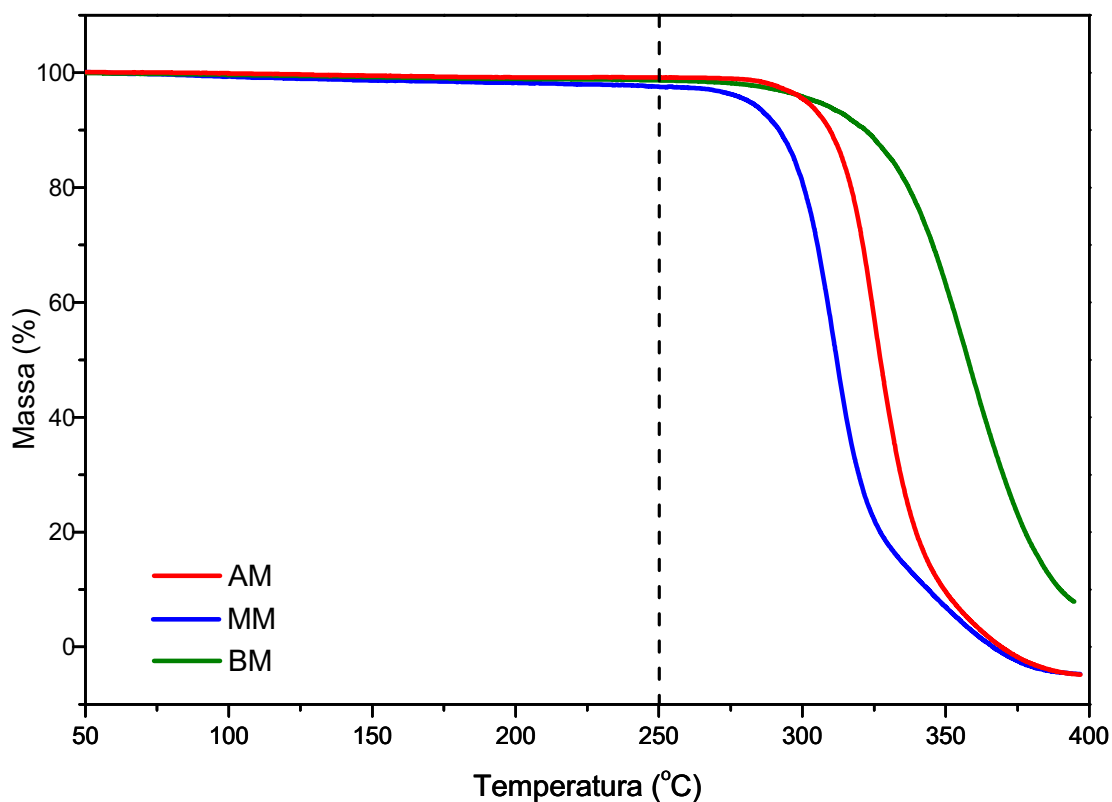


Figura 21: Curvas de variação de massa em função da temperatura das amostras de PMMA utilizadas.

Os ensaios de expansão térmica forneceram os coeficientes de expansão térmica linear antes e depois da ocorrência da transição do estado vítreo para o estado borrachoso (estado caracterizado por grande capacidade de deformação associado à completa recuperação (AKCELRUD, 2007)). A T_g é determinada pelo ponto onde ocorre a mudança no coeficiente de expansão. A **Figura 22** observa-se as curvas de dilatometria obtidas para as amostras de PMMA estudadas.

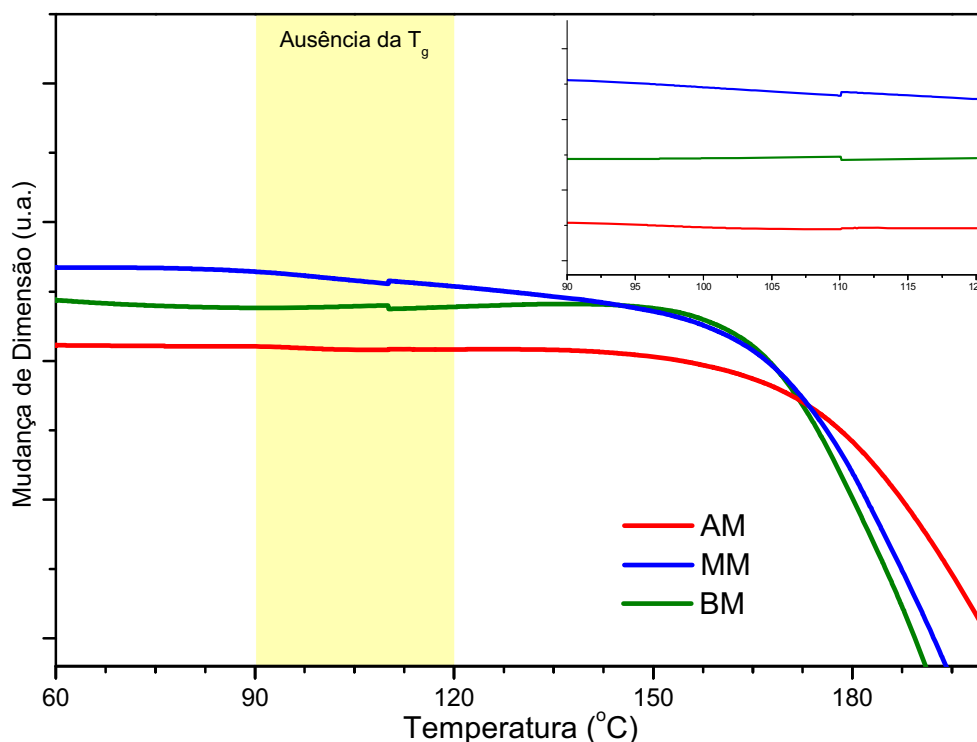


Figura 22: Curvas relativas ao ensaio de expansão térmica para as amostras de PMMA com destaque para a região de 90 a 120 °C.

Apesar de confirmado o caráter amorfo do PMMA utilizando as técnicas de DSC e DRX, as análises de TMA não detectaram a mudança de coeficiente de expansão linear, mudança característica de materiais amorfos em temperaturas superiores a sua T_g . Somente é observada queda acentuada em sua dimensão quando o material cede a pressão externa exercida pelo equipamento de análise.

De acordo com a literatura, as cadeias poliméricas, por maior que seja a sua compactação, não conseguem preencher todo o lugar no espaço. Entre as cadeias poliméricas sobras espaços vazios, esses espaços vazios possibilitam a mobilidade das cadeias sem que haja a expansão do material devido o aumento da temperatura (AKCELRUD, 2007; SPERLING, 2006).

As amostras de PMMA caracterizadas apresentam uma grande semelhança entre si. As análises de DRX, IV não evidenciaram nenhuma diferença estrutural entre os polímeros analisados. As termogravimetrias obtidas

apresentaram-se estáveis até temperaturas superiores à utilizada durante o processamento do polímero, tendo apenas um evento de perda de massa referente à decomposição por despolimerização do PMMA (LUCAS et al, 2001). As curvas de DSC, além de comprovar o caráter amorfo, correspondem ao aumento da massa molecular esperado das amostras. As análises de dilatometria não apresentaram o comportamento esperado para materiais amorfos devido, em algum momento do processo de obtenção dos grânulos, não ocorreu a diminuição do volume do polímero até atingir o volume crítico (AKCELRUD, 2007).

Além de possuir um IF médio comparado com as outras amostras, o V052, foi utilizado tanto para a confecção dos bastões como também para a formação dos híbridos luminescentes. A amostra também foi escolhida por haver outros trabalhos sobre guia de ondas polimérico utilizando esse mesmo material (GIACON, 2004).

4.2. Bastão

Uma grande dificuldade encontrada durante o processamento do material foi o surgimento de bolhas nas preformas e nas fibras durante o seu puxamento. Essas bolhas causam problemas de rompimento das fibras durante o processo. Essas bolhas aparecem durante o puxamento até mesmo para os bastões que não apresentavam nenhuma bolha aparente.

Os bastões recém retirados do molde foram então levados a estufa FANEM 315 SE a uma temperatura acima da T_g do material, 120 °C para um recozimento dos bastões, processo semelhante ao utilizado para retirada de tensões internas nas estruturas de materiais vítreos (GUILLEMET, 1990).

Após aproximadamente 24 horas esses bastões foram novamente verificados e pode ser observada a formação de uma série de bolhas no interior de alguns bastões, como mostra a **Figura 23**:



Figura 23: Imagem do bastão com bolhas após o tratamento térmico.

Experimentalmente foi observado que os bastões que não possuíam bolhas após o tratamento térmico permitiam o puxamento da fibra sem o aparecimento de bolhas, tanto na preforma como na fibra, produzindo fibras de PMMA que possuem a característica de guiamento de luz (**Figura 24**).

