

## 4

### **Caracterização do Sensor LSPR com Nanopartículas de Prata**

O objetivo principal deste trabalho é investigar a viabilidade da utilização de três diferentes sínteses de nanopartículas de prata na criação sensores de índice de refração a fibra baseados no efeito LSPR e investigar também se o uso de diferentes silanos, para depositar as nanopartículas nas fibras, afeta este sensor.

No Capítulo 2 mostramos que, na teoria, fibras com camadas de nanopartículas metálicas em sua ponta podem ser usadas como elemento sensor de índice de refração satisfazendo totalmente baseado em fibra. Já no Capítulo 3 vimos como é possível sintetizar nanopartículas de prata e como fixá-las em uma fibra óptica, criando assim o sensor de índice de refração previamente discutido.

Este capítulo tem por objetivo utilizar as fibras com nanopartículas de prata na ponta, juntamente com os conhecimentos apresentados nos Capítulos 2 e 3, para formar sensores de índice de refração. Para tanto dispomos das 45 fibras contendo nanopartículas de prata em uma de suas extremidades, que foram depositadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas, São Paulo. Estas fibras foram classificadas em nove grupos segundo o estabilizante (usado na síntese das nanopartículas) e o silano (utilizado na deposição das nanopartículas na fibra), conforme Capítulo 3.

O agrupamento das fibras segundo a combinação estabilizante + silano utilizada em sua constituição foi feito para sintetizar os resultados das medidas e facilitar a identificação das combinações que apresentam maior reprodutibilidade de resposta ao índice de refração. Este agrupamento facilita a análise de quais combinações estabilizante + silano possuem um maior potencial para serem utilizadas na fabricação de futuros sensores.

#### 4.1. Montagem experimental

Para a realização das medições, o aparato experimental foi montado da seguinte maneira: uma fonte de luz branca e um espectrômetro foram ligados às duas entradas de um acoplador por meio de fibras ópticas multimodo comuns (Fibras 1 e 2 respectivamente), e a fibra de saída do acoplador (Fibra 3) foi emendada na fibra com as nanopartículas, com a qual se deseja realizar as medições. A Figura 9 mostra a montagem experimental. Desta maneira a luz branca proveniente da fonte viaja pela Fibra 1, passa pelo acoplador, e prossegue pela Fibra 3 até a fibra com as nanopartículas. O sinal refletido pelas nanopartículas retorna pela Fibra 3 e, ao passar novamente pelo acoplador, segue pela Fibra 2 para o espectrômetro.

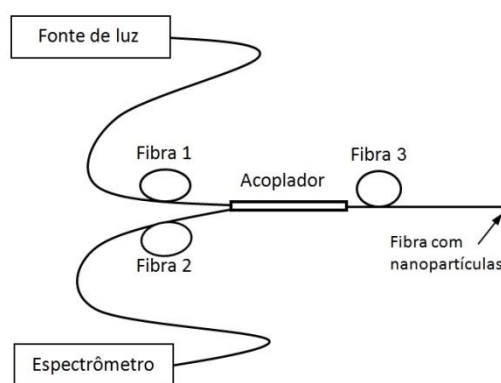


Figura 9 - Esquema da montagem experimental

O sensor de índice de refração desejado baseia-se no deslocamento espectral do pico de absorção LSPR. Por isso precisamos que a fonte de luz seja policromática e estável temporalmente, pois estas medidas podem demorar de segundos a minutos para serem concluídas, e uma instabilidade na fonte poderia levar a medidas incorretas. A fonte utilizada foi uma Yokogawa AQ4305, que emite luz no visível e no infravermelho próximo.

É importante notar também que a luz sofre reflexão nas camadas de nanopartículas e (parte dela) retorna pela mesma fibra, logo é preciso um sistema que separe a luz que retorna para que seja redirecionada para um detector, ao invés de voltar diretamente para a fonte. Com esta finalidade, foi utilizado um acoplador 2x1 a fibra multimodo, feito sob encomenda, para os comprimentos de onda visíveis.

Como a informação relevante neste sensor encontra-se no espectro da luz refletida, esta deve ser direcionada para um analisador de espectro óptico ou um espectrômetro óptico conectado a um computador para que a análise seja feita. A escolha feita foi pelo espectrômetro Ocean Optics USB4000, que possui faixa de detecção de 200 nm a 1100 nm.

O procedimento experimental para a determinação do sinal refletido é o seguinte:

- Medir o espectro do sistema com a fonte apagada. Este espectro contém a radiação de fundo que chega ao detector, bem como as influências de sua eletrônica. Este espectro será chamado de  $D$ .
- Medir o espectro refletido pela Fibra 3, saindo do acoplador, sem a fibra com nanopartícula, porém com um tamanho próximo ao tamanho total com a fibra com as nanopartículas. Este espectro servirá como referência para as medidas com a fibra com nanopartículas. Chamemos este espectro de  $R$ .
- Medir o espectro refletido pela Fibra 3, saindo do acoplador, com a fibra com nanopartículas no ar ou imersas no líquido de índice de refração desejado. Este espectro contém a informação do LSPR da nanopartícula e será denominado  $M$ .

O sinal refletido  $E$  pode ser então determinado como<sup>1</sup>:

$$E = \frac{M-D}{R-D} \times 100 \quad (13)$$

Apesar da equação (13) lembrar a definição de refletância, existe uma diferença crucial entre as grandezas. A refletância somente está definida entre 0 e 100 (0 para nenhuma reflexão e 100 para reflexão total), enquanto que o sinal refletido definido em (13) pode apresentar valores maiores que 100. Isso por que na equação (13) o espectro refletido pelas nanopartículas não é dividido pelo espectro incidente, mas pelo espectro refletido sem nanopartículas, que pode ser menor que o refletido com nanopartículas caso a componente de espalhamento da luz pelas nanopartículas supere a componente de absorção. A razão de se utilizar o espectro refletido sem nanopartículas é que este pode ser medido facilmente antes da medida do índice de refração, enquanto que o espectro total que incide na camada de nanopartículas no fim da fibra óptica não pode ser medido diretamente.

