

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA E
INFORMÁTICA INDUSTRIAL

RAQUEL DE PAIVA COROTTI

**SENSORES BIOQUÍMICOS BASEADOS EM REDES DE BRAGG
FUNCIONALIZADAS COM NANOESTRUTURAS**

TESE DE DOUTORADO

CURITIBA

2019

RAQUEL DE PAIVA COROTTI

**SENSORES BIOQUÍMICOS BASEADOS EM REDES DE BRAGG
FUNCIONALIZADAS COM NANOESTRUTURAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de "Doutor em Ciências" - Área de concentração: Fotônica em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi

Coorientador: Prof. Dr. André Luiz Coelho
Conceição

CURITIBA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Corotti, Raquel de Paiva

Sensores bioquímicos baseados em redes de Bragg funcionalizadas com nanoestruturas [recurso eletrônico] / Raquel de Paiva Corotti.-- 2019.

1 arquivo eletrônico (80 f.) : PDF ; 1,9 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Texto em inglês com resumo em português.

Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Área de Concentração: Fotônica em Engenharia, Curitiba, 2019.

Bibliografia: f. 70-77.

1. Engenharia elétrica - Teses. 2. Redes de Bragg. 3. Fibras ópticas. 4. Índice de refração. 5. Nanotubos. 6. Nanoestrutura. 7. Detectores químicos - Desenvolvimento. 8. Metanol - Detecção. 9. Modelos matemáticos. I. Kamikawachi, Ricardo Canute, orient. II. Conceição, André Luiz Coelho, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 621.3

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

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº _____

A Tese de Doutorado intitulada **Sensores Bioquímicos Baseados em Redes de Bragg Funcionalizadas com Nanoestruturas**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Raquel de Paiva Corotti**, no dia **26 de novembro de 2019**, foi julgada aprovada em sua forma final para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração – Fotônicas em Engenharia, Linha de Pesquisa – Estruturas e Dispositivos Fotônicos, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Valmir de Oliveira (UTFPR)
Prof^ª. Dr^ª. Ilda Abe - (UTFPR)
Prof^º. Dr^º. José Pedro Mansueto Serbena - (UFPR)
Prof. Dr. César Augusto Dartora - (UFPR)
Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi - (UTFPR) - *Orientador*

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, **26 de novembro de 2019**.

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais pelo suporte e incentivo diário, e ao meu namorado Diogo por não me deixar desacreditar, me apoiando nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que por meio da dádiva da vida me deu a oportunidade de ser feliz. Agradeço por colocar pessoas especiais em meu caminho. Pessoas essas que me inspiram, me ajudam, me desafiam e me encorajam a ser cada dia melhor. À Nossa Senhora do Carmo, para a qual tenho carinho e devoção, que por meio de sua maternal proteção, simbolizada pelo escapulário, concedeu-me bênçãos, sabedoria, fé e proteção.

À minha família por todo amor, apoio e paciência concedido nos dias mais difíceis, dando-me forças para seguir em frente. Aos amigos que, sempre que possível, estiveram presentes e ajudaram na recarga de energias para que eu pudesse seguir firme nos objetivos.

Aos colegas da Universidade e do laboratório, que mesmo com suas extensas atividades, não mediram esforços em colaborar sempre que precisei. Um agradecimento especial ao Jean Kuhne, que em muitos momentos participou na execução de procedimentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Ilda Abe, José Pedro Mansueto Serbena, César Augusto Dartora e Valmir de Oliveira, que aceitaram participar da banca examinadora e contribuir com o trabalho. Ao pesquisador do Instituto SENAI, Marcos Antônio Coelho Berton, pela colaboração. Ao professor André Luiz Coelho Conceição pela orientação. Ao professor Bruno Barros Cunha por compartilhar experiências e conhecimento. Ao professor Rafael Carvalho Barreto e ao Dr. Sergio Funari pelas discussões acerca dos mecanismos moleculares e elaboração do modelo de interação entre as moléculas e os nanotubos. E em especial ao meu orientador, Ricardo Canute Kamikawachi, que me acompanha desde o mestrado com muita dedicação, paciência e disposição, independentemente das dificuldades. Exemplo de pessoa pelo qual terei sempre grande admiração.

À UTFPR e ao CPGEI pelas instalações e equipamentos disponibilizados para realização deste trabalho, bem como seus professores e técnicos de laboratório, pelo conhecimento compartilhado durante esses anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

“Não existe um caminho para a felicidade. A felicidade é o caminho.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

COROTTI, Raquel de Paiva. Sensores Bioquímicos Baseados em Redes de Bragg Funcionalizadas com Nanoestruturas 2019, 80 f. Tese – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

Esta tese apresenta os resultados da produção e caracterização de um sensor bioquímico baseados em redes de Bragg funcionalizadas com nanotubos de L-difenilalanina. A fibra na qual a rede de Bragg foi gravada, foi corroída de forma a remover a casca e então revestida com nanotubos de L-difenilalanina para produzir um sensor capaz de detectar vapor de misturas de etanol-metanol. Os nanotubos foram estudados em suas duas fases (hexagonal e ortorrômbica), analisados por espectroscopia Raman, FTIR, difração de raios X, EDS e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A transição de temperatura entre as fases foi determinada por espalhamento de raios X em ângulo pequeno (SAXS). A transição de fase tem início à 135 °C e termina à 190 °C. Considerando a concentração de metanol no vapor, a fase ortorrômbica apresentou sensibilidade de $(7,3 \pm 0,8)$ pm/ (% v/v), 32 vezes maior que a observada na fase hexagonal, com aproximadamente o mesmo tempo de resposta. O desvio máximo do comprimento de onda medido foi $(0,98 \pm 0,02)$ nm. Além disso, foram propostos modelos matemáticos para descrever a resposta do sensor e levantadas hipóteses para os mecanismos que poderiam levar ao seu comportamento não linear.

Palavras-chaves: Redes de Bragg em fibra, nanotubos de L-difenilalanina, sensor de metanol.

ABSTRACT

COROTTI, Raquel de Paiva. Biochemical Sensors Based on fiber Bragg Gratings Functionalized with Nanostructures, 2019, 80 f. Thesis – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019.

This thesis presents the results of the production and characterization of a biochemical sensor based on fiber Bragg gratings functionalized with L-diphenylalanine nanotubes. The fiber in which the fiber Bragg gratings was inscribed was etched to remove cladding and then coated with L-diphenylalanine nanotubes to produce a sensor capable of detecting vapor from ethanol-methanol mixtures. Nanotubes were studied in its two phases (hexagonal and orthorhombic), analyzed by Raman spectroscopy, FTIR, X-ray diffraction, EDS and scanning electron microscopy (SEM). The temperature transition between phases was determined by small angle X-ray scattering (SAXS). The observe temperature at which the phase transition begins was 135 °C and the complete transition occurred at 190 °C. Considering the methanol concentration in the steam, the orthorhombic phase presented a sensitivity of (7.3 ± 0.8) pm / (% v / v), 32 times higher than that observed in the hexagonal phase, with approximately the same response time. The maximum deviation of the measured wavelength was (0.98 ± 0.02) nm. In addition, mathematical models were proposed to describe the sensor response and hypothesized for the mechanisms that could lead to its nonlinear behavior.

Key Words: Fiber Bragg Grating, L-Diphenilalanine Nanotubes, Methanol sensor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Ilustração esquemática do princípio de funcionamento de uma FBG.....	31
FIGURA 2 - Ilustração da estrutura molecular da L-difenilalanina.....	37
FIGURA 3 - Foto do sistema ótico de gravação das FBGs na UTFPR.....	40
FIGURA 4 - Espectro característico das redes de Bragg utilizadas na produção dos sensores antes e após o processo de corrosão.....	46
FIGURA 5 - Variação do comprimento de onda da rede durante o processo de corrosão.....	47
FIGURA 6 - Micrografia da fibra corroída na região da FBG. A corrosão foi realizada até que o deslocamento total do comprimento de onda observado durante a corrosão foi de 5 nm.....	48
FIGURA 7 - Perfis de SAXS dos nanotubos a 25, 80, 135 e 190 °C. O pico em $q = 1,68 \text{ nm}^{-1}$ foi deslocado para $2,07 \text{ nm}^{-1}$ após o aquecimento da amostra a 190 °C, indicando a completa transição de fase.....	49
FIGURA 8 - (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da fase hexagonal dos NTP mostrando a morfologia típica conhecida como floresta de nanotubos e (b) imagem ampliada destacando as fitas micrométricas.....	50
FIGURA 9 - (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da fase ortorrômbica dos NTP mostrando a morfologia típica de bastões e (b) imagem ampliada destacando os bastões micrométricas.....	51
FIGURA 10 - (a) Resultados da EDS dos NTPs depositados sobre a lâmina de microscópio e (b) apenas da lâmina de microscópio.....	52
FIGURA 11 - Espectros FTIR dos NTPs na fase hexagonal.....	53
FIGURA 12 - Espectros Raman de baixa frequência dos NTPs nas fases hexagonal e ortorrômbica.....	54
FIGURA 13 - Difratoograma dos nanotubos de difenilalanina na fase (a) hexagonal com análise Rietveld e (b) ortorrômbica com os índices de Miller.....	55
FIGURA 14 - Representação dos nanotubos em relação a caixa da célula unitária obtidas a partir do difratograma.....	56
FIGURA 15 - Resposta em deslocamento do comprimento de onda do sensor na fase hexagonal, quando exposto ao ar e ao vapor da mistura 10% de etanol e 90% de metanol.....	57
FIGURA 16 - Resposta da FBG ao índice de refração do meio externo. As setas indicam a posição do pico de reflexão da rede quando recoberta pelos nanotubos nas fases hexagonal e ortorrômbica.....	58
FIGURA 17 - Deslocamento do comprimento de onda ($\Delta\lambda_H$) em função da concentração de metanol no vapor.....	60
FIGURA 18 - Mudança do comprimento de onda em função do tempo, no primeiro ciclo de exposição ao vapor com 90% de metanol e 10% de etanol, da fase ortorrômbica.....	62
FIGURA 19 - Derivada do ajuste realizado sobre o primeiro ciclo da resposta do sensor na fase ortorrômbica no primeiro ciclo de exposição ao vapor com 90% de metanol e 10% de etanol.....	63
FIGURA 20 - – Derivada do ajuste realizado sobre o primeiro ciclo da resposta do sensor na fase ortorrômbica no primeiro ciclo de exposição ao vapor com 90% de metanol e 10% de etanol.....	64

FIGURA 21 - Espectro Raman dos NTPs na fase hexagonal realizados ao longo de 13 meses.....65

FIGURA 22 - Micrografia das amostras na fase ortorrômbica realizadas em dois momentos diferentes (a) em março de 2018 e (b) em dezembro de 2018.....65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Parâmetros obtidos com a equação 15 ajustada a resposta do sensor na fase hexagonal.....	60
TABELA 2 - Parâmetros obtidos com a equação 16 ajustada a resposta do sensor na fase ortorrômbica.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ASE	<i>Amplified Spontaneous Emission</i> – emissão espontânea amplificada;
BSA	Albumina de soro bovino;
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterizações de Materiais;
CME	Centro de Microscopia Eletrônica;
CNT	<i>Carbon Nanotube</i> – nanotubos de carbono;
EDS	<i>Energy Dispersion X-ray Spectroscopy</i> – espectroscopia de raios X por dispersão em energia;
EFBG	<i>Etched Fiber Bragg Grating</i> – rede de Bragg em fibra ótica corroída;
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> – rede de Bragg em fibra ótica;
FF	L-Phe-L-Phe;
FL	L-Phe-L-Leu;
FO	Fibra ótica;
Foton	Laboratório de Fotônica;
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier;
HbA1c	Hemoglobina glicada;
LAMAQ	Laboratório Multiusuário de Química;
LF	L-Leu-L-Phe;
LL	L-Leu-L-Leu;
LPG	<i>Long Period Gratings</i> – redes de período longo;
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura;
MTBE	Éter metil terc-butílico;
NTPs	Nanotubos de Peptídeos;
OSA	<i>Optical Spectrum Analyzer</i> – analisador do espectro ótico;
PAA	<i>Poly-acrylic acid</i> – ácido poli-acrílico;
PAH	<i>Poly-allylamine hydrochloride</i> – cloridrato de poli-alilamina;
PNA	<i>Peptide nucleic acid</i> – ácido nucleico peptídico;
PVC	Policloreto de polivinila;
SAXS	<i>Small angle X-ray Scattering</i> – espalhamento de raios X a baixos ângulos;
SPN	<i>Single Nucleotide Polymorphism</i> – polimorfismo de nucleotídeo único;
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i> – ressonância de plasmons de superfície;

UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná;
UV	Ultravioleta;
VOC	<i>Volatile Organic Compounds</i> – compostos orgânicos voláteis;
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> – difração de raios X;

LISTA DE SÍMBOLOS

HF	Ácido fluorídrico;
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol;
KBr	Brometo de potássio;
NaCl	Cloreto de sódio;
NaOH	Hidróxido de sódio;
Pd/Ni	Paládio/Níquel;
n_{eff}	Índice de refração efetivo;
λ_B	Comprimento de onda de Bragg;
η_p	Fração da potência total do modo não perturbado que flui na região na qual a casca foi reduzida;
n_{clad}	Índice de refração da casca da fibra;
n_{core}	Índice de refração do núcleo da fibra;
$\Delta\lambda_H$	Deslocamento do comprimento de onda na fase hexagonal;
$\Delta\lambda_O$	Deslocamento do comprimento de onda na fase ortorrômbica;
$\mu\varepsilon$	<i>Microstrain</i> .

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	17
1.2 ESTADO DA ARTE.....	20
1.2.1 Redes de Bragg utilizadas como sensores de índice de refração.....	20
1.2.2 Redes de Bragg funcionalizadas com nanoestruturas.....	22
1.2.3 Nanoestruturas peptídicas.....	25
1.3 OBJETIVOS.....	27
1.4 ESTRUTURA DA TESE.....	27
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
2.1 FIBRAS ÓTICAS.....	28
2.2 REDES DE BRAGG.....	30
2.3 FBG FUNCIONALIZADA COM NANOESTRUTURAS.....	34
2.4 L-DIFENILALANINA.....	35
3. METODOLOGIA.....	38
3.1 FABRICAÇÃO E CORROSÃO DAS REDES DE BRAGG.....	38
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOTUBOS DE PEPITÍDEOS.....	41
3.3 FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE BRAGG.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 FABRICAÇÃO E CORROSÃO DAS REDES DE BRAGG.....	46
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOTUBOS DE PEPTÍDEOS.....	49
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES.....	56
4.4 ANÁLISE DE ENVELHECIMENTO.....	64
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	67

5.1 CONCLUSÕES.....	67
5.2 TRABALHOS FUTUROS.....	69
REFERÊNCIAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O interesse de pesquisadores no desenvolvimento de fibras óticas com o propósito de sensoriamento surgiu no final da década de 60 (MENADIER, KISSENGER E ADKINS, 1967). Nos últimos anos, esses sensores vêm sendo amplamente investigados, bem como novas técnicas de produção e interrogação, e novas aplicações têm sido reportadas na literatura, o que contribui para o constante desenvolvimento desta tecnologia. Esse mercado, segundo estimativas realizadas pela *Global Industry Analysts, Inc.*, movimentará 4,7 bilhões de dólares até 2024. Sendo assim, sua produção e comercialização aumentarão nos próximos anos.

Sensores baseados em redes de Bragg (FBG – *Fiber Bragg Grating*) são uma classe dos dispositivos em fibras óticas, e suas aplicações em medidas de temperatura e deformações mecânicas estão muito bem estabelecidas, sendo que para estes casos os sensores já estão comercialmente disponíveis. As principais vantagens desses dispositivos quando comparados com os sensores elétricos são a passividade elétrica, a imunidade eletromagnética, as dimensões reduzidas, a codificação em comprimento de onda e a alta capacidade de multiplexação (CULSHAW E KERSEY, 2008).

Uma área de estudo mais recente envolvendo estes dispositivos, que têm chamado a atenção de pesquisadores em diversos países nos últimos anos é a aplicação desses dispositivos como transdutores de índice de refração. Este interesse é motivado pela grande afinidade em problemas nas áreas de química e bioquímica. Para que as redes de Bragg sejam sensíveis ao índice de refração do meio externo, a casca da fibra deve ser suficientemente reduzida, e desta forma o campo evanescente passa a interagir com o meio adjacente.

Uma importante característica de dispositivos aplicados como elementos sensores é a sensibilidade a um parâmetro de interesse. Em um estudo publicado em 2014, Tsigaridas e colaboradores (TSIGARIDAS *et al.*, 2014) mostraram teoricamente e experimentalmente que sensores baseados em redes de Bragg corroídas apresentam um aumento significativo da sensibilidade ao índice de refração quando

a redução do diâmetro da fibra ultrapassa os limites da interface casca-núcleo. Para esta classe de dispositivos há um limite de detecção em torno de um diâmetro de 2 μm (SHIVANANJU *et al.*, 2013), e nesta condição o desempenho destes sensores é comparável a outras técnicas como a ressonância de plasmon de superfície (SPR – *Surface Plasmon Resonance*). A SPR é a oscilação ressonante de elétrons de condução na interface entre material de permissividade negativa e positiva estimulada pela luz incidente.

Como as redes de Bragg corroídas (EFBG - *Etched Fiber Bragg Grating*) são sensíveis apenas ao índice de refração do meio externo, parâmetros de interesse em aplicações nas áreas de química ou bioquímica como, por exemplo, a concentração de um soluto em um solvente é determinada de forma indireta. Esta característica não permite que o sensor seja seletivo a um determinado agente químico, e esta limitação têm proporcionado uma série de estudos voltados ao aprimoramento do dispositivo utilizando nanoestruturas na forma de filmes finos, nanopartículas ou ainda estruturas mais complexas (ESPOSITO *et al.*, 2018, HEIDEMANN *et al.*, 2018, MONTEIRO *et al.*, 2018 e SRIDEVI *et al.*, 2014). Tal aprimoramento busca a uma interação específica entre a nanoestrutura e o agente químico de interesse, em escala molecular, atribuindo seletividade ao sensor (ARGHIR *et al.*, 2015). A funcionalização com materiais nanoestruturados pode induzir fortes mudanças nas propriedades de guiamento da fibra e, então, podem representar uma opção economicamente viável, inovadora e capaz de desenvolver sensores químicos e bioquímicos, que quantificam e monitoram as interações biomoleculares em tempo real (CHIAVAIOLI *et al.*, 2017).

Em 2014 Shivananju e colaboradores publicaram um trabalho (SHIVANANJU *et al.*, 2014) no qual redes de Bragg corroídas e funcionalizadas com uma estrutura multicamada nanométrica polimérica de cloridrato de polialilamina (PAH – *poly-allylamine hydrochloride*) e ácido poliacrílico (PAA – *poly-acrylic acid*) funcionavam como um sensor reversível para medidas de pH. Também em 2014, Sridevi e colaboradores demonstraram que EFBGs funcionalizadas com nanotubos de carbono e óxido de grafeno funcionam como biossensores com alta sensibilidade para detecção da proteína concanavalina A (Con A) (SRIDEVI *et al.*, 2014). Em 2015 Brzowska e colaboradores mostraram um estudo em que uma rede de período longo foi biofuncionalizada com bacteriófago T4 e adesina para detectar a bactéria conhecida como *E. Coli B* (BRZOWSKA *et al.*, 2015). Ainda em 2015, estudos mostraram que redes de Bragg corroídas e recobertas com óxido de grafeno e

anticorpos podem ser utilizadas para detecção de proteínas específicas, como a CRP (*C-reactive protein*) (SRIDEVI *et al.*, 2015).

Em 2014, um grupo de pesquisadores brasileiros desenvolveu um biossensor não enzimático para a detecção de amônia e para a oxidação da ureia (BIANCHI *et al.*, 2014). Este sensor é baseado na deposição de microestruturas de peptídeos em eletrodos de ouro. E em 2012, pesquisadores alemães apresentaram o projeto e fabricação de um dispositivo baseado em redes em fibra, recoberto com um filme de ouro para a geração de plasmons de superfície (SCHUSTER *et al.*, 2012). Estes trabalhos sugerem que biossensores óticos podem ser produzidos a partir da funcionalização de redes em fibra com nanoestruturas de peptídeos.

Os trabalhos publicados em anos recentes têm demonstrado que a interação entre as áreas de fotônica e de materiais está em ascensão, e que o caso específico do aprimoramento de sensores baseados em redes em fibra utilizando nanoestruturas é um campo ainda pouco explorado e com grande potencial de inovação tecnológica.