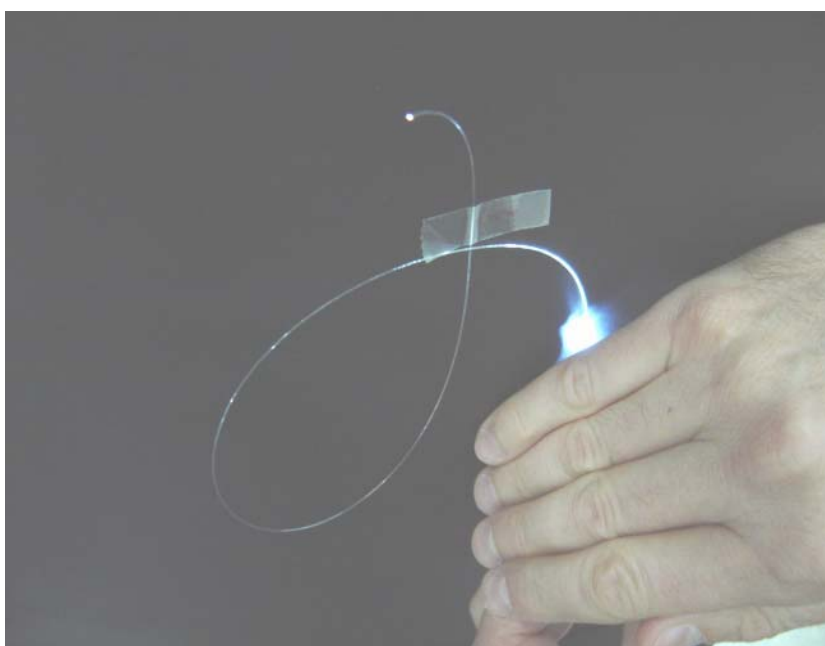


Figura 24: Amostra de fibra de PMMA com aproximadamente 1 mm de diâmetro acoplada a uma fonte de luz.

A comparação entre as curvas do material inicial, do bastão que apresentou bolhas e da amostra retirada dos bastões que possibilitaram o puxamento indicam que, mesmo após o tratamento térmico e a aplicação de uma pressão para a compactação do material, ele ainda possui uma transição vítrea característica de materiais amorfos como pode ser visto na **Figura 25**.

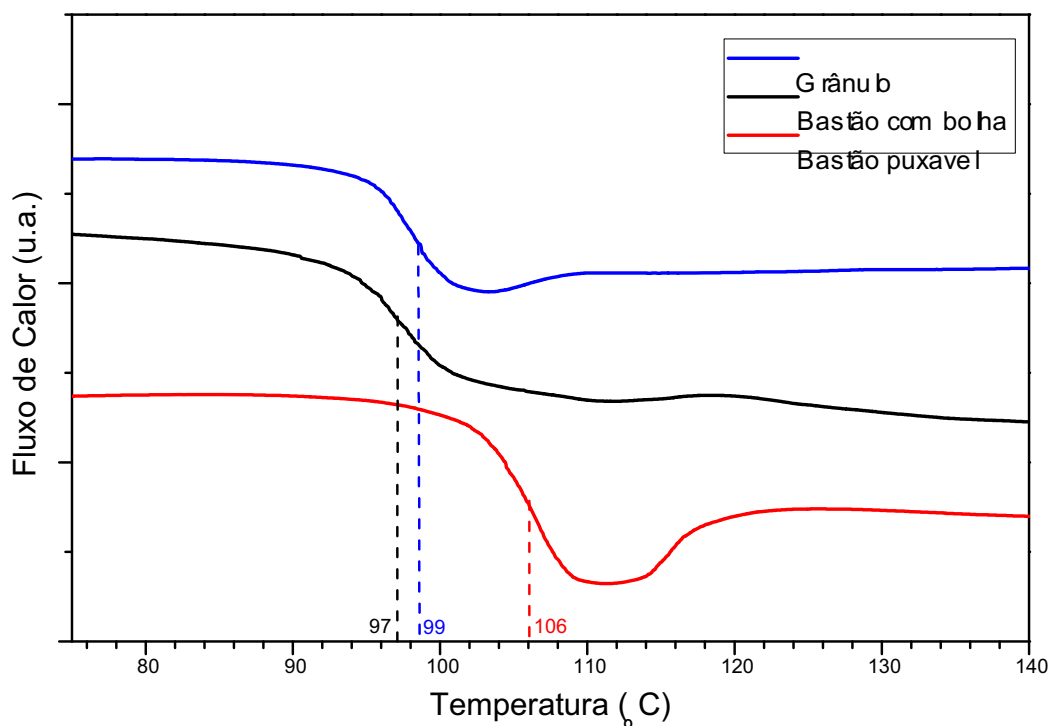


Figura 25: Curvas comparativas de DSC dos grânulos, bastão com bolha e bastão puxável.

Na curva de DSC obtida após 3 corridas é possível observar que há uma mudança significativa na T_g do material na forma de grânulos, enquanto no bastão também é possível observar essa mudança, mas com um aumento inferior ao observado no grânulo (**Figura 26**).

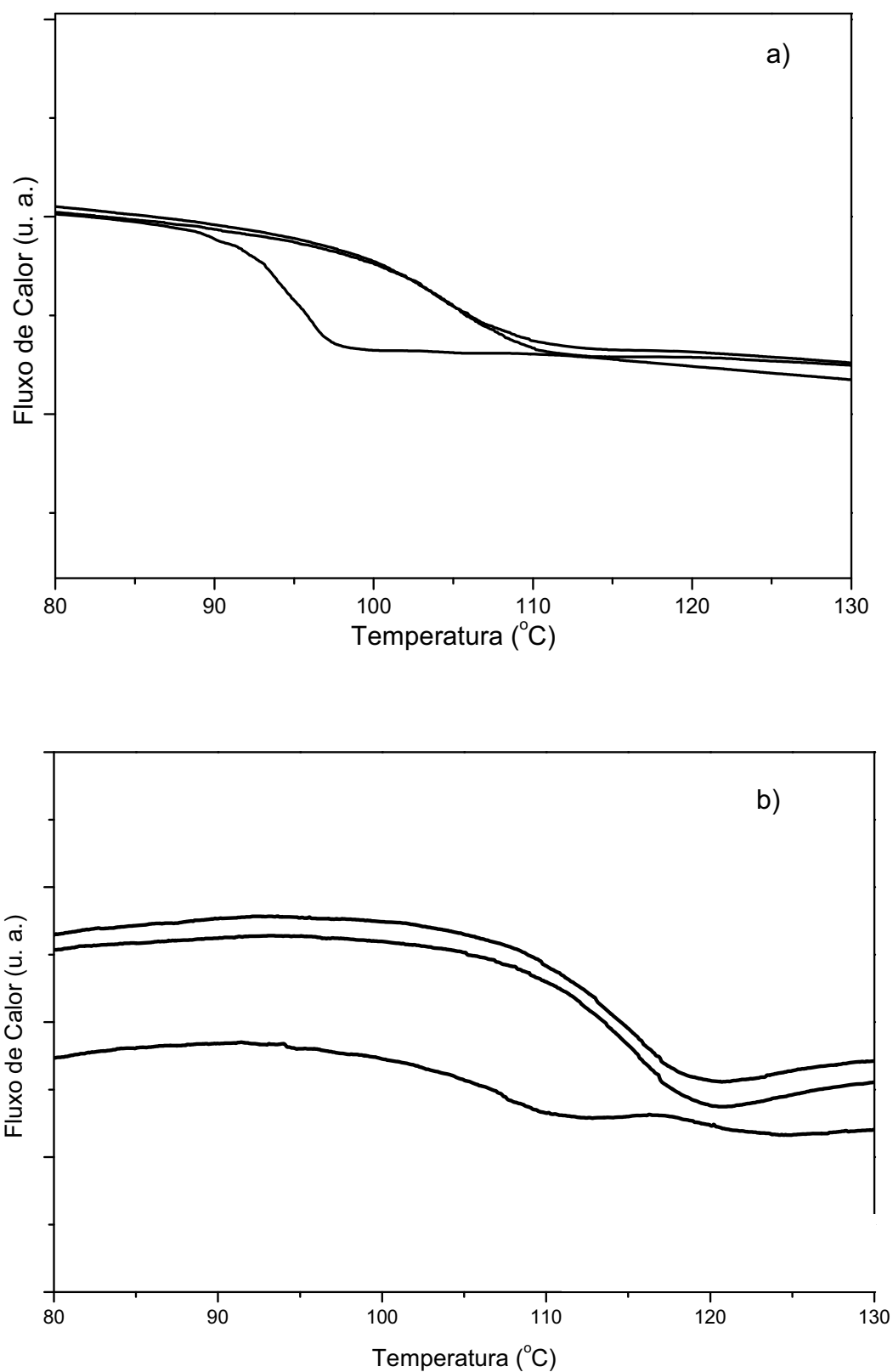


Figura 26: Curvas comparativas de DSC dos grânulos e bastão após de três aquecimentos.

Nota-se que a bastão que não foi possível obter fibras apresentou a T_g em temperatura inferior a obtida para o grânulo, sendo 99 °C para o grânulo e 97 °C para o bastão que apresentou bolhas. Observa-se também o aumento na T_g do bastão que foi possível obter fibras para 106 °C. Essa variação na T_g após a termomoldagem ocorre pelo aumento ou diminuição do volume livre no interior do material. (AKCELRUD, 2007).