---

<sup>1</sup> O fator 100 foi adicionado para que a equação (13) coincidissem com uma das opções disponíveis diretamente no software de aquisição de dados utilizado da Ocean Optics.

Para as medidas realizadas para os diferentes índices de refração, foram utilizados líquidos comerciais calibrados (Cargille) com os índices de refração de 1,26, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6 e 1,7, e água destilada, cujo índice de refração é aproximadamente 1,33.

## 4.2.

### Sinal refletido no sensor com nanopartículas de prata

É importante ressaltar que todas as medidas experimentais realizadas apresentaram um ruído que, apesar de não interferir na análise de dados, dificulta a identificação visual dos resultados. Por isso, todos os gráficos apresentados neste capítulo são suavizações das medidas experimentais. O método de suavização de curva utilizado foi a média de 50 pontos adjacentes. A Figura 10 mostra os gráficos típicos de uma medida antes e depois da suavização.

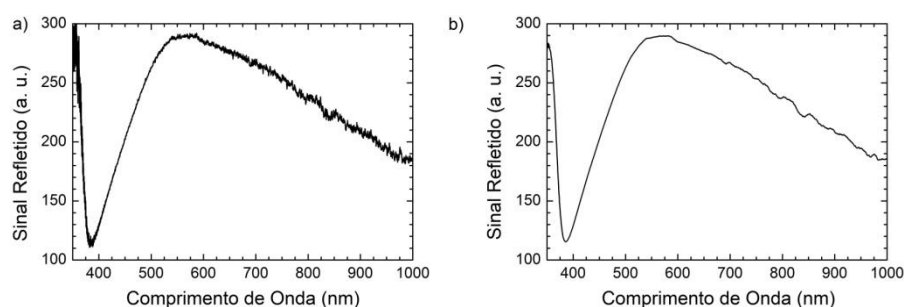
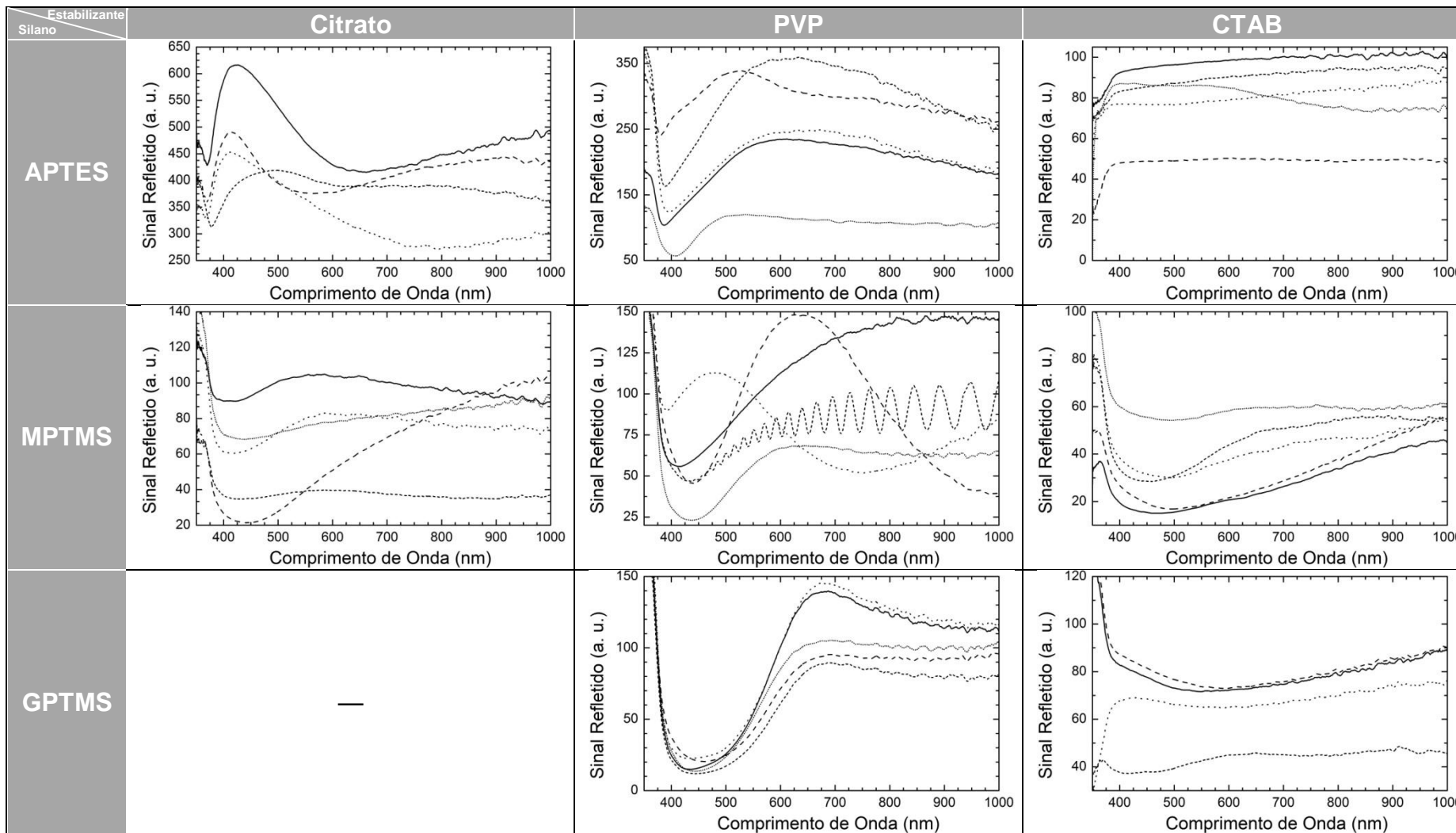


Figura 10 - Sinal refletido experimental de uma das fibras da combinação PVP + APTES medido no ar (a) e mesma curva após a suavização (b).

