

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA

NATHALIA DE CAMPOS PREDIGER

**ANÁLISE DO EFEITO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO
FUNCIONALIZADAS COM CITRATO SOBRE A SENSIBILIDADE DE REDES
DE BRAGG**

DISSERTAÇÃO

CURITIBA
2020

NATHALIA DE CAMPOS PREDIGER

**ANÁLISE DO EFEITO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO
FUNCIONALIZADAS COM CITRATO SOBRE A SENSIBILIDADE DE REDES
DE BRAGG**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física – Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi.

Coorientador: Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior.

CURITIBA

2020



Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Prediger, Nathalia de Campos

Análise do efeito de nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato sobre a sensibilidade de redes de Bragg [recurso eletrônico] / Nathalia de Campos Prediger. -- 2020.

1 arquivo eletrônico (87 f.): PDF; 2,70 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. Área de Concentração: Física. Linha de Pesquisa: Física da Matéria Condensada, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 79-87.

1. Física - Dissertações. 2. Detectores de fibra óptica. 3. Redes de Bragg. 4. Fibras ópticas. 5. Nanopartículas. 6. Ouro. 7. Citrato de sódio. 8. Espectroscopia ultravioleta-visível (UV/VIS). 9. Microscopia eletrônica de transmissão. 10. Luz - Espalhamento. 11. Índice de refração. I. Kamikawachi, Ricardo Canute, orient. II. Bezerra Junior, Arandi Ginane, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 530

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

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 13/2020

A Dissertação de Mestrado intitulada **Análise do efeito de nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato sobre a sensibilidade de redes de Bragg**, defendida em sessão pública pelo candidato **Nathalia de Campos Prediger** no dia **20 de agosto de 2020**, foi julgada em sua forma final para a obtenção do título de Mestre em Física e Astronomia; Linha de Pesquisa – Física da Matéria Condensada, pelo Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia.

Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi – UTFPR - Orientador

Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena - UFPR

Profa. Dra. Keli Fabiana Seidel - UTFPR

Curitiba, 20 de agosto de 2020.

Carimbo e Assinatura do(a) Coordenador(a) do Programa

Para Karol.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Eni e Enio, meus irmãos, Heinrich, Karoline (*in memoriam*), e ao Marco, minha família, por toda torcida, compreensão e carinho. Por sempre me instruírem a acreditar e a conquistar todos os meus sonhos, pelas melhores oportunidades de vida, de estudo e aprendizado que me proporcionaram e por nunca medirem esforços para me ajudar a crescer, tanto pessoal como profissionalmente. Em especial à minha mãe, minha base e exemplo de vida!

Ao meu orientador, Dr. Ricardo Canute, pela orientação e apoio durante este período, pela dedicação, tranquilidade e suporte nos momentos difíceis e principalmente por todos os ensinamentos.

Ao meu coorientador, prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Jr, pelas contribuições no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus colegas e amigos do mestrado, em especial à Leticia, pela ajuda e companhia, pelos momentos de desabafo e descontração. Aos meus colegas de laboratório, em especial ao Jean e ao prof. Dr. Valmir, por todo auxílio e acompanhamento em laboratório.

Às minhas amigas Danieli e Gabrieli, e às suas famílias, pelo apoio emocional, incentivo, carinho e amizade de sempre. E apesar dos quilômetros de distância, estavam sempre comigo. Obrigada, gurias!

À Cibele e ao Thiago, por todo o carinho, por serem muito mais do que amigos e me tornarem parte da família, por me ajudarem nos momentos que mais precisei nestes últimos meses. Vocês são incríveis!

Ao Laboratório Multiusuário de Fotônica por ceder as instalações para a produção e caracterização das Redes de Bragg, sem esta disponibilidade este trabalho não poderia ter sido concluído.

Ao pessoal do Laboratório de Bioanalítica e Eletroanalítica, da Universidade Federal de São Carlos, em nome do professor Dr. Ronaldo Censi Faria e a Dra. Tássia Oliveira, por me receberem com carinho em São Carlos, pelos ensinamentos, pelo tempo disponível, materiais e todas as contribuições com a pesquisa.

Ao Dr. Juliano Bordignon, da Fundação Fiocruz, pelos materiais cedidos e apoio para esta pesquisa ser realizada.

Ao Laboratório FotoNanoBio da UTFPR, principalmente ao Thiago, pela realização das medidas de UV-vis e DLS.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar, ao laboratório do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos e do Grupo de Materiais da UTFPR, por ceder instalações e equipamentos para medidas realizadas para este trabalho.

À UTFPR, CNPq, Fundação Araucária e Finep que ao longo dos anos financiaram os projetos que possibilitaram a implementação da infraestrutura na UTFPR.

RESUMO

PREDIGER, Nathalia de Campos, Análise do efeito de nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato sobre a sensibilidade de redes de Bragg. 2020 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

Nesse trabalho é analisado o efeito da deposição nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato sobre a sensibilidade ao índice de refração externo de redes de Bragg corroídas. As nanopartículas de ouro foram sintetizadas pelo método de Turkevich. A morfologia das nanopartículas foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão, a distribuição de tamanhos foi avaliada através do espalhamento dinâmico de luz e a banda plasmônica foi caracterizada pela espectroscopia UV-Vis. As nanopartículas foram depositadas sobre a superfície da fibra pela técnica conhecida como *drop-cast* que permitiu a fixação das nanopartículas com uma boa aderência mesmo com a fibra imersa em solução aquosa. O processo de deposição das nanopartículas também foi caracterizado, possibilitando utilizar a diminuição da intensidade do espectro como parâmetro para finalizar a deposição. A presença das nanopartículas na superfície da fibra aumentou a sensibilidade das redes de Bragg em pelo menos 30%. A hipótese para este aumento na sensibilidade é o aumento do campo evanescente devido ao aumento do índice de refração efetivo do modo de núcleo. Os resultados apresentados nessa dissertação demonstram as vantagens do uso de nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato para o desenvolvimento de imunossensores.

Palavras-chave: Redes de Bragg. Sensores. Fibras óticas. Nanopartículas de ouro.

ABSTRACT

PREDIGER, Nathalia de Campos, Analysis of the effect of gold nanoparticles functionalized with citrate on the fiber Bragg gratings sensitivity. 2020 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Graduate Program in Physics and Astronomy, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

In this work, the effect of deposition of gold nanoparticles functionalized with citrate on the sensitivity to the external refractive index of etched fiber Bragg gratings is analyzed. The gold nanoparticles were synthesized by the Turkevich method. The morphology of the nanoparticles was analyzed by transmission electron microscopy, the size distribution was evaluated through dynamic light scattering and the plasmonic band was characterized by UV-Vis spectroscopy. The optical fiber surface was coated by gold nanoparticles through technique known as drop-cast, which allowed the fixation of the nanoparticles with good adhesion even with the fiber immersed in aqueous solution. The deposition process of the nanoparticles was also characterized, making it possible to use the observed decrease in the spectrum intensity as a parameter to finish the deposition. The presence of nanoparticles on the fiber surface increased the sensitivity of fiber Bragg gratings by at least 30%. The hypothesis for this increase in sensitivity is the increase in the evanescent field due to the increase in the effective refractive index of the core mode. The results presented in this work demonstrate the advantages of using gold nanoparticles functionalized with citrate for the development of immunosensors.

Palavras-chave: Fiber Bragg gratings. Sensors. Optical fibers. Gold nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama do processo de funcionalização da fibra com biomoléculas.....	20
Figura 2 –	Desenho esquemático da estrutura de uma fibra ótica convencional. Representado em verde o limite do núcleo, em cinza o contorno da casca e em azul o contorno da capa protetora.....	30
Figura 3 –	Representação dos espectros incidente, transmitido e refletido por uma rede de Bragg em fibra ótica.....	40
Figura 4 –	Configuração de gravação das redes de Bragg na fibra ótica. Representado o laser ArF, os dois espelhos de direcionamento do feixe de luz, diafragma, lente cilíndrica e máscara de fase. Destacado na imagem está a representação do posicionamento da fibra ótica ao lado da máscara de fase.	47
Figura 5 –	Representação da haste de fixação da fibra ótica com rede de Bragg, utilizada no processo de corrosão.....	48
Figura 6 –	Espectros da rede de Bragg do sensor FBC-08, registrados antes e após ao ataque químico na região da rede.....	56
Figura 7 –	Variação do comprimento de onda da FBG durante o processo de corrosão. A seta indica o momento no qual a fibra foi retirada do HF à 40% e inserida em um ácido com concentração menor... ..	58
Figura 8 –	Imagem da região da rede de Bragg após a corrosão em HF, realizada com o auxílio de microscópio. A escala apresentada na imagem é de 10 μm	59
Figura 9 –	Distribuição de tamanho das nanopartículas em suspensão, com maior ocorrência em 7 nm, produzidas pelo método químico de Turkevich, obtidas por medição de DLS.....	60
Figura 10 –	(a) Imagem de Microscopia de Transmissão das AuNPs mostrando a formação de aglomerados. (b) Detalhe da imagem de microscopia eletrônica de transmissão na região das Nps menores.....	61

Figura 11 –	Espectro de absorção ótica das AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ coloides com concentração de $7 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$, e com a solução diluída 20 vezes em H_2O	62
Figura 12 –	Deslocamento em comprimento de onda devido à variação de temperatura da FBG antes da corrosão.....	63
Figura 13 –	Variação do índice de refração das amostras de misturas de água e glicerina em função da concentração em volume.....	64
Figura 14 –	Resultado da perfilometria do filme formado pela deposição de $10 \mu\text{L}$ sobre uma lâmina de microscópio ao longo de 60 segundos.....	65
Figura 15 –	Imagem da região do filme formado pela deposição de $10 \mu\text{L}$ sobre uma lâmina de microscópio ao longo de 60 segundos na qual foi realizada a perfilometria.....	66
Figura 16 –	Espessura dos filmes de AuNPs formados sobre as lâminas de microscópio para os diferentes tempos de deposição.....	67
Figura 17 –	Decaimento da potência do sinal da EFBG-16 em função do tempo de deposição de AuNps- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (normalizada)	68
Figura 18 –	Espectros da EFBG do sensor FBC-08, registrados antes e após a deposição das AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	69
Figura 19 –	Variação do comprimento de onda da EFBG ao longo do processo de deposição das AuNPs.....	70
Figura 20 –	Curva de resposta da EFBG a variações do índice de refração antes e após a deposição das AuNPs.....	73
Figura 21 –	Sensibilidades da EFBG à variações do índice de refração antes e após a deposição das AuNPs e o aumento relativo da sensibilidade após a deposição.....	74
Figura 22 –	Resolução da EFBG a variações do índice d refração antes e após a deposição das AuNPs	75

LISTA DE ABREVIATURAS

Anti-IgG	Anti - Imunoglobulina G
AuNPs	Nanopartículas de ouro
AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio
BSA	Albumina de soro bovino
dB	Decibel
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
EDC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride
EFBG	<i>Etched Fiber Bragg Grating</i>
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i>
HAuCl_4	Ácido cloroáurico
HF	Ácido Fluorídrico
IgG	Imunoglobulina G
IR	Índice de refração
LABiE	Laboratório de Bioanalítica e Eletroanalítica
LPG	Redes de período longo em fibra
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MPTMS	3-mercapt-otrimetoxissilano
MULTI-FOTON	Laboratório Multiusuário de Fotônica
NA	Abertura numérica
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Citrato de sódio
NHS	N-Hydroxysuccinimide
NPs	Nanopartículas
OSA	<i>Optical Spectrum Analyser</i>
PBS	Solução Tampão de Fosfato
PVC	Policloreto de polivinila
SPR	Ressonância plasmônica de superfície
UIR	Unidades de índice de refração
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Raio da Fibra ótica
β	Constante de Propagação
Λ	Período de Modulação da Rede de Bragg
n_2	Índice de Refração da Casca
n_1	Índice de Refração do Núcleo
n_{eff}	Índice de refração efetivo
Δn	Amplitude da Modulação do Índice de Refração
λ_0	Comprimento de Onda no Vácuo
λ_B	Comprimento de Onda de Bragg
k_0	Número de onda no vácuo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Considerações iniciais.....	15
1.2	Estado da arte.....	18
1.2.1	Sensores em fibras óticas.....	18
1.2.2	Nanopartículas de Ouro.....	24
1.3	Objetivos.....	27
1.3.1	Objetivo Geral.....	27
1.3.2	Objetivos Específicos.....	28
2	FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA	29
2.1	Fibras óticas.....	29
2.2	Fotossebsibilidade.....	37
2.3	Redes de Bragg.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Produção e corrosão das redes de Bragg.....	44
3.2	Síntese e caracterização das nanopartículas de ouro.....	49
3.3	Caracterizações do sensor.....	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	Corrosão da fibra.....	56
4.2	Síntese e caracterizações das nanopartículas.....	60
4.3	Caracterizações do sensor.....	63
5	CONCLUSÕES	76
5.1	Trabalhos futuros.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a contextualização do uso de redes de Bragg como dispositivos sensores, assim como o estado da arte e os objetivos desse trabalho.

1.1 Considerações iniciais

O desenvolvimento de sensores baseados em dispositivos fotorrefrativos teve uma grande evolução com a descoberta da fotossensibilidade em fibras óticas. Tal descoberta permitiu que as pesquisas acadêmicas proporcionassem aplicações reais e até hoje vem sendo amplamente investigadas (MENDEZ, 2007; BRAGA, 2011; SILVA, 2011). Um bom exemplo das aplicações práticas são os sensores de fibra ótica aplicados às medidas de temperatura e deformações mecânicas que se apresentam como uma tecnologia já consolidada e disponíveis comercialmente (SOUSA *et al.*, 2013; BAZZO *et al.*, 2016; SOUSA *et al.*, 2016; DREYER *et al.*, 2018). No entanto, novas aplicações tecnológicas ainda vêm sendo reportadas na literatura, como por exemplo técnicas de produção de sensores em fibras óticas corroídas, utilização de diferentes tipos revestimentos, assim como novos métodos de interrogação, (TRIPATHI *et al.*, 2012; SRIDEVI *et al.*, 2014; SRIDEVI *et al.*, 2015; BRZOZOWSKA *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017).

Tais dispositivos são considerados promissores graças à estabilidade de suas características espectrais, facilidade de implementação e principalmente pela acurácia apresentada. Nesta classe de sensores o sinal detectado pode ser

analisado a partir das mudanças na frequência da luz, na fase ou na intensidade, possibilitando uma variedade de método de interrogação (MOREIRA, 2004).

Dentre os sensores em fibra destacam-se as redes de Bragg em fibra (*Fiber Bragg Gratings* - FBG), que são dispositivos formados pela modulação periódica do índice de refração do núcleo da fibra. Este dispositivo acopla luz do modo fundamental para modos contra-propagantes em comprimentos de onda discretos (OTHONOS, KALLI, 1999). O índice efetivo do modo de propagação depende das condições de contorno do núcleo da fibra de forma que deformações mecânicas e variações de temperatura causam alterações neste parâmetro (OTHONOS, 1997; OTHONOS, KALLI, 1999).

A sensibilidade ao índice de refração pode ser obtida caso a fibra contendo a rede de Bragg seja submetida ao processo de corrosão, em tal condição a rede é conhecida como *Etched Fiber Bragg Grating* (EFBG) (DONG *et al.*, 1995). Através desta técnica é possível diminuir o diâmetro da fibra, sendo possível remover a casca da fibra ótica em alguns minutos e com taxa controlada, através de ataque químico proporcionado por ácidos, geralmente o ácido fluorídrico (BEKMURZAYEVA *et al.*, 2018). Conforme espessura da casca é reduzida o campo evanescente começa a interagir com o meio externo, assim o índice de refração do meio influencia o índice de refração efetivo do modo de núcleo, tendo desta forma um dispositivo que pode ser utilizado como transdutor para este parâmetro (IADICICCO *et al.*, 2005, TSIGARIDAS *et al.*, 2014; BEKMURZAYEVA *et al.*, 2018). Devido a essa característica, as EFBGs revestidas com nanoestruturas estão sendo investigadas como sensores de medição seletiva a um determinado analito. A interação do campo evanescente com um analito de interesse que pode ligar-se ao revestimento da EFBG, permite

determinar sua concentração por meio das alterações espectrais. Esta característica aliada à simplicidade do processo de fabricação, tornam esta área um promissor campo de estudos. (BEKMURZAYEVA *et al.*, 2018).

Tais características que combinam as interações entre as áreas de fotônica e ciência dos materiais, deram origem a uma nova área de aplicação ainda não consolidada que vem se destacando, a biotecnologia aplicada a sensores. O número de trabalhos publicados nos anos recentes indica que este é um campo de pesquisa promissor e em grande desenvolvimento, salientando o potencial das redes em fibra na produção de biossensores (TRIPATHI *et al.*, 2012; SRIDEVI *et al.*, 2014; BRZOZOWSKA *et al.*, 2015; SRIDEVI *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2017; BEKMURZAYEVA, SHAIMERDENOVA, TOSI, 2018).

Outras vantagens de sensores em fibras óticas, amplamente descritas na literatura, são o tamanho reduzido, a baixa perda por inserção e a codificação em comprimentos de onda específicos, parâmetros esses utilizados no setor de telecomunicações (SILVA, 2011; CAUCHETEUR, GUO, ALBERT, 2015). Além disso, apresentam capacidade de sensoriamento remoto, quasi-distribuído e de mais de um parâmetro, o que permite as medições simultâneas de temperatura, deformação, pressão, etc. A boa resistência a elevadas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos fornece a este dispositivo grande adaptabilidade à diferentes locais de medição. Também apresentam vantagens em relação à sensores elétricos, como imunidade a interferência eletromagnética e a sua alta capacidade de multiplexação. Tais características apontam para o potencial de desenvolvimento de imunossensores capazes de realizar multitestes. Nesse caso vários diagnósticos podem ser realizados ao mesmo

tempo, com uma pequena quantidade de amostra (CULSHAW, KERSEY, 2008; BRAGA, 2011; SILVA, 2011).

As vantagens mencionadas anteriormente podem ser estendidas a aplicações distintas e específicas que utilizam nanoestruturas como revestimento (BRAGA, 2011). Essas nanoestruturas são escolhidas de forma a proporcionem a ligação específica entre elementos químicos de interesse, tornando o sensor seletivo e específico para tal substância (SRIDEVI *et al.*, 2014; CAUCHETEUR, GUO, ALBERT, 2015; ARGHIR *et al.*, 2015, ESPOSITO *et al.*, 2018, HEIDEMANN *et al.*, 2018).