O resultado mais interessante foi obtido nos ensaios de expansão devido à grande mudança no seu comportamento durante o aquecimento, conforme pode ser observado na **Figura 27**. Nela podemos observar a mudança no coeficiente de expansão térmica do bastão que permitiu o puxamento de fibras em torno de 109 °C, mudança característica de materiais amorfos e está próximo ao observado na análise de DSC. Nessa mesma figura é possível observar também os ensaios de expansão térmica para as amostras dos grânulos e do bastão com bolhas. Em ambos não há a mudança no coeficiente de expansão térmica durante o aquecimento, o que pode ser observado é a compactação do material em temperaturas superiores a T_g devido a força estática exercida pelo equipamento.

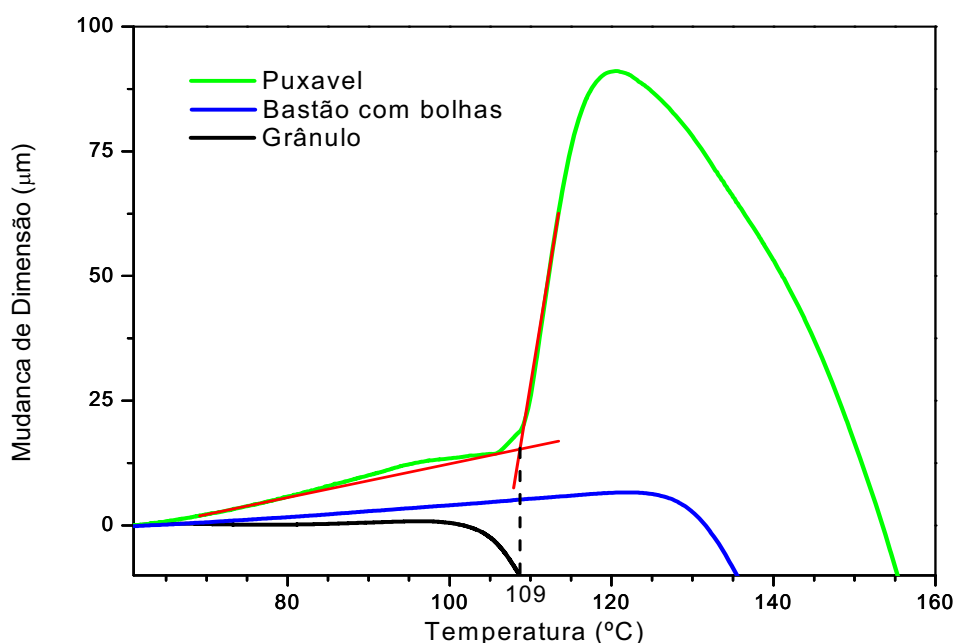


Figura 27: Ensaio de expansão térmica das amostras de PMMA obtidas diretamente dos grânulos e dos bastões termomoldados que apareceram bolhas e do que foi possível obter fibras.

Com os ensaios de expansão, as curvas de DSC e os resultados práticos durante o recozimento do material, verificam uma diminuição do volume livre do material, caracterizado pelo aumento da T_g e pelo aparecimento mudança do coeficiente de expansão que não era observado nas amostras de grânulos e de bastões com bolhas (AKCELRUD, 2007). O surgimento de bolhas durante o processo, tanto nos bastões como nas fibras, pode ser creditado aos microvazios provenientes da teoria do volume livre. Eles se movimentam com as cadeias poliméricas em temperaturas próximas a T_g podendo se aglomerar e encapsular gases adsorvidos (SPERLING, 2006).

Na curva de expansão térmica para o bastão que foi possível obter fibras (**Figura 27**) observa-se o amolecimento do material a aproximadamente 120 °C. Apesar de possuir alguma mobilidade, experimentalmente, os bastões de PMMA ainda estão muito rígidos e não é possível o puxamento, a temperatura na qual os bastões de PMMA possuem viscosidade suficiente para que seja possível o seu puxamento está próxima a 200 °C.

As fibras obtidas desses bastões foram clivadas e suas micrografias são apresentadas na **Figura 28**. Nelas são observadas rachaduras referentes à superfície de ouro depositada para permitir a condução do feixe de elétrons. Como o ouro e o PMMA possuem coeficiente de dilatação térmico diferentes, o filme de ouro começa a apresentar rachaduras devido ao aumento da temperatura durante o experimento.

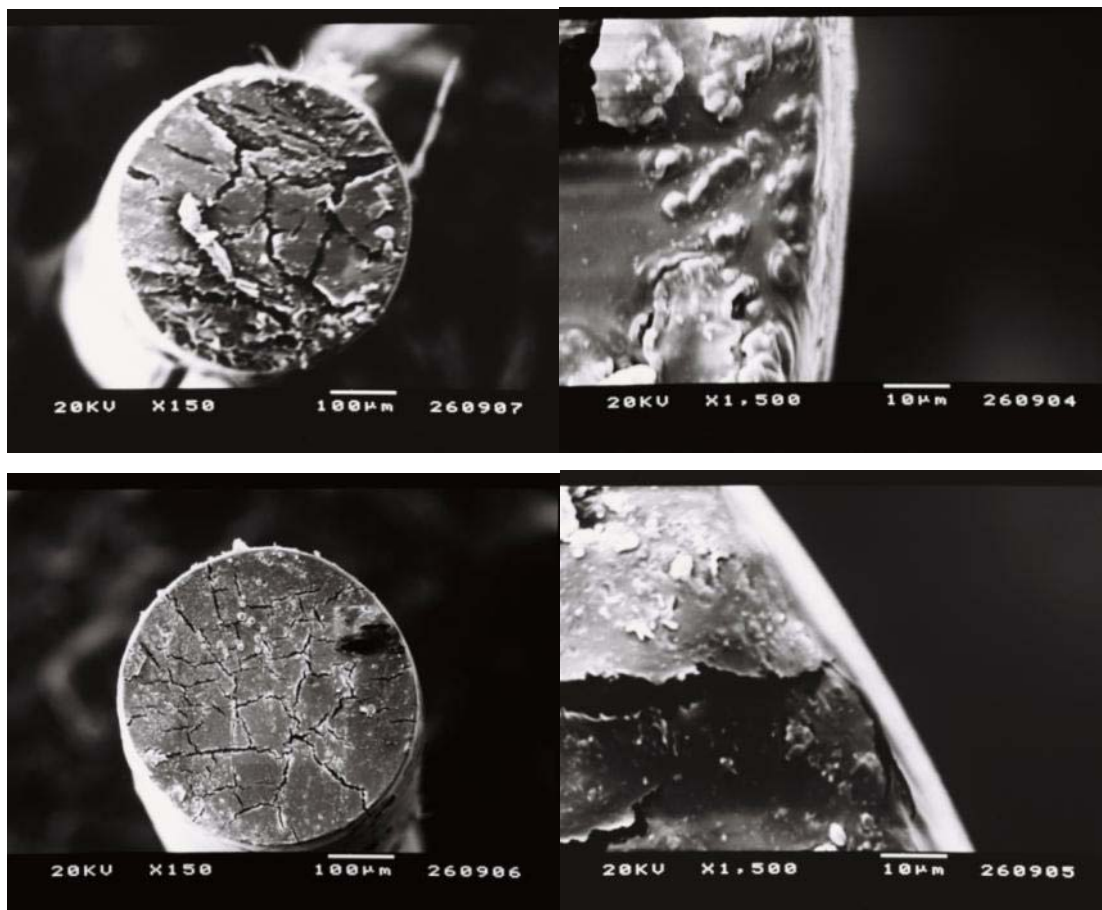


Figura 28: Micrografias das fibras de PMMA com diâmetro de a) 500 μm e aumento de 150x; b) 500 μm e aumento de 1500x com destaque para a periferia da fibra; c) 200 μm e aumento de 150x e d) 200 μm e aumento de 1500x com destaque para a periferia da fibra.

Em ambas as fibras é possível observar a formação de uma borda com aproximadamente 5 μm de espessura. Essa formação é creditada ao processo de fabricação que consistem em um aquecimento axial do material, sendo a sua periferia a região mais afetada pelo calor do forno (XUE et al, 2007). Nota-se que independente do diâmetro obtido as fibras possuem uma boa circunferência, característica importante no desempenho final de uma fibra óptica.

As fibras de PMMA produzidas com diferentes diâmetros foram caracterizadas em relação à sua perda óptica e comparadas entre elas e com uma fibra comercial. Para a medida óptica utilizou-se o método padrão denominado “*Cut-Back*”. Este método consiste em posicionar entre a saída do laser (He-Ne 633 nm) e a entrada do OPM (Optical Power Meter) 1 metro da fibra a ser analisada e medir a potência óptica após esse 1 metro da fibra.

Posteriormente, a cada 100 mm a partir da entrada do OPM a fibra é cortada, sucessivamente, e a potência é medida. Neste procedimento deve-se manter, sempre, o mesmo acoplamento entre a fonte e a fibra e a mesma potência de entrada. Os resultados obtidos para a perda óptica de todas as fibras são apresentados na **Figura 29**.