Uma medida preliminar foi feita para cada uma das fibras com nanopartículas depositadas, usando o aparato experimental acima. Estas medidas foram feitas com as fibras no ar, com o objetivo de identificar as combinações que apresentam um comportamento de acordo com o esperado, que é o surgimento de um vale no espectro refletido em um comprimento de onda próximo da absorção LSPR. Através da análise destas medidas, identificamos as combinações estabilizante + silano que constituem as melhores candidatas para serem usadas no elemento sensor.

Os resultados obtidos para estas medições preliminares estão apresentados na Tabela 1, organizados pelo estabilizante das nanopartículas (colunas) e pelo silano utilizado para fixar as nanopartículas na fibra (linhas).

Tabela 1 - Medida do espectro de reflexão das fibras com nanopartículas de prata. Todas as medidas foram feitas no ar.



Algumas fibras estão ausentes da Tabela 1 pois foram danificadas durante o transporte de Campinas (onde as nanopartículas foram sintetizadas e depositadas nas fibras) para o Rio de Janeiro (onde todas as medidas com as fibras foram realizadas). Foram elas: uma da combinação Citrato + APTES, uma da combinação CTAB + GPTMS e todas as fibras da combinação Citrato + GPTMS; o que pode ser uma indicação de que o GPTMS está fragilizando a fibra.

Pode-se observar que as combinações de estabilizante + silano que apresentaram um espectro compatível com o esperado e coerente entre suas diversas fibras, de acordo com a Tabela 1, foram citrato + MPTMS, PVP + APTES, PVP + GPTMS e CTAB + MPTMS. As medidas nos líquidos com diferentes índices de refração e subsequente caracterização da resposta das fibras com o índice de refração foram feitos somente para as fibras destes quatro grupos.

Com o objetivo de ter um resultado confiável do sinal refletido para os diferentes índices de refração, foi utilizado o seguinte procedimento de medição:

Primeiramente determinava-se o sinal refletido no ar para ser utilizado como referência, em seguida media-se o sinal em água destilada (correspondendo ao índice de refração 1,33) e, após um breve tempo de secagem com a ajuda de piparotes, media-se novamente o sinal no ar. Uma segunda medida em água destilada (nova) foi realizada para a maioria das fibras com o intuito de diminuir a influência de impurezas tanto nas fibras quanto na água.

Depois das medidas na água, realizava-se a medida do sinal refletido com a ponta da fibra mergulhada no líquido com o índice de refração desejado, seguido de lavagem da ponta da fibra com água destilada e secagem com pequenos piparotes. Antes de realizar uma nova medida em outro índice de refração, era realizada uma nova medida no ar, que era comparada com as medidas anteriores (também no ar) para garantir que todo o líquido no qual a fibra havia sido submersa deixara as nanopartículas e o espaço entre elas, ou seja, garantir que a fibra retornara ao estado original.

Caso o sinal refletido no ar não estivesse semelhante aos medidos anteriormente, era feita uma nova lavagem da fibra e, após secar, realizada uma nova medida no ar. Se após algumas lavagens (quatro ou cinco) o sinal no ar não retornasse ao anterior as medidas nessa fibra eram encerradas. Por isso algumas fibras possuem medidas em mais índices de refração que outras, ainda que dentro do mesmo grupo de estabilizante + silano.

A análise de dados consistiu na determinação do mínimo do vale no espectro refletido tanto nas medidas no ar quanto nas medidas nos índices de refração a partir do ajuste dos vales por uma função gaussiana, uma vez que o ajuste através da função gaussiana fornece diretamente a posição central do pico. De posse da posição dos mínimos, foi determinado o deslocamento nos índices de refração com relação ao ar pela subtração da posição do mínimo no índice de refração pela posição do mínimo no ar correspondente (medida no ar imediatamente anterior à medida neste índice de refração).

### 4.2.1. Citrato + MPTMS

As quatro fibras da combinação Citrato + MPTMS foram submetidas ao processo de medição do sinal refletido no ar e nos diferentes índices de refração, conforme descrito acima. As fibras foram numeradas de um a cinco para tornar possível a identificação.

Tabela 2 - Espectro do sinal refletido pelas fibras Citrato + MPTMS medidos no ar (referência) e nos diferentes índices de refração.

Fibras	Espectro do sinal refletido no ar	Sinal refletido nos índices de refração
Fibra 1		
Fibra 3		

Apenas duas das fibras (Fibra 1 e Fibra 3) apresentaram um vale no sinal refletido tanto no ar quanto nos índices de refração. Os resultados do espectro medido no ar e nos índices de refração para as Fibras 1 e 3 estão apresentados na Tabela 2.

O gráfico do deslocamento do vale com os índices de refração para as Fibras 1 e 3 está apresentado na Figura 11. Apesar da pequena amostragem, a análise da Figura 11 mostra um comportamento coletivo de deslocamento crescente com o aumento do índice de refração, o qual foi considerado linear.