1.2 Estado da Arte

1.2.1 Sensores em fibras óticas

O avanço da nanotecnologia tem permitido o desenvolvimento de biossensores aplicados à segurança de alimentos, ao monitoramento ambiental, ao diagnóstico clínico e nas áreas médicas (LIU *et al.*, 2017; BENTO, 2019). As redes em fibra, tais como as EFBG ou as redes de período longo (LPG – *Long Period Gratings*) com a superfície funcionalizada (CAUCHETEUR, GUO, ALBERT, 2015) também se apresentam como potenciais biossensores. A funcionalização de sua superfície com anticorpos permite o ligamento específico com um determinado antígeno, alterando as propriedades óticas da superfície e as condições de contorno do guia e conseqüentemente alterando o índice efetivo. Este tipo de sensor se torna uma opção inovadora e capaz de

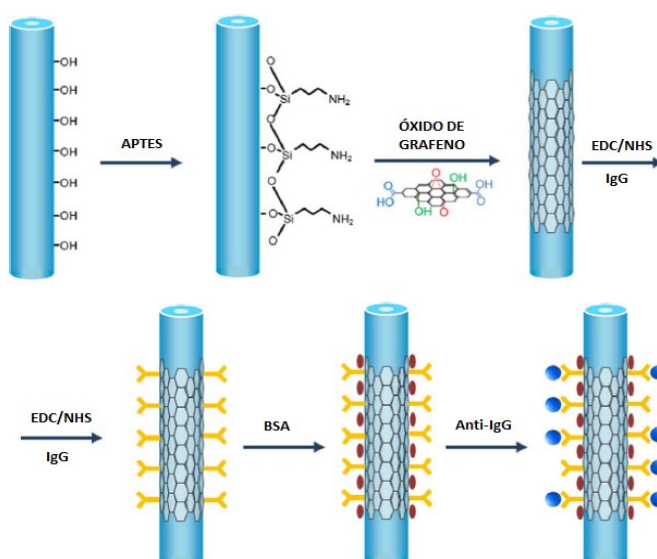
desenvolver sensores químicos e bioquímicos, com monitoramento e quantificação das interações biomoleculares em tempo real, além de ser economicamente viável (CHIAVAIOLI *et al.*, 2017).

Sridevi e colaboradores (SRIDEVI, *et al.*, 2014) apresentaram resultados mostrando que ao revestir EFBGs com nanotubos de carbono, a EFBG se torna um biossensor com alta sensibilidade para detecção da proteína concanavalina A. Em 2015, Sridevi e colaboradores (SRIDEVI, *et al.*, 2015) descreveram sensores baseados em redes revestidas com óxido de grafeno e anticorpos. Estes sensores detectam a presença de antígenos na ordem de 7 ng/mL, dispensando a ligação de um segundo anticorpo funcionalizado para intensificar a resposta do dispositivo. Esta característica é conhecida por *label free*, e suas principais vantagens são a redução dos custos de produção do sensor assim como o tempo de detecção.

Coelho e seus colaboradores (COELHO *et al.*, 2016) descrevem a fabricação e caracterização de um sensor de índice de refração baseado em LPGs revestidas com uma película fina homogênea de óxido de zinco. Os sensores com revestimentos de ZnO de 29 a 145 nm de espessura foram caracterizados e comparados em termos da variação do comprimento de onda e da intensidade das bandas de atenuação, alterando o índice de refração (IR) de 1,300 para 1,600. Uma sensibilidade média do comprimento de onda de aproximadamente 7162 nm/UIR foi alcançada na faixa de IR de 1,440 a 1,456. O dispositivo de detecção de intensidade revestido com filme de ZnO com 87 nm mostra uma sensibilidade linear de 216,4 dB/UIR em uma ampla faixa de IR de 1,340 a 1,420.

Liu e seus colaboradores (LIU *et al.*, 2017), apresentaram uma técnica de funcionalização de redes em fibra com biomoléculas através da adsorção de grafeno em sua superfície. Neste trabalho a FBG passou por um processo de enriquecimento da superfície com grupos (Si-OH) e para a imobilização das biomoléculas sobre o grafeno foi utilizada em uma mistura de N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC) e N-Hydroxysuccinimide (NHS) em uma solução tampão de fosfato (PBS). Esta mistura permite que grupos carboxílicos estejam disponíveis para a ligação com as biomoléculas. Em seguida a fibra foi imersa em uma solução com um anticorpo específico para a funcionalização, e por fim, em uma solução de albumina de soro bovino (BSA - *Bovine Serum Albumin*) para bloquear os sítios ativados evitando a adsorção não específica. Essas etapas do processo de funcionalização são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 - Diagrama do processo de funcionalização da fibra com biomoléculas.



Fonte: Adaptado de (LIU *et al.*, 2017).

O desempenho deste imunossensor *label free* foi avaliado monitorando a ligação da bioafinidade cinética entre Imunoglobulina G (IgG) e a anti - Imunoglobulina G específica (anti-IgG). Os resultados mostraram a capacidade de resposta em tempo real e uma sensibilidade ultra alta com limite de detecção de 7 ng/mL, 10 vezes melhor que o biossensor não revestido. Além disso, no estudo foi possível a reutilização do biossensor, facilitada por um procedimento simples de regeneração baseado na remoção do anti-IgG ligado (LIU *et al.*, 2017).

Um imunossensor baseado em redes de Bragg em fibras óticas corroídas com superfícies modificadas com óxido de grafeno também foi proposto por Wang e colaboradores (WANG *et al.*, 2019). A sensibilidade ao índice de refração, nesse trabalho, foi aumentada em 77,17% utilizando um revestimento com diâmetro de 80µm. O sensor revestido com óxido de grafeno teve então o anticorpo anti-monoclonal BSA (anti-MABs) imobilizado em sua superfície, de modo a realizar a detecção específica para o BSA. A sensibilidade aferida foi cinco vezes maior que a do sensor sem o revestimento da nanoestrutura, com limite de detecção aproximado de 0,165 nM.

Além dos óxidos, outros materiais nanoestruturados também têm sido utilizados no desenvolvimento de biossensores. Um biossensor para a detecção de biomoléculas utilizando uma fibra ótica monomodo com núcleo revestido com nanopartículas à base de MgO foi desenvolvido por Sypabekova e seus colaboradores (SYPABEKOVA *et al.*, 2020). O sensor exibiu uma faixa de sensibilidade de 0,75 nm/UIR até 19,63 nm/UIR para uma faixa de índice de refração de 1,3329 a 1,37649. O biossensor proposto foi testado para a detecção de concentrações de moléculas de trombina onde o limite de detecção

foi de 0,625 $\mu\text{g/mL}$. Ding, Huang, Guan (DING, HUANG E GUAN, 2015) apresentam um biossensor em fibra ótica utilizando nanoesferas de prata funcionalizadas com óxido de silício. Além das nanoesferas este sensor também utilizou nanopartículas de ouro (AuNPs) para gerar uma amplificação por ressonância plasmônica de superfície (SPR - *Surface Plasmon Resonance*). O nanofilme à base de sílica melhora a sensibilidade na detecção da concentração de DNA atingindo 1,388 nm/logM com boa linearidade. Um outro imunossensor para detectar a dengue foi descrito por Camara *et al.* (CAMARA *et al.*, 2013), utilizando fibra multimodo padrão revestida com nanopartículas de ouro funcionalizadas com anticorpo específico. O antígeno da Dengue NS1 foi fisicamente imobilizado nas nanopartículas e o sensor pôde detectar o antígeno NS1 na faixa de 0–1 $\mu\text{g/mL}$ com um limite de detecção de 74 ng/mL, podendo ser utilizado para o diagnóstico da dengue na fase aguda. Marques e colaboradores (MARQUES *et al.*, 2016) utilizaram nanopartículas de ouro para a detecção de estreptavidina. A menor concentração de estreptavidina medida foi de 2,5 nM, sensibilidade de 6,9 nm/ng.mm² e a detecção do sensor de estudo chegou ao limite de 19 pg/mm².

Em 2017, Xu e colaboradores (XU *et al.*, 2017) propuseram um novo método para modificar redes em fibras com nanopartículas de ouro de 20 nm por meio de 3-mercaptoptrimetoxissilano (MPTMS). Ao monitorar o deslocamento do comprimento de onda dos sensores, usando diferentes concentrações de soluções de NaCl para calibrar a sensibilidade do índice de refração (IR), mostram uma melhoria de 150 nm/UIR para 160 nm/UIR.

No trabalho de Caucheteur e colaboradores (CAUCHETEUR *et al.*, 2018) foi relatado o impacto do revestimento de FBGs com nanopartículas de

ouro e posteriormente em sua sensibilidade às citoqueratinas utilizadas como biomarcadores para o diagnóstico de câncer. Os resultados obtidos confirmam que a espessura do revestimento e sua rugosidade determinam o desempenho do biossensor. A melhor configuração é a deposição com aproximadamente 35 nm de espessura, tendo o limite experimental de detecção para as citoqueratinas 1pg/mL. Loyez e colaboradores (LOYEZ *et al*, 2019) apresentaram um sensor baseado em Redes de Bragg com um arranjo particular de nanopartículas de ouro em superfície. O limite de detecção do sensor estudado foi de 1 ng/mL e apresentou especificidade aprimorada.

As nanopartículas também podem ser combinadas com outros materiais para o desenvolvimento de biossensores. Socorro e seus colaboradores (SOCORRO *et al.*, 2015) mostraram a incorporação de nanopartículas de ouro em filmes finos poliméricos para obter um dispositivo de fibra ótica baseado em SPR. O dispositivo resultante mostrou uma alta sensibilidade às mudanças de pH de pH 4,0 para pH 6,0, com uma grande faixa dinâmica e uma resposta muito rápida. Um sensor de fibra ótica de grande núcleo do tipo D baseado no acoplamento de nanopartículas de ouro e filme de ouro foi proposto por Niu e seus colaboradores (NIU *et al*, 2019). O efeito de acoplamento de campo elétrico entre a ressonância de plasmon de superfície do filme de ouro (SPR) e a ressonância de plasmon de superfície localizada de AuNPs (LSPR) pode melhorar a sensibilidade do índice de refração do sensor. Nos resultados experimentais mostraram que a sensibilidade do índice de refração do sensor de fibra ótica revestida com o filme de ouro e as AuNPs atinge 3074 nm/UIR, que é 1,4 vezes maior do que a fibra ótica revestida apenas com o filme de ouro.

Yang e colaboradores (2020) apresentaram um estudo onde um sensor baseado em estrutura de fibra ótica usando óxido de grafeno e nanopartículas de ouro foi produzido e testado para detecção de glicose (YANG *et al*, 2020). A especificidade da sonda do sensor desenvolvida é aumentada pela imobilização com a enzima glicose oxidase, que se oxida apenas na presença de solução de glicose. Os resultados obtidos mostram que o modelo de sensor desenvolvido é altamente sensível para a detecção de concentrações de glicose em corpos humanos com uma sensibilidade de 1,06 nm/mM, na faixa linear com limite de 11 mM, com precisão de autocorrelação de 0,9386.

Em sensores *label free* a imobilização do receptor acontece em uma etapa, não necessitando de um segundo marcador ou anticorpo ancorado para realizar a leitura. Neste tipo de sensor, grupos funcionais existentes nas biomoléculas receptoras são explorados ou modificados para permitir a formação de uma monocamada de moléculas. (CAUCHETEUR, GUO, ALBERT, 2015).

1.2.2 Nanopartículas de Ouro

A nanotecnologia contribuiu para o avanço e aperfeiçoamento do estudo de sensores, assim dispõe-se de uma alternativa interessante como estratégia de identificação eficiente, rápida e com capacidade de detectar baixas quantidades de analito. Dentre os nanomateriais que vêm sendo amplamente utilizados estão as nanopartículas (NPs), que podem ser orgânicas ou inorgânicas, metálicas, magnéticas ou poliméricas (BENTO, 2019; CAMILO, 2019; KHAN, SAEED, KHAN, 2019; PROENÇA, 2019).

Atualmente as pesquisas buscam compreender melhor as propriedades físicas, óticas, químicas, elétricas e magnéticas, que muitas vezes diferem das que o material apresenta em macroescala. Os estudos também estão voltados para os métodos de fabricação que exploram as possibilidades de modificação de superfície (MARQUES, 2013; BENTO, 2019). Em tratando de modificação superficial, é possível realizar uma estabilização eletrostática que permite a interação com cargas do meio e até mesmo entre elas (VIEIRA, 2012). O tamanho, carga, estabilidade, área de superfície e volume disponível na estrutura de nanopartículas também são características úteis para a amplificação do sinal e da sensibilidade da medida aferida (D'ORAZIO, 2003; WU *et al.*, 2007; BOHUNICKY, MOUSA, 2010; MALHOTRA *et al.*, 2012; PERFÉZOU, TURNER, MERKOÇI, 2012; XU, WANG, 2012; MARQUES, 2013; ULIANA *et al.*, 2018; BENTO, 2019; PROENÇA, 2019).

Esses aspectos tem aumentado o interesse no estudo de suas aplicações tecnológicas, incluindo o desenvolvimento de novos dispositivos, em especial os sensores e os biossensores (BENTO, 2019; CAMILO, 2019; PROENÇA, 2019). As nanopartículas podem auxiliar na imobilização de biomoléculas na superfície sensora, levando a uma melhoria significativa no desempenho do dispositivo, aumentando a sua biocompatibilidade, sensibilidade, seletividade e precisão (PERFÉZOU, TURNER, MERKOÇI, 2012; MARQUES, 2013; SHAH *et al.*, 2015, CHAO *et al.*, 2016). A área superficial específica, com a ancoragem de receptores característicos para um determinado analito, aumentam a área de detecção e permitem o desenvolvimento de sensores mais simples, com menores custos e dimensões reduzidas, (CHIKKAVEERIAH *et al.*, 2011; OTIENO *et al.*, 2016).

Em meio a toda a gama de materiais dos quais as nanopartículas podem ser produzidas, o ouro chama a atenção dos pesquisadores devido às propriedades singulares, como a sua alta estabilidade e alta absorvidade molar na região do visível (WAGERS, CHUI, ADEM, 2014; BENTO, 2019), baixa citotoxicidade (TAGHIZADEH *et al.*, 2019), boa biocompatibilidade, ou seja, bioinércia e baixa citotoxicidade (TAGHIZADEH *et al.*, 2019), elevada estabilidade e grande área de superfície ativa (AFSHARAN *et al.*, 2016). Michael Faraday apresentou em 1857, no trabalho intitulado “*The Bakerian Lecture: Experimental relations of Gold (and other metals) to Light*”, as singularidades específicas exibidas por coloides de ouro quando entravam em contato com a radiação luminosa (TU; SUN; GRATTAN, 2012; HABASHI, 2016). Hoje sabe-se que os coloides de nanopartículas de ouro (AuNPs) ao serem irradiados por luz visível, apresentam uma oscilação dos elétrons livres de sua superfície, devido sua interação do campo eletromagnético e absorvem parte da luz visível. Este fenômeno é denominado por efeito de ressonância de plasmon de superfície (do inglês *Surface Plasmon Resonance* – SPR). Devido ao tamanho e forma do material, sofre desvios de comprimento de onda no espectro do UV-Vis (Ultravioleta - visível) (ROCHA, 2008; CRUZ, 2010; CORRÊA, 2015; AMENDOLA *et al.*, 2017; BENTO, 2019).

As condições em que as AuNPs são produzidas influenciam o seu tamanho, forma e, conseqüentemente, as suas propriedades (CAI *et al.*, 2008; MARTÍNEZ-PAREDES, 2009). O método mais comum para sintetizar as AuNPs é através do Método de Turkevitch, que se dá através da redução de ouro em solução aquosa, utilizando citrato de sódio como agente redutor. Este método foi descrito inicialmente por Turkevitch e colaboradores, em 1951 (TURKEVICH,

STEVENSON, HILLIER, 1951). A técnica utiliza ácido cloroáurico (HAuCl_4) e citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), originando nanopartículas de ouro com diâmetro médio de 20 nm (MARTÍNEZ-PAREDES, 2009; CAI *et al.*, 2008; BOISSELIER, ASTRUC, 2009; TURKEVICH, STEVENSON, HILLIER, 1951). A modificação da superfície com citrato de sódio permite a ancoragem de anticorpos (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Essa ancoragem ocorre com grupos funcionais por meio de ligações covalentes ou interações eletrostáticas (CAUCHETEUR, GUO, ALBERT, 2015; JAZAYERI *et al.*, 2016; KHASHAYAR *et al.*, 2017; CAMILO, 2019; TAGHIZADEH *et al.*, 2019). Este tipo de ligação geralmente com compostos de longas cadeias de alquila, com ligações covalentes entre ouro e enxofre, mediadas pelos radicais sulfidríla nos tióis na maioria das vezes. Outras configurações utilizadas são as compostas por radicais carboxilas, amina, ou os radicais hidroxila (CAUCHETEUR, GUO, ALBERT, 2015). Frens, em 1973 (FRENS, 1973), adequou o método de Turkevich, tendo um controle de proporções entre o citrato de sódio e o composto de ouro, obtendo nanopartículas de ouro cujo tamanho variou de 16 a 147 nm. É neste método que se baseiam vários trabalhos desenvolvidos atualmente (MARTÍNEZ-PAREDES, 2009; CAI *et al.*, 2008).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo analisar o efeito que nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio ($\text{AuNPs-Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) sobre a

sensibilidade de redes de Bragg corroídas. Tais nanopartículas são de grande interesse no desenvolvimento de imunossensores.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Produzir sensores baseados em EFBGs gravadas em fibras óticas monomodo;

- Obter dispersões coloidais estáveis de nanopartículas de ouro a partir do método de Turkevich, utilizando citrato de sódio como agente de estabilização e redução (AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$).

- Caracterizar a solução aquosa de AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ por meio de espectroscopia de absorção UV-visível (UV-vis), Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering - DLS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

- Caracterizar os filmes formados pelas AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ produzidos por *drop-casting* com a dispersão coloidal empregando a técnica de perfilometria;

- Caracterizar a sensibilidade do sensor EFBG ao índice de refração, antes e após a deposição de AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ sobre a superfície do sensor.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão tratados os fundamentos teóricos da propagação em fibras óticas e os princípios de funcionamento das redes de Bragg em fibras, conceitos necessários à compreensão dos sensores desenvolvidos nesse trabalho.

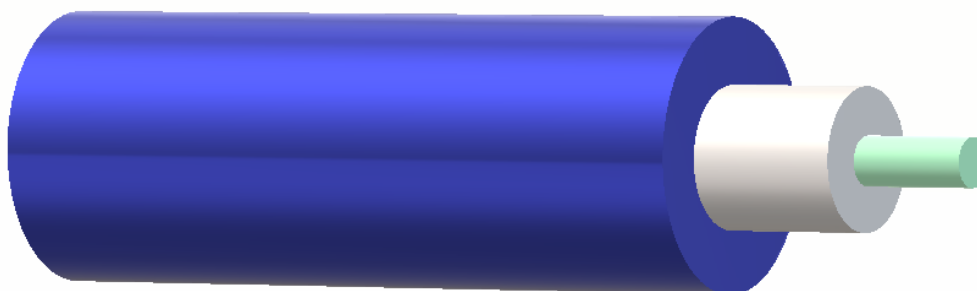
2.1 Fibras óticas

As fibras óticas, elemento central no sistema de comunicações óticas e também muito utilizadas em dispositivos de sensoriamento ótico, em geral são guias de ondas cilíndricos, formados de material dielétrico, com dimensões microscópicas, análogas à um fio de cabelo.