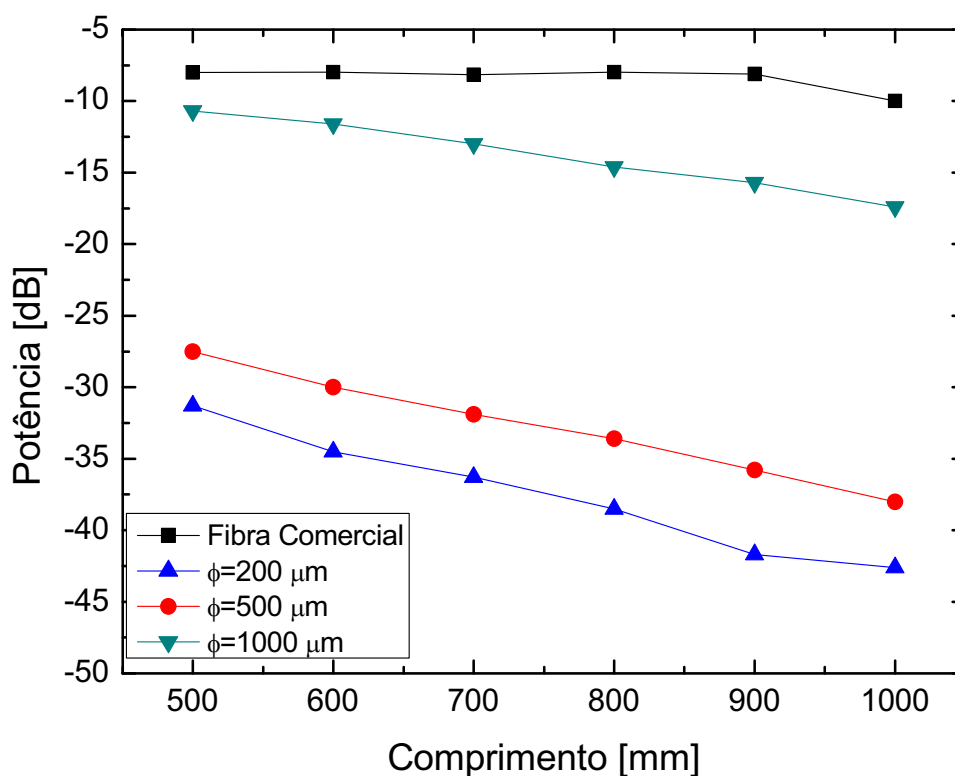


Figura 29: Resultados de atenuação óptica obtidos para as fibras obtidas e a comercial através do método de *cut-back*.

A atenuação para cada fibra foi calculada através do coeficiente angular de suas curvas. Os valores da atenuação para as fibras obtidas e para a fibra comercial utilizada como referência estão expressos na **Tabela 4**.

Tabela 4: Valores de atenuação óptica das fibras ópticas obtidas no laboratório e da fibra óptica comercial utilizada como referência.

Fibra	Atenuação (dB/m)
1000 μm	13,4
500 μm	23,0
200 μm	22,6
Padrão	4,0

É possível observar que a fibra comercial possuiu uma atenuação menor quando comparada com as fibras obtidas em laboratório. Em sua micrografia (**Figura 30**) pode observar a existência de dois anéis ao redor da fibra com uma espessura de aproximadamente 20 μm . A textura desses anéis é claramente diferente do restante da fibra. A impressão é a de uma fibra composta por núcleo e casca bem diferenciados.

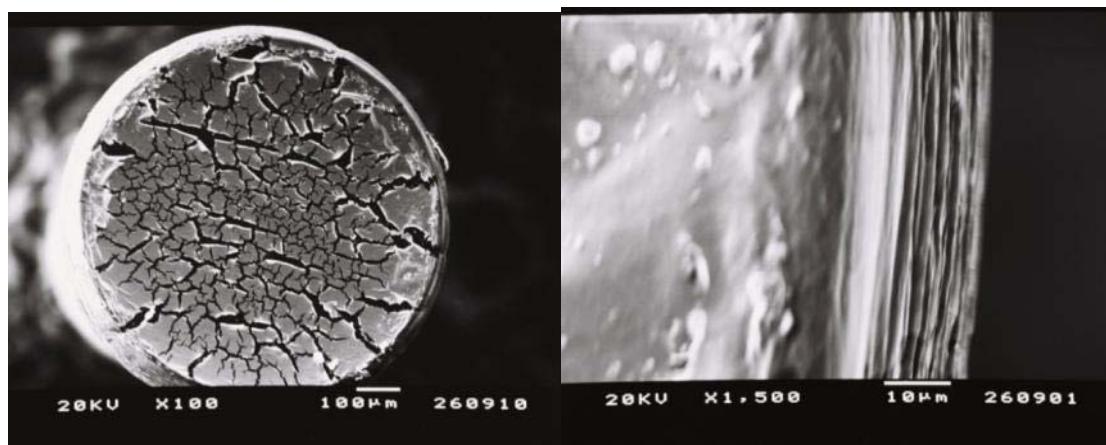


Figura 30: Micrografias da fibra óptica polimérica comercial com aproximadamente 500 μm de diâmetro.

As fibras ópticas comerciais são normalmente obtidas a partir de processos de co-extrusão contínua, com duas ou mais máquinas produzindo simultaneamente o núcleo e a casca do polímero utilizado (KUZYK, 2007).

4.3. Híbridos luminescentes

A síntese das nanopartículas de vanadato de ítrio dopadas com Eu^{3+} forneceu um pó branco que foi identificado como o produto desejado pela análise de difração de raios x. A **Figura 31** mostra o difratograma de raios x obtido que concorda com o apresentado na literatura para esta fase (HUIGNARD et al, 2002). Observam-se picos alargados que sugerem a obtenção de material nanoparticulado. Uma primeira estimativa do tamanho dos cristalitos pode ser obtida da largura dos picos de difração pela conhecida Equação de Scherrer:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde d é o diâmetro dos cristalitos, λ o comprimento de onda dos raios x (0,1542 nm), β a largura a meia altura do pico de difração (em radianos) e θ o ângulo de difração. Tomando-se o pico observado em $2\theta = 25$ (plano 200) obtém-se o valor de 14 nm para as nanopartículas.

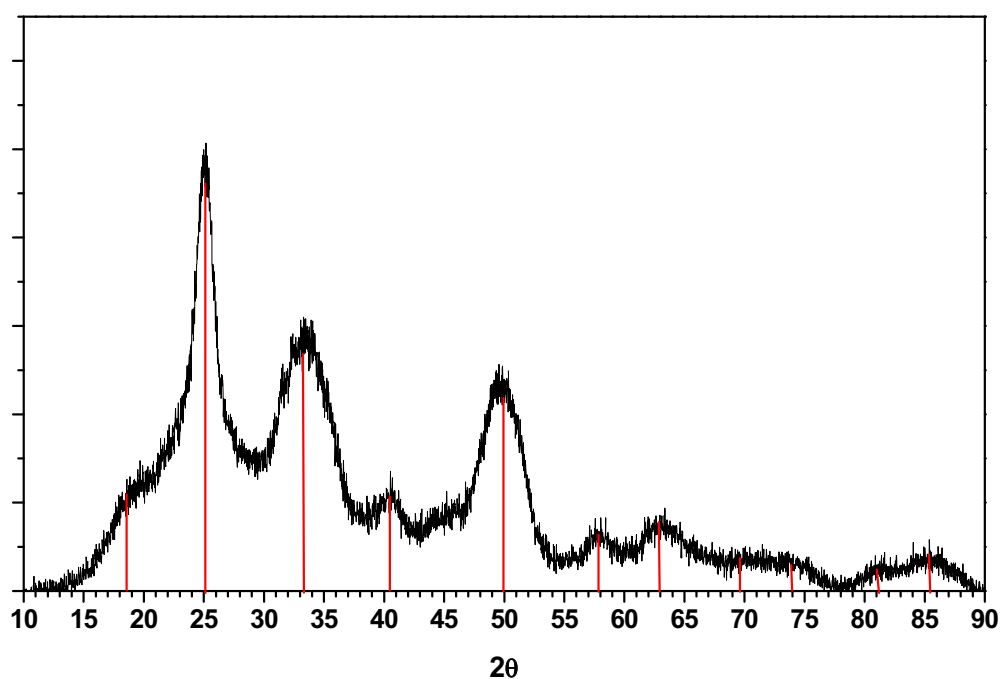


Figura 31: Difratograma obtido da NP luminescentes de vanadato de ítrio.

A **Figura 32** abaixo mostra os espectros de excitação e de emissão obtidos a temperatura ambiente e que concordam com os resultados obtidos por Giaume et al (2005a).