O ajuste linear do deslocamento do vale para a Fibra 1 apresentou uma inclinação de  $185 \pm 11$  nm/RIU, e para a Fibra 4 uma inclinação de  $112 \pm 2$  nm/RIU.

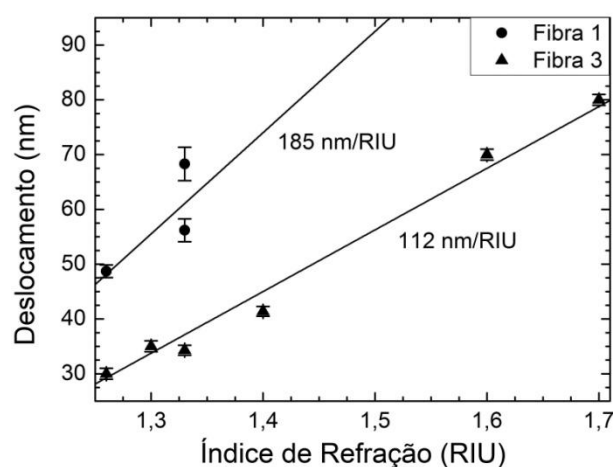


Figura 11 - Deslocamento do vale em função do índice de refração para as Fibras 1 e 3, da combinação Citrato + MPTMS, medidos experimentalmente (pontos) e ajuste linear destes dos pontos (retas) com suas inclinações correspondentes.

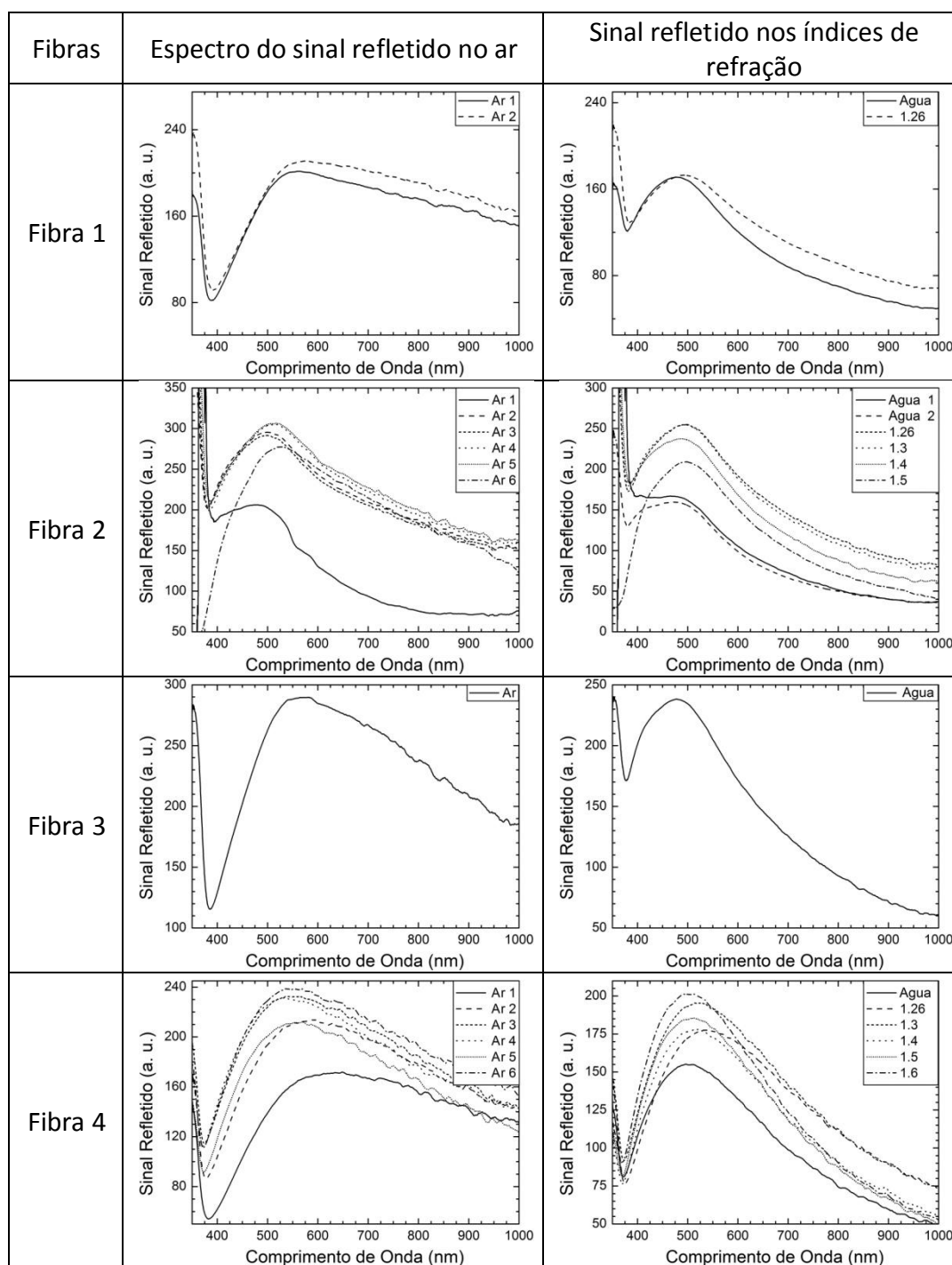
#### 4.2.2. PVP + APTES

As cinco fibras da combinação PVP + APTES foram submetidas ao processo de medição do sinal refletido no ar e nos diferentes índices de refração. Os resultados do espectro medido no ar e nos índices de refração estão apresentados na Tabela 3.

Observamos através da Tabela 3 que a Fibras 1 somente pode ser medida para a água e para o índice 1,26, já a Fibra 3 somente pode ser medida para a água e a Fibra 5 não apresentou um vale em seu espectro. Assim, somente as Fibras 2 e 4 foram analisadas quanto ao deslocamento de seu vale.



Tabela 3 - Espectro do sinal refletido pelas fibras PVP + APTES medidos no ar (referência) e nos diferentes índices de refração.



O gráfico do deslocamento do comprimento de onda do vale com os índices de refração para as Fibras 2 e 4 está apresentado na Figura 12, a qual também apresenta as retas correspondentes ao ajuste linear dos pontos. A inclinação das retas obtidas pelo ajuste linear foram  $-0,2 \pm 3,1$  nm/RIU, para a Fibra 2, e  $-1,3 \pm 1,1$  nm/RIU, para a Fibra 4, que podem ambas ser consideradas nulas devido à grande

incerteza, o que indica que esta combinação de estabilizante + silano não é sensível a mudança do índice de refração externo.

Para as fibras 2 e 4 foi observado a presença de um pico localizado em torno de 500nm, que varia com o índice de refração, contudo esta variação não apresenta um comportamento sistemático para nenhuma das duas fibras.

Podemos observar que quase todas as fibras (mesmo de outras combinações) possuem um crescimento abrupto da reflexão para comprimentos de onda no ultravioleta. Para as fibras PVP + APTES, este crescimento começa exatamente no mínimo do vale. Este crescimento abrupto pode ser atribuído à baixa intensidade luminosa da fonte nesta região do espectro, que leva a um erro no espectro medido nesta região e mascarando a real posição do mínimo do vale para estas fibras. Para tentar contornar este problema, as fibras desta combinação foram analisadas com um método diferente da análise do mínimo, que será apresentada mais adiante.

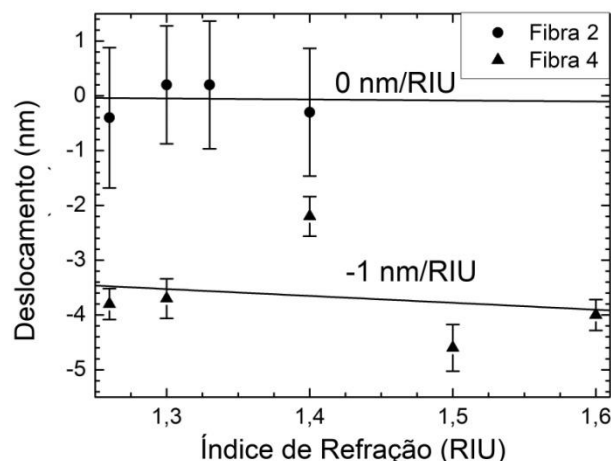


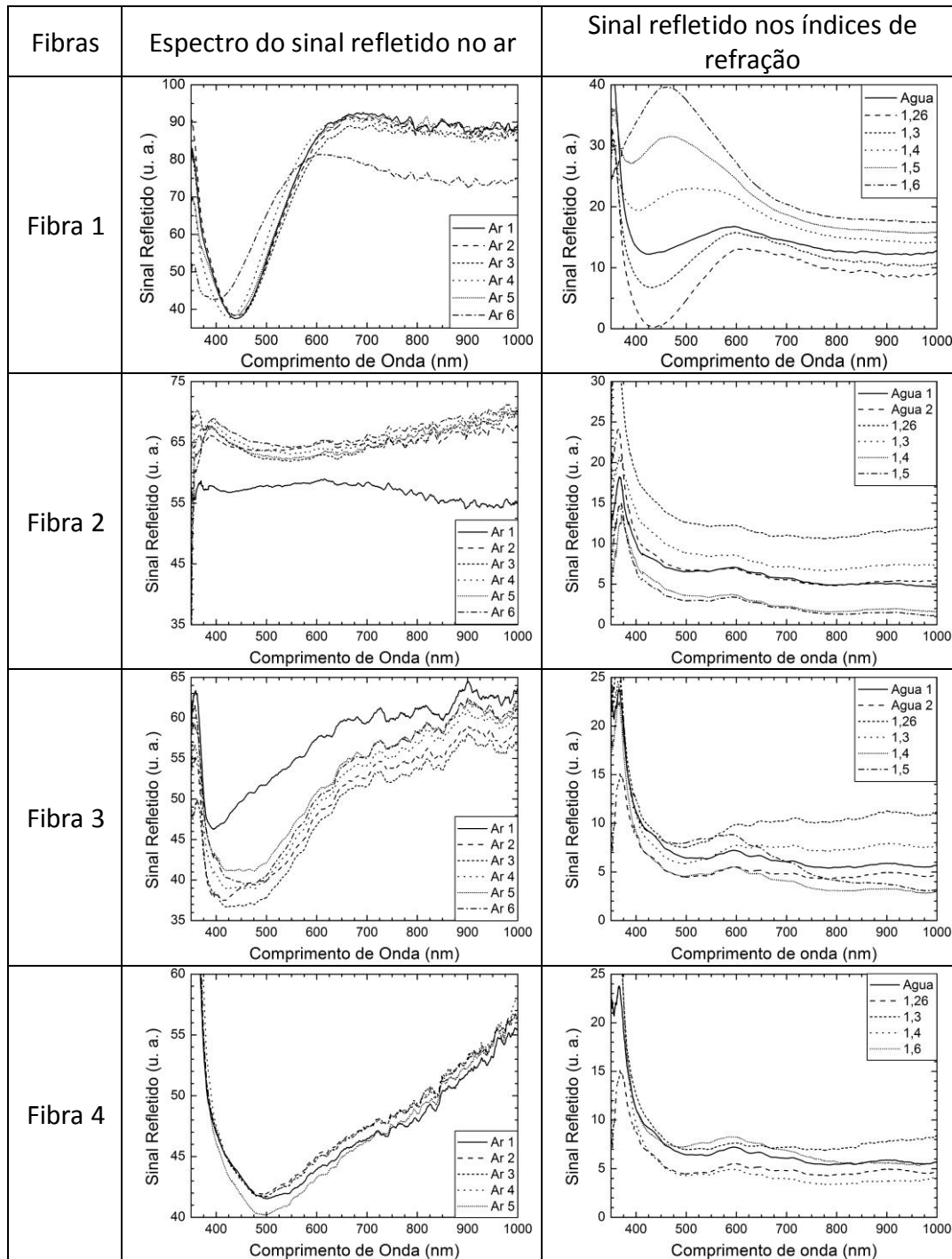
Figura 12 - Deslocamento do vale em função do índice de refração para as Fibras 2 e 4, da combinação PVP + APTES, medidos experimentalmente (pontos) e ajuste linear dos pontos (retas) com suas inclinações correspondentes.

#### 4.2.3. PVP + GPTMS

O procedimento de medida do sinal refletido foi aplicado para as fibras da combinação PVP + GPTMS, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4. Das cinco fibras investigadas, apenas uma não apresentou um vale em suas medidas, ficando portanto fora da Tabela 4. Todas as outras fibras puderam ser medidas em

mais de quatro diferentes índices de refração, assegurando uma boa confiabilidade para a determinação do comportamento coletivo para esta combinação.

Tabela 4 - Espectro do sinal refletido pelas fibras PVP + GPTMS medidos no ar (referência) e nos diferentes índices de refração.



Conforme mostrado na Figura 13, as Fibras 1, 2, 3 e 4 apresentaram um comportamento linear decrescente com o índice de refração com as respectivas

inclinações:  $-142 \pm 25$ ,  $-184 \pm 44$ ,  $-131 \pm 43$  e  $-50 \pm 25$  nm/RIU. Logo, esta combinação mostra-se indicada para o sensoriamento de índice de refração.

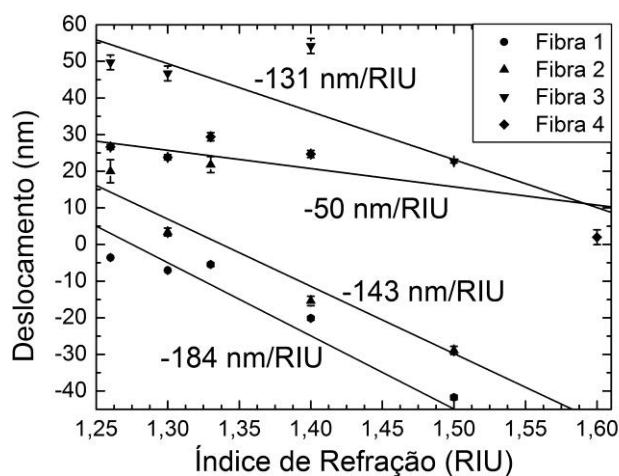


Figura 13 - Deslocamento do vale em função do índice de refração para as Fibras 1, 2, 3 e 4, da combinação PVP + GPTMS, medidos experimentalmente (pontos) e ajuste linear dos pontos (retas) com suas inclinações correspondentes.

Podemos notar ainda que o sinal refletido da Fibra 1, para índices de refração 1,4, 1,5 e 1,6, apresenta um pico que também se desloca com o índice de refração. Como este pico não aparece nas medidas no ar, não temos uma referência, por isso não foi feita a determinação do deslocamento do pico, somente de suas posições, como mostra a Figura 14.

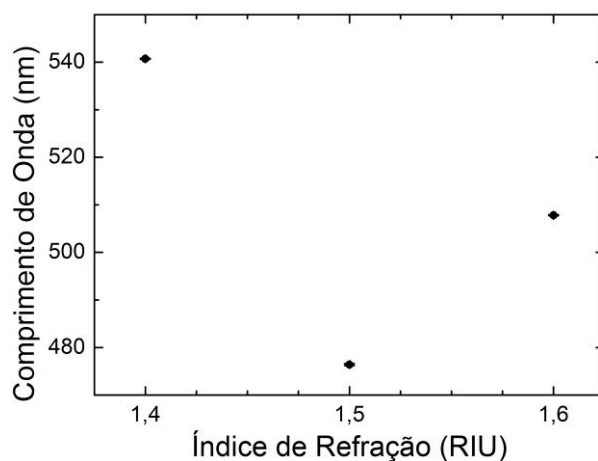


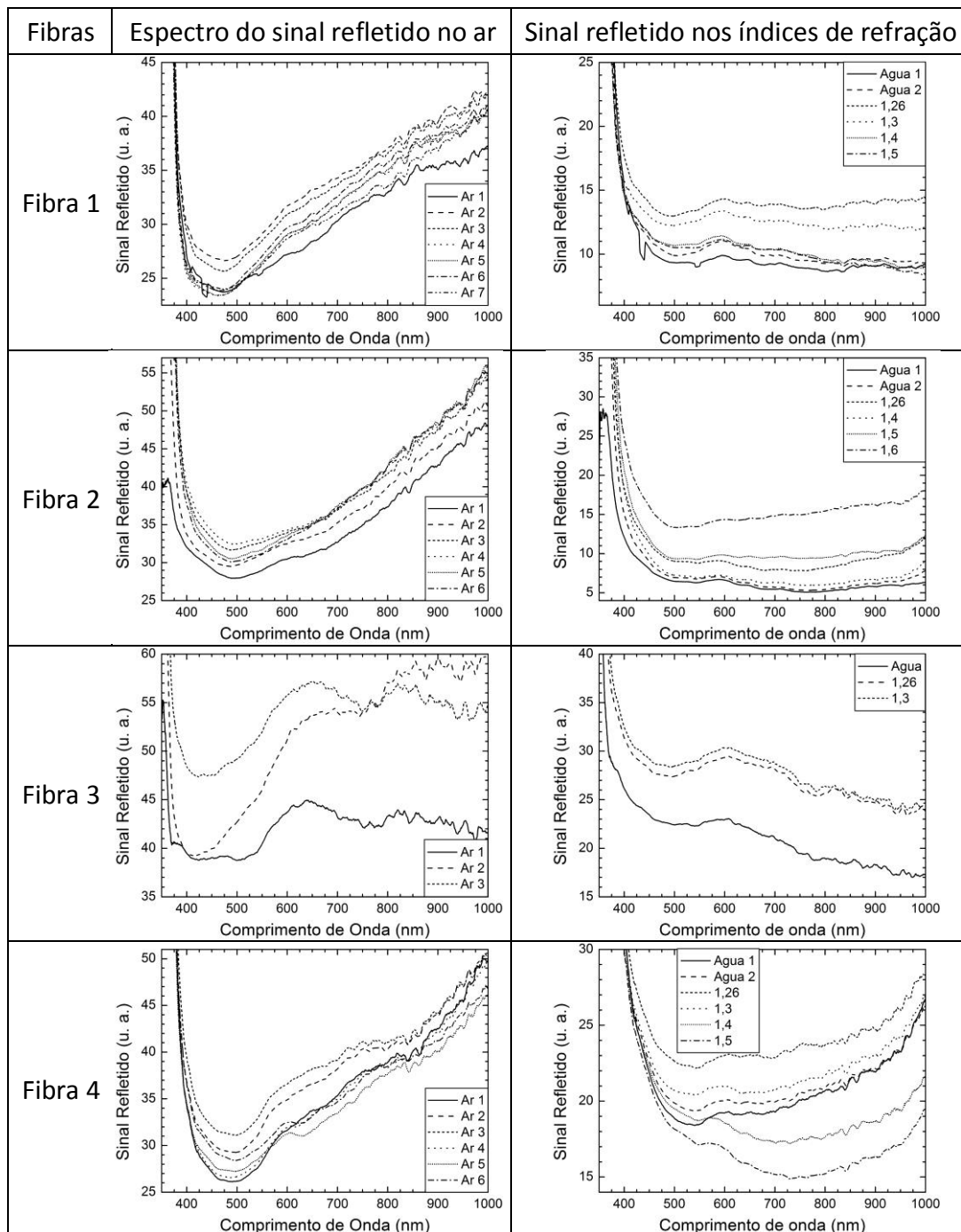
Figura 14 - Posição espectral do pico da Fibra 1 da combinação PVP + GPTMS em função do índice de refração

O aparecimento de um pico no espectro refletido pelas nanopartículas quando em meios com índices de refração grandes (neste caso, maior que 1,4), também foi observado em [1], e foi associado a uma inversão de fase da onda nas reflexões no interior da camada de nanopartículas.

### 4.2.4. CTAB + MPTMS

Foram realizadas as medida das fibras da combinação CTAB + MPTMS nos diferentes índices de refração, os resultados estão apresentados na Tabela 5. Quatro das cinco fibras analisadas apresentaram um vale no sinal refletido, e portanto foram analisadas quanto ao deslocamento de seu vale com a mudança do índice de refração.

Tabela 5 - Espectro do sinal refletido pelas fibras CTAB + MPTMS medidos no ar (referência) e nos diferentes índices de refração.



A Figura 15 mostra o deslocamento do vale em função do índice de refração para as fibras desta combinação. É possível observar que apenas a Fibra 2 (Figura 15-b) apresentou um comportamento decrescente com o índice de refração, em todas as outras o comportamento foi crescente. As inclinações das retas para o deslocamento do vale das Fibras 1, 2, 3 e 4 foram, respectivamente,  $87 \pm 5$ ,  $-44 \pm 15$ ,  $241 \pm 50$ , e  $120 \pm 17$  nm/RIU.

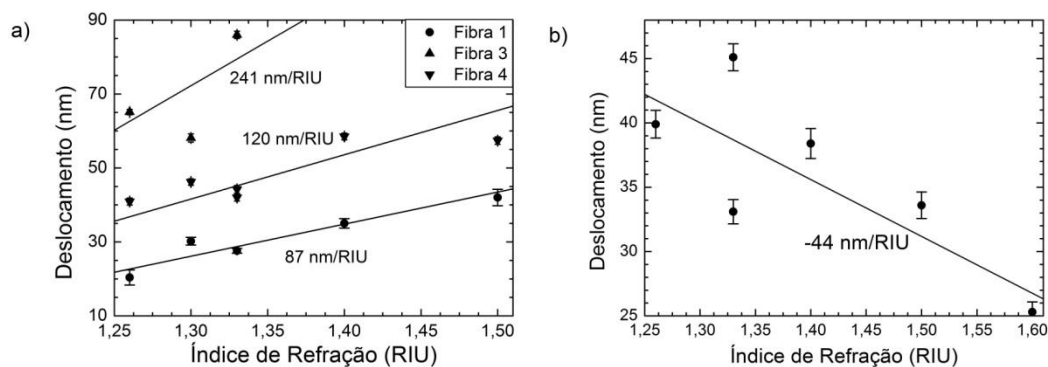


Figura 15 - Deslocamento do vale em função do índice de refração para as Fibras 1, 3 e 4 (a) e Fibra 2 (b), da combinação CTAB + MPTMS, medidos experimentalmente (pontos) e ajuste linear dos pontos (retas) com suas inclinações correspondentes.

Como apenas uma das quatro fibras analisadas não apresenta um resultado consistente com as outras, uma futura investigação desta combinação de estabilizante + silano se faz necessária.

#### 4.2.5. Análise da subida

As fibras com nanopartículas de prata estabilizadas com PVP, nas quais foi utilizado APTES para fixar as nanopartículas, não apresentaram uma resposta sistemática na análise do mínimo, contudo pode-se observar na Tabela 3 uma clara mudança no espectro com a mudança do índice de refração para as Fibras 2 e 4. Um novo método de análise do deslocamento da curva foi então empregado para as fibras deste grupo.

Este método, que chamamos de deslocamento a meia altura, consiste em renormalizar as curvas de forma que o mínimo do vale coincida com o zero do eixo vertical e o máximo do pico atinja a marca de 100 neste mesmo eixo. Com todas as curvas da mesma fibra renormalizadas, determina-se a posição espectral de cada curva à marca de 50 no eixo vertical (ou seja, determinar a posição

espectral do ponto a 50% da altura da subida do vale para o pico) e, em seguida, seu deslocamento com relação à posição espectral da a meia altura da subida para as fibras no ar.

A Figura 16 mostra os sinais refletidos pela Fibra 4 medidos no ar após as medidas nos diferentes índices de refração, com curvas já normalizadas, na região entre 350 e 600 nm e com a indicação dos pontos a 50% da altura.

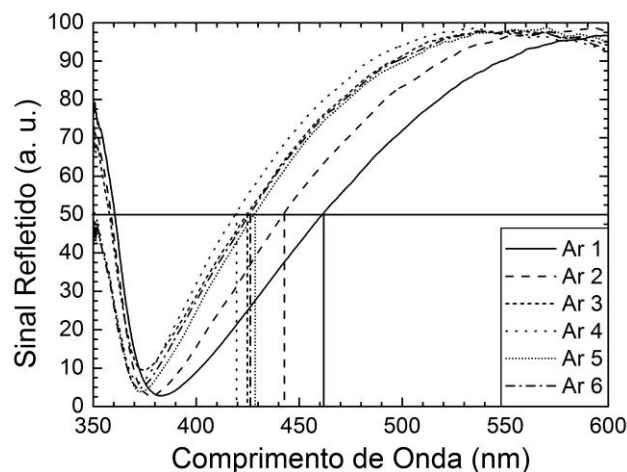


Figura 16 - Exemplo de análise do posição espectral a meia altura da subida dos sinais refletidos pelas fibras com nanopartículas depositadas em sua ponta. Dados das medidas da Fibra 4 da combinação PVP + APTES no ar.

Como apenas as Fibras 2 e 4 puderam ser medidas em mais de dois índices de refração diferentes apresentando um vale no espectro refletido, somente estas fibras foram analisadas pelo método do deslocamento a meia altura da subida. A Figura 17 apresenta o resultado da análise do deslocamento da subida realizada para as Fibras 2 e 4 da combinação PVP + APTES.

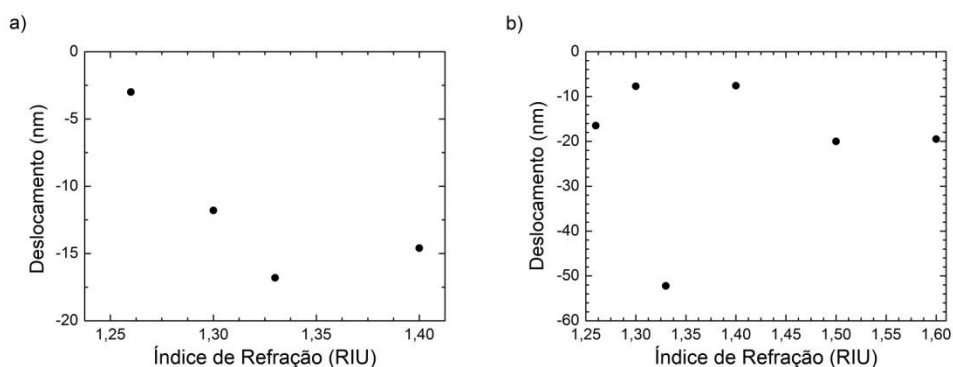


Figura 17 - Deslocamento a meia altura da subida em função do índice de refração para a Fibra 2 (a) e a Fibra 4 (b) da combinação PVP + APTES.

Podemos notar resultados melhores neste tipo de análise do que na determinação do deslocamento do mínimo, uma vez que ambas as fibras apresentaram um deslocamento não constante com o índice de refração, o que

reafirma a hipótese de que o vale das curvas realmente está mascarado pelo crescimento abrupto do espectro de reflexão no ultravioleta e, por tanto, que o deslocamento constante do mínimo está incorreto para esta combinação. Entretanto, mesmo com esta forma alternativa de análise dos dados, não foi possível identificar um comportamento comum a ambas as fibras.

Não foi possível fazer esta análise para as fibras dos outros grupos por não apresentarem um pico em todos os índices de refração ou por apresentarem um pico muito pequeno (da ordem das flutuações aleatórias da medida), gerando uma incerteza grande demais.