

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE FIBRAS ÓPTICAS
BIOPOLIMÉRICAS: CELULOSE E SEDA**

CAROLINE FARIA PADILHA

SÃO CARLOS -SP
2022

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE FIBRAS ÓPTICAS BIOPOLIMÉRICAS: CELULOSE E SEDA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Caio Gomide Otoni



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Caroline Faria Padilha

RA: 627356

TÍTULO: Avaliação do potencial de fibras ópticas biopoliméricas: celulose e seda

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Caio Gomide Otoni

CO-ORIENTADOR(A):

DATA/HORÁRIO: 14/09/2022, 10h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Caio Gomide Otoni	10,0	9,5
Prof. Dr. Juliano Marini	10,0	9,5
Média	10,0	9,5

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Caio Gomide Otoni

Prof. Dr. Juliano Marini

À minha mãe, pelo apoio sem o qual nada seria possível.

RESUMO

Em função da sua biocompatibilidade e biodegradabilidade, os polímeros naturais são cada vez mais estudados para a fabricação de fibras ópticas. Visando a preservação ambiental e a sustentabilidade, o uso de fontes renováveis na produção destes materiais, assim como seu descarte e período de degradação, são de extrema importância. Neste sentido, a exploração dos atributos de biopolímeros, como a celulose e a seda, trouxe uma nova perspectiva para o futuro das fibras ópticas poliméricas, sua aplicação em sensores e na biomedicina. Este trabalho traz uma apresentação dos resultados reportados em diferentes estudos destes materiais, suas aplicações, limitações e capacidades. Os parâmetros básicos e princípios de funcionamento das fibras ópticas são inicialmente introduzidos, abordando brevemente na sequência as fibras tradicionais, e só então focando nos biopolímeros. A celulose e seus derivados destacam-se no desenvolvimento de sensores de fibra óptica, especialmente na detecção de variações da umidade. A fibroína da seda, por outro lado, é uma grande candidata para implantes, com sua alta biocompatibilidade e excelentes propriedades ópticas e mecânicas como fatores de sucesso para avanços na optogenética. Diversas variáveis, como os solventes e preparo da solução inicial, a técnica de produção e temperatura de processamento, influenciam diretamente as propriedades do material resultante, e precisam ser aprimoradas a fim de reduzir as perdas de propagação. Em síntese, ainda não foi definido o melhor método e material de fabricação dos guias de onda naturais, assim como a padronização e adaptação para a produção em larga escala. O potencial dos polímeros naturais na produção de fibras ópticas é nítido, mas tem um longo caminho a ser percorrido para seu total desenvolvimento.

Palavras-chave: Fibras ópticas poliméricas. Biopolímeros. Celulose. Seda. Biomedicina. Sensores.

ABSTRACT

Due to their biocompatibility and biodegradability, natural polymers are increasingly being studied for optical fiber manufacturing. Aiming at environmental preservation and sustainability, the use of renewable sources in the production of these materials, as well as their disposal and degradation period, are extremely important. In this way, the exploitation of the attributes of biopolymers, such as cellulose and silk, brought a new perspective to polymer optical fibers' future, their application in sensors and in biomedicine. This assignment presents the results reported in different studies of these materials, their applications, limitations and capabilities. The basic parameters and operating principles of optical fibers are introduced, briefly addressing the traditional fibers, and only then focusing on biopolymers. Cellulose and its derivatives stand out in the development of optical fiber sensors, especially for the detection of variations in humidity. Silk fibroin, on the other hand, is a great candidate for implants, with its high biocompatibility and excellent optical and mechanical properties as success factors for advances in optogenetics. Several variables, such as solvents and preparation of the initial solution, the production technique and the processing temperature, directly influence the resulting material properties, and need to be improved in order to reduce propagation losses. In conclusion, the best method and material for manufacturing natural waveguides, as well as the standardization and adaptation for large-scale production, has not yet been defined. The potential of natural polymers in the production of optical fibers is clear, but there is a long way to go for their full development.

Keywords: Polymer optical fibers. Biopolymers. Cellulose. Silk. Biomedicine. Sensors.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 PARÂMETROS BÁSICOS DAS FIBRAS ÓPTICAS	3
2.1 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO	3
2.2 TIPOS DE FIBRAS ÓPTICAS	5
2.2.1 Fibras Monomodo	5
2.2.2 Fibras Multimodo	6
2.3 PARÂMETROS DE TRANSMISSÃO	7
3 FIBRAS ÓPTICAS TRADICIONAIS E SEUS PROCESSAMENTOS	9
3.1 FIBRAS ÓPTICAS DE SÍLICA	9
3.2 FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS	10
3.3 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS	12
3.3.1 Fibras Ópticas Poliméricas de Índice Degrau	13
3.3.2 Fibras Ópticas Poliméricas de Índice Gradual	16
4 FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS BIOCAMPATÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS ..	19
4.1 HIDROGÉIS	19
4.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS	20
4.3 POLÍMEROS NATURAIS	21
4.3.1 Seda	22
4.3.2 Celulose	27
4.3.2.1 Carboximetilcelulose	29
4.3.2.2 Metilcelulose	31
4.3.2.3 Hidroxietilcelulose	33
4.3.2.4 Celulose Regenerada	34
5 APLICAÇÕES DAS FIBRAS ÓPTICAS BIOPOLIMÉRICAS	39
5.1 SENSORES	39
5.2 BIOMEDICINA	40
6 ANÁLISE CRÍTICA	42
CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Até a metade dos anos 70, os sistemas de telecomunicação transmitiam informação através de cabos de cobre, enquanto as fibras ópticas já desenvolvidas ainda apresentavam atenuação elevada. Em 1979, fibras de sílica com perdas de sinal de apenas 0,2 dB/km foram fabricadas, cuja associação a lasers ou diodos emissores de luz (LEDs) revolucionou o mercado da comunicação. Atualmente, mais de 80% das informações transmitidas a longas distâncias são transportadas por milhões de quilômetros de fibras ópticas (KUMAR; DEEN, 2014).

As fibras ópticas são guias de onda compostos por materiais dielétricos, imunes a interferências eletromagnéticas e capazes de suportar elevadas diferenças de potencial, dada a ausência de condutividade elétrica. Elas possuem menor diâmetro, são mais leves e seguras que os cabos de cobre, contam com baixas perdas de sinal e elevada capacidade de transmissão.

Embora sejam tradicionalmente feitas de vidro, sua substituição por materiais poliméricos traz diversas vantagens. Apesar da maior atenuação, as fibras ópticas poliméricas apresentam menor peso, maior flexibilidade, custo de fabricação mais baixo, e maior facilidade de manuseio e acoplamento entre cabos, podendo ser empregadas em aplicações a curtas distâncias.

Dada a crescente preocupação com a sustentabilidade e a preservação ambiental, o desenvolvimento de fibras ópticas poliméricas biodegradáveis e biocompatíveis tem ganhado atenção, com destaque para o uso de hidrogéis e polímeros naturais, como a celulose e a fibroína da seda, com potencial para aplicações em sensores e na biomedicina (WANG et al., 2021).

Como o polímero natural mais abundante disponível atualmente, a celulose atende a ambos os requisitos, com vantagens como seu baixo custo e sua alta capacidade de derivatização, possibilitando o desenvolvimento de fibras ópticas menos nocivas tanto ao ambiente quanto ao corpo humano, no caso de aplicações biomédicas.

A seda, por sua vez, tem sido usada na indústria têxtil por milhares de anos, mas somente nos últimos começou a atrair atenção da fotônica e optoeletrônica, dadas suas excelentes propriedades ópticas, mecânicas e biocompatibilidade. Para o

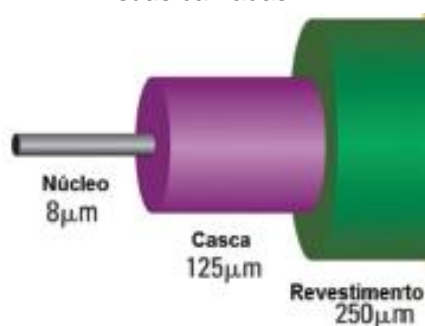
desenvolvimento dos guias de onda, a fibroína da seda das aranhas também pode ser utilizada (KUJALA et al., 2016).

Neste trabalho, são abordados os parâmetros básicos de funcionamento das fibras ópticas, as vantagens das fibras poliméricas em relação às de vidro, assim como as técnicas de fabricação mais comuns destes materiais. O foco, entretanto, é dado ao potencial das fibras ópticas biopoliméricas, provenientes dos dois polímeros naturais citados acima, apresentando os resultados de pesquisas realizadas, suas possíveis aplicações, e pontos de melhorias para torná-las competitivas.

2 PARÂMETROS BÁSICOS DAS FIBRAS ÓPTICAS

As fibras ópticas são guias de onda finos e cilíndricos, usados na transmissão de sinais ópticos. A fibra óptica convencional, conforme o modelo apresentado na Figura 1, é composta por três camadas coaxiais: um núcleo, com cerca de 8 μm de diâmetro; uma casca, de 125 μm ; e um revestimento polimérico, geralmente com 250 μm de diâmetro (PINTO; AMARAL; JANISSEK, 2014).

Figura 1 – Modelo básico da estrutura das fibras ópticas e as dimensões típicas dos diâmetros de suas camadas.



Fonte: Adaptado de PINTO; AMARAL; JANISSEK, 2014

Para que ocorra o transporte de luz no interior da fibra, é necessário que o índice de refração do núcleo seja maior que o da casca ou meio ao seu redor, possibilitando o confinamento dos feixes incidentes através do fenômeno da reflexão interna total, abordado a seguir.

2.1 PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO

A luz é uma onda eletromagnética, portanto não precisa de um meio material para se propagar. Contudo, propaga-se através de meios materiais com velocidade reduzida, já que os campos elétricos e magnéticos da onda induzem oscilações das partículas eletricamente carregadas, que por sua vez, produzem ondas eletromagnéticas secundárias. A superposição das últimas com a onda incidente altera as características da luz que se propaga no material, reduzindo sua velocidade. Consequentemente, o comprimento de onda da luz também é reduzido, enquanto a frequência permanece a mesma, por se tratar de uma característica intrínseca da fonte luminosa.

O índice de refração n de um determinado meio material é definido pela razão

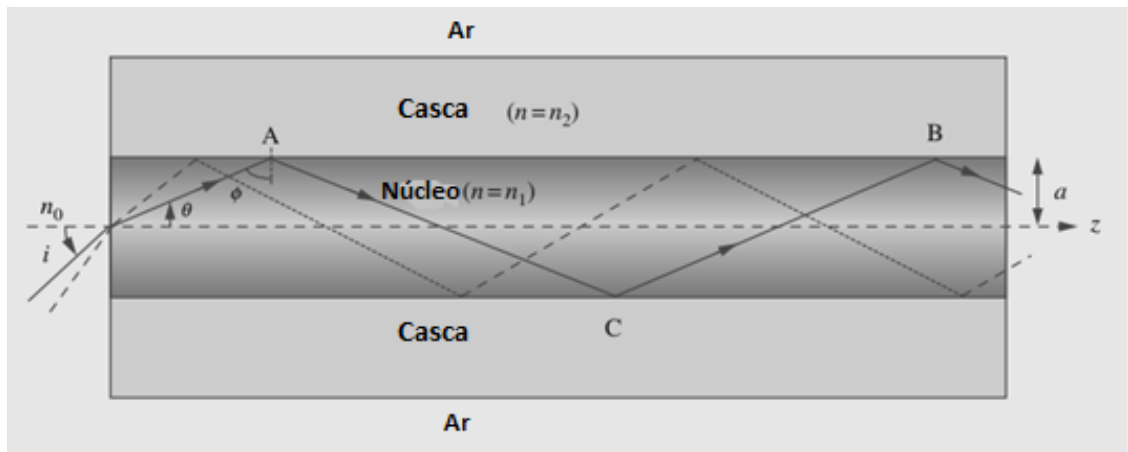
das velocidades de propagação da luz no vácuo (c) e no material (v), com $v \leq c$. Quando a luz muda de um meio de propagação 1 (n_1), atingindo a interface com um meio 2 (n_2), ela é parcialmente refletida, voltando para o meio inicial, enquanto a outra parte do raio incidente é refratada para o segundo meio (GHATAK; THYAGARAJAN, 2012).

Segundo a Lei de Snell, os raios luminosos incidentes no interior da fibra se afastam da normal devido à diferença entre os índices de refração dos meios, de acordo com a Eq. 1, onde n_0 é o índice de refração do ar, θ_i é o ângulo de incidência e θ_r é o ângulo do feixe refratado, ambos em relação à normal.

$$n_0 \text{ sen}\theta_i = n_1 \text{ sen}\theta_r \quad (1)$$

Para que ocorra a reflexão total em uma fibra óptica, como ilustrada pela Figura 2, é preciso que o índice de refração do núcleo seja maior que o da casca ($n_1 > n_2$). Além disso, aumentando-se o ângulo Φ de incidência na superfície interna, o raio refratado tende a se afastar da normal, chegando ao ponto em que formará um ângulo de 90° , sendo então paralelo à interface entre os meios (GHATAK; THYAGARAJAN, 2012).

Figura 2 – Reflexão total no interior de uma fibra óptica.



Fonte: GHATAK; THYAGARAJAN, 2012.

Neste caso, o ângulo incidente é denominado ângulo crítico ϕ_c , acima do qual nenhum feixe poderá atravessar para o outro lado, mantendo a luz confinada no meio mais refringente. O ângulo crítico é definido pela Eq. 2:

$$\text{sen}\varphi_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (2)$$

Logo, para ângulos de incidência superiores a φ_c , os feixes sofrerão diversas reflexões internas ao longo do comprimento da fibra, permitindo o transporte da luz. O ângulo máximo do feixe incidente para que a reflexão total ocorra é determinado pela associação das equações 1 e 2, e tendo em vista que os ângulos θ_r e φ são complementares, obtém-se que:

$$AN = n_0 \text{sen}\theta_i = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (3)$$

Na Eq. 3, AN é a abertura numérica, uma medida adimensional da capacidade da fibra óptica de confinar a luz incidente, de modo que ocorram as diversas reflexões internas totais e, conseqüentemente, sua propagação. Um maior valor de abertura numérica significa que mais luz pode ser coletada pela fibra, mas também aumenta a dispersão modal, o que limita a faixa de transmissão (MOREIRA, 2004).

