



UNIVERSIDADE ESTADUAL "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

**Instituto de Química
Campus de Araraquara - SP**

LEONARDO VIEIRA ALBINO

**Estudo, Preparação e Aplicação de Fibras Ópticas
Poliméricas utilizando tecnologia de Impressão 3D.**



**ARARAQUARA
2018**

LEONARDO VIEIRA ALBINO

**ESTUDO, PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DE FIBRAS ÓPTICAS
POLIMÉRICAS UTILIZANDO TECNOLOGIA DE IMPRESSÃO 3D.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química, UNESP-Araraquara, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

ARARAQUARA

2

FICHA CATALOGRÁFICA

A335e Albino, Leonardo Vieira
Estudo, preparação e aplicação de fibras ópticas
poliméricas utilizando tecnologia de impressão 3D /
Leonardo Vieira Albino. – Araraquara : [s.n.], 2018
67 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marcelo Nalin

1. Impressão tridimensional. 2. Fibras ópticas.
3. Polímeros. 4. Luminescência. 5. Fotônica. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Estudo, Preparação e Aplicação de Fibras Ópticas Poliméricas utilizando tecnologia de Impressão 3D"

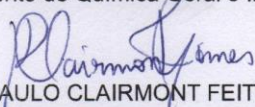
AUTOR: LEONARDO VIEIRA ALBINO

ORIENTADOR: MARCELO NALIN

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. MARCELO NALIN
Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES
Departamento de Química Analítica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. CLEBER RENATO MENDONÇA
Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - USP - São Carlos

Araraquara, 05 de março de 2018

DADOS CURRICULARES

Nome: Leonardo Vieira Albino

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: Itapetininga-SP

Filiação: Marcos Antônio Albino e Patrícia Maria Diniz Vieira Albino

e-mail: leonardoalbino63@gmail.com

Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Araraquara, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Vidros Especiais (LaViE)

Rua Professor Francisco Degni, 55, Jardim Quitandinha. 14800060 - Araraquara, SP, Brasil

Telefone profissional: (16) 3301-9500. Ramal: 9770

FORMAÇÃO

Bacharel em Química pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP em Araraquara – SP (Ano de conclusão: 2015).

Técnico em Química na ETEC Salles Gomes, Tatuí-SP (Ano de conclusão: 2011).

BOLSAS

Bolsa de Mestrado CAPES no período de 02/2016 a 02/2018

Projeto: “Estudo, Preparação e Aplicação de Fibras Ópticas Poliméricas utilizando tecnologia de Impressão 3D.”

TRABALHOS ABRESENTADOS EM EVENTOS NACIONAIS

Apresentação do painel “Preparação de Fibras Ópticas Poliméricas utilizando tecnologia de Impressão 3D” no 57º Congresso Brasileiro de Química, realizado de 23/10/2017 à 27/10/2017, no Centro Cultural FAURGS, Gramado / RS.

OUTRAS ATIVIDADES RELEVANTES NO PERÍODO

Participação do minicurso “Introdução a modelagem 3D de softwares gratuitos” oferecido pela Uniara de 4 a 8 de julho de 2016, com carga horária equivalente de 15 horas.

Estágio Docência na matéria Química Inorgânica Experimental para os alunos de Licenciatura em Química, 5ºano, oferecido pelo Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química, UNESP-Araraquara, toda terça-feira das 19:00-23:00 de 7/03/17 até 11/07/17.

Coorientação no trabalho apresentado no XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP intitulado “Fibra óptica polimérica multinuclear a partir de preforma obtida com impressora 3D”, apresentado por Gustavo Bonini de Castro e Gabriel Felipe Porsani.

*A Vô Tatu, Vó Eva e Vó
Zeneide, por todo amor e
carinho por anos e gerações.*

He said, "One day you'll leave this world behind

So live a life you will remember."

My father told me when I was just a child

These are the nights that never die

My father told me

The Nights (Avicii, 2014)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por todas as bênçãos a mim concedidas, por interseção de Nossa Senhora do Carmo, Santa Terezinha e Santa Rita de Cássia.

À meus amados pais, Marcos e Patrícia, pela oportunidade, confiança, paciência, educação, apoio, exemplo e amor. Também à todos meus outros parentes, em especial Cristiane, minha irmã, e Vô Tatu, Vô Zeneide e Vô Eva por todo apoio e felicidade que só vocês poderiam me dar.

A minha amada República Diretoria, que me acolheu em fevereiro de 2012, quando comecei a Graduação em Química. Agora, no fim do Mestrado, finalmente a deixarei continuar sem mim. Muito obrigado por tudo CASA, pela acolhida e aprendizado que adquiri lá. Um abraço especial para os diretores com quem convivi: Cafundó, Gargamel, Xaveco, Nissin, Fuinha, Arrombado, Dy Xoxota, Zé, Margarida, Jan, Rooney, Féélope, Trepadeira, Chewbacca, Matuta, Lalau, XoBilé!, Pipico, Dupai, Hortência e Bife. DIRETORIAA ARRUL, ARRUL, ARRUL!!

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial os professores, por aumentar minha paixão por química no grau de querer futuramente lecionar numa universidade. Obrigado por essa chance que poucos no nosso país têm.

À meu orientador Prof. Dr. Marcelo Nalin (Pre) pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório, pelo apoio, pela paciência e pelos ensinamentos em química e companheirismo.

Aos integrantes do Laboratório de Vidros Especiais e do Laboratório de Materiais Fotônicos, em especial ao César, por me ajudarem sempre que preciso.

Ao Grupo de Química de Coordenação e Organometálicos do IQ/UNESP pelo material doado; ao Laboratório de Bioquímica e Biologia Molecular de Microrganismos do IQ/UNESP (realizadas pelo Palmito) pelas imagens de microscopia luminescente; ao Grupo de Fotônica do IF-USP/São Carlos pelas análises de transmissão (feitas pela Sabrina Nicoleti C. dos Santos e por Molíria Vieira dos Santos).

À CAPES pelo apoio financeiro, que sem ele não poderia continuar em Araraquara.

Ao meu grande, querido, lindo, chato e maravilhoso Palmito, meu bff da vida. Por todo apoio que sempre me prestou dentro e fora da universidade, pelos concelhos, pelas festas e bebidas e por sempre que precisei, veio ao meu auxílio. Pode contar comigo sempre!!

A(o) maravilhosa(o), querida(o) e linda(o) Gabriel! Pelas idas e pelas vindas, por nossas longas conversas madrugada adentro, pelos maravilhosos momentos de risos e, alguns, de choro. Obrigado por cada palavra que vc me deu, continue sendo essa pessoa maravilhosa que você é.

Ao Arroyos, vulgo Santiago, pelos grandes momentos na universidade, em festas, em jogos e risos, poops e LoL. Pelos estudos durante a graduação, mestrado e, por fim, doutorado. Espero que tenhamos mais 1000 anos juntos.

Não poderia deixar de agradecer a Maria, que me acompanha nessa longa estrada da vida desde 2010, que tive o prazer de estudar no curso técnico e continuamos juntos até hoje. A Cartolady (sds 1000) grande amiga da graduação. E a todas as outras pessoas, amigos, colegas e funcionários que contribuíram de alguma forma comigo e na realização desse trabalho.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants.”
Sir Isaac Newton, fev. 1676

RESUMO

As tecnologias de impressão 3D tem sido uma área de pesquisa recente e inovadora. Utilizando essa técnica é possível a produção de peças, próteses, modelos, brinquedos e até mesmo comida. A utilização da impressão 3D para produção de fibras ópticas poliméricas é outra inovação. Este trabalho buscou preparar e estudar a impressão de preformas utilizando poliácido láctico (PLA), seguindo de seu puxamento em fibras, buscando uma possível aplicação na área de sensoriamento. As preformas foram projetadas utilizando *software CAD*, seguido de um estudo sistemático para garantir uma boa qualidade de impressão, e impressas em uma impressora 3D comercial seguida do puxamento das preformas. Foram realizados análises térmicas para averiguar o comportamento térmico do polímero em diferentes partes do processo, assim como suas temperaturas características, que demonstraram as seguintes temperaturas: 1. Transição Vítreia (T_g) = 60 °C, 2. Fusão (T_f) = 152 °C e 3. Máxima Cristalização (T_p) = 114 °C. A espectroscopia óptica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) demonstrou que o material apresenta janelas de transmitância em 400-900, 1200-1220 e 1490-1600 nm, sendo interessante para aplicações como fibra óptica nestas faixas de comprimento de onda. Imagens obtidas por microscopia óptica revelaram que o desenho da preforma manteve-se após puxamento, obtendo uma fibra idêntica a projetada. Os testes de transmissão demonstraram que a fibra transmite a luz e, buscando aplicação em sensores, foram inseridos materiais luminescentes na fibra. Porém, os dados de emissão não foram coletados, mostrando que a atenuação é grande suficientemente para não excitar o material na outra ponta da fibra.

Palavras-chave: Impressão 3D. Fibras Ópticas Poliméricas. Fotônica.

ABSTRACT

3D printing technologies have been a recent and innovative area of research. Using this technique, it is possible to produce parts, prostheses, models, toys and even food. The use of 3D printing for the production of polymer optical fibers is another innovation. The aim of this work is to prepare and to study the printing of preforms using polylactic acid (PLA), their pulling in fibers and a possible application in the sensing area. The preforms were designed using CAD software followed by a systematic study to ensure good print quality. The preform was printed on a commercial 3D printer and pulled by a drawing tower. Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements were carried out to determine the thermal behavior of the polymer in different parts of the process, as well as its characteristic temperatures, which showed: 1. Glass transition (T_g) = 60 °C, 2. Melting (T_f) = 152 °C and 3. Maximum Crystallization (T_p) = 114 °C. Optical spectroscopy in the ultraviolet and visible region (UV-Vis) has shown that the material exhibits transmittance windows at 400-900, 1200-1220 and 1490-1600 nm, being interesting for applications in these wavelength ranges in optical fibers. Images obtained by optical microscopy show that the design of the preform was maintained after pulling, revealing a fiber identical to that projected. Transmission tests showed that the fiber transmits the light. Seeking application in sensors, luminescent materials were inserted into the fiber, however, the emission data were not collected, showing that the attenuation was large enough such that the material is not excited at the other end of the fiber.

Keywords: 3D printing, polymer optical fibers, photonics

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 – PUBLICAÇÕES POR ANO REFERENTE A “POLYMER OPTICAL FIBER 3D-PRINTING” (WEB OF SCIENCES).....	16
FIGURA 2 – CITAÇÕES REFERENTES A “POLYMER OPTICAL FIBERS 3D-PRINTING” (WEB OF SCIENCES).....	16
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO DA LEI SNELL-DASCARTES, A) MOSTRANDO A REFRAÇÃO DE UM RAIOS DE LUZ, SENDO QUE $n_2 > n_1$, DEPOIS DE PASSAR POR UM MEIO COM $n_1 \rightarrow n_2$ E B) $n_2 \rightarrow n_1$	17
FIGURA 4 – RAIOS DE LUZ PASSANDO DE UM MEIO DE MAIOR ÍNDICE DE REFRAÇÃO PARA UM MENOR.	18
FIGURA 5 – A “FONTE DE LUZ”, EXPERIMENTO DE COLLADON EM 1842 QUE DEMONSTRAVA A TRANSMISSÃO DE LUZ UTILIZANDO UM FIO D’ÁGUA DA LATERAL DE UM RECIPIENTE.	20
FIGURA 6 – ESTRUTURA BÁSICA DE UMA FIBRA ÓPTICA.	21
FIGURA 7 – CORTE TRANSVERSAL, DIFERENÇA DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO E PROPAGAÇÃO DA LUZ EM TRÊS FIBRAS DIFERENTES: MONOMODO MULTI-MODO COM GRADIENTE DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO E MULTI-MODO SEM GRADIENTE.	22
FIGURA 8 – PRODUÇÃO DE UMA PREFORMA DE SÍLICA UTILIZANDO O MÉTODO MCVD.....	24
FIGURA 9 – PRODUÇÃO DE UMA PREFORMA DE SÍLICA UTILIZANDO O MÉTODO OVD.....	25
FIGURA 10 – PRODUÇÃO DE UMA PREFORMA DE SÍLICA UTILIZANDO O MÉTODO VAD.....	26
FIGURA 11 – ATENUAÇÃO COM VARIAÇÃO DO NÚMERO DE ONDA TRANSMITIDO PARA POLÍMEROS DIFERENTES.....	28
FIGURA 12 – EQUIPAMENTO DE PROTOTIPAGEM RÁPIDA UTILIZANDO FOTOPOLÍMERO PROJETADO POR ALAIN LE MÉHAUTÉ, OLIVIER DE WITTE E JEAN CLAUDE ANDRÉ EM 1984.	31
FIGURA 13 – PROCESSO DE LAMINAÇÃO DE UMA IMAGEM POR STL.	31
FIGURA 14 – ESQUEMA DE UMA IMPRESSORA 3D POR FDM	33
FIGURA 15 - CURVA DE DSC DE UM VIDRO $PbO-GeO_2$ COM AS TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS SINALIZADAS.	36
FIGURA 16 – EXEMPLO DE UMA PEÇA 3D IMPRESSA, MOSTRANDO OS DETALHES ALCANÇADOS PELA IMPRESSORA.	38
FIGURA 17 – ESQUEMA REPRESENTANDO O FUNCIONAMENTO DE UMA TORRE DE PUXAMENTO.....	39
FIGURA 18 – ESQUEMA REPRESENTANDO O FUNCIONAMENTO DE UMA TORRE DE PUXAMENTO.....	42
FIGURA 19 – DESENHO DE UMA PREFORMA COM TRÊS FUROS FEITA UTILIZANDO AUTOCAD.....	43
FIGURA 20 – COMPARAÇÃO DE UMA IMPRESSÃO FEITA DEITADA (A E B) E UMA IMPRESSA NA VERTICAL, C.....	44
FIGURA 21 – A) PREFORMA COM CINCO FUROS DEPOIS DE IMPRESSA, B) DETALHE DA “CAMA” INFERIOR POR ONDE A PREFORMA FICA PREZA À MESA DE IMPRESSÃO (INDICADO PELA SETA).	44
FIGURA 22 – REDE FORMADA NA PRODUÇÃO DAS PREFORMAS. CADA QUADRADO DA REDE FORMADA POSSUI $0,16 \text{ mm}^2$ DE ÁREA..	45
FIGURA 23 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA PARA AS AMOSTRAS DE POLÍMERO DEPOIS DE DIFERENTES TT.	47
FIGURA 24 – MICROSCOPIA ÓPTICA DE DIFERENTES FIBRAS, EM DIFERENTES PARTES DA PESQUISA.	49
FIGURA 25 - MICROSCOPIA ÓPTICA DE UMA DAS FIBRAS PUXADAS.....	50
FIGURA 26 – ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA DO POLÍMERO PLA.....	51
FIGURA 27 – A) FIBRA RECÉM PUXADA; B) TRANSMISSÃO DA FIBRA UTILIZANDO UM LASER EM $\lambda = 532 \text{ nm}$ E POTÊNCIA DE APROXIMADAMENTE 200 mW	52
FIGURA 28 – ESQUEMA UTILIZADO PARA MEDIR A TRANSMISSÃO DA FIBRA.....	53
FIGURA 29 – DETALHE DA MESA ÓPTICA COM O ACOPLAMENTO DA FIBRA.	53
FIGURA 30 – TRANSMISSÃO DO LASER DE $\lambda = 980 \text{ nm}$ PELAS FIBRAS DE TRÊS E CINCO FUROS.....	54

FIGURA 31 – SISTEMA PARA ANALISAR A TRANSMISSÃO DAS FIBRAS.	55
FIGURA 32 – DETALHE DA FIBRA PUXADA TRANSMITINDO A LUZ DO LASER 635 NM.	55
FIGURA 33 – A) TRANSMISSÃO DE UMA FIBRA COM TRÊS FUROS E B) SUA MICROSCOPIA ÓPTICA.	56
FIGURA 34 – TRANSMISSÃO DO LASER 635 NM POR UMA FIBRA HEXAGONAL COM SEIS FUROS PERIFÉRICOS E UM NO CENTRO.	57
FIGURA 35 – ESQUEMA DE UMA FIBRA ÓPTICA UTILIZADA COMO PARTE DE UM SENSOR.	58
FIGURA 36 – FIBRA DE TRÊS FUROS COM MATERIAL LUMINESCENTE INSERIDO, ANALISADA POR MICROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.	59
FIGURA 37 – A) FIBRA PUXADA COM MATERIAL LUMINESCENTE INSERIDO EM SUA PONTA, ACOPLADA AO LASER 380 NM, B) DEMONSTRANDO SUA EMISSÃO.	60
FIGURA 38 – TRANSMISSÃO DE LUZ PELA FIBRA COM E SEM MATERIAL LUMINESCENTE INSERIDO.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	tridimensional
ABS	acrilonitrila butadieno estireno (do inglês <i>acrylonitrile butadiene styrene</i>)
PCs	policarbonatos
PET	polietileno tereftalato
PLA	poli-ácido láctico (do inglês <i>polylactic acid</i>)
PMMA	polimetil-metacrilato (acrílico)
POF	fibras ópticas poliméricas (do inglês, <i>polymer optical fibers</i> ou <i>plastic optical fibers</i>)
PSt	poliestireno (do inglês <i>polystyrene</i>)
SBP	estireno-butadieno e poliestireno (do inglês <i>styrene-butadienecopolymer and polystyrene</i>)
°C	celsius
s	segundo
min	minuto
h	hora
nm	nanômetro
µm	micrômetro
mm	milímetro
cm	centímetro
m	metro
km	quilometro
g	grama
mW	miliwatts
W	watts
Pa	pascal
T_g	temperatura de transição vítrea (do inglês <i>glass transition temperature</i>)
T_x	temperatura de início de cristalização
T_p	temperatura de pico ou temperatura de máximo de cristalização
T_m	temperatura de início de fusão (do inglês <i>melting temperature</i>)
T_f	temperatura de fusão
T_{ex}	temperatura de extrusão
T_{bed}	temperatura da mesa de construção (do inglês <i>bed temperature</i>)
T_{px}	temperatura de puxamento
v_{px}	velocidade de puxamento
CVD	deposição química em fase vapor (do inglês <i>chemical vapour deposition</i>)
MCVD	deposição química em fase vapor modificada (do inglês <i>modified chemical vapour deposition</i>)
PCVD	deposição química em fase vapor por plasma (do inglês <i>plasma checimal vapour deposition</i>)
OVD	deposição externa de vapor (do inglês <i>outside vapour deposition</i>)
VAD	deposição por vapor axial (do inglês <i>vapour axial deposition</i>)
Gbit	gigabit (10 ⁹ bits)
Pbit	petabit (10 ¹⁵ bits)
A	absorbância
arcsen	arcoseno

b	caminho óptico
C	concentração
c	velocidade da luz no vácuo (299792458 m/s)
CAD	desenho assistido por computador (do inglês <i>computer-aided design</i>)
d	comprimento
dB	decibel
DSC	calorimetria exploratória diferencial (do inglês <i>differential scanning calorimetry</i>)
FDM	deposição de polímero fundido (do inglês <i>fused deposition modeling</i>)
L	atenuação
n	índice de refração
P	potência final
P₀	potência inicial
sen	seno
SLA	aparelho de esterolitografia (do inglês <i>stereolithography apparatus</i>)
STL	esterolitografia (do inglês <i>stereolithography</i>)
UV-Vis	ultravioleta-visível
UV	ultravioleta
USB	conexão de eletrônicos "liga e desliga" (do inglês <i>Universal Serial Bus</i>)
Θ_c	ângulo crítico
λ	comprimento de onda
λ_{em}	comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	comprimento de onda de excitação
v	velocidade da luz em outro meio
ξ	absortividade molar
φ	diâmetro
SMFs	fibras mono-modo (do inglês <i>single-mode fibers</i>)
MMFs	fibras multi-modo (do inglês <i>multi-mode fibers</i>)
SI	fibra de único índice de refração (do inglês <i>single-index</i>)
GI	fibra com índice de refração gradual (do inglês <i>graded-index</i>)
C-H	ligação carbono-hidrogênio
C-D	ligação carbono-deutério
C-F	ligação carbono-flúor
OH	hidroxila
C=O	carbonila
CO₂	gás carbônico
TT	tratamento térmico
s/TT	sem tratamento térmico
π→π*	transição de um orbital π para um orbital π antiligante
n→π*	transição de um orbital não ligante para um orbital π antiligante
R-N=N-R'	azo-compostos