Uma potencial aplicação destes dispositivos é no desenvolvimento de sensores químicos para a detecção de gases e/ou vapores. Dentre os gases e vapores que despertam o interesse no desenvolvimento de sensores está o metanol. O metanol é uma importante matéria-prima na indústria química, sendo utilizado na produção de formaldeído, éter metil-terc-butílico (MTBE) - um aditivo à gasolina - e como combustível puro ou em mistura com a gasolina para veículos leves. No entanto, o metanol é tóxico para a saúde humana, especialmente perigoso para o sistema nervoso. Baixas doses de metanol podem causar dor de cabeça, pressão alta e tonturas, enquanto altas doses podem causar cegueira ou até morte (KRUSE, 2012 e JAHAN, MAHMOOD e FAHIM, 2015). No Brasil, existem registros de casos de intoxicação por ingestão de cachaça contaminada por metanol. Outra questão que chama a atenção das autoridades brasileiras é a adulteração de etanol combustível com metanol, onde o uso do metanol como combustível não é permitido e a adulteração do etanol causa sonegação de impostos e riscos à saúde pública (KRUSE, 2012).

Para controle de qualidade de bebidas (LACHENMEIER, 2007, SILVA *et al.*, 2012, e PÉREZ-PONCE e GUARDIA, 1998) e biocombustíveis (FELIZARDO *et al.*, 2007a, FELIZARDO *et al.*, 2007b e OLIVEIRA *et al.*, 2006), a técnica mais utilizada é a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A volatilidade e toxicidade do metanol motivaram vários pesquisadores a desenvolver sensores capazes de detectar seu vapor (FONG, DAI e WU, 2015, KIESER, DIETERLE e GAUGLITZ, 2002 e SOMEYA *et al.*, 2003). Nos últimos anos, foram relatados sensores de fibra ótica para detecção de vapor de metanol. Okuda e colaboradores (OKUDA, WANG e LEE, 2017) propuseram um sensor de fibra ótica modificado com um filme fino nanoporoso híbrido orgânico-inorgânico para detecção de vapores de solventes orgânicos. E Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2018) relataram sensores de compostos orgânicos voláteis (VOC – *Volatile Organic Compounds*) de alta sensibilidade com base em uma fibra monomodo com seção afinada e de núcleo pequeno, e em um acoplador de microfibra.

1.2 ESTADO DA ARTE

1.2.1 Redes de Bragg utilizadas como sensores de índice de refração

Desde a descoberta do fenômeno da fotossensibilidade em fibras óticas pelo grupo de pesquisa de Kenneth O. Hill em 1978 (HILL *et al.*, 1978) e 11 anos mais tarde, da proposta de gravação externa de redes de Bragg pelo grupo de Meltz (MELTZ *et al.*, 1989), muitos trabalhos têm sido publicados mostrando as aplicações da FBG na área de sensoriamento. Por se tratar de dispositivos bem conhecidos, a FBG têm sido aplicadas para aferir temperatura, deformações, além de medidas simultâneas de ambos os parâmetros e técnicas de interrogação alternativas (CAUCHETEUR *et al.*, 2005; PATERNO *et al.*, 2006).

Recentemente, uma característica estudada é a sensibilidade ao índice de refração do meio externo. Uma vez que o acoplamento da energia luminosa em uma fibra ótica ocorre em modos de propagação guiados pelo núcleo, esses modos encontram-se isolados do meio externo pela casca da fibra, como resultado os sensores baseados em FBG são intrinsecamente insensíveis ao índice de refração externo (CHEN *et al.*, 2007). Para que a FBG possa atuar como sensor refratométrico, pode-se adotar a técnica de redução do diâmetro da casca da fibra ótica a ponto de o campo evanescente interagir com o índice de refração que envolve o sensor,

alterando o índice efetivo do modo do núcleo e, conseqüentemente, o comprimento de onda (SCHROEDER *et al.*, 2001). Kamikawachi e colaboradores (KAMIKAWACHI *et al.*, 2007) demonstraram a influência do meio circunvizinho com diferentes índices de refração na sensibilidade térmica de uma FBG corroída.

De forma complementar, um estudo realizado por pesquisadores do Reino Unido monitorou o deslocamento do comprimento de onda durante a corrosão em ácido fluorídrico (HF), que é um ácido comumente utilizado para esta aplicação (NAMIQ e IBSEN, 2015). Isso ajudou a relacionar em tempo real o índice de refração da solução com o diâmetro da fibra corroída, com precisão de 0,5 μm para diâmetros menores que 20 μm .

Utilizando da sensibilidade ao índice de refração, sensores químicos (SANG *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2004) e bioquímicos (CHRYSSIS *et al.*, 2005) têm sido propostos. De modo a comprovar que a sensibilidade da rede a este parâmetro aumenta com a redução do diâmetro da casca, devido a uma maior interação do campo evanescente do modo do núcleo com o meio externo, Cusano e colaboradores mostraram a relação entre o índice de refração efetivo do modo de núcleo e o índice de refração do meio externo para fibras com diversos diâmetros de casca (CUSANO *et al.*, 2005).

Da mesma forma, em trabalho anterior, demonstramos que o sensor baseado em fibra multimodo corroída apresenta maior sensibilidade ao índice de refração externo para menores diâmetros de casca, além de permitir a expansão da faixa de medição do índice de refração do meio (COROTTI *et al.*, 2015). Além disso, Kuhne e colaboradores, mostraram que a sensibilidade ao índice de refração em uma EFBG gravada em fibra multimodo é maior em comparação às EFBG gravada em fibra monomodo. Isso provavelmente se deve ao maior diâmetro modal dos modos guiados em fibras multimodo, permitindo acesso ao campo evanescente sem grandes reduções do diâmetro da fibra, e ainda proporcionando maior robustez à fibra (KUHNE *et al.*, 2018).

Estudos que relacionam medidas de índice de refração com sensores em fibras requerem uma atenção especial às variações de temperatura. Isso devido ao efeito termo-ótico, que é a alteração do índice de refração do meio devido à mudança de temperatura. Por essa razão, estudos têm sido realizados com medidas simultâneas de temperatura e índice de refração, nos quais são propostas algumas técnicas de medida. Uma FBG microestruturada proposta por Iadicco e

colaboradores mostrou que o espectro de reflexão apresenta novas características que podem ser utilizadas para medidas simultâneas (IADICICCO *et al.*, 2005). Outra técnica relatada foi a utilização de duas redes, uma corroída e outra não corroída, onde apenas a rede corroída apresentou sensibilidade à temperatura e ao índice de refração, enquanto a não corroída foi sensível apenas à temperatura (PEREIRA *et al.*, 2004). De forma semelhante, Sang e colaboradores utilizaram uma FBG parcialmente corroída que se mostrou sensível a ambos os parâmetros na região corroída, enquanto na região não corroída foi sensível apenas à temperatura (SANG *et al.*, 2007). Partindo do mesmo princípio, outras técnicas foram reportadas. Foram utilizadas fibras multimodo e nelas a fibra foi corroída no sentido radial formando uma geometria em D (ZHOU *et al.*, 2006a; CHEN *et al.*, 2005).

Uma das alternativas para elaborar sensores refratométricos sem a necessidade de recorrer ao uso de técnicas de redução do diâmetro da casca, é a utilização de redes de Bragg inclinadas (TFBG – *Tilted Fiber Bragg Grating*). Redes com inclinação de 3° (ZHAO *et al.*, 2006) ou grande (ZHOU *et al.*, 2006b), mostram-se sensíveis ao índice de refração do meio externo. A inclinação faz com que a luz seja acoplada para modos de casca ou para fora da fibra. A eficiência do acoplamento entre núcleo e casca será determinada pelo ângulo de inclinação e intensidade da variação do índice de refração da rede, e é uma função das três coordenadas espaciais (KASHYAP, 1999). Porém, como a casca da fibra comporta um número muito grande de modos, a capacidade de multiplexação é reduzida.

1.2.2 Redes de Bragg funcionalizadas com nanoestruturas

Durante a última década, a crescente demanda em aplicações práticas impulsionou a tecnologia dos sensores baseados em redes em fibra ótica (OFGs – *Optical Fiber Gratings*). A fim de solucionar algumas limitações dos sensores refratométricos e otimizar a sensibilidade do dispositivo, revestimentos diversos bem como nanoestruturas funcionalizadas podem ser depositadas na superfície da fibra ótica onde foi gravada a FBG.

Em 2013 Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2003) mostraram que é possível detectar a concentração de cloreto de sódio (NaCl) revestindo a EFBG com hidrogel.

Este revestimento é composto por polímeros hidrofílicos que expandem e contraem ao absorver e expelir água. Essas ações são convertidas em respostas mecânicas que são a base de detecção do sensor, ou seja, quando o sensor é imerso em solução salina, o hidrogel expande e expelle água, resultando em deslocamento do comprimento de onda. A concentração de NaCl pôde ser determinada e a sensibilidade em relação ao sensor não corroído aumentou em 10 vezes.

Também com o uso de uma EFBG, neste caso revestida pelo composto 3-aminofenil ácido borônico (APBA) e funcionalizada com óxido de grafeno reduzido (RGO), foi demonstrada a detecção de glicose e hemoglobina glicada (HbA1c) (SRIDEVI *et al.*, 2016). O biossensor detecta glicose com alta especificidade em uma faixa de concentração que abrange o intervalo clínico relevante (1 – 10 nm), e estimou com precisão a HbA1c em duas amostras de sangue de paciente diabéticos. Um estudo realizado por pesquisadores portugueses, também mostrou a utilização do óxido de grafeno (ALBERTO *et al.*, 2015). No entanto, pela primeira vez depositado sobre uma TFBG. Foram realizadas caracterizações por meio das técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV), bem como análises de índice de refração, com o objetivo de utilizar o sensor para aplicações específicas.

Utilizando técnicas baseadas em TFBG, ao imobilizar um componente de um par bioespecífico (antígeno-anticorpo), foi demonstrada a capacidade de detectar e medir a concentração da contraparte, ou até mesmo caracterizar a cinética e afinidade da ligação, monitorando a alteração do índice de refração durante a interação. A partir disso, pesquisadores na França propuseram uma TFBG para detecção de biomoléculas, onde foi estudada a imobilização do antígeno albumina de soro bovino (BSA – *Bovine Serum-Albumin*) na detecção do anticorpo anti-BSA (MAGUIS *et al.*, 2008). Essa técnica apresentou-se promissora para diversas aplicações, incluindo medidas relacionadas a doenças, indústria de alimentos e monitoramento de poluição ambiental. Como um caso especial e notável, pesquisadores indianos propuseram o uso de uma FBG para detecção por imunossensibilidade de bactérias *E.coli*, presente em alimentos e água contaminados (SRINIVASAN *et al.*, 2017). O anticorpo Anti-*E.coli* foi imobilizado na superfície do sensor para permitir a captura das bactérias presentes na amostra. O mecanismo de detecção envolveu a medição de variações de deformações induzidas pelas interações de ligação.

Pesquisadores de Pittsburgh relataram o uso de uma FBG revestida com paládio na elaboração de um sistema de detecção de vazamento de hidrogênio em múltiplos pontos, para operação em baixas temperaturas (CHEN *et al.*, 2009). No sistema, o sensor é aquecido e a transferência do calor para o revestimento de paládio facilita e acelera a resposta ao hidrogênio em baixas temperaturas. Devido à importância aplicada ao hidrogênio pelo seu caráter promissor na área de geração de energia, Dai e colaboradores desenvolveram um sensor baseado em um filme de Pd/Ni depositado sobre uma EFBG para detecção do hidrogênio (DAI *et al.*, 2012). Estes dispositivos sensores também possuem aplicações para monitoramento de vazamento do gás, visando a segurança em ambientes nos quais o hidrogênio está presente. Embora o tempo de resposta ainda precise ser melhorado, o sensor pode ser utilizado para medição distribuída da concentração de hidrogênio pois possui boas propriedades mecânicas e repetibilidade.

Ainda em 2012, foi estudado o efeito de nanofios de prata sintetizados quimicamente e depositados na superfície de um sensor baseado em TFBG (BIALIAYEU *et al.*, 2012). Os nanofios produzidos apresentavam aproximadamente 100 nm de diâmetro e de 3 a 10 µm de comprimento. Foi então investigado a resposta do sensor às mudanças ao índice de refração do meio circundante, onde foi constatado uma melhor sensibilidade ao índice de refração em um fator de 3,5 em relação ao sensor não revestido, mesmo com cobertura superficial dos nanofios sendo inferior a 14%. Em virtude dessa amplificação da sensibilidade, outro grupo de pesquisa utilizou uma TFBG revestida com nanopartículas de ouro. Com este estudo, o sensor se mostrou eficiente na detecção de biomoléculas bem como maior especificidade para detecção da proteína alvo, com limite de detecção aumentado em 3 ordens de grandeza, quando comparado ao dispositivo sem as nanopartículas (LEPINAY *et al.*, 2014).

O uso de uma FBG inscrita sobre uma microfibra é uma alternativa à utilização das EFBG devido a sua maior robustez mecânica. Sun e colaboradores (SUN *et al.*, 2014) utilizaram uma FBG gravada em microfibra com a superfície funcionalizada com uma monocamada de poli-L-lisina (PLL) para detecção de hibridação de DNA. Outro biossensor de DNA foi desenvolvido por Candiani e colaboradores, que apresentaram pela primeira vez a aplicação de uma FBG duplamente inclinada funcionalizada com ácido nucleico peptídico (PNA – *Peptidic Nucleic Acid*) para detecção de DNA (CANDIANI *et al.*, 2012). Os testes realizados mostraram que o sensor pode

discriminar um SNP (*Single Nucleotide Polymorphism*) da cadeia de DNA, que é quando ocorre a variação de apenas um nucleotídeo em posição específica do genoma.

Com o objetivo de simular a resposta da fibra para diferentes diâmetros de casca e núcleo, além de permitir a simulação da deposição de filmes sobre a fibra, Shivananju e colaboradores criaram um modelo numérico para determinar o índice de refração efetivo do modo de propagação no núcleo da fibra ótica (SHIVANANJU *et al.*, 2013).

Entre os nanomateriais, uma classe de grande destaque são os nanotubos de carbono. Desde a sua descoberta na década de 90, esses materiais têm chamado a atenção. Recentemente pesquisadores chineses realizaram medidas simultâneas de temperatura e índice de refração com a utilização de nanotubos de carbono (CNT – *Carbon nanotube*) depositados sobre uma TFBG. Esses CNTs contribuíram com a ampliação da sensibilidade, em torno de 7 vezes, para baixos índices de refração, apresentando-se com excelente potencial para detecção bioquímica (JIANG *et al.*, 2016).

1.2.3 Nanoestruturas peptídicas

As micro e nanoestruturas fabricadas a partir de materiais biológicos atraíram uma grande atenção devido à sua potencial aplicação na biologia e na nanotecnologia. A nanotecnologia diz respeito à ciência de partículas muito pequenas e trata tanto dos aspectos fundamentais da compreensão de suas propriedades quanto do desenvolvimento de potenciais aplicações tecnológicas. As aplicações biomédicas e biotecnológicas de nanopartículas têm chamado a atenção de pesquisadores recentemente, com potenciais aplicações que incluem o seu uso em biossensores (KOHLI e MARTIN, 2005).

Muitas biomoléculas, incluindo peptídeos e proteínas, podem se auto-montar em arquiteturas supramoleculares altamente ordenadas com funcionalidade. Peptídeos de L-difenilalanina vem sendo amplamente estudados devido a sua simplicidade estrutural, versatilidade funcional, habilidade de automontagem e

eficiência para construir sistemas com diferentes morfologias incluindo nanotubos, nanoesferas, nanofios e nanofibras (YAN *et al.*, 2010).

A literatura relata que os primeiros nanotubos de peptídeos foram obtidos por pesquisadores norte americanos a partir de compostos cíclicos (GHADIRI *et al.*, 1993). Contudo, a formação por compostos lineares foi obtida por Azriel e Gazit, que estudaram a habilidade estrutural de algumas sequências peptídicas aromáticas ao formar nanofibras amilóides, estruturas responsáveis por doenças como o Alzheimer e a diabetes tipo II (AZRIEL E GAZIT, 2001).

As nanoestruturas peptídicas apresentam-se como candidatas promissoras para serem uma alternativa ou para substituir os nanotubos de carbono e metais de transição, uma vez que proporcionam inúmeras vantagens para aplicações biológicas. Dentre essas características, destacam-se a biocompatibilidade, seletividade, dimensões reduzidas, estabilidades térmica e química, grande versatilidade, podendo se ligar a elementos químicos ou biológicos, além das funcionalidades quanto ao seu emprego em sistemas altamente seletivos (ADLER-ABRAMOVICH *et al.*, 2006; ANDERSEN *et al.*, 2011).

Entretanto, alguns estudos citam possíveis variações morfológicas quanto à automontagem da L-difenilalanina de acordo com a alcalinidade do meio. Como no estudo realizado por pesquisadores coreanos, que investigaram as variações morfológicas do dipeptídeo em diferentes meios, onde o pH estava em condições ácidas e básicas (HAN *et al.*, 2010). Foi possível observar que em meios ácidos eram formadas estruturas tubulares de tamanhos variados, e em meios básicos estruturas de morfologias variadas, agregadas e irregulares.

Para que os nanotubos de peptídeo adquiram propriedades desejadas para possíveis aplicações em sensores e biossensores óticos, faz-se o uso da funcionalização desses materiais com átomos, moléculas ou nanopartículas. Cipriano e colaboradores (CIPRIANO *et al.*, 2010) elaboraram um biossensor para peróxido de hidrogênio (H₂O₂) onde combinaram as propriedades da microperoxidase e dos nanotubos de peptídeo da L-difenilalanina. Este estudo provou que essa combinação é capaz de abrir novas oportunidades para projetos com biossensores enzimáticos e com potenciais aplicações na prática.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo desenvolver um sensor baseado em EFBG funcionalizada com nanoestruturas peptídicas. O objetivo principal é a produção de sensor bioquímico otimizado para a detecção da presença de metanol na mistura etanol-metanol, na fase de vapor. Na etapa inicial deste trabalho, foi estudado o processo de síntese dos nanotubos de peptídeos e foram realizadas as caracterizações estrutural e morfológica, com as técnicas SAXS, XRD, FTIR, Raman, EDS e MEV. A etapa a ser desenvolvida destina-se a estudar detalhadamente quais são essas alterações e entender como elas podem influenciar a resposta do sensor.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Na seção 2 é apresentada a fundamentação teórica, que abrange os conceitos básicos a respeito do funcionamento das fibras óticas, das redes de Bragg, da influência que temperatura e deformação mecânica exercem sob as redes, da sensibilidade ao índice de refração das FBG corroídas, e ainda a respeito das nanoestruturas peptídicas. A metodologia proposta, onde são descritos os procedimentos experimentais, estão detalhados na seção 3. Na seção 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, a última seção contém as conclusões.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 FIBRAS ÓTICAS

As fibras óticas são guias de onda dielétricos de geometria cilíndrica capazes de guiar a luz com baixas perdas por longas distâncias. Nesta seção as equações de Maxwell serão utilizadas para encontrar as soluções para os campos elétrico e magnético permitidos em tal guia.

Vamos inicialmente considerar que a onda se propaga de forma harmônica no tempo e ao longo da direção axial z da fibra da seguinte forma $e^{i(\omega t - \beta z)}$ onde ω é a frequência da onda e β é a constante de propagação. Esta expressão contém a forma funcional da componente longitudinal (z) do campo. Podemos escrever as componentes transversais (x e y) em função da componente longitudinal utilizando as equações de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1)$$

e

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2)$$

onde μ e ε são a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica do meio, respectivamente. Considerando a forma funcional proposta, utilizando a equação (1) e a equação (2) em coordenadas cilíndricas podemos chegar a:

$$E_r = \frac{-i}{\kappa^2} \left(\beta \frac{\partial E_z}{\partial r} + \omega \mu \frac{1}{r} \frac{\partial H_z}{\partial \phi} \right) \quad (3)$$

e

$$E_\phi = \frac{-i}{\kappa^2} \left(\beta \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \phi} - \omega \mu \frac{\partial H_z}{\partial r} \right) \quad (4)$$

onde $\kappa^2 = \beta^2 + \omega^2 \mu \varepsilon$.

Desta forma as componentes transversais (r e ϕ) podem ser encontradas em termos da solução da equação de onda para a componente z . Considerando que o núcleo da fibra ótica é um cilindro dielétrico de raio a e índice de refração n_1 e a casca da fibra tem raio infinito e índice de refração n_2 , podemos resolver a equação de onda utilizando a técnica de separação de variáveis. Isso leva a soluções para o núcleo na forma:

$$E_z = AJ_v(\kappa r)e^{iv\phi} \quad (5)$$

e

$$H_z = BJ_v(\kappa r)e^{iv\phi} \quad (6)$$

Para a casca, considerando que o campo deve decair exponencialmente com o aumento do raio:

$$E_z = CH_v^1(i\alpha r)e^{iv\phi} \quad (7)$$

e

$$H_z = BD(i\alpha r)e^{iv\phi} \quad (8)$$

onde $J_v(\kappa r)$ e $H_v^1(i\alpha r)$ são as funções cilíndricas de Bessel e de Hankel modificada de primeira espécie, $\alpha^2 = \beta^2 - k^2$, $k^2 = \omega^2 \mu \epsilon$, A , B , C e D são constantes a serem determinadas e v é um inteiro que representa a ordem azimutal.