2.2 TIPOS DE FIBRAS ÓPTICAS

A propagação da luz ao longo da fibra pode ser descrita em termos de ondas eletromagnéticas denominadas modos, sendo estes padrões de distribuição do campo eletromagnético. A fibra pode guiar um número discreto de modos, os quais devem satisfazer as condições limítrofes dos campos elétrico e magnético na interface entre o núcleo e a casca, de acordo com os materiais utilizados, sua estrutura e o comprimento de onda (KOIKE, 2015). Nesta seção, as fibras são classificadas segundo seu modo de propagação, sendo então divididas em função do tipo de variação do índice de refração do núcleo.

2.2.1 Fibras Monomodo

As fibras monomodo ou *single-mode fibers* (SMFs) apresentam um núcleo pequeno, com cerca de 8 μm de diâmetro, unificando o ângulo de incidência dos feixes luminosos e o modo de propagação destes no interior da fibra. A presença de um único modo de propagação reduz as perdas por dispersão e, conseqüentemente, a atenuação das fibras. Isso possibilita uma maior distância de transmissão, sendo, portanto, superiores as fibras multimodo em relação à capacidade de propagação da

luz (MOREIRA, 2004).

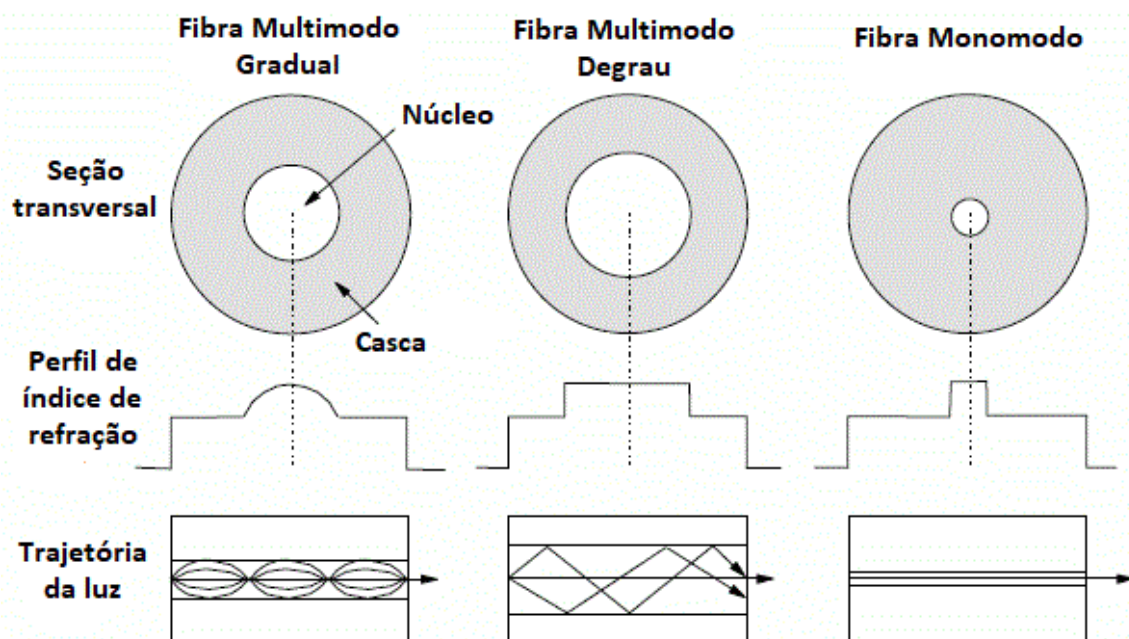
Apesar das vantagens citadas, dado seu diâmetro reduzido, as SMFs requerem técnicas mais avançadas de fabricação, apresentam maiores dificuldades para a conexão dos segmentos das fibras, assim como no acoplamento com as fontes e detectores luminosos, o que acarreta custo final elevado.

2.2.2 Fibras Multimodo

As fibras multimodo ou *multi-mode fibers* (MMFs), por sua vez, apresentam um núcleo de maior diâmetro, tipicamente entre 50 e 85 μm , o que permite vários modos de propagação. Estes modos têm percursos ópticos diferentes, o que acarreta diferença entre os atrasos de sinal ao longo da fibra, reduzindo a eficiência da transmissão (MOREIRA, 2004).

As MMFs podem ser divididas em dois perfis de variação do índice de refração: o índice degrau ou *step index* (SI), e o índice gradual, ou *graded index* (GI). No primeiro caso o índice de refração do núcleo é constante, com redução abrupta na casca, enquanto no segundo o valor decresce gradualmente do centro à interface entre os materiais. Os tipos de fibra descritos são esquematizados na Figura 3.

Figura 3 – Esquema da propagação do sinal óptico em diferentes tipos de fibras.



Fonte: Adaptado de EASTWEST KNOWLEDGE, 2020.

O núcleo da fibra SI-MMF apresenta índice de refração constante, o que permite velocidades iguais de propagação dos raios luminosos. Entretanto, o percurso óptico dos feixes de diferentes modos não é o mesmo, com alguns percorrendo distâncias maiores, o que resulta no maior tempo de propagação. Esta diferença é responsável pelo alargamento dos pulsos, característico da dispersão intermodal, que reduz sua capacidade de transmissão e inviabiliza o uso destas fibras para grandes distâncias (KUMAR; DEEN, 2014).

O núcleo das fibras GI-MMFs, por sua vez, contém índice de refração variável, o que leva a velocidades diferentes de propagação para modos distintos. Apesar dessa diferença, os raios mais rápidos percorrem caminhos mais longos, enquanto a trajetória dos feixes mais lentos é reduzida. Conseqüentemente, o tempo de propagação dos modos acaba sendo praticamente o mesmo, o que reduz a dispersão intermodal e aumenta a capacidade de transmissão destas fibras (KUMAR; DEEN, 2014).

2.3 PARÂMETROS DE TRANSMISSÃO

Um dos parâmetros de transmissão mais relevantes das fibras ópticas é a atenuação, definida como a medida da perda de potência do sinal durante sua propagação ao longo da fibra. Considerando P_0 como a potência na entrada, e L o comprimento da fibra, a potência transmitida P_T é dada por:

$$P_T = P_0 e^{-\alpha L} \quad (4)$$

Logo, a constante de atenuação α , expressa em dB/km, é definida pela Eq. 5:

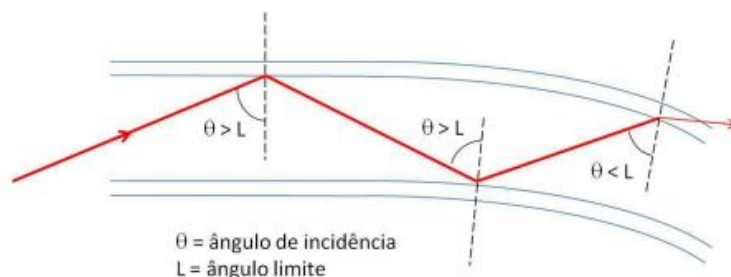
$$\alpha = -\frac{10}{L} \log\left(\frac{P_T}{P_0}\right) \quad (5)$$

Dentre os fatores determinantes da atenuação está a absorção do material, causada pela presença de impurezas e responsável pela dissipação de potência. O espalhamento da luz, por sua vez, desvia a trajetória retilínea dos raios, reduzindo a capacidade de transmissão (GHATAK; THYAGARAJAN, 2012).

Irregularidades dimensionais na interface entre o núcleo e a casca, como a variação do diâmetro do primeiro, também aumentam a atenuação, assim como a incidência em curvaturas da fibra. O último caso se deve à redução do ângulo de

incidência da luz na interface núcleo-casca até ele deixar de ser maior que o ângulo limite, não cumprindo os requisitos para a reflexão total, como ilustrado pela Figura 4. Uma alternativa para a redução dessas perdas seria aumentar a pureza das matérias-primas utilizadas, assim como a adoção de um processo de fabricação que aumente a homogeneidade e precisão dimensional ao longo da fibra (LOUZADA, 2013).

Figura 4 – Ilustração da variação do ângulo incidente nas curvaturas da fibra.



Fonte: LOUZADA, 2013.

Outro fator influente na atenuação é a dispersão, fenômeno resultante dos atrasos dos sinais ópticos causados pelos diferentes modos de propagação. Diversas interações causam dispersões distintas, entre elas a dispersão modal e a cromática.

A dispersão modal ocorre devido aos diferentes percursos ópticos de modos de propagação distintos, levando a atrasos variados do sinal na fibra multimodo, podendo ser reduzida com o uso de fibras com índice de refração gradual. No caso da dispersão cromática, o atraso é experimentado em função das diferentes velocidades de propagação das componentes espectrais do pulso óptico, e essa variação pode ser causada por duas razões:

- Dispersão material: decorrente dos diferentes atrasos causados pelos vários índices de refração, que variam de acordo com a frequência, provocando a diferença de velocidades que caracteriza o fenômeno.
- Dispersão de guia de onda: ocorre devido a variação da velocidade de propagação das componentes espectrais, associada aos seus comprimentos de onda. (ABBADÉ, 2008).

3 FIBRAS ÓPTICAS TRADICIONAIS E SEUS PROCESSAMENTOS

3.1 FIBRAS ÓPTICAS DE SÍLICA

As convencionais fibras ópticas de vidro ou *glass optical fibers* (GOFs), cuja matéria-prima majoritária é a sílica ou dióxido de silício (SiO_2), são amplamente utilizadas na telecomunicação para o transporte de informações a longas distâncias. Operam em uma ampla faixa de comprimentos de onda e destacam-se por apresentar a menor constante de atenuação dentre os materiais utilizados, com apenas 0,2 dB/km.

Com comprimentos de onda entre 1260 e 1650 nm e diâmetro do núcleo de 4 a 8 μm , as fibras monomodo de sílica apresentam maior velocidade e distância de transmissão, sendo a melhor escolha para a telecomunicação. O núcleo das fibras costuma ser dopado com óxidos como o de germânio (GeO_2), pentóxido de fósforo (P_2O_5), alumínio e fluoretos. Estes elementos alteram algumas propriedades dos vidros, como a viscosidade e a temperatura de fusão, alterando conseqüentemente o índice de refração do núcleo (WANG et al., 2021).

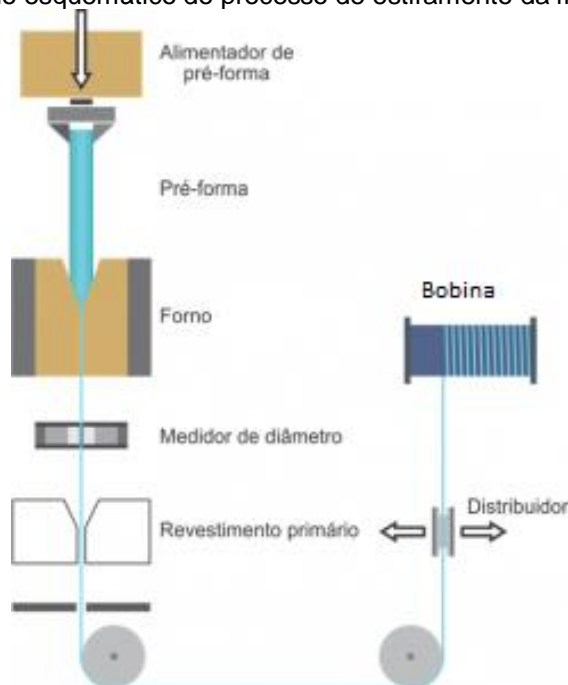
Embora sejam utilizadas na medicina em endoscópios, tomografia de coerência óptica e monitores de batimentos cardíacos, a rigidez, fragilidade e baixa biocompatibilidade das fibras de vidro limitam sua aplicação na área biomédica, uma vez que são suscetíveis à fratura dentro do corpo e podem causar reações adversas, inflamações, infecções, e danificar os tecidos em contato.

O processo de fabricação das GOFs é a deposição química por fase vapor modificada ou *modified chemical vapour deposition* (MCVD), que consiste na deposição de camadas de materiais em um tubo de sílica pura. Com a injeção de concentrações controladas de gases como cloreto de silício (SiCl_4) e do elemento dopante, como germânio (GeCl_4), associada à aplicação de uma chama, partículas de vidro são depositadas no interior do tubo, formando camadas constituintes do núcleo da fibra, cujo índice de refração é variado pelo óxido dopante. Em seguida, o tubo é fechado através do aquecimento, consolidando a pré-forma (MOREIRA, 2004).

Na sequência, a pré-forma produzida é aquecida em um forno a cerca de 2000°C, sendo então puxada pela extremidade inferior a uma velocidade constante, a fim de evitar variações no diâmetro final ao longo da fibra, monitorado após a saída do forno. Conforme a fibra é estirada, como ilustrado no esquema da Figura 5,

deposita-se um revestimento primário de proteção sobre ela, geralmente de acrilato, silicone ou poliimida, sendo então coletada em bobinas.

Figura 5 – Desenho esquemático do processo de estiramento da fibra óptica de vidro.



Fonte: Fibracem, 2018.

Este processo permite a fabricação de quilômetros de fibras do tipo multimodo degrau, gradual e monomodo, além de ser relativamente rápido e eficiente no controle da variação do índice de refração. Apesar da alta produtividade, o MCVD tem como desvantagens as restrições geométricas da pré-forma, uma vez que seu raio e comprimento são limitados pelas dimensões do tubo de vidro (MOREIRA, 2004).

3.2 FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS

As fibras ópticas poliméricas ou *polymer optical fibers* (POFs), são fibras com núcleos comumente feitos de polímeros como poli(metacrilato de metila) (PMMA), policarbonato (PC) e poliestireno (PS), cujos parâmetros relevantes a esta aplicação são comparados na Tabela 1. Em relação à casca, geralmente usa-se um polímero fluorado com índice de refração de aproximadamente 1,35. Por serem materiais leves e flexíveis, é possível obterem-se fibras de fácil manuseio, com maiores diâmetros e capacidade de transmissão em relação às de vidro (WANG et al., 2021).

Essas fibras são majoritariamente de PMMA, com diâmetro do núcleo de 980 μm ou 735 μm , e constante de atenuação óptica de 150 dB/km a 650 nm, ou seja, três

ordens de magnitude superior à fibra de sílica (0,2 dB/km a 1550 nm). Por outro lado, a maior abertura numérica destas fibras facilita sua conexão e instalação, tornando-as atraentes para aplicações a curtas distâncias. Além disso, seus conectores são peças de baixo custo que permitem economia na instalação, bem como no tempo de teste e manutenção (WANG et al., 2021).