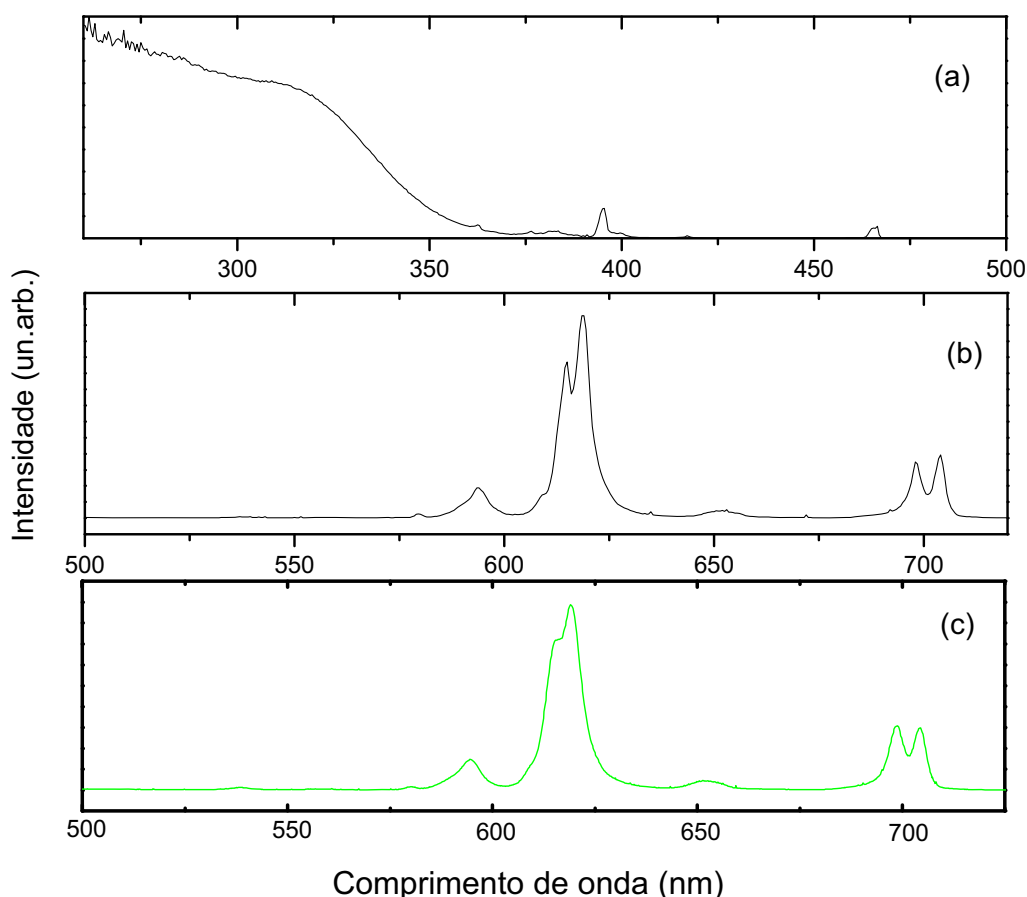


Figura 32: Fotoluminescência das nanopartículas de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. (a) espectro de excitação ($\lambda_{\text{EM}} - 619\text{nm}$); (b) espectro de emissão ($\lambda_{\text{EXC}} - 310\text{nm}$); (c) espectro de emissão da suspensão de NP em água.

O espectro de emissão apresenta bandas nas regiões de 580, 590, 615, 650 e 700 nm referentes às transições do estado $^5\text{D}_0$ para os estados mais baixos $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ e $^7\text{F}_4$ do Eu^{3+} . O espectro de excitação apresenta as bandas finas e pouco intensas referentes a transições ff do Eu^{3+} e uma banda larga e intensa no UV referente a excitação via grupos vanadato que sensibilizam a luminescência do Eu^{3+} . Observa-se que em comparação com os resultados da literatura esta banda está deslocada para comprimentos de onda

maiores e este fato deve ser um artefato experimental devido a obtenção do espectro da amostra na forma de pós. O coeficiente de absorção elevado desta banda provoca estes efeitos que podem ser minimizados pela diluição do pó numa matriz inerte (GONÇALVES; 1996).

Suspensões coloidais das nanopartículas podem ser facilmente preparadas. A **Figura 33** abaixo mostra a imagem de uma suspensão em água nas nanopartículas. A visualização de um feixe laser no interior da suspensão comprova a presença das nanopartículas (efeito Tyndall). A **Figura 32** mostra também o espectro de emissão desta suspensão coloidal comprovando a presença de nanopartículas do vanadato de ítrio dopado com Eu^{3+} .

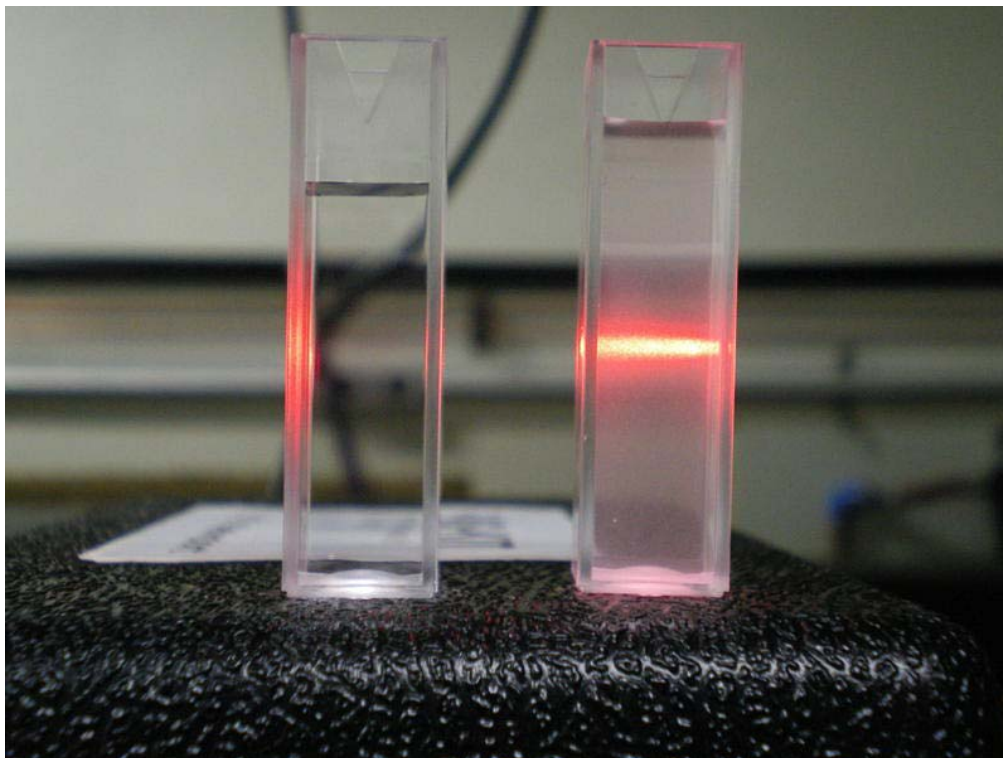


Figura 33: À esquerda temos uma cubeta com água e a direita uma cubeta contendo a suspensão em água das NP de vanadato de ítrio com um feixe de laser atravessando os dois recipientes.

Na preparação do compósito PMMA-NP os dois métodos de preparação levaram a amostras homogêneas e perfeitamente transparentes.

A **Figura 34** apresenta os resultados preliminares de fotoluminescência obtidos para o compósito.

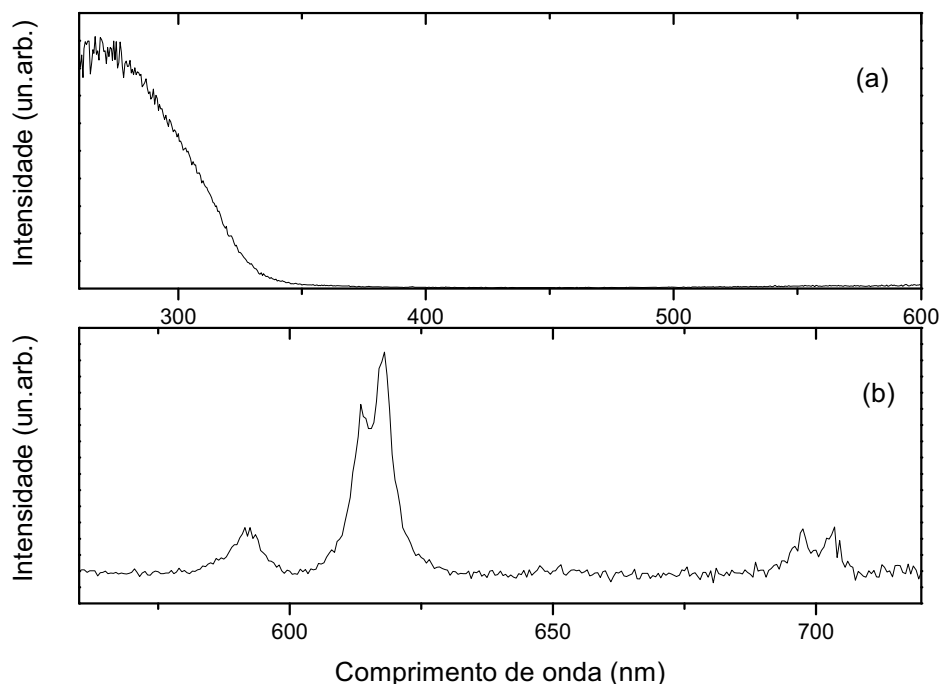


Figura 34: Fotoluminescência do compósito PMMA-NP. (a) Espectro de excitação (λ_{EM} - 617 nm); (b) Espectro de emissão (λ_{EXC} - 270 nm)

Observa-se que o espectro de emissão é essencialmente o mesmo daquele obtido para o composto de partida sugerindo que a identidade das NP tenha sido preservada no compósito. O espectro de excitação mostra uma banda larga no UV com máximo em 280 nm, que corresponde ao máximo observado para este composto na literatura (GIAUME et al, 2005b; HUIGNARD, 2002).

Este resultado é bastante animador no sentido da possibilidade da preparação destes compósitos e seu posterior processamento na forma de fibras ou mesmo filmes finos.