A condição de continuidade das componentes tangenciais na interface casca-núcleo leva a equação característica do guia:

$$\left[\frac{\epsilon_1 a \alpha^2 J_v(\kappa a)}{\epsilon_2 \kappa J_v(\kappa a)} + i\alpha a \frac{H_v^{1'}(i\alpha a)}{H_v^1(i\alpha a)} \right] \left[\frac{\alpha \alpha^2 J_v(\kappa a)}{\kappa J_v(\kappa a)} + i\alpha a \frac{H_v^{1'}(i\alpha a)}{H_v^1(i\alpha a)} \right] = \left[v \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} - 1 \right) \frac{\beta k_2}{\kappa^2} \right]^2 \quad (9)$$

A solução da equação (9) permite determinar os valores possíveis de β que estão associados aos diferentes modos de propagação, e ainda está relacionado com o índice de refração efetivo por $n_{\text{eff}} = \beta/k_0$.

2.2 REDES DE BRAGG

Redes em fibra são uma modulação periódica do índice de refração do núcleo de uma fibra ótica. Esta modulação do índice altera o índice de refração efetivo do modo que se propaga no guia na região da rede, esta alteração é dada por (MIZRAHI e SIPE, 1993):

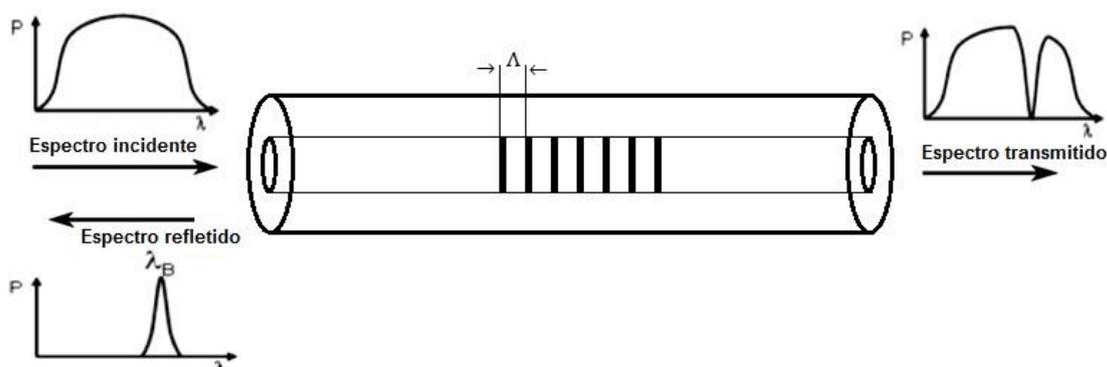
$$\delta n_{eff}(z) = \overline{\delta n_{eff}}(z) \left[1 + s \cos \left(\frac{2\pi}{\Lambda} z + \varphi(z) \right) \right] \quad (10)$$

onde s é a visibilidade da franja associada com a mudança do índice de refração, Λ é o período espacial da rede, $\varphi(z)$ é a fase para redes com gorjeio e $\overline{\delta n_{eff}}$ é o valor médio da variação de índice na região da rede.

Esta estrutura é capaz de acoplar luz do modo de núcleo fundamental de propagação para outros modos, que pode ser o modo do núcleo contrapropagante, os modos de casca ou modos de radiação, com a consequente transferência de energia controlada e eficiente entre modos na fibra ótica (KERSEY *et al.*, 1997). Dependendo do passo da rede, ou seja, do período de modulação do índice de refração, as redes em fibra podem ser classificadas em redes de período curto ou simplesmente denominadas rede de Bragg, e em redes de período longo (LPG – *Long Period Gratings*). No caso da FBG, o passo da rede geralmente é da ordem de centenas de nanômetros (CHIAVAIOLLI *et al.*, 2017).

Quando uma fibra contendo uma FBG é iluminada por uma fonte de luz de banda larga, e as condições de conservação de energia e momento de Bragg são satisfeitas, há formação de um pico de reflexão com comprimento de onda central específico, definido pelos parâmetros da rede e da fibra (OTHONOS, 1997). Ou seja, quando um sinal ótico atinge a região da rede, uma parte da energia é refletida e o restante é transmitido. A Figura 1 representa uma rede de Bragg sendo iluminada por uma fonte de luz de banda larga. Uma faixa estreita de luz, centrada no comprimento de onda de Bragg λ_B , é refletida e o restante do espectro é transmitido.

Figura 1 Ilustração esquemática do princípio de funcionamento de uma FBG.



Fonte: Autoria própria.

Portanto, a rede funciona como um espelho seletivo de comprimento de onda ou filtro de rejeição, de acordo com a condição de Bragg (HILL E MELTZ, 1997):

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (11)$$

onde λ_B é o comprimento de onda de ressonância em que o acoplamento ocorre, n_{eff} é o índice de refração efetivo do modo do núcleo e Λ é o período da modulação do índice de refração.

As FBGs são intrinsecamente sensíveis a parâmetros físicos, como temperatura, tensão e pressão, portanto qualquer mudança nas propriedades da fibra, que altere ou o índice de refração do material que a compõe ou o passo da rede, mudará o comprimento de onda de Bragg e, conseqüentemente, o comprimento de onda refletido. Por esse motivo, elas são amplamente utilizadas para medir parâmetros de deformação e temperatura (KERSEY *et al.*, 1997). Tipicamente quando o comprimento de onda de Bragg está na região de 1550 nm, a sensibilidade à deformação mecânica é da ordem de 1,2 pm/ $\mu\epsilon$ (1 $\mu\epsilon$ é a deformação equivalente de 1 μm em um comprimento total de 1 m) e a sensibilidade à temperatura é de aproximadamente 12 pm/ $^{\circ}\text{C}$ (MOREY *et al.*, 1995). A dependência do deslocamento do comprimento de onda ressonante de Bragg devido às variações térmicas e mecânicas pode ser analisada por (OTHONOS, 1997):

$$\Delta\lambda_B = 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial l} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial l} \right) \Delta l + 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T \quad (12)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 12 representa as propriedades elasto-ópticas da fibra (variação de índice de refração induzido por efeitos de deformação). Enquanto a terceira parcela refere-se o efeito termo-ótico (mudança de índice de refração devido à temperatura). A segunda e a quarta parcelas da equação estão associadas à deformação mecânica e expansão térmica da sílica, respectivamente, resultando em uma variação do período da rede.

Dessa forma, uma variação em $\Delta\lambda_B$ é consequência da soma das perturbações térmicas e mecânicas, porém não há distinção da contribuição de cada efeito sobre a rede. A não distinção entre o deslocamento do comprimento de onda devido a esses parâmetros leva a uma sensibilidade cruzada. Uma maneira de resolver este problema de sensibilidade cruzada é a utilização de dois elementos sensores diferentes. O primeiro é isolado de variações de deformação e está susceptível somente à variação de temperatura, e o segundo está sujeito a ambas perturbações, térmica e mecânica. Desta forma, é possível identificar a contribuição de cada parâmetro.

A FBG em fibra monomodo não é sensível às mudanças de índice de refração do meio no qual ela está inserida, pois a luz é confinada próxima ao núcleo no interior da fibra. No entanto, para obter essa sensibilidade, podem ser adotados alguns processos para permitir que o campo evanescente do modo do núcleo interaja com o meio externo. Alguns métodos são a remoção parcial ou total da casca das fibras por corrosão (ASSEH *et al.*, 1998), polimento (SCHROEDER *et al.*, 2001), ou FBGs gravadas diretamente em microfibras (LIU *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2014). Em todos esses casos, o campo evanescente se estende para fora da fibra e o comprimento de onda de ressonância do sinal refletido depende do índice de refração do meio circundante, que afeta o valor do índice de refração efetivo dos modos de núcleo. Quando a casca da fibra é removida ou suficientemente reduzida o n_{eff} é fortemente afetado pelo índice de refração do meio e a alteração correspondente causa uma mudança no comprimento de onda dada por (PEREIRA, FRAZÃO E SANTOS, 2004):

$$\Delta\lambda_B = 2\eta_p \Delta n \quad (13)$$

onde, η_p é a fração da potência total do modo não perturbado que flui na região na qual a casca foi reduzida, Δn é a diferença entre o índice de refração da casca da fibra e o índice de refração do meio. Mudanças no índice de refração do meio irão resultar em alterações no índice de refração efetivo dos modos $\eta_p \Delta n = \Delta n_{\text{eff}}$.

A sensibilidade do dispositivo depende do diâmetro da fibra na região que contém a rede. Quanto menor o diâmetro da fibra, maior a sensibilidade a este parâmetro. Embora este processo apresente certa fragilidade e dificuldade na manipulação de fibras, haverá uma maior interação entre o campo evanescente e o meio externo. Diâmetros reduzidos a valores inferiores a 20 μm passam a apresentar tal sensibilidade (CUSANO *et al.*, 2005).

O princípio de detecção das redes em fibra para medições de mudanças de índice de refração depende das interações de campo evanescente na fronteira entre a fibra e o meio circundante. O campo evanescente se propaga na direção do eixo da fibra onde a interação ocorre tanto para os modos de casca acoplados pela rede (TFBG ou LPG), quanto no modo núcleo sob condições de corrosão na fibra (EFBG). Portanto, a sensibilidade ao índice de refração é altamente dependente da profundidade de penetração do campo evanescente, onde quanto maior a profundidade de penetração, maior a porção de radiação interagindo com o meio circundante, levando a uma maior sensibilidade. Além disso, os modos de alta ordem são menos confinados no núcleo, estendendo-se ainda mais ao meio externo e, portanto, são mais sensíveis ao índice de refração do meio, tornando-os mais adequados para fins de sensoriamento químico (CHIAVAIOLLI *et al.*, 2017).

Com a sensibilidade ao índice de refração após suas cascas serem corroídas, a FBG passa a ser um sensor químico que pode aferir algum parâmetro a partir do índice de refração. A este sensor pode ser atribuído algum tipo de funcionalização para que faça alguma detecção específica. Esta detecção ocorrerá a partir da ativação da superfície e funcionalização com nanoestruturas.

2.3 FBG FUNCIONALIZADA COM NANOESTRUTURAS

Cada vez mais as redes em fibra têm sido propostas como plataforma ótica para biossensores e sensores químicos. Elas têm se mostrado uma alternativa promissora às técnicas tradicionais, como a ressonância de plasma de superfície e as técnicas interferométricas. Isso se deve às vantagens intrínsecas das fibras, como a miniaturização, compatibilidade com dispositivos optoeletrônicos (fontes e detectores), além da capacidade de multiplexação e medição remota, uma vez que o sinal é modulado espectralmente. A utilização de nanoestruturas ou revestimentos nanoestruturados sobre as redes podem contribuir de forma específica com a interação de como o campo evanescente interage com o meio circundante, provendo uma maior sensibilidade, mesmo que para baixas quantidades de biomoléculas (ARGHIR *et al.*, 2015).

Deve-se observar que essa sensibilidade está relacionada às mudanças do índice de refração, que são provenientes da interação entre o analito sob investigação e um elemento de reconhecimento imobilizado na fibra (BALDINI *et al.*, 2012). Como a espessura da camada do filme, que geralmente é da ordem de dezenas de nanômetros (RETH, 2013), é inferior à profundidade de penetração do campo evanescente da ordem de dezenas de micrômetros, a interação envolve apenas a camada do filme e uma parte do campo evanescente (CHIAVAIOLLI *et al.*, 2017).

A funcionalização com materiais nanoestruturados ocasiona alteração na condição de guiamento na fibra. Uma vez que a casca da fibra foi corroída e nanoestruturas depositadas sobre a EFBG, o índice de refração efetivo será afetado pelo índice de refração do núcleo e do material que o reveste. Essa variação no índice de refração é dada por (KASHYAP, 1999):

$$n_{eff} = n_{clad} \left[\left(\frac{n_{eff}^2 - n_{clad}^2}{n_{core}^2 - n_{eff}^2} \right) \left(\frac{n_{core} - n_{clad}}{n_{clad}} \right) + 1 \right] \quad (14)$$

onde n_{eff} é o índice de refração efetivo do modo de núcleo, n_{clad} é o índice de refração do revestimento e n_{core} é o índice de refração do núcleo.

A funcionalização das redes desempenha um papel crucial no estudo de sensores químicos e bioquímicos com alta sensibilidade, estabilidade e durabilidade.

A superfície do dispositivo deve ser modificada para introduzir grupos funcionais, que podem interagir de forma específica com um determinado analito (LIU *et al.*, 2017).

O processo de funcionalização, em geral, envolve a ativação da superfície da fibra com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio, tais como a hidroxila (OH). Isso pode ser feito por meio de soluções que tornam a superfície hidrofílica onde, a partir desses radicais OH, serão ligadas as nanoestruturas.

Para obter o melhor desempenho em termos de sensibilidade do índice de refração e limite de detecção das nanoestruturas, é importante que essas estruturas possuam homogeneidade, uniformidade, cobertura superficial, interações eletrônicas com o meio, além das propriedades intrínsecas do material (CHIAVAIOLLI *et al.*, 2017).

Diferentes tipos de nanoestruturas podem ser depositadas sobre a fibra com o objetivo de melhorar o desempenho do sensor e torná-lo mais seletivo. Foram estudados nanofios de prata (BIALIAYEU *et al.*, 2012), compósitos de filmes de óxido de grafeno (GO) e nanotubos de carbono (SRIDEVI *et al.*, 2014), nanopartículas de ouro (LEPINAY *et al.*, 2014), filmes de GO (SRIDEVI *et al.*, 2015), complexo APBA-RGO, composto por um ácido e GO reduzido (SRIDEVI *et al.*, 2016), entre outros.

2.4 L-DIFENILALANINA

Com o advento da nanotecnologia, nanoestruturas depositadas sobre a superfície de redes em fibra, vêm ampliando as possibilidades no desenvolvimento de químicos e bioquímicos. Para a fabricação dessas nanoestruturas bem definidas, como nanofibras, nanotubos e nanoesferas (HAN *et al.*, 2008), diferentes materiais vêm sendo utilizados devido a facilidade de modificação de suas propriedades químicas e funcionalidades biológicas.

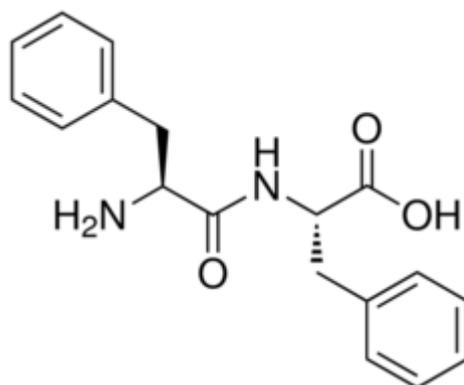
Os peptídeos são biomoléculas que contêm de dois a dezenas de aminoácidos unidos entre si por ligações peptídicas. Devido às inúmeras vantagens em aplicações biológicas, tais como biocompatibilidade, seletividade, versatilidade, facilidade de preparação, dimensões reduzidas e estabilidade físico-química, os nanomateriais peptídicos apresentam-se candidatos promissores alternativos aos nanotubos de carbono e nanotubos de metais de transição (BIZETO *et al.*, 2006).

As nanoestruturas peptídicas se formam por meio do processo de automontagem, método natural que envolve a associação espontânea de moléculas organizando-se em estruturas ordenadas por meio de interações intermoleculares não-covalentes como ligações de hidrogênio, hidrofóbicas, eletrostáticas, força de Van der Waals e ligações π (TOKSOZ *et al.*, 2009). O processo de automontagem de proteínas é comum em sistemas naturais, como na formação de fibrilas amiloides, associadas a muitas doenças como Alzheimer, diabetes tipo II e Parkinson (RECHES e GAZIT, 2003).

As interações de hidrogênio e a atração entre o grupo amida da cadeia principal, são as principais forças responsáveis pela união dos aminoácidos do peptídeo. Além disso, os dipeptídeos adotam preferencialmente a forma de anel, a fim de minimizar os efeitos de interações laterais entre as cadeias. Com isso, vários grupos de compostos formados por peptídeos apresentam estruturas tubulares que são formadas pelo empilhamento de moléculas cíclicas por meio de ligações de hidrogênio entre as cadeias de peptídeos, e a conformação resultante corresponde a β -sheet ou β -turn (RECHES e GAZIT, 2003).

A união de dois aminoácidos forma um dipeptídeo que podem possuir cavidade para abrigar pequenas moléculas. Eles se arranjam em forma cristalina como a L-Leu-L-Leu (LL), L-Leu-L-Phe (LF), L-Phe-L-Leu (FL), L-L-L-L (LL) e L-Phe-L-Phe (FF) (GORBTIZ *et al.*, 1996). Este último, chamado L-difenilalanina, cuja estrutura é apresentada na Figura 2, é um dos peptídeos mais utilizados na síntese de nanoestruturas e apresenta fórmula estrutural $C_{18}H_{20}N_2O_3$. Quando cristalizado possui estrutura hexagonal, além de apresentar propriedades exclusivas, como a alta homogeneidade ao longo do tubo, biocompatibilidade, estabilidade frente aos diversos solventes e estabilidade térmica. Entretanto, apresentam degradação ou perda da morfologia entre 200 e 300 °C (ADLER-ALBRAMOVICH *et al.*, 2006; DEMIREL *et al.*, 2009).

Figura 2. Ilustração da estrutura molecular da L-difenilalanina.



Fonte: Sigma Aldrich (2019).

Alguns estudos citam possíveis variações morfológicas quanto à automontagem das moléculas do dipeptídeo FF de acordo com o pH do meio, e de acordo com a concentração do peptídeo e interação com a água. Observa-se que em soluções ácidas, as moléculas formam estruturas tubulares de diâmetros e tamanhos variados, no entanto, em condições básicas do meio, ocorre a formação de fibras agregadas e irregulares (HAN *et al.*, 2010). Em altas concentrações de água há formação de nanofios, enquanto em baixas concentrações observa-se a formação de nanotubos (KIM *et al.*, 2010). Essas características contribuem com o interesse de pesquisadores da área de biossensores para utilização do dipeptídeo, que quando funcionalizado com moléculas de tiol (YEMINI *et al.*, 2005) ou com Microperoxidase-11 (CIPRIANO *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2013), apresentam boa sensibilidade para peróxido de hidrogênio.

De acordo com Amdursky e colaboradores (AMDURSKY *et al.*, 2011) em 150 °C os nanotubos sofrem uma transição irreversível da fase hexagonal para a ortorrômbica. Nesta fase observa-se uma alteração na morfologia dos feixes de nanotubos. Khanra e colaboradores (KHANRA, *et al.*, 2017) sugerem uma redução do diâmetro do tubo e perda de água após a transição. Essa redução do diâmetro do nanotubo é seguida de um rearranjo dos domínios ferroelétricos, melhorando o momento dipolar do sistema.

No estudo desenvolvido nesta tese as duas fases do nanotubos, hexagonal e ortorrômbica, serão caracterizadas e seus desempenhos como camada ativa para a produção de sensores químicos serão avaliados.

3. METODOLOGIA

3.1 FABRICAÇÃO E CORROSÃO DAS REDES DE BRAGG

A produção das FBGs foi realizada no laboratório de Fotônica (Foton) da UTFPR - Câmpus Curitiba, sede Centro. As redes foram produzidas utilizando uma fibra monomodo padrão de telecomunicações da Draktel, com diâmetro da casca de 125,0 μm e dimensão de núcleo de aproximadamente 8 μm e perfil de índice de refração degrau no núcleo da fibra. Apenas um trecho de aproximadamente 80 cm de fibra foi utilizado, sendo que uma região de aproximadamente 2 cm teve sua proteção de acrilato removida, com o uso de um alicate decapador de fibra ótica, e em seguida a limpeza é realizada utilizando-se lenço umedecido com álcool isopropílico.

Para alcançar uma maior fotossensibilidade, as fibras passaram pelo processo de hidrogenação, onde foram inseridas e mantidas dentro de um invólucro de aço inox, de aproximadamente 6 mm de diâmetro interno e 1 m de comprimento, o que permite acondicionar algumas dezenas de fibras, permanecendo em uma atmosfera de hidrogênio por alguns dias, sob uma pressão de 100 atm em temperatura ambiente. Após este tempo, as fibras foram retiradas da câmara de hidrogênio e levadas ao laboratório de fotônica, onde foi realizado a preparação da fibra para a produção das redes de Bragg, uma vez que o hidrogênio começa a difundir para fora do núcleo assim que é removido da câmara. Em temperatura ambiente é necessário apenas algumas dezenas de horas para que o hidrogênio seja propagado para o meio. Após a gravação das FBGs, as fibras foram submetidas a um processo de aquecimento, com a finalidade de retirar o hidrogênio residual das fibras e estabilizar a resposta do sensor.