Tabela 1. Comparação dos parâmetros das fibras ópticas poliméricas mais comuns. PMMA: poli(metacrilato de metila); PS: poliestireno; PC: policarbonato; AN: abertura numérica.

Material	Atenuação (dB/km)	Índice de refração núcleo/casca	NA	Diâmetro do núcleo (µm)
PMMA	55 (538 nm)	1,492/1,417	0,47	250-1000
PS	330 (570 nm)	1,592/1,416	0,73	500-1000
PC	600 (670 nm)	1,582/1,305	0,78	500-1000

Fonte: Adaptada de ZUBIA; ARRUE, 2001.

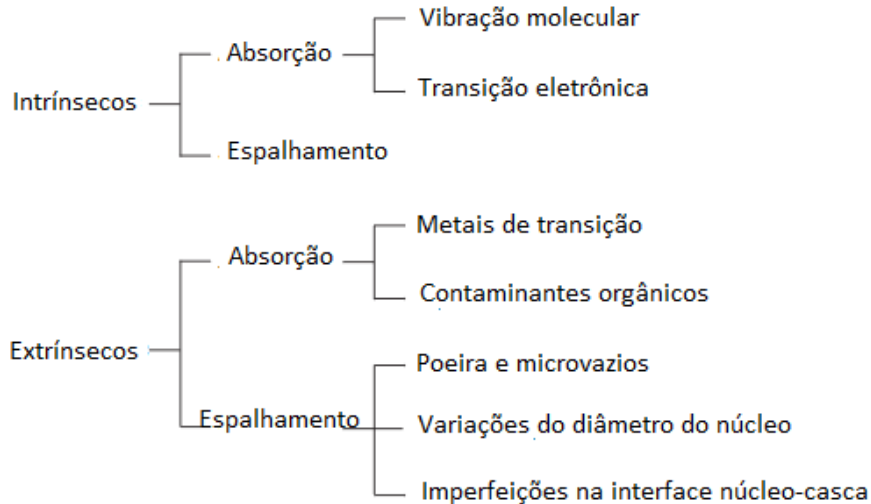
As POFs são utilizadas em redes de transmissão de dados locais, sistemas de sinalização em edifícios, sensores e aplicações biomédicas. Quando comparadas às GOFs, o menor módulo elástico e as maiores deformação na fratura e flexibilidade das fibras poliméricas trazem vantagens em aplicações na medicina, abrindo caminho para melhorias no diagnóstico e tratamento de doenças. Por outro lado, elas têm como desvantagem a baixa faixa de temperatura de operação, limitada pela temperatura de transição vítrea dos polímeros, geralmente abaixo de 105 °C para o PMMA, e de 155 °C para o PC.

O esquema da Figura 6 apresenta os fatores de perda para essas fibras, categorizados em intrínsecos e extrínsecos. Embora fatores extrínsecos, como contaminantes ou imperfeições do guia de onda possam causar perdas significativas, eles são reduzidos com a otimização do processo de fabricação (KOIKE, 2015).

As POFs apresentam perdas de absorção intrínsecas causadas tanto por transições eletrônicas quanto vibracionais da cadeia polimérica, variando em função do comprimento de onda devido aos diferentes níveis energéticos envolvidos em cada transição. Polímeros transparentes transmitem luz visível, mas as transições citadas ocorrem na região ultravioleta (UV), o que acarreta a redução da absorção com o aumento do comprimento de onda. Na região do infravermelho, por sua vez, observam-se as absorções decorrentes de vibrações moleculares, pois as frequências

nessa faixa do espectro correspondem àquelas verificadas na ressonância para vibrações fundamentais (KOIKE, 2015).

Figura 6 – Classificação dos fatores responsáveis pela atenuação nas fibras ópticas poliméricas.



Fonte: Adaptado de KOIKE, 2015.

O espalhamento, por outro lado, ocorre devido à interação entre a propagação da luz e a fibra óptica. Ele é formado por diferentes componentes espectrais e classificado como Rayleigh, Raman ou Brillouin. O espalhamento Rayleigh é o mais intenso e tem o mesmo comprimento de onda que o pulso luminoso inicial. O espalhamento Raman se deve à interação entre os fótons e os átomos da fibra, resultando em novos fótons com energia diferente dos originais. Já no Brillouin, alguns fótons incidentes são aniquilados, gerando fônons (LOUZADA, 2013).

3.3 TÉCNICAS DE FABRICAÇÃO DE FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS

As diversas aplicações das POFs exigem propriedades distintas, que por sua vez dependem do material, tipo de fibra e método de processamento. Enquanto as fibras de índice degrau (SI), com um único índice de refração no núcleo, podem ser produzidas por técnicas mais simples, as de índice gradual (GI) costumam ser processadas de forma descontínua, com o estiramento da fibra a partir de uma pré-forma. Os principais métodos de fabricação das POFs são abordados a seguir, divididos em função do modo de propagação e perfil de índice de refração da fibra produzida.

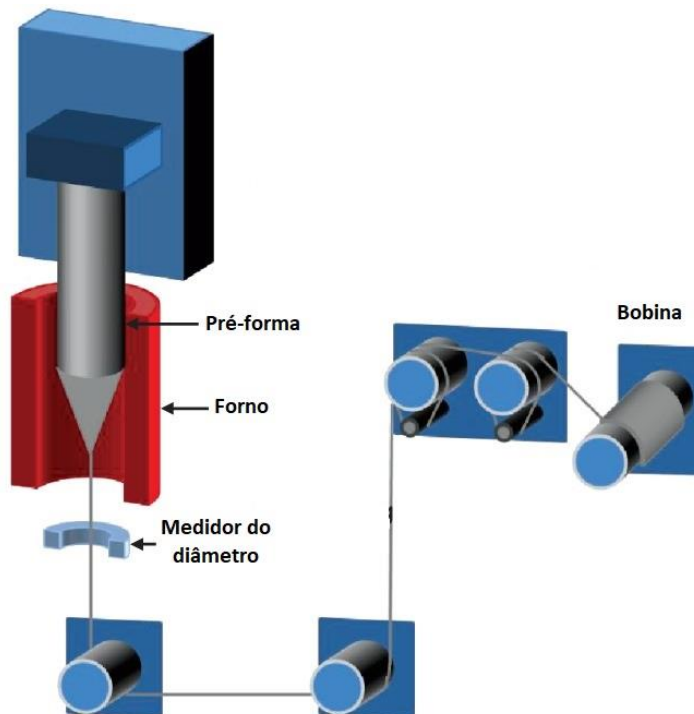
3.3.1 Fibras Ópticas Poliméricas de Índice Degrau

Dentre os parâmetros com maior impacto nas propriedades ópticas e mecânicas das fibras tem-se a pureza e a geometria da pré-forma. Pequenas quantidades de impurezas são capazes de aumentar a atenuação do material significativamente e as dimensões da fibra óptica dependem do formato da pré-forma, cujo diâmetro influencia as propriedades citadas (WANG et al., 2021).

A velocidade de puxamento afeta a orientação das cadeias poliméricas, com maiores velocidades resultando em fibras mais cristalinas. Já a temperatura adequada do forno é essencial para a moldagem da fibra, pois deve ser suficiente para reduzir a viscosidade do polímero sem acentuar sua degradação térmica.

As técnicas descontínuas mais utilizadas na produção das SI-POFs são o estiramento e a extrusão em lote. O estiramento é uma técnica simples e flexível, capaz de produzir fibras ópticas com ótima qualidade e alta produtividade. Este processo é amplamente utilizado na produção de fibras ópticas, onde na primeira etapa produz-se uma pré-forma que será aquecida e estirada no próximo passo, como esquematizado na Figura 7 (BECKERS et al., 2015).

Figura 7 – Esquema do processo de estiramento.



Fonte: Adaptado de BECKERS et al., 2015.

Dada a limitação de comprimento e volume da pré-forma, a segunda fase da manufatura exige interrupções periódicas, característica do processo descontínuo. Sua massa molar não pode ser muito baixa, pois a tensão de estiramento necessária neste caso é comparável à tensão superficial, o que gera instabilidades no diâmetro da fibra. Por outro lado, massas molares muito altas requerem maiores temperaturas para a redução da tensão necessária, o que aumenta a degradação térmica do polímero (BECKERS et al., 2015).

A pré-forma pode ser produzida por processos úmidos ou a seco. No primeiro, o polímero entra em contato direto com um solvente, ou um monômero líquido ou com polimerização *in situ* incompleta. Na fabricação a seco, por outro lado, o núcleo e a casca da fibra são processados separadamente, sendo necessária uma etapa posterior para sua junção.

A pré-forma fabricada é presa a um sistema e aquecida a partir de sua extremidade, dentro de um forno acima da sua temperatura de transição vítrea (T_g). Com o aquecimento, sua viscosidade é reduzida, permitindo o estiramento pelo rolo tensor. Com velocidades de puxamento de cerca de 0,2 a 0,5 m/s, são obtidas fibras com diâmetro entre 0,5 e 1,0 mm, parâmetro monitorado e controlado pela razão de estiramento desta etapa. O diâmetro da pré-forma (D_p) influencia diretamente o da fibra resultante (D_f), também controlado pela taxa de alimentação no forno (v_p), e a velocidade de rotação da bobina (v_i), como demonstrado pela Eq. 6 (WANG et al., 2021).

$$D_f = D_p \times \sqrt{\frac{v_p}{v_f}} \quad (6)$$

Já a extrusão em lote é uma técnica dividida nas etapas de polimerização e extrusão do polímero fundido, onde a casca polimérica é aplicada em uma segunda fiação, após a fusão do material em uma extrusora separada. Embora seja uma técnica simples e com pouca degradação térmica, sua produtividade é baixa, sendo utilizada majoritariamente em laboratórios (BECKERS et al., 2015).

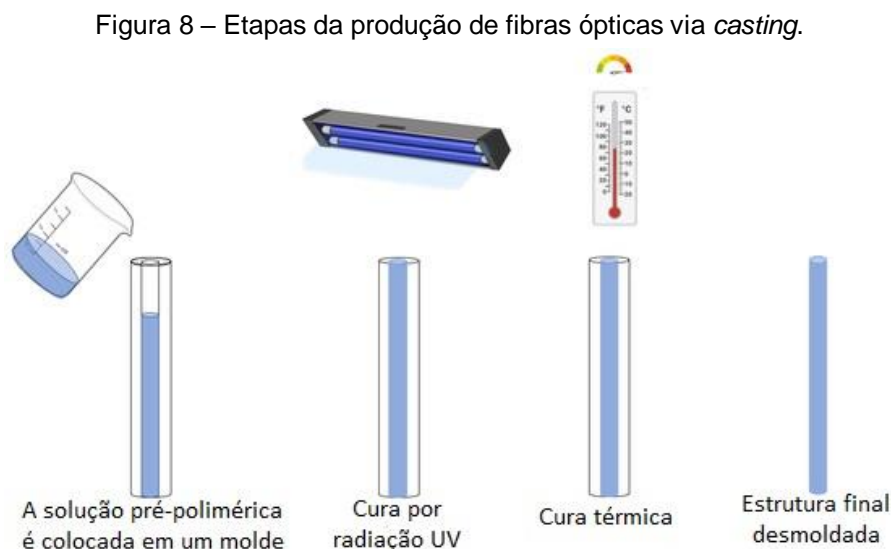
Dentre os métodos de fabricação contínuos das SI-POFs, são comuns a extrusão contínua e a fiação por fusão. Na extrusão contínua, a polimerização ocorre em um reator até converter 80% em polímero, sendo então transportado para uma extrusora, onde a taxa de conversão aumenta e a fração de monômero restante

evapora e retorna ao reator. Deixando a extrusora, o material viscoso passa pela fieira, formando o núcleo da fibra. A casca polimérica é extrudada separadamente e aplicada pela mesma fieira (BECKERS et al., 2015).

As principais vantagens deste processo são as altas produtividades (10 a 70 m/min) e pureza da fibra. Entretanto, a técnica requer um alto investimento, é difícil controlar a polimerização, e o polímero sofre degradação termomecânica, a depender da temperatura e da taxa de cisalhamento.

Já a fiação por fusão é uma técnica semelhante à extrusão contínua, com a exceção de que a matéria-prima não precisa ser polimerizada nesta etapa, o que reduz a complexidade do processo. Apesar da rapidez e da alta produtividade, o custo de aquisição da fieira é elevado, e a fibra óptica fabricada apresenta alta atenuação, decorrente das impurezas no polímero extrudado (BECKERS et al., 2015).

Um método de fabricação de pré-formas e fibras ópticas em diversos formatos é o *casting*, amplamente utilizado na produção em escala laboratorial, devido à sua eficiência, baixo custo e à facilidade de operação. O processo inicia-se com a preparação de uma solução precursora, seguindo com a injeção da solução em moldes, onde ocorre a cura para formar a fibra, como ilustrado pela Figura 8 (GIEREJ et al., 2021).



Fonte: Adaptado de GIREEJ et al., 2021.

De modo geral, conclui-se que para produzir SI-POFs em alta quantidade com qualidade óptica moderada, processos de fiação por fusão e extrusão contínua são

mais indicados, pois são mais econômicos. O uso de monômeros na extrusão contínua facilita a purificação da matéria-prima e aumenta a qualidade óptica das fibras, mas deixa o processo mais complexo e exige maiores investimentos, sendo mais indicado para produção em larga escala. Caso o objetivo seja a produção de SI-POFs com maior qualidade óptica, o estiramento é o método descontínuo preferível.

3.3.2 Fibras Ópticas Poliméricas de Índice Gradual

Com perfil de índice de refração variável, as GI-POFs exigem técnicas de fabricação mais complexas e mais caras do que aquelas empregadas na produção das SI-POFs, mas permitem a obtenção de fibras com dispersão modal reduzida e maior capacidade de transmissão.

Na deposição química em fase vapor ou *chemical vapor deposition* (CVD), o polímero utilizado e um material com índice de refração distinto são transportados para um tubo cilíndrico em rotação, onde as substâncias são depositadas na superfície interna, formando camadas com diferentes índices de refração. Com o posterior estiramento da fibra em alta temperatura, obtém-se o perfil gradual desejado (BECKERS et al., 2015).

Os métodos de processamento contínuos são baseados no processo de fiação, sendo os mais utilizados a coextrusão e as fiações úmida e a seco. A coextrusão é um processo implementado em diversas técnicas de produção, nos quais ambos os fluidos viscosos com índices de refração distintos são transportados por uma fieira.

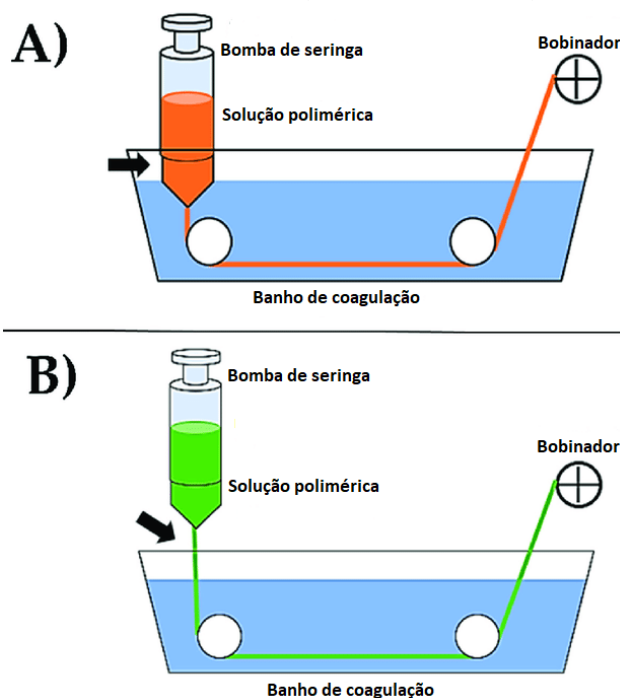
Outra técnica comumente empregada é a fiação a seco, que utiliza uma mistura de um polímero termoplástico e pelo menos um solvente com maior índice de refração, fundida e homogeneizada antes de ser bombeada pela fieira. Durante a fiação o solvente é volatilizado das camadas superficiais, revelando um gradiente de concentração e a fibra óptica formada.

Já na fiação úmida, a fieira é submersa em um banho químico, responsável pela solidificação da fibra ao emergir, conforme o solvente é removido por reações químicas ou difusão. Neste processo, o decréscimo da taxa de resfriamento da superfície até o núcleo provoca um gradiente radial da densidade do polímero, cuja influência sobre o índice de refração do material leva a uma variação gradual deste parâmetro. A fiação úmida destaca-se pela eficiência, fácil controle e formação

contínua de fibras com boas propriedades ópticas e mecânicas (WANG et al., 2021).

Na fiação úmida a jato seco, intermediária das anteriores, a solução é extrudada no ar e só então submersa em um banho de coagulação. As vantagens desta técnica incluem o maior alinhamento molecular e a menor tensão no alongamento das fibras, cujo puxamento no ar orienta os filamentos antes do banho. Ambas as técnicas são ilustradas na Figura 9.

Figura 9 – Esquemas dos processos de fiação úmida (A) e fiação úmida a jato seco (B).



Fonte: DEFRATES et al., 2018.

Dentre os citados, os principais métodos utilizados na produção de GI-POFs são a coextrusão e técnicas de pré-forma. As pré-formas são geralmente produzidas por CVD, pois é menos limitada em relação aos perfis de refração obtidos, superando a difusão, polimerização e centrifugação neste quesito. A coextrusão é o método contínuo mais usado na produção de GI-POFs, mas como depende de um tipo específico de difusão, produz perfis de refração limitados (BECKERS et al., 2015).

As técnicas de produção de GI-POFs diferem significativamente em relação à produtividade e à qualidade das fibras. Processos descontínuos de pré-forma alcançam alta pureza, baixa atenuação e perfil de índice de refração mais preciso e ajustável, mas não são muito produtivos, sendo indicados para pequenas quantidades.

Para produção em alta escala é preciso um processo contínuo, como coextrusão e fiação a seco, que fazem uso de um processo de difusão para ajustar o perfil de índice de refração. Em síntese, a escolha da melhor técnica de produção depende das demandas da fibra óptica fabricada.

4 FIBRAS ÓPTICAS POLIMÉRICAS BIOCAMPATÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS

Uma das maiores vantagens das POFs é a variedade de opções de polímeros biocompatíveis e biodegradáveis para a produção das fibras, reduzindo a poluição ambiental e permitindo novas aplicações desses materiais na medicina. Dentre os polímeros empregados, têm-se os sintéticos e os naturais, alguns deles comumente apresentados na forma de hidrogéis. Todos estes casos são discutidos abaixo.

4.1 HIDROGÉIS

Os hidrogéis são formados por homopolímeros ou copolímeros hidrofílicos que se estruturam em redes tridimensionais reticuladas covalente ou fisicamente capazes de aprisionar grandes volumes de água. A hidrofiliidade se deve à presença de grupamentos polares como hidroxila (OH), carboxila (COOH), amida (CONH₂), amina (NH₂) e grupo sulfônico (SO₃H) (AOUADA, 2019).

Dada a natureza hidrofílica dos hidrogéis, eles podem absorver água e expandir de dez a milhares de vezes seu peso seco, de acordo com sua concentração, massa molar e força iônica. Além disso, eles podem ser quimicamente estáveis e/ou biodegradáveis, dependendo de suas composições, interações intermoleculares, estrutura física e pH, dentre outros fatores (WANG et al., 2021).

Além de absorver água, a presença de poros na estrutura dos hidrogéis facilita a incorporação de moléculas funcionais. Conforme o tamanho desses poros, biomoléculas e substâncias químicas desejáveis podem ser incorporadas ao material e liberadas nos tecidos, potencializando a aplicação desses materiais como guias de onda biofotônicos (SHABAHANG; KIM; YUN, 2018).

Os hidrogéis são utilizados em aplicações no transporte de medicamentos, curativos, na engenharia de tecidos e em fototerapias. As características das fibras ópticas produzidas a partir desses materiais, como a alta flexibilidade, ductilidade, alto grau de intumescimento e baixa toxicidade, permitem sua aplicação em implantes, pois não prejudicam significativamente os tecidos adjacentes (WANG et al., 2021).

As propriedades ópticas e mecânicas dos hidrogéis podem ser controladas pelo ajuste da concentração de polímero, massa molar e densidade de ligações cruzadas, o que permite aproximá-las das propriedades dos tecidos vivos, reduzindo a possibilidade de prejudicá-los.

Um dos hidrogéis mais empregados na fabricação de fibras ópticas é aquele baseado no polietileno glicol (PEG), um biomaterial com alta capacidade de absorção de água e baixa toxicidade. Suas vantagens também incluem boas propriedades como guia de luz, transparência, flexibilidade e facilidade de integração, tornando as fibras ópticas feitas deste material promissoras para aplicações em biosensores e fototerapias. O polietileno glicol diacrilato (PEGDA), seu derivado, também atende aos requisitos das funções citadas (WANG et al., 2021).

Outro hidrogel com excelentes propriedades, como flexibilidade, baixa perda de propagação e durabilidade, é aquele baseado na poli(acrilamida) (PAM). Essas características permitem que a PAM seja usada na fabricação de fibras ópticas propícias para o uso na biomedicina. As propriedades dos hidrogéis deste material, assim como daqueles de PEG, são apresentadas resumidamente na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades dos hidrogéis biocompatíveis de polietileno glicol (PEG) e poli(acrilamida) (PAM).

Polímero	Índice de refração	Atenuação [dB/cm]	Módulo de Young	Elongação máxima [%]
PEG	1,35-1,47	0,17-25	1-44 kPa	300-2000
PAM	1,46-1,50	1-11	20-27 MPa	13-74

Fonte: Adaptada de SHABAHANG; KIM; YUN, 2018.

4.2 POLÍMEROS SINTÉTICOS

Os polímeros biodegradáveis sintéticos são conhecidos pela combinação de excelentes propriedades mecânicas, perfil de degradação controlável e baixa perda de propagação, com redução do impacto ambiental provocado pelos plásticos tradicionais. Dada a decomposição por processos biológicos em um período relativamente curto, este tipo de material pode ser usado em implantes, eliminando a necessidade de novas cirurgias para que seja removido do corpo humano.

Dentre os polímeros sintéticos utilizados na produção de fibras ópticas, tem-se o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(ácido glicólico) (PGA), e seu copolímero poli(L-ácido láctico-co-ácido glicólico) (PLGA), que destacam-se pela capacidade de transportar luz em tecidos profundos. Ao degradarem-se, esses materiais formam moléculas

pequenas e de baixa toxicidade, facilmente absorvidas ou removidas pelo corpo. As propriedades destes polímeros são brevemente apresentadas na Tabela 3 (WANG et al., 2021).

Tabela 3 – Propriedades dos polímeros sintéticos mais utilizados nas fibras ópticas.

Material	Índice de refração	Atenuação [dB/cm]	Módulo de Young [GPa]	Elongação máxima [%]
PLA, PLLA, PDLA	1,46-1,47	1,5	2,7-7	3-100
PGA	1,45-1,51	Não encontrado.	6,5	25
PLGA	1,47-1,61	Não encontrado.	0,7-7	7-20

Fonte: Adaptada de SHABAHANG; KIM; YUN, 2018.

A taxa de degradação destes polímeros é ajustável, assim como suas propriedades ópticas e mecânicas, o que aumenta a versatilidade das aplicações das fibras ópticas deles produzidas, que incluem injeções e implantes para a distribuição de medicamentos e regeneração de tecidos.

Dentre os casos de sucesso, tem-se o desenvolvimento de uma fibra de PLA com potencial para aumentar a profundidade da fototerapia na pele de 1,3 para 2,5 mm. Também foi reportada a criação de outro guia de onda baseado no mesmo polímero, capaz de obter incisões cutâneas mais profundas que 10 mm, aumentando em 10 vezes a espessura da superfície de iluminação (WANG et al., 2021).

As fibras ópticas de poli (L-ácido láctico) (PLLA) são transparentes, flexíveis e apresentam biodegradabilidade controlável, o que permite seu uso em neurologia, podendo ser implantada ou injetada no cérebro. Em uma pesquisa com teste em ratos, notou-se que, embora a atenuação obtida tenha aumentado com o tempo e comprimento da fibra, a reflexão total na interface entre o PLLA e o cérebro ainda garantiu a propagação da luz dentro dela (FU et al., 2018).

4.3 POLÍMEROS NATURAIS

Vários polímeros naturais, como polissacarídeos e proteínas, apresentam excelentes propriedades ópticas, como alta transmitância e condutividade, além de serem em sua maioria atóxicos, biocompatíveis, biodegradáveis e facilmente

processados. Dentre os polímeros naturais utilizados na produção de fibras ópticas estão a seda e a celulose, apresentadas nas seções seguintes.

4.3.1 Seda

A seda, produzida por aranhas ou bichos-da-seda, é um polímero natural biocompatível e biodegradável que apresenta alta transparência, ótima flexibilidade, baixas perdas ópticas e propriedades mecânicas ajustáveis, conforme apresentado na Tabela 4. A seda é amplamente empregada na medicina, onde atua na cura de ferimentos, em suturas e engenharia de tecidos (HOLLAND et al., 2019).

Tabela 4 – Propriedades da seda de origens distintas.

Seda	Índice de refração	Atenuação [dB/cm]	Módulo de Young [GPa]	Elongação máxima [%]
Bicho-da-seda	1,54-1,55	0,1-28	3,8-17	4-33,3
Aranha	1,50-1,70	0,7-11	1-24	4-30

Fonte: Adaptada de SHABAHANG; KIM; YUN, 2018.

A seda é constituída por proteínas fibrosas, também produzidas artificialmente através da clonagem molecular, que permite a combinação de diferentes sequências do DNA, resultando na seda recombinante. Este polímero pode ser usado para incorporar suas propriedades em hidrogéis, filmes, revestimentos ou fibras de diâmetro controlável, a partir de soluções proteicas. Ela também pode ser quimicamente modificada pelas cadeias laterais de aminoácidos, o que permite a alteração e melhoria de seus atributos (HOLLAND et al., 2019).

A fibroína é composta por duas cadeias de massas molares distintas, unidas por uma camada de sericina. A fase cristalina da fibroína é formada por uma série de repetições de alanina e glicina, compondo a estrutura em folha- β , responsável por suas excelentes propriedades mecânicas (TOW et al., 2017).

De acordo com um estudo das propriedades ópticas da fibroína sintetizada por bichos-da-seda, foi produzido um guia de onda plano através do revestimento por rotação de uma solução aquosa da proteína em um substrato de vidro. Neste caso, o filme de seda atua como núcleo, enquanto a camada de sílica faz o papel da casca. O material resultante apresentou perda óptica de apenas 0,22 dB/cm a 632,8 nm, com índice de refração entre 1,54 e 1,55 na mesma faixa de comprimento de onda

(PRAJZLER et al., 2018).

Para obter a solução proteica, casulos do *Bombyx mori* foram fervidos em uma solução de 0,02 mol/L de carbonato de sódio por uma hora, a fim de remover a sericina. Após a lavagem com água destilada e um dia de secagem, a fibroína foi dissolvida em uma solução de 9,3 mol/L de brometo de lítio (LiBr) a 60 °C. Com mais dois dias de diálise em água destilada, seguida pela centrifugação, a solução desejada foi finalmente obtida (PRAJZLER et al., 2018).

Uma fibra óptica foi desenvolvida a partir da mesma proteína, com núcleo de índice de refração 1,54 cercado por um hidrogel do mesmo material, com índice de aproximadamente 1,34. O guia de onda resultante apresentou alta flexibilidade, biodegradabilidade e baixas perdas de sinal (APPLEGATE et al., 2015).

A solução de fibroína utilizada foi obtida de forma semelhante a relatada acima, com a principal diferença consistindo em sua filtração para a remoção de impurezas. Neste caso, a solução foi colocada em um molde de polidimetilsiloxano (PDMS), e então foi inserida uma fibra de vidro para facilitar seu acoplamento ao guia de onda. Após sua secagem, o núcleo produzido foi encapsulado pelo hidrogel.

O índice de refração do gel foi obtido por elipsometria, técnica que mede a alteração da polarização após a transmissão, apresentando alta sensibilidade à mudança na resposta óptica da radiação incidente, que interage com o material. As perdas de sinal no núcleo foram medidas através de cortes em intervalos regulares da fibra, medindo-se a potência de saída a fim de calcular a perda por unidade de distância (APPLEGATE et al., 2015).