A **Figura 35** mostra algumas curvas DSC obtidas para os materiais híbridos. Observa-se a temperatura de transição vítrea para a amostra dos bastões obtidos através da moagem conjunta dos grânulos de PMMA com as nanopartículas dopadas com európio. A transição vítrea não é observada para as amostras obtidas por dissolução do PMMA em solvente contendo as NP em suspensão. Embora as amostras tenham sido submetidas a secagem a

presença de solvente pode ter mascarado transições para as quais pequena quantidade de calor esteja envolvida.

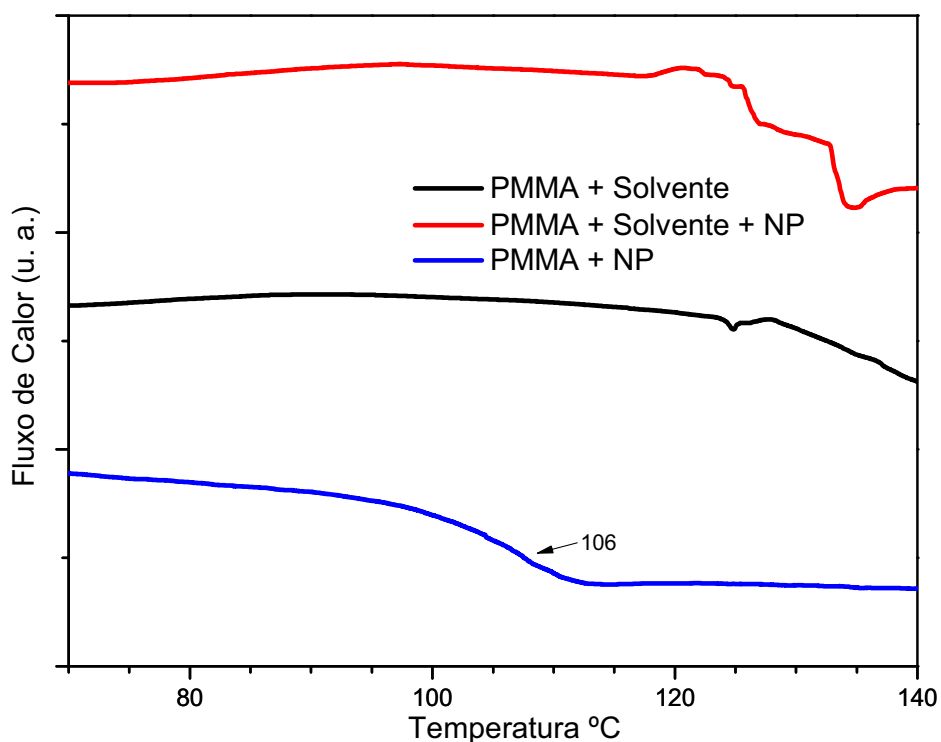


Figura 35: Análise DSC das amostras de PMMA solubilizadas em solvente, em solvente contendo as nanopartículas (NP) e do bastão de PMMA obtido através da moagem conjunta do PMMA com as nanopartículas.

A presença do solvente pode ser confirmada pela curva de TG da amostra obtida pela solubilização do polímero. Nela podemos ver um evento de perda de massa em temperatura próxima à temperatura de amolecimento do PMMA (**Figura 36**). Com o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas as moléculas de solvente presas em sua estrutura são liberadas.

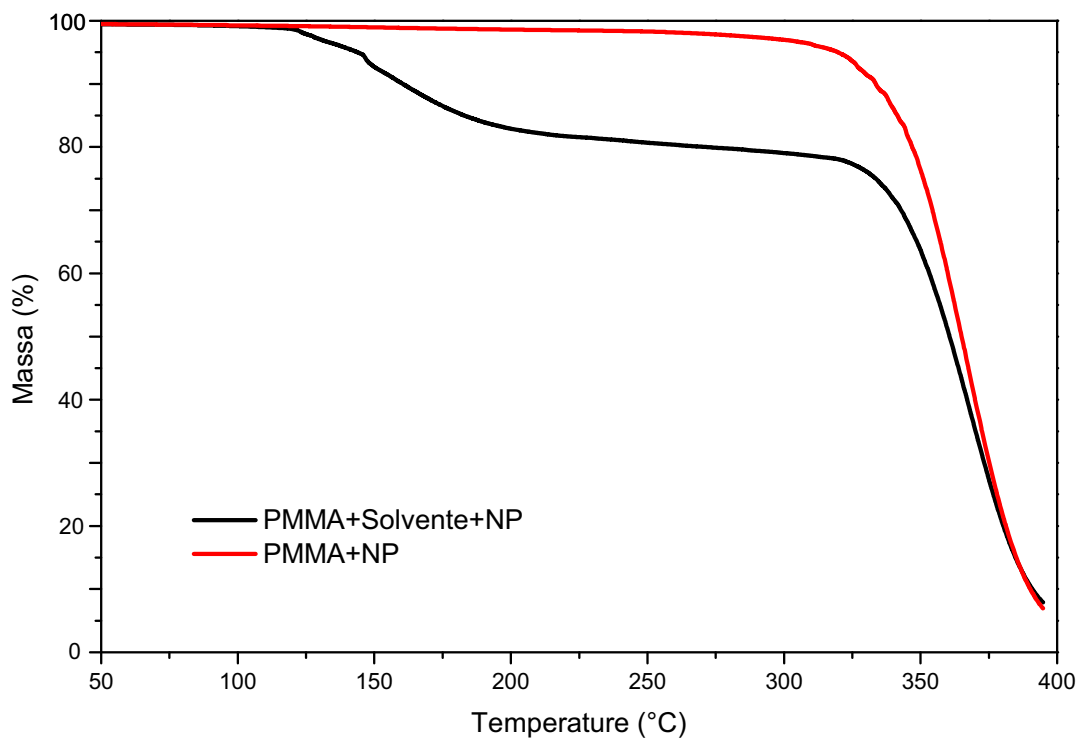


Figura 36: Curva de TGA da amostra de PMMA dissolvido em clorofórmio e da amostra obtida dos bastões com as nanopartículas.

A amostra obtida por moagem conjunta não apresenta esse evento de perda de massa.

Na análise de expansão, a amostra retirada dos bastões contendo as nanopartículas, foi possível verificar o mesmo comportamento da amostra retirada dos bastões sem as nanopartículas. Na **Figura 37**, podemos observar as curvas para ambos os bastões. Houve um pequeno deslocamento da T_g do material para 106 °C comparado com o obtido pela mesma técnica da amostra de bastão sem as nanopartículas.

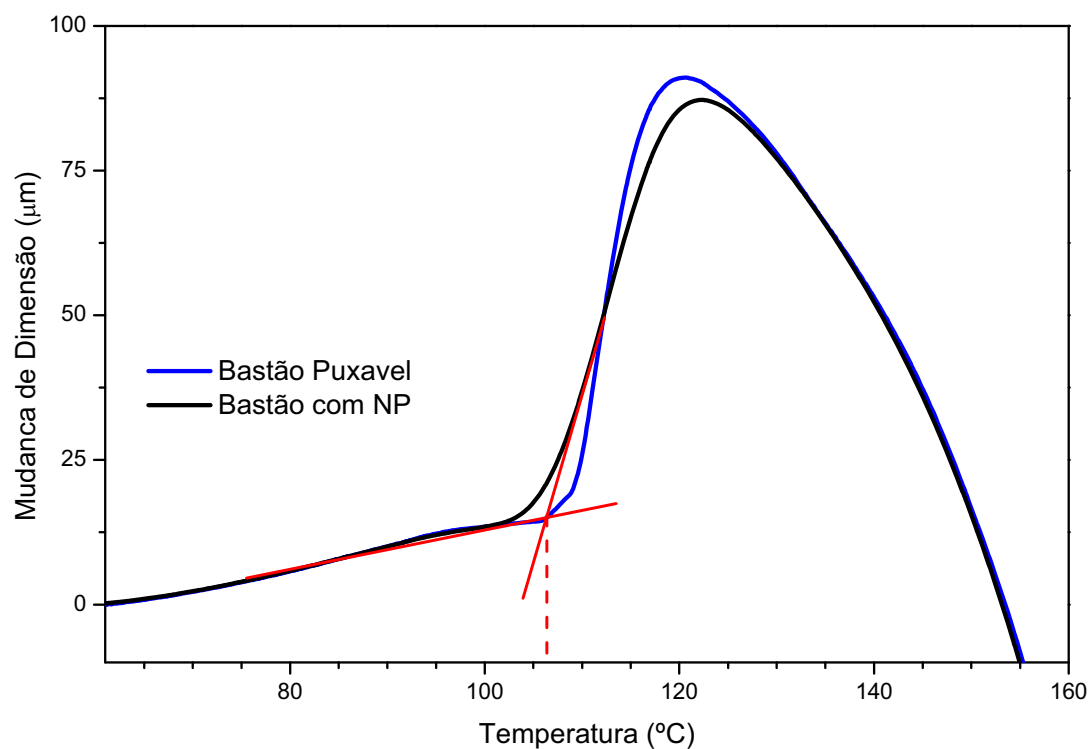


Figura 37: Curvas de expansão térmica para os bastões sem a incorporação das nanopartículas e o bastão com as nanopartículas luminescentes.

Alguns ensaios preliminares de puxamento de fibras foram realizados com sucesso a partir dos compósitos sugerindo a utilização destas fibras dopadas no futuro.