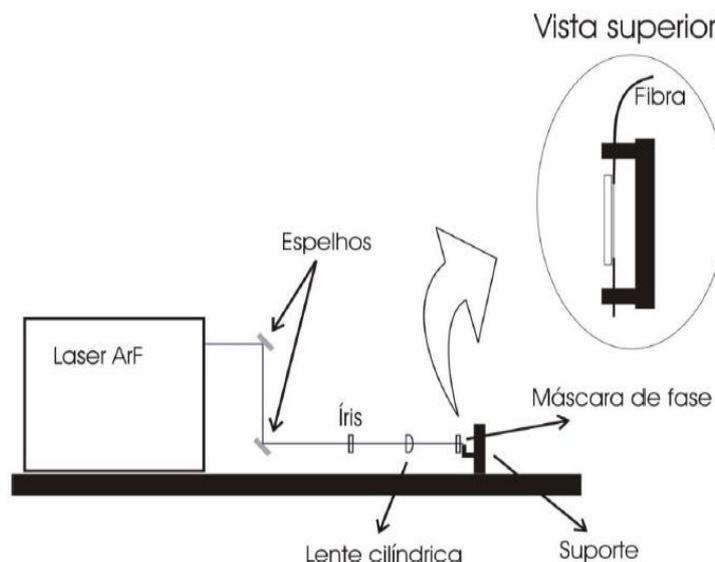
As FBGs foram produzidas por meio da técnica de exposição direta da máscara de fase ao feixe de um laser excímero ArF (Xantos XS, Coherent) operando em 193 nm. A máscara utilizada, fabricada pela Ibsen Photonics, possui período de aproximadamente 1073,5 nm. As redes produzidas apresentaram um comprimento de aproximadamente 5 mm. Os parâmetros de gravação, controlados por meio do programa Unbenannt – Star PC – Control, foram: taxa de repetição de 250 Hz, energia por pulso de 2,5 mJ e tempo de exposição de aproximadamente 15 segundos. O

tempo de exposição foi determinado por meio da observação da taxa de crescimento do espectro da rede, onde o processo de gravação era finalizado quando a refletividade da rede deixava de aumentar. Este aumento na refletividade da rede depende do alinhamento da fibra no sistema de gravação, conferindo-lhe grande importância para o alcance de altas refletividades, necessárias a este trabalho, devido ao procedimento de ataque químico, posterior à gravação das redes reduzir a refletividade.

O sistema de gravação, visto na Figura 3, é montado sobre uma mesa ótica provida de suspensão pneumática, o que minimiza as vibrações mecânicas. Ele é composto por dois espelhos fixos que direcionam o feixe laser emitido para uma íris, em uma direção paralela à mesa e na altura desejada. A íris possui abertura ajustável por onde o diâmetro do feixe e o comprimento da rede a ser gravada podem ser controlados, além de permitir que a região de melhor qualidade espacial do feixe do laser fosse utilizada. Após passar pela íris, o feixe incide em uma lente cilíndrica que focaliza o feixe sobre a fibra.

A fibra foi posicionada e fixada no suporte de gravação, ficando acomodada em ranhuras em V, onde foi possível realizar o ajuste de aproximação à máscara de fase e regulagem de altura por meio de parafusos micrométricos. A máscara de fase foi posicionada entre a lente e a fibra e a distância entre a máscara e a fibra foi determinada pela espessura da capa de proteção da fibra (62,5 μm). Este procedimento garante que a fibra fique posicionada no padrão de interferência que produz a modulação espacial do índice de refração no núcleo da fibra formando a rede de Bragg.

Figura 3. Diagrama do sistema óptico de gravação das FBGs na UTFPR.



Fonte: Autoria própria.

O processo de gravação das redes foi monitorado por um sistema de interrogação composto por uma fonte de emissão espontânea amplificada (ASE – *Amplified Spontaneous Emission*, modelo ALS-10-M, fabricada pela Amonics), um analisador de espectros ópticos (OSA – *Optical Spectrum Analyser*, modelo AQ6375, fabricado pela Yokogawa, resolução de 0,1 nm e estabilidade de comprimento de onda de ± 5 pm), e um circulador óptico (Thorlabs, modelo 6015-3-FC) conectado por cordões óticos monomodo à ASE e ao OSA.

A este trecho de fibra onde foi gravada a rede, realizou-se uma emenda de uma extensão ótica (*pigtail*) também monomodo, que realiza conexão da rede ao sistema de interrogação. Para realização desta emenda foram utilizados dispositivos fabricados pela Fujikura, um clivador e uma máquina de fusão. O primeiro, necessário para obter condições de emenda, com o qual foi feito um corte perpendicular ao diâmetro da fibra e o segundo, onde as fibras foram posicionadas e fixadas para procedimentos automáticos de fusão, por formação de arcos voltaicos, seguido de teste de tração. Em razão da fragilidade mecânica vinculada ao trecho de fibra que será exposta aos vapores do ácido no momento da corrosão, a fibra foi introduzida em um trecho de 15 cm de espaguete termo retrátil e uma extensão de aproximadamente 4 cm da ponta da fibra, onde está a rede, ficou exposta. Para transferir maior robustez os trechos de fibra foram fixados com fitas adesivas em

hastes de policloreto de vinila (PVC) com dimensões de 18 cm de comprimento e 1 cm de largura. Por fim, foi utilizado uma pequena quantidade de parafina na porção onde inicia-se o trecho de espaguete termo retrátil, de forma a evitar o contato da atmosfera do ácido com o restante da fibra.

O procedimento de ataque químico, para remoção da casca da fibra, consistiu em imergi-la em um recipiente contendo solução de ácido fluorídrico (HF) com concentração de 40%, por aproximadamente 70 minutos. Em seguida para neutralizar a corrosão, a fibra foi inserida em outro recipiente contendo solução de hidróxido de sódio (NaOH), com concentração de 1 mol/L, por 1 minuto. Por fim, a imersão em água deionizada para processo de lavagem, também por um minuto. Esse procedimento foi realizado dentro de uma capela com exaustão forçada, sob temperatura constante de $(23 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Devido aos riscos envolvidos no manuseio do ácido toda a etapa de corrosão foi realizada utilizando equipamentos de proteção individual. Entre as imersões nos recipientes de HF e NaOH foi incluído um recipiente com ácido fraco, HF em concentração mais baixa, permitindo com que a corrosão fosse realizada mais lentamente evitando o risco de perder o sensor, corroendo-o mais do que necessário. Durante todo o processo o espectro da rede foi monitorado e o deslocamento do comprimento permitiu obter fibras com aproximadamente o mesmo diâmetro, pois esse deslocamento está relacionado ao diâmetro da fibra.

O espectro da FBG, durante a corrosão, foi monitorado com a utilização dos dispositivos OSA, ASE e circulador óptico, ou seja, mesmo sistema interrogador utilizado na gravação das redes.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE PEPITÍDEOS

O dipeptídeo L-difenilalanina, o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) e o metanol foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O Etanol foi adquirido em um posto comercial de abastecimento de veículos. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação e as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura de um sistema Milli-Q de pH neutro.

A produção dos nanotubos de L-difenilalanina foi realizada no laboratório de Bio-Optoeletrônica Orgânica da UTFPR. O processo foi realizado à temperatura

ambiente, de acordo com os mesmos procedimentos realizados pelos pesquisadores Reches e colaboradores (RECHES E GAZIT, 2003) e Cunha (CUNHA, 2011). A automontagem em fase líquida dos nanotubos foi obtida dissolvendo o dipeptídeo L-difenilalanina em HFIP seguido pela diluição em água. Para formar os nanotubos, foram dissolvidos 7,5 mg do dipeptídeo em 75 μL de HFIP e a solução agitada levemente para solubilização. Em seguida, a solução foi diluída em 1425 μL de água ultrapura e novamente agitada até que o material fosse dispersado e adquirisse aspecto de gel.

A formação dos nano tubos de pepitídeos ocorre após a adição da água, e para otimizar o procedimento, a amostra foi armazenada por 24 horas em um refrigerador, submetendo-a a temperaturas entre 5 e 10 $^{\circ}\text{C}$. Para purificação, a amostra foi centrifugada em uma mini centrífuga Kasvi a 6400 rpm por cerca de 15 minutos e dela foi retirado o sobrenadante, que é a parte do solvente que não reagiu. O precipitado, material sólido formado, foi lavado com água ultrapura e centrifugado por mais 15 minutos para então a amostra ser armazenada em um dessecador por 2 dias.

Para estudar a resposta dos NTPs como ativa de um sensor para detecção de vapores foram analisadas as duas fases conhecidas dos nanotubos, a hexagonal e a ortorrômbica. A fase hexagonal é a organização natural dos nanotubos observada após a automontagem em fase líquida, enquanto a fase ortorrômbica é obtida após um tratamento térmico. Para obter a fase ortorrômbica algumas amostras na fase hexagonal foram aquecidas a 190 $^{\circ}\text{C}$ por 14 minutos utilizando uma placa de agitação magnética com aquecimento. As amostras, depositadas por *drop cast* em lâminas de microscópio, foram colocadas próximas a superfície da placa e a temperatura foi medida com um termômetro digital. A temperatura de transição entre as fases hexagonal e ortorrômbica foram caracterizadas por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS - *Small Angle X Ray Scattering*) em 20, 135 e 190 $^{\circ}\text{C}$. O SAXS é um método para sondar flutuações de densidade eletrônicas entre os vários componentes de um material. Medindo a distribuição dependente do ângulo dos fótons de raios X espalhados, é possível obter conclusões sobre as características estruturais da amostra (GLATTER E KRATKY, 1982).

As características estruturais e morfológicas dos nanotubos foram analisadas por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*), da espectroscopia Raman, da espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS –

Energy-dispersive X-ray spectroscopy), da difração de raios X (XRD – *X-ray diffraction*), e da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para realização destas caracterizações, as amostras foram preparadas de duas formas diferentes, em aspecto de pó, e depositada em lâminas de vidro.

A espectroscopia FTIR foi realizada no Laboratório Multiusuário de Química (LAMAQ) da UTFPR utilizando um espectrômetro FTIR da Varian, modelo 640-IR, que permite realizar medidas em regiões do infravermelho próximo ou médio, é baseado no interferômetro Michelson de 60°, em um alinhamento dinâmico de 38 mm e possui resolução padrão de 0,18 cm^{-1} .

A preparação da amostra para a aquisição dos interferogramas foi realizada com a utilização de brometo de potássio (KBr). O KBr é um sal branco que não possui linhas de absorção ótica na região do infravermelho, facilitando a obtenção dos espectros. Uma pequena quantidade de pó de KBr e amostras dos nanotubos de peptídeo foram misturados, triturados e homogeneizados com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata, que também não apresenta absorção na região do infravermelho. Em seguida, cuidadosamente, a mistura foi transferida para um molde evacuável para empastilhamento, que foi então posicionado em uma prensa hidráulica e submetido a uma alta pressão de aproximadamente 8 toneladas. Os discos translúcidos de KBr obtidos tinham 2 cm de diâmetro e foram inseridos no equipamento para aquisição dos espectros logo após ser obtido um espectrograma de fundo sem a amostra, para verificar a existência de bandas de absorção de gases presentes na atmosfera. A aquisição dos dados foi realizada por absorbância, o intervalo de varredura selecionado foi de 400 a 4000 cm^{-1} e então a linha de base foi corrigida.

A espectroscopia Raman foi realizada no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (ISI-SENAI) utilizando um microscópio Raman (SENTERRA Raman Microscope) da Bruker, emitindo em 532 nm com uma potência de 20 mW e utilizando uma objetiva de 20X. A espectroscopia Raman também foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná que conta com um Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, com resoluções lateral de 200 nm e vertical de 500 nm, três lasers (532 nm, 633 nm e 785 nm) e dois espectrômetros com resolução de 0,02 cm^{-1} . As análises por XRD foram realizadas no Centro Multiusuário de Caracterizações de Materiais (CMCM) da UTFPR utilizando um Difrátômetro de

raios X Shimadzu XRD-7000, amostras em pó e na lâmina de vidro, onde a faixa de varredura foi de 5° a 40° e a velocidade de varredura igual a 1 deg/min.

Para as análises por EDS e MEV as amostras a serem analisadas foram previamente metalizadas, por não serem condutoras. Esse procedimento consistiu na precipitação, à vácuo, de uma película micrométrica de material condutor, neste caso o ouro, sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução de corrente elétrica. Isso foi feito utilizando-se o vaporizador de Au/C (Q150R ES Rotary-Pumped Sputter Coater/Carbon Coater) instalado no CMCM da UTFPR, onde também está localizado o microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss EVO MA15. O microscópio é equipado com detectores de elétrons secundários de alto vácuo, de pressão variável e de elétrons retroespalhados; detector EDS Oxford X-Max de 20 mm²; e detector WDS Oxford IncaWave 500 com cristal adicional para análise de nitrogênio. A magnificação que o equipamento é capaz de produzir varia entre 5 e 10⁶ vezes, o que proporciona uma observação detalhada da morfologia, e sua interpretação apresenta propriedades importantes da amostra. Porém devido às condições físicas de instalação, o equipamento não atinge sua máxima magnificação. Acoplado ao MEV, localizado no CMCM da UTFPR, o sistema EDS possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, identificando elementos químicos presentes no material analisado.

3.3 FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE BRAGG

Para realização do processo de funcionalização das redes de Bragg com os NTPs, a fibra foi retirada do suporte de PVC e do espaguete termo retrátil e posicionada em uma lâmina de vidro de microscópio. A FBG foi fixada com o uso de cola de cianoacrilato. Foram depositadas duas gotas, uma em cada extremidade da rede e deixada secar por vinte e quatro horas.

Os sensores foram separados de suas extensões óticas e submetidos à vaporização de ouro, com auxílio do vaporizador Au/C (Q150R ES Rotary-Pumped Sputter Coater/Carbon Coater). Foram preparados seis sensores FBG (R1, R2, R3, R4, R5 e R6) contudo dois deles (R2 e R5) foram danificados e não puderam ser utilizados. Sobre R1 e R3 foi depositado a solução de HFIP e o dipeptídeo L-

difenilalanina após serem funcionalizados com solução Tiol. O sensor R1 ainda passou pelo processo de lavagem com álcool etílico por quatro vezes e ambos, R1 e R3, foram submetidos ao tratamento com vapor de água, com a utilização do agitador magnético a 100 °C. No entanto, os sensores R4 e R6, não passaram pela funcionalização com o Tiol, sendo então depositado sobre o filme de ouro a solução de HFIP, L-difenilalanina. Em seguida, somente o sensor R4 foi submetido à lavagem com álcool etílico por quatro vezes e então ambos, R4 e R6, guardados em placas petri dentro do dessecador. As redes foram recobertas utilizando 320 mMol/L de L-difenilalanina em solução de HFIP.

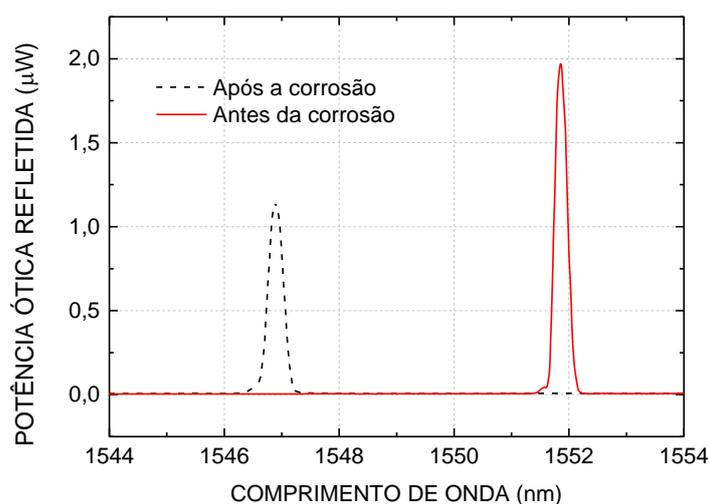
Para a caracterização da resposta dos sensores na detecção da presença de metanol na fase de vapor em misturas de metanol e etanol, o sensor foi inserido em um frasco de vidro com aproximadamente 3 litros de volume. O sensor é inserido através de uma abertura feita na tampa que veda o frasco. O procedimento de caracterização consiste em inserir 50 µL da mistura metanol-etanol no frasco, com o auxílio de uma micropipeta, e medir a resposta do sensor ao longo de aproximadamente 40 minutos. Em seguida o sensor é exposto ao ar e sua resposta é medida até que o comprimento de onda retorne ao valor inicial. Este processo é repetido 3 vezes para cada amostra da mistura inserida no frasco. Foram preparadas amostras variando a proporção de metanol de 1:9 a 9:1 com passos de 10% v/v (volume/volume). A resposta do sensor foi monitorada ao longo do tempo utilizando um sistema de interrogação *Micron Optics* SM-125 com uma taxa de aquisição de 2 Hz, e uma precisão em comprimento de onda de 1 pm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 FABRICAÇÃO E CORROSÃO DAS REDES DE BRAGG

A figura 4 mostra o espectro de uma das redes de Bragg gravadas para o desenvolvimento desta pesquisa antes e após o processo de corrosão. O espectro da rede após a corrosão foi medido com a FBG imersa em água.

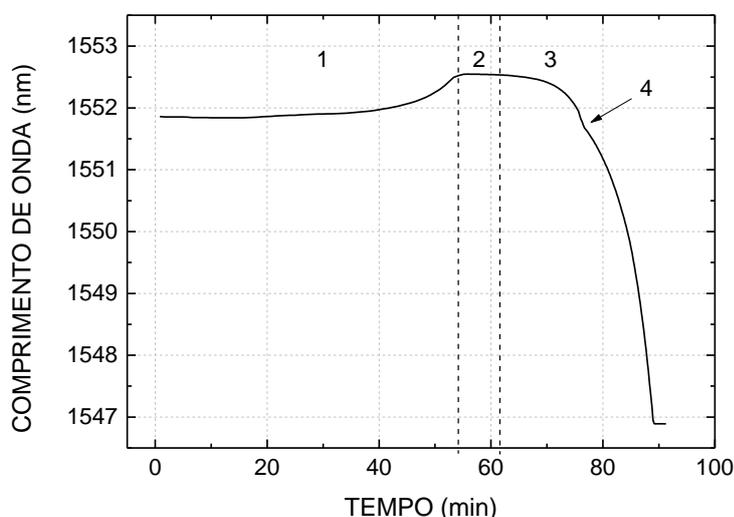
Figura 4. Espectro característico das redes de Bragg utilizadas na produção dos sensores antes e após do processo de corrosão.



Fonte: autoria própria.

A figura 5 mostra a variação do comprimento de onda central da rede em função do tempo durante o processo de corrosão. É possível observar que nos primeiros 56 minutos (região 1 indicada na figura 5) o comprimento de onda desloca-se para maiores valores sendo este efeito mais evidente após 40 minutos. Isso ocorre devido ao aquecimento da solução de HF devido a liberação de calor durante o processo de corrosão.

Figura 5. Variação do comprimento de onda da rede durante o processo de corrosão.



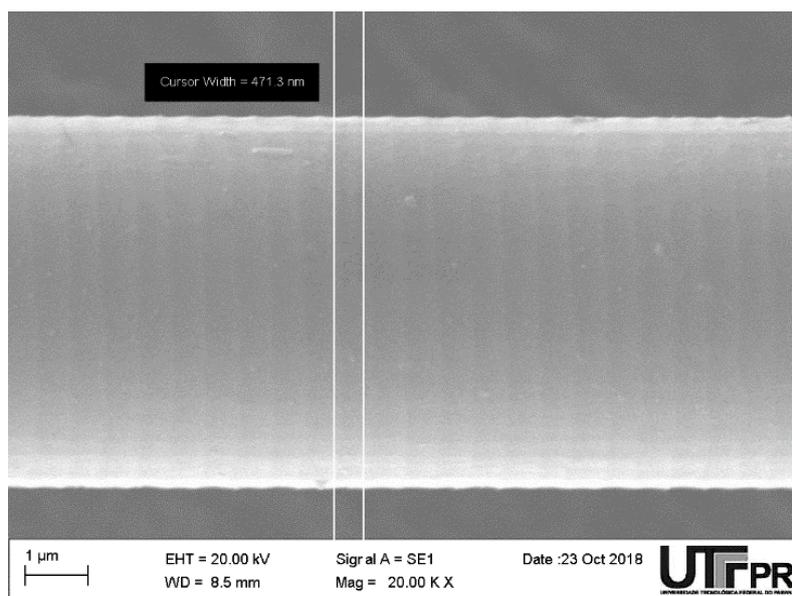
Fonte: autoria própria.