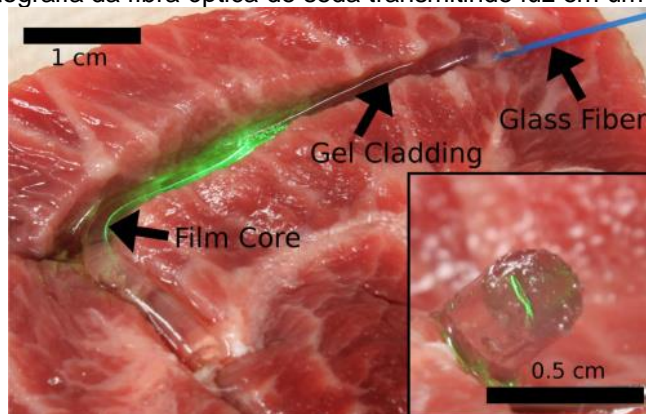
Constatou-se que o filme de seda cercado pelo hidrogel age como um guia de onda eficiente no interior de tecidos, embora a atenuação de 2 dB/cm obtida seja relativamente elevada. Isto se deve provavelmente ao espalhamento na superfície, dada a rugosidade e intensa dissipação de luz observada nas extremidades do filme. Logo, conclui-se que as perdas poderiam ser reduzidas suavizando essas regiões.

Estima-se que a casca das fibras ópticas de seda poderia ser completamente infiltrada pelas células e vasos sanguíneos em cerca de 12 semanas, com o núcleo durando por mais um ano após a infiltração. A capacidade de guiar luz em tecidos foi testada em um músculo bovino, apresentado na Figura 10, onde a luz pode ser vista apenas no núcleo de seda (APPLEGATE et al., 2015).

A seda da aranha também pode ser usada com o mesmo intuito, dada sua

biocompatibilidade e excelentes propriedades ópticas, com perdas na faixa de 1,6 a 2,2 dB/cm. Os resultados de um estudo demonstram que a fibra óptica proveniente da proteína da seda recombinante do aracnídeo apresenta superfície mais lisa e maior índice de refração em relação àquela advinda da fibroína dos casulos do *Bombyx mori*. (QIAO et al., 2017).

Figura 10 – Fotografia da fibra óptica de seda transmitindo luz em um músculo bovino.



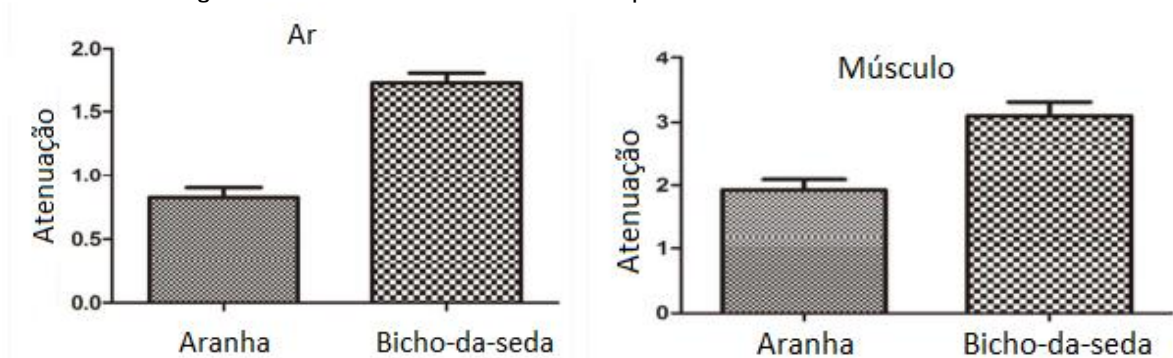
Fonte: APPLGATE et al., 2015.

A proteína recombinante purificada e liofilizada foi dissolvida em 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexafluoroisopropanol (HFIP), e a solução foi agitada a 37 °C até a dissolução completa. Tanto a solução da seda regenerada do bicho-da-seda quanto a sintética foram pipetadas dentro de tubos de politetrafluoretileno (PTFE), com diâmetro interno de 800 µm. Na sequência, as soluções foram aquecidas a 60 °C por uma semana, para que o HFIP e a água evaporassem completamente, produzindo guias de onda facilmente extraídos dos moldes (QIAO et al., 2017).

Inferiu-se que a superfície mais lisa da fibra óptica produzida a partir da seda recombinante da aranha é decorrente da uniformidade da massa molar da proteína. Esta característica, assim como o maior índice de refração, promove a eficiência da propagação de luz com pouco espalhamento. Conseqüentemente, a capacidade da luz de atingir tecidos mais profundos é potencializada (QIAO et al., 2017).

O guia de onda da seda sintética é promissor para implantes, pois é capaz não só de guiar como também distribuir luz de forma eficiente por tecidos biológicos, destacando-se pela baixa toxicidade e reação inflamatória de baixo nível, observadas em células *in vitro*. Neste caso, a perda óptica obtida foi igual a $0,8 \pm 0,1$ dB/cm no ar e $1,9 \pm 0,3$ dB/cm nos músculos de rato. A perda de sinal em cada tipo de fibra em ambos os meios citados é apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Perda de sinal das fibras ópticas no ar e dentro do músculo.



Fonte: Adaptado de QIAO et al., 2017.

A partir do implante subcutâneo em ratos, foi avaliada a resposta inflamatória *in vivo* ao longo de três semanas, durante as quais foi possível observar nitidamente as zonas de inflamação ao redor do implante. As regiões afetadas aumentaram após 14 dias, mas foram reduzidas ao final do período de observação, indicando uma possível tendência de redução. Comparado ao guia de seda regenerada, o implante de proteína recombinante gerou menos zonas de inflamação nos tecidos adjacentes, demonstrando maior biocompatibilidade (QIAO et al., 2017).

Quando explorada para aplicações em sensores, notou-se que a seda de casulos exige uma etapa de processamento adicional, enquanto os fios produzidos pelas aranhas são capazes de guiar luz naturalmente, são sensíveis a substâncias químicas, e podem ser usados em sensores de umidade com alta sensibilidade e rápida resposta (TOW et al., 2017).

Neste caso, foram testadas amostras de diferentes segmentos da mesma fibra de seda natural da linha de reboque da aranha *Nephila edulis*. Esta linha de seda é produzida continuamente pelas aranhas, aderindo aos substratos em alguns pontos como um mecanismo de segurança, comumente observada quando o aracnídeo é repellido por algum objeto e fica suspenso no ar.

A faixa de transmissão das amostras foi obtida pela comparação da potência de entrada e saída da luz em cada uma, com valor máximo de 1360 nm. As perdas de sinal por espalhamento, por sua vez, foram medidas em função da posição ao longo do comprimento da fibra a dois comprimentos de onda distintos, com baixa variação na região visível e decréscimo mais acentuado para o maior comprimento de onda. A atenuação média obtida para esses segmentos foi igual a $0,4 \pm 0,2$ dB/mm na região visível, e $0,9 \pm 0,2$ dB/mm a 1300 nm, valor uma ordem de magnitude inferior ao reportado para as fibras advindas da seda degomada do bicho-da-seda (TOW et

al., 2017).

A quantidade de regiões cristalinas e amorfas nas fibras ópticas pode ser ajustada alterando a velocidade da bobina e as condições ambientais durante a fiação, onde baixas velocidades de enrolamento (abaixo de 1 mm/s) resultam em fibras mais grossas, de menor cristalinidade e maior birrefringência. Por outro lado, maiores velocidades levam ao aumento da orientação e arranjo lateral das cadeias poliméricas, aumentando a cristalinidade da fibra. Logo, a sensibilidade química das fibras ópticas de seda pode ser regulada através do controle das regiões cristalinas e amorfas, que variam em função dos parâmetros de processamento (TOW et al., 2017).

Além disso, a seda pode ser fiada sob condições ambiente, o que permite a adição de reagentes que normalmente não resistiriam a elevadas temperaturas de estiramento, como aquelas utilizadas no processamento das fibras de vidro, potencializando a exploração de novas possibilidades para as fibras ópticas no sensoriamento químico.

Quando exposta a umidade, as moléculas de água tendem a infiltrar na fibra de seda natural, interagindo com os aminoácidos hidrofílicos e provocando a quebra das ligações de hidrogênio, o que afeta a birrefringência do material. Este processo é reversível para teores de umidade de até 70%, a partir do qual a água começa a reagir com as ligações intermoleculares de proteína, alterando permanentemente as propriedades da seda (TOW et al., 2017).

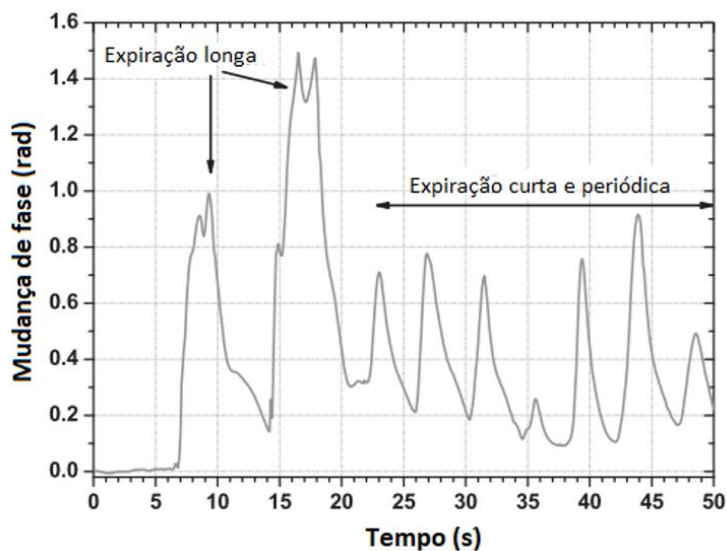
A fim de verificar a viabilidade da fibra como sensor de umidade, incidiu-se uma luz linearmente polarizada a 1300 nm em 25 mm de uma amostra do material, monitorando o estado de polarização da luz coletada sob a influência da variação das condições de umidade, observando-se um aumento quase linear da mudança de fase para maiores teores de água na câmara onde a fibra foi colocada. Por outro lado, a presença de um gás apolar não afetou a birrefringência da fibra, sugerindo que a seda poderia ser usada para distinguir substâncias químicas com polaridades distintas.

Considerando que a expiração humana também é composta de vapor d'água, a fibra de seda foi testada como sensor respiratório, verificando-se a mudança de fase da luz em função do tempo para modos de respiração distintos, com maiores variações para expirações longas, como apresentado pelo gráfico da Figura 12.

No entanto, ainda há muitas barreiras para a exploração deste material em sensores, além da alta atenuação em relação aos demais guias de onda deste

biopolímero. Enquanto a seda nativa adequa-se aos requisitos, é preciso a fabricação da seda artificial para produção em nível industrial, com estudos recentes trazendo progresso neste sentido. Caso tenha sucesso, este será um grande passo na geração de sensores biocompatíveis a partir da fibroína (TOW et al., 2017).

Figura 12 – Mudança de fase da luz pela fibra de seda em função do tempo de expiração.



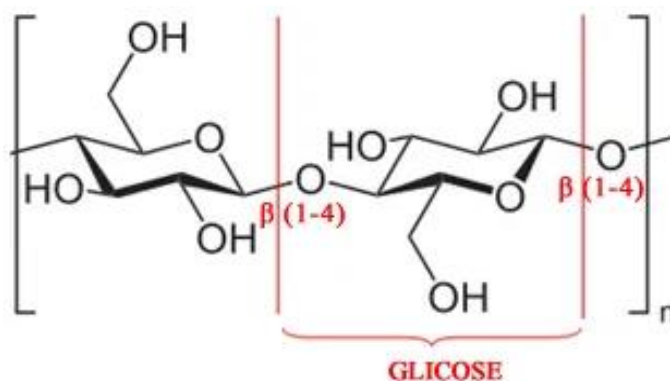
Fonte: TOW et al., 2017

4.3.2 Celulose

Com produção natural anual estimada de cerca de 100 bilhões de toneladas, a celulose é o polímero natural mais abundante no planeta, pois atua como principal componente estrutural da parede celular das células vegetais, estando presente também em alguns animais, algas e alguns tipos de bactérias (SOUZA; CARVALHO; VALADARES, 2015).

Esse polissacarídeo de cadeia linear e uniforme é formado por ligações glicosídicas β -1,4-D-glicopirranose, que consistem na união de duas moléculas adjacentes de glicose, como indicado na estrutura química da Figura 13. Embora seja um polímero com alta massa molar, as técnicas de isolamento, purificação e solubilização da celulose provocam a cisão de cadeia, reduzindo seu grau de polimerização, que varia em função de sua origem vegetal. As ligações de hidrogênio intermoleculares da estrutura promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose, levando à formação de microfibrilas com regiões cristalinas.

Figura 13 – Estrutura química da celulose.



Fonte: FOGAÇA, 2022.

A celulose apresenta quatro diferentes polimorfos, sendo a vegetal nativa denominada como celulose I. Esta pode ser transformada de modo irreversível no polimorfo cristalino e estável celulose II, mais conhecida como celulose regenerada ou *regenerated cellulose* (RC). Ela pode ser obtida a partir da mercerização com hidróxido de sódio ou pela regeneração (solubilização seguida de precipitação), com sua recristalização ao final de ambos os processos. Inicialmente, as fibras de celulose purificadas são dissolvidas em um solvente adequado, retornando ao estado sólido na forma regenerada após a adição de um antissolvente (SOUZA; CARVALHO; VALADARES, 2015).

Devido à reatividade em função dos grupos hidroxila, a celulose é suscetível a diferentes tipos de reação, podendo formar celuloses alcalinas, ácidas, ou salinas ao reagir com agentes de adição, assim como ser esterificada ou eterificada por reações de substituição. Neste último caso são obtidos produtos importantes, como o éster acetato de celulose e os éteres metilcelulose (MC) e carboximetilcelulose (CMC), que apresentam maior solubilidade, melhor processabilidade, e permitem a fabricação de produtos de diversas formas, com propriedades melhoradas e variedade de aplicações (MACHADO, 2000).

Sintetizados a partir da reação de esterificação dos grupos hidroxila das cadeias de celulose, os ésteres acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB) são geralmente utilizados como material da casca das fibras ópticas deste biopolímero. Estes materiais são apreciados pela fácil processabilidade, solubilidade, transparência e flexibilidade.

A seleção do substituinte na reação de formação do derivado de celulose

influencia o índice de refração do material, o que possibilita a formação de pares de interfaces a partir deles. Isso permite a fabricação de fibras ópticas com casca formada por um éster, e um núcleo com maior índice de refração composto por um éter de celulose.

Dentre os éteres de celulose comerciais, a carboximetilcelulose (CMC) representa mais da metade do consumo destes derivados, com a metilcelulose (MC) em segundo lugar. A maioria desses materiais é solúvel em água, apresenta alta massa molar, é mais estável à radiação UV em relação aos ésteres de celulose, e exibe um grau de anfifilicidade, dada a combinação de grupos hidroxila hidrofílicos e cadeia principal hidrofóbica (SOUZA; CARVALHO; VALADARES, 2015).

De modo geral, nos estudos realizados visando ao desenvolvimento de fibras ópticas a partir da celulose e seus derivados, as propriedades das fibras produzidas foram investigadas em termos de morfologia, atenuação da luz, espectro de transmissão e propriedades mecânicas. Para isso, foram feitas análises por microscopia óptica de varredura (MEV), espectroscopia UV e na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ensaios de tração, dentre outros testes.

4.3.2.1 Carboximetilcelulose

A CMC é um derivado hidrossolúvel obtido industrialmente a partir da reação em suspensão de celulose, hidróxido de sódio e ácido monoclóricoacético, sendo comumente preparada e utilizada na forma sódica (Na-CMC). A carboximetilcelulose tem elevada capacidade de interação com a água, boa compatibilidade com a pele e membranas mucosas, sendo amplamente utilizada em produtos farmacêuticos, cosméticos e na indústria alimentar, a fim de melhorar as propriedades de consistência e fluxo (MACHADO, 2000).

Jaiswal et al. (2022) desenvolveram fibras ópticas de CMC via fiação úmida para uso como sensor e transmissão de sinal a curta distância. Além do baixo custo, alta solubilidade e biocompatibilidade, a capacidade de reticulação da carboximetilcelulose também foi explorada, reticulando hidrogéis de CMC com íons de alumínio (Al^{3+}) através da extrusão dos filamentos diretamente em uma solução aquosa de 0,5 mol/L de sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3$).

A solução aquosa com 5% em massa de CMC sódica foi fiada a 1 cm do banho de coagulação, onde formou um hidrogel reticulado com íons Al^{3+} e fibras contínuas com mais de 1 m de comprimento. O excesso da solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foi removido em um banho com água deionizada, e então as fibras foram secas verticalmente sob tensão, a fim de garantir a estabilidade dimensional no processo.

As fibras de CMC preparadas foram fortes, flexíveis e transparentes, com atenuação mínima de $1,58 \pm 0,05$ dB/cm, embora todas as amostras tenham exibido valores abaixo de 3 dB/cm. Em relação às propriedades mecânicas, as fibras apresentaram baixa ductilidade e resistência à tração entre 125 e 150 MPa, enquanto a elongação na fratura variou de 3 a 5%. A rigidez observada foi provavelmente causada pelo aumento da densidade das reticulações iônicas (JAISWAL et al., 2022).

Dada a natureza higroscópica do material, as fibras de CMC têm baixa resistência a umidade e desintegram quando expostas a água por longos períodos, o que foi solucionado com um tratamento térmico a 160 °C por cerca de 10 min, tornando-as resistentes a umidade, embora amareladas.

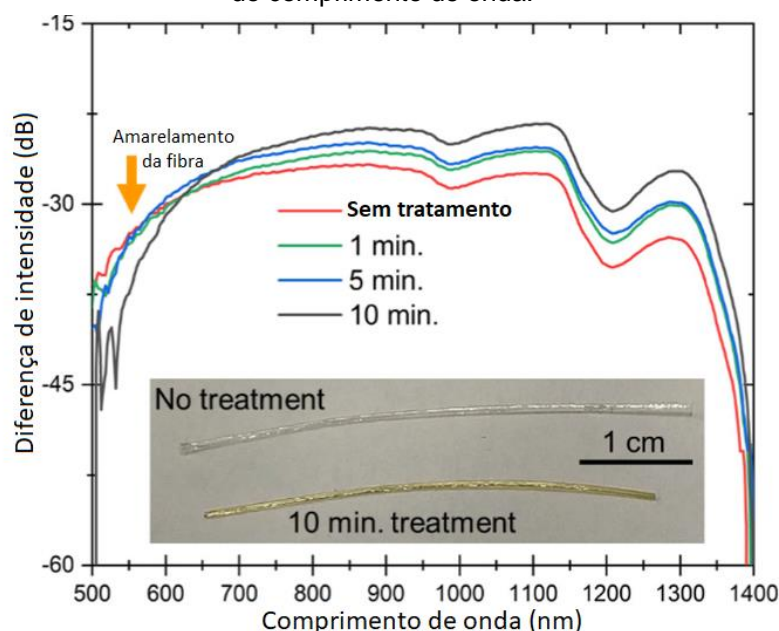
Com o passar do tempo de tratamento, notou-se um aumento da transmissão óptica na faixa de comprimentos de onda do infravermelho (650-1350 nm), enquanto as fibras não tratadas já transmitiam a partir de 550 nm. Para comprimentos visíveis maiores, a transmissão diminuiu conforme as fibras tornavam-se amarelas. A diferença de intensidade do sinal em função do tempo de exposição das amostras a 160 °C é apresentada na Figura 14 (JAISWAL et al., 2022).

Testando-as como sensor respiratório, observou-se que as fibras não tratadas termicamente tiveram o sinal de transmissão reduzido periodicamente com a exposição a respiração. Isto ocorre devido à rápida absorção de umidade pela fibra, aumentando a atenuação e reduzindo a intensidade do sinal, o que permitiu a medida precisa em respirações por minuto ou *breaths per minute* (bpm). Considerando a dependência da transmissão de luz pela fibra com o índice de refração do meio ao seu redor, a ausência de casca foi vantajosa nesta aplicação, pois aumentou a sensibilidade a variações no ambiente.

Fibras ópticas sem casca também são sensíveis ao toque, pois a luz escapa do núcleo quando um material absorvente ou com maior índice de refração toca sua superfície. Ao testar as fibras de CMC como sensores tácticos, observou-se que o sinal reduzia em aproximadamente 4,5 dB com cada toque, e a redução continuou

enquanto o dedo permaneceu tocando a fibra. Com a remoção do contato, o sinal foi recuperado instantaneamente para o valor inicial (JAISWAL et al., 2022).

Figura 14 – Gráfico da diferença da intensidade do sinal em função do tempo de tratamento térmico e do comprimento de onda.



Fonte: JAISWAL et al., 2022.

Após o tratamento térmico, constatou-se que as fibras biocompatíveis de CMC poderiam ser usadas como sensores em aplicações biológicas e na medida de propriedades dos líquidos, como índice de refração e concentração. O pequeno aumento de sinal observado abaixo d'água se deve a sua atuação como casca da fibra óptica, suavizando a superfície e reduzindo o espalhamento da luz.

Provou-se a capacidade das fibras para a transmissão de sinal de alta velocidade, também possível em meio aquoso após o tratamento térmico. Além disso, a natureza biodegradável e biocompatível da CMC a torna candidata para aplicações no monitoramento da saúde de tecidos, terapia celular e optogenética (JAISWAL et al., 2022).

4.3.2.2 Metilcelulose

Outro éter de celulose empregado no desenvolvimento de fibras ópticas é a metilcelulose (MC), um polímero dispersível em água com índice de refração de aproximadamente 1,49. Dada a possibilidade de incorporar diversos dopantes à matriz

de MC, em um estudo foram desenvolvidas fibras ópticas compósitas e luminescentes de MC com nanoaglomerados de ouro (AuNCs), que destacam-se pela estrutura bem definida, fotoestabilidade, biocompatibilidade, boas propriedades optoeletrônicas e capacidade de detecção de íons de metais pesados (HYNNINEN et al., 2021).

Dispersões aquosas de MC, assim como hidrogéis compósitos de MC com AuNCs, foram usados na fiação úmida das fibras através de um tubo capilar com 1 mm de diâmetro, entrando logo em seguida em um banho de coagulação com etanol (96,0 v/v%) a 22 °C. As fibras formadas a partir das dispersões foram estruturalmente uniformes, lisas e transparentes.

A aparência vítrea das fibras puras de MC foi alterada com a adição de dopantes, tornando-as avermelhadas quando dopadas com AuNCs revestidos com albumina de soro bovino (Au@BSA), ou amareladas nos compósitos com casca de glutaciona (MC/Au@GSH), assim como naqueles do hidrogel anterior quando ligado a nanocristais de celulose (MC/CNC-Au@GSH). Com as propriedades optoeletrônicas dos AuNCs sendo retidas após a incorporação à matriz de MC, as fibras compósitas apresentaram luminescência sob radiação UV e maior fotoestabilidade (HYNNINEN et al., 2021).

Em relação às propriedades mecânicas, as fibras de MC são dúcteis e flexíveis, com rigidez crescente e menor deformação em função do aumento do teor de sólidos, sendo a média das tensões máximas igual a 97,1, 109,4, e 151,7 MPa para fibras com teores de 2, 3 e 4 % de MC, respectivamente. Isso ocorre em função da maior densidade de empacotamento das cadeias poliméricas para maiores concentrações de MC, reduzindo a flexibilidade das fibras. A ductilidade deste material é vantajosa em aplicações médicas, onde os componentes devem ser flexíveis e compatíveis com as propriedades mecânicas dos tecidos ao seu redor, a fim de evitar sua ruptura e danos ao corpo.

As fibras advindas das dispersões com 3% de MC pura permitiram a propagação da luz com menor coeficiente de atenuação, de 1,47 dB/cm. Embora seja um valor alto em relação às fibras tradicionais, foi semelhante e inferior ao observado para outras fibras ópticas à base de celulose abordadas neste trabalho (HYNNINEN et al., 2021).

Também foi avaliada a degradação em função da temperatura das fibras de MC em ambiente aquoso. As fibras imersas em água a 22 °C foram completamente

degradadas em apenas 4 h, enquanto aquelas a 37 °C duraram mais tempo. Isso ocorre devido à temperatura de solução crítica da metilcelulose, que promove a gelificação e o aumento da rigidez pela formação de agregados fibrilares para temperaturas próximas ou acima de 40 °C. Este resultado sugere a possibilidade de empregá-las em aplicações em meios biológicos ou a temperaturas mais elevadas (HYNNINEN et al., 2021).

A multifuncionalidade desses materiais é viabilizada pela baixa constante de atenuação das fibras, alta fotoestabilidade, e propriedades mecânicas e ópticas ajustáveis. A disponibilidade e sustentabilidade da celulose, bem como o processo simples e escalável de fiação, tornam as fibras ópticas a base de MC promissoras.

4.3.2.3 Hidroxietilcelulose

Estudos indicam que a aplicação de revestimentos de materiais sensíveis à umidade em sensores de fibra óptica pode melhorar sua capacidade de detecção. Dentre as opções possíveis, destacam-se os hidrogéis, como o de hidroxietilcelulose (HEC) (DONG et al., 2022).

Este derivado de celulose contém um grande número de grupos hidrofílicos (carboxila, hidroxila, etc.) que absorvem e hidrofóbicos que liberam água rapidamente, sendo, portanto, sensíveis a mudanças de umidade. A quebra e recombinação das ligações de hidrogênio da HEC na adsorção de água altera o índice de refração do material, afetando a casca da fibra óptica e, conseqüentemente, a intensidade da transmissão em seu interior, o que possibilita sua aplicação em sensores.

O hidrogel de HEC tem boas propriedades coesivas e pode formar facilmente um filme para envolver a fibra óptica, aumentando a capacidade do sensor de absorver as moléculas de água, além de proteger a fibra. Um sensor de umidade e temperatura foi desenvolvido utilizando-se uma casca de hidrogel de HEC sobre uma fibra óptica de sílica SMDMS, sendo esta a junção de duas fibras SMF nas extremidades, duas MMF adjacentes, e uma fibra de compensação de dispersão (DCF) no meio (DONG et al., 2022).

Constatou-se que a sensibilidade do sensor melhora com o aumento da concentração do hidrogel, uma vez que a superfície da casca se torna mais rugosa e desigual, o que facilita o armazenamento e liberação das moléculas de água. Por outro

lado, concentrações muito altas do filme de HEC resultam em uma superfície lisa, o que atrapalha o sensoriamento.

Os resultados do trabalho citado demonstram a detecção bem-sucedida da umidade relativa (RH) pelo sensor SMDMS com casca de hidrogel de hidroxietilcelulose, cujos valores detectados variaram de 30 a 80%, com maior sensibilidade a 0,507 dB/%RH. Simultaneamente, foi possível obter medidas da temperatura na faixa de 10 a 50°C, neste caso com sensibilidade de 0,346 dB/°C (DONG et al., 2022).

4.3.2.4 Celulose Regenerada

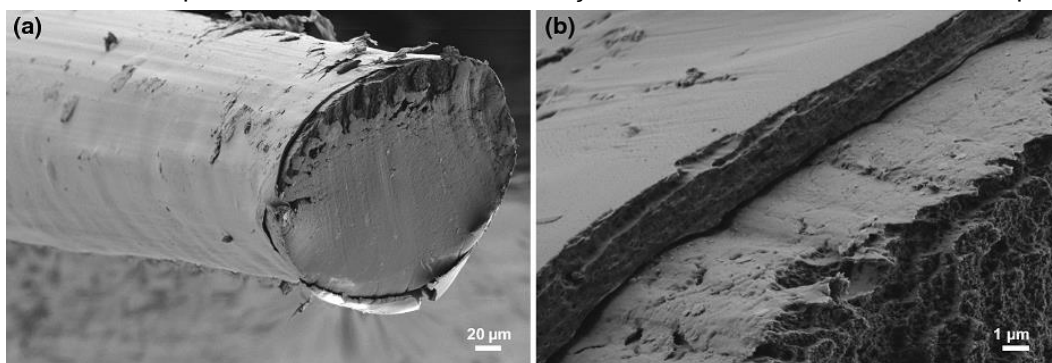
Além dos derivados mencionados, também foi desenvolvida uma fibra óptica com núcleo de celulose regenerada, obtida pela dissolução da celulose no líquido iônico acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ([EMIM]OAc). A fibra foi produzida via fiação úmida a jato seco, com casca fabricada a partir do éster acetato de celulose (ORELMA et al., 2020).

As propriedades químicas e ópticas de ambos os componentes das fibras foram estudadas a partir da espectroscopia FTIR de filmes destes materiais, observando-se que a celulose regenerada absorve luz UV e passa comprimentos de onda da luz visível, enquanto o acetato abrange toda a faixa do espectro. A fibra óptica produzida foi capaz de guiar o sinal luminoso entre 500 e 1400 nm, com constante de atenuação de 6,3 dB/cm a 1300 nm.

A partir da análise via MEV, constatou-se que a fibra produzida contém uma camada uniforme e com boa aderência de acetato de celulose sobre seu núcleo, sendo a baixa orientação da casca atribuída a velocidade lenta de aplicação. Entretanto, as pontas dos cortes da fibra foram rugosas e irregulares, como observado na Figura 15, indicando a necessidade de otimização do corte, uma vez que conexões ópticas desiguais resultam em perdas de transmissão no acoplamento a outros filamentos (ORELMA et al., 2020).

Em relação as propriedades mecânicas, a fibra produzida apresentou módulo elástico de $5,4 \pm 0,2$ GPa, com resistência à tração de 129 ± 5 MPa. Já a deformação na ruptura obtida variou entre 18 e 24%, valores elevados em função da ausência de orientação por estiramento no decorrer da fiação (ORELMA et al., 2020).

Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da fibra com defeitos pós corte.



Fonte: ORELMA et al., 2020.

Durante a avaliação das propriedades de transmissão óptica da fibra fabricada, notou-se que ela guia luz predominantemente na faixa de 500 a 1400 nm, com pico máximo em 1300 nm. Conclui-se, portanto, que a fibra óptica de celulose regenerada é mais adequada para a transmissão de luz na faixa do infravermelho.

Através da incidência da luz proveniente de um laser vermelho em uma amostra da fibra, observou-se intenso espalhamento na casca de acetato de celulose, indicando sua incapacidade de reter a luz no núcleo. Inferiu-se que isso ocorre em função do mau alinhamento do núcleo da fibra, e que a diminuição do índice de refração do material da casca não reduziria as perdas de forma significativa (ORELMA et al., 2020).

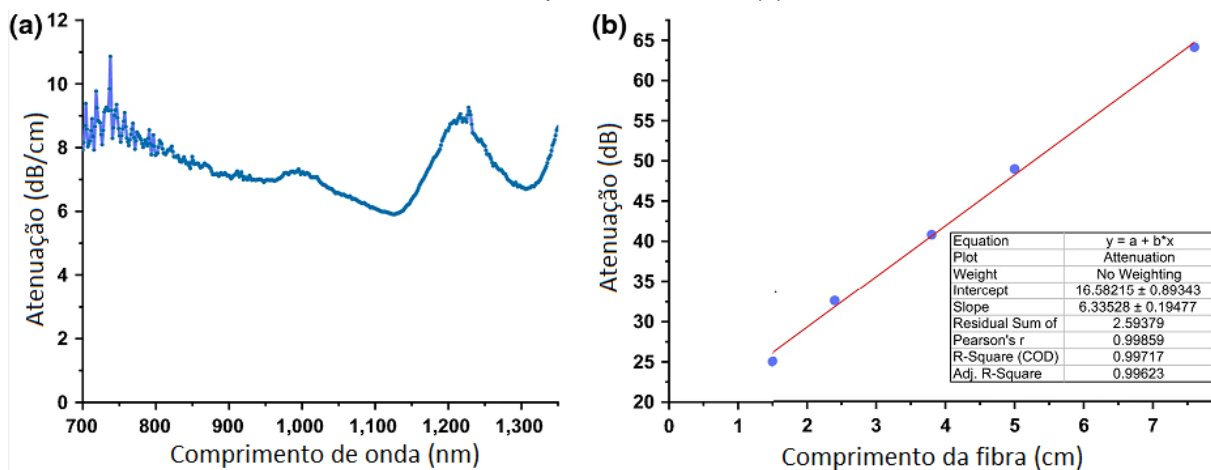
A atenuação em função do comprimento de onda foi calculada a partir da diferença de intensidade de amostras com comprimentos distintos, sendo a atenuação mínima de 5,9 dB/cm encontrada a 1130 nm. A variação deste parâmetro para diferentes tamanhos da fibra a 1300 nm, demonstrou o aumento linear da atenuação com o comprimento da fibra óptica, como observado na Figura 16.

Provou-se a aptidão desta fibra para uso como sensor aquoso, uma vez que quando colocada em água a intensidade da luz transmitida foi claramente atenuada. Sua fácil modificação e elevada resistência térmica também beneficiam a aplicação em sensores (ORELMA et al., 2020).

A celulose microcristalina (MCC) também foi empregada no desenvolvimento de fibras ópticas via fiação úmida, a fim de determinar a atenuação teórica mínima do material resultante. O desempenho das fibras produzidas foi avaliado em função da casca utilizada, formada a partir dos ésteres diacetato de celulose (CDA), acetato propionato de celulose (CAP) e acetato butirato de celulose (CAB), além do núcleo de

celulose regenerada pura (REIMER; OPDENBOSCH; ZOLLFRANK, 2021).

Figura 16 – Espectro de atenuação da fibra óptica de celulose em função do comprimento de onda (a) e do comprimento da fibra (b).



Fonte: ORELMA et al., 2020.

A celulose regenerada apresenta maior índice de refração que seus derivados, o que possibilita seu uso como núcleo da fibra óptica proposta. Sabe-se que a regeneração não afeta a dispersão deste parâmetro, mas leva ao aumento geral dos índices de refração. Neste caso, o valor depende do material inicial, da sua cristalinidade, do método de secagem, e do próprio processo de regeneração.

A MCC é uma celulose parcialmente despolimerizada, composta de domínios cristalinos e altamente higroscópica. Neste caso, ela foi dissolvida em N,N-dimetilacetamida (DMAc) e cloreto de lítio (LiCl), formando a solução inicial. É importante que essa solução tenha o maior valor de transmissão possível, pois suas propriedades ópticas são retidas pelo produto final (REIMER; OPDENBOSCH; ZOLLFRANK, 2021).

A higroscopicidade da MCC e do LiCl afeta negativamente sua dissolução, pois a presença de água promove a formação de agregados moleculares. A fim de removê-la, foi feita a secagem da celulose e do LiCl evitando-se altas temperaturas, pois estas causam reações secundárias, responsáveis pelo amarelamento da solução e das fibras ópticas. Além disso, os cromóforos formados atuam como impurezas, prejudicando as propriedades ópticas e mecânicas do produto.

O núcleo das fibras produzidas foi preparado a partir da solução de MCC em DMAc/LiCl, que foi injetada em um tubo de silicone com 15 cm de comprimento e 3

mm de diâmetro, entrando em um banho de coagulação em etanol, e formando a celulose regenerada. Os filamentos de RC formados foram lavados com água destilada, secos a temperatura ambiente e sob tensão, a fim de reduzir possíveis variações dimensionais. Para obter os diferentes tipos de casca, o núcleo fabricado foi dividido em filamentos de 11 a 15 cm de comprimento, imersos em suas respectivas soluções poliméricas, compostas por CDA (12,5 % m/m), CAB e CAP (25 % m/m) (REIMER; OPDENBOSCH; ZOLLFRANK, 2021).

Em relação às fibras com casca, aquelas de RC pura apresentaram uma curva média de atenuação mais baixa. As cascas de CDA e CAB resultaram em um aumento mínimo das perdas, próximo ao observado para as fibras puras de celulose. Por outro lado, aquelas revestidas com CAP tiveram um crescimento expressivo da atenuação, provavelmente devido ao mau desenvolvimento da interface entre o núcleo e a casca, que pode ser melhorada com a otimização da formação da estrutura externa, especialmente sua espessura (REIMER; OPDENBOSCH; ZOLLFRANK, 2021).

Embora seja muito empregado na medida da atenuação de fibras ópticas de celulose, o método de corte é destrutivo, pois requer o encurtamento do material produzido. Sendo assim, neste caso foi medida a intensidade do sinal em uma fibra longa, substituída em seguida para a medição de um filamento menor. As perdas de transmissão no acoplamento da luz são a maior desvantagem dessa técnica, mas a ausência do corte reduz as perdas por espalhamento, decorrentes das pontas cortadas irregularmente.

As fibras produzidas exibiram atenuação mínima entre 0,56 e 0,82 dB/cm por volta de 860 nm. Aquelas fabricadas sem casca apresentaram perda de 0,56 dB/cm (864 nm), valor próximo e inferior ao observado para as fibras com casca de CDA, CAP e CAB, de 0,60 dB/cm (862 nm), 0,82 dB/cm (854 nm) e 0,59 dB/cm (866 nm), respectivamente (REIMER; OPDENBOSCH; ZOLLFRANK, 2021).

Embora ainda sejam necessárias melhorias para superar suas limitações, conclui-se que fibras ópticas de celulose não só são viáveis como também têm, teoricamente, potencial para substituir as POFs comerciais em termos de atenuação futuramente.

Com 9,91 dB/cm a 538 nm, a celulose exibiria quase o dobro da atenuação por limitação física do PMMA (5,5 dB/cm), mas a 570 nm o valor aumentaria para cerca de 17,1 dB/cm, ainda metade do valor para o PS (33 dB/cm). Já a 670 nm, com

aproximadamente 32,5 dB/cm, a medida seria muito menor do que a observada para o PC (60 dB/cm). Logo, com a otimização do processo e redução das perdas, as fibras ópticas de celulose poderiam substituir as de poliestireno e policarbonato, falhando apenas na substituição do PMMA (REIMER; OPDENBOSCH; ZOLLFRANK, 2021).

5 APLICAÇÕES DAS FIBRAS ÓPTICAS BIOPOLIMÉRICAS

5.1 SENSORES

Sensores de fibra óptica apresentam muitas vantagens em relação aos sistemas convencionais, incluindo a imunidade a interferência eletromagnética, tamanho reduzido, alta sensibilidade, entre outros atributos. As propriedades das fibras ópticas poliméricas, como a flexibilidade, leveza, baixa rigidez, menor custo de fabricação e biocompatibilidade, promovem o destaque destes materiais nesta aplicação (OLIVEIRA et al., 2018).

As POFs permitem a detecção de parâmetros como deformação, pressão, temperatura, umidade e pH, assim como o monitoramento do teor de oxigênio, álcool, glicose, entre outras substâncias. A versatilidade destes materiais permite desde o acompanhamento do nível de água em lençóis freáticos, até medidas da pressão arterial.

Em síntese, os sensores de fibra óptica funcionam de acordo com a alteração de uma ou mais propriedades da luz que se propaga em seu interior ou é coletada pelo material. As mudanças do sinal óptico são então avaliadas, sejam elas em relação à intensidade, à fase ou ao comprimento de onda. Os sensores baseados na intensidade são os mais simples e com melhor custo-benefício, cujo princípio de funcionamento é a perda da luz acoplada na fibra (OLIVEIRA et al., 2018).

Caso a medida direta pelo sensor não seja possível, camadas de materiais sensíveis à propriedade a ser detectada podem ser adicionadas como casca da fibra, permitindo a medida pela variação da intensidade da luz transmitida. As características dessa camada são extremamente importantes e podem ser otimizadas de acordo com o objetivo do sensoriamento, sendo sua espessura um dos fatores mais relevantes (OLIVEIRA et al., 2018).

A natureza hidrofílica da celulose e seus derivados promove a absorção de água e, conseqüentemente, o aumento da atenuação e redução do sinal detectado, o que permite o emprego destes materiais como sensores de umidade, respiratório, táctil, dentre outras aplicações.

As fibras ópticas de seda, por sua vez, são sensíveis não só a umidade como também a outros compostos químicos, com alto potencial para uso como sensor biológico, dada a excelente biocompatibilidade deste material (TOW et al., 2018).

5.2 BIOMEDICINA

O conceito de biocompatibilidade de um material refere-se tanto à ausência de citotoxicidade e riscos mínimos para a saúde, quanto à funcionalidade necessária para que o dispositivo implantado possa desempenhar seu papel, o que justifica o emprego de fibras ópticas poliméricas biocompatíveis e biodegradáveis na biomedicina, seja na optogenética, em biossensores, na distribuição de medicamentos, implantes ou fototerapias (HUMAR et al., 2017).

Esses materiais podem permanecer no corpo por longos períodos sem prejudicar os tecidos, o que permite o monitoramento contínuo de proteínas, eletrólitos, substâncias tóxicas ao organismo, entre outras. Um dos requisitos do biomaterial para que ocorra a transmissão óptica em implantes é ter o índice de refração maior que o dos tecidos adjacentes, que geralmente varia de 1,34 a 1,47.

Além disso, materiais funcionais, como substâncias químicas fotoativas, nanopartículas e células vivas, podem ser incorporados tanto ao núcleo quanto a casca e a superfície externa da fibra óptica, adicionando diversas funcionalidades para o sensoriamento e a terapia (HUMAR et al., 2017).

Dentre as possíveis aplicações na biomedicina, tem-se os implantes para o monitoramento da saúde no período pós-cirúrgico, permitindo o acompanhamento de condições fisiológicas do paciente, como o consumo de oxigênio e o fluxo sanguíneo. Já nas fototerapias, a injeção de guias de onda aumenta o alcance da luz nos tecidos, cuja profundidade é limitada pela atenuação (SHABAHANG; KIM; YUN, 2018).

Promovendo a ativação neurológica através da luz e da genética, a optogenética almeja o tratamento de doenças cerebrais degenerativas, lesões na medula espinhal e outros problemas neurológicos. Guias de onda poliméricos flexíveis e biocompatíveis permitem que a luz atinja as regiões adequadas do cérebro e da espinha, tornando-se grandes aliados desta técnica. O estímulo optogenético, promovido por fibras ópticas poliméricas implantadas no cérebro de ratos, por exemplo, mostrou-se capaz de controlar o comportamento desses animais, sugerindo que a luz transmitida foi suficiente para ativar os neurônios almejados, resultado promissor para futuros avanços da área.

Dispositivos portáteis de monitoramento da saúde são essenciais para o acompanhamento médico do indivíduo fora do ambiente hospitalar, permitindo a

avaliação do progresso de doenças e a detecção de condições alarmantes. Neste sentido, o uso de fibras ópticas é uma opção atraente, pois são leves, não exigem energia elétrica e não sofrem interferência eletromagnética. Um exemplo seria uma atadura fotônica envolvendo uma ferida, capaz de medir sua temperatura e infundir luz para aliviar a dor e promover a cura (SHABAHANG; KIM; YUN, 2018).

Os hidrogéis, por sua vez, são capazes de simular a matriz extracelular em termos de retenção de água, sendo usados em aplicações na engenharia de tecidos. Eles apresentam vantagens como a possibilidade de incorporar grupos funcionais, propriedades ajustáveis pela densidade de ligações cruzadas, e habilidade de encapsular tanto medicamentos quanto células. Entretanto, a baixa adesão a substratos e pouca resistência mecânica limitam suas aplicações (HUMAR et al., 2017).

Dentre os biopolímeros candidatos a guias de onda implantáveis encontra-se a celulose, como no caso de uma fibra óptica desenvolvida com núcleo de butirato de celulose ($n = 1,475$) e casca porosa de hidroxipropilcelulose ($n = 1,337$), cujos poros atuam como canais para a distribuição de medicamentos e como biossensores (DUPUIS et al., 2007).

Os materiais naturais, por sua vez, são reconhecidos metabolicamente pelo paciente e degradados por enzimas, sendo a taxa de degradação dependente da disponibilidade enzimática e do local do implante. Este é o caso da fibroína da seda, que permite a fabricação de guias de onda com índice de refração superior a maioria dos valores encontrados nos tecidos, e perdas de propagação tão baixas quanto 0,25 dB/cm (HUMAR et al., 2017).

Em síntese, embora o uso da luz em diagnósticos, terapias e cirurgias seja comum atualmente, as aplicações são majoritariamente limitadas a áreas superficiais, o que pode ser solucionado com o desenvolvimento de dispositivos fotônicos implantáveis a partir de biopolímeros. Logo, pesquisas visando a fabricação de fibras ópticas poliméricas e outros guias de ondas biodegradáveis e biocompatíveis são muito importantes para o avanço da área.

6 ANÁLISE CRÍTICA

Durante a elaboração deste trabalho, ficou evidente que apesar do seu potencial, as fibras ópticas biopoliméricas não são amplamente difundidas, tanto na comunidade acadêmica quanto em sua produção efetiva. Embora pesquisas recentes comprovem a eficácia do uso destes polímeros como guias de onda na biomedicina, a maioria dos resultados observados ainda está em fase de teste, sendo preciso o aperfeiçoamento dos dispositivos desenvolvidos para que estes possam ser implantados ou utilizados no corpo humano.

Se o uso de fibras ópticas poliméricas já é limitado para curtas distâncias dada a atenuação elevada em relação às tradicionais fibras de vidro, o emprego de polímeros naturais é ainda menos recorrente. A celulose, por exemplo, embora seja o biopolímero mais abundante e acessível no planeta, não é muito explorada em aplicações ópticas.

Dentre as fibras ópticas à base de celulose e seus derivados, notou-se que a método de fabricação predominante foi a fiação úmida. Entre as pesquisas analisadas, a menor atenuação foi obtida para as fibras de metilcelulose produzidas por essa técnica, com apenas 1,47 dB/cm. Estes processos precisam ser aperfeiçoados e padronizados para reduzir os fatores extrínsecos de atenuação, como variações do diâmetro do núcleo ou a formação de curvaturas e torções na fibra. Banhos de coagulação mais duradouros e a bobinagem mais delicada das fibras podem auxiliar na redução dos defeitos gerados.

Dada a natureza higroscópica da celulose, ambientes com alta umidade representam um desafio, uma vez que a absorção de água leva ao aumento da atenuação obtida. A escolha adequada do material da casca e revestimento externo pode amenizar este problema, protegendo o núcleo da fibra da umidade. Por outro lado, na etapa de secagem o encolhimento das fibras é o obstáculo, mas o encurtamento proporcional pode ser obtido através do controle das condições do processo ou do tensionamento do material enquanto seca, reduzindo as variações dimensionais.

O amarelamento das fibras ópticas de celulose, decorrente de tratamentos térmicos ou aquecimento durante o processamento, também deve ser evitado, e a influência de altas temperaturas sobre a condutividade luminosa deste material ainda

precisa ser melhor investigada. Uma alternativa seria o desenvolvimento de um processo de dissolução que previna a absorção de baixos comprimentos de onda da luz visível pelos cromóforos gerados, a fim de obter soluções de celulose incolores.

Embora as propriedades da seda da aranha sejam superiores às do bicho-da-seda, ela é limitada pela baixa produção natural, especialmente em cativeiro, não tão simples e difundida quanto a sericultura. A fibroína da seda recombinante sintética da aranha, por sua vez, demonstrou-se mais eficiente e biocompatível na fabricação de fibras ópticas do que aquela produzida pelo *Bombyx mori*, mas ainda precisa ser adaptada para a produção industrial.

Dentre os resultados avaliados, notou-se menores valores de atenuação para os guias de onda planos fabricados a partir da fibroína do bicho-da-seda sobre substratos de vidro, com mínimo de 0,22 dB/cm. Em relação as fibras ópticas, a menor perda de sinal foi obtida via *casting* a partir da fibroína da seda recombinante da aranha, com apenas 0,8 dB/cm. O melhor desempenho dos guias planos provavelmente se deve a sua geometria e ao menor espalhamento na interface com o substrato de vidro, cujo índice de refração é mais próximo ao da solução proteica.

Considerando o acoplamento da fonte luminosa e de outros segmentos das fibras ópticas, é necessária a otimização do método de corte das fibras, pois pontas rugosas e irregulares, observadas principalmente nos guias de onda provenientes da celulose, prejudicam as conexões exigidas e a eficiência de transmissão do sinal.

Em relação às aplicações biomédicas, é essencial definir o material e a funcionalidade da fibra óptica com antecedência, pois os equipamentos necessários para alcançar os resultados desejados variam em função desses parâmetros. O método de implantação também deve ser otimizado, uma vez que embora vantajosa em outros quesitos, a flexibilidade das fibras pode dificultar a inserção do implante. Outro ponto relevante é o acompanhamento da resposta inflamatória a longo prazo, assim como a durabilidade do dispositivo implantado.

CONCLUSÃO

Nesta revisão foram apresentados os resultados de diferentes pesquisas no desenvolvimento de fibras ópticas poliméricas biodegradáveis e biocompatíveis, com foco em dois polímeros naturais, a celulose e a seda. Também foram abordados os fundamentos básicos das fibras ópticas, como seus princípios de funcionamento e parâmetros de transmissão. Os últimos foram mencionados múltiplas vezes, dada a importância da baixa atenuação do sinal para a propagação óptica eficiente.

De modo geral, mais pesquisas são necessárias para encontrar e otimizar os melhores derivados de celulose para a fabricação de fibras ópticas com aplicações distintas, padronizando tanto a qualidade quanto os parâmetros de processamento antes de adaptá-los para a produção em larga escala.

Isso também é válido para o caso das fibras produzidas a partir da fibroína da seda, que apesar das semelhanças na etapa de regeneração da proteína proveniente dos casulos do bicho-da-seda, falta uma técnica de fabricação padronizada definida, com diferentes métodos ainda sendo explorados em diversos estudos. As excelentes propriedades da seda natural da aranha foram majoritariamente preservadas na sintética, mas sua produção ainda não foi adaptada para a escala industrial.

Quanto às aplicações na biomedicina, futuras pesquisas devem explorar métodos de fabricação baseados na necessidade de transmissão óptica e baixa resposta imunológica, com fibras implantáveis estáveis o suficiente para o monitoramento a longo prazo. Com maior embasamento e confiabilidade dos resultados, os testes em animais poderão ser substituídos pela aplicação efetiva em humanos, desenvolvendo o potencial dos guias de onda de polímeros naturais na medicina.

Embora os biopolímeros abordados tenham potencial para aplicação em sensores e na biomedicina, seus valores de atenuação ainda são muito elevados em comparação aos materiais de origem fóssil. Logo, é improvável que possam substituí-los em outras áreas num futuro próximo, mas com pesquisas para a otimização dos processos, está aberta a possibilidade.

REFERÊNCIAS

KUMAR, S.; DEEN, M.J. Optical Fiber Transmission. In: **Fiber Optic Communications: Fundamentals and Applications**. 1 ed. John Wiley & Sons, 2014, cap. 2, p. 35-92.

WANG, Y. et al. Biocompatible and Biodegradable Polymer Optical Fiber for Biomedical Application: A Review. **Biosensors**, v. 11, n. 12, p. 472, 2021.

KUJALA, S. et al. Natural Silk as a Photonics Component: A Study on Its Light Guiding and Nonlinear Optical Properties. **Scientific Reports**, v. 6, 1 mar. 2016.

DE MIRANDA PINTO, J. T.; AMARAL, K. J.; JANISSEK, P. Potencialidades da análise de fluxo de materiais no processo produtivo de fibras ópticas poliméricas. **Polímeros**, v. 24, n. 3, p. 324–331, 2014.

GHATAK, A.; THYAGARAJAN, K. Optical Fibers. In: TRÄGER, F. **Springer Handbook of Lasers and Optics**. Springer, 2012, cap. 14, p. 1171–1208.

MOREIRA, M. F. **Desenvolvimento e Caracterização de um Sistema Laser de Cristal Líquido Colestérico Acoplado à Fibra Óptica**. 2004. 140f. Tese de Doutorado (Ciências – Física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, maio 2004.

KOIKE, Y. **Fundamentals of Plastics Optical Fibers**. 1 ed. Berlin: Wiley-VCH, 2015. 192 p.

EASTWEST KNOWLEDGE. **Fiber Optics**. Disponível em <<https://eastwestknowledge.com/fiber-optics/>>. Acesso em 15 set. 2022.

LOUZADA, D. R. **Detecção e caracterização de danos estruturais através de sensores a rede de Bragg e Redes Neurais Artificiais**. 2013. 173f. Tese de Doutorado (Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, out. 2013.

ABBADE, A. L. R. **Limites impostos pela dispersão por modo de polarização em sistemas ópticos de elevada taxa de transmissão**. 2008. 108f. Dissertação de Mestrado (Telecomunicações). Instituto Nacional de Telecomunicações, Santa Rita do Sapucaí, ago. 2008.

Fibracem. **Fabricação de fibra óptica**. Disponível em <<https://www.fibracem.com/como-e-feita-a-fabricacao-de-fibra-optica/>>. Acesso em 7 jun. 2022.

ZUBIA, J.; ARRUE, J. Plastic Optical Fibers: An Introduction to Their Technological Processes and Applications. **Optical Fiber Technology**, v. 7, p. 101– 140, abr. 2001.

BECKERS, M. et al. An overview on fabrication methods for polymer optical fibers. **Polymer International**, v. 64, p. 25–36, jan. 2015.

GIEREJ, A. et al. Challenges in the Fabrication of Biodegradable and Implantable Optical Fibers for Biomedical Applications. 1972. **Materials**, v.14, n. 8, abr. 2021.

DEFRATES, K.G. et al. Protein-based fiber materials in medicine: A review. **Nanomaterials**, v. 8, n. 7, jul. 2018.

AOUADA, F.A.; MATTOSO, L.H.C. **Hidrogéis Biodegradáveis: uma opção na aplicação como veículos carreadores de sistemas de liberação controlada de pesticidas**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, 2009.

SHABAHANG, S.; KIM, S.; YUN, S.H. Light-Guiding Biomaterials for Biomedical Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 24, jun. 2018.

FU, R. et al. Implantable and Biodegradable Poly (l-lactic acid) Fibers for Optical Neural Interfaces. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 3, 2018.

HOLLAND, C.; NUMATA, K.; RNJAK-KOVACINA, J.; SEIB, F.P. The Biomedical Use of Silk: Past, Present, Future. **Advanced Healthcare Materials**, v. 8, n.1, p.1800465, 2019.

TOW, K.H. et al. Exploring the Use of Native Spider Silk as an Optical Fiber for Chemical Sensing. **Journal of Lightwave Technology**, v. 36, n. 4, p. 1138–1144, 15 fev. 2018.

PRAJZLER, V.; MIN, K.; KIM, S.; NEKVINDOVA, P. The Investigation of the Waveguiding Properties of Silk Fibroin from the Visible to Near-Infrared Spectrum. **Materials**, v. 11, n. 1, p. 112, 2018.

APPLEGATE, M.B.; PEROTTO, G.; KAPLAN, D.L.; OMENETTO, F.G. Biocompatible silk step-index optical waveguides. **Biomedical Optics Express**, v. 6, n. 11, p. 4221–4227, 2015.

QIAO, X. et al. Synthetic Engineering of Spider Silk Fiber as Implantable Optical Waveguides for Low-Loss Light Guiding. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 17, p. 14665–14676, 2017.

SOUZA, D.T.; CARVALHO, L.A.; VALADARES, L. F. **Celulose: Pontos de Vista**. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, jul. 2015.

FOGAÇA, J. R. V. **Celulose**. Brasil Escola. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/celulose.htm>>. Acesso em 19 set. 2022.

MACHADO, G.O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC graftizada**. 2000. 101f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1 mar. 2000.

JAISWAL, A. K. et al. Carboxymethyl Cellulose (CMC) Optical Fibers for Environment Sensing and Short-Range Optical Signal Transmission. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 2, p. 3315–3323, 19 jan. 2022.

HYNNINEN, V. et al. Luminescent Gold Nanocluster-Methylcellulose Composite Optical Fibers with Low Attenuation Coefficient and High Photostability. **Small**, v. 17, n. 27, 1 jul. 2021.

DONG, Z. et al. Hydroxyethyl cellulose sensitized SMDMS structure with optical fiber relative humidity and temperature simultaneous measurement sensor. **Optics Express**, v. 30, n. 2, 17 jan. 2022.

ORELMA, H. et al. Optical cellulose fiber made from regenerated cellulose and cellulose acetate for water sensor applications. **Cellulose**, v. 27, n. 3, 2020.

REIMER, M.; OPDENBOSCH, D.V.; ZOLLFRANK, C. Fabrication of Cellulose-Based Biopolymer Optical Fibers and Their Theoretical Attenuation Limit. **Biomacromolecules**, v. 22, n. 8, p. 3297–3312, 2021.

OLIVEIRA, R. et al. Polymer Optical Fiber Sensors and Devices. In: PENG, G.D. **Handbook of Optical Fibers**. Singapura: Springer, 2018. cap. 1, p. 1–41.

HUMAR, M. et al. Toward biomaterial-based implantable photonic devices. **Nanophotonics**, v. 6, n. 2, p. 414–434, 1 mar. 2017.

DUPUIS, A. et al. Prospective for biodegradable microstructured optical fibers. **Optics Letters**, v. 32, n. 2, p. 109, 15 jan. 2007.