SUMÁRIO

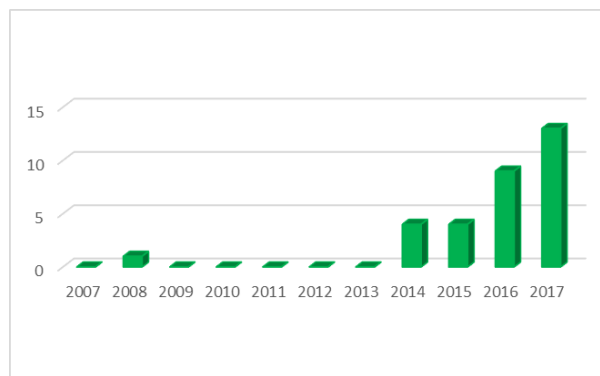
1	OVERVIEW DAS PRINCIPAIS PESQUISAS EM “POLYMER OPTICAL FIBER 3-D PRINTING”	16
2	INTRODUÇÃO	17
2.1	FIBRA ÓPTICA.....	17
2.1.1	<i>Histórico</i>	19
2.1.2	<i>Estrutura e Fabricação</i>	21
2.2	FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS (POFs).....	27
2.3	IMPRESSÃO 3D.....	29
3	OBJETIVOS	34
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	35
4.1	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	35
4.2	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	36
4.3	IMPRESSÃO 3D.....	37
4.4	PUXAMENTO.....	38
5	MATERIAIS E MÉTODOS	40
5.1	DESIGN DAS PREFORMAS.....	40
5.2	POLÍMERO.....	40
5.3	EQUIPAMENTOS E ESPECIFICAÇÕES DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	40
5.3.1	<i>Impressão das preformas</i>	40
5.3.2	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	41
5.3.3	<i>Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível</i>	41
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1	DESIGN DAS PREFORMAS.....	42
6.2	IMPRESSÃO DAS PREFORMAS.....	43
6.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	45
6.4	PUXAMENTO DAS FIBRAS.....	48
6.5	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL.....	50
6.6	TRANSMISSÃO.....	52
6.7	TESTES PARA SENSORIAMENTO.....	57
7	PRINCIPAIS CONCLUSÕES	62
8	PERSPECTIVAS	63
9	REFERÊNCIAS	64

1 OVERVIEW DAS PRINCIPAIS PESQUISAS EM “POLYMER OPTICAL FIBER 3-D PRINTING”

A utilização de impressão 3D na produção de preformas para puxamento de fibra óptica é um assunto inovador e recente. Observando, através do *Web of Science*, as publicações e citações dos artigos contendo “*polymer optical fiber 3D printing*”, a primeira publicação deu-se em 2008, porém apenas em 2014 e 2015 o assunto foi estudado novamente. Desde então, apenas 31 artigos foram produzidos, sendo “*Air-structured optical fiber drawn from a 3D-printed preform*” (COOK, K.; et al. 2015) o pioneiro na técnica. As citações chegam a 105, sendo mais citadas no ano de 2017. A Figura 1 apresenta um gráfico de publicações por ano e a Figura 2 um gráfico de citações por ano.

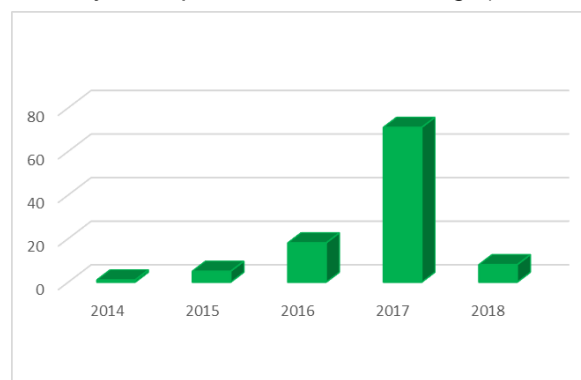
Por ser um tema muito recente na literatura, acreditamos que haja um potencial muito grande para o desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos a base de polímeros que podem ser explorados usando a metodologia de impressão 3D.

Figura 1 – Publicações por ano referente a “*Polymer Optical fiber 3D-Printing*” (*Web of Sciences*).



FONTE: *Web of Sciences*.

Figura 2 – Citações referentes a “*Polymer Optical Fibers 3D-Printing*” (*Web of Sciences*).



FONTE: *Web of Sciences*.

2 INTRODUÇÃO

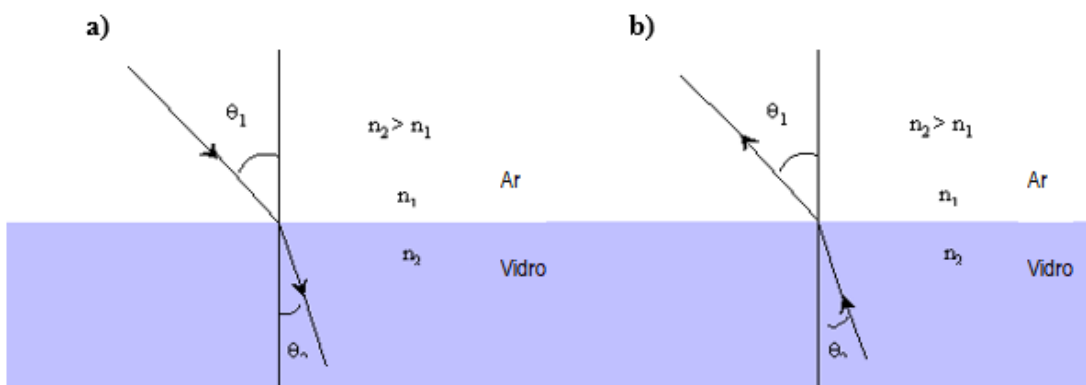
Um dos tópicos que mais vem chamando atenção da comunidade científica atualmente é a Impressão 3D, ou seja, o processo de produção de objetos tridimensionais a partir de um modelo digital. O foco principal do trabalho será o desenvolvimento e produção de fibras ópticas poliméricas utilizando a tecnologia de impressão 3D.

2.1 Fibra Óptica

Uma fibra óptica pode ser definida como um filamento flexível, comumente de sílica ou polímero, utilizado como condutor de luz (KROHN, 2000). Para que essa condução de luz seja eficiente, é necessário que exista uma diferença de índice de refração entre o material que transmite a luz e o outro.

Um raio de luz sofre refração, ou seja, um desvio angular, quando passa de um meio com índice de refração para outro com índice diferente, como define a Lei de Snell-Descartes (1621), como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Representação da Lei Snell-Descartes, a) mostrando a refração de um raio de luz, sendo que $n_2 > n_1$, depois de passar por um meio com $n_1 \rightarrow n_2$ e b) $n_2 \rightarrow n_1$.



FONTE: adaptado de University of Virginia.

Matematicamente, a Lei de Snell pode ser descrita como:

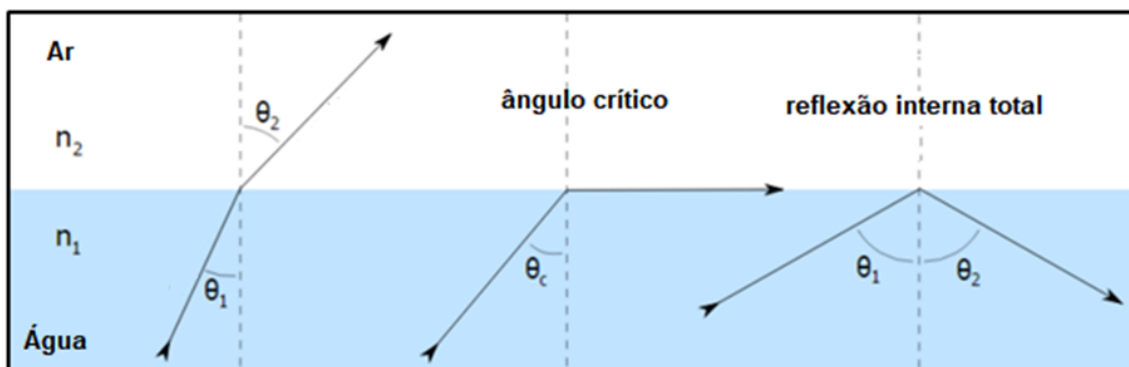
$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1}; \quad n = \frac{c}{v} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos meios 1 e 2 respectivamente, v_1 e v_2 são as velocidades da luz em cada um dos meios, θ_1 e θ_2 os ângulos de incidência e refração, e c a velocidade da luz no vácuo (299792458 m/s).

Essa lei estabelece que quando um feixe de luz passa de um meio com diferenças no índice de refração, ocorre uma mudança na velocidade do feixe que ocasiona um desvio na direção dessa luz, chamado de refração.

O ângulo da refração aumenta caso o ângulo de incidência aumente se o raio de luz passar de um meio de maior índice de refração para um de menor índice. Isso pode prosseguir até um determinado limite onde a luz refratada é desviada 90° , ou seja, paralela à superfície de contato dos dois meios. Esse ângulo de incidência onde o ângulo refratado atinge 90° é chamado de ângulo crítico, como exemplifica a Figura 4. Aumentando ainda mais o ângulo de incidência, não ocorre mais o fenômeno de refração, fenômeno chamado de reflexão interna total, pois toda a luz é refletida para dentro do meio de maior índice de refração.

Figura 4 – Raio de luz passando de um meio de maior índice de refração para um menor.



FONTE: adaptado de University of Virginia.

O ângulo crítico pode ser determinado matematicamente utilizando a Equação 1 e considerando $\theta_2 = 90^\circ$.

$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{Eq. 1})$$

Se $\theta_2 = 90^\circ$, $\theta_1 = \theta_c$, onde θ_c é o ângulo crítico, $\text{sen } 90 = 1$, temos:

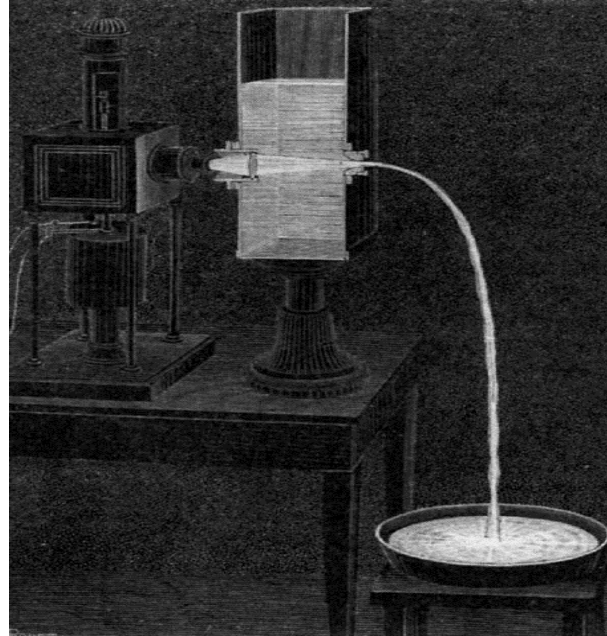
$$\text{sen } \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{ou} \quad \arcsen \left(\frac{n_2}{n_1} \right) = \theta_c \quad (\text{Eq. 2})$$

2.1.1 Histórico

A princípio, qualquer material que apresente esse conceito de diferença de índice de refração, e seja transparente para aquela determinada porção do espectro eletromagnético, pode transmitir luz. Isso foi demonstrado pela primeira vez por Jean-Daniel Colladon e Jacques Babinet, em Paris, no início da década de 1840. O físico irlandês John Tyndall incluiu uma demonstração disso em suas palestras públicas em Londres, 12 anos depois (BATES, 2001). A Figura 5 demonstra o experimento de Colladon, onde uma lâmpada ilumina o interior de um recipiente com água com um furo na lateral. A luz emitida pelo furo é transmitida pelo filete de água que sai pelo furo do recipiente. Tyndall também escreveu sobre a propriedade da reflexão interna total em um livro introdutório sobre a natureza da luz em 1870, onde determinou precisamente o ângulo crítico de vários materiais como a água ($48^\circ 27'$), o vidro ($38^\circ 41'$) e o diamante ($23^\circ 42'$) (TYNDALL, 1870). Apesar da teoria já bem formulada no século XIX, apenas nos anos de 1950 que a produção e pesquisa de fibras ópticas começou. Em 1954 os físicos Harold Hopkins e Narinder Singh Kapany da Imperial College em Londres publicaram na Nature o artigo “*A flexible fibrescope, using static scanning*” onde demonstravam a transmissão de imagens utilizando milhares de fibras vítreas unidas (HOPKINS; KAPANY, 1954). Foi Kapany quem propôs, em 1960, o nome “fibra óptica” para esses filamentos flexíveis de vidros capazes de guiar luz e, conseqüentemente, informação. Em 1965 o primeiro sistema de transmissão de dados de fibra óptica foi demonstrado pelo físico alemão Manfred Börner, da Telefunken Research Labs em Ulm, seguido pelo primeiro pedido de patente para essa tecnologia

em 1966. Porém, a grande dificuldade enfrentada pelos pesquisadores era a atenuação da fibra, que chegava a 1 dB/m (HECHT, 2004).

Figura 5 – A “fonte de luz”, experimento de Colladon em 1842 que demonstrava a transmissão de luz utilizando um fio d’água da lateral de um recipiente.



FONTE: Hecht (2004).

Quanto maior o comprimento da fibra, menor o sinal que ela consegue transmitir, como demonstra a Equação 3.

$$L = - \frac{10 \log \left(\frac{P}{P_0} \right)}{d} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde L é atenuação da fibra óptica (dB/km), d é o comprimento da fibra (km), P_0 a potência inicial da luz que entra na fibra (W), P a potência final da luz que sai da fibra (W).

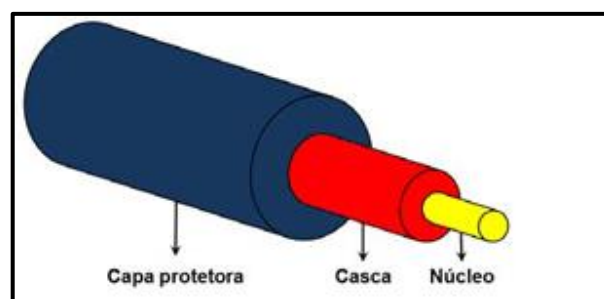
Em 1965, Charles K. Kao e George A. Hockham propõem que o problema de transmissão das fibras ópticas era da presença de impurezas e imperfeições na própria fibra, ao invés de problemas subjacentes com a tecnologia de produção de fibras em si. Eles teorizaram corretamente e sistematicamente as propriedades de perda de luz na fibra óptica, e apontaram o material certo para usar para fabricar tais

fibras - vidro de sílica com alta pureza, que poderia baixar a atenuação para, no mínimo, 20 dB/km (HECHT, 2004). Essa descoberta levou Kao a ganhar o Prêmio Nobel de Física em 2009 “*pelas realizações relativas à transmissão da luz através de fibras para a comunicação óptica*” (The Nobel Foundation, 2009). Os anos 70 e 80 foram focados em atingir (e ultrapassar) essa atenuação de 20 dB/km e assim garantir que as fibras ópticas pudessem ser utilizadas como meio de comunicação eficiente e inovador. Em meados de 1980, as fibras já apresentavam uma atenuação de 5 dB/Km, permitindo sua aplicação em telecomunicações.

2.1.2 Estrutura e Fabricação

Uma fibra óptica convencional, utilizada nos sistemas de telecomunicações, são compostas de um núcleo (8 μm de diâmetro), uma casca (125 μm de diâmetro) e uma capa protetora polimérica (250 μm de diâmetro), como mostra a Figura 6. O núcleo da fibra, por onde a luz é guiada, apresenta um índice de refração maior do que a casca, devido a sua composição diferenciada, o que permite o confinamento da luz.

Figura 6 – Estrutura básica de uma fibra óptica.



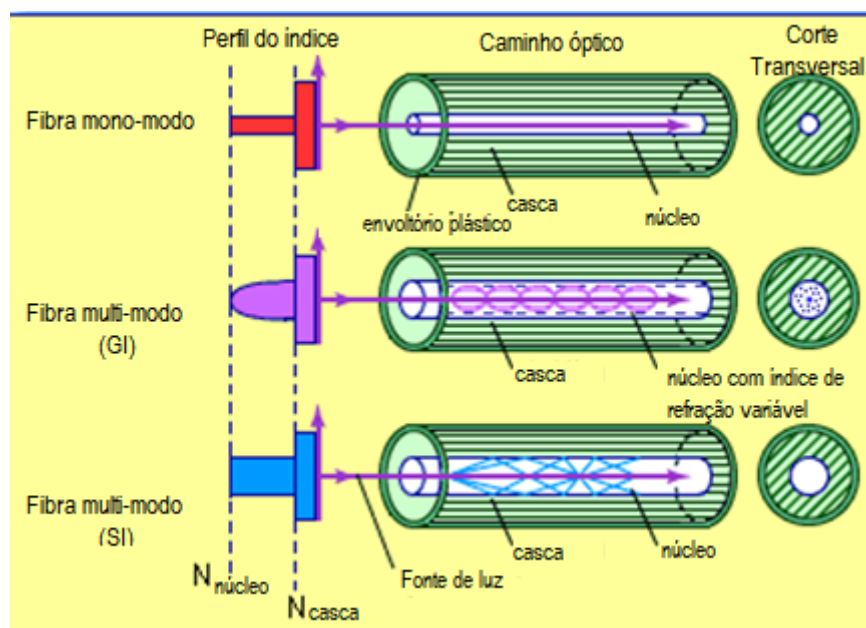
FONTE: Nalin, Manzani (2014).

Pode-se classificar uma fibra pelas características de transmissão, de propagação do sinal e da largura da banda transmitida. Devido ao confinamento da luz num guia, o campo Eletromagnético distribui-se espacialmente por várias formas de propagação, ditos modos do guia de onda, que são as soluções ortogonais (linearmente independentes) da equação de onda.

Fibras com um núcleo pequeno, com até 10 μm de diâmetro, transportam a luz num modo fundamental na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda transmitido. São chamadas de fibras mono-modo ou SMFs (em inglês *single-mode fibers*). Já as fibras MMFs (multi-mode fibers), fibras multi-modo tem um núcleo de maior diâmetro, na ordem de 50 a 85 μm , permitindo ser menos seletiva e transmitir vários modos de transmissão. Os diferentes modos de propagação têm diferentes caminhos óticos, levando a diferentes atrasos do sinal na fibra multimodo, chamada de dispersão modal. Esta é a maior fonte de atraso nas fibras multimodo.

A Figura 7 exemplifica esses três tipos de fibra. Como os diferentes modos possuem diferentes caminhos óticos, ocorre alta perda de sinal em fibras multimodo. Uma das alternativas trabalhadas para fibras multimodo é a mudança gradual do índice de refração do núcleo, chamadas de fibras óticas multimodo com índice gradual (em inglês, *graded-index*, GI), selecionando o comprimento de onda que deverá ser transmitido, diferente das fibras com índice de refração constante (em inglês, *step-index*, SI) (COGNOLATO, 1995; RAMASWANI; SIVARAJAN; SASAKI, 2010).

Figura 7 – Corte transversal, diferença de índice de refração e propagação da luz em três fibras diferentes: mono-modo multi-modo com gradiente de índice de refração e multi-modo sem gradiente.



FONTE: adaptado de Encyclopedia Britannica, Inc.

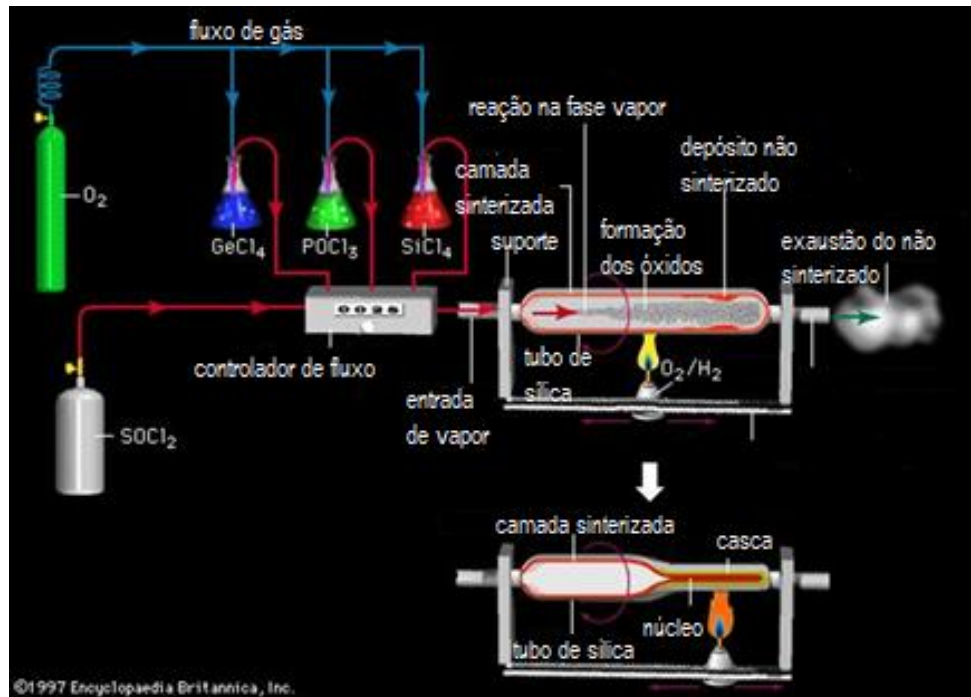
O processo de fabricação de fibras ópticas consiste basicamente de dois passos: a fabricação da preforma e o puxamento desta para formar a fibra. Geralmente as preformas de sílica são feitas no processo de deposição química em fase vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*), caracterizados pela deposição de nanopartículas de sílica (SiO_2), geradas através de reações de oxidação e hidrólise de tetracloreto de silício (SiCl_4) e outros haletos metálicos, e da consolidação em câmaras de alta temperatura (FUJIWARA, 2009). A deposição pode ser classificada em MCVD (*Modified Chemical Vapour Deposition*), PCVD (*Plasma Chemical Vapour Deposition*), OVD (*Outside Vapour Deposition*) ou VAD (*Vapour Axial Deposition*). Esses processos se diferenciam no processo de deposição do material para formar a preforma, pois o processo de puxamento é independente da forma de sua fabricação.

O método de deposição química em fase vapor modificada, ou MCVD, foi patenteado pela Bell Laboratories em conjunto com a AT&T, em 1974 (JABLONOWSKI 1986) e consiste na deposição de filmes de sílica dopada sobre a parede interna de um tubo de sílica fundida, como demonstra a Figura 8. O tubo é posicionado na direção horizontal e mantido em rotação constante ao longo de seu eixo, enquanto que um sistema de suprimento efetua a passagem dos haletos metálicos em seu interior, utilizando oxigênio como gás de arraste. Uma chama de oxigênio e hidrogênio é aplicada diretamente sobre a parede externa, através de um maçarico com movimento de translação ao longo do comprimento do tubo, permitindo que a reação de oxidação ocorra, o que produz partículas de SiO_2 que são imediatamente sintetizadas produzindo a preforma com a casca de sílica e o núcleo com sílica dopada. O resultado são fibras de boa qualidade pois a reação que ocorre no interior do tubo não tem contato com o meio externo, evitando deposição de impurezas, especialmente a hidroxila (-OH), que causam aumento na atenuação da fibra, devido sua banda larga no infravermelho próximo. Apesar da alta produtividade, o MCVD apresenta uma grande desvantagem referente às restrições geométricas da preforma, ou seja, o comprimento e o raio da preforma são limitados pelas dimensões do tubo de vidro (FUJIWARA, 2009).

O método de deposição química em fase vapor por plasma, ou PCVD, é quase idêntico ao MCVD, diferenciando-se por ao invés de usar um queimador de oxigênio e hidrogênio, é usado um plasma não isotérmico formado por uma cavidade ressonante de micro-ondas para a estimulação dos gases no interior do tubo de sílica.

Neste processo não é necessária a rotação do tubo em torno do seu eixo, pois a deposição uniforme é obtida devido à simetria circular da cavidade ressonante.

Figura 8 – Produção de uma preforma de sílica utilizando o método MCVD.



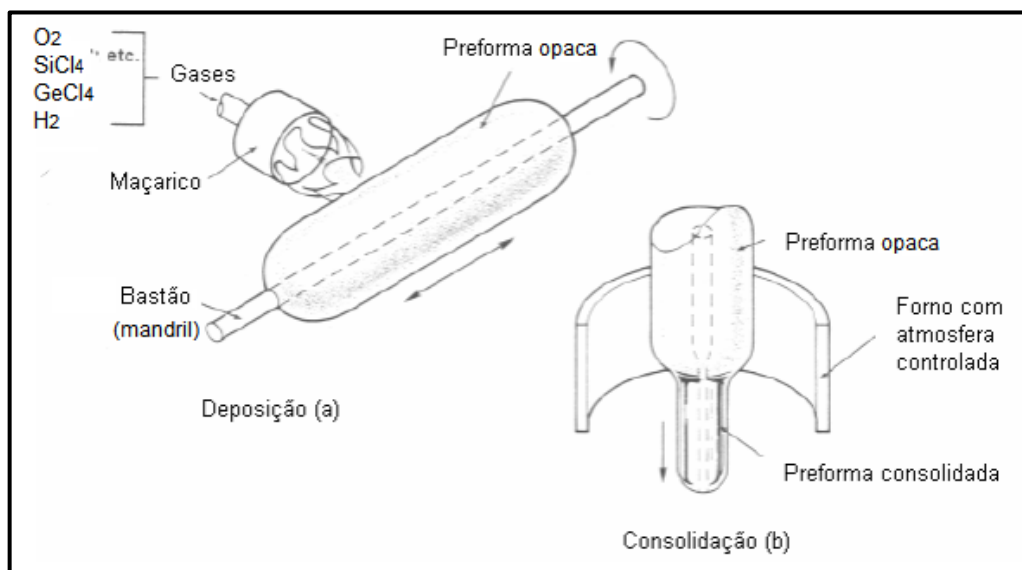
FONTE: adaptado de Encyclopedia Britannica, Inc.

As fibras produzidas nesse método têm as mesmas propriedades das fibras produzidas por MCDV (GEITNER; LYDTIN, 1989).

O método de deposição externa de vapor, OVD, foi inventado pela Corning Glass em 1972. (BLAKENSHIP; DENEKA, 1982). Este processo, diferente dos anteriores, consiste no crescimento da preforma, em um cilindro feito de cerâmica ou grafite, chamado de mandril. Como mostra a Figura 9, o mandril é fixado pelas extremidades num torno, que gira em velocidade constante e é aquecido por um maçarico. Esse maçarico, alimentado por gases oxigênio, hidrogênio também possui tetracloreto de silício e germânio e, devido a temperatura, deposita os óxidos respectivos no mandril. Ao final do procedimento, é obtida uma preforma porosa e opaca, que, depois de consolidada em fornos de alta temperatura e atmosfera controlada, transforma-se em uma preforma completamente transparente. Ao contrário do MCVD, o OVD não permite produzir preformas com núcleo e casca em apenas uma etapa. Logo, utiliza-se um procedimento denominado *overcladding*, que

consiste na deposição de sílica sobre a preforma já consolidada e com diferente índice de refração. Com este processo consegue-se preformas com diâmetro relativamente grandes, mas seu comprimento é restrito ao comprimento do mandril (FUJIWARA, 2009).

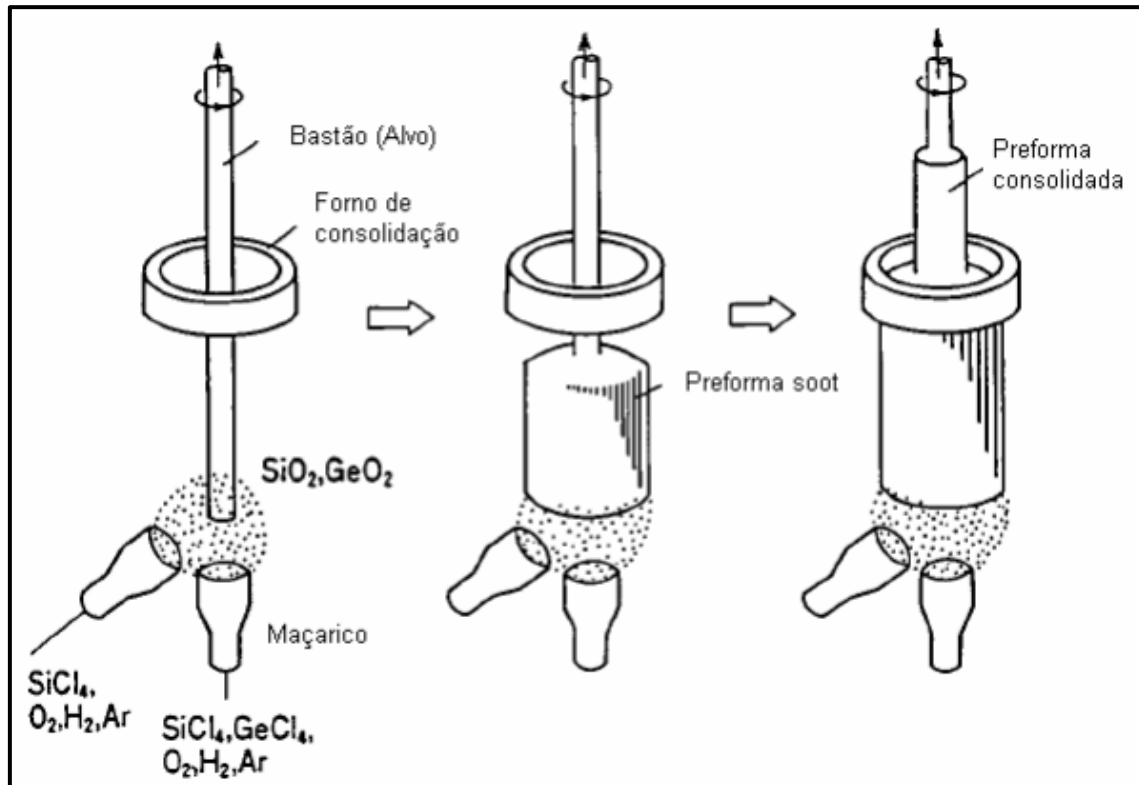
Figura 9 – Produção de uma preforma de sílica utilizando o método OVD.



FONTE: adaptado de Schultz (1980)

Já o método de deposição por vapor axial, VAD, desenvolvido em 1977 pela Nippon Telegraph and Telephone, consiste, como o OVD, na deposição dos óxidos em um mandril em rotação constante, porém este é fixado verticalmente e apenas de um lado. Os maçaricos, que aquecem e depositam os óxidos no mandril, são dispostos no sentido do eixo da fibra (sentido axial) em um ponto fixo. Quando o processo é iniciado, a preforma é deslocada para cima, com o crescimento ocorrendo gradualmente, como mostra a Figura 10. Este processo permite obter preformas com grande diâmetro e comprimento, tornando-o extremamente produtivo. Após a formação da preforma, ela é levada a um forno com temperatura e atmosfera controlada, onde ocorre a remoção do mandril e a consolidação da preforma (FUJIWARA, 2009).

Figura 10 – Produção de uma preforma de sílica utilizando o método VAD.



FONTE: adaptado de Izawa (2000)

Os métodos CVD permitem produzir vidros de alta pureza, resultando em um guiamento de luz com baixa atenuação óptica, sem grandes variações no diâmetro da preforma. Outra vantagem é a possibilidade do controle e aperfeiçoamento do perfil do índice de refração, característica altamente desejada em fibras ópticas e sistemas opto-eletrônicos de alta precisão, através da utilização de elementos dopantes, como a dióxido de germânio (GeO_2), na etapa de deposição (IZAWA; SUDO, 1987). Vidros óxidos de átomos pesados, como por exemplo, GeO_2 , PbO , Bi_2O_3 , BaO , etc., apresentam alta densidade (superiores a 6 g.cm^{-3}), alta expansão térmica e elevado índice de refração linear (maior que 2,0), possuindo assim diversas aplicações em fotônica e em circuitos opto-eletrônicos. O alto índice de refração linear em vidros óxidos de átomos pesados está relacionado com a polarizabilidade dos átomos, que é a medida da facilidade da distorção da nuvem eletrônica frente ao efeito de um campo elétrico externo, e de seu poder polarizante, que se refere à capacidade que um íon tem de distorcer a nuvem eletrônica de outro

ion. Elementos com elevada massa atômica possuem essa característica devido a serem maiores e possuírem uma maior densidade eletrônica. (DUMBAUGH, 1986).

2.2 Fibras Ópticas Poliméricas (POFs)

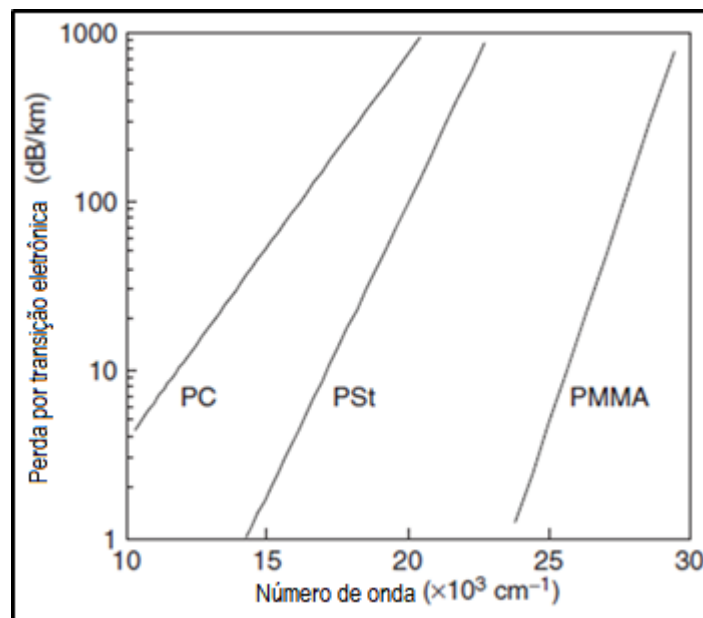
Além das fibras ópticas convencionais, feitas de sílica, existem as fibras que utilizam materiais poliméricos para sua confecção. As fibras ópticas poliméricas (em inglês, *polymer optical fibers* ou *plastic optical fibers*, POFs) são produzidas geralmente utilizando dois polímeros com diferentes índices de refração ou apenas um polímero com sua estrutura modificada (OLIVEIRA, 2017). As POFs possuem manuseio mais fácil por possuírem diâmetro de casca maior (120-1000 μm) que as fibras convencionais e um custo de produção e instalação muito mais barato. Graças ao seu enorme diâmetro do núcleo, a POF é imune a desalinhamentos e fortes vibrações e pode ser instalada em ambientes industriais e automotivos robustos sem perda de capacidade de comunicação. Seus conectores e optoeletrônicos são peças de consumo de baixo custo que permitem que os instaladores economizem em custos de cabos e instalação, bem como no tempo de teste e manutenção (KOIKE, 2015).

Porém a atenuação de uma fibra polimérica é muito maior que uma fibra de sílica. Enquanto uma fibra convencional chega a transmitir 1 Pbit/s por 50 km de fibra SI com uma atenuação de 0,4 dB/km, as POFs transmitem no máximo 10 Gbps em 100 m de fibra SI, com uma atenuação de 180 dB/km, 40 Gbits/s x 100 m para uma GI-POF (NTT, 2012; POLLEY, 2007). Essa atenuação pode ser por uma fonte extrínseca do polímero, como pó, água, imperfeições da fibra, bolhas de ar, ou intrínseca.

A absorção de luz em POFs depende do comprimento de onda porque os materiais possuem vários níveis de energia envolvidos nas transições. Nos comprimentos de onda de luz utilizados para a comunicação de dados com POFs, as perdas de absorção intrínsecas são causadas por transições eletrônicas e/ou vibracionais da cadeia polimérica. Para polímeros transparentes a luz visível é transmitida e essas transições são localizadas no comprimento de onda UV, mas com a borda de absorção na região visível, o que interfere na transmissão. O polimetilmetacrilato (acrílico, PMMA) apresenta transições $n \rightarrow \pi^*$ devido aos grupos éster das moléculas de metacrilato e transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de grupos azo, quando azo-compostos ($R-N=N-R'$) são utilizados como iniciador da polimerização (KOIKE, 2015). A

absorção mais significativa é a transição do orbital $n \rightarrow \pi^*$ da ligação dupla no grupo éster. O poliestireno (PSt) (KAINO; FUJIKI; JINGUJI, 1984) e os policarbonatos (PCs) (YAMASHITA; KAMADA, 1993) exibem perdas de absorção consideravelmente maiores devido à energia de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ser da ordem da energia da luz visível. Como podemos observar na Figura 11 as bordas de absorção são dramaticamente deslocadas conforme o número de onda diminui, ou seja, comprimento de onda aumenta (lembrando que número de onda é inversamente proporcional ao comprimento de onda).

Figura 11 – Atenuação com variação do número de onda transmitido para polímeros diferentes.



FONTE: adaptado de Koike (2015)

Já as absorções devido às vibrações moleculares são tipicamente observadas em comprimentos de onda na região do infravermelho, que correspondem às frequências de ressonância para vibrações moleculares fundamentais. Devido à anarmonicidade do potencial molecular, no entanto, as bandas vibracionais de absorção sobretons (em inglês, *overtone*s) também aparecem em comprimentos de onda visíveis e infravermelhos próximos, o que é chamado de harmônico de vibração. O fator predominante para atenuação em POFs tem sido o alongamento das absorções de tons de ligações C-H. Devido a ligação ser mais energética em C-D e C-F, elas absorvem em maiores frequências e seus *overtone*s são várias ordens de

magnitude inferiores às ligações C-H. Isso implica que a atenuação da fibra pode ser significativamente reduzida substituindo os átomos de hidrogênio por deutério e flúor (GROH, 1988).

Das técnicas utilizadas na fabricação de POFs o puxamento através de uma preforma é o mais comum, como ocorre com as fibras convencionais, com a vantagem de trabalhar numa temperatura menor. A preforma é moldada com condição núcleo-casca e depois vai para uma torre de puxamento de fibra óptica.

O método de extrusão por lote (em inglês *batch extrusion process*) é outro método bastante utilizado, onde o processo de polimerização ocorre e a fibra já é produzida diretamente. Foi assim que os POF de baixa perda de SI foram fabricados com sucesso. Em 1981, Kaino, Fugiki e Nara relataram um POF SI baseado em poliestireno com um valor de atenuação de 114 dB/km a 670 nm e mais tarde conseguiu obter um POF com base PMMA com uma atenuação de 55 dB/km a 568 nm (KAINO; JINGUJI; NARA; 1983).

Um método de produção alternativo e pioneiro de produção da preforma foi utilizando a tecnologia de impressão 3D, feito por Cook et al. (2015). Nela a impressora 3D desenha a preforma ar-estruturada (com furos para facilitar a transmissão da luz) utilizando o copolímero termoplástico estireno-butadieno e poliestireno (em inglês *styrene-butadienecopolymer and polystyrene*, SBP). Depois do puxamento da fibra observou-se que esta manteve a forma da preforma, apesar de apresentar uma atenuação elevada 1,5 dB/cm com 632 nm, 0,75 dB/cm com 1064 nm e 1,51 dB/cm com 1550 nm.

Neste trabalho utilizaremos o poli-ácido láctico (em inglês *polylactic acid*, PLA), um termoplástico biodegradável, inédito nesse tipo de procedimento. A utilização de um polímero transparente que pode ser impresso e biodegradável pode ser aplicado como sensor biológico descartável.

2.3 Impressão 3D

Por definição impressão 3D é o processo de fabricação de objetos tridimensionais através de sobreposição de camadas de um determinado material (manufatura aditiva) geralmente seguindo um modelo criado por *softwares* de computadores. Assim, a partir deste modelo é possível produzir peças, modelos, próteses e até mesmo roupas, comida e tecido biológico (SILVA, 2018). O Dr. Hideo

Kodama, do Instituto Municipal de Pesquisa Industrial em Nagoya no Japão, foi pioneiro nesse tipo de pesquisa, solicitando uma patente para seu sistema de prototipagem rápida, um método inédito de fabricação de modelos plásticos tridimensionais utilizando polímeros termofixos fotossensíveis, que quando expostos a luz UV, eram endurecidos em camadas por reticulação, ou seja, a formação de ligações intermoleculares entre as cadeias (CANEVAROLO Jr., 2010).

A área de exposição era determinada por uma máscara protetora e uma fibra óptica, permitindo o endurecimento de uma camada por vez, criando o objeto tridimensional. Infelizmente, devido a uma questão de financiamento, a especificação completa da patente não foi preenchida dentro do prazo de um ano após o pedido. Mesmo assim, dois artigos publicados em 1981 descrevendo o processo e as técnicas utilizadas forneceram informações cruciais para o desenvolvimento dessa técnica (KODAMA, abr. 1981; KODAMA, nov. 1981).

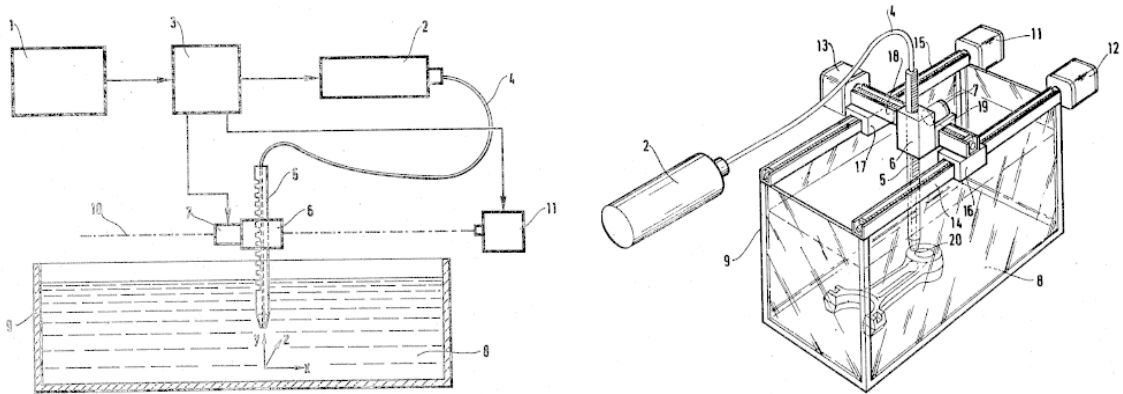
Em julho de 1984 Alain Le Méhauté, Olivier de Witte e Jean Claude André realizam um pedido de patente pelas empresas europeias French General Electric Company e CILAS de um equipamento baseado nos trabalhos de Kodama (LE MÉHAUTÉ; DE WITTE; ANDRÉ, 1984). Era possível controlar a aplicação do laser UV na superfície de um recipiente cheio de fotopolímero líquido, que enrijecia com aplicação da luz. Assim era possível construir o objeto a partir de uma camada inferior para uma camada superior. O equipamento patenteado é mostrado na Figura 12. Entretanto o projeto logo foi abandonado pelas empresas alegando “...sem perspectiva comercial...” (MOUSSION, 2014).

Apenas três semanas após o pedido dos franceses de patente, o americano Charles W. “Chuck” Hull lança um pedido de patente chamado “*Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*”, descrevendo um equipamento parecido, porém controlado por computador. Ele também cunha o termo “estereolitografia” (do grego *stereós*, “firme, sólido”, *lithos*, “pedra”, *gráphein*, “escrever”) para o método indicando ter desenvolvido uma técnica de imprimir de uma maneira sólida, tridimensional. Após a concessão da patente, Hull fundou a empresa 3D Systems Inc., a empresa pioneira em impressão 3D (HULL, 1986).

Em 1987, a 3D Systems Inc. lança o STL (*stereolithography*), um formato de arquivo de computador utilizado para CAD (*Computer-aided design*, desenho assistido por computador) que permitia laminar a figura em camadas para ser utilizado pelo SLA (*stereolithography apparatus*, aparelho de estereolitografia). O objeto então era

construído sobre uma mesa de construção que sua posição podia ser modificada após a deposição de uma camada do material enrijecido.

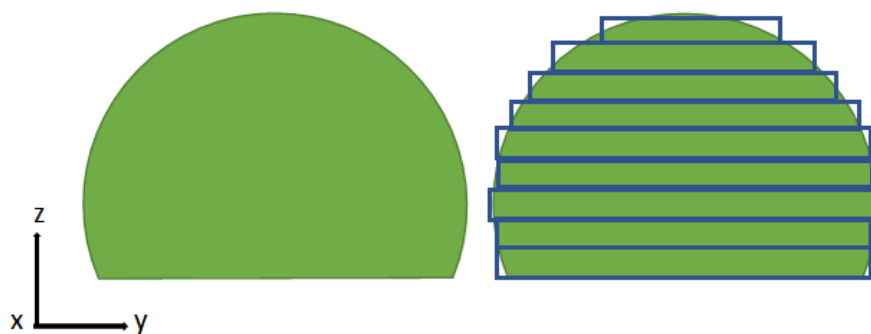
Figura 12 – Equipamento de prototipagem rápida utilizando fotopolímero projetado por Alain Le Méhauté, Olivier de Witte e Jean Claude André em 1984.



FONTE: adaptado de Le Méhauté, A; de Witte, O.; André, J. C. (1984).

Assim a peça que se deseja imprimir deve estar no formato “.stl”, como exemplifica a Figura 13. O formato STL descreve as superfícies de um objeto, através dos vértices que compõem cada uma de suas faces, sem nenhuma representação de cor, textura ou outro atributo comum a modelos 3D artísticos (AZEVEDO, 2013).

Figura 13 – processo de laminação de uma imagem por STL.



FONTE: elaborado pelo autor.

Apesar de inovador, o processo de Chuck Hull exigia uma classe de polímeros muito específica e a utilização de laser, o que encarecia o produto. Outros métodos

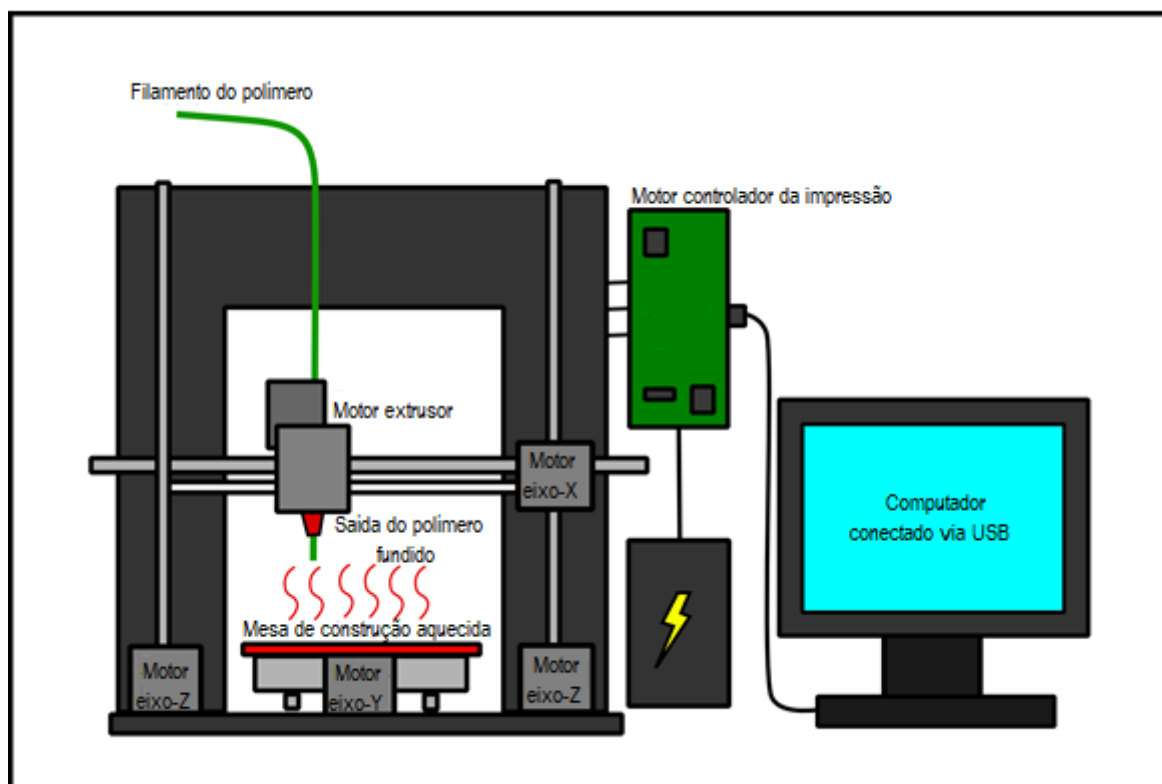
de impressão 3D foram desenvolvidos após seu trabalho. Em 1989 S. Scott Crump patenteia um método muito mais barato utilizando deposição de polímero fundido (em inglês *fused deposition modeling*, FDM) (CRUMP, 1989). A ideia da tecnologia surgiu quando ele decidiu fazer um sapo de brinquedo para sua filha mais nova, utilizando uma pistola de cola carregada com uma mistura de polietileno e cera de vela. Ele pensou em criar o brinquedo por camadas, para automatizar o processo. Após o lançamento da patente, ele e sua mulher Lisa Crump fundam a empresa Stratasys, Ltd. Em 1992 ela lança a primeira impressora 3D por FDM, a 3D Modeler (STRATASYS, INC. 2017).

A Figura 14 demonstra como uma impressora 3D por FDM funciona. O polímero utilizado nesse caso é um termoplástico, a viscosidade pode variar dependendo da temperatura trabalhada. Com aquecimento, o material tem sua viscosidade diminuída até que pode ser extrudado pela impressora. Com essa diminuição de viscosidade até 10^{12} Pa.s o polímero passa do estado sólido (vítreo) para o visco-elástico (borrachoso) e começa a ser deformado. Esta é a definição de temperatura de transição vítrea (T_g).

A mesa de construção, onde as camadas do material são depositadas, deve estar numa temperatura abaixo da T_g para que a viscosidade aumente novamente e o polímero mantenha a forma. A impressora possui dois eixos que controlam as posições x e y do bico da extrusora, sendo a mesa de construção guiada na posição z. Assim, após a deposição de uma camada, a mesa se move para baixo. Neste trabalho apenas utilizamos a impressora 3D por FDM.

Hoje, além da impressão por FDM e estereolitografia, são utilizados diversos tipos de impressão para diferentes materiais. Peças de vidros e ligas metálicas, que necessitam de alta temperatura, são geralmente preparados por impressoras 3D de fusão em cama de pó, onde o material precursor (em pó ou granulado) é fundido na posição desejada e o excesso é extraído (REDDY, S.; MADHAVA, V.; REDDY, C. S.; 2017). O processo de impressão 3D vem sendo utilizado em vários processos como fabricação de peças, próteses, modelos arquitetônicos, impressão de comidas, roupas e até mesmo tecido biológico (TAUFIK, 2016).

Figura 14 – Esquema de uma impressora 3D por FDM



FONTE: adaptado de Gronkbot 3D Printing (2013)

3 OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo principal a preparação de fibras ópticas poliméricas a partir de preformas produzidas por tecnologia de impressão 3D por FDM, determinando as melhores condições de impressão e puxamento além das características físicas da fibra e, depois, quais foram em seguida testadas possíveis aplicações com o preenchimento dos furos visando aplicação em sensores.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

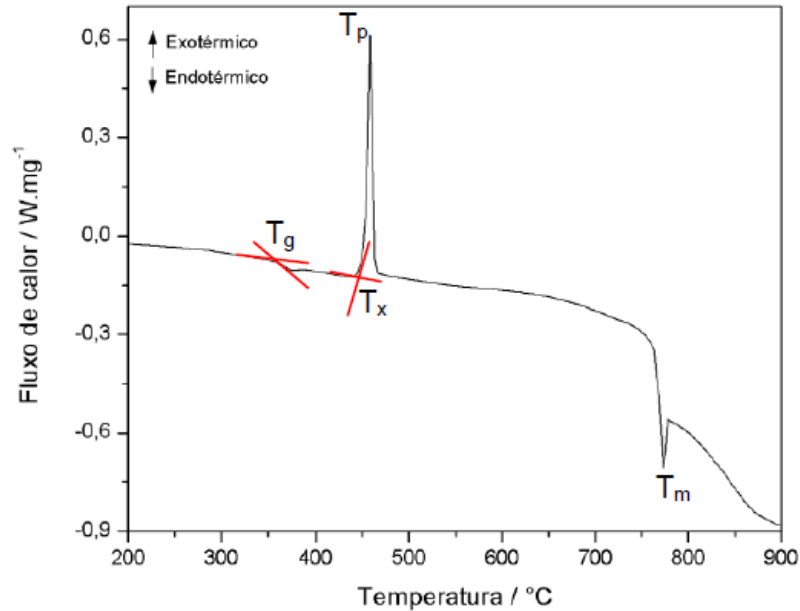
4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (em inglês *differential scanning calorimetry*, DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância de interesse e a um material referência, em função da temperatura enquanto ambos são submetidos a uma taxa de aquecimento controlada. De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor. Através dessas técnicas, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão ebulição, sublimação, congelação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Essa técnica permite também estudar transições que envolvem variações de entropia (transições de segunda ordem), das quais as mais comuns são transições vítreas. (IONASHIRO et al., 1980)

A temperatura de transição vítrea é definida como a temperatura onde o material sai do estado vítreo e passa para o estado visco-elástico, ou seja, quando sua viscosidade atinge 10^{12} Pa.s e começa a diminuir conforme a temperatura aumenta.

A Figura 15 mostra uma típica curva obtida por DSC para um vidro de germanato de chumbo. Nessa figura vê-se claramente a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura do máximo de cristalização ou temperatura de pico (T_p), temperatura de início de fusão (T_m) e temperatura de fusão (T_f). Obtém-se a temperatura que determina o início de cada transição pela intersecção de uma linha que extrapola a linha de base com outra linha tangente a curva no ponto de inflexão, conforme mostra a Figura 15 (linhas vermelhas).

Figura 15 - Curva de DSC de um vidro PbO-GeO₂ com as temperaturas características sinalizadas.



FONTE: Silva (2015).

Neste trabalho esta técnica foi utilizada para determinar as temperaturas características dos polímeros (T_g , T_x , T_p e T_m), pois essas auxiliam no entendimento dos processos térmicos do material para a fabricação e utilização nas fibras ópticas, como, por exemplo, em que faixa de temperatura deve ser realizado o puxamento da preforma para obtenção da fibra.

4.2 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que um dos seus objetivos principais é a determinação dos níveis de energia em átomos ou moléculas. Quando um feixe de luz monocromática atravessa um material com átomos ou moléculas absorventes, parte da luz é absorvida pelo material e o restante é transmitido. De acordo com a Lei de Lambert-Beer (1852) a absorção de luz de um material segue a equação:

$$A = \xi \cdot b \cdot C$$

(Eq. 5)

em que, A é a absorvância do material, ξ é a absorvidade molar que depende das substâncias absorventes, b é a espessura do material em que a luz passa (caminho óptico) e C é a concentração das espécies absorventes.

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos variam entre 200 a 800 nm. Quando estimulada com esse tipo radiação, os átomos, íons ou moléculas presentes na amostra podem sofrer transições eletrônicas por meio de absorção de energia, ou seja, os fótons de luz visível (740-380 nm) e de ultravioleta A e B (380-250 nm) possuem energia suficiente para colocar elétrons de camadas de valência desses materiais em um nível mais alto.

Esta técnica também fornece informações sobre a janela de transmissão dos polímeros, para sua utilização como fibra óptica e em sensoriamento. Dependendo do seu espectro de absorção, a utilização de certo laser é preferencial do que outro. A espectroscopia também permite analisar as perdas ópticas do material, indicando a qualidade da fibra produzida e sua aplicação.

4.3 Impressão 3D

Como mostrado anteriormente, a Impressão 3D é uma técnica muito interessante para a fabricação de materiais. Utilizando um *software computer-aided design* (CAD), já muito usado nas áreas de engenharia, arquitetura, geografia e design, é possível desenhar uma preforma que será utilizada no puxamento para a produção da fibra óptica. As principais vantagens dessa técnica são a precisão, reprodutibilidade, velocidade e baixo custo.

A precisão garantida na impressora permite o controle da produção da preforma, pois o que define os detalhes da impressão é a resolução da impressora, no caso 0,02 mm (de acordo com o fabricante). Assim, a peça impressa é uma fiel reprodução do arquivo CAD, o que é muito custoso conseguir através de modelamento manual.

O mesmo arquivo CAD com o modelo 3D da peça desejada pode ser utilizado mais de uma vez em qualquer outra impressora (às vezes, apenas mudando o arquivo salvo para ser lido pela outra impressora). Assim, a reprodutibilidade da produção de uma mesma peça é grande e prática, como mostra a Figura 16.

Figura 16 – Exemplo de uma peça 3D impressa, mostrando os detalhes alcançados pela impressora.



FONTE: elaborado pelo autor

Outro fator positivo é a velocidade de impressão. O processo de impressão em si não é demorado e sua velocidade pode ser ajustada, demorando de alguns minutos até várias horas dependendo do tamanho da peça, dos detalhes e da precisão que o operador precisa da peça. Em geral as impressoras possuem uma interface para alterar sua velocidade de impressão, caso necessário. Com o aumento da velocidade de impressão, os detalhes da peça ficam comprometidos. Para uma boa impressão, costuma-se colocar a velocidade da impressão no mínimo para garantir que a peça impressa será idêntica a projetada. Todos esses fatores deixam a produção da peça, no caso a preforma polimérica, mais rentável.

4.4 Puxamento

Para a produção de fibras ópticas a partir de uma preforma, utiliza-se a técnica de puxamento de fibra, numa torre de puxamento. A preforma é levada a uma estrutura vertical chamada torre de puxamento e fixada a um alimentador que a introduz num forno circular (de grafite, que ultrapassa 2000°C, no caso de fabricação de fibras ópticas de sílica) que efetuará o escoamento do material formando um capilar de vidro, a fibra óptica.

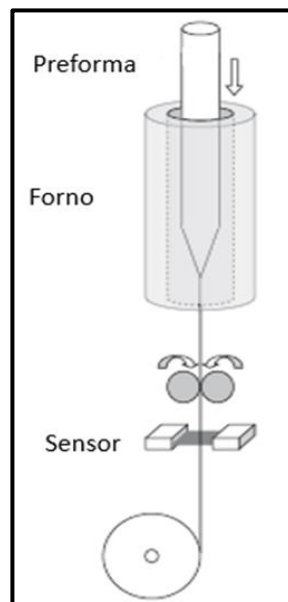
O diâmetro da fibra depende da velocidade de alimentação da preforma no forno e da velocidade que o alimentador empurra a preforma ao forno, ambas

controladas por computador. O controle desse processo é feito através de um medidor óptico de diâmetro (que funciona a laser).

Quando o material puxado entra em contato com o ar frio, sua viscosidade diminui até manter sua forma. Desse modo, a temperatura de aquecimento, temperatura final do forno e velocidade da alimentação interferem na qualidade da fibra produzida. O esquema é mostrado na Figura 17.

Para fibras estruturadas, pode-se aplicar pressão de gás dentro da preforma para que sua estrutura se preserve durante o puxamento.

Figura 17 – Esquema representando o funcionamento de uma torre de puxamento.



FONTE: adaptado de Koike (2015).

No caso de fibras ópticas poliméricas, o forno precisa ser regulado a uma temperatura bem mais baixa do que a de puxamento de vidros de sílica, barateando a produção.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Design das preformas

As preformas foram projetadas utilizando *softwares computer-aided design* (CAD), SolidWorks, AutoCAD e SketchUp, com a produção de um arquivo em STL para ser lido pelo programa da impressora 3D.

5.2 Polímero

Os polímeros escolhidos e utilizados no trabalho foram o PLA (poli-ácido láctico) e o PET (polietileno tereftalato), ambos transparentes na região do visível, podendo então terem aplicações na produção de fibras ópticas. Com o foco da literatura na utilização de ABS (acrilonitrila butadieno estireno) na fabricação de fibras ópticas por tecnologia 3D (COOK, 2015; COOK, 2016), a utilização dos polímeros mencionados acima torna-se praticamente inédita.

O PLA (99%, Ultimaker) e o PET (99%, 3D LAB) vem como material extrusado em carreteis com 1kg de material, com o diâmetro próprio para ser utilizado na impressora de 2,85 mm. Ambos possuem boa tenacidade, resistência e rigidez, baixa contração e produzem peças com aspecto mais brilhante, oferecem boa definição em detalhes, e, além disso, são derivados de fontes naturais.

Os carreteis foram mantidos dentro de um dessecador à baixa pressão quando não estavam sendo utilizados, principalmente porque o PLA é biodegradável e absorve umidade ambiente, deteriorando assim suas propriedades (LI; GARREAU; VERT, 1990).

5.3 Equipamentos e especificações das técnicas de caracterização

5.3.1 Impressão das preformas

As preformas foram impressas numa impressora 3D da Ultimaker, modelo Ultimaker 2, que imprime PLA, ABS e PET. Também foi necessário utilizar o *software*

Cura®, que converte os arquivos dos modelos 3D para serem utilizados na impressora. As condições de trabalho da impressora para imprimir a preforma foram determinadas experimentalmente.

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medidas foram realizadas utilizando-se um equipamento DSC, modelo DSC 2910, fabricado pela TA Instruments. O princípio experimental consiste na pesagem das amostras (em torno de 10 a 15 mg) e selagem mecânica da massa pesada em uma panelinha de alumínio, a qual foi introduzida na célula de medição e aquecida a uma velocidade de $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ em uma faixa de 35 a 200 $^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de N_2 . A curva obtida fornece a medida da quantidade de energia absorvida ou liberada em uma determinada transição. O erro na determinação das temperaturas características é de $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ para T_g e T_x e de 1°C para T_p .

5.3.3 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

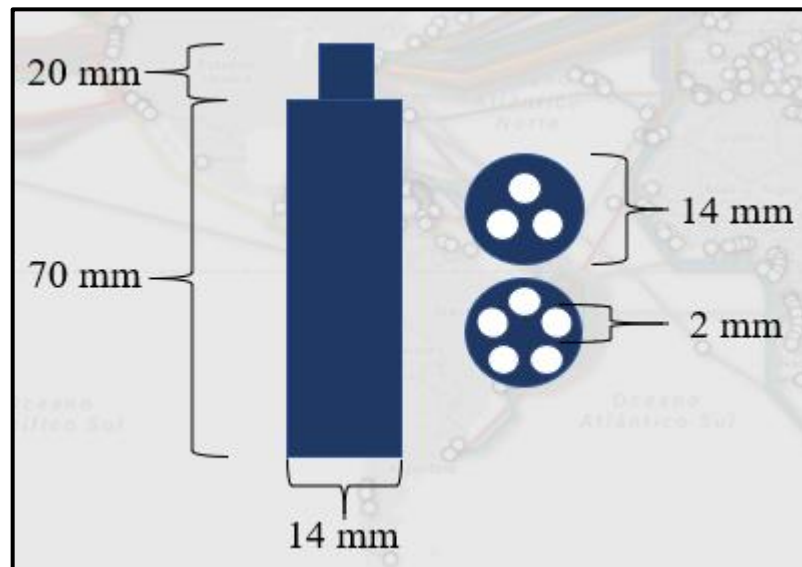
Os espectros de absorção foram obtidos utilizando-se um equipamento fabricado pela Varian, modelo Cary 5000 em uma faixa de comprimentos de onda entre 2000 e 200 nm com resolução de 4 nm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Design das Preformas

O comprimento da preforma foi escolhido de 90 mm, sendo que 20 mm seria para o suporte preso ao forno, como mostra a Figura 18. O diâmetro da preforma de $\varphi = 14$ mm foi escolhido para ser compatível com o forno e a torre de puxamento de fibra polimérica. O núcleo sólido da preforma foi rodeado por 3, 5 e 6 orifícios de ar, cada um com o diâmetro de 2 mm, separados uniformemente ao longo da periferia. Os furos foram projetados visando aplicar a diferença de índice de refração (ar-polímero) para que o guiamento de luz prevaleça no polímero e para uma futura deposição de material para aplicação em sensoriamento.

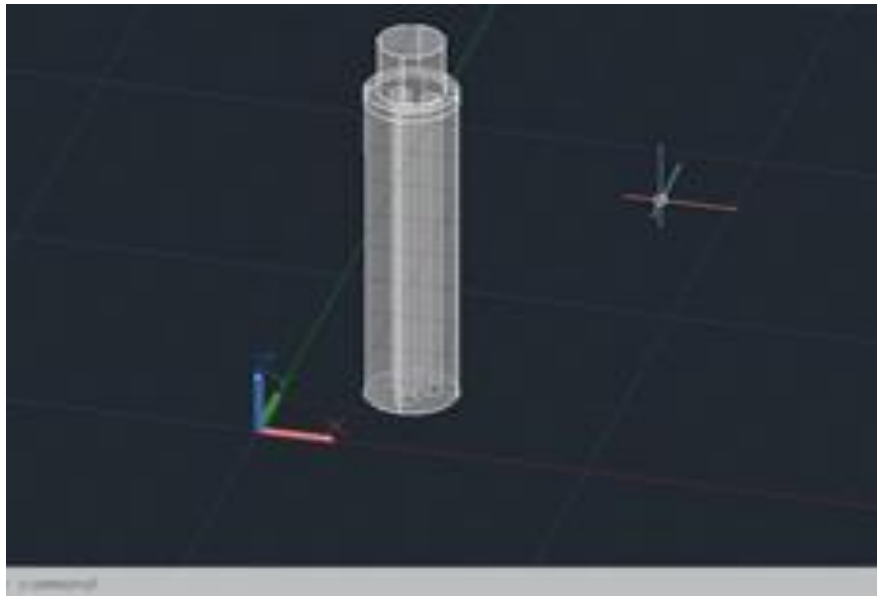
Figura 18 – Esquema representando o funcionamento de uma torre de puxamento.



FONTE: elaborado pelo autor.

A Figura 19 mostra a produção de uma preforma utilizando o software AutoCAD. Após a conclusão dos desenhos das preformas, elas foram salvas em arquivos STL para serem lidos pelo programa da impressora Ultimaker 2, Cura.

Figura 19 – desenho de uma preforma com três furos feita utilizando AutoCAD



FONTE: elaborado pelo autor.

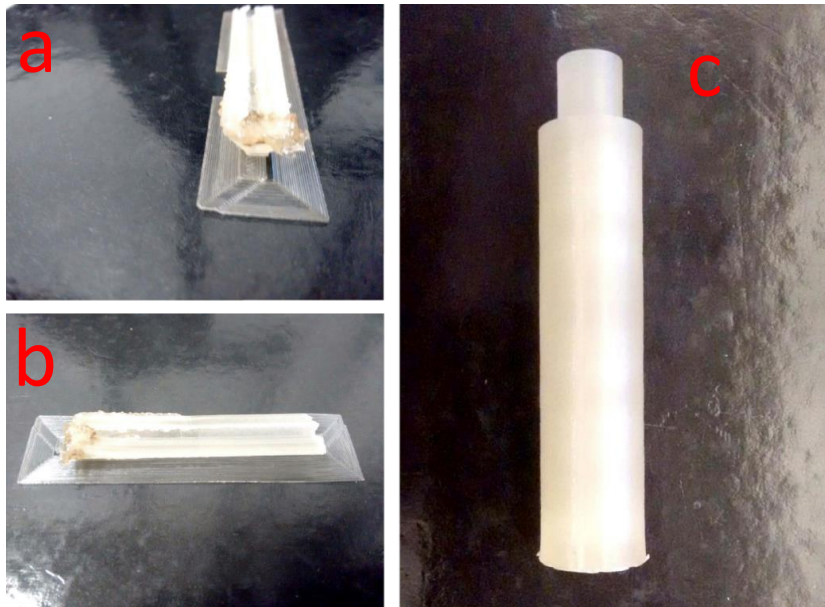
6.2 Impressão das Prefomas

As temperaturas da extrusora e da cama de construção da impressora 3D foram definidas em $T_{ex} = 200$ °C (temperatura de extrusão da impressora) e $T_{bed} = 50$ °C (temperatura da mesa de trabalho), respectivamente. Testes de impressão foram realizados concluindo-se que a impressão na posição vertical era melhor do que a impressão da preforma na horizontal. Isso se deve, provavelmente, a falta de suporte que alguns desenhos precisam para serem impressos. Sem esses suportes, já presentes nos desenhos quando são projetados, a impressora não consegue acumular o polímero na parte sobre os furos, o que causa o acúmulo do material, como visto na Figura 20, que compara uma preforma impressa deitada e outra que foi impressa na vertical. O acúmulo de material na ponta da preforma impressa na horizontal mostra a parte da impressão que não funcionou.

Para a impressão da preforma em pé, os parâmetros já presentes na impressora tiveram que ser modificados, mesmo estando em modo de alta definição (em inglês, *High Definition*). A resolução da impressão foi ajustada para o máximo possível (0,1 mm, diferente da anunciada pelo fabricante 0,02 mm) com uma

velocidade de impressão baixa $v = 60$ mm/s, garantindo uma melhor qualidade de impressão.

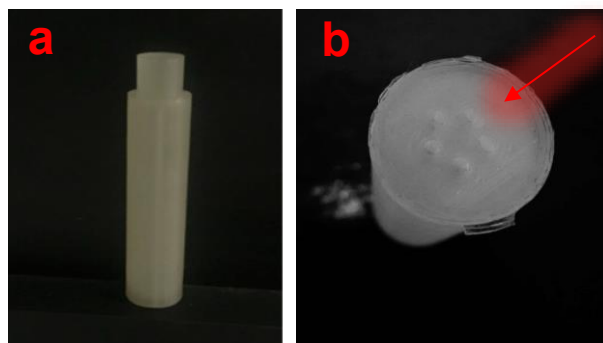
Figura 20 – Comparação de uma impressão feita deitada (a e b) e uma impressa na vertical, c.



FONTE: elaborado pelo autor.

O tempo total da impressão foi de 12-15 h, dependendo do desenho da preforma, tudo automatizado, sem exigir nenhum outro passo. O resultado pode ser observado na Figura 21.

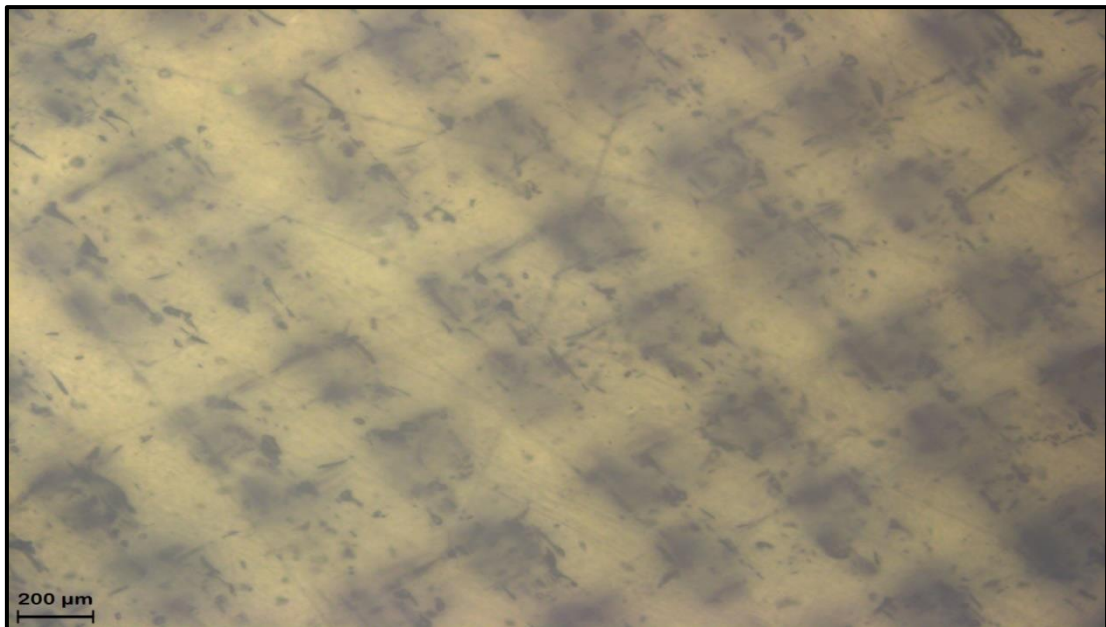
Figura 21 – a) Preforma com cinco furos depois de impressa, b) detalhe da “cama” inferior por onde a preforma fica presa à mesa de impressão (indicado pela seta).



FONTE: elaborado pelo autor.

Depois de impressa, verificou-se que grande parte da preforma apresentava uma certa opacidade devido à presença de bolhas de ar em sua estrutura. Vale lembrar que o fio de PLA utilizado na impressão é transparente. Utilizando um microscópio óptico observou-se que a preforma é construída como uma rede com espaçamentos da ordem de 400 μm , como mostrado na Figura 22. Tais espaçamentos são responsáveis pelo espalhamento da luz e, conseqüentemente, pelo aspecto opaco da preforma.

Figura 22 – Rede formada na produção das preformas. Cada quadrado da rede formada possui 0,16 mm^2 de área.



FONTE: elaborado pelo autor.

6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

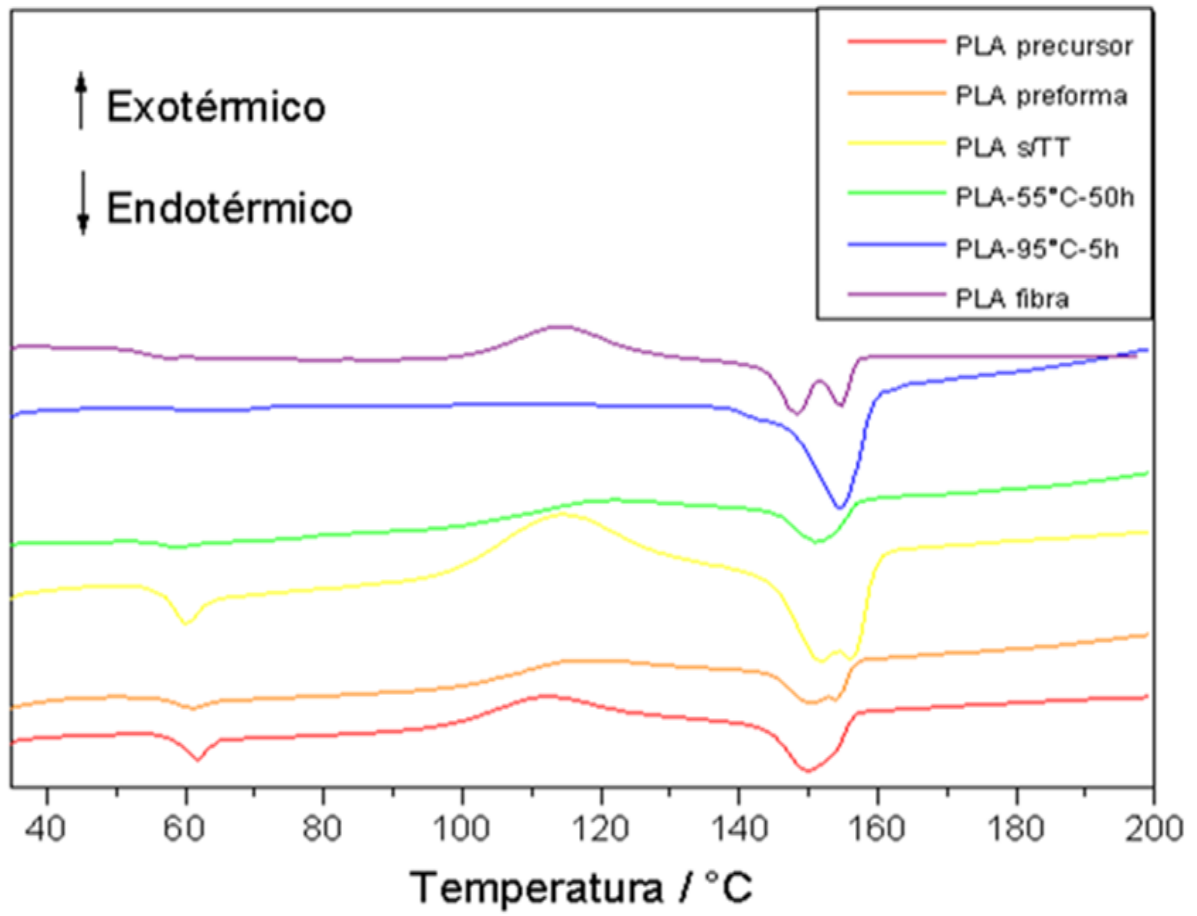
Foram obtidas as curvas de análise térmica do polímero em diferentes fases do processo, com e sem tratamento térmico (TT) visando determinar as temperaturas características deste e seu comportamento durante a variação de temperatura, pois, sendo um termoplástico, pode deformar com a mudança de temperatura (SÖDERGÅRD; STOLT, 2002). A calorimetria exploratória diferencial foi feita para o PLA utilizado na impressão da preforma (PLA precursor) para determinar as temperaturas características do polímero ($T_g = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $T_p = 114\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 143\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_f = 152\text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, foi realizado DSC de amostras de PLA em diferentes partes do

processo e após a TT para determinar a influência da temperatura no processo, utilizando então o PLA da preforma logo após a impressão (PLA preforma), o PLA de uma preforma em TT por 50 h a 55 °C, uma temperatura próxima de sua T_g (PLA-55°C-50h), o PLA de uma preforma em TT por 5 h a 95 °C, uma temperatura entre a T_g e a T_p (PLA-95°C-5h), o PLA da fibra produzida após puxamento da preforma (PLA fibra) e o PLA de uma preforma deixada a temperatura ambiente, uma temperatura abaixo da T_g , por 50 h (PLA s/TT). As curvas obtidas são mostradas na Figura 23 e as temperaturas características dos polímeros foram resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Temperaturas características das amostras de polímero depois de diferentes TT.

Amostra	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
PLA precursor	62	115	150
PLA preforma	60	112	152-157
PLA s/ TT	61	116	155-158
PLA-55°C-50h	-	-	157
PLA-95°C-5h	-	-	158
PLA-fibra	59	113	155-158

FONTE: elaborado pelo autor.

Figura 23 – Curvas de análise térmica para as amostras de polímero depois de diferentes TT.

FONTE: elaborado pelo autor.

Analisando os dados coletados percebeu-se que logo após a impressão (PLA preforma) a preforma possui uma mudança de linha base suave na T_g e um pico de cristalização perceptível, mas pouco proeminente, indicando um caráter mais cristalino (plástico). Porém, após permanecer em temperatura ambiente por 50 h (PLA s/TT) o pico de cristalização torna-se mais proeminente, indicando que o polímero voltou a sua forma vítrea. Com TT em temperatura acima da T_g por pouco tempo, ou em temperatura abaixo da T_g por grande quantidade de tempo, o polímero tende a cristalizar e por esta razão não foi observado a presença de T_g nas amostras tratadas.

Essa é uma característica conhecida dos termoplásticos chamada de “Equivalência Tempo-Temperatura”. Ela implica que o comportamento viscoelástico a uma dada temperatura pode ser relacionado para uma outra temperatura apenas por um deslocamento na escala de tempo. Um acréscimo na temperatura aumenta a movimentação das moléculas permitindo que o sistema volte a posição de equilíbrio mais rapidamente. Em temperaturas mais baixas esse tempo é maior do que temperaturas maiores (CANEVAROLO Jr., 2010).

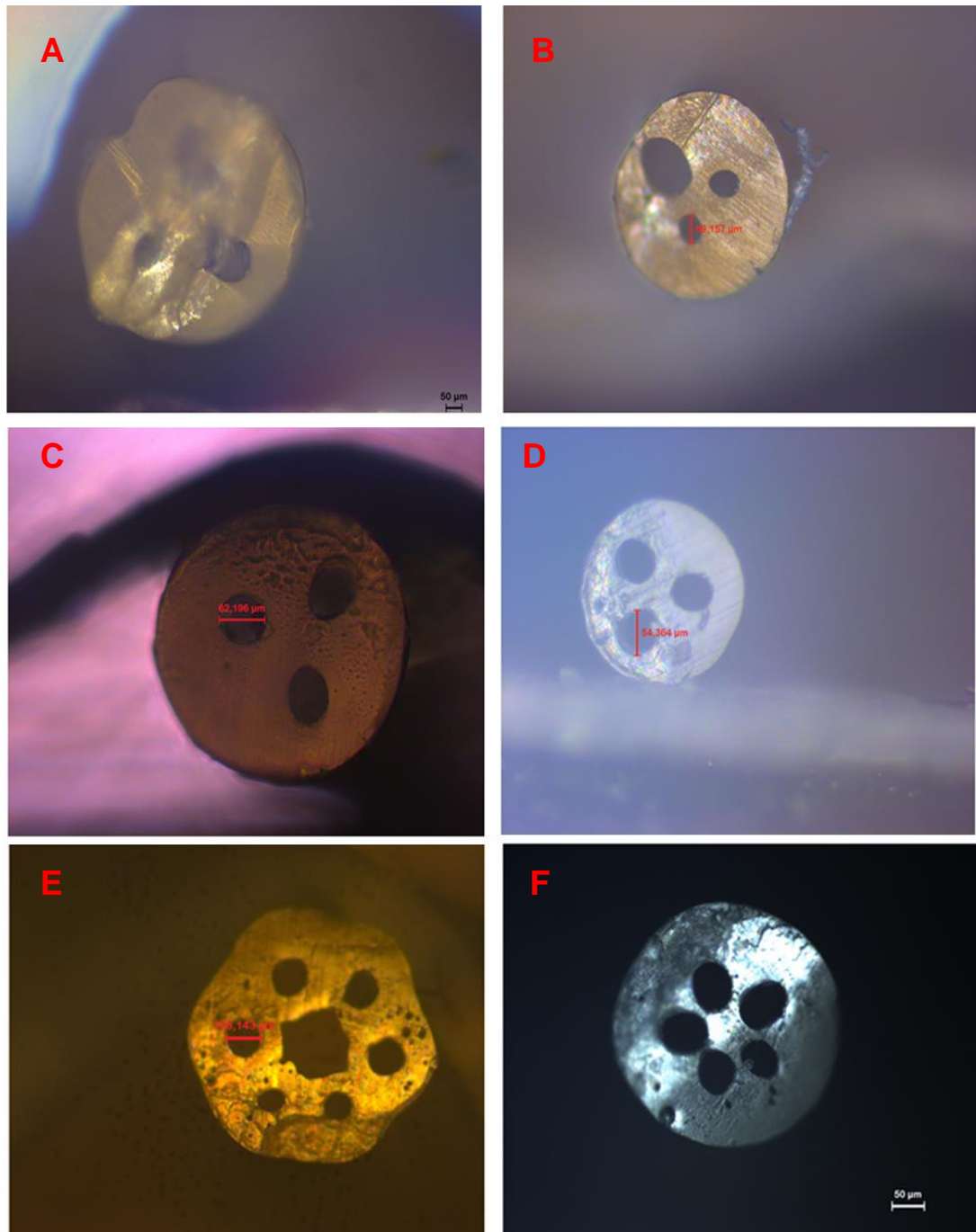
Para o puxamento da fibra, foi realizado um pré-tratamento da preforma em uma estufa a 35 °C por 24 h para garantir que não houvesse variação de temperatura. Apesar de trabalhos posteriores sugerirem a aplicação de aquecimento em câmara à vácuo (COOK, 2015), isso não foi necessário para a preforma de PLA, sendo uma estufa com ventilação suficiente para que não houvesse cristalização da preforma.

6.4 Puxamento das fibras

Um estudo sistemático foi realizado para determinar as melhores condições de puxamento da preforma polimérica e, conseqüente, obtenção das fibras. A Figura 24 mostra diversos testes de puxamento, onde foram modificadas as temperaturas e as velocidades de puxamento. As fibras produzidas foram levadas ao microscópio óptico Leica para análise da estrutura. O corte transversal foi feito utilizando uma lâmina fina de aço para garantir que a superfície da fibra ficasse plana.

A melhor condição de puxamento definiu-se com temperatura de puxamento (T_{px}) 160 °C, taxa de aquecimento 2 °C/min com uma velocidade de puxamento (v_{px}) de 2 mm/s. Após utilizar as condições de impressão e puxamento citadas acima, as fibras mantiveram a forma da preforma como mostrado na Figura 25.

Figura 24 – Microscopia óptica de diferentes fibras, em diferentes partes da pesquisa.



Legenda:

A: Puxamento em junho de 2016. Teste de corte transversal. $T_{px}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{px}=2\text{ mm/s}$

B: Puxamento em setembro de 2016. $T_{px}=150\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{px}=2\text{ mm/s}$

C: Puxamento em outubro de 2016. $T_{px}=155\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{px}=4\text{ mm/s}$

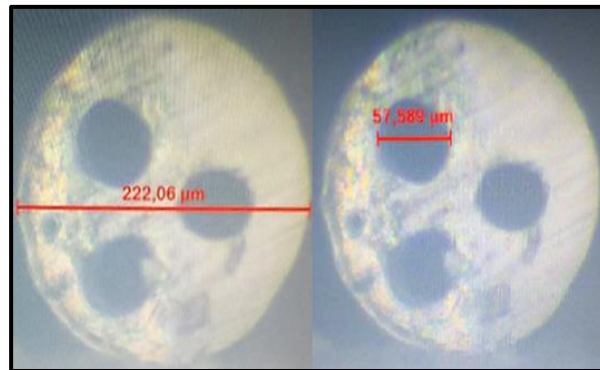
D: Puxamento em outubro de 2016. $T_{px}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{px}=2\text{ mm/s}$.

E: Puxamento em novembro de 2016. $T_{px}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{px}=1\text{ mm/s}$.

F: Puxamento em fevereiro de 2017. $T_{px}=160\text{ }^{\circ}\text{C}$; $v_{px}=2\text{ mm/s}$.

FONTE: elaborado pelo autor.

Figura 25 - Microscopia óptica de uma das fibras puxadas.



FONTE: elaborado pelo autor.

A preforma passou de 14 mm para 222,06 μm de diâmetro sem perder sua forma. Uma mudança na ordem de 60 vezes de seu tamanho, sem a necessidade de pressurização da torre, apenas modificando a velocidade de puxamento, demonstrando assim que a metodologia proposta para obtenção de fibras usando a tecnologia 3D é viável

6.5 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

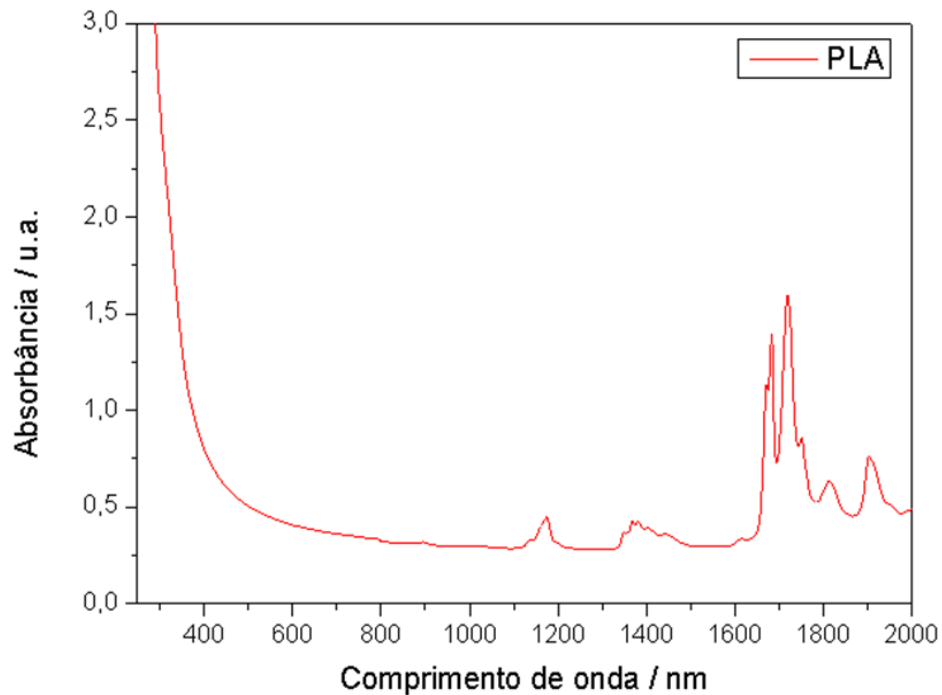
Para determinar as janelas de transmitância do PLA, onde o material terá a menor perda óptica, foi realizada a caracterização utilizando um espectrofotômetro no intervalo de 200 a 2000 nm. Um pequeno pedaço circular de PLA com 1 cm de raio e 1 cm de espessura foi impresso para a análise. Como mostrado na Figura 26, observou-se que na região do visível e início do infravermelho (400-900 nm) o PLA possui baixa absorbância, o que favorece seu uso como fibra óptica na região do visível.

Os picos de absorção no infravermelho próximo foram atribuídos como os harmônicos dos estiramentos dos componentes da cadeia do polímero de ácido láctico (SHINZAWAA, 2014), como $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$ e $\text{C}=\text{O}$, conforme indicado na Tabela 2.

Também pode-se observar a existência de janelas de absorção entre 1200-1320 nm e 1490-1600 nm. Essas regiões de baixa absorção são de grande importância em fotônica pois são utilizadas para a preparação de lasers e amplificadores para sistemas de telecomunicações no caso de vidros (KASSAB et al., 2009; YANG et al., 2008; INOUE et al., 2000), principalmente, na região de 1,55 μm . Uma possibilidade futura para as fibras de PLA.

Após a análise de absorvância, o polímero foi levado para o M-Lines para determinação de seu índice de refração, obtendo o resultado de $n=1,47$.

Figura 26 – Espectro de absorvância do polímero PLA.



FONTE: elaborado pelo autor.

Tabela 2 - Atribuição das absorções do PLA observadas na espectroscopia na região do infravermelho médio.

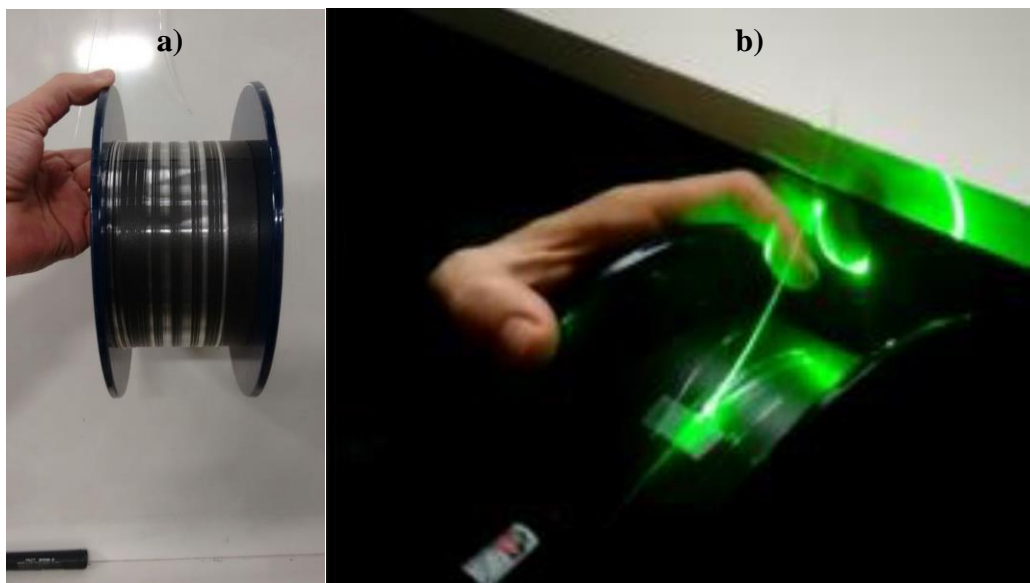
Banda		Atribuição
nm	cm ⁻¹	
1175,2	8509	v -CH ₂
1375,2	7272	v -OH
1617,6	6182	v -CH ₂
1682,4	5944	v -CH ₂
1721,6	5809	v -CH ₂
1753,6	5703	v -CH ₂
1817,6	5502	v -CH ₂
1868,0	5353	v -CH ₂
1914,4	5224	v -C=O
1960,8	5100	v -C=O

FONTE: elaborado pelo autor.

6.6 Transmissão

Teste preliminares foram realizados na fibra, indicando sua capacidade para transmissão de luz em determinados comprimentos de onda. Utilizando um laser contínuo de comprimento de onda de 532 nm e potência de 200 mW, observou-se que a fibra tinha potencial de transmitir luz, como mostra a Figura 27.

Figura 27 – a) fibra recém puxada; b) transmissão da fibra utilizando um laser em $\lambda=532$ nm e potência de aproximadamente 200 mW.

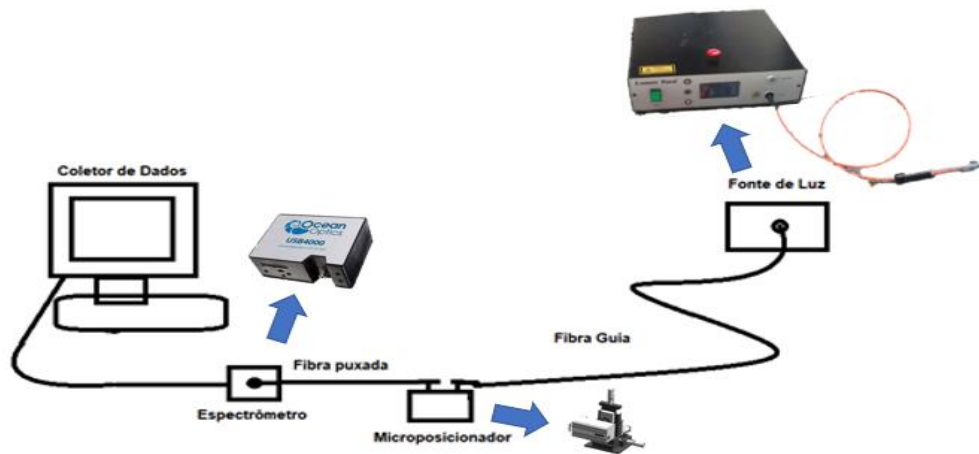


FONTE: elaborado pelo autor.

Para uma medição de transmissão mais precisa foi montado um aparato numa mesa óptica para que o posicionamento da fibra possa ser gerenciado com precisão para garantir um bom acoplamento com o laser.

Para medir a transmissão das fibras, utilizou-se um laser $\lambda=980$ nm com uma potência de 325 mW, como o sinal do laser transmitido através de uma fibra guia que foi acoplada à POF (fibra puxada) utilizando um micro-posicionador. A outra ponta da fibra estava acoplada a um espectrômetro USB4000 da Ocean Optics® e este a um computador coletor de dados, conforme o esquema mostrado na Figura 28. O comprimento das fibras para essa medida foi de 15 cm, onde, a olho nu, era possível ainda ver transmissão.

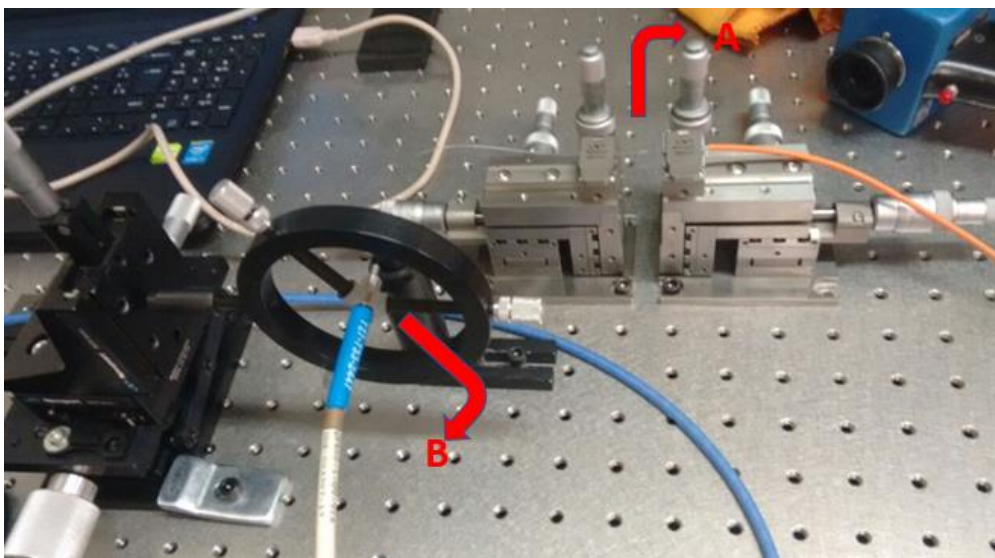
Figura 28 – Esquema utilizado para medir a transmissão da fibra.



FONTE: elaborada pelo autor.

Durante a montagem da mesa, a fibra foi colocada de forma curva para garantir que a luz que entrasse pela sua ponta estaria sendo transmitida pela fibra, até atingir a fibra receptora do espectrômetro. Este procedimento foi realizado para evitar que a luz captada pela fibra do espectrômetro não fosse proveniente de luz espalhada ou evanescente. A Figura 29 demonstra esse acoplamento. Em **A** uma extremidade da fibra é acoplada à fibra do laser em 980 nm, em **B** a outra ponta da fibra (perpendicular) é acoplada com a fibra do espectrômetro.

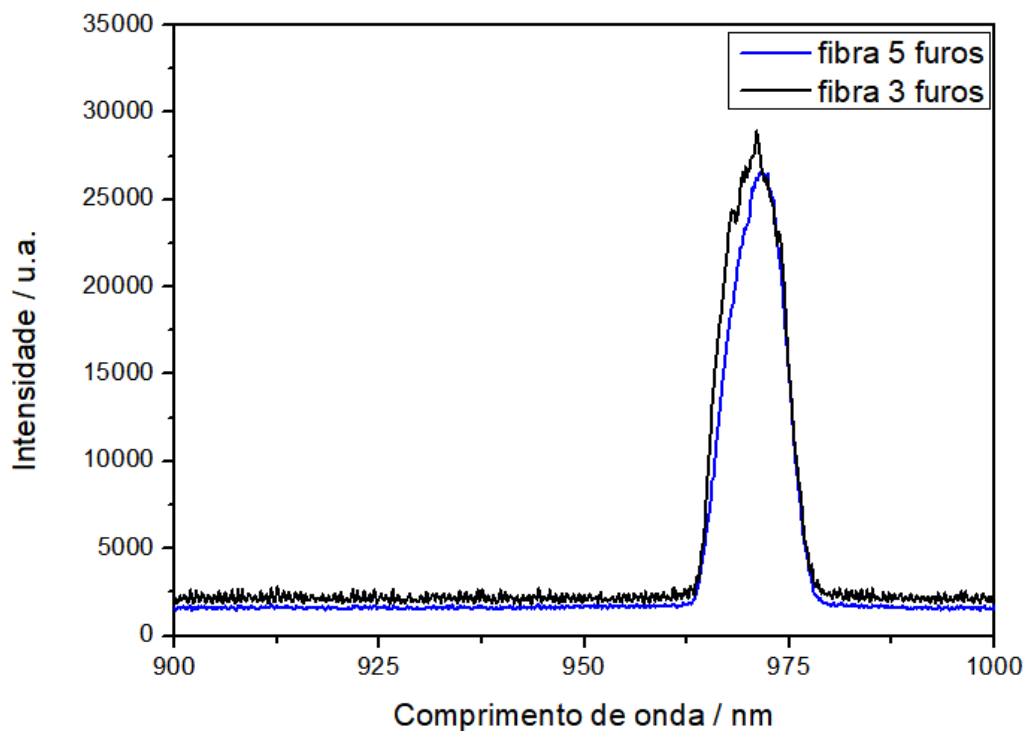
Figura 29 – Detalhe da mesa óptica com o acoplamento da fibra.



FONTE: elaborado pelo autor.

Comparando-se uma fibra com três furos e outra de cinco, ambas com o mesmo comprimento e praticamente o mesmo diâmetro, observou-se que ambas transmitiram o laser na mesma intensidade, como mostra a Figura 30. A fibra com três furos apresentou mais ruído transmitido do que a fibra de cinco furos, demonstrando a efetiva transmissão de luz em ambos os casos.

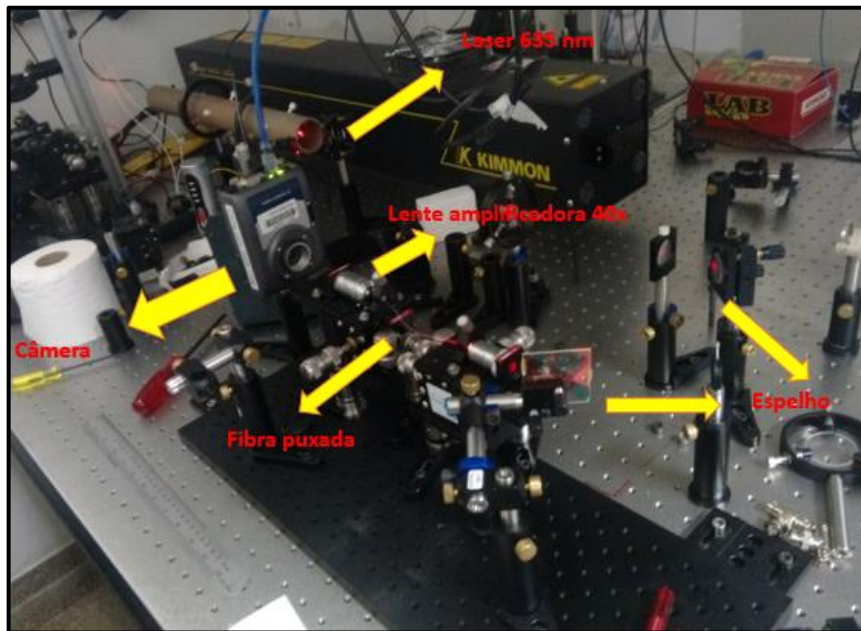
Figura 30 – transmissão do laser de $\lambda = 980$ nm pelas fibras de três e cinco furos.



FONTE: elaborado pelo autor.

Para determinar como a fibra transmite a luz e se os furos interferem na transmissão, foram realizadas medidas no laboratório do Grupo de Fotônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Carlos. Novamente, utilizou-se um sistema de acoplamento como mostrado na Figura 31. Um laser de 635 nm com 300 mW de potência é direcionado até uma lente de acoplamento. Essa lente foi acoplada as fibras puxadas, cada uma com 15 cm de comprimento. As fibras foram colocadas em curvas, para garantir que a luz seja proveniente apenas da transmissão da fibra. A luz transmitida pela fibra é direcionada a uma lente objetiva, que projeta o perfil do feixe em uma câmera, para a observação dos modos.

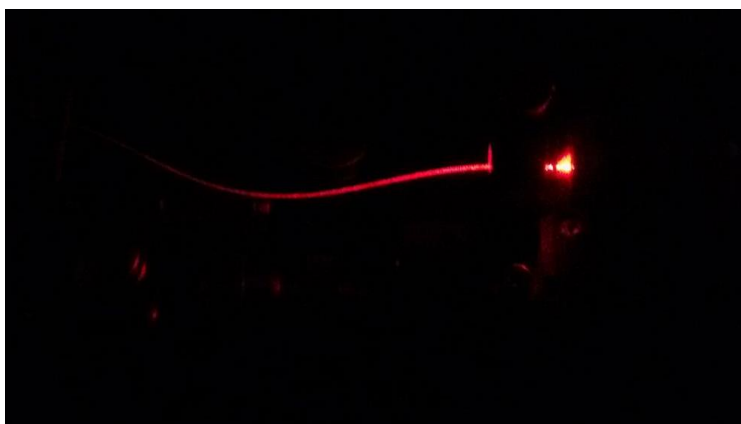
Figura 31 – Sistema para analisar a transmissão das fibras.



FONTE: elaborada pelo autor.

O tamanho de 15 cm foi escolhido, pois foi o mínimo de transmissão observado a olho nu. Como mostra a Figura 32, a fibra transmite a luz proveniente do laser.

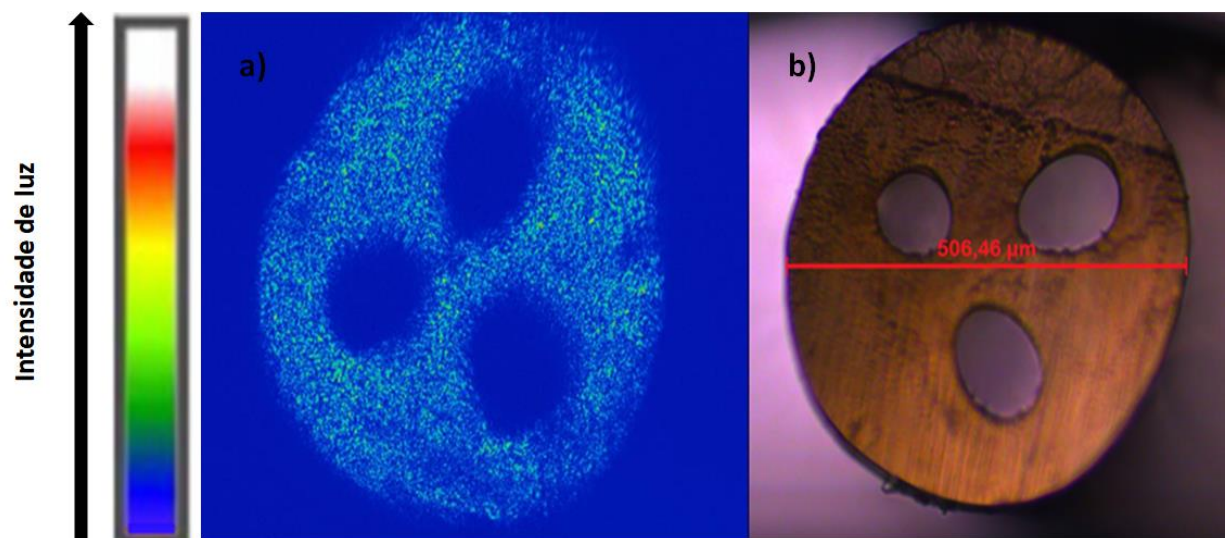
Figura 32 – Detalhe da fibra puxada transmitindo a luz do laser 635 nm.



FONTE: elaborado pelo autor.

Pela imagem da câmera foi possível determinar como a fibra transmitia o sinal. A Figura 33 apresenta a imagem obtida pela câmera e a microscopia da fibra. Os pontos com cores mais quentes (vermelho, laranja e amarelo) mostram onde a luz é transmitida em maior intensidade. Percebe-se que para a fibra de três furos, a presença dos furos não interfere na transmissão da luz, sendo ela transmitida igualmente por toda a fibra polimérica.

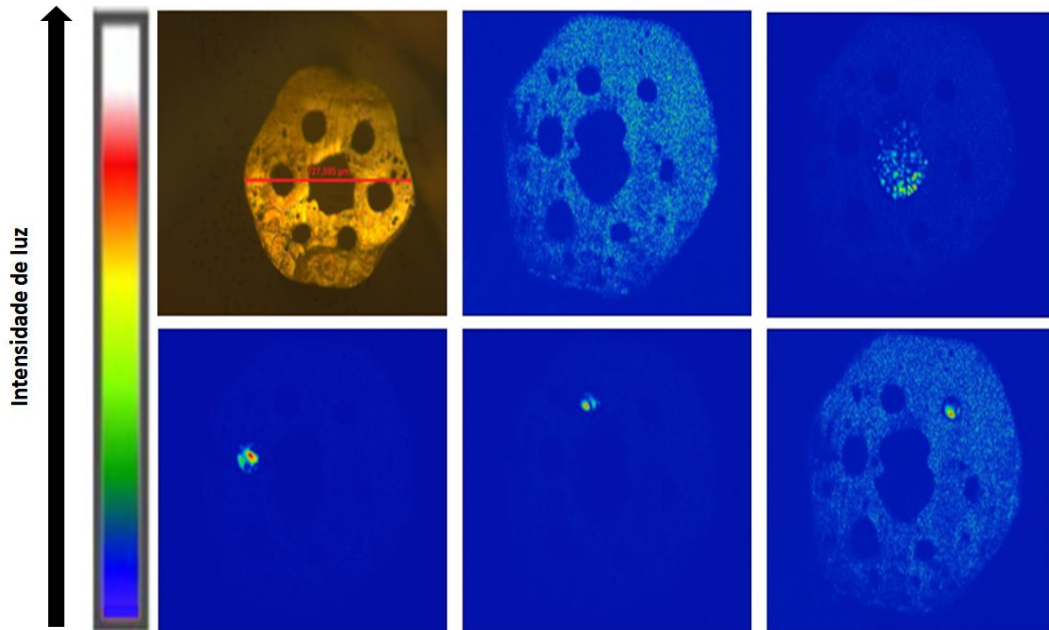
Figura 33 – a) Transmissão de uma fibra com três furos e **b)** sua microscopia óptica.



FONTE: elaborado pelo autor.

Isso não foi observado para todas as fibras. Numa fibra em específico, uma hexagonal com sete furos, ela apresentou um resultado contrário ao esperado. Apesar de conduzir pela fibra, seu máximo de transmissão foi observado pelos furos, como mostra a Figura 34, mesmo a fibra estando curvada.

Figura 34 – transmissão do laser 635 nm por uma fibra hexagonal com seis furos periféricos e um no centro.



FONTE: elaborada pelo autor.

6.7 Testes para sensoriamento

Um das aplicações pesquisadas foi a utilização das fibras na produção de sensores. Muitos sensores ópticos são constituídos de fibras ópticas com um material luminescente em sua extremidade (MANZANI, 2017). Esse material recebe um sinal de excitação, emite e essa luz emitida é transmitida de volta pela fibra. A intensidade de emissão pode variar dependendo das condições do ambiente, sendo possível analisar a intensidade do sinal e correlacionar com a propriedade medida. A Figura 35 representa esse esquema.

Figura 35 – Esquema de uma fibra óptica utilizada como parte de um sensor.



FONTE: elaborado pelo autor.

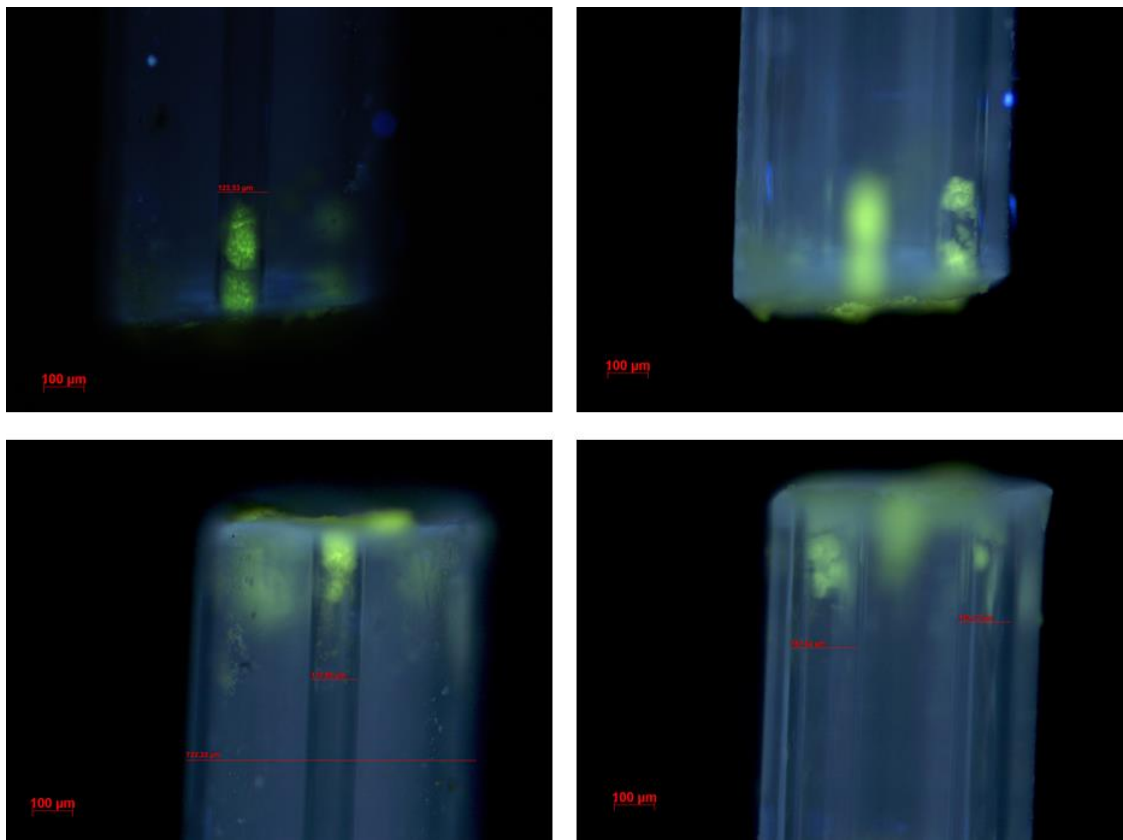
Dois diferentes materiais luminescentes foram utilizados para avaliar a possível aplicação das fibras de PLA impresso como sensor. A presença dos furos pode ser aplicada não só para o confinamento da luz na fibra, mas também permite a inserção do material luminescente na ponta.

O primeiro material estudado foi um sólido de coordenação misto, baseado no íon térbio de composição proposta $[Tb_3(C_3O_4)(C_5N_2O_4)(H_2O)_4]$, sensível a CO_2 , sob excitação no UV ($\lambda_{exc} = 380$ nm) e com emissão na região do verde ($\lambda_{emi} = 585$ nm), fornecido pelo Grupo de Química de Coordenação e Organometálicos do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (ARROYOS, 2017). O segundo material foi um vidro germanato de composição $PbO-GeO_2-Bi_2O_3-Ga_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3-Tm_2O_3$ (38,7% - 19,3% - 24,1% - 14,4% - 0,4% - 2,7% - 0,4%), sensível a temperatura, com $\lambda_{exc} = 980$ nm e $\lambda_{emi} = 580$ nm (emissão por *up-conversion*), fornecido pelo Laboratório de Vidros Especiais do Instituto de Química.

Para a inserção desses materiais na fibra, foi determinado o tamanho de partícula. Os diâmetros dos furos das fibras variam entre 150 e 50 μm , desta forma as partículas desses materiais precisam ser menores que estas dimensões. No caso do sólido de coordenação, suas partículas possuíam 2 μm de diâmetro, podendo ser utilizadas diretamente na fibra. O vidro foi moído até a granulometria de 10 μm separado por peneiramento. A inserção foi realizada adicionando os materiais separadamente em duas fibras, mergulhando a extremidade da fibra no material particulado.

No caso do sólido de coordenação, depois de inserido na extremidade da fibra, foram realizadas microscopia óptica para verificar a eficiência da inserção do material. A Figura 36 mostra o material inserido na fibra de três furos com eles preenchidos. Foi utilizado luz ultravioleta para evidenciar a emissão do material inserido na fibra. A imagem obtida por um microscópio de fluorescência Zeiss Axiolmage acoplado com câmera AxioCam ICc3 e fotos processadas pelo programa AxioVision 4.8. do Laboratório de Bioquímica e Biologia Molecular de Microorganismos do Instituto de Química – UNESP.

Figura 36 – Fibra de três furos com material luminescente inserido, analisada por microscopia de fluorescência.

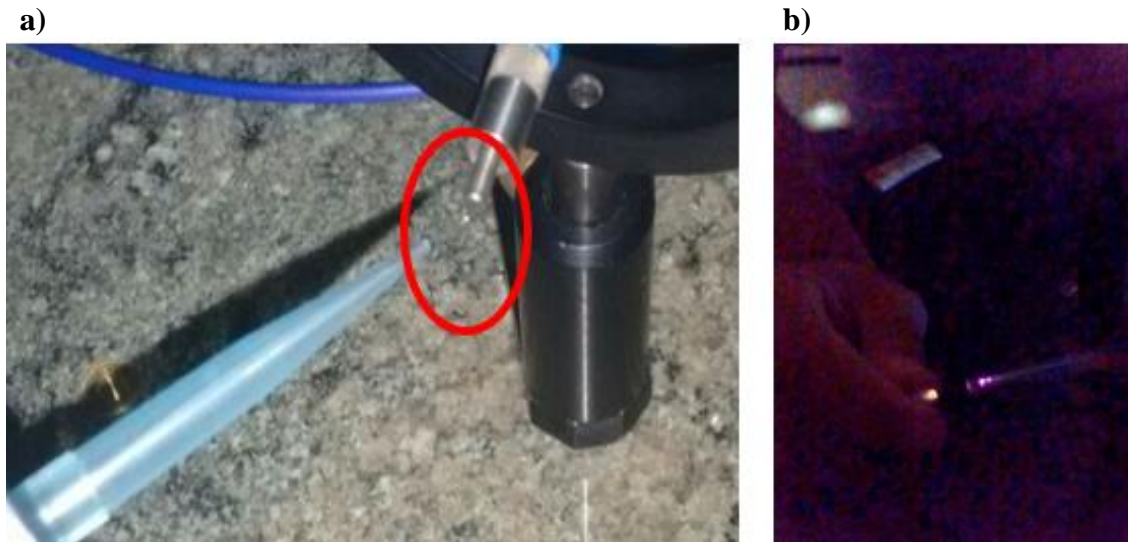


FONTE: elaborado pelo autor.

Para determinar se a fibra conseguiria transmitir a luz emitida pelo material luminescente, o mesmo aparato utilizado para evidenciar a transmissão da fibra com o espectrômetro foi utilizado, porém dessa vez a fibra continha o material luminescente inserido na sua extremidade de entrada de luz. No caso do sólido de

coordenação, foi utilizado um laser 380 nm. A outra extremidade da fibra foi acoplada ao espectrômetro, onde o sinal seria recebido e avaliado se a transmissão foi eficiente. A Figura 37 mostra a ponta da fibra puxada com o material luminescente inserido e a emissão.

Figura 37 – a) Fibra puxada com material luminescente inserido em sua ponta, acoplada ao laser 380 nm, b) demonstrando sua emissão.

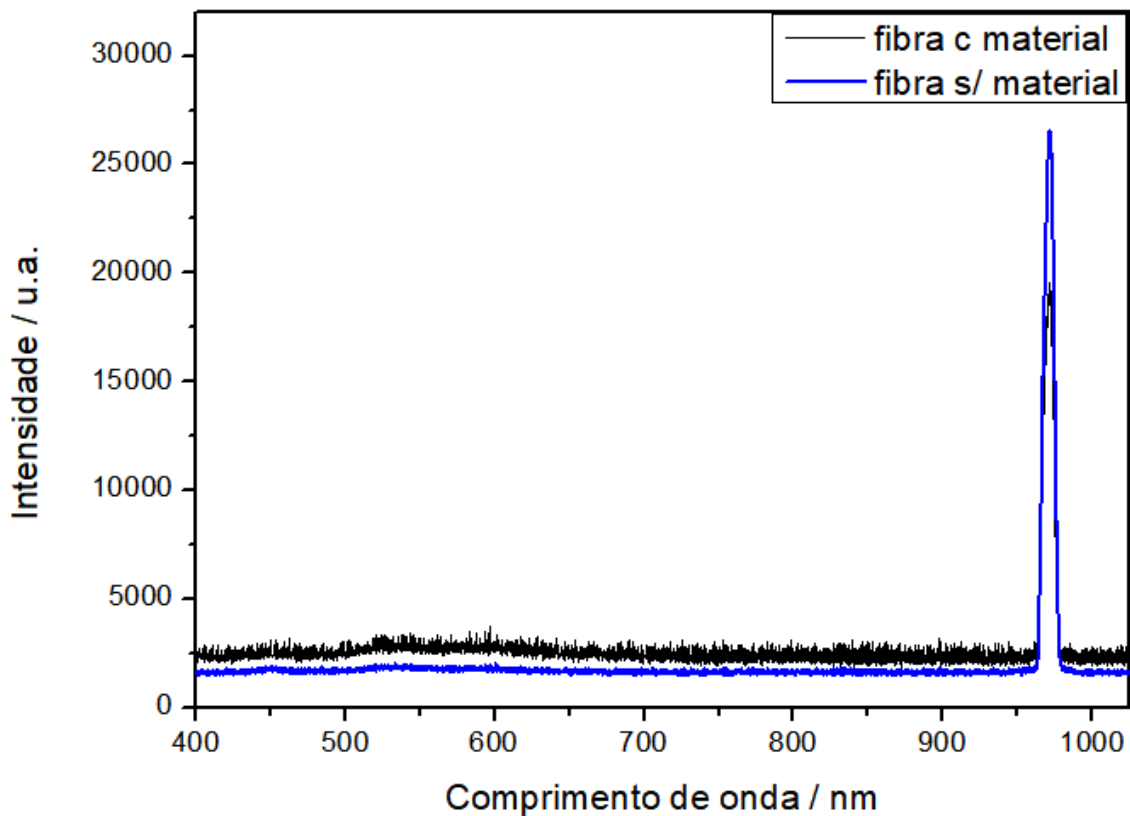


FONTE: elaborado pelo autor.

Apesar da emissão ser evidenciada a olho nu, o sinal não foi percebido pelo espectrômetro, mesmo com o aumento da potência do laser, de 325 para 1000 mW, o tempo de integração do equipamento e tempo de medida. Isso indicou que possivelmente o sinal do material é muito pequeno e é totalmente perdido enquanto é transmitido pela fibra. Como o espectrômetro não é sensível a comprimentos de onda abaixo de 400 nm, não foi possível determinar se o laser estava sendo transmitido pela fibra.

O mesmo teste foi realizado utilizando o vidro germanato como material luminescente. Desta vez foi utilizado um laser em $\lambda = 980$ nm como fonte de excitação. A Figura 38 mostra que após adição do material, a transmissão total da fibra diminuiu e não há evidência da emissão do vidro germanato em 550 nm.

Figura 38 – Transmissão de luz pela fibra com e sem material luminescente inserido.



FONTE: elaborado pelo autor.

Utilizou-se também a abordagem de medir a transmissão por *back-step*, ou seja, posicionar a ponta da fibra com material inserido acoplada com o espectrômetro e a outra ponta, sem material, acoplada com o laser. Esse resultado indicaria se a luz transmitida pela fibra era suficiente para que ocorresse a excitação dos materiais. Novamente não foi observada a luminescência no espectrômetro, nem luminescência detectada visualmente. Um indicativo que a atenuação da fibra polimérica é alta.

7 PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Neste trabalho foram projetadas preformas poliméricas com geometrias complexas usando diversos softwares. As preformas foram posteriormente impressas usando uma impressora 3D, demonstrando a viabilidade desse processo. A melhor condição de impressão foi uma velocidade de impressão de 60 mm/s, com uma resolução de 0,1 mm, $T_{ex} = 200\text{ °C}$, $T_{bed} = 50\text{ °C}$, impressa verticalmente, com tempo total de impressão variando de 12-15 h.

Realizou-se um estudo para determinar as melhores condições de puxamento das preformas e obtenção das fibras, com a melhor condição sendo uma taxa de aquecimento do forno com a preforma já posicionada de 2 °C/min , $T_{px} = 160\text{ °C}$ e $v_{px} = 2\text{ mm/s}$. Antes do puxamento a preforma fica em TT por 24 h a 35 °C para garantir que não ocorra a cristalização do material.

As fibras obtidas possuem boas propriedades ópticas e apresentam várias janelas de transmissão tanto no visível como no infravermelho próximo que permitem sua utilização como sensores.

As fibras, com geometrias diversas, podem ser preenchidas com materiais luminescentes e testes preliminares permitem dizer que é possível o guiamento da luz no interior das fibras, embora, melhorias devam ser realizadas para diminuir a perda. Estes resultados indicam que estas fibras podem ser utilizadas como sensores.

8 PERSPECTIVAS

Como esse método é totalmente novo, muito pouco se sabe sobre se a fabricação de fibras ópticas poliméricas é rentável. Conseguimos demonstrar que houve a transmissão de luz e para finalizar o trabalho seria necessário realizar uma comparação entre diferentes polímeros transparentes que podem ser impressos para determinar se a alta atenuação é devido a técnica ou do polímero. A utilização das fibras produzidas como sensores também precisa ser desenvolvida, com melhor inserção do material luminescente na fibra ou utilizando outro tipo de polímero, visando comprovar os resultados obtidos nesta dissertação.

9 REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, F. M. **Estudo e projeto de melhoria em máquina de impressão 3D**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- ARROYOS, G.; et al. New highly luminescent mixed coordination solid based on terbium (III). In: **5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials**, 2017, Lisboa, Portugal: Elsevier, 2017.
- BATES, R. J. **Optical Switching and Networking Handbook**. New York: McGraw-Hill. p. 10. ISBN 0-07-137356-X, 2001.
- BLAKENSHIP M.; DENEKA C. The outside vapor deposition method of fabricating optical waveguide fibers. **IEEE J. Quantum Electron.**, v.18, pp.1418-1423, 1982.
- CANEVAROLLO Jr., S. V., **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Ed 3. ISBN 85-88098-10-5. 2010
- COGNOLATO, L. Chemical Vapour Deposition for Optical Fibre Technology. **Journal de Physique IV Colloque**, , 05 (C5), pp.C5-975-C5-987. 1995.
- COOK, K. et al.; Air-structured optical fiber drawn from a 3D-printed preform. **Optics Letters**. Vol. 40, No. 17. p. 3966-3969. 2015
- COOK, K.; et al. Step-index optical fiber drawn from 3D printed preforms. **Optics Letters**. Vol. 41, No. 19. p. 4554-4557. 2016
- CRUMP, S. S. **Apparatus and method for creating three-dimensional objects**. Stratasy, Inc. US5121329 A. 30 out. 1989
- DUMBAUGH, W. R. Heavy metal oxides glasses containing Bi₂O₃. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 27, n. 3, p. 119-123, 1986.
- ENCYCLOPEDIA BRITANNICA, INC. **Fibre-Optic Cable**. Eletric conductor. Disponível em < <https://www.britannica.com/technology/fiber-optic-cable>>. Acesso em Jan. 2018.
- FUJIWARA, E. **Processo automatizado para fabricação de preformas aplicado a fibras ópticas mantenedoras de polarização para sensores fotônicos**. 101 f. Dissertação (Engenharia Mecânica). Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2009
- GEITTNER, P.; LYDTIN, H. Manufacturing optical fibers by the PCVD process. **Philips Tech. Rev.** (Netherlands), vol. 44. pp. 241-249. 1989.
- GROH, W. Overtone absorption in macromolecules for polymer optical fibers. **Makromol. Chem.**, 189 (12), 2861–2874. 1988

- GRONKBOT 3D Printing. **3D Printer Basics**. 2013. Disponível em <<https://gronkwena.wordpress.com/2013/04/18/3d-printer-basics/>>. Acesso em jan. 2018
- HECHT, J., **City of Light: The Story of Fiber Optics**, Oxford University Press. p. 14. 2004.
- HOPKINS, H. H.; Kapany, N. S. "A flexible fibrescope, using static scanning". **Nature**. 173 (4392): 39–41. 1954.
- HULL, C. W. **Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography**. Uvp, Inc. US 4575330 A. 8 ago. 1984
- INOUE, H. et al. Ultrafast optical switching in a silver nanoparticle system. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 9A, p. 5132-5133, Sept. 2000.
- IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.
- IZAWA T. Early days of VAD process. **IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.**, v.6, (6), pp.1120-1227, 2000.
- IZAWA T., SUDO S. **Optical Fibers: Materials and Fabrication**. Tokyo: KTL **Scientific Publishers**, 186p. 1987.
- JABLONOWSKI, D. P. Fiber manufacture at AT&T with the MCVD process. **J. Lightwave Technol.**, v.LT-4, (8), pp.1016-1019, 1986.
- KAINO, T., FUJIKI, M., NARA, S. Low-loss polystyrene core-optical fibers. **J. Appl. Phys.**, 52 (12), 7061–7063. 1981
- KAINO, T., JINGUJI, K., NARA, S. Low loss poly(methylmethacrylate - d8) core optical fibers. **Appl. Phys. Lett.**, 42 (7), 567–569. 1983
- KAINO, T.; FUJIKI, M.; JINGUJI, K. Preparation of plastic optical fibers. **Rev. Electr. Commun. Lab.**, 32 (3), 478–488. 1984
- KASSAB, L. R. P. et al. Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 101912-101912/3, 2009.
- KODAMA, H. A Scheme for Three-Dimensional Display by Automatic Fabrication of Three-Dimensional Model. **IEICE Transactions on Electronics** (Japanese Edition), vol. J64-C, No. 4, pp. 237–41, abr. 1981
- KODAMA, H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer. **Review of Scientific Instruments**, Vol. 52, No. 11, pp. 1770–73, nov. 1981
- KOIKE, Y. **Fundamentals of Plastics Optical Fibers**. WILEY-VCH 2015

- KROHN, D. A. **Fibre Optic Sensors: Fundamentals and Applications**, Instrument Society of America, third edition, ISBN 1-55617-714-3, 2000.
- LE MÉHAUTÉ, A.; DE WITTE, O.; ANDRÉ, J. C. **Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle**. National De La Propriété Industrielle. 2567668A1. 16 jul .1984
- LI, S. M.; GARREAU, H.; VERT, M. Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly(α -hydroxy acids) in aqueous media, Part 3: influence of the morphology of poly(L-lactic acid), **J. of Mater. Sci.: Mater. in Med.** v.1, p. 198-206, 1990.
- MANZANI, D. et al. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass. **Scientific Reports**. DOI: 10.1038/srep41596. 2017
- MOUSSION, A. **Interview d'Alain Le Méhauté, l'un des pères de l'impression 3D**. Primante 3D. 2014. Disponível em <<http://www.primante3d.com/inventeur/>>. Acesso em jan. 2018
- NALIN, M.; MANZANI, D. Fibras ópticas. **Química Viva**. Conselho Regional de Química – IV Região. 2014. Disponível < http://www.crq4.org.br/qv_fibrasopticas>. Acesso em Jan. 2018.
- NTT. World Record One Petabit per Second Fiber Transmission over 50-km: Equivalent to Sending 5,000 HDTV Videos per Second over a Single Fiber. **Nippon Telegraph and Telephone Corporation**. Fujikura Ltd. Hokkaido University. 2012.
- OLIVEIRA, R; et al. Multiparameter POF Sensing Based on Multimode Interference and Fiber Bragg Grating. **Journal of Lightwave Technology**. vol. 35, no. 1, 2017
- POLLEY, A.; RALPH, S.E. Mode coupling in plastic optical fiber enables 40-Gb/s performance. **IEEE Photonics Technol. Lett.**, 19 (16), 1254–1256. 2007.
- RAMASWANI, R.; SIVARAJAN, K.; SASAKI, G. **Optical Networks: A Practical Perspective**, 3rd Edition. Morgan Kaufmann, 2010.
- REDDY, S.; MADHAVA, V.; REDDY, C. S. 3-D Printing Technologies and Processes - A Review. **IOSR Journal of Engineering**. ISSN: 2250-3021, ISSN (p): 2278-8719. Vol. 07, Issue 09. 2017
- SCHULTZ, P. C. Fabrication of optical waveguides by the outside vapor deposition process. **Proc.IEEE**, v.68, (10), pp.1187-1980, 1980.
- SHINZAWAA, H.; et al. Near-infrared (NIR) imaging analysis of polylactic acid (PLA) nanocomposite by multiple-perturbation two-dimensional (2D) correlation spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1069 p. 171–175. 2014

- SILVA, C. C. **TecMundo**. Disponível em <<https://www.tecmundo.com.br/produto/126632-futuro-impressoras-3d-elas-mudar-vida.htm>>. Acesso em fev. 2018.
- SILVA, M. C. C. **Estudo fundamental da interação de nanopartículas metálicas com íons terras raras em vidros e vitrocerâmicas para aplicações na região do infravermelho**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.
- SÖDERGÅRD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science**. 27 (6): 1123–1163. doi:10.1016/S0079-6700(02)00012-6. 2002
- STRATASYS INC. **Stratasys, Inc., History**. Disponível em <<http://www.fundinguniverse.com/company-histories/stratasys-inc-history>>. Acesso em jan. 2018.
- TAUFIK, M.; Jain, P. K. Additive Manufacturing: Current Scenario. Proceedings of International Conference on: Advanced Production and Industrial Engineering – **ICAPIE-2016**: 380–386. 2016
- THE NOBEL FOUNDATION. **The Nobel Prize in Physics 2009**. Disponível em <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2009/press.html>. 2009. Acesso em Jan. 2018.
- TYNDALL, J. **Notes of a course of nine lectures on light delivered at the Royal institution of Great Britain April 8-June 3, 1869**. London, Longmans. p. 17. 1870.
- UNIVERSITY OF VIRGINIA. **Total Internal Reflection**. A Physical Science Activity. Physics Department. Disponível em <<http://galileo.phys.virginia.edu/outreach/8thgradesol/InternalReflection.htm>>. 2003. Acesso em Jan. 2018.
- YAMASHITA, T.; KAMADA, K. Intrinsic transmission loss of polycarbonate core optical fiber. **Jpn. J. Appl. Phys.**,32 (6A), 2681–2686. 1993
- YANG, X. et al. Depth profiles of Ag nanoparticles in silicate glass. **Applied Physics A**, v. 90, p. 465-467, Mar. 2008.