Nas fibras óticas a luz é confinada e transmitida ao longo de suas extremidades, e pode ser guiada nas regiões do visível e infravermelho. As fibras óticas são formadas por duas estruturas conhecidas como núcleo e casca. As fibras compostas de sílica pura ou dopada são as mais utilizadas em sistemas de comunicações óticas. Essa dopagem pode alterar algumas propriedades da fibra, como o índice de refração do núcleo, sendo o elemento de dopagem mais comum o germânio. Tendo o índice de refração do núcleo maior que o da casca, satisfazendo as condições para a reflexão interna total, o núcleo mantém a luz confinada e guiada ao longo da direção de propagação (CHERIN, 1983). Além do núcleo e da casca, numa estrutura simplificada, a fibra ótica apresenta uma terceira camada, chamada de capa, a qual serve para aumentar a sua robustez mecânica e proporcionando também uma maior flexibilidade ao guia (CHERIN,

1983; HECHT, 2001; THÉVENAZ, 2011). Essa estrutura composta por núcleo, casca e capa é mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Desenho esquemático da estrutura de uma fibra ótica convencional. Representado em verde o limite do núcleo, em cinza o contorno da casca e em azul o contorno da capa protetora.



Fonte: Autoria própria (2019).

As fibras óticas podem ser produzidas em diversos diâmetros, entretanto, as fibras padrões para telecomunicação possuem o diâmetro do núcleo e da casca tipicamente da ordem de 8 μm e 125 μm , respectivamente. Com padrão, o índice de refração do núcleo (n_1) é ligeiramente maior que o índice de refração da casca (n_2) devido dopagem no núcleo (CHERIN, 1983).

A capacidade de transporte de informação de uma fibra ótica é determinada pelas suas propriedades materiais e geométricas. Essas propriedades associadas a frequência da radiação transmitida determinam as propriedades modais da fibra. Ao propagar-se na fibra ótica, tanto o campo elétrico quanto o magnético apresentam diferentes perfis na direção radial, cada um desses perfis são conhecidos como modos de propagação. De acordo com a quantidade de modos permitidos, as fibras são separadas em duas classes, as monomodo e as multimodo (AGRAWAL, 1997; DALY, 1984).

As fibras óticas podem ainda ser classificadas de acordo com o perfil de índice de refração, sendo de índice gradual ou de índice degrau. As de índice

gradual possuem índice de refração do núcleo variando proporcionalmente ao raio, assumindo maior valor no centro do núcleo, decaindo até a interface núcleo-casca, assumindo o valor do índice de refração da casca, ou seja, tem um decaimento gradativo do índice de refração (DALY, 1984; LIU, 2005). Já nas fibras de índice degrau, o índice de refração é constante dentro do núcleo da fibra e tem uma variação brusca na interface núcleo-casca, assumindo o valor do índice de refração da casca (AGRAWAL, 1997; DALY, 1984).

O confinamento da luz no núcleo da fibra ótica permite que ela percorra grandes distâncias com baixas perdas de potência, esse confinamento pode ser explicado de duas formas. A primeira forma é através de ótica geométrica usando, a reflexão total da luz descrita pela lei de Snell:

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

onde θ_1 e θ_2 são o ângulo de incidência e de refração, respectivamente, e n_1 e n_2 são os índices de refração do núcleo e da casca, respectivamente.

Quando a luz guiada em um meio transparente encontra a superfície de um segundo meio também transparente, mas com índice de refração diferente parte de sua intensidade pode ser refratada. Caso o ângulo de incidência seja maior que o ângulo crítico, a luz não penetra neste segundo meio, sendo refletida totalmente. Nessa abordagem os modos podem ser compreendidos como raios de luz que propagam-se com diferentes ângulos de incidência na interface núcleo-casca. Para que exista o confinamento total da luz em um guia de onda a condição $n_2 < n_1$ deve ser satisfeita. Definimos assim o ângulo crítico θ_c , ou seja, o menor ângulo a partir do qual existe a reflexão total da luz:

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2)$$

Um parâmetro relacionado ao intervalo de ângulos sobre os quais o sistema pode receber ou emitir luz, ou seja, o poder de captação de luz da fibra para propagação desta no guia, é conhecido como Abertura Numérica (THÉVENAZ, 2011). A Abertura Numérica (NA) também é um parâmetro dado para a relação entre os índices de refração do núcleo e da casca da fibra. A NA é definida como (THÉVENAZ, 2011):

$$NA = n_1 \sen \theta_c = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (3)$$

Assim, se houver variação nos índices de refração do núcleo e da casca, ou variação do ângulo crítico, haverá variação do número de modos permitidos na fibra.

O modo só existe no interior do guia de onda quando a condição de guiamento é satisfeita e essas dependem da geometria e das propriedades do guia. O número de modos aceitáveis em uma fibra ótica é dado a partir de um parâmetro chamado de *número V*, que depende do diâmetro, dos índices de refração do núcleo e da casca do guia de onda e do comprimento de onda da luz guiada (THÉVENAZ, 2011). Esta relação é expressa por:

$$V = \frac{2\pi a}{\lambda} NA \quad (4)$$

onde a é o raio da fibra, λ é o comprimento de onda da luz guiada.

Essa análise mostra que além da variação dos índices de refração e ângulo crítico, o raio da fibra influencia no número de modos permitidos. Se considerarmos um diâmetro pequeno, limita-se a entrada de raios luminosos, podendo selecionar apenas uma possibilidade de propagação, definindo como fibra monomodo. Se esse diâmetro é maior, pode admitir a entrada de vários raios, com diferentes possibilidades de propagação, assim a fibra se torna multimodo. Além disso a redução do diâmetro da casca ou sua remoção completa associada a mudança do meio que circunda o guia irá alterar completamente as condições de guiamento, podendo levar a situação em que nenhum modo seja guiado. Por exemplo quando n_2 se igual a n_1 a abertura numérica é igual a zero assim como o número de modos, essa é uma condição limitante para aplicações no sensoriamento de índice de refração.

A segunda maneira de analisar a propagação em uma fibra ótica e a existência dos modos é através da teoria eletromagnética. As equações de Maxwell, considerando um meio transparente, isotrópico, livre de cargas e não magnetizável, são:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (6)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (8)$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico, \mathbf{H} é o campo magnético, $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$, $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$, μ e ε são a permeabilidade magnética e a permissividade elétrica do meio, respectivamente. A partir dessas equações, devidamente arranjadas, podemos

obter uma equação de onda que descreve a propagação das ondas eletromagnéticas (CHERIN, 1983):

$$\nabla^2 \Psi = \mu\epsilon \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (9)$$

onde Ψ representa o vetor campo elétrico ou vetor campo magnético. Essa equação de onda prevê a existência de ondas eletromagnéticas, que se propagam no vácuo ou em meios materiais com velocidade definida como:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}} \quad (10)$$

A partir das equações (5) e (6) é possível escrever a função Ψ em termos das componentes transversais x e y dos campos em função da componente z ao longo da propagação. Ao rearranjar a equação, obtêm-se uma parte referente a dependência temporal e a outra referente a dependência espacial, o que resulta na equação de Helmholtz (CHERIN, 1983). Considerando que a propagação ao longo de z é harmônica e o operador ∇^2 em 2D a equação de onda pode ser escrita como:

$$\nabla_{xy}^2 \Psi = -(\beta^2 + k^2) \Psi \quad (11)$$

onde β é a constante de propagação do modo, e $k^2 \stackrel{\text{def}}{=} \omega^2 \mu\epsilon$ (CHERIN, 1983).

Considerando a forma funcional proposta para a componente z como $e^{i\beta z}$ e utilizando as equações de Maxwell em coordenadas cilíndricas podemos chegar a (CHERIN, 1983):

$$Er = \frac{-i}{\tilde{k}^2} \left(\beta \frac{\partial E_z}{\partial r} + \omega \mu \frac{1}{r} \frac{\partial Hz}{\partial \phi} \right) \quad (12)$$

e

$$E\phi = \frac{-i}{\tilde{k}^2} \left(\beta \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \phi} + \omega \mu \frac{\partial Hz}{\partial r} \right) \quad (13)$$

onde $\tilde{k}^2 = \beta^2 + \omega^2 \mu \epsilon$. 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 , considerando o campo finito no núcleo da fibra. As funções de Bessel são as soluções possíveis para os campos no núcleo (CHERIN, 1983):

$$E_{z1} = A J_\nu(\tilde{k}r) e^{i\nu\phi} \quad (14)$$

e

$$H_{z1} = B J_\nu(\tilde{k}r) e^{i\nu\phi} \quad (15)$$

Para a casca, considerando que o campo deve decair exponencialmente com o aumento do raio, na forma $e^{-\alpha r}$, podemos escolher as funções modificadas de Hankel de primeira espécie para descrever os campos (CHERIN, 1983):

$$E_{z2} = C H_\nu^{(1)}(i\alpha r) e^{i\nu\phi} \quad (16)$$

e

$$H_{z2} = D H_\nu^{(1)}(i\alpha r) e^{i\nu\phi} \quad (17)$$

onde $\alpha^2 = \beta^2 - k^2$ e A, B, C e D são constantes a serem determinadas e ν é um inteiro que representa a ordem azimutal. As combinações entre as funções de Bessel e Hankel descrevem as diferentes distribuições das componentes radiais dos campos, que são os modos de propagação possíveis.

Aplicando as condições de contorno, na qual as componentes tangenciais dos campos E e H devem ser contínuas na interface, chegamos na equação característica do guia (CHERIN, 1983):

$$\left[\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \frac{a\alpha}{k} \frac{J'_\nu(ka)}{J_\nu(ka)} + i\alpha a \frac{H_\nu^{(1)'}(i\alpha a)}{H_\nu^{(1)}(i\alpha a)} \right] \left[\frac{a\alpha^2}{k} \frac{J'_\nu(ka)}{J_\nu(ka)} + i\alpha a \frac{H_\nu^{(1)'}(i\alpha a)}{H_\nu^{(1)}(i\alpha a)} \right] = \left[\nu \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1 \right) \frac{\beta k^2}{k^2} \right]^2 \quad (18)$$

A solução dessa equação permite determinar β e α . Os valores possíveis de β definem os parâmetros para a propagação e estão relacionados aos índices de refração efetivo dos modos. Se as constantes de propagação forem calculadas desta forma, os modos guiados devem satisfazer a seguinte condição (CHERIN, 1983):

$$n_2 k_0 < \beta < n_1 k_0 \quad (19)$$

A equação 19 mostra que existe um intervalo para β onde há propagação efetiva da onda. Ao reorganizar a equação, obtemos a equação para β/k_0 que é dimensionalmente equivalente ao índice de refração, ao qual chamamos de índice de refração efetivo da fibra, $\frac{\beta}{k_0} = n_{eff}$. Desta forma (CHERIN, 1983):

$$n_2 < n_{eff} < n_1 \quad (20)$$

A equação (20) mostra que o índice efetivo dos modos guiados está dentro de um intervalo limitado pelo índice do núcleo e o índice externo ao núcleo. O modo fundamental é aquele que está presente em todos os guias e possui o valor mais próximo ao do núcleo.

2.2 Fotossensibilidade

A fotossensibilidade refere-se à alteração permanente do índice de refração do núcleo induzida pela exposição à radiação com intensidade e comprimento de onda específicos, os quais dependem do material (OTHONOS, KALLI, 1999). Esta propriedade, que se deve ao efeito fotorrefrativo, foi demonstrada pela primeira vez por Hill em 1978, durante seu experimento utilizando uma fibra de sílica dopada com germânio que foi iluminada por um laser de argônio no espectro visível (HILL, *et al.* 1978).

A fotossensibilidade das fibras óticas propicia a fabricação de redes de difração, que são obtidas pela alteração periódica e permanente do índice de refração ao longo do eixo núcleo. Quando um material fotossensível é iluminado por um padrão de franjas, portadores de carga gerados pela excitação dos fótons migram das regiões iluminadas para as regiões escuras. Elétrons do nível de impurezas podem absorver a energia de um fóton e ir para a banda de condução. Na banda de condução os elétrons são livres para se mover até serem reintegrados. Durante a difusão os elétrons podem se redistribuir, devido a deficiência de elétrons criada, voltando ao nível de impurezas. Com essa

reconfiguração, densidade e coeficiente de absorção são alterados (KASHYAP, 1999).

Os efeitos da polarizabilidade não linear induzida na fibra podem ser avaliados a partir da equação que define a variação do índice de refração devidos a exposição a radiação (KASHYAP, 1999):

$$\Delta n = \frac{1}{2n_0} (\chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2) \quad (21)$$

onde Δn é o índice de refração induzido devido ao termo $\chi^{(3)}$ da suscetibilidade que implica na mudança permanente do índice de refração e $\chi^{(2)}$ é responsável por descrever a fotorefratividade que induz uma mudança local no índice de refração, mas que para o vidro é igual a zero.

Apesar da fotossensibilidade característica já ser suficiente para a inscrição de redes de Bragg em fibras óticas, técnicas capazes de aumentar a eficiência desse método foram elaboradas. O método mais usado para isso é o processo de hidrogenação, que consiste em submeter as fibras a uma atmosfera de alta pressão de hidrogênio, fazendo-o difundir para o núcleo da fibra. Esta é uma técnica relativamente simples e permite gravar redes de Bragg com um menor tempo de exposição da fibra e utilização de potências menores do laser (OTHONOS, KALLI, 1999; KASHYAP, 1999). Devido à alta mobilidade do hidrogênio, estas fibras devem ficar armazenadas em uma atmosfera de hidrogênio de alta pressão ou a baixas temperaturas até a utilização na gravação das redes, pois isto evita a difusão do hidrogênio para fora da fibra (OTHONOS, KALLI, 1999; KASHYAP, 1999).

2.3 Redes de Bragg

As Redes de Bragg em fibras óticas (*Fiber Bragg Gratings* - FBG) são a classe mais conhecida dos dispositivos fotorefrativos. Em essência, as FBG são variações periódicas no índice de refração do núcleo da fibra ótica (OTHONOS e KALLI, 1999). Essas variações podem ser criadas a partir da incidência de radiação UV de grande intensidade no núcleo da fibra ótica.

O acoplamento da grade é um fenômeno ressonante que ocorre apenas em comprimentos de onda específicos nas configurações guiadas, ou seja, diferentes modos da fibra são acoplados em diferentes comprimentos de onda.

A exposição ao padrão de interferência UV que gera uma perturbação periódica no índice de refração, influenciando o índice de refração efetivo dos modos na região da rede, descrito na equação 22 (KASHYAP, 1999):

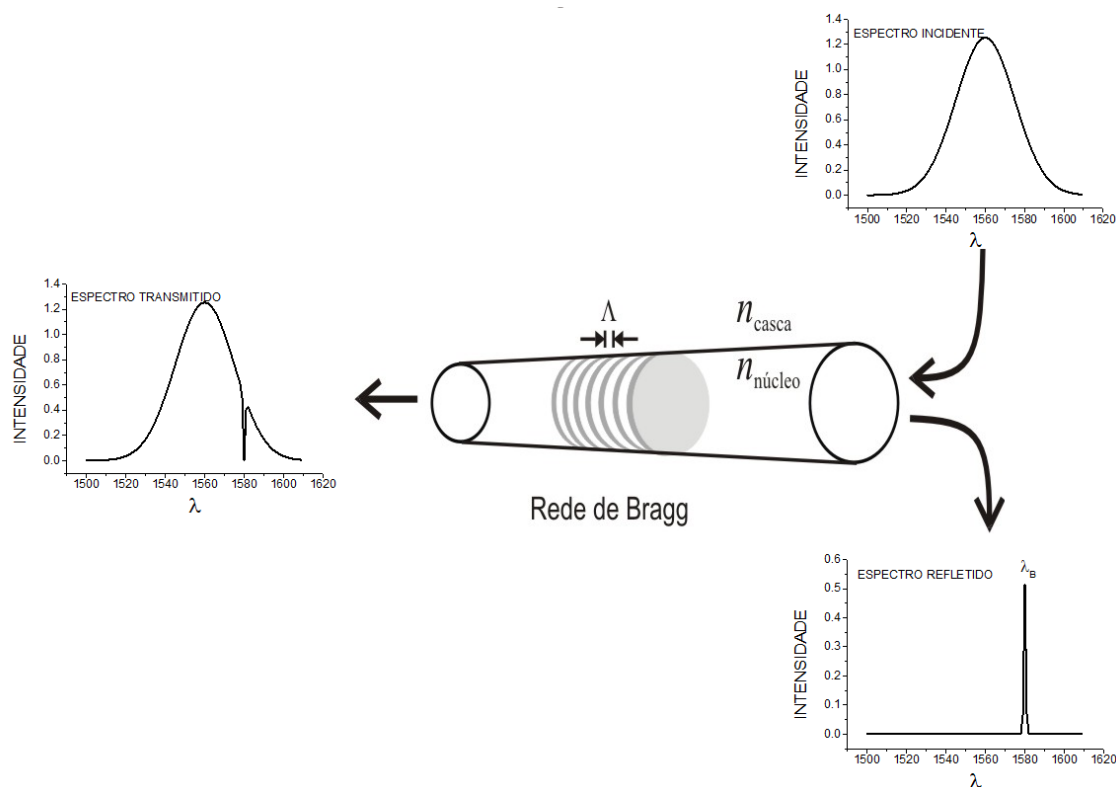
$$\delta_{neff}(z) = \bar{\delta}_{neff}(z) \left\{ 1 + S \cos \left[\frac{2\pi z}{\Lambda} + \varphi(z) \right] \right\} \quad (22)$$

onde S é a visibilidade das franjas, Λ é o período da rede, $\varphi(z)$ computa o *chirp* da rede (variação do período da rede) e $\bar{\delta}_n$ é a mudança do índice médio na região da rede.

Esse padrão faz com que o núcleo da fibra acople luz do modo fundamental para modos contra-propagantes em comprimentos de onda discretos e específicos nas configurações guiadas (KERSEY *et al.*, 1997, CAUCHETEUR, GUO, ALBERT, 2015). Dessa forma, ao iluminar uma fibra ótica que contém uma FBG com uma fonte de luz de banda larga, com todas as condições de conservação de energia satisfeitas, um pico de reflexão se forma

de acordo com os parâmetros de gravação da rede e da fibra ótica usada (OTHONOS, 1997). Portanto, ao atingir a região da rede, um comprimento de onda específico do sinal ótico é refletido e os demais são transmitidos. A Figura 3 representa uma rede de Bragg sendo iluminada por uma fonte de luz de banda larga. Nesta figura também estão representados os espectros de incidência, o de reflexão, centrado no comprimento de onda de Bragg λ_B , e o espectro de transmissão.

Figura 3 – Representação dos espectros incidente, transmitido e refletido por uma rede de Bragg em fibra ótica.



Fonte: Autoria própria (2020).

Esse comprimento de onda refletido, conhecido como comprimento de onda de Bragg (λ_B), depende diretamente do índice de refração efetivo (n_{eff}) e do período da rede (Λ), que é o espaçamento entre cada plano do padrão de

interferência gravado no núcleo. Essa relação pode ser expressa pela equação 23:

$$\lambda_B = 2 n_{eff} \Lambda \quad (23)$$

Assim, se o período da rede e/ou o índice de refração efetivo sofrer alterações, o λ_B apresentará um deslocamento espectral. Pode-se variar esses parâmetros da fibra alterando a temperatura e/ou deformando-a. A equação 24 descreve a relação entre a variação do comprimento de onda refletido com a variação desses parâmetros:

$$\Delta\lambda = 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial l} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial l} \right) \Delta l + 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T \quad (24)$$

O primeiro termo na equação (24) representa o efeito da deformação e o segundo termo da equação representa o efeito da temperatura sobre a rede. Com a deformação da fibra e a expansão térmica, o espaçamento da rede e o índice de refração sofrem alterações.