Entre 56 e 60 minutos de corrosão (região 2 indicada na figura 5) nota-se que o comprimento de onda fica estável. Isso ocorre pois o diâmetro da casca da fibra reduziu a tal ponto que a rede começa a apresentar sensibilidade ao índice de refração do meio, ou seja o campo evanescente começa a penetrar no líquido que possui um índice de refração próximo ao da água. Como o novo índice médio que circunda o núcleo (casca e solução ácida) é menor, o comprimento de onda tende a deslocar para menores valores compensando o deslocamento devido ao aquecimento da solução. Com o prosseguimento do processo de corrosão, o diâmetro da casca diminui ainda mais e a sensibilidade da rede ao índice de refração do meio externo aumenta mais.

Após 60 minutos o deslocamento em comprimento de onda para menores valores, devido à variação do índice de refração do meio, supera o deslocamento para maiores valores, devido ao aumento da temperatura, e observa-se um deslocamento total negativo (região 3 indicada na figura 5). Em aproximadamente 76 minutos pode-se observar uma descontinuidade no comprimento de onda em função do tempo (posição 4 indicada na figura 5). Neste ponto ocorre a mudança de frasco da solução ácida mais concentrada para a menos concentrada, diminuindo a taxa de corrosão. Esta nova taxa de corrosão, mais lenta, permite que o processo de seja interrompido com maior precisão quando o deslocamento em comprimento de onda total chegue a 5 nm. Foi escolhido um deslocamento de 5 nm, pois ele equivale a uma fibra com

diâmetro de aproximadamente $8\ \mu\text{m}$ o que resulta na remoção completa da casca da fibra. O diâmetro de $8\ \mu\text{m}$ foi determinado através de medidas com o MEV. A figura 6, mostra a micrografia da fibra medida na região de FBG após a corrosão.

Figura 6. Micrografia da fibra corroída na região da FBG. A corrosão foi realizada até que o deslocamento total do comprimento de onda observado durante a corrosão foi de $5\ \text{nm}$.



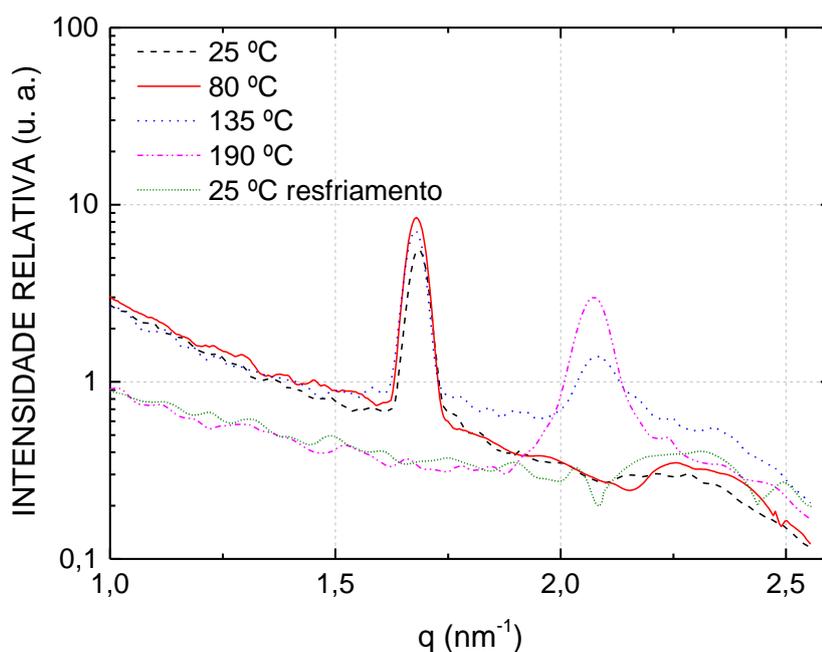
Fonte: autoria própria.

Na figura 6 também é possível observar padrões em alto relevo na superfície da fibra. Uma possível explicação para este padrão, seria a diferente taxa de corrosão nas regiões expostas à radiação ultravioleta, tendo em vista que o padrão em alto relevo apresenta uma periodicidade de aproximadamente $471\ \text{nm}$. Este valor é próximo ao valor esperado $536\ \text{nm}$, pois a periodicidade da rede é metade da periodicidade da máscara de fase. Uma das explicações para a alteração do índice de refração em fibras fotossensíveis é a modificação de tensões internas na fibra. Regiões com diferentes tensões internas sofrerão diferentes taxas de corrosão e, portanto, isso poderia explicar o padrão em alto relevo. A microscopia eletrônica de varredura pode ser uma técnica interessante para observar a direção dos planos da rede, parâmetro tipicamente observado através da microscopia de contraste de fase.

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE PEPTÍDEOS

A figura 7, mostra os resultados das medidas de SAXS realizadas a 20, 80, 135 e 190 °C. Até 135 °C é possível observar um pico de espalhamento localizado em $q = 1,68 \text{ nm}^{-1}$, q é o vetor de espalhamento. Nesta faixa de temperatura os NTP estão na fase hexagonal, e esta constatação foi confirmada pela análise morfológica e pela espectroscopia Raman. A 135 °C, pode-se observar o surgimento de um novo pico em $2,07 \text{ nm}^{-1}$, indicando a transição para a fase ortorrômbica.

Figura 7. Perfis de SAXS dos nanotubos a 25, 80, 135 e 190 °C. O pico em $q = 1,68 \text{ nm}^{-1}$ foi deslocado para $2,07 \text{ nm}^{-1}$ após o aquecimento da amostra a 190 °C, indicando a completa transição de fase.



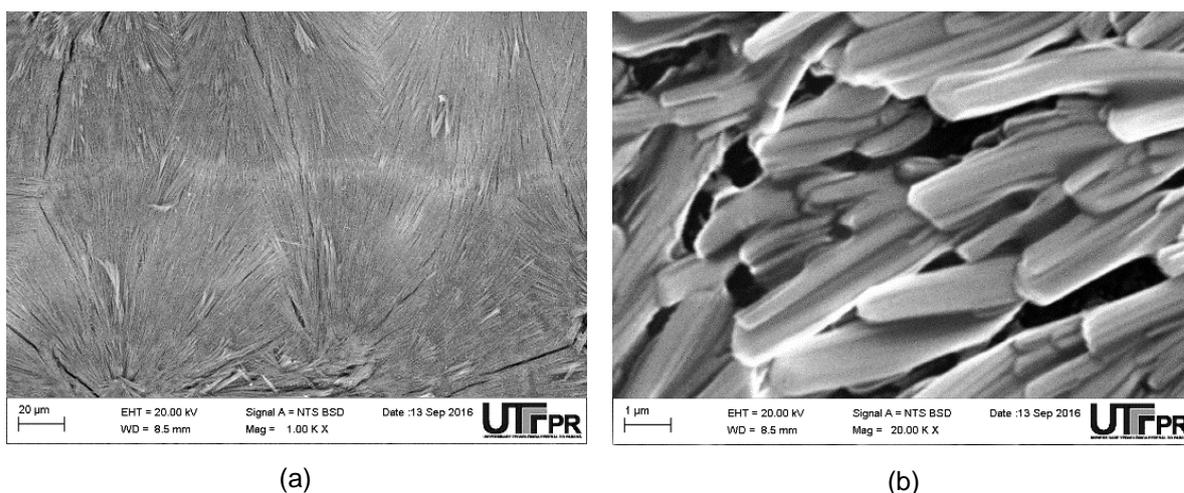
Fonte: autoria própria.

De acordo com Amdursky e colaboradores (AMDURSKY *et al*, 2011), a 150 °C ocorre uma transição irreversível entre as fases hexagonal e ortorrômbica. Em 190 °C, apenas o pico em $2,07 \text{ nm}^{-1}$ é observável, indicando a transição completa dos NTP para a fase ortorrômbica. Destaca-se que, até o momento, esta foi a primeira caracterização da transição de fase via SAXS.

A análise por SAXS também mostrou que a manutenção do nanotubos por tempos prolongados, acima de 20 minutos, pode causar a degradação do nanotubos. Isso foi constatado pelo desaparecimento do pico após o resfriamento da amostra, curva em verde na figura 7.

A figura 8(a) apresenta a imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura do NTP na fase hexagonal. Esta é a morfologia típica desta fase, conhecida como floresta de nanotubos. A figura 8(b) mostra estruturas micrométricas com largura da ordem de centenas de nanômetros e comprimento de ordem de dezenas de micrômetros. Como reportado por Bianchi e colaboradores (Bianchi *et al.*, 2014), estas estruturas micrométricas são feixes de nanotubos.

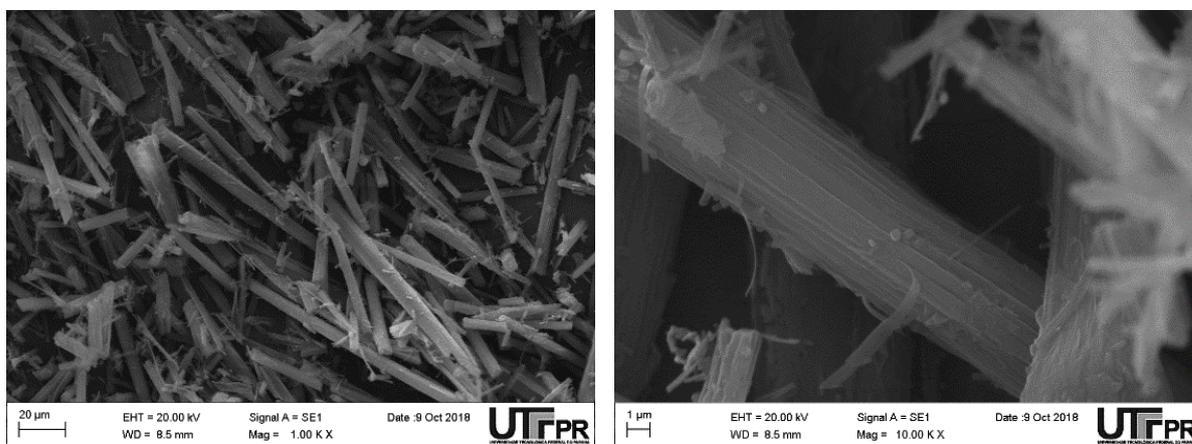
Figura 8. (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da fase hexagonal dos NTP mostrando a morfologia típica conhecida como floresta de nanotubos e (b) imagem ampliada destacando as fitas micrométricas.



Fonte: autoria própria.

A figura 9(a) mostra as imagens obtidas por MEV dos NTP na fase ortorrômbica. Esta fase apresenta uma morfologia típica de bastões contendo estruturas micrométricas com largura da ordem de micrômetros e comprimento da ordem de dezenas de micrômetros, figura 9(b).

Figura 9. (a) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da fase ortorrômbica dos NTP mostrando a morfologia típica de bastões e (b) imagem ampliada destacando os bastões micrométricas.



(a)

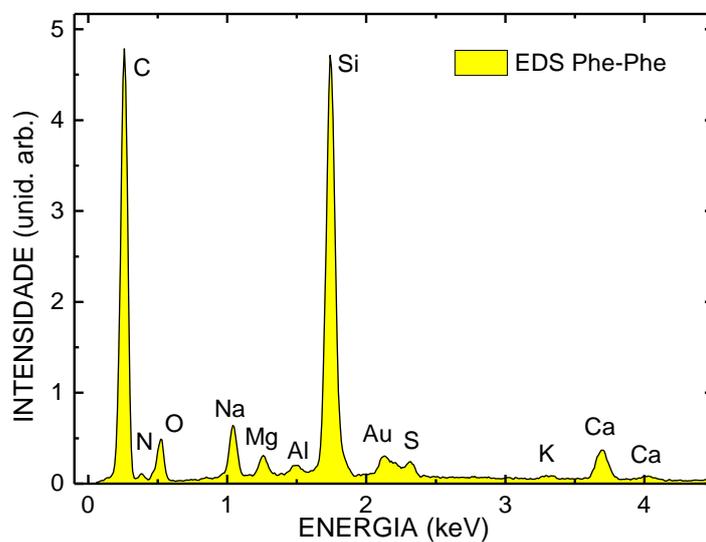
(b)

Fonte: autoria própria.

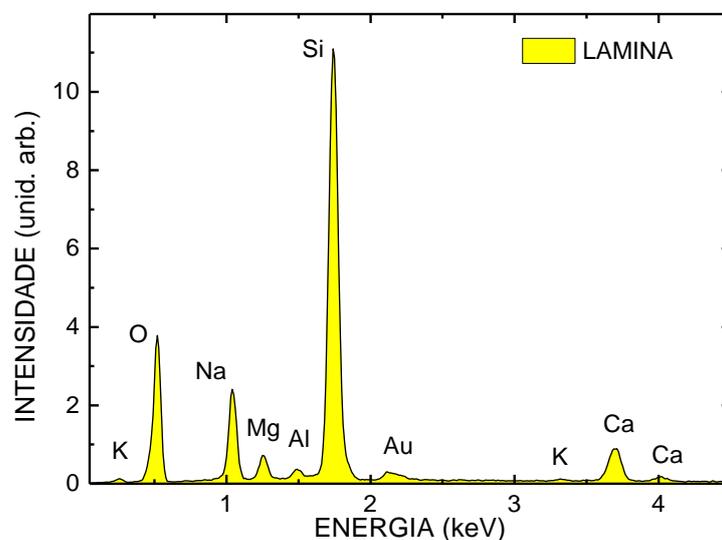
Comparando as dimensões e arranjos dos nanotubos em ambas as fases, hexagonal e ortorrômbica, a transição de fase ocasionada pelo aquecimento resulta em feixes de nanotubos mais aleatoriamente distribuídos. Como pode ser visto a fase ortorrômbica é menos compacta do que a hexagonal. Portanto, há espaços relativamente maiores entre as estruturas nos quais moléculas pequenas podem difundir. Em outras palavras, a fase ortorrômbica apresenta menos impedimentos estéricos, que pode facilitar a penetração de moléculas de gás no filme de nanotubos.

A figura 10 mostra os resultados da espectroscopia dispersiva de raios X. Na figura 10(a) são apresentados os resultados da medida dos NTPs depositados sobre a lâmina de microscópio, que apresenta os componentes dos nanotubos, como carbono, oxigênio e nitrogênio, e diversos elementos que compõe a lâmina, além da presença do ouro depositado sobre a amostra para a realização das medidas. Por meio da figura 10(b) confirmamos que a presença dos demais componentes que não pertencem aos NTPs são provenientes da lâmina de vidro, utilizada como substrato.

Figura 10. (a) Resultados da EDS dos NTPs depositados sobre a lâmina de microscópio e (b) apenas da lâmina de microscópio.



(a)



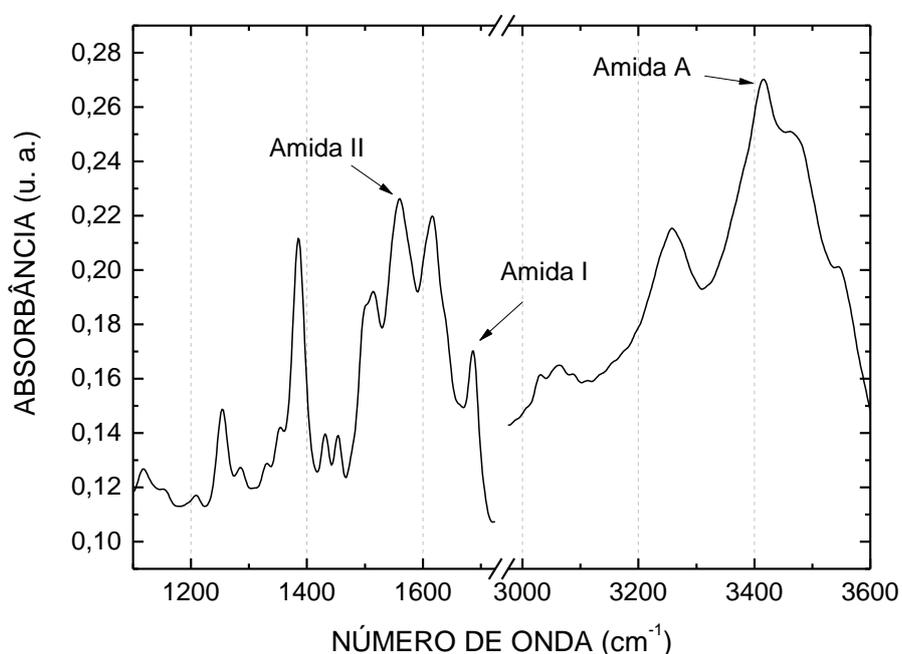
(b)

Fonte: autoria própria.

A figura 11 mostra o espectro FTIR dos NTPs na fase hexagonal. A análise do espectro permite identificar os grupos amida presentes nos NTPs. O pico estreito em 1686 cm^{-1} , na região da amida I está associado a deformação do NH_3^+ . A amida I presente no nanotubo de peptídeo pode ser observada através da conformação

β -turn que resulta na curvatura lateral da cadeia de peptídeo e está associada principalmente com as vibrações C = O e C – N. Por outro lado, a amida II resulta das vibrações de flexão do N – H e da vibração de estiramento do C – N. A amida A não depende da conformação da cadeia e se origina de uma ressonância de Fermi entre o primeiro tom harmônico da amida II e a vibração de estiramento do N – H em 3415 cm^{-1} . No entanto, a amida A é muito sensível à força de uma ligação de hidrogênio.

Figura 11. Espectros FTIR dos NTPs na fase hexagonal.



Fonte: autoria própria.

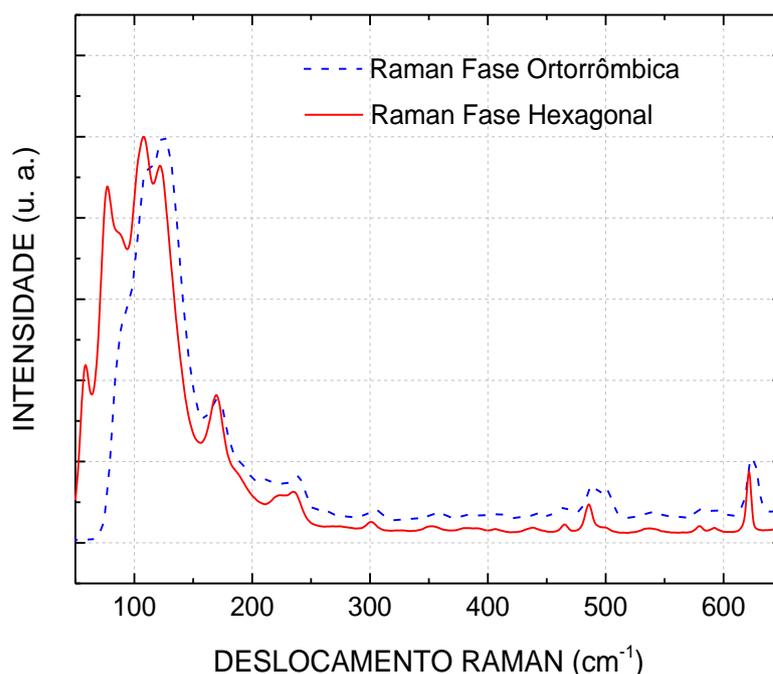
A figura 12 mostra o espectro Raman de baixas frequências das fases hexagonal e ortorrômbica. O menor deslocamento Raman medido foi de 50 cm^{-1} , devido a limitação do espectrômetro.

Os picos duplos na região de baixas frequências foram comparados com aqueles obtidos por Wu e colaboradores (WU, *et al.*, 2012), que apresentaram picos em $41,5\text{ cm}^{-1}$, $56,5\text{ cm}^{-1}$, $76,5\text{ cm}^{-1}$, $86,5\text{ cm}^{-1}$, 107 cm^{-1} e 122 cm^{-1} . Em nossas medidas, obtemos picos em $58,4\text{ cm}^{-1}$, $76,2\text{ cm}^{-1}$, $87,4\text{ cm}^{-1}$, $105,9\text{ cm}^{-1}$ e $124,3\text{ cm}^{-1}$. De acordo com Khanra e colaboradores (KHANRA *et al.*, 2017), os picos entorno de

80 cm^{-1} são predominantemente devido ao movimento de rotação do grupo amida e a molécula fenol adjacente; os picos entorno de 100 cm^{-1} estão associados com a rotação fora do plano das ligações de peptídeos e o estiramento dos átomos de oxigênio do grupo carboxílico.

No mesmo trabalho Khanra e colaboradores também mostraram as mudanças no espectro Raman após o tratamento térmico. A intensidade relativa do pico entorno de 80 cm^{-1} e os picos duplos entorno de 100 cm^{-1} reduzem. Os espectros Raman dos NTPs antes a após o tratamento térmico também apresentam uma redução relativa da intensidade dos picos abaixo de 105 cm^{-1} . Ainda de acordo com Khanra e colaboradores (KHANRA *et al.*, 2017) isso ocorre devido a remoção de algumas moléculas de água e a mudança da estrutura cristalina dos nanotubos.

Figura 12. Espectros Raman de baixa frequência dos NTPs nas fases hexagonal e ortorrômbica.

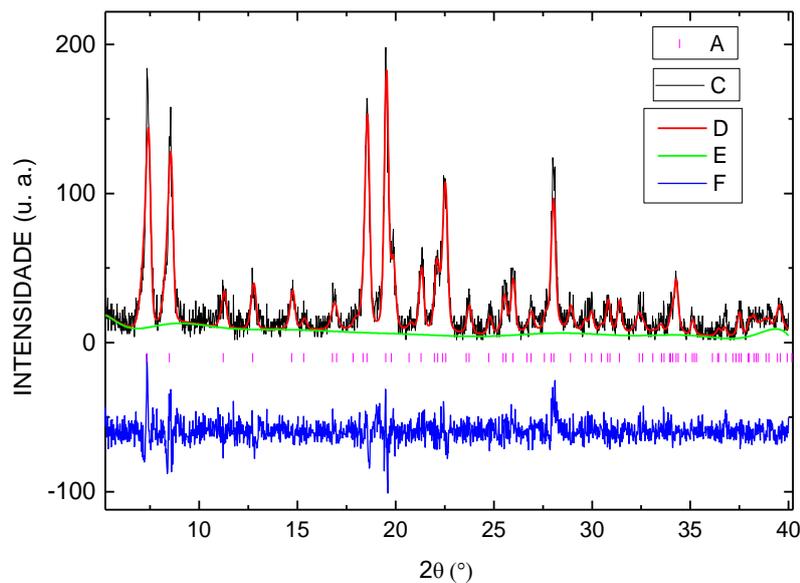


Fonte: autoria própria.

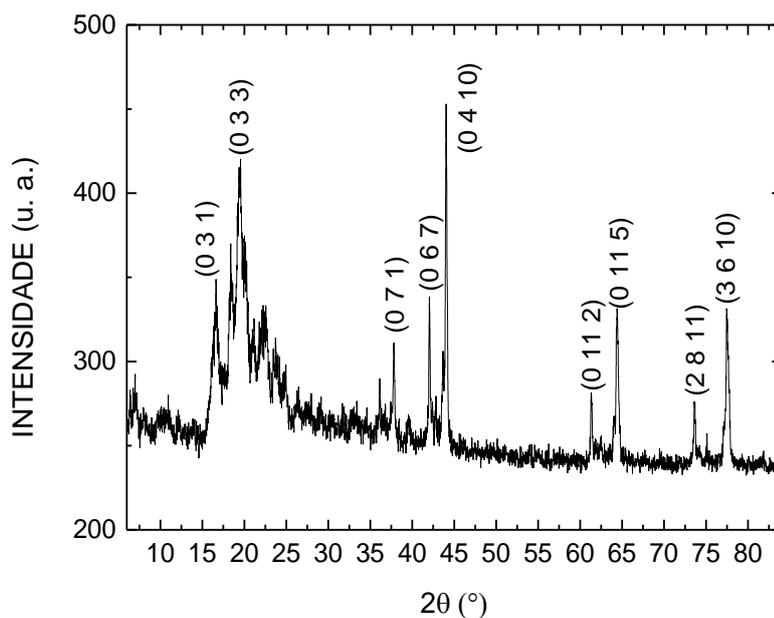
Os picos que podem ser observados nos resultados da XRD da figura 13 mostram o padrão típico de estruturas cristalinas. Para a fase hexagonal, figura 13(a), foi possível realizar o refinamento Rietveld e obter a estrutura da célula unitária que forma o nanotubo. O aminoácido mantém esta estrutura cristalina até temperaturas de 135 °C, após este ponto a cristalização da L-difenilalanina é da forma ortorrômbica,

figura 13(b). Ainda na fase ortorrômbica, a estrutura mantém sua característica cristalina. O resultado da simulação obtida do difratograma, na figura 14, mostram em vermelho as moléculas de água, e na parte externa os aminoácidos (L-difenilalanina).

Figura 13. Difratograma dos nanotubos de L-difenilalanina na fase (a) hexagonal com análise Rietveld e (b) ortorrômbica com os índices de Miller.



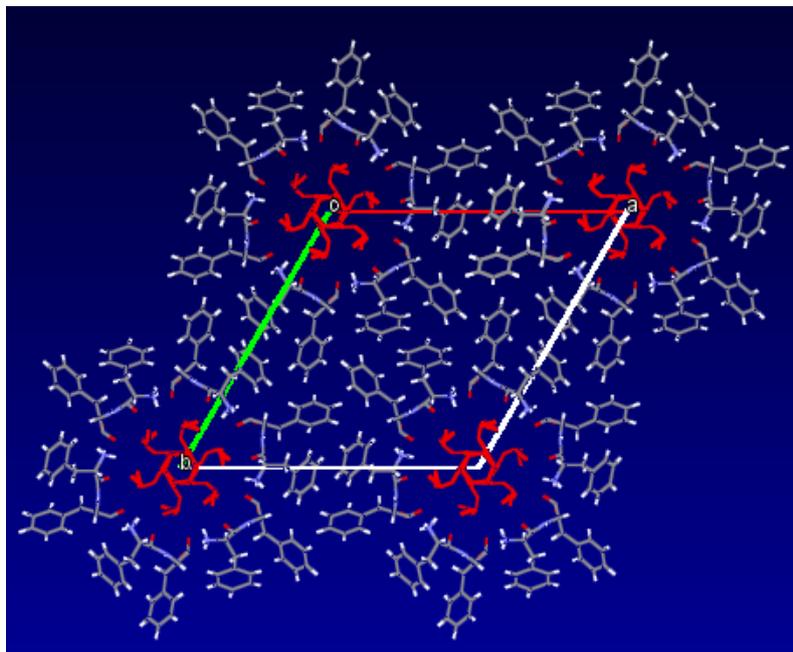
(a)



(b)

Fonte: autoria própria.

Figura 14. Representação dos nanotubos em relação a caixa da célula unitária obtidas a partir do difratograma.



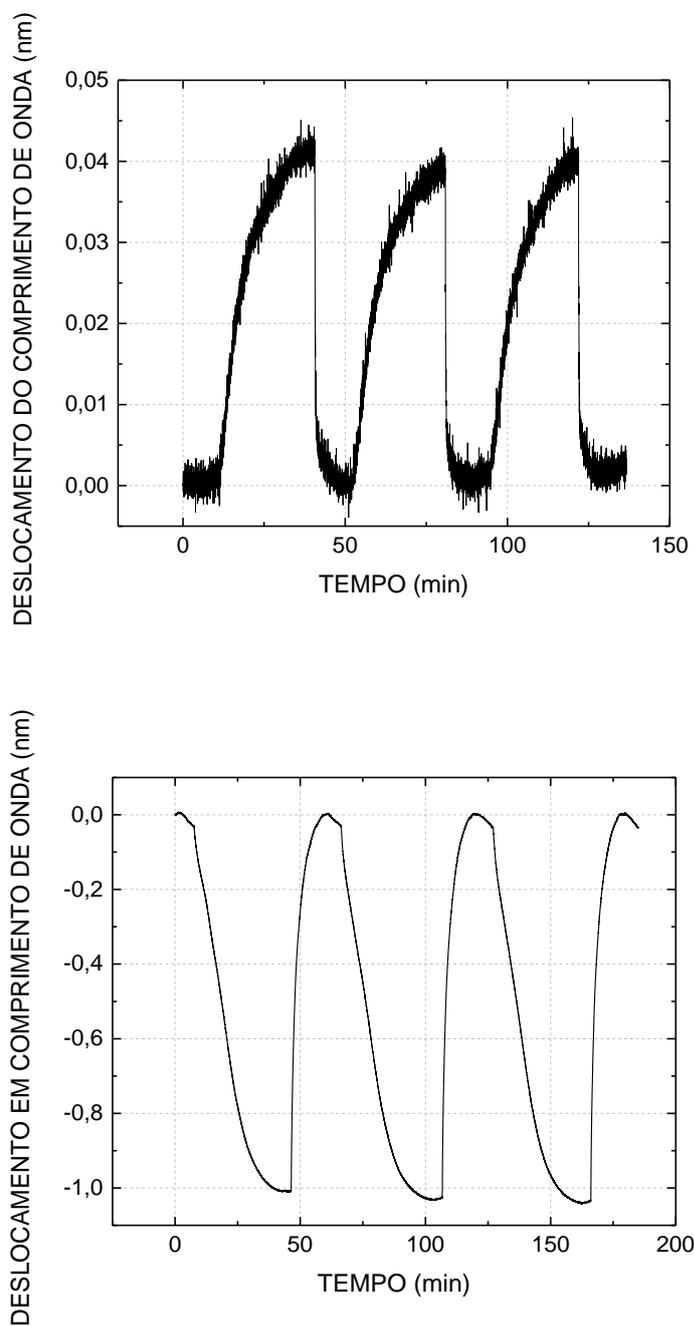
Fonte: autoria própria.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SENSORES

A figura 15 mostra a resposta do sensor, nas fases (a) hexagonal e (b) ortorrômbica, quando exposto aos vapores da mistura etanol-metanol como uma proporção de 90% de metanol e 10% de etanol. Para as outras proporções de etanol e metanol o comportamento observado foi semelhante.

Ambas as fases apresentaram reprodutibilidade ao longo dos ciclos sem degradação. Quando o sensor na fase hexagonal entra em contato com o vapor da mistura etanol-metanol o comprimento de onda desloca-se para maiores valores retornando à posição inicial quando exposto novamente ao ar. Para esta proporção de metanol-etanol o deslocamento foi de aproximadamente 0,04 nm. O ruído no sinal de resposta da fase hexagonal é da mesma ordem da resolução do interrogador e na figura 15(a) ele aparenta ser significativo devido a pequena faixa do eixo y.

Figura 15. Resposta em deslocamento do comprimento de onda do sensor na fase hexagonal, quando exposto ao ar e ao vapor da mistura 10% de etanol e 90% de metanol.

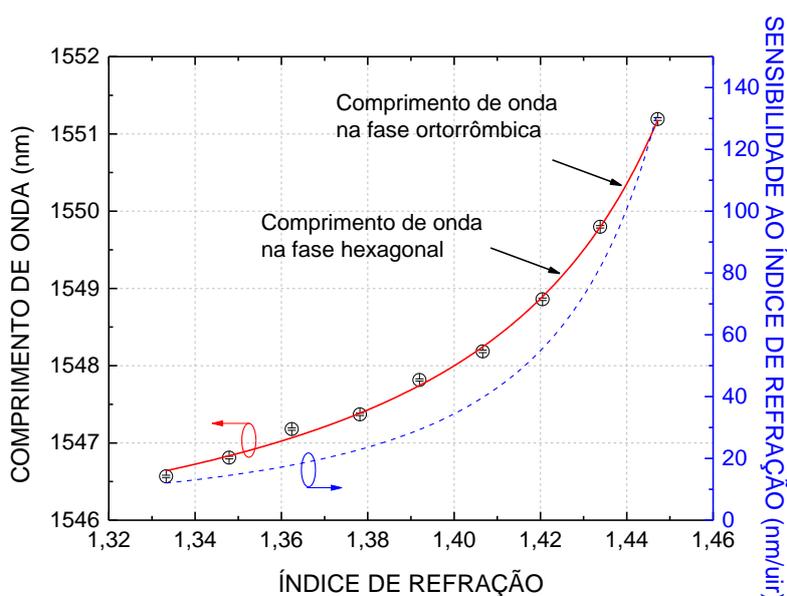


Fonte: autoria própria.

Na fase ortorrômbica, figura 15(b), o deslocamento ocorre para menores valores de comprimento de onda e para esta proporção foi de aproximadamente 1,0 nm, cerca de 25 vezes maior do que a observada na fase hexagonal. O aumento na resposta da fase ortorrômbica pode estar associado com os mecanismos de

interação entre as moléculas do vapor e a estrutura do nanotubo. Outro aspecto que contribui para o aumento da sensibilidade foi o deslocamento em comprimento de onda observado após a transição da fase hexagonal (1549,18 nm) para a ortorrômbica (1550,27 nm). Após a transição de fase o comprimento de onda da FBG, quando exposta ao ar, desloca-se cerca de 1 nm para maiores valores, isso resulta em uma maior sensibilidade visto que a resposta da FBG ao índice de refração do meio externo é aproximadamente uma hipérbole, como mostra a figura 16. Na fase hexagonal a sensibilidade da FBG é de 63,5 nm/UIR (UIR – unidades de índice de refração) e na fase ortorrômbica é de 95,6 nm/UIR.

Figura 16. Resposta da FBG ao índice de refração do meio externo. As setas indicam a posição do pico de reflexão da rede quando recoberta pelos nanotubos nas fases hexagonal e ortorrômbica.



Fonte: autoria própria.

A resposta do sensor na fase hexagonal foi ajustada por duas exponenciais na forma:

$$\Delta\lambda_H(t) = A - B_1 e^{-t/\tau_1} - B_2 e^{-t/\tau_2} \quad (15)$$

onde A representa o valor assintótico do comprimento de onda, τ_1 e τ_2 são as constantes de tempo características, e B_1 e B_2 representam as amplitudes dos deslocamentos em comprimento de onda.

A equação (15) é uma solução típica de fenômenos compostos por dois processos exponenciais interdependentes, tais como a adsorção de vapor na superfície do sensor seguida pela difusão molecular na matriz dos nanotubos. Tomando $\tau_1 < \tau_2$, a primeira exponencial descreve o comportamento inicial dos fenômenos, enquanto a segunda descreve o comportamento posterior. O que é esperado tendo em vista que o processo de adsorção é mais rápido que o processo de absorção. O deslocamento total do comprimento de onda, considerando a exposição iniciando em $t = 0$, pode ser obtido por $\Delta\lambda_H = B_1 + B_2$. Os tempos de resposta e recuperação são definidos como os intervalos de tempo necessários para o $\Delta\lambda_H$ atingir 90% do seu valor máximo quando expostos ao vapor e ao ar, respectivamente.

Usando a equação (15), os tempos de resposta e recuperação foram obtidos e são apresentados na tabela 1. No entanto, quando o sensor é exposto ao vapor, há um transiente inicial rápido $\tau_1 \ll \tau_2$ com amplitude desprezível $B_1 \ll B_2$. Nesse caso, a amplitude do deslocamento B_1 é da mesma ordem de magnitude que a precisão do equipamento (1 pm). Assim, ignorando esse transiente inicial (impondo $B_1 = 0$), foi possível ajustar a resposta do sensor quando exposto ao vapor usando apenas um exponencial. Nesta aproximação, o tempo de resposta é calculado como $t_{90\%} = 2 \ln(10)$. Contrariamente, para a recuperação, o transiente inicial rápido $\tau_1 \ll \tau_2$ é responsável pela maior parte do deslocamento do comprimento de onda $B_1 \gg B_2$. Com isso, o tempo de resposta é uma ordem de magnitude maior que o tempo de recuperação. O comprimento de onda total e os tempos de resposta quando expostos ao vapor com diferentes concentrações de metanol-etanol, e sua respectiva recuperação são apresentados na tabela 1. Os valores são as médias ao longo de 3 ciclos.

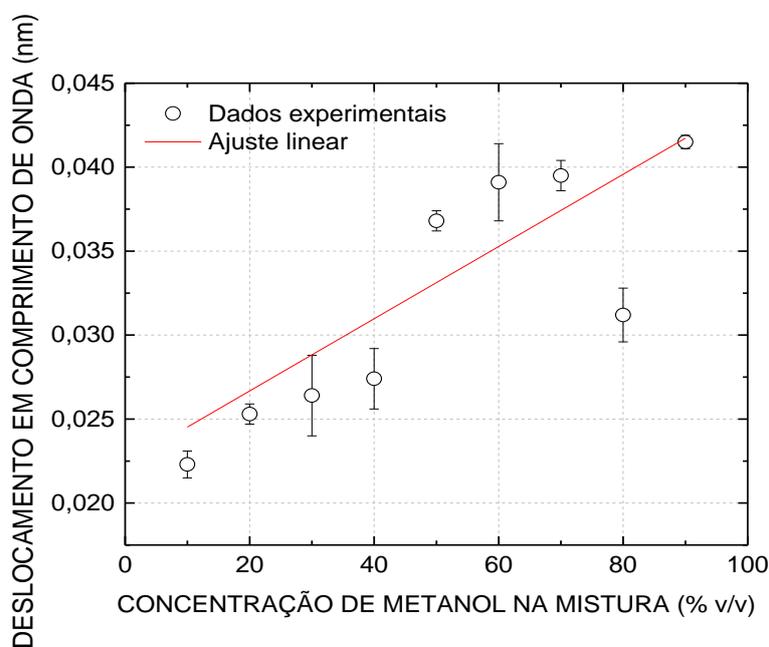
Na Tabela 1, observamos que uma maior concentração de metanol no vapor resulta em um maior $\Delta\lambda_H$. Este resultado é apresentado na figura 17. O $\Delta\lambda_H$ aumenta com a concentração de metanol, enquanto o tempo de resposta diminui. O erro foi calculado a partir das incertezas combinadas de três medidas. Na figura 17, o deslocamento do comprimento de onda em 80% de metanol parece desviar significativamente, no entanto, seu desvio é de apenas cerca de 8 pm do ajuste linear, o que pode ser explicado por erros aleatórios. A regressão linear resulta em um coeficiente angular de $(0,22 \pm 0,05)$ pm/(% v/v).

Tabela 1 Parâmetros obtidos com a equação 15 ajustada a resposta do sensor na fase hexagonal.

Concentração de metanol (% v/v)	Deslocamento em comprimento de onda (pm)	Tempo de resposta (min)	Tempo de recuperação (min)
10	22,3 ± 0,8	31,0 ± 7,0	1,0 ± 0,5
20	25,3 ± 0,6	27,0 ± 3,0	1,0 ± 0,4
30	26,0 ± 2,0	29,0 ± 10,0	0,3 ± 0,4
40	27,0 ± 2,0	21,0 ± 1,0	1,0 ± 1,0
50	36,8 ± 0,6	18,0 ± 2,0	1,8 ± 0,6
60	39,0 ± 2,0	19,0 ± 2,0	1,7 ± 0,3
70	39,5 ± 0,9	19,0 ± 2,0	1,8 ± 0,4
80	31,0 ± 2,0	23,0 ± 4,0	1,3 ± 0,6
90	41,5 ± 0,4	21,0 ± 1,0	1,1 ± 0,3

Fonte: autoria própria.

Figura 17. Deslocamento do comprimento de onda ($\Delta\lambda_H$) em função da concentração de metanol no vapor.



Fonte: autoria própria.

Embora o etanol tenha um índice de refração maior que o metanol, é esperado que o menor tamanho e a polaridade mais alta do metanol aumentem sua adsorção no NTP. Também observamos que em concentrações mais altas de metanol resulta em menores tempos de resposta, e isso era esperado porque o metanol é mais leve e mais rápido que o etanol nas mesmas temperaturas.

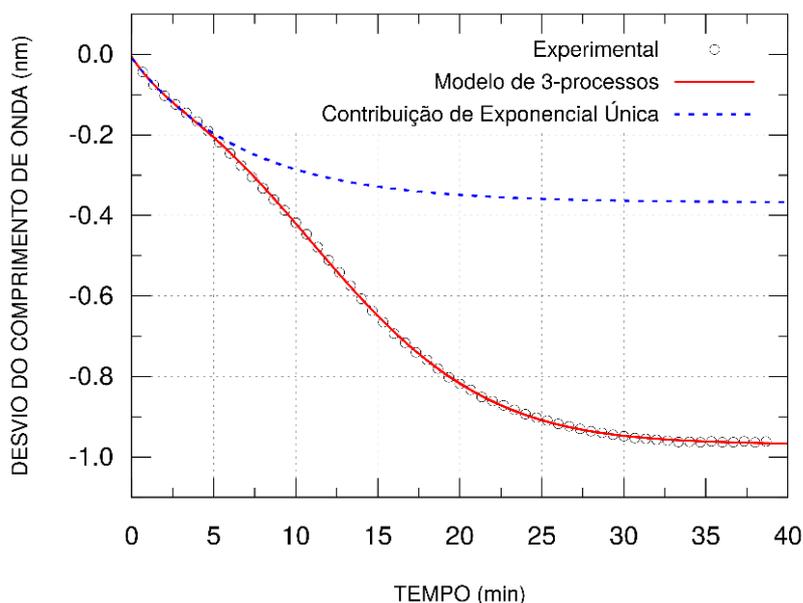
Ao contrário da fase hexagonal, a equação 15 não se ajusta corretamente na resposta do sensor na fase ortorrômbica. No entanto, um modelo de três processos (equação 16) pode se ajustar aos dados experimentais.

$$\Delta\lambda_o(t) = A - B_1e^{-t/\tau_1} - B_2e^{-t/\tau_2} \cos(\omega t - \phi) \quad (16)$$

Quando comparado com a equação 15, a equação 16 apresenta a mesma resposta assintótica para o comprimento de onda (A), amplitudes semelhantes do deslocamento do comprimento de onda (B_1 e B_2) e constantes de tempo características (τ_1 e τ_2). No entanto, esta equação inclui um fator oscilatório no terceiro termo, onde ω representa uma frequência angular característica, que é crucial para descrever um comportamento oscilatório inesperado durante a resposta e a recuperação. Essa equação é a solução de uma equação diferencial linear de terceira ordem, que deve estar relacionada a pelo menos três mecanismos interdependentes, como adsorção, difusão e acomodação da estrutura NTPs. Neste modelo, o deslocamento total do comprimento de onda é calculado por $\Delta\lambda_o = B_1 + B_2 \cos(\phi)$.

A figura 18 apresenta o ajuste da equação 16 sobre os mesmos dados experimentais apresentados no primeiro ciclo da figura 15(b). Os dados nos primeiros 5 minutos podem ser ajustados por uma única exponencial, e isso é representado na figura através de uma linha tracejada. Espera-se que esse comportamento inicial seja causado principalmente pela adsorção, que é provavelmente o mecanismo mais rápido. Esse tempo inicial termina em um ponto de inflexão, no qual a curva de resposta muda a direção da curvatura. Nesse ponto, a resposta do sensor é dominada por mecanismos mais lentos, provavelmente causados pela difusão de moléculas e pela recolocação da estrutura dos NTPs. Após 10 minutos, a curvatura muda novamente, e isso deve estar relacionado à tendência de saturação da estrutura dos NTPs com moléculas de vapor.

Figura 18. Mudança do comprimento de onda em função do tempo, no primeiro ciclo de exposição ao vapor com 90% de metanol e 10% de etanol, da fase ortorrômbica.

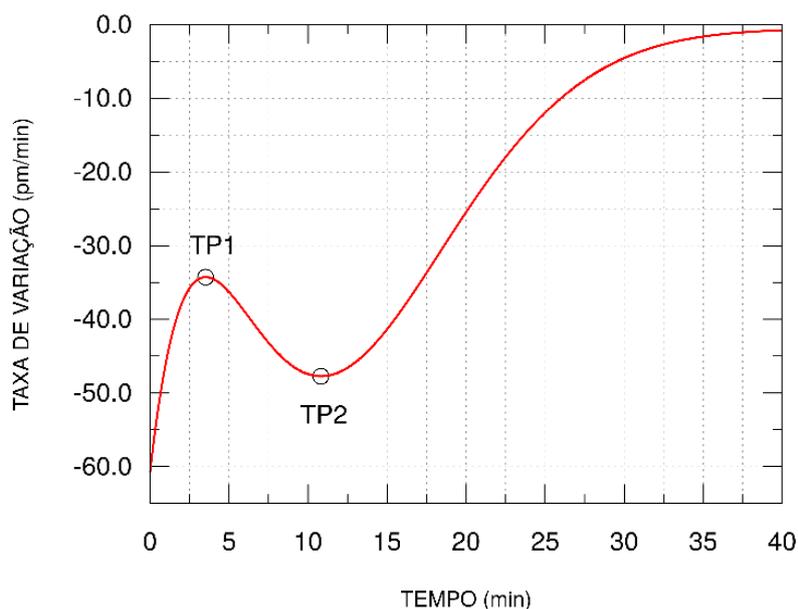


Fonte: autoria própria.

A mudança de curvatura fica mais evidente pela análise da derivada do ajuste, que é apresentada na figura 19. Os pontos de inflexão na curva apresentados na figura 18 são agora representados por pontos de virada (TP_1 e TP_2) na figura 19. Até TP_1 , como esperado, o valor absoluto da derivada diminui, o que pode ser explicado pela tendência de equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção das moléculas de vapor. A difusão aumenta com o número de moléculas na superfície do sensor e, como o valor absoluto da derivada aumenta entre TP_1 e TP_2 , isso deve estar relacionado a um estado transitório causado pela reacomodação da estrutura dos NTPs. Após TP_2 , a derivada converge lentamente para zero, quando a estrutura dos NTPs tende a ficar saturada com moléculas de vapor.

O $\Delta\lambda_0$ em função da concentração de metanol na mistura de vapor é mostrado na figura 20. O valor absoluto de $\Delta\lambda_0$ aumenta com a concentração de metanol, com uma sensibilidade de $(-7,3 \pm 0,8)$ pm/(% v/v), que é cerca de 32 vezes maior que a sensibilidade da fase hexagonal, $(0,23 \pm 0,05)$ pm/(% v/v). O $\Delta\lambda_0$ máximo observado foi $(0,98 \pm 0,02)$ nm com 90% de metanol na mistura. Os resultados obtidos a partir do ajuste da equação 16 para a fase ortorrômbica são apresentados na Tabela 2.

Figura 19. Derivada do ajuste realizado sobre o primeiro ciclo da resposta do sensor na fase ortorrômbica no primeiro ciclo de exposição ao vapor com 90% de metanol e 10% de etanol.



Fonte: autoria própria.

Tabela 2 Parâmetros obtidos com a equação 16 ajustada a resposta do sensor na fase ortorrômbica.

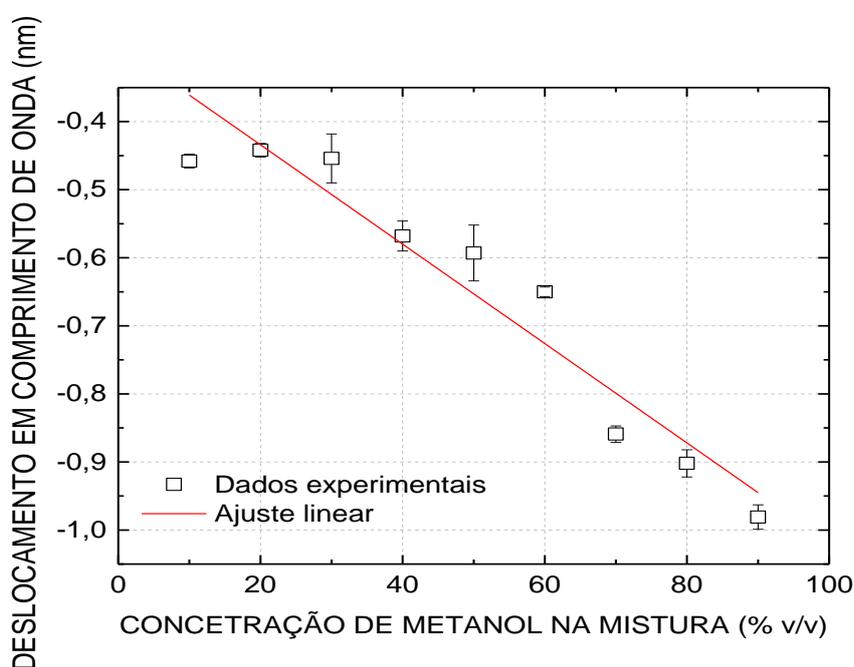
Concentração de metanol (% v/v)	Deslocamento em comprimento de onda (pm)	Tempo de resposta (min)	Tempo de recuperação (min)
10	- 458 ± 10	48,1 ± 7,3	16,0 ± 1,0
20	- 442 ± 10	28,1 ± 0,6	11,0 ± 1,0
30	- 454 ± 36	27,5 ± 2,2	11,0 ± 1,0
40	- 568 ± 22	23,8 ± 2,8	9,0 ± 1,0
50	- 593 ± 41	26,9 ± 9,6	7,6 ± 0,4
60	- 650 ± 07	22,0 ± 1,0	6,7 ± 0,3
70	- 859 ± 12	23,0 ± 2,0	6,8 ± 0,4
80	- 902 ± 20	23,0 ± 0,5	6,7 ± 0,1
90	- 981 ± 18	22,0 ± 0,8	6,4 ± 0,1

Fonte: autoria própria.

Nas duas fases, o vapor com maior concentração de metanol leva a uma maior mudança no comprimento de onda e a menores tempos de resposta. O tempo de resposta é aproximadamente o mesmo que aquele observado na fase hexagonal,

no entanto, o tempo de recuperação na fase ortorrômbica é uma ordem de magnitude maior. Ambas as fases apresentam tempos de resposta comparáveis, pois leva vários minutos para o vapor adsorver na superfície do sensor. No entanto, a dessorção de moléculas de superfície é relativamente mais rápida, e isso explica o curto tempo de recuperação da fase hexagonal. Na fase ortorrômbica, as moléculas devem difundir de volta à superfície, o que explica seu maior tempo de recuperação.

Figura 20. Derivada do ajuste realizado sobre o primeiro ciclo da resposta do sensor na fase ortorrômbica no primeiro ciclo de exposição ao vapor com 90% de metanol e 10% de etanol.

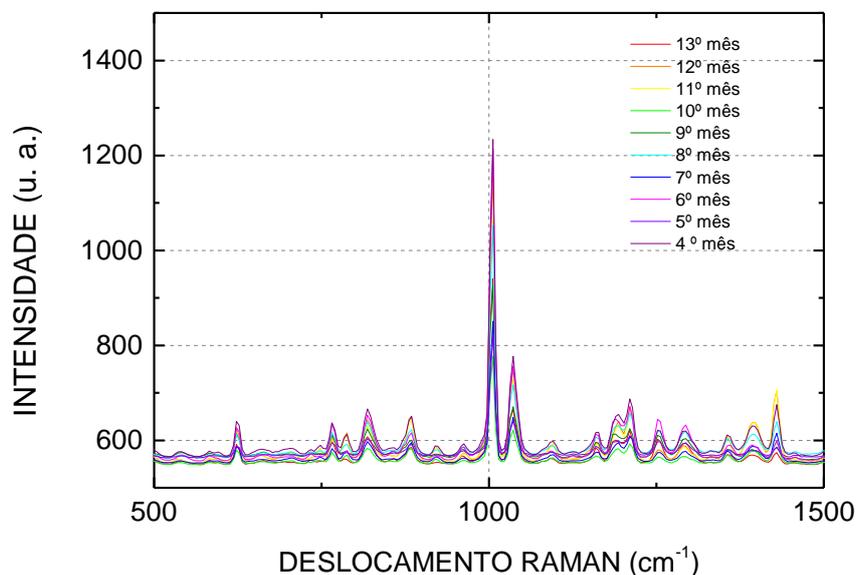


Fonte: autoria própria.

4.4 ANÁLISE DE ENVELHECIMENTO

Para analisar se há degradação dos nanotubos ao longo do tempo, após a sua automontagem, dez amostras foram preparadas com um intervalo de tempo de um mês entre elas. Quando a primeira amostra completou treze meses de vida todas as amostras foram analisadas utilizando a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura. As medidas foram realizadas a partir do quarto mês. Os resultados da análise por espectroscopia Raman são mostrados na figura 21.

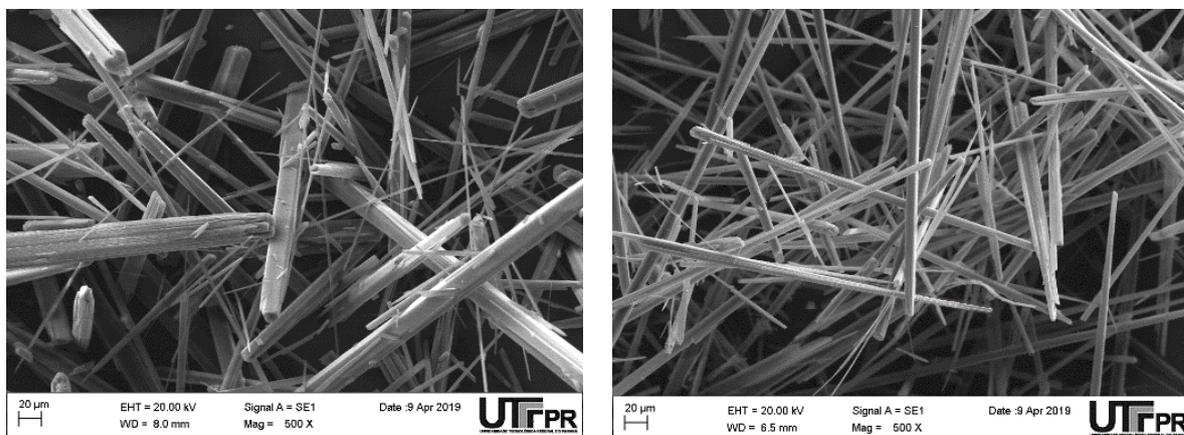
Figura 21 Espectro Raman dos NTPs na fase hexagonal realizados ao longo de 13 meses.



Fonte: autoria própria.

A região mostrada na figura 21 é conhecida com *finger print* e contém as assinaturas das principais ligações moleculares que caracterizam os nanotubos. A pequena variação das intensidades se deve flutuações de intensidade relativa entre as medidas, visto que foram realizadas em épocas diferentes. Os resultados mostram que não foi observada degradação dos NTPs ao longo de 13 meses mostram que a estrutura é estável.

Figura 22 Micrografia das amostras na fase ortorrômbica realizadas em dois momentos diferentes (a) em março de 2018 e (b) em dezembro de 2018.



(a)

(b)

Fonte: autoria própria.

A fase ortorrômbica também foi analisada, porém através da microscopia eletrônica de varredura. A figura 22 mostra a micrografia das amostras realizadas em dois momentos diferentes (a) em março de 2018 e (b) em dezembro de 2018. Nessas imagens é possível perceber que a morfologia mantém as características indicando que os nanotubos não sofrem degradação.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

Esta tese apresentou os resultados do desenvolvimento de um sensor baseado em redes de Bragg em fibra ótica com a casca corroída e funcionalizada com nanotubos de L-difenilalanina para a detecção de metanol na mistura etanol-metanol na fase de vapor.

Os nanotubos na fase hexagonal foram produzidos por automontagem em fase líquida dissolvendo o dipeptídeo L-difenilalanina em HFIP seguido pela diluição em água. A fase ortorrômbica foi obtida através do aquecimento das amostras a 190 °C. A transição de fase foi observada pelo espalhamento de raios X a baixos ângulos nas temperaturas de 20, 80, 135 e 190 °C. Antes do início da transição a análise SAXS mostrou um pico em $q = 1,68 \text{ nm}^{-1}$ que foi atribuído a fase hexagonal. Ao atingir a temperatura de 135 °C surge um novo pico em $2,07 \text{ nm}^{-1}$ indicando o início da transição de fase, e em 190 °C apenas o pico em $2,07 \text{ nm}^{-1}$ está presente indicando a transição completa. Nestes ensaios mostraram que a exposição dos nanotubos por tempos prolongados acima de 20 minutos a 190 °C resulta na degradação dos nanotubos.

A transição de fase também foi observada pela espectroscopia Raman. No espectro Raman após o tratamento térmico ocorre uma redução na intensidade relativa do pico entorno de 80 cm^{-1} e os picos duplos entorno de 100 cm^{-1} . Os espectros Raman dos NTPs, antes e após o tratamento térmico, também apresentam uma redução relativa da intensidade dos picos abaixo de 105 cm^{-1} associada à remoção de algumas moléculas de água e à mudança da estrutura cristalina dos nanotubos.

Ambas as fases foram analisadas por meio de diversas técnicas que mostraram as características típicas reportadas na literatura. A microscopia eletrônica de varredura confirmou as fases hexagonal e ortorrômbica através da morfologia conhecida como floresta de nanotubos para a fase hexagonal e de bastões para a fase ortorrômbica. A análise dessas morfologias mostrou que a fase ortorrômbica é

menos compacta do que a hexagonal, e, portanto, há espaços relativamente maiores entre as estruturas.

A análise por espectroscopia dispersiva de raios X mostrou a presença do carbono e do nitrogênio, esperados devido aos anéis benzênicos e aos grupos amidas. Os grupos amidas presentes nos nanotubos de L-difenilalanina foram confirmados pela espectroscopia FTIR. A estrutura cristalina dos nanotubos também foi analisada pela XRD, sendo que na fase hexagonal foi simulada e obtida a estrutura da célula unitária que forma os nanotubos. Essa simulação não foi possível para a fase ortorrômbica, porém os índices de Miller da estrutura foram determinados.

O estudo do envelhecimento das amostras, utilizando a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura, mostrou que após a automontagem os nanotubos preservam suas características por até 13 meses. Isso garante uma importante característica no caso de produção e comercialização de sensores baseados nessas nanoestruturas.

A análise da resposta dos sensores utilizando as duas fases, hexagonal e ortorrômbica, mostrou que a fase hexagonal apresentou desvio para vermelho na presença do vapor das misturas metanol-etanol, enquanto a fase ortorrômbica apresentou desvio para azul. Os ensaios revelaram que a resposta do sensor ao vapor é reversível. Quando comparada à fase hexagonal, a fase ortorrômbica apresentou maior sensibilidade com o mesmo tempo de resposta. A mudança absoluta do comprimento de onda aumenta com a concentração de metanol nas duas fases. A fase ortorrômbica apresentou uma sensibilidade de $(7,3 \pm 0,8)$ pm/(% v/v), que foi cerca de 32 vezes maior que a sensibilidade da fase hexagonal. O desvio máximo do comprimento de onda observado foi (980 ± 20) pm com 90% de metanol no vapor.

Ainda não está claro como as moléculas de vapor interagem com os nanotubos e o porquê as fases apresentaram mudanças contrárias. No entanto, hipóteses foram levantadas para explicar os mecanismos que poderiam levar à sua resposta não linear, e foram propostos modelos matemáticos para descrevê-los. Para a fase hexagonal, a solução proposta é típica de fenômenos compostos por dois processos exponenciais interdependentes, tais como a adsorção de vapor na superfície do sensor seguida pela difusão molecular na matriz dos nanotubos. Enquanto que para a fase ortorrômbica a solução é típica de uma equação diferencial linear de terceira ordem, que deve estar relacionada a pelo menos três mecanismos

interdependentes, como adsorção, difusão e reacomodação da estrutura dos nanotubos.

Estes resultados mostram que apesar da fase hexagonal apresentar uma baixa sensibilidade, o que a torna inadequada para o desenvolvimento dos sensores, a fase ortorrômbica apresentou um aumento expressivo da resposta possibilitando o seu uso na identificação da presença de metanol em vapores da mistura etanol-metanol. Desta forma os nanotubos de L-difenilalanina na fase ortorrômbica mostram-se uma nanoestrutura promissora para o desenvolvimento de sensores químicos baseados em redes em fibra.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

Os nanotubos de L-difenilalanina também têm sido funcionalizados com moléculas de Tiol (YEMINI *et al.*, 2005) ou com Microperoxidase-11 (CIPRIANO *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2013), e apresentam boa sensibilidade para peróxido de hidrogênio. Tendo em vista os resultados obtidos neste estudo, seria interessante estudar a resposta dos nanotubos funcionalizados tanto com o tiol como com a Microperoxidase-11 nas fases hexagonal e ortorrômbica. Também seria interessante avaliar a possibilidade de utilizar estes sensores para a detecção de outros vapores de compostos orgânicos voláteis, tais como o peróxido de hidrogênio e a amônia.

REFERÊNCIAS

- ADLER-ABRAMOVICH, L.; RECHES, M.; SEDMAN, V.L.; ALLEN, S.; TENDLER, S. J. B.; GAZIT, E. Thermal and chemical stability of diphenylalanine peptide nanotubes: implications for nanotechnological applications. **Langmuir**, v. 22, n. 3, p. 1313-1320, 2006.
- ALBERTO, N.; VIGÁRIO, C.; DUARTE, D.; ALMEIDA, N. A. F.; GONÇALVES, G.; PINTO, J. L.; MARQUES, P. A. A. P.; NOGUEIRA, R.; NETO, V. Characterization of graphene oxide coatings onto optical fibers for sensing applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 171-177, 2015.
- AMDURSKY, N., BEKER, P., KOREN, I., BANK-SROUR, B., MISHINA, E., SEMIN, S., RASING, T., ROSENBERG, Y., BARKAY, Z., GAZIT, E. e ROSENMAN, G., Structural transition in peptide nanotubes. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 4, p. 1349–1354, 2011.
- ANDERSEN, K. B.; CASTILLO-LEON, J.; HEDSTRÖM, M.; SVENDSEN, W. E. Stability of diphenylalanine peptide nanotubes in solution. **Nanoscale**, v. 3, n. 3, p. 994-998, 2011.
- ARGHIR, I.; DELPORT, F.; SPASIC, D.; LAMMERTYN, J. Smart design of fiber optic surfaces for improved plasmonic biosensing. **New biotechnology**, v. 32, n. 5, p. 473-484, 2015.
- ASSEH, A; SANDGREN, S; AHLFELDT, H.; SAHLGREN, B; STUBBE, R; EDWALL, G. Fiber optical Bragg grating refractometer. **Fiber & Integrated Optics**, v. 17, n. 1, p. 51-62, 1998.
- AZRIEL, R.; GAZIT, E. Analysis of the Minimal Amyloid-forming Fragment of the Islet Amyloid Polypeptide AN EXPERIMENTAL SUPPORT FOR THE KEY ROLE OF THE PHENYLALANINE RESIDUE IN AMYLOID FORMATION. **Journal of Biological Chemistry**, v. 276, n. 36, p. 34156-34161, 2001.
- BALDINI, F.; BRENCI, M; CHIAVAIOLI, F; GIANNETTI, A; TRONO, C. Optical fibre gratings as tools for chemical and biochemical sensing. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 402, n. 1, p. 109-116, 2012.
- BIALIAYEU, A.; BOTTOMLEY, A; PREZGOT, D; IANOUL, A.; ALBERT, J. Plasmon-enhanced refractometry using silver nanowire coatings on tilted fibre Bragg gratings. **Nanotechnology**, v. 23, n. 44, p. 444012, 2012.
- BIANCHI, R. C., DA SILVA, E. R., DALL'ANTONIA, L. H., FERREIRA, F. F. e ALVES, W. A. A nonenzymatic biosensor based on gold electrodes modified with peptide self-assemblies for detecting ammonia and urea oxidation. **Langmuir**, v. 30, n. 38, p. 464 – 473, 2014.

BIZETO, M. A.; ALVES, W. A.; BARBOSA, C. A. S.; FERREIRA, A. M. D. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Evaluation of hexaniobate nanoscrolls as support for immobilization of a copper complex catalyst. **Inorganic chemistry**, v. 45, n. 16, p. 6214-6221, 2006.

BRZOZOWSKA, E.; SMIETANA, M.; KOBIA, M.; GÓRSKA, S.; PAWLIK, K.; GAMIAN, A.; BOCK, W. J. Recognition of bacterial lipopolysaccharide using bacteriophage-adhesin-coated long-period gratings. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 67, p. 93-99, 2015.

CANDIANI, A.; SOZZI, M.; CUCINOTTA, A.; SELLERI, S.; VENEZIANO, R.; CORRADINI, R.; MARCHELLI, R.; CHILDS, P.; PISSADAKIS, S. Optical fiber ring cavity sensor for label-free DNA detection. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 18, n. 3, p. 1176-1183, 2012.

CAUCHETEUR, C.; MÉGRET, P. Demodulation technique for weakly tilted fiber Bragg grating refractometer. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 17, n. 12, p. 2703-2705, 2005.

CHEN, N.; YUN, B.; WANG, Y.; CUI, Y. Theoretical and experimental study on etched fiber Bragg grating cladding mode resonances for ambient refractive index sensing. **JOSA B**, v. 24, n. 3, p. 439-445, 2007.

CHEN, T.; BURIC, M. P.; XU, D.; CHEN, K. P. All-fiber low-temperature hydrogen sensing using a multi-functional light source. In: **20th International Conference on Optical Fibre Sensors**. International Society for Optics and Photonics, p. 750317-1-750317-4. 2009.

CHEN, X.; ZHOU, K.; ZHANG, L.; BENNION, I. Simultaneous measurement of temperature and external refractive index by use of a hybrid grating in D fiber with enhanced sensitivity by HF etching. **Applied optics**, v. 44, n. 2, p. 178-182, 2005.

CHIAVAIOLI, F.; BALDINI, F.; TOMBELLI, S.; TRONO, C.; GIANNETTI, A. Biosensing with optical fiber gratings. **Nanophotonics**, 2017.

CHRYSSIS, A. N.; SAINI, S. S.; LEE, S. M.; YI, H.; BENTLEY, W. E.; DAGENAIS, M. Detecting hybridization of DNA by highly sensitive evanescent field etched core fiber Bragg grating sensors. **IEEE Journal of selected topics in Quantum Electronics**, v. 11, n. 4, p. 864-872, 2005.

CIPRIANO, T. C.; TAKAHASHI, P. M.; DE LIMA, D.; OLIVEIRA Jr., V. X.; SOUZA, J. A.; MARTINHO, H.; ALVES, W. A. Spatial organization of peptide nanotubes for electrochemical devices. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 18, p. 5101-5108, 2010.

COROTTI, R. P., THALER, J., KALINOWSKI, H. J., MULLER, M., FABRIS, J. L., e KAMIKAWACHI, R. C. Etched FBG written in multimode fibers: sensing characteristics and applications in the liquid fuels sector. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, v. 14, n. 1, p. 51 – 59, June 2015.

CULSHAW, B.; KERSEY, A. Fiber-Optic Sensing: A Historical Perspective. **Journal of Lightwave Technology**, v. 26, p. 1064-1078, 2008.

CUNHA, B. B.. **Propriedades estruturais e morfológicas de nanoestruturas de peptídeos**. 82 f. Dissertação (Mestrado em Nanociências). Universidade Federal do ABC, São Paulo. 2011.

CUSANO, A.; IADICICCO, A.; CAMPOPIANO, S.; GIORDANO, M.; CUTOLO, A. Thinned and micro-structured fibre Bragg gratings: towards new all-fibre high-sensitivity chemical sensors. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 7, n. 12, p. 734, 2005.

DAI, J.; YANG, M.; YU, X.; CAO, K.; LIAO, J. Greatly etched fiber Bragg grating hydrogen sensor with Pd/Ni composite film as sensing material. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 174, p. 253-257, 2012.

DEMIREL, G.; MALVADKAR, N.; DEMIREL, M. C. Control of Protein Adsorption onto Core–Shell Tubular and Vesicular Structures of Diphenylalanine/Parylene. **Langmuir**, v. 26, n. 3, p. 1460-1463, 2009.

ESPOSITO, F., ZOTTI, A., RANJAN, R., ZUPPOLINI, S., BORRIELLO, A., CAMPOPIANO, S., ZARRELLI, M., E IADICICCO, A. Single-ended long period fiber grating coated with polystyrene thin film for butane gas sensing. **Journal of Lightwave Technology**, v. 36, n. 3, p. 825–832, Feb 2018.

FELIZARDO, P., BAPTISTA, P., MENEZES, J. C. E CORREIA, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. **Analytica chimica acta**, v. 595, n. 1-2, p. 107–113, July 2007.

FELIZARDO, P., BAPTISTA, P., UVA, M. S., MENEZES, J. C. E CORREIA, M. J. N. Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 15, n. 2, p. 97–105, Apr 2007a.

FONG, C.-F., DAI, C.-L. E WU, C.-C. Fabrication and characterization of a micro methanol sensor using the cmos-mems technique. **Sensors**, v. 15, n. 10, p. 27047–27059, 2015.

GHADIRI, M. R.; GRANJA, J. R.; MILLIGAN, R. A.; MCREE, D. E.; KHAZANOVICH, N. Self-assembling organic nanotubes based on a cyclic peptide architecture. **Nature**, v. 366, n. 6453, p. 324-327, 1993.

GLATTER, O. e KRATKY, O. Small angle x-ray scattering. **Academic Press** London, New York, 1982

GÖRBITZ, C. H.; GUNDERSEN, E. l-Valyl-l-alanine. **Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications**, v. 52, n. 7, p. 1764-1767, 1996.

HAN, T. H.; OH, J. K.; LEE, G.; PYUN, S.; KIM, S. O. Hierarchical assembly of diphenylalanine into dendritic nanoarchitectures. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 79, n. 2, p. 440-445, 2010.

HAN, T. H.; PARK, J. S.; OH, J. K.; KIM, S. O. Morphology control of one-dimensional peptide nanostructures. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 8, n. 10, p. 5547-5550, 2008.

HEIDEMANN, B. R., CHIAMENTI, I., OLIVEIRA, M. M., MULLER, M., E FABRIS, J. L. Functionalized long period grating—plasmonic fiber sensor applied to the detection of glyphosate in water. **Journal of Lightwave Technology**, v. 36, n. 4, p. 863–870, Feb 2018.

HILL, K. O.; FUJII, Y.; JOHNSON, D. C.; KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. **Applied physics letters**, v. 32, n. 10, p. 647-649, 1978.

HILL, K. O.; MELTZ, G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview. **Journal of lightwave technology**, v. 15, n. 8, p. 1263-1276, 1997.

IADICICCO, A.; CAMPOPIANO, S.; CUTOLO, A.; GIORDANO, M.; CUSANO, A. Refractive index sensor based on microstructured fiber Bragg grating. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 17, n. 6, p. 1250-1252, 2005.

JAHAN, K., MAHMOOD, D. E FAHIM, M. Effects of methanol in blood pressure and heart rate in the rat. **Journal of pharmacy & bioallied sciences**, v. 7, n. 1, p. 60–64, 2015.

JIANG, B.; LU, X.; MAO, D.; WANG, Y.; ZHANG, W.; GAN, X.; ZHAO, J. Carbon nanotube-deposited tilted fiber Bragg grating for refractive index and temperature sensing. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 28, n. 9, p. 994-997, 2016.

KAMIKAWACHI, R. C., ABE, I., KALINOWSKI, H. J., FABRIS, J. L., PINTO, J. L. Nonlinear Temperature Dependence of Etched Fiber Bragg Gratings. **IEEE Sensors Journal**, v. 7, p. 1358-1359, 2007.

KASHYAP, Raman. **Fiber Bragg gratings**. Academic press, 1999.

KERSEY, A. D.; DAVIS, M. A.; PATRICK, H. J.; LEBLANC, M.; KOO, K. P.; ASKINS, C. G.; PUTNAM, M. A.; FRIEBELE, E. J. Fiber grating sensors. **Journal of lightwave technology**, v. 15, n. 8, p. 1442-1463, 1997.

KHANRA, S., GHOSH, K., FERREIRA, F. F., ALVES, W. A., PUNZO, F., YU, P. E GUHA, S. Probing nonlinear optical coefficients in self-assembled peptide nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 3084–3093, 2017.

KIESER, B., DIETERLE, F. E GAUGLITZ, G. Discrimination of methanol and ethanol vapors by the use of a single optical sensor with a microporous sensitive layer. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 18, p. 4781–4787, Sep 2002.

KIM, J.; HAN, T. H.; KIM, Y.; PARK, J. S.; CHOI, J.; CHURCHILL, D. G.; KIM, S. O.; IHEE, H. Role of water in directing diphenylalanine assembly into nanotubes and nanowires. **Advanced Materials**, v. 22, n. 5, p. 583-587, 2010.

KOHLI, P.; MARTIN, C. R. Smart nanotubes for biotechnology. **Current pharmaceutical biotechnology**, v. 6, n. 1, p. 35-47, 2005.

KRUSE, J. A. Methanol and ethylene glycol intoxication. **Critical Care Clinics**, v. 28, n. 4, p. 661–711, Oct 2012.

KUHNE, J. F., ROCHA, A. M., OLIVEIRA, V., KALINOWSKI, H. J. e KAMIKAWACHI, R. C. Experimental and numerical study on refractive index sensors based on fibre Bragg gratings inscribed in multimode fibre. **Measurement Science and Technology**, v. 29, p. 025102 (7pp), 2018.

LACHENMEIER, D. W. Rapid quality control of spirit drinks and beer using multivariate data analysis of fourier transform infrared spectra. **Food Chemistry**, v. 101, n. 2, p. 825–832, 2007.

LEPINAY, S.; STAFF, A.; IANOUL, A.; ALBERT, J. Improved detection limits of protein optical fiber biosensors coated with gold nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, p. 337-344, 2014.

LIU, D., KUMAR, R., WEI, F., HAN, W., MALLIK, A. K., YUAN, J., WAN, S., HE, X., KANG, Z., LI, F., YU, C., FARRELL, G., SEMENOVA, Y. E WU, Q. High sensitivity optical fiber sensors for simultaneous measurement of methanol and ethanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 271, p. 1–8, 2018.

LIU, X.; ZHANG, X.; CONG, J.; XU, J.; CHEN, K. Demonstration of etched cladding fiber Bragg grating-based sensors with hydrogel coating. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 96, n. 1, p. 468-472, 2003.

LIU, Y.; MENG, C.; ZHANG, A. P.; YU, H.; TONG, L. Compact microfiber Bragg gratings with high-index contrast. **Optics letters**, v. 36, n. 16, p. 3115-3117, 2011.

MAGUIS, S.; LAFFONT, G.; FERDINAND, P.; CARBONNIER, B.; KHAM, K.; MEKHALIF, T.; MILLOT, M. C. Biofunctionalized tilted Fiber Bragg Gratings for label-free immunosensing. **Optics Express**, v. 16, n. 23, p. 19049-19062, 2008.

MELTZ, G.; MOREY, W. W.; GLENN, W. H. Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method. **Optics letters**, v. 14, n. 15, p. 823-825, 1989.

MENADIÉ, C.; KISSENGER, C.; ADKINS, H. The fotonic sensor. **Instruments and Control Systems**, v. 40, p. 114, 1967.

MIZRAHI, V. e SIPE, J. E. Optical properties of photosensitive fiber phase gratings. **Journal of Lightwave Technology**, v. 11, n. 10, p. 1513-1517, 1993.

MONTEIRO-SILVA, F., SANTOS, J. L., DE ALMEIDA, J. M. M. M., E COELHO, L. Quantification of ethanol concentration in gasoline using cuprous oxide coated long period fiber gratings. **IEEE Sensors Journal**, v. 18, n. 4, p. 1493–1500, Feb 2018.

MOREY, W. W.; MELTZ, G.; WEISS, J. M. Recent advances in fiber grating sensors for utility industry applications. In: **Proc. SPIE**. p. 90-98. 1995.

NAMIQ, M. F.; IBSEN, M. Hydrofluoric Acid Refractive Index Determination using In-situ Monitoring of Etched Fibre Bragg Gratings. In: **Optical Sensors**. Optical Society of America. p. SeS3C. 4. 2015.

OKUDA, H., WANG, T. E LEE, S.-W. Selective methanol gas detection using a u-bent optical fiber modified with a silica nanoparticle multilayer. **Electronics and Communications in Japan**, v. 100, n. 2, p. 43–49, 2017.

OLIVEIRA, J. S., MONTALVÃO, R., DAHER, L., SUAREZ, P. A. E RUBIM, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by ftir-atr and ftnir spectroscopies. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1278–1284, 2006.

OTONOS, A. Fiber Bragg Grating. **Review Article, American Institute of Physics**. v. 68, n. 12, p. 4309-4341, 1997.

PATERNO, A. S.; SILVA, J. C. C.; MILCZEWSKI, M. S.; ARRUDA, L. V. R.; KALINOWSKI, H. J. Radial-basis function network for the approximation of FBG sensor spectra with distorted peaks. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 5, p. 1039-1045, 2006.

PEREIRA, D. A., FRAZAO, O., SANTOS, J. L. Fiber bragg grating sensing system for simultaneous measurement of salinity and temperature. **Optical Engineering**, v. 43, p. 43 - 43, 2004

PÉREZ-PONCE, A. E DE LA GUARDIA, M. Partial least-squares–fourier transform infrared spectrometric determination of methanol and ethanol by vapour-phase generation. **Analyst**, v. 123, p. 1253–1258, 1998.

RECHES, M.; GAZIT, E. Casting metal nanowires within discrete self-assembled peptide nanotubes. **Science**, v. 300, n. 5619, p. 625-627, 2003.

RETH, M. Matching cellular dimensions with molecular sizes. **Nature immunology**, v. 14, n. 8, p. 765-767, 2013.

SANG, X.; YU, C.; MAYTEEVARUNYOO, T.; WANG, K.; ZHANG, Q.; CHU, P. L. Temperature-insensitive chemical sensor based on a fiber Bragg grating. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 754-757, 2007.

SCHROEDER, K.; ECKE, W.; MUELLER, R.; WILLSCH, R.; ANDREEV, A. A fibre Bragg grating refractometer. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n. 7, p. 757, 2001.

SCHUSTER, T.; HERSCHEL, R.; NEUMANN, N.; SCHÄFFER, C. G. Miniaturized long-period fiber grating assisted surface plasmon resonance sensor. **Journal of lightwave Technology**, v. 30, n. 8, p. 1003-1008, 2012.

SHIVANANJU B. N., RENILKUMAR M., PRASHANTH G. R., ASOKAN S. E VARMA M. M. Detection limit of etched fiber bragg grating sensors. **Journal of Lightwave Technology**, v. 31, p. 2441–2447, 2013.

SHIVANANJU, B. N.; RENILKUMAR, M.; PRASHANTH, G. R.; ASOKAN, S.; VARMA, M. M. Detection limit of etched fiber Bragg grating sensors. **Journal of Lightwave Technology**, v. 31, n. 14, p. 2441-2447, 2013.

SHIVANANJU, B., PRASHANTH, G., ASOKAN, S., E VARMA, M. M. Reversible and irreversible ph induced conformational changes in self-assembled weak polyelectrolyte multilayers probed using etched fiber bragg grating sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 201, p. 37–45, 2014.

SIGMA ALDRICH. DISPONÍVEL
EM:<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p4126?lang=pt®ion=BR&cm_sp=Insite-_-recent_fixed-_-recent5-1>. ACESSO EM: 30 NOV. 2019.

SILVA, A. C., PONTES, L. F. B. L., PIMENTEL, M. F. E PONTES, M. J. C. Detection of adulteration in hydrated ethyl alcohol fuel using infrared spectroscopy and supervised pattern recognition methods. **Talanta**, v. 93, p. 129–134, 2012.

SOMEYA, T., SMALL, J., KIM, P., NUCKOLLS, C. E YARDLEY, J. T. Alcohol vapor sensors based on single-walled carbon nanotube field effect transistors. **Nano Letters**, v. 3, n. 7, p. 877–881, Jul 2003.

SRIDEVI, S., VASU, K. S., JAYARAMAN, N., ASOKAN, S. E SOOD, A. K. Optical bio-sensing devices based on etched fiber bragg gratings coated with carbon nanotubes and graphene oxide along with a specific dendrimer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 150–155, 2014.

SRIDEVI, S.; VASU, K. S.; ASOKAN, A.; SOOD, A. K. Sensitive detection of C-reactive protein using optical fiber Bragg gratings. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 65, p. 251-256, 2015.

SRIDEVI, S.; VASU, K. S.; JAYARAMAN, N.; ASOKAN, S.; SOOD, A. K. Optical bio-sensing devices based on etched fiber Bragg gratings coated with carbon nanotubes and graphene oxide along with a specific dendrimer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 150-155, 2014.

SRIDEVI, S.; VASU, K. S.; SAMPATH, S.; ASOKAN, S.; SOOD, A. K. Optical detection of glucose and glycated hemoglobin using etched fiber Bragg gratings coated with functionalized reduced graphene oxide. **Journal of biophotonics**, v. 9, n. 7, p. 760-769, 2016.

SRINIVASAN, R.; UMESH, S.; MURALI, S.; ASOKAN, S.; GORTHI, S. S. Bare fiber Bragg grating immunosensor for real-time detection of Escherichia coli bacteria. **Journal of biophotonics**, v. 10, n. 2, p. 224-230, 2017.

SUN, D.; GUO, T.; RAN, Y.; HUANG, Y.; GUAN, B. In-situ DNA hybridization detection with a reflective microfiber grating biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 61, p. 541-546, 2014.

TOKSÖZ, S.; GULER, M. O. Self-assembled peptidic nanostructures. **Nano Today**, v. 4, n. 6, p. 458-469, 2009.

TSIGARIDAS G., POLYZOS D., IOANNOU V., FAKIS M. E PERSEPHONIS P. Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber bragg gratings,” **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 209 p. 9–15, 2014.

WU, X.; XIONG, S.; WANG, M.; SHEN, J.; CHU, P. K. Low-frequency Raman scattering of bioinspired self-assembled diphenylalanine nanotubes/microtubes. **Optics express**, v. 20, n. 5, p. 5119-5126, 2012.

YAN, X.; ZHU, P.; LI, J. Self-assembly and application of diphenylalanine-based nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 6, p. 1877-1890, 2010.

YEMINI, M., RECHES, M., RISHPON, J., E GAZIT, E. Novel electrochemical biosensing platform using self-assembled peptide nanotubes. **Nano Letters**, v. 5, n. 1, p. 183–186, Jan 2005.

ZHANG, Q.; WANG, A.; MENG, Z.; LU, Y.; LIN, H.; FENG, J. A study on the direct electrochemistry and electrocatalysis of microperoxidase-11 immobilized on a porous network-like gold film: Sensing of hydrogen peroxide. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 7-8, p. 581-587, 2013.

ZHAO, C.; YANG, X.; DEMOKAN, M. S.; JIN, W. Simultaneous temperature and refractive index measurements using a 3° slanted multimode fiber Bragg grating. **Journal of lightwave technology**, v. 24, n. 2, p. 879, 2006.

ZHOU, K.; CHEN, X.; ZHANG, L.; BENNION, I. Implementation of optical chemsensors based on HF-etched fibre Bragg grating structures. **Measurement Science and Technology**, v. 17, n. 5, p. 1140, 2006a.

ZHOU, K.; ZHANG, L.; CHEN, X.; BENNION, I. Low Thermal Sensitivity Grating Devices Based on Ex-45° Tilting Structure Capable of Forward-Propagating Cladding Modes Coupling. **Journal of lightwave technology**, v. 24, n. 12, p. 5087-5094, 2006b.