5. Conclusão

Este trabalho apresentou resultados preliminares de projeto cuja meta principal é a preparação de fibras ópticas poliméricas para guias de luz na região visível do espectro. Para isso fibras monolíticas foram preparadas a partir de amostras de PMMA disponíveis comercialmente. Os diversos parâmetros experimentais envolvidos no processamento dos polímeros para a obtenção de bastões e no puxamento das fibras a partir dos bastões foram avaliados. As fibras obtidas foram analisadas em comparação com fibras comerciais e uma maior perda óptica foi observada para as fibras preparadas. Neste trabalho apenas bastões foram preparados. A importância das propriedades da casca (índice de refração e espessura) foram ressaltadas como provável origem para as diferenças encontradas e sugerem que no futuro se façam esforços no sentido da preparação de bastões com estrutura de núcleo e casca

Com o objetivo da preparação de fibras ópticas ativas alguns experimentos preliminares foram realizados no sentido da preparação de fibras híbridas orgânicas inorgânicas constituídas da matriz PMMA e nanopartículas inorgânicas luminescentes de vanadato de ítrio dopado com európio. O material nanoparticulado foi sintetizado e caracterizado com sucesso seguindo procedimentos descritos na literatura. As NP foram incorporadas ao PMMA por dois processos principais, a saber, 1- moagem conjunta e sinterização e 2- dissolução do polímero em solvente contendo uma suspensão das nanopartículas. Nos dois procedimentos o material obtido é homogêneo e transparente e as propriedades espectroscópicas sugerem que a identidade das nanopartículas tenha sido preservada nos compósitos finais. Alguns ensaios de puxamento de fibras a partir dos compósitos foram realizados com sucesso.

Este trabalho abre perspectivas originais interessantes sobre a possibilidade de preparação das fibras híbridas. Embora não se tenha feito nenhuma medida de ganho óptico a observação da identidade das NP sugere que as fibras apresentem as propriedades de emissão superiores às

observadas na literatura para fibras contendo íons lantanídeos interagindo diretamente com a matriz.

Referências

- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Rio de Janeiro: Manole, 2007. 288 p.
- ARRUDA, K. S. **Híbridos orgânicos-inorgânicos aminosilano-ácido ricinoleico**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- ATIK, M.; LUNA, F. P.; MESSADDEQ, S. H.; AEGERTER, M. A. Ormocer (ZrO₂-PMMA) films for stainless steel corrosion protection. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 517-522, 1997.
- BAHNERS, T.; SCHLOSSER, U.; GUTMANN, R.; SCHOLLMEYER, E. Textile solar light collectors based on models for polar bear hair. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 92, n. 12, p. 1661-1667, 2008.
- BARKER, M. G.; HOOPER, A. J. Preparation and x-ray powder diffraction patterns of the sodium vanadates NaVO₃, Na₄V₂O₇, and Na₃VO₄. **Dalton Transactions**, v. 10, p. 1513-1517, 1973.
- BARTOLI, J. R.; COSTA, R. A.; VERDONCK, P.; MANSANO, R. D.; CARREÑO, M. N. Filmes ópticos poliméricos fluorados com índice de refração gradual. **Polímeros**, v. 9, n. 4, p. 1-9, 1999.
- BRISTON, J. H.; MILES, D. C. **Tecnologia dos polímeros**. São Paulo: Poligono, 1975. 572 p.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Carlos: Artliber, 2002. 280 p.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2003. Cap. 13, p. 263-284.
- CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z.; RIBEIRO, S. J. L. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, p. 509-534, 2009.

CAVALCANTE, J. S.; BUSTILLOS, O. V. Influência da variação da pressurização no processo de fotopolimerização de metacrilato de metila e acrilato de butila reticulado na fabricação de fibra óptica polimérica para iluminação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Associação Brasileira de Polímeros, 2006. v. 1, p. 9058-9068.

CHANDA, M. **Introduction to polymer science and chemistry**: a problem solving approach. Boca Raton: CRC Press, 2006. 640 p.

CHINTHAMANIPETA, P. S.; KOBUKATA, S.; NAKATA, H.; SHIPP, D. A. Synthesis of poly(methyl methacrylate)–silica nanocomposites using methacrylate-functionalized silica nanoparticles and RAFT polymerization. **Polymer**, v. 49, p. 5636-5642, 2008.

DICKIE, R. A.; BAUER, R. S. **Crosslinked polymer**: chemistry, properties and applications. Washington, D C: American Chemical Society, 1988. 504 p.

DU, C.; XU, Y.; MA, L.; LI, W. Synthesis and fluorescent properties of europium-polymer complexes containing naphthoate ligand. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 81, 1998.

EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; MONRO, T. M.; EIJKELNBORG, M. A.; LARGE, M. C. J. Extruded high-NA microstructured polymer optical fibre. **Optics Communications**, v. 273, p. 133-137, 2007.

EMSLIE, C. Review polymer optical fibers. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 2281-2293, 1988.

FENG, L.; HEA, L.; MAB, Y.; WANG, Y. Grafting poly(methyl methacrylate) onto silica nanoparticle surfaces via a facile esterification reaction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, p. 158-163, 2009.

FLIPSEN, T. A C. **Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymers for polymer optical fiber and amplifier applications**. 2000. 230 f. Dissertation (Master's in Mathematics and Natural Sciences) – Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Groningen, Groningen, 2000.

FRANKLAND, E.; DUPPA, B. F. Notizen aus Untersuchungen über die Säuren der Milchsäure-Reihe. II. Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxalsäurem Methyl. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 135, p. 25-29, 1865.

GIACON, V. M. **Modificação da superfície de filmes de PMMA via polimerização por plasma de CHF₃**. 2004. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

GIACON, V. M.; BARTOLI, J. R.; CARREÑO, M. N. P. Guia de onda polimérico a base de PMMA modificado com plasma. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais ...** São Paulo: IPEN, 2006. v. 1, p. 8568-8578.

GIAUME, D.; BUISSETTE, V.; LAHLIL, K.; GACON, T.; BOILOT, J. P.; CASANOVA, D.; BEAUREPAIRE, E.; SAUVIAT, M. P.; ALEXANDROU, A. Emission properties and applications of nanostructured luminescent oxide nanoparticles . **Progress in Solid State Chemistry**, v. 33, p. 99-106, 2005a.

GIAUME, D.; BUISSETTE, V.; LAHLIL, K.; GACON, T.; BOILOT, J. P.; CASANOVA, D.; BEAUREPAIRE, E.; SAUVIAT, M. P.; ALEXANDROU, A. Emission properties and applications of nanostructured luminescent oxide nanoparticles. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 33, n. 2-4, p. 99-106, 2005b.

GLAESEMAN, G. S. Advancements in mechanical strength and reliability of optical fibers. **Proceedings of the SPIE**, v. CR73, p. 1-23, 1999.

GONÇALVES, M. C. A. P. **Síntese e caracterização de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos dopados com sais de cátions metálicos**. 2006. 177 f. Tese (Doutoramento em Química) – Instituto de Química, Universidade de Trás os Monte e Alto Douro, Vila Real, 2006.

GONÇALVES, R. R. **Síntese e caracterização espectroscópica de complexos esquelatos de lantanídeos (III)**. 2006. 207 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

GOWAR, J. **Optical communication systems**. 2nd ed. Hempstead: Prentice-Hall. 1993. 209 p.

GRANADO, R. M. **Avaliação da integridade superficial do polimetilmetacrilato (PMMA) no torneamento com ferramenta de diamante**. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

GUILLEMET, C. Annealing and tempering of glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 123, n. 1-3, p. 415-426, 1990.

GUPTA, B. D. A novel probe for a fiber optic humidity sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 80, p. 132-135, 2001.

HERMES, M. E. **Enough for one lifetime**: Wallace Carothers, inventor of nylon. Philadelphia: Chemical Heritage Foundation, 1996. 345 p.

HUIGNARD, A.; BUISSETTE, V.; LAURENT, G.; GACON, T.; BOILOT, J. P. Synthesis and characterizations of YVO₄:Eu colloids. **Chemistry of Materials**, v. 14, p. 2264-2269, 2002.

INABA, H.; AKIMOTO, Y.; TAMURA, K.; YOSHIDA, E.; KOMUKAI, T.; NAKAZAWA, M. Experimental observation of mode behavior in erbium-doped optical fiber ring laser. **Optics Communications**, v. 180, n. 1, p. 121-125, 2000.

JORDÃO JUNIOR, A.; ROMÃO, E. Implante de lente intra-ocular dobrável acrílica em crianças. **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, v. 63, n. 2, p. 115-118, 2000.

KAO, K. C.; HOCKHAM, G. A. Dielectric fibre surface waveguides for optical frequencies. **Proceedings of the IEEE**, v. 113, p. 1151-1158, 1966.

- KAPRON, F. P.; KECK, D. B.; MAURER, R. D. Radiation losses in glass optical waveguides. **Applied Physics Letters**, v. 17, p. 423, 1970.
- KAWASE, L. R.; SANTOS, J. C. dos; GIBO, C. M.; RIBEIRO, R. M.; CANEDO, J. L. P.; WERNECK, M. M. Development of polymeric optical fibers (POF) research in Brazil. In: LATIN AMERICAN MEETING ON OPTICS, LASERS AND THEIR APPLICATIONS, 7., 2001, Tandil. **Anais...** Bellingham: SPIE, 2001. v. 4491, p.125-127.
- KROHN, D. A. **Fiber optic sensors: fundamentals and applications**. 3th ed. Triangle Park: Instrumentation Systems, 2000. 288 p.
- KÜPPER, L.; HEISE, H. H.; BUTVINA, L. N. Novel developments in mid-IR fiber-optic spectroscopy for analytical applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 563-564, p. 173-181, 2001.
- KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2347-2356, 2002.
- KUZYK, M. G. **Polymer fiber optics: materials, physics and applications**. London: Taylor & Francis Group. 2007. 389 p.
- LEZAL, D.; PEDLIKOVA, J.; ZAVADILA, J. Chalcogenide glasses for optical and photonics applications. **Chalcogenide Letters**, v. 1, n. 1, p. 11-15, 2004.
- LIU, H. G.; PARK, S.; JANG, K.; ZHANG, W. S.; SEO, H. J.; LEE, Y. Different photoluminescent properties of binary and ternary europium chelates doped in PMMA. **Materials Chemistry and Physics**, v. 83, p. 84, 2003.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001. 366 p.
- LUMINITE COMPANY (USA). J. J. Zarian; J. A. Robbins. **High temperature plastic light conduit and composition of matter therefor**. US Patent: 5298327, 24 Feb. 1989, 29 Mar. 1994.
- MA, S.; ZHONG, L.; WANG, P.; XU, C. A fast way to fabricate polymethyl methacrylate for graded-index polymer optical fibers. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 45, p. 373-378. 2006.
- MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2003. Cap. 12, p. 229-261.
- MATOS, J. R. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Carlos: Artliber, 2003. Cap. 11, p. 209-228.
- MESSADDEQ, S. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; GUASTALDI, A. C.; MESSADDEQ, Y. Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic (ZrO₂-PMMA) hybrid coating on stainless steel. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 164-170, 1999.

- MOLINA, C. **Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos como matrizes para compostos foto/eletroluminescentes de íons lantanídeos**. 2003. 191 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- MOURA, A. P. de; BONZANINI, R.; VELASCO, D. S.; BENTO, A. C.; CAIUT, J. M. A.; RIBEIRO, S. J. L.; RADOVANOVIC, E.; GIROTTO, E. M.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Estudos das propriedades luminescentes de blendas de pc/pmma dopadas com tenoitrifluoroacetato de Európio(III). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Associação Brasileira de Polímeros, 2006. v. 1, p. 3710-3721.
- MÜLHAUPT, R. Hermann Staudinger and the origin of macromolecular chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 9, p. 1054-1063, 2004.
- MÜNSTEDT, H.; KÖPPL, T.; TRIEBEL, C. Viscous and elastic properties of poly (methyl methacrylate) melts filled with silica nanoparticles. **Polymer**, v. 51, p. 185-191, 2010.
- NALWA, H. S. **Polymer optical fibers**. New York: American Scientific, 2004. 300 p.
- NEE, S. F.; JOHNSON, L. F.; MORAN, M. B.; PENTONY, J. M. Optical and surface properties of oxyfluoride glass. **Structure and Properties of Materials II**, v. 4102, p. 102-120, 2000.
- OHNAGA, T.; SATO, T.; NAGATA, S. Miscibility and phase behaviour of methyl methacrylate copolymer and polycarbonate blends. **Polymer**, v. 38, p.1073, 1997.
- OLIVEIRA, D. C. **Filmes finos híbridos orgânicos-inorgânicos para fotônica**. 2006. 146 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- OLIVEIRA, D. C.; MESSADDEQ, Y.; DAHMOUCHE, K.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R.; VESPERINI, A.; GINDRE, D.; NUNZI, J. M. Distributed feedback multipeak laser emission in Rhodamine 6G doped organic-inorganic hybrids. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 40, n. 2/3, p. 359-363, 2006.
- PADILHA, G. S. **Estudo das variáveis de fluoração via plasma na deposição e crescimento de polímero parcialmente fluorado sobre filmes de pmma**. 2006. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- PETERKAA, P.; KAŠÍKA, I.; MATĚJECA, V.; BLANCB, W. FAUREB, B.; DUSSARDIERB, B.; MONNOMB, G.; KUBEČEK, V. Thulium-doped silica-based optical fibers for cladding-pumped fiber amplifiers. **Optical Materials**, v. 30, n. 1, p. 174-176, 2007.
- POLISHUK, P. Plastic optical fibers branch out. **IEEE Communications Magazine**, v. 44, p. 18-21, 2002.

POULAIN, M.; POULAIN, M.; LUCAS, J. Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd^{3+} . **Materials Research Bulletin**, v. 10, n. 4, p. 243-246, 1975.

QUANG, A. Q. L.; ZYSS, J.; LEDOUX, I.; TRUONG, V. G.; JURDYC, A. M.; JACQUIER, B.; LE, D. H.; GIBAUD, A. An hybrid organic-inorganic approach to erbium-functionalized nanodots for emission in the telecom window. **Chemical Physics**, v. 318, n. 1-2, p. 33-43, 2005.

REN, Y.; MATSUSHITA, A.; MATSUKAWA, K.; INOUE, H.; MINAMI, Y.; NODA, I.; OZAKI, Y. Two-dimensional Fourier-transform-Raman and near-infrared correlationspectroscopy studies of poly-(methylmethacrylate) blends. 2. Partially miscible blends of poly(methylmethacrylate) and poly(4-vinylphenol). **Vibrational Spectroscopy**, v. 23, p. 207-218, 2000.

ROMERO, P. G.; SANCHEZ, C. Hybrid materials. Functional properties. From Maya Blue to 21st century materials. **New Journal of Chemistry**, v. 29, n. 1, p. 57-58, 2005.

RUDIN, A. **The elements of polymer science and engineering**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1982. 509 p.

SANCHEZ, C.; RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New Journal of Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1007-1047, 1994.

SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559-3592, Aug. 2005.

SAVAGE, J. A. Materials for infrared fibre optics. **Materials Science Reports**, v. 2, n. 3, p. 99-137, 1987.

SCHIMIDT, H.; KRUG, H. Sol-gel based inorganic-organic composites materials. In: NEILSEN, P. W.; ALLCOK, H. R.; WYNNE, K. J. **Inorganic and organometallic polymers II**. 2nd ed Washington, D C: American Chemical Society, 1994. Cap. 15, p. 183-194.

SKRIPACHEV, I.; DIANOV, E. M.; DEVYATYKH, G. G.; PLOTNICHENKO, V. G.; CHURBANOV, M. F. Infrared fibers made of chalcogenide glasses. **Quantum Electronics**, v. 19, n. 2, p. 438-440, 1982.

SOHN, I.; PARK, C. Diffusion-assisted coextrusion process for the fabrication of graded-index plastic optical fibers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 3740-3748, 2001.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 845 p.

SUNLIGHT DIRECT, INC. **Wal-Mart superstore**. Disponível em: <<http://www.sunlight-direct.com/install-walmart.php>>. Acesso em: 14 dez. 2009.

- TAKEDA, N.; KOSAKA, T. Smart composites III. Smart sensor materials and technologies. **Journal of the Japan Society for Composite Materials**, v. 22, n. 6, p. 203-207, 1996.
- TRAN, D.; SIGEL, G.; BENDOW, B. Heavy metal fluoride glasses and fibers: a review. **Journal of Lightwave Technology**, v. 2, n. 5, p. 566-586, 1984.
- TRENTINI, R. S.; VIDAL, D. M.; LOURENÇO, V. L.; CASTRO, N. P. B. Aplicabilidade de análises TMA e DMA para o controle de qualidade de geossintéticos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOSSINTÉTICOS, 4., Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Geosintéticos, 2003. v. 1, p. 8.
- VICENTINI, G.; ZINNER, L. B.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; ZINNER, K. Luminescence and structure of europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 353, 2000.
- XUE, S. C.; POLADIAN, L.; BARTON, G. W.; LARGE, M. C. J. Radiative heat transfer in preforms for microstructured optical fibres. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 50, p. 1569-1576, 2007.
- YANG, D. X.; YU, J.; TAO, X.; HWAYAW TAM, H. Structural and mechanical properties of polymeric optical fiber. **Materials Science and Engineering A**, v. 364, p. 256-259, 2004.
- YU, R.; ZHANG, B.; CHEN, M.; HUO, L.; TIAN, Z.; BAI, X. A new solution of reducing polymer optical fiber losses. **Optics Communications**, v. 266, p. 536-540, 2006.
- ZHANG, F.; WANG, X.; ZHANG, Q. Refractive index distribution of graded poly(methyl methacrylate) preform described by self-diffusion approaches of free-volume theory in a ternary system. **Polymer**, v. 41, p. 9155-9161, 2000.
- ZHENG, Z.; LIANG, H.; HAI, M.; ZHANG, Q.; XIE, J. Optical transition probability of the Er^{3+} ion in $\text{Er}(\text{DBM})_3$ phen-doped poly(methyl methacrylate). **Optics Communications**, v. 233, p. 149-153, 2004.
- ZIEMANN, O. Polymer optical fibers. In: MENDEZ, A.; MORSE, T. K. **Specialty optical fibers handbook**. New York: Elsevier Academic, 2008. Cap. 20, p. 617.
- ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. de. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.