Redes gravadas em fibras com alta fotossensibilidade ou hidrogenadas podem acoplar luz para modos de casca. Como a casca não apresenta boas condições de guiamento, a luz é perdida ao longo da propagação. Ao alterar as condições de contorno do núcleo da fibra, reduzindo o diâmetro da casca, modificamos o comprimento de onda de Bragg, pois o campo evanescente passa a interagir com o meio externo e dessa forma o índice de refração do meio tem influência sobre o índice de refração efetivo.

Como o comprimento de onda da rede de Bragg depende do índice de refração efetivo, este dispositivo pode ser utilizado como transdutor para este parâmetro. Essas mudanças causarão uma variação no comprimento de onda, expresso pela equação 25:

$$\Delta\lambda_B = 2\Lambda\eta_p\Delta_n \quad (25)$$

onde, η_p é a fração da potência total do modo fundamental que se propaga na região externa a fibra e Δ_n é a diferença entre o índice de refração da casca e o índice de refração do meio externo. Essa condição de redução da casca da fibra proporciona a uma maior sensibilidade ao índice de refração, uma das preocupações sobre o desenvolvimento dos sensores. Essa redução pode ser obtida pelo processo de corrosão (DONG *et al.*, 1995).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é descrita a metodologia empregada para o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente serão apresentados os métodos utilizados para a produção dos sensores, tratando do processo de gravação das redes de Bragg e da técnica de corrosão da casca da fibra ótica. Em seguida, discute-se o processo de síntese das nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio pelo método de Turkevich. Também são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar as propriedades óticas e morfológicas de filmes formados a partir da deposição do coloide de nanopartículas em lâminas de vidro. As técnicas de espectroscopia UV-visível (UV-vis), Espalhamento Dinâmico de Luz (Dynamic Light Scattering - DLS), microscopia eletrônica de Transmissão (MET) e perfilometria foram utilizadas nas caracterizações citadas. Ademais, é descrito o método de deposição das nanopartículas nas EFBGs, como procedimento de funcionalização de superfície. Por fim discute-se ainda as caracterizações do sensor, tratando do processo de preparação de amostras de diferentes concentrações para a caracterização da sensibilidade ao índice de refração, antes e após deposição das AuNPs. Também é abordado o processo empregado para a caracterização da sensibilidade térmica do sensor. As atividades foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Fotônica MULTI-FOTON, no laboratório de Bio-Optoeletrônica, localizados no campus Curitiba da UTFPR.

3.1 Produção e corrosão de redes de Bragg

Neste trabalho foram utilizados trechos de aproximadamente 20 cm de uma fibra ótica monomodo padrão (Fibracem) com estrutura formada por uma casca de raio $r_c = 125 \mu\text{m}$ e núcleo com raio $r_n = 9 \mu\text{m}$, compatível com o padrão G.652 (recomendação que trata das características geométricas). Esses trechos passaram pelo processo de hidrogenação, que consiste em deixá-los expostos ao gás de hidrogênio em alta pressão para melhorar a fotossensibilidade da rede. O processo de hidrogenação foi realizado inserindo trechos de aproximadamente 1 m fibra em uma câmara contendo hidrogênio sob uma pressão de 100 atm por um período de uma semana. Após a retirada da câmara, esses trechos foram segmentados em pedaços menores de 20 cm.

Os trechos de fibra ótica hidrogenados passaram por um aquecimento a 200 °C, em cerca de 5 cm da extremidade da fibra para que o processo de emenda não gerasse bolhas devido à presença de hidrogênio. Após o aquecimento foram conectorizados a um cordão ótico monomodo, que é um cordão ótico com um conector FC/PC. Essa emenda é realizada para a conexão da rede ao sistema de interrogação. Para a realização da emenda foi utilizado um alicate decapador de fibra ótica, para a retirada do revestimento secundário (capa) e primário (acrilato) do *pigtail* (cabo de extensão ótico) e dos trechos de fibra ótica a serem conectados. Após este procedimento, o qual demanda muito cuidado para não quebrar a fibra, foi feita uma limpeza utilizando lenços embebidos em álcool isopropílico, para que não permaneçam resíduos de acrilato. As duas partes são clivadas, com o clivador Ct-30 da FUJIKURA, com corte reto de 90° perpendicular ao diâmetro da fibra, dando condições próprias

para emenda. Em uma máquina de fusão FSM-50s da FUJIKURA, o trecho de fibra que contém a rede e o *pigtail* são fixados e fundidos por meio da formação de arcos fotovoltáicos que aquecem as fibras a elevadas temperaturas. O equipamento permite o acompanhamento do alinhamento e da fusão por um monitor. Além disso, o equipamento faz o teste de tração da conexão e ao final dá as informações sobre as perdas (em dB) da mesma.

A gravação das redes de Bragg na fibra ótica foi realizada através 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 de fase utilizada foi fabricada pela Ibsen Photonics, sem *chirp*, com passo de 1.064,9 nm, gerando um padrão de interferência com comprimento de onda central aproximado de 1540 nm. Os parâmetros de gravação utilizados no laser foram 250 Hz (taxa de repetição), energia por pulso 1,5 mJ, controlados pelo programa Unbenannt - Start PC – Control, em um tempo de exposição de aproximadamente 40 segundos. O tempo de exposição foi determinado observando a taxa de crescimento do espectro da rede hidrogenada, quando sua refletividade deixava de aumentar, o processo de gravação era finalizado.

O sistema de interrogação utilizado para monitorar a gravação foi composto por um analisador de espectro ótico, um circulador ótico de três portas e uma fonte de emissão espontânea amplificada. O analisador de espectro ótico utilizado foi o *Optical Spectrum Analyser* (OSA) Yokogawa, modelo AQ6375, operando na região do infravermelho faixa de 1200 a 2400 nm e com estabilidade em comprimento de onda de ± 5 pm, com a resolução durante o processo de 0,05 nm. O circulador ótico de três portas fabricado pela THORLABS modelo 6015-3-Fc, projetado para operar com cordões óticos

monomodo, faixa entre 1525 e 1610 nm, com perda de inserção típica de 0,8 dB e a fonte de emissão espontânea amplificada (ASE - *Amplified Spontaneous Emission*) fabricada pela Amonics modelo ALS-10-M, sendo dotada de alta densidade espectral e estabilidade, emitindo entre 1526 nm e 1566 nm, com potência de saída de 10 dBm (10 mW) e com estabilidade de $\pm 0,05$ dB (8 horas).

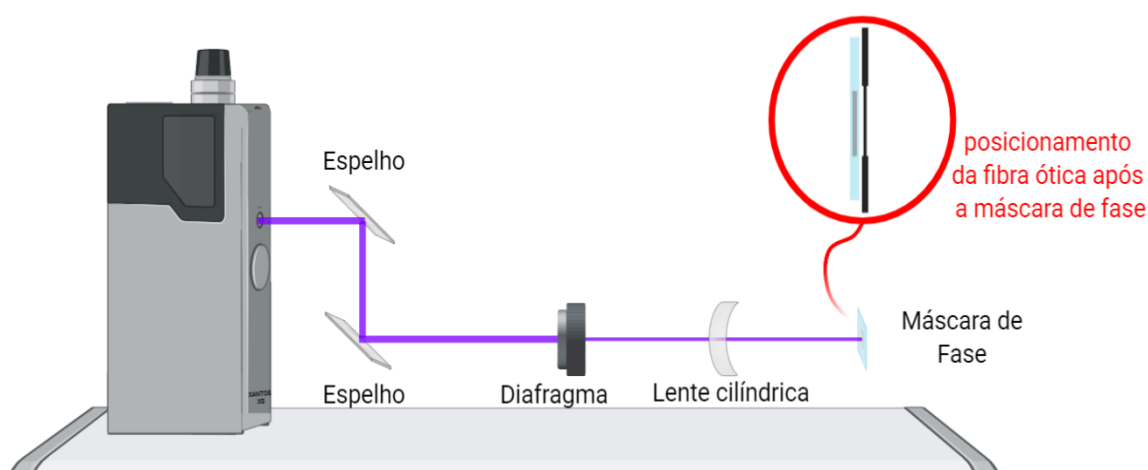
O processo de gravação consiste em alinhar o feixe laser paralelamente à mesa ótica e na altura da máscara de fase utilizando dois espelhos para o UV para direcionamento do feixe, ao modo de um periscópio. Um diafragma posicionado ao longo da trajetória do feixe é utilizado para selecionar a parte mais homogênea do perfil gaussiano do feixe e uma lente cilíndrica é utilizada para alterar o perfil circular do feixe para um padrão linear e focalizar o feixe sobre a fibra. A máscara de fase é posicionada entre a lente cilíndrica e a fibra de modo que o feixe forme um padrão de interferência sobre a fibra. Todo este sistema é montado sobre uma mesa ótica com um sistema pneumático para a absorção de vibrações mecânicas. Uma das vantagens deste tipo de gravação é evitar perturbações ao longo do caminho ótico no ar, o que pode levar a degradação do padrão de interferência em decorrência do tempo.

O trecho de fibra ótica conectado ao sistema de interrogação foi posicionado na horizontal, fixado em uma mesa de posicionamento e regulação manual. Um trecho de cerca de 1 cm do acrilato é removido e é posicionada atrás da máscara de fase sobre o perfil linear do feixe. O alinhamento da fibra e do feixe laser é verificado pelo padrão fosforescente do feixe espalhado pela fibra sobre uma folha de papel sulfite branco.

Assim, o feixe de luz direcionado pelos espelhos atravessa a máscara de fase com grande intensidade e focalizado, gerando um padrão de

interferência sobre a fibra ótica, modificando o índice de refração do núcleo com o mesmo padrão periódico gerado pela máscara de fase. Na Figura 4 apresenta-se um esquema ilustrativo da gravação.

Figura 4 - Configuração de gravação das redes de Bragg na fibra ótica. Representado o laser ArF, os dois espelhos de direcionamento do feixe de luz, diafragma, lente cilíndrica e máscara de fase. Destacado na imagem está a representação do posicionamento da fibra ótica ao lado da máscara de fase.

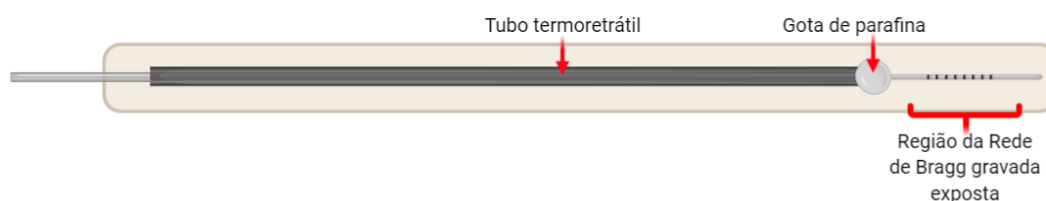


Fonte: Autoria própria (2020).

Após a gravação, a FBG foi submetida ao processo de corrosão, com o intuito da diminuição do diâmetro da fibra, para a obtenção de um sensor de índice de refração. A corrosão é monitorada pelo mesmo sistema de interrogação utilizado na gravação das redes. Nesta etapa, retira-se mais 1,5 cm da camada de acrilato acima do trecho que passou pela gravação e posterior limpeza com álcool isopropílico para remover eventuais resíduos de acrilato. O trecho então foi fixado individualmente em uma haste de PVC (18 cm/1 cm) com um tubo termoretrátil, previamente limpo com um lenço de papel e álcool isopropílico, de maneira que apenas a região sem acrilato ficasse exposta. Ao final do tubo termoretrátil, próximo à região da rede, é depositado uma gota de parafina, para evitar que os gases produzidos no processo exotérmico da corrosão entrem no

tubo termoretrátil e fragilize parte da fibra que não deve ser corroída. A Figura 5, apresenta um desenho esquemático da haste de PVC utilizada no processo de corrosão.

Figura 5 - Representação da haste de fixação da fibra ótica com rede de Bragg, utilizada no processo de corrosão.



Fonte: Autoria própria (2020).

O processo de corrosão da fibra consiste em quatro etapas: imersão em solução de ácido fluorídrico (HF) 40% v/v, mudança da fibra para um ácido com menor concentração, neutralização da corrosão em solução de NaOH 1 mol/L e lavagem em água deionizada. A primeira etapa de corrosão em HF a 40% ocorria em aproximadamente 127 minutos e a etapa de corrosão lenta dura aproximadamente 5 minutos. O monitoramento do processo de corrosão foi realizado através do deslocamento do comprimento de onda. Devido a variações de temperatura e/ou diminuição da concentração do HF a taxa de corrosão pode sofrer mudanças de um processo para outro. Contudo o deslocamento total em comprimento de onda não depende da taxa, mas apenas do diâmetro final da fibra. Desta forma o monitoramento do comprimento de onda ao longo do processo torna-se um método adequado para avaliar a redução da casca pois durante o procedimento esse parâmetro só irá depender do diâmetro da casca. Neste trabalho o processo de corrosão foi finalizado após observar-se um deslocamento total de 4 nm. Após esse deslocamento, inicia-se a segunda etapa

na qual a haste com a rede era retirada do HF e imersa em água por 30 s, e posteriormente em NaOH por 5 minutos para neutralização da corrosão. A última etapa consistia em três lavagens da rede em água deionizada, por 10 minutos cada. Ao fim do procedimento de corrosão, a fibra foi mantida na haste para secagem em temperatura ambiente. Todo o processo de corrosão foi realizado em uma capela de exaustão de gases, sob temperatura constante (22°C) monitorada por termômetro digital com precisão de $\pm 0,1$ °C, mantida por um equipamento de condicionamento de ar. Também foram utilizados os EPIs necessários, como luvas de PVC e jaleco de tecido de algodão.

A medida do diâmetro da fibra após a corrosão foi realizada com o microscópio fabricado pela OLYMPUS, modelo BX51RF, que possui um conjunto de lentes para a magnificação de 5, 20, 50 e 100 vezes. Uma câmera da MEDIA CYBERMETICS, modelo CoolSNAP-Pro cf COLOR, acoplada ao microscópio e faz interface com um computador, possibilita a realização de medidas de dimensões na ordem de micrometros através do programa Image-Pro Plus. Esse programa fornece uma magnificação de 10 vezes sobre a imagem recebida, gerando uma magnificação de 50, 200, 500 e 1000 vezes em relação ao tamanho original. Este equipamento pertence ao Grupo de Materiais (GRMAT) do departamento de Mecânica da UTFPR Curitiba, Sede Ecoville.

3.2 Síntese e Caracterização das Nanopartículas de Ouro

As nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio (AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) foram escolhidas devido a possibilidade de ancoragem de biomoléculas na superfície das mesmas. Os grupos carboxílicos livres na

superfície das AuNPS possibilitam a ligação covalente com o grupo amina, livre em anticorpos.

As AuNPs sintetizadas com citrato de sódio foram preparadas pela redução do sal de ouro 0,01% em H₂O na presença de citrato de sódio 0,1% em H₂O, seguindo o método de Turkevich (TURKEVICH, STEVENSON, HILLIER, 1951). Esta síntese foi realizada no Laboratório de Bioanalítica e Eletroanalítica – LABiE do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos campus de São Carlos coordenado pelo Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria.

O Método de Turkevich consiste na redução de ouro da forma de ácido cloroáurico (HAuCl₄) com a adição de citrato de sódio (Na₃C₆H₅O₇). Utiliza-se 5 mg de HAuCl₄ dissolvidos em 50 mL de água contida em um becker, submetidos a agitação constante e aquecimento até a ebulição da solução. Em seguida, a solução de 5 mg de citrato de sódio em 5 mL de água deionizada foi adicionada rapidamente à primeira solução e mantido sob agitação e aquecimento por 15 minutos, até que a solução mudou de cor com a adição do citrato de sódio entre cinza, púrpura e vermelho. Após, retirou-se do aquecimento e manteve-se sob agitação por mais 30 minutos. As suspensões coloidais foram armazenadas ao abrigo da luz, em um refrigerador (4°C).

A espectroscopia UV-Vis é uma forma de caracterizar os coloides que foram produzidos pois apresenta os comprimentos de onda onde há absorção de luz pela amostra. Este processo é capaz de explicar a coloração do coloide produzido, onde a intensidade da cor pode variar de acordo com o tamanho médio das nanopartículas em suspensão (VIEIRA, 2012; KHAN, SAEED, KHAN, 2019). Dentro do equipamento uma luz passa pela amostra e é direcionada a um detector. As amostras foram preparadas misturando água bidestilada e o coloide

resultando em um volume final de 2 mL. A caracterização ótica da solução foi realizada com um espectrômetro *Ocean Optics Modelo USB2000 +* na faixa de 200 a 1000 nm com resolução variando de 2 nm a 0,1 nm. Estas medidas foram realizadas no laboratório FotoNanoBio do Departamento Acadêmico de Física da UTFPR campus Curitiba.

A técnica DLS permite determinar o tamanho médio, distribuição de tamanhos e formas das nanopartículas através do movimento browniano e efeito Doppler causado por um feixe de laser. Um feixe de luz com comprimento de onda bem definido ao atingir uma partícula em movimento sofre uma alteração de energia e, por consequência, do comprimento de onda da luz espalhada (SAKHO *et al.*, 2017). Para estas medidas, 2 mL de coloide contendo água bidestilada e as nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio foram colocados em um *Microtrac Nanotrac Ultra*, determinando o tamanho hidrodinâmico das nanopartículas em suspensão. Estas medidas foram realizadas no laboratório FotoNanoBio do Departamento Acadêmico de Física da UTFPR campus Curitiba.

Uma forma de observar diretamente as nanopartículas produzidas é através do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). Esta técnica possui uma resolução maior que a fornecida pela Microscopia Eletrônica de Varredura, geralmente sendo possível observar as nanopartículas menores que 5 nm. O procedimento para a preparação da amostra é depositar 2 μ L do coloide de nanopartículas de ouro na grade específica do aparelho e deixado secar. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar utilizando um microscópio eletrônico de transmissão FEI (modelo Tecnai G2).

A espessura de filmes depositados sobre lâminas de microscópio também foi caracterizada por perfilometria. Esta técnica permitiu obter as espessuras dos filmes, possibilitando estudar a dependência da espessura em função do tempo de deposição e calcular uma taxa de deposição. O perfilômetro mede pequenas variações de superfície com a oscilação da altura da caneta de diamante. A posição da altura da ponta gera um sinal analógico, convertido em digital que pode ser analisado. Para isso depositou-se 10 μL do coloide sobre uma lâmina de microscópio e aguardou-se um certo intervalo de tempo. Em seguida utilizando um papel absorvente removeu-se o excesso do coloide e imergiu-se a lâmina em água deionizada para remoção das AuNPs que não aderiram a lâmina. Os intervalos de tempo utilizados foram 30 s, 60 s, 90 s, 120 s, 180 s, 210 s, 240 s, 270 s, 300 s, 330 s e 360 s. Para cada intervalo de tempo foram preparadas duas amostras. Visualmente era possível perceber a presença das nanopartículas sobre a lâmina de microscópio devido a uma mancha de cor avermelhada na superfície. Estas medidas foram realizadas no laboratório do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos localizado no Centro Politécnico da Universidade Federal do Paraná, utilizando um perfilômetro DektakXT da Bruker com uma repetitividade de 5 Å utilizando uma ponteira de diamante com 2 μm de diâmetro.

3.3 Caracterizações do Sensor

As redes de Bragg gravadas foram caracterizadas pela variação de temperatura antes do processo de corrosão. Nesta caracterização a fibra ótica com a rede de Bragg foi fixada sobre um *Peltier* e a temperatura foi alterada em

passo de 10 °C, começando em 10 °C e chegando à 90 °C, faixa de atuação do equipamento. Quando ocorria a estabilização da temperatura no *Peltier*, o espectro da rede era gravado para posterior análise. Foram realizadas três repetições desses ensaios, e os dados foram analisados a partir da média do comprimento de onda central em cada temperatura. A barra de erros foi calculada a partir do desvio padrão obtido nos resultados experimentais, aplicando o fator t de *student* para correções com nível de confiança de 95%. Para a melhorar o contato entre a placa do *Peltier* e a rede, melhorando o tempo de resposta do sensor, foi utilizado óleo de girassol, que não modifica o índice de refração da rede e permite a rápida variação de temperatura, auxiliando no processo de troca de calor do equipamento com a fibra em contato.

A caracterização da sensibilidade ao índice de refração dos sensores foi realizada em dois momentos, logo após a corrosão sem a deposição das AuNPs, e após a funcionalização da superfície com as AuNPs com o objetivo de verificar a influência das NPs na sensibilidade. Este processo consiste em imergir a rede em soluções com diferentes índices de refração e analisar a sua resposta. Para isso foram preparadas soluções de água deionizada e glicerina, com concentrações de 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% e 100% em volume, sendo a primeira apenas de água deionizada e a última consistindo em apenas glicerina. Os índices de refração das soluções em cada concentração foram determinados com o auxílio de um refratômetro ABBE DR-A1, fabricado pela ATAGO e operando na linha D do sódio. O aparelho permitiu a determinação dos índices de refração das amostras de água-glicerina, compreendidos entre 1,33 e 1,47. Essas medidas foram realizadas em condição de repetitividade, onde cada solução foi medida 5 vezes, e em temperatura

constante (23 °C) mantida pelo equipamento de condicionamento de ar e monitorada por um termômetro digital (incerteza de $\pm 0,1$ °C). A justificativa de usar glicerina é devido ao fato de ela ser facilmente solubilizada em água, e podendo assim variar o seu índice de refração, entre índices mais baixos e mais altos que o da casca da fibra.

O processo de caracterização da sensibilidade ao índice de refração das EFBGs foi separado em etapas, onde cada etapa levou aproximadamente dois minutos. Na primeira etapa era obtido o espectro da EFBG submersa em água deionizada, como medida do branco referência. Após era obtido o espectro da rede submersa nas soluções, e por fim consistia na limpeza do sensor e a verificação da limpeza, onde o espectro da EFBG era confrontado com um espectro de referência. O processo de limpeza será explicado adiante.

A etapa de caracterização consistia em mergulhar a EFBG e na solução de água e glicerina, em cada concentração, e aguardar a estabilização do espectro em comprimento de onda exibido na tela do sistema de interrogação. Os espectros da rede eram medidos após esta estabilização.

A etapa de limpeza consistiu em mergulhar o sensor em água, onde por inspeção visual fosse verificado que os resquícios da amostra haviam escoado da haste e da EFBG. Em seguida, retirava-se o recipiente com água e mergulhava-se a EFBG em álcool isopropílico por 30 segundos, retirava-se e mergulhava novamente em água deionizada, verificando o espectro e comparando com o espectro de referência, espectro esse salvo no início do processo, quando a EFBG estava totalmente limpa. Após esta etapa, a EFBG na haste passava pelo procedimento de secagem, com o auxílio de um ventilador, similar aos *coolers* de processadores de microcomputadores. O processo se

repetiu para todas as concentrações de 0% a 80%, concentração final definida com a perda de sinal da EFBG.

A resposta da rede à variação de índice de refração do meio foi analisada com o sistema de interrogação OSA-ASE, onde os espectros de referência e do sensor imerso em cada solução foram gravados pelo OSA. Foram realizados cinco ciclos de medidas completas, e os dados foram analisados a partir da média do comprimento de onda central em cada medida. A barra de erros foi calculada a partir do desvio padrão médio obtido nos resultados experimentais, aplicando o fator t de *student* para correções com nível de confiança de 95%.

A deposição das AuNPs foi realizada utilizando uma micropipeta de 10 μL , onde 1 μL da solução eram depositados por *drop-casting* sobre a região da EFBG, analisando o espectro em tempo real. O processo de deposição era finalizado quando a intensidade do sinal da rede que se decaía para um terço em intensidade inicial.

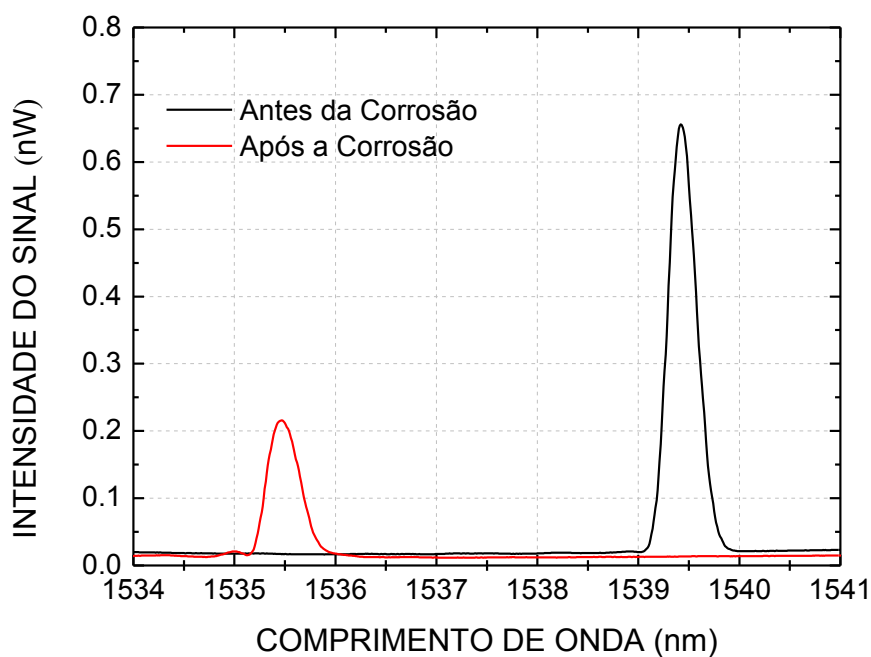
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados da produção das EFBG, da caracterização das nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio e da análise da influência sobre a sensibilidade resultado da deposição das AuNPs sobre a EFBG.

4.1 Corrosão da fibra

A Figura 6 mostra os espectros de uma das redes de Bragg utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, antes e após a corrosão. A medida do espectro da rede corroída foi realizada com a rede submersa em água deionizada.

Figura 6 - Espectros da rede de Bragg do sensor FBC-08, registrados antes e após ao ataque químico na região da rede.



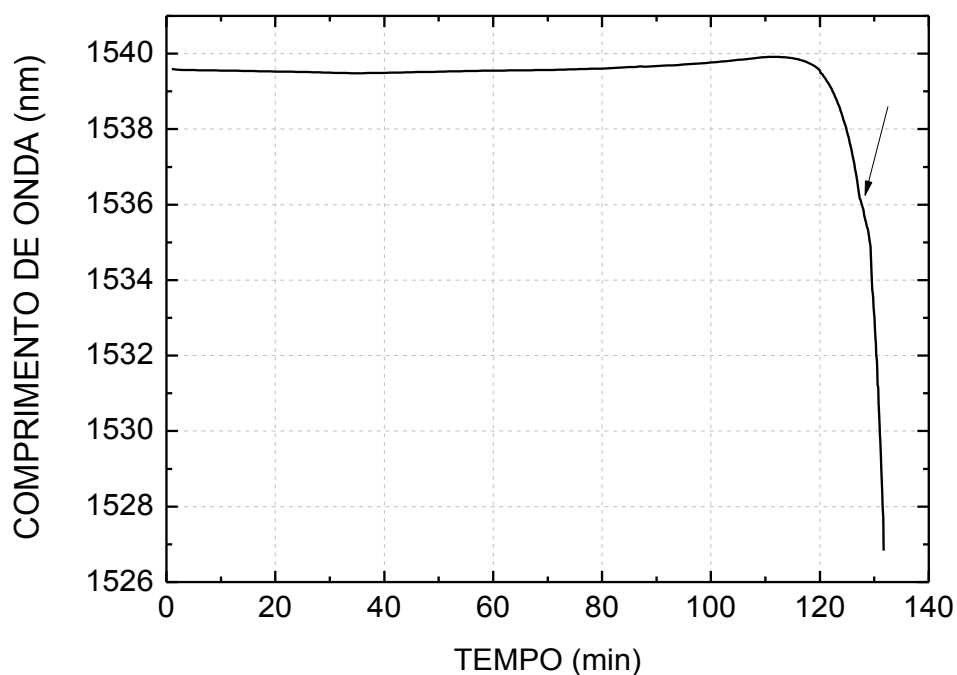
Fonte: Autoria própria (2020).

O processo de corrosão diminui o diâmetro da casca da fibra e expõe o campo evanescente ao meio externo que passa a influenciar os modos de propagação. Apesar do meio externo apresentar um índice de refração menor que o da casca ($n = 1,33$ índice de soluções aquosas), o que aumenta o confinamento do campo no núcleo, as condições de guiamento não são tão otimizadas o que leva a uma maior perda de potência que pode ser verificada pela menor intensidade do pico de reflexão, Figura 6. Esta característica é muito importante neste estudo pois a redução excessiva da intensidade de reflexão pode impossibilitar a leitura da resposta da rede para índices de refração externos próximos aos da casca da fibra. Nos espectros mostrados na Figura 6 é possível notar um aumento na largura de banda da rede após a corrosão, isso é esperado visto que a redução do diâmetro da fibra possibilita a propagação de mais modos e o surgimento de modos de maior ordem adjacentes ao fundamental (AYUPOVA *et al.*, 2018). Contudo, em nenhuma das medidas realizadas foi possível notar a resolução desses modos e o modo fundamental.

A Figura 7 apresenta a variação do comprimento de onda da rede em função do tempo durante o processo de corrosão da fibra ótica. Esse monitoramento foi utilizado para determinar o momento de finalização do procedimento. É possível observar que o comprimento de onda central da rede se mantém aproximadamente constante no início do processo, mas a partir de 85 minutos percebe-se a variação para comprimentos de ondas maiores. Essa variação é devido ao aquecimento da fibra como consequência da corrosão ser um processo exotérmico. Após 110 minutos percebe-se a estabilidade do comprimento de onda central, onde não se observa o deslocamento. Isso ocorre porque o diâmetro da casca da fibra reduziu o suficiente para que o meio aquoso

comece a interagir com o campo evanescente do núcleo, interferindo assim no índice de refração efetivo. O HF tem índice de refração próximo ao da água que é menor que o da casca de sílica e isso causa um deslocamento para menores comprimentos de onda compensando o deslocamento devido ao aumento da temperatura. Com o prosseguimento do processo, o diâmetro da casca diminui mais e assim temos a sensibilidade da rede ao índice de refração aumentada de tal forma que o deslocamento para menores comprimentos de onda passam a ser dominantes em relação aos deslocamentos para maiores comprimentos de onda. Isso fica muito evidente após aproximadamente 118 minutos de corrosão, onde observa-se um aumento na taxa do deslocamento para comprimentos de onda de menores valores.

Figura 7 – Variação do comprimento de onda da FBG durante o processo de corrosão. A seta indica o momento no qual a fibra foi retirada do HF à 40% e inserida em um ácido com menor concentração.

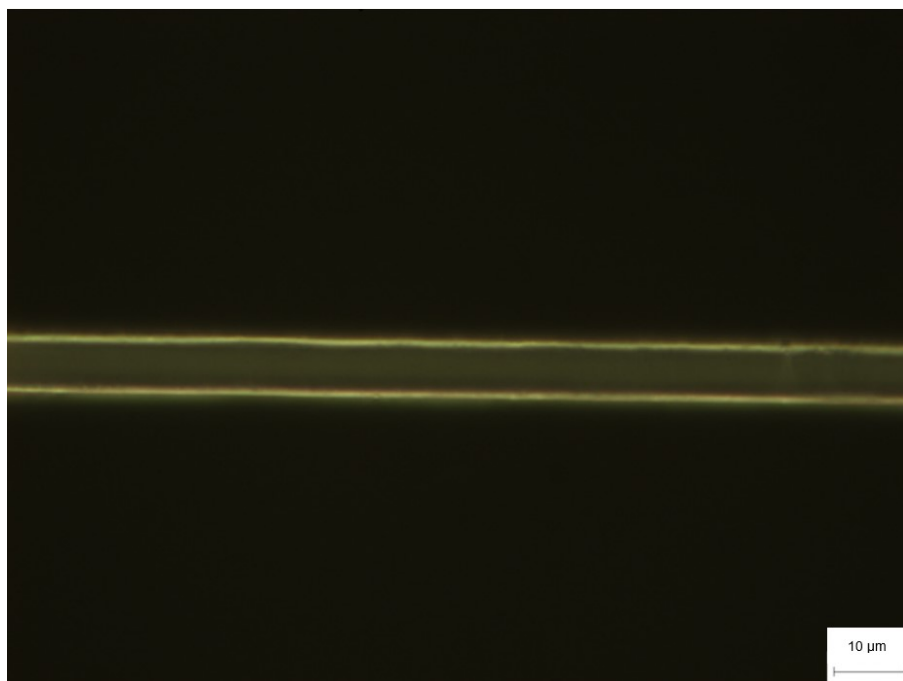


Fonte: Autoria própria (2020).

Na Figura 7 a seta indica uma descontinuidade no deslocamento, essa descontinuidade é devido a mudança da rede do frasco com o ácido com concentração de 40% para um frasco de HF com menor concentração. Essa mudança permite que o processo seja mais controlado e seja interrompido com uma maior precisão quando o deslocamento atinja a variação de 4 nm. As fibras corroídas com este parâmetro (4 nm de deslocamento) tiveram seu diâmetro medido com um microscópio ótico e verificou-se que apresentam um diâmetro de aproximadamente 8,5 nm, expondo-se totalmente o núcleo da fibra.

A Figura 8 apresenta a imagem obtida com o microscópio ótico da fibra após a corrosão, exibindo o diâmetro final da região que entrou em contato com o HF. A escala na imagem é de 10 μm , é possível verificar que nesta escala de dimensões o diâmetro da fibra é uniforme.

Figura 8 - Imagem da região da rede de Bragg após a corrosão em HF, realizada com o auxílio de microscópio. A escala apresentada na imagem é de 10 μm .

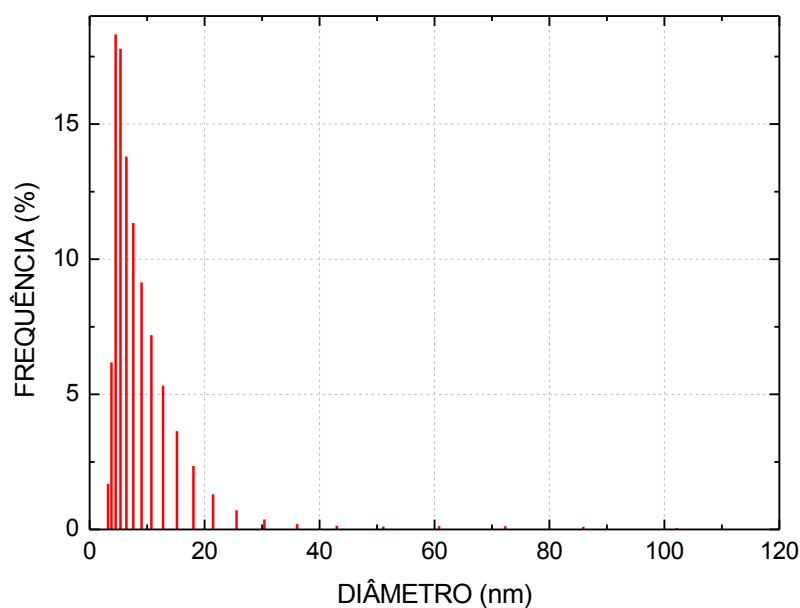


Fonte: Autoria própria (2020).

4.2 Síntese e caracterização das nanopartículas

O coloide resultante da produção das nanopartículas utilizando a síntese de Turkevich apresenta a típica coloração roxo-avermelhada, com aspecto translúcido e sem a presença de precipitados, características vastamente reportadas na literatura. A Figura 9 apresenta o histograma da distribuição dos diâmetros das AuNPs obtidas a partir das medidas de DLS. O tamanho médio das NPs foi de 7 nm. Devido à natureza da técnica de produção dessas nanopartículas, é esperada uma dispersão no diâmetro médio das mesmas. Portanto, é comum que os histogramas fiquem dispersos, logo, com desvios padrões elevados no tamanho das nanopartículas. Este aspecto fica evidente na Figura 9, indicando o diâmetro hidrodinâmico medido por DLS e corresponde a uma dispersão de tamanho relativamente amplo.

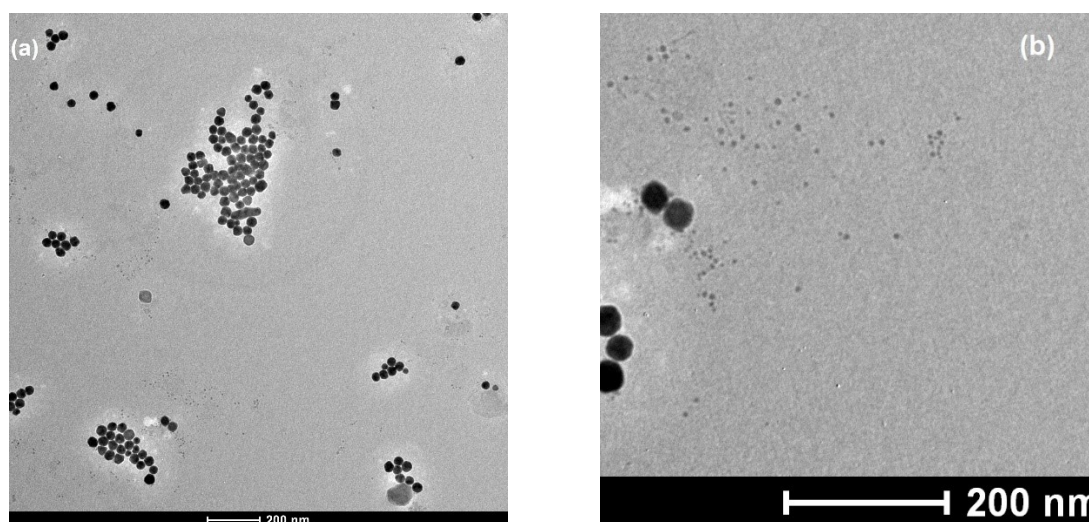
Figura 9 - Distribuição de tamanho das nanopartículas em suspensão, com maior ocorrência em 7nm, produzidas pelo método químico de Turkevich, obtidas por medição de DLS.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 10 mostra os resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão. É possível notar que as nanopartículas apresentaram predominantemente uma morfologia circular com pequeno espaçamento entre as partículas promovendo aglomerados. A técnica utilizada para o crescimento das AuNPs propicia uma boa definição de tamanho e forma e permite que em uma mesma solução coexistam diferentes tamanhos (HANZIC, *et al.*, 2015). Doyen e colaboradores (DOYEN, BARTIK e BRUYKANTS, 2013) sugerem que o citrato de sódio forma agregados com os átomos Au^+ e/ou Au_0 agindo como uma ligação molecular dando as nanopartículas as características observadas. O tamanho médio das maiores nanopartículas observadas na Figura 10 (a) é de aproximadamente 25 nm, entretanto é possível identificar grupos de nanopartículas menores, Figura 10 (b), que possuem diâmetros abaixo de 10 nm, correspondendo ao tamanho predominante observado nas medidas de DLS. Devido ao maior tamanho as NPs possuem uma menor velocidade de movimento no colóide, e como consequência essas Nps podem ter tido uma menor detecção nas medidas com o DLS, quando comparadas as NPs menores.

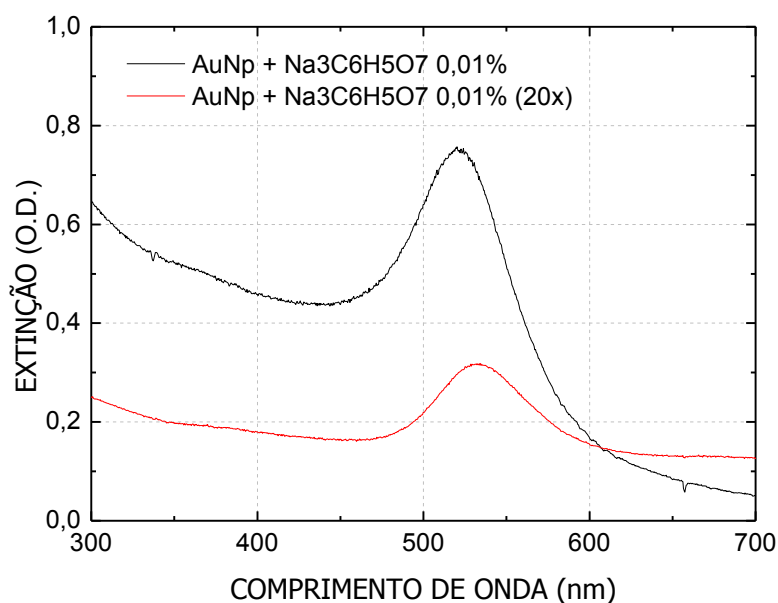
Figura 10 – (a) Imagem de Microscopia de Transmissão das AuNPs mostrando a formação de aglomerados. (b) Detalhe da imagem de microscopia eletrônica de transmissão na região das Nps menores.



Fonte: Autoria própria (2019)

A Figura 11 mostra os espectros de absorção UV-Vis da suspensão das AuNPs obtidos de coloides com concentração de 7×10^{-10} mol/L, e com a solução diluída 20 vezes em H₂O (concentração calculada com a Lei de Beer). Ambos os espectros evidenciam a absorção em aproximadamente 520 nm, região do espectro visível de luz. Essa banda de absorção é devido ao fenômeno de confinamento quântico que dá origem a bandas plasmônicas de superfície resultando na absorção nessa região do espectro e está relacionada com a síntese e seu agente redutor (SILVA, 2016) e uma grande dependência com o diâmetro médio das partículas obtidas (MAYER, MARK, 1998; MONTEIRO *et al.*, 2015; SILVA, 2016). Geralmente é observado um deslocamento do comprimento de onda com o aumento do tamanho das partículas, variando entre 520 e 570 nm (SONAVAME *et al.*, 2008; SIERRA-RODERO, FERNÁNDEZ-ROMERO, GÓMEZ-HENZ, 2011). A grandeza representada no eixo das ordenadas, Extinção, é uma combinação dos coeficientes de absorção e de espalhamento.

Figura 11 - Espectro de absorção óptica das AuNPs-Na₃C₆H₅O₇ coloides com concentração de 7×10^{-10} mol/L, e com a solução diluída 20 vezes em H₂O.

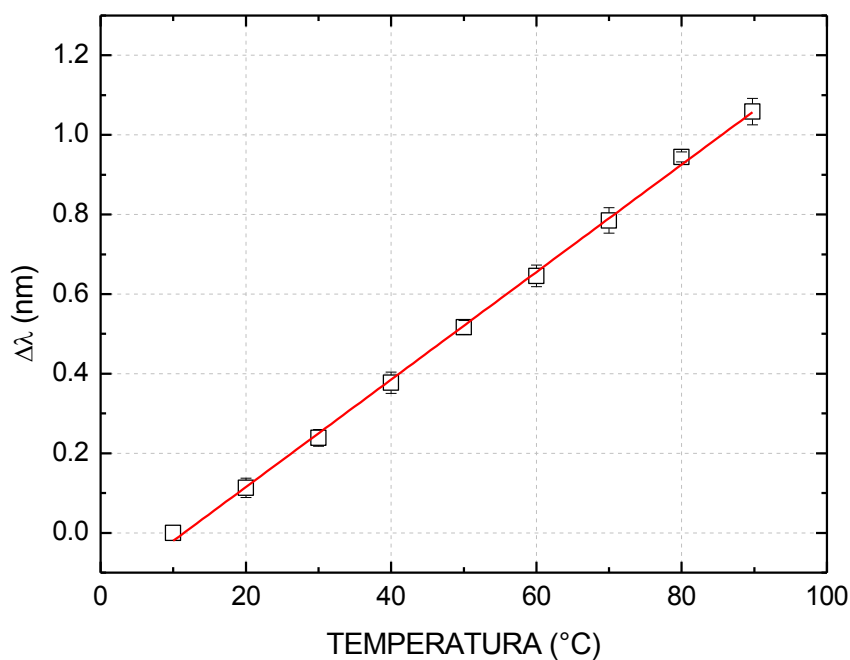


Fonte: Autoria própria (2020).

4.3 Caracterizações do sensor

A Figura 12 apresenta os resultados da caracterização térmica da rede. O deslocamento do comprimento de onda foi medido em intervalos de temperatura de 10 °C em uma faixa de 10 °C a 90 °C. Os pontos no gráfico representam valor médio das três medidas realizadas em cada temperatura atribuída à rede. Percebe-se um deslocamento linear do comprimento de onda conforme o aumento da temperatura com uma sensibilidade típica de 13,5 pm/°C.

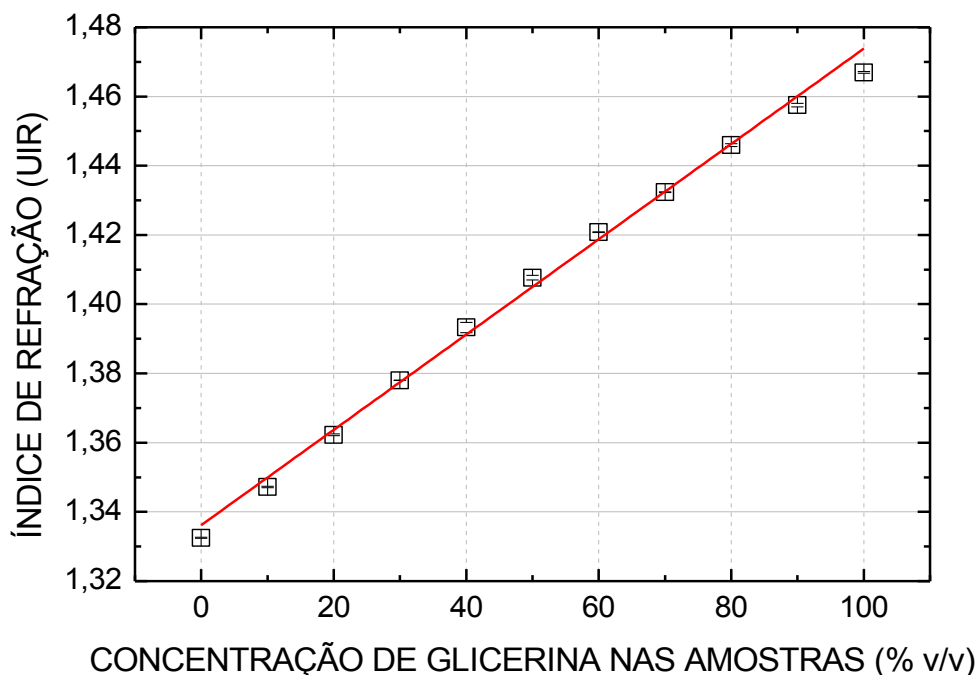
Figura 12 – Deslocamento em comprimento de onda devido à variação de temperatura da FBG antes da corrosão.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 13 apresenta a variação do índice de refração das diferentes amostras de misturas de água e glicerina com concentrações em %v/v, variando de 0% a 100%, utilizadas para a caracterização da sensibilidade da EFBG em relação à mudança do índice de refração do meio.

Figura 13 – Variação do índice de refração das amostras de misturas de água e glicerina em função da concentração em volume.



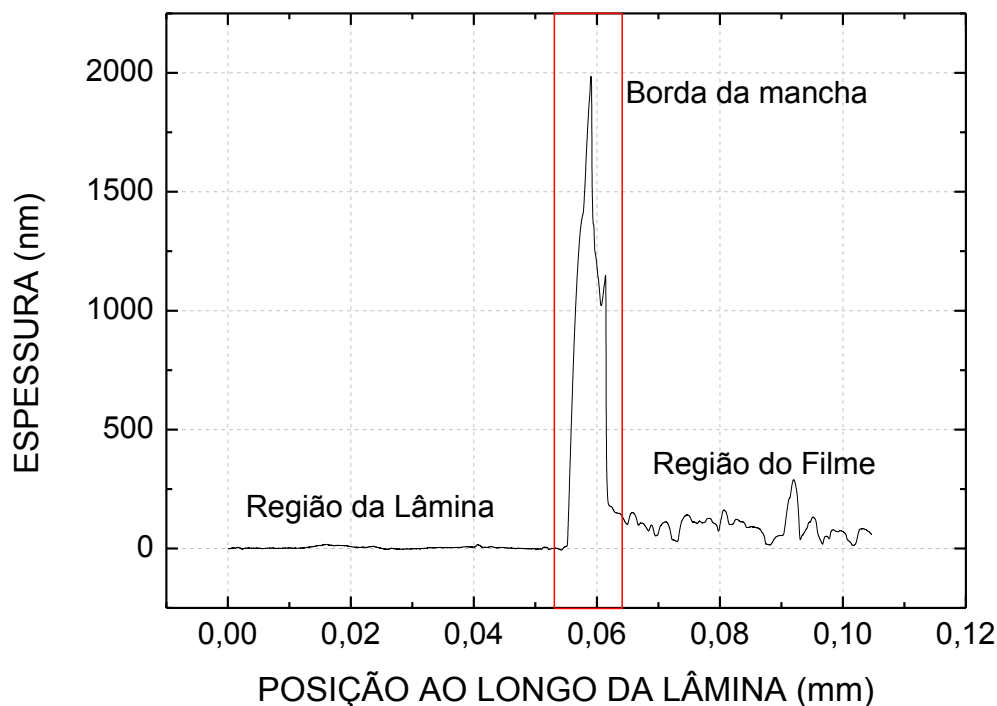
Fonte: Autoria própria (2020).

A análise dos dados apresentados na Figura 13, mostra que o aumento da concentração de glicerina nas amostras resulta em um aumento aproximadamente linear do índice de refração, com um coeficiente de correlação (r) de 0,9957 e uma taxa de $(0,0014 \pm 0,0001)$ UIR/(%v/v) (unidades de índice refração por % em volume). Foi verificado a variação no índice de refração de amostras 0% glicerina de 1,33 até 1,47 (100% glicerina). Os pontos no gráfico representam valor médio das 5 medições realizadas no refratômetro ABBE. A barra de erros foi calculada a partir do desvio padrão médio obtido nos resultados experimentais, aplicando o fator t de *student* para correções com nível de confiança de 95%.

A medição do índice de refração foi realizada de acordo com as condições de repetitividade, com 5 ciclos em temperatura controlada de $(22,0 \pm 0,5)$ °C, monitorada por termômetro digital com resolução de 0,1 °C.

A Figura 14 mostra o resultado da medida de espessura do filme formado pela deposição de uma gota de 10 μL sobre uma lâmina de microscópio ao longo de 60 segundos de deposição. O pico destacado na região entre 0,05 mm e 0,07 mm é devido a borda da mancha formada pela gota do coloide de nanopartículas, característica esperada devido ao método de deposição. Esse padrão da borda não ficou tão evidente em todas as amostras assim como em vários filmes a superfície mostrou uma grande oscilação.

Figura 14 – Resultado da perfilometria do filme formado pela deposição de 10 μL sobre uma lâmina de microscópio ao longo de 60 segundos.



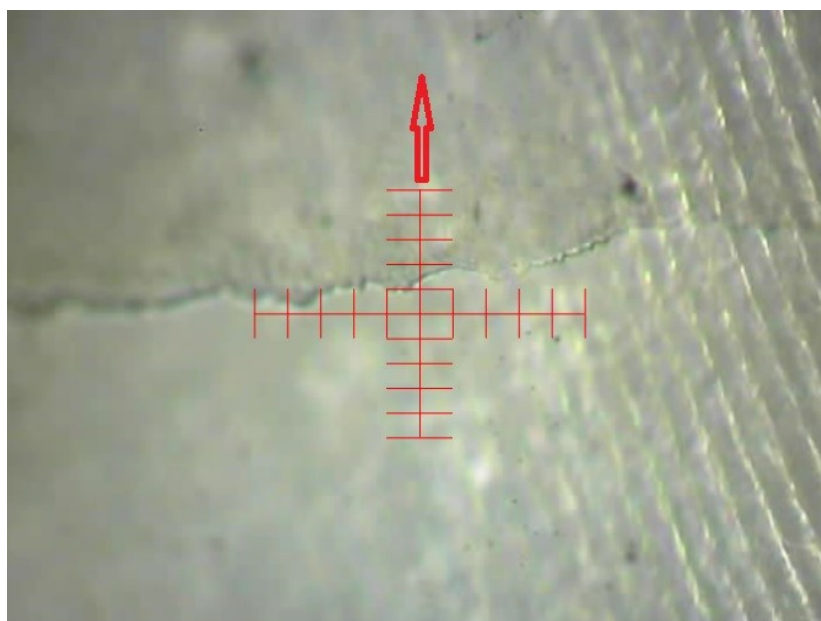
Fonte: Autoria própria (2020).

Na Figura 14 também é possível notar que a região da lâmina apresenta uma variação de espessura, contudo muito menor que a observada na região do filme, o que é esperado visto que o método de deposição de NPs por *drop-cast* não resulta em filmes uniformes sobre a superfície. Essa não uniformidade e

maior rugosidade pode ser um aspecto interessante para aplicação em sensores, pois uma maior área superficial do filme de nanopartículas fica disponível para reagir com o analito. A aglomeração das AuNPs, como mostrado na Figura 10 de microscopia eletrônica de transmissão, e a inconstância da deposição por *drop-cast*, podem ser associadas com a irregularidade na rugosidade e espessura dos filmes analisados, considerando que a espessura dos filmes formados está diretamente relacionada com a concentração (DAL'AQUA, 2017), quantidade aglomerada e ao diâmetro médio das nanopartículas (WANG, RUBNER, COHEN, 2002).

A Figura 15 mostra a imagem da região da lâmina na qual foi realizada a medida mostrada na Figura 14. É possível notar a região bem definida da borda que delimita o filme e resulta no pico mostrado na Figura 14. A cruz em vermelho indica onde a medida é iniciada, seguindo ao longo de uma linha reta em direção ao filme, indicada pela seta em vermelho.

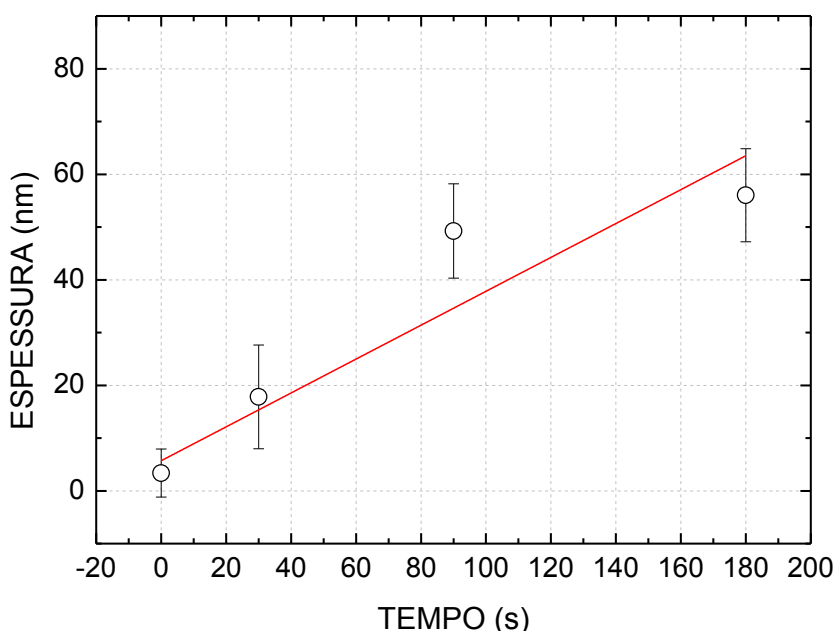
Figura 15 – Imagem da região do filme formado pela deposição de 10 μL sobre uma lâmina de microscópio ao longo de 60 segundos na qual foi realizada a perfilometria.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 16 mostra os valores das medidas de espessura para quatro diferentes tempos de deposição. Os tempos escolhidos foram aqueles nos quais a incerteza apresentou os menores valores. Os pontos são a média das medidas realizadas ao longo de um comprimento de aproximadamente $40\ \mu\text{m}$ do filme de cada uma das duas amostras. As magnitudes das barras de erros são resultado da não uniformidade do filme que resulta em grandes variações da espessura ao longo do filme. Um ajuste linear sobre os resultados das medidas de espessura, nos 3 minutos iniciais, sugere que o filme cresce a uma taxa média de $(0,32 \pm 0,07)\ \text{nm/s}$, e coeficiente linear de $(6 \pm 6)\ \text{nm}$. Apesar da dinâmica de deposição das nanopartículas serem provavelmente diferentes na superfície plana da lâmina de microscópio e na superfície curva da fibra, esses parâmetros podem ser úteis para estimar valores iniciais em futuras simulações.

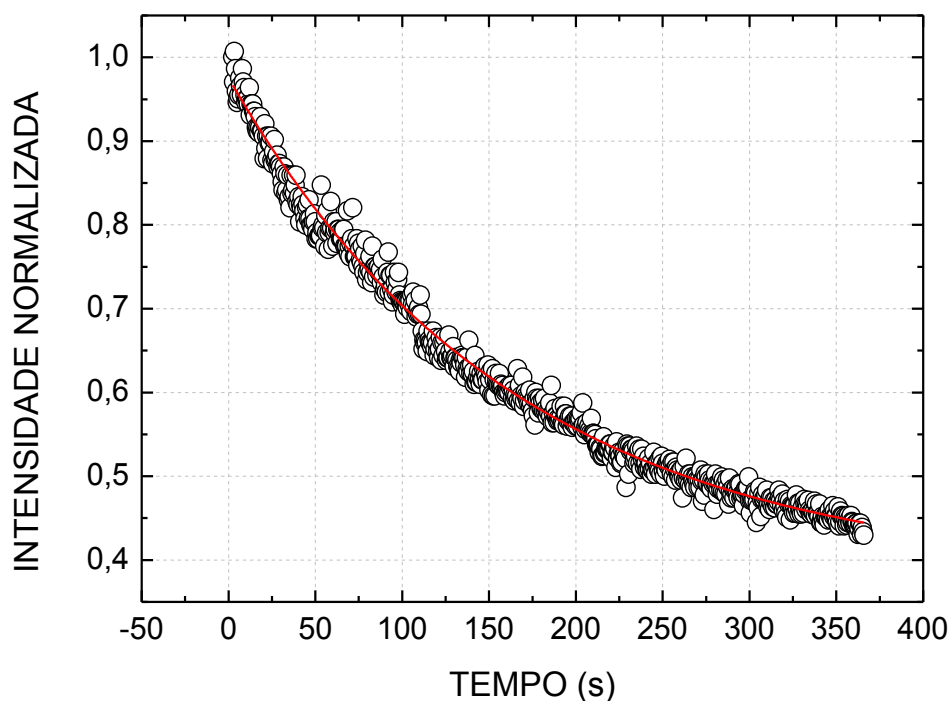
Figura 16 – Espessura dos filmes de AuNPs formados sobre as lâminas de microscópio para os diferentes tempos de deposição.



Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 17 representa a variação da intensidade normalizada do pico de reflexão da rede em função do tempo de deposição das AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. É possível verificar que o decaimento da potência do sinal obedece a um comportamento exponencial com uma constante de tempo de $(163 \pm 2) \text{ s}^{-1}$. Após o tempo de 6 minutos de deposição a intensidade do sinal se reduz a tal ponto que o interrogador perde a referência do sinal e passa a medir o ruído ocasionando uma grande oscilação nas medidas de intensidade. Este ruído não foi mostrado aqui pois a oscilação é suficiente para ocultar o comportamento de decaimento exponencial.

Figura 17 - Decaimento da potência do sinal da EFBG-16 em função do tempo de deposição de AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (normalizada).



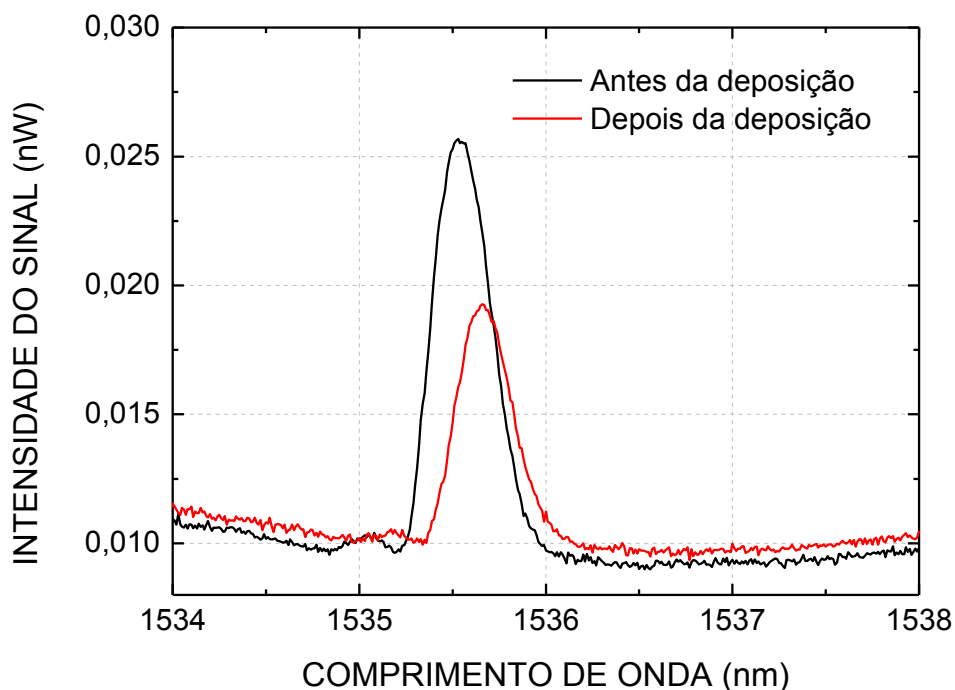
Fonte: Autoria própria (2020).

Nas primeiras deposições o processo de deposição foi interrompido quando a intensidade cai à metade da intensidade inicial, contudo verificava-se que após a finalização da deposição o espectro de reflexão deixa de ser

observado mesmo imergindo a rede em água. Portanto adotou-se como critério interromper a deposição quando a queda do sinal atingisse um terço da intensidade original. A redução da intensidade do sinal deve-se, em parte, a absorção da radiação guiada no núcleo da fibra pelo ouro que é um metal. A radiação eletromagnética do campo evanescente é absorvida pelos elétrons livres do ouro. Quanto maior for a espessura da camada formada pelas AuNPs sobre a superfície da fibra maior será a absorção. Contudo a principal causa da atenuação é o espalhamento da radiação pelas nanopartículas (ZHOU, *et al.*, 2013).

A Figura 18 mostra espectros da EFBG-08, antes e após a deposição das nanopartículas. O espectro da EFBG antes da deposição foi obtido com a rede imersa em água deionizada.

Figura 18 - Espectros da EFBG do sensor FBC-08, registrados antes e após a deposição das AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

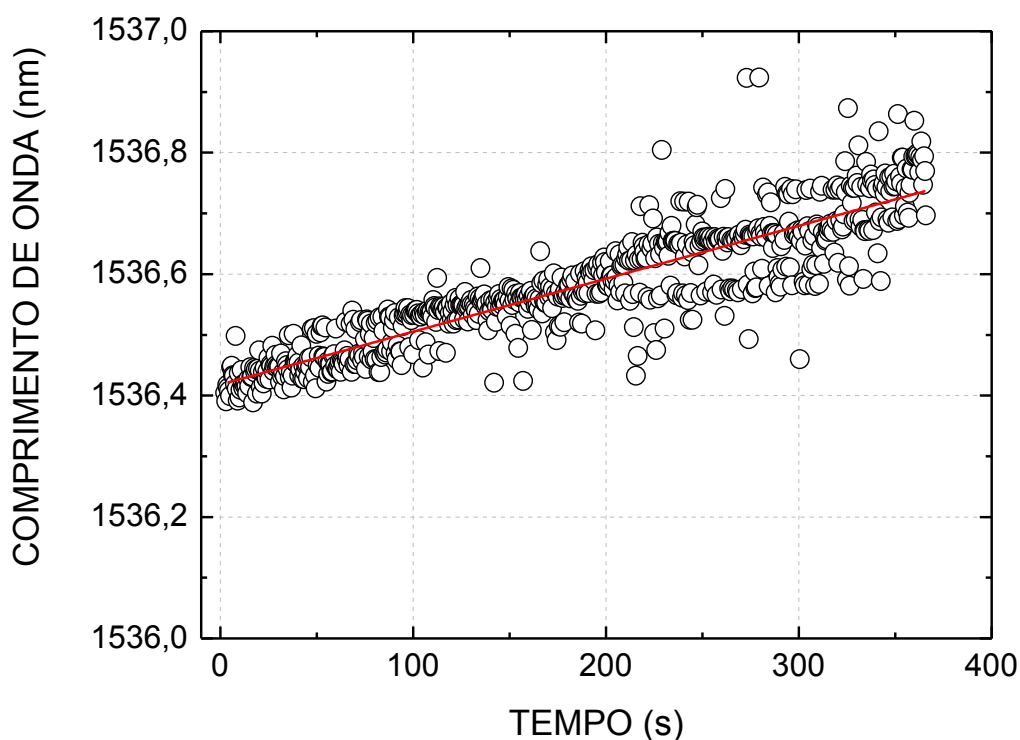


Fonte: Autoria própria (2020).

É possível notar que a intensidade da rede diminui de aproximadamente 28 nW para 19 nW após a deposição das nanopartículas, que corresponde a aproximadamente um terço da intensidade inicial. Essa queda de intensidade ocorre aproximadamente 110 s após o início da deposição.

A deposição das AuNPs- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ também foi monitorada através do comprimento de onda. A Figura 19 mostra que ao longo do processo de deposição há um aumento aproximadamente linear do comprimento de onda a uma taxa de $(0,87 \pm 0,02)$ nm/s e um deslocamento total de aproximadamente de 0,315 nm.

Figura 19 – Variação do comprimento de onda da EFBG ao longo do processo de deposição das AuNPs.



Fonte: Autoria própria (2020).

Como não há razão para que o período da rede se modifique com a deposição, o aumento no comprimento de onda indica um aumento no índice de

refração efetivo do modo fundamental. O aumento do índice efetivo corresponde à um menor confinamento do campo no núcleo, ou seja, um aumento da porção da potência ótica no campo evanescente. Como consequência disso contribui para a absorção e o espalhamento discutida anteriormente, mas também leva a uma melhoria nas características de sensibilidade do dispositivo como será discutido posteriormente.

Esse aumento no índice efetivo é decorrência da natureza granular das nanopartículas, a parte real do índice de refração complexo de um filme fino composto por AuNPs aumenta significativamente acima do valor do ouro no estado *bulk* (um valor próximo de 0,55 para a região de $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) quando as densidades das partículas são esparsas e os tamanhos pequenos. Portanto, durante a deposição das nanopartículas, uma camada fina de material com um índice de refração médio relativamente grande é formada sobre a rede, resultando no deslocamento para maiores comprimento de onda (ZHOU, *et al.*, 2013).

Como mencionado anteriormente a deposição das AuNPs causa um deslocamento em comprimento de onda para maiores valores indicando um aumento no índice efetivo do modo de núcleo o que resulta em um aumento na sensibilidade do dispositivo. A Figura 20 mostra a curva de resposta da EFBG em função do índice de refração externo antes e após a deposição das AuNPs. Os pontos são a média das cinco medidas realizadas em condições de repetitividade, sendo que as barras de erro representam o desvio padrão médio obtido nos resultados experimentais, aplicando o fator t de *student* para correções com nível de confiança de 95%. A curva ajustada representa a curva de resposta do sensor e foi obtida utilizando a equação 26:

$$\Delta\lambda = a + \frac{b}{(c-x)} \quad (26)$$

onde a , b e c são parâmetros de ajustes que dependem das características materiais e geométricas da fibra. Os parâmetros a , b e c são apresentados na Tabela I.

Tabela I. Parâmetros obtidos pelo ajuste da equação 26 a resposta da EFBG antes e após a deposição das AuNPs.

Situação	Parâmetros		
	a (nm)	b (nm/UIR)	c
Antes da deposição	$-1,9 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$	$1,57 \pm 0,02$
Depois da deposição	$-2,7 \pm 0,9$	$0,6 \pm 0,3$	$1,58 \pm 0,05$

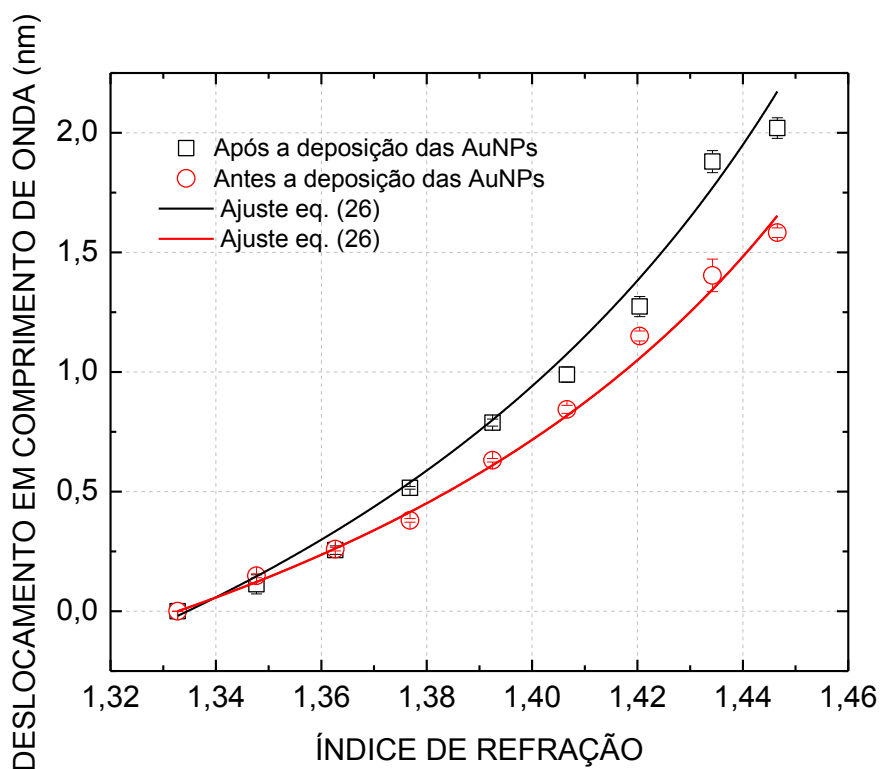
Fonte: Autoria própria (2020).

A sensibilidade dos sensores pode ser avaliada a partir da derivada das curvas de resposta ajustadas pela equação 26. Os parâmetros de ajuste b e c estão indiretamente associados a sensibilidade a ao valor máximo de índice de refração que o sensor pode medir. Os resultados dos ajustes mostram que a deposição de AuNPs melhoram a sensibilidade, contudo não alteram a faixa de índices de refração que o sensor pode medir, visto que o parâmetro c não apresentou variação considerando a incerteza.

O deslocamento total observado antes da deposição foi de 1,582 nm para a faixa de índice estudada. O deslocamento observado durante a deposição das AuNPs foi de 0,095 nm, esse é um deslocamento significativo que corresponde a aproximadamente do 6% deslocamento total. Esse deslocamento

está relacionado ao aumento da sensibilidade pois indica um aumento na porção do campo evanescente.

Figura 20 – Curva de resposta da EFBG a variações do índice de refração antes e após a deposição das AuNPs.

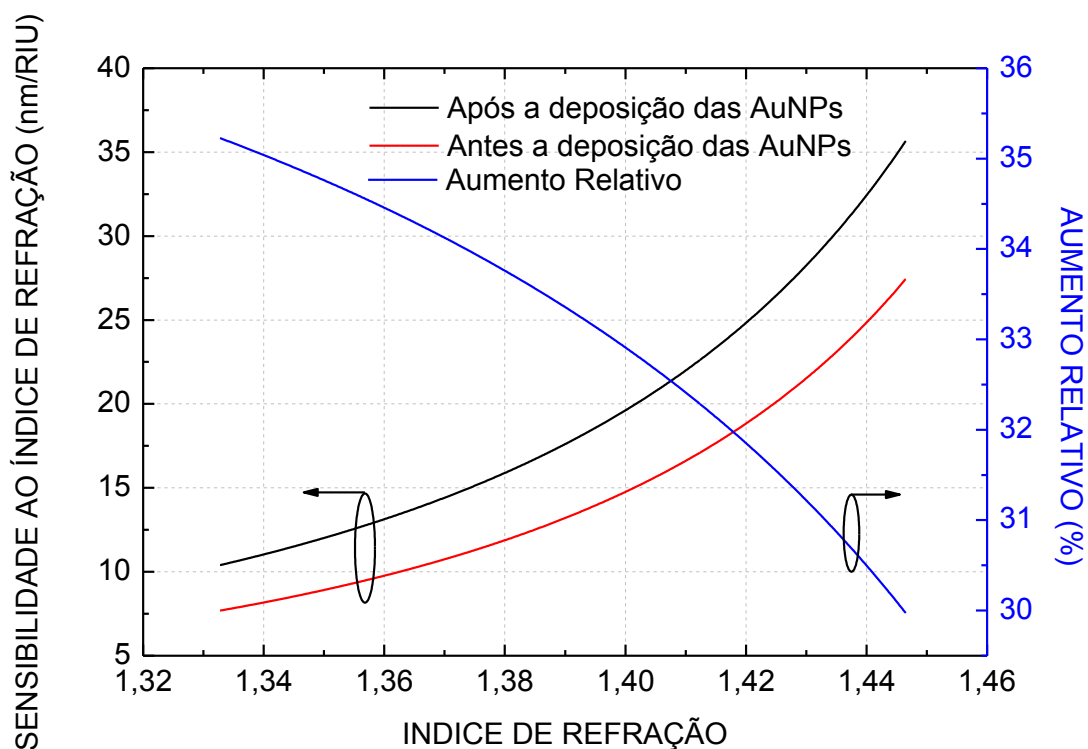


Fonte: Autoria própria (2020).

A Figura 21, mostra as curvas de sensibilidades da EFBG ao índice de refração do meio externo antes e após a deposição das AuNPs obtidas através da derivada numérica dos ajustes mostrados na Figura 20. Essas curvas mostram o aumento da sensibilidade após a deposição das AuNPs e mostram que esse aumento não é constante ao longo das faixas de índices de refração analisadas. Esse aumento pode ser quantificado observando o aumento relativo da sensibilidade após a deposição em relação a sensibilidade antes da deposição. A curva em azul na Figura 21 mostra essa comparação, é possível

observar que o aumento é maior para índices de refração menores, quando o aumento é de aproximadamente 35% diminuindo para aproximadamente 30% quando o índice de refração se aproxima de 1,45. Este maior aumento relativo na região de menores índices é uma característica interessante para o desenvolvimento de imunossensores visto que os ambientes de testes são soluções aquosas com índice de refração próximos ao da água ($n = 1,333$).

Figura 21 – Sensibilidades da EFBG à variações do índice de refração antes e após a deposição das AuNPs e o aumento relativo da sensibilidade após a deposição.

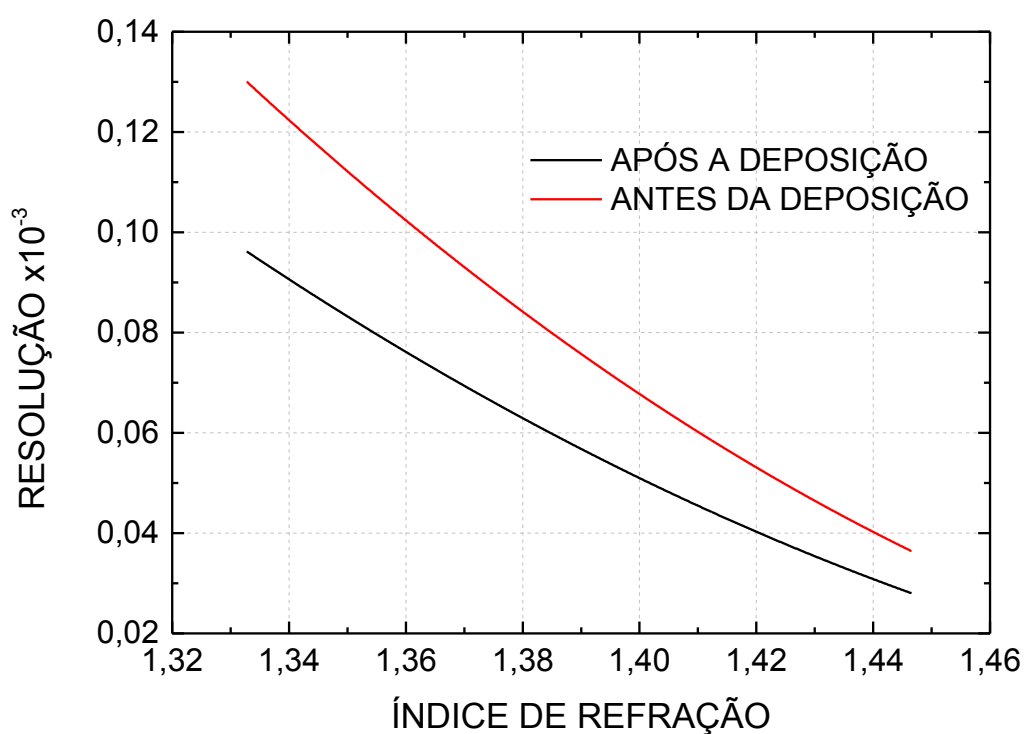


Fonte: Autoria própria (2020).

Outro parâmetro importante no estudo de sensores é a resolução do dispositivo que indica a menor variação possível de ser detectada, visto que a resposta do sensor é medida a partir do deslocamento em comprimento de onda a partir de uma referência, no caso a água. A resolução depende, não apenas do sensor, mas também do sistema de interrogação. O sistema de interrogação

que consegue medir as menores variação em comprimento de onda disponíveis no laboratório é o interrogador SM-125 da MicronOptics que possui um resolução em comprimento de onda de 1 pm. Dividindo a resolução do interrogador pela sensibilidade do sensor obtemos a resolução em índice de refração, que é mostrada na Figura 22.

Figura 22 – Resolução da EFBG a variações do índice d refração antes e após a deposição das AuNPs.



Fonte: Autoria própria (2020).

A deposição das nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio sobre a região sensora mostraram que além de disponibilizarem os grupos funcionais para a ancoragem de anticorpos também resultaram em uma melhoria na sensibilidade e conseqüentemente na resolução do dispositivo.

5 CONCLUSÕES

As nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato de sódio foram sintetizadas pelo método de Turkevich já bem estabelecido na literatura. As nanopartículas foram cedidas por meio de uma colaboração com o grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Ronaldo Censi Faria da UFSCar. Apesar da síntese não ser o foco desta pesquisa, as AuNPs foram caracterizadas para assegurar que elas apresentavam todas as características e funcionalidades desejadas e permitindo a continuidade em estudos futuros do ponto de vista de simulação.

Os resultados obtidos no estudo da influência das nanopartículas funcionalizadas com citrato de sódio mostram que é possível realizar a deposição das AuNPs sem a necessidade de processamento da superfície da fibra, diferentemente do trabalho reportado por Liu e colaboradores (LIU *et al.*, 2017), onde é necessária a silanização da superfície. Isso torna o processo mais simples e reduz o custo visto que não há necessidade do uso do APTES. A aderência das AuNPs mostrou-se resistente a imersão em água, o que é uma característica desejada, pois o propósito da deposição das nanopartículas é o desenvolvimento de imunossensores que atuam em soluções aquosas. Ressalta-se que a funcionalização com citrato de sódio disponibiliza grupos carboxílicos utilizados para ligar os anticorpos nas nanopartículas. As medidas de perfilometria mostraram uma grande variação na espessura do filme formado, essa característica pode ser interessante visto que aumenta a área superficial e conseqüentemente a disponibilidade dos grupos carboxílicos para a ligação dos anticorpos.

Além da boa aderência das AuNPs à superfície da fibra ótica observou um aumento na sensibilidade da EFBG ao índice externo. Esta é uma característica muito interessante visto que as soluções aquosas utilizadas nos testes de imunossensores possuem índice de refração próximos ao da água ($n = 1,333$) e esta é uma região onde este tipo de sensor não apresenta sensibilidade alta. Técnicas de aumento da sensibilidade ao índice de refração de sensores em fibra por si só são tema estudo muito reportados na literatura. Os resultados indicam que quanto maior for a espessura da camada de nanopartículas maior será a sensibilidade, contudo também há um aumento na atenuação devido a absorção da potência ótica pelo ouro. Portanto há um limite no qual é possível depositar as nanopartículas de ouro. Neste trabalho utilizou-se a atenuação da intensidade durante a deposição para finalizar o processo de deposição, o valor de referência utilizado aqui foi a queda da intensidade à um valor igual a um terço da intensidade inicial. Esse valor de referência causou um deslocamento de 0,315 nm e aumentou aproximadamente a sensibilidade em 35% na região de menores índices de refração.

5.1 Trabalhos futuros

Uma característica importante que não foi estudada aqui devido as restrições impostas pela pandemia é a homogeneidade da deposição das AuNPs sobre a região do sensor. O recobrimento total ou parcial da EFBG não só afetará a sensibilidade, mas também a disponibilidade dos grupos carboxílicos para a ligação dos anticorpos. Uma proposta para avaliar esta característica e o uso da microscopia eletrônica de varredura, visto que as AuNPs tendem a formar

aglomerados talvez seja possível avaliar através da micrografia obtida por MEV a uniformidade da deposição. Outra técnica que pode ser aplicada a este propósito é análise da superfície utilizando o Interferômetro de Luz Branca (Taylor Hobson, modelo Talysurf CCI Lite M12-3993-03) disponível no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR.

Uma análise mais detalhada da morfologia das nanopartículas por meio da microscopia eletrônica de transmissão também permitirá determinar com maior certeza as dimensões das AuNPs. Essa informação é crucial para futuras análises utilizando simulações numéricas. A análise por simulação é uma ferramenta poderosa neste tipo de estudo pois permite analisar a atenuação e a sensibilidade em função da espessura e tais resultados podem permitir o desenvolvimento de modelos para descrever o problema.

Após dominada a técnica de deposição de AuNPs funcionalizadas com citrato de sódio a etapa seguinte é o estudo da ligação de anticorpos as nanopartículas e a realização de testes de detecção de antígenos seguindo os protocolos estabelecidos. Ademais dadas as características deste tipo de sensor há um enorme potencial de realização de testes multiplexados que permitiriam realizar testes para mais de um tipo de virose com a mesma amostra.

Vale ressaltar que os últimos oito meses de desenvolvimento desta dissertação de mestrado ocorreram em meio a pandemia da COVID-19 e isso trouxe enormes limitações ao aprofundamento do estudo pois a maioria dos laboratórios multiusuários ficaram indisponíveis para a realização de medidas. Como resultado muitas questões que surgiram na etapa final deste estudo ainda não puderam ser respondidas, mas estão propostas como trabalhos futuros dando continuidade ao que aqui foi iniciado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFSHARAN, H.; KHALILZADEH, B.; TAJALLI, H.; MOLLABASHI, M.; NAVAEIPOUR, F.; RASHIDI, M. A sandwich type immunosensor for ultrasensitive electrochemical quantification of p53 protein based on gold nanoparticles/graphene oxide. **Electrochimica Acta**, v. 188, p. 153-164, 2016. BV.

AGRAWAL, G. P. **Fiber-Optic Communication Systems**. 2. ed. John Wiley & Sons, 1997.

AMENDOLA, V.; PILOT, R.; FRASCONI, M.; MARAGÒ, O. M.; IATÌ, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **Journal of Physics**, v. 29, n. 20, p. 1-48, 2017.

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.

AYUPOVA, T.; SYPABEKOVA, M.; MOLARDI, C.; BEKMURZAYEVA, A.; SHAIMERDENOVA, M.; DUKENBAYEV, K.; TOSI, D. Wavelet-based demodulation of multimode etched fiber Bragg grating refractive index sensor. **Sensors**, v. 19, n. 1, p. 39, 2018.

BAZZO, J.; PIPA, D.; SILVA, E.; MARTELLI, C.; SILVA, J. C. Sparse Reconstruction for Temperature Distribution Using DTS Fiber Optic Sensors with Applications in Electrical Generator Stator Monitoring. **Sensors**, v. 16, n. 9, p. 1425, 2016.

BEKMURZAYEVA, A.; DUKENBAYEV, K.; SHAIMERDENOVA, M.; BEKNIYAZOV, I.; AYUPOVA, T.; SYPABEKOVA, M.; MOLARDI, C.; TOSI, D. Etched Fiber Bragg Grating Biosensor Functionalized with Aptamers for Detection of Thrombin. **Sensors**, v. 18, n. 12, p. 4298, 2018.

BEKMURZAYEVA, A.; SHAIMERDENOVA, M.; TOSI, D. Fabrication and Interrogation of Refractive Index Biosensors Based on Etched Fiber Bragg Grating (EFBG). In: 40th Annual International Conference of The IEEE Engineering in Medicine And Biology Society, 2018, Honolulu. **Anais**, 2018, p. 4289-4292.

BENTO, M. R. C. **Nanopartículas plasmônicas para biodeteção por Raman**. 2019. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Pós-Graduação em Bioquímica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2019.

BOHUNICKY B., MOUSA, S. Biosensors: the new wave in cancer diagnosis. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 2011, n. 4, p. 1-10, 2010.

BOISSELIER, E.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles in nanomedicine: preparations, imaging, diagnostics, therapies and toxicity. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 6, p. 1759, 2009.

BRAGA, A. M. B. **Análise Metrológica de Redes de Bragg de Alta Temperatura Voltadas para Aplicações em Sensoriamento**. 2011. 231 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

BRZOZOWSKA, E.; ŚMIETANA, M.; KOBĄ, 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.

CAI, W.; GAO, T.; HONG, H.; SUN, J. Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 1, p. 17-32, 2008.

CAMARA, A. R.; GOUVÊA, P. M. P.; DIAS, A. C. M. S.; BRAGA, A. M. B.; DUTRA, R. F.; ARAUJO, R. E.; CARVALHO, I. C. S. Dengue immunoassay with an LSPR fiber optic sensor. **Optics Express**, v. 21, n. 22, p. 27023, 2013.

CAMILO, D. E. **Filmes Nanoestruturados para Detecção do Antígeno Prostático Específico Utilizando Nanopartículas de Ouro**. 2019. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Centro de Ciências e Tecnologias Para A Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2019.

CAUCHETEUR, C.; GUO, T.; ALBERT, J. Review of plasmonic fiber optic biochemical sensors: improving the limit of detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 407, n. 14, p. 3883-3897, 2015.

CAUCHETEUR, C.; LOYEZ, M.; GONZÁLEZ-VILA, Á.; WATTIEZ, R. Evaluation of gold layer configuration for plasmonic fiber grating biosensors. **Optics Express**, v. 26, n. 18, p. 1-10, 2018.

CHAO, J.; ZHU, D.; ZHANG, Y.; WANG, L.; FAN, C. DNA nanotechnology-enabled biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 76, p. 68–79, 2016.

CHERIN, A. H. **An Introduction to Optical Fibers**. International student ed. Atlanta: McGraw-Hill, 1983.

CHIAVAIOLI, F.; BALDINI, F.; TOMBELLI, S.; TRONO, C.; GIANNETTI, A. Biosensing with optical fiber gratings. **Nanophotonics**, v. 6, n. 4, p. 663-679, 2017.

COELHO, L.; VIEGAS, D.; SANTOS, J. L.; ALMEIDA, J. M. M. M. Characterization of zinc oxide coated optical fiber long period gratings with

improved refractive index sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 223, p. 45-51, 2016.

CORRÊA, N. F. **Estudo das propriedades ópticas de colóides de nanopartículas de pratas dispersas em BMI.BF4**. 2015. 61 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Materiais, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2015.

CRUZ, D. S. de M. G. **Biosíntese e caracterização de nanopartículas metálicas**. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.

CULSHAW, B.; KERSEY, A. Fiber-Optic Sensing: a historical perspective. **Journal of Lightwave Technology**, v. 26, n. 9, p. 1064-1078, 2008.

DAL'AQUA, N. **Produção fotocatalítica de hidrogênio a partir de filmes finos poliméricos nanoestruturados suportados em substrato flexível**. 2017. 104 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

DALY, J. C. *Fiber Optics*. CRC Press, 1984.

DING, M.; HUANG, Y.; GUAN, B. A Gold Nanoparticle Amplified Fiber Tapered Biosensor Based on Mesoporous Silica Based Nanospheres. In: Asia Communications and Photonics Conference, 2015, Hong Kong. **Anais**, 2015, p. 1-2.

DONG, L.; CRUZ, J. L.; REEKIE, L.; ARCHAMBAULT, L. Tuning and chirping fiber bragg gratings by deep etching. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 7, n. 12, p. 1433–1435, 1995.

D'ORAZIO, P. Biosensors in clinical chemistry. **Clinica Chimica Acta**, v. 334, n. 1-2, p. 41-69, 2003.

DOYEN, M.; BARTIK, K.; BRUYKANTS, G. UV–Vis and NMR study of the formation of gold nanoparticles by citrate reduction: observation of gold citrate aggregates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 399, p. 1-5, 2013.

DREYER, U. J.; MEZZADRI, F.; DUTRA, G.; SILVA, T.; BAVASTRI, C. A.; SILVA, E. V.; MARTELLI, C.; SILVA, J. C. C. Quasi-Distributed Optical Fiber Transducer for Simultaneous Temperature and Vibration Sensing in High-Power Generators. **IEEE Sensors Journal**, v. 18, n. 4, p. 1547-1554, 2018.

ESPOSITO, F.; ZOTTI, A.; RANJAN, R.; ZUPPOLINI, S.; BORRIELLO, A.; CAMPOPIANO, S.; ZARRELLI, M.; 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, 2018.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature Physical Science**, v. 241, n. 105, p. 20-22, 1973.

HABASHI, F. Purple of Cassius: Nano gold or colloidal gold?. **European Chemical Bull**, v. 5, n. 10, 416–419, 2016.

HANZIC, N.; JURKIN, T.; MAKSIMOVIC, A.; GOTIC, M. The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 106, p. 77-82, 2015.

HECHT, E. **Optics**. 4. ed. Addison Wesley, 2001.

HEIDEMANN, B. R.; CHIAMENTI, I.; OLIVEIRA, M. M.; MULLER, M.; 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, 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.

IADICICCO, A.; CAMPOPIANO, S.; CUTOLO, A.; GIORDANO, M.; CUSANO, A. Microstructured fiber bragg gratings: analysis and fabrication. **Electronics Letters**, v. 41, n. 8, p. 466–468, 2005.

JAZAYERI, M. H.; AMANI, H.; POURFATOLLAH, A. A.; PAZOKI-TOROUDI, H.; SEDIGHIMOUGHADDAM, B. Various methods of gold nanoparticles (GNPs) conjugation to antibodies. **Sensing and Bio-sensing Research**, v. 9, p. 17-22, 2016.

KASHYAP, R. **Fiber Bragg Gratings**, Academic press, 1999.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908-931, 2017.

KHASHAYAR, P.; AMOABEDINY, G.; LARIJANI, B.; HOSSEINI, M.; VANFLETEREN, J. Fabrication and Verification of Conjugated AuNP-Antibody Nanoprobe for Sensitivity Improvement in Electrochemical Biosensors. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2017.

LIU, C.; CAI, Q.; XU, B.; ZHU, W.; ZHANG, L.; ZHAO, J.; CHEN, X. Graphene oxide functionalized long period grating for ultrasensitive label-free immunosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, p. 200-206, 2017.

LIU, J. **Photonic Devices**. Cambridge University Press, 2005.

LOYEZ, M.; RIBAUT, C.; CAUCHETEUR, C.; WATTIEZ, R. (2018). Functionalized gold electroless-plated optical fiber gratings for reliable surface biosensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 280, p. 54-61, 2019.

MALHOTRA, R.; PATEL, V.; CHIKKAVEERIAIAH, B. V.; MUNGE, B. S.; CHEONG, S. C.; ZAIN, R. B.; ABRAHAM, M. T.; DEY, D. K.; GUTKIND, J. S.; RUSLING, J. F. Ultrasensitive Detection of Cancer Biomarkers in the Clinic by Use of a Nanostructured Microfluidic Array. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 14, p. 6249-6255, 2012.

MARQUES, L.; HERNANDEZ, F. U.; JAMES, S. W.; MORGAN, S. P.; CLARK, M.; TATAM, R. P.; KORPOSH, S. Highly sensitive optical fiber long period grating biosensor anchored with silica core gold shell nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 75, p. 222-231, 2016.

MARQUES, R. C. B. **Imunossensores Eletroquímicos para o Diagnóstico Precoce e Descentralizado do Cancro da Mama**. 2013. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Computação e Instrumentação Médica, Departamento de Física, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto - Portugal, 2013.

MARTÍNEZ-PAREDES G. **Electrodos Serigrafiados de Carbono Nanoestructurados con Oro como Transductores de Biosensores**. 2009. 229 f. Tese (Doutorado) – Programa de Doctorado in Análisis Químico, Bioquímico y Estructural Avanzados, Departamento de Química Física e Analítica, Universidade de Oviedo, Oviedo, 2009.

MAYER, A. B.R., MARK, J. E. Coloidal gold nanoparticles protectes by water-soluble homopolymers and random copolymers. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 1, p. 103-108, 1998.

MÉNDEZ, A. Fiber Bragg grating sensors: a market overview. In: Third European Workshop on Optical Fiber Sensors, 2007, Napoly. **Proc. SPIE 6619**, 2007, 661905.

MONTEIRO, J. P.; PREDABON, S. M.; SILVA, C. T. P.; RADOVANOVIC, E.; GIROTTO, E. M. Plasmonic device based on a PAAm hydrogel/gold nanoparticles composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, p. 42449, 2015

MOREIRA, M. F. **Desenvolvimento e Caracterização de um Sistema Laser de Cristal Líquido Colestérico Acoplado à Fibra Óptica**. 2004. 140 f. Tese (Doutorado) - Programa Pós-graduação em Física, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

NIU, L. Y.; WANG, Q.; JING, J. Y.; ZHAO, W. M. Sensitivity enhanced D-type large-core fiber SPR sensor based on Gold nanoparticle/Au film co-modification. **Optics Communications**, v. 450, p. 287–295, 2019

OLIVEIRA, T. R. **Desenvolvimento de Imunossensores Microfluídicos descartáveis para detecção de biomarcadores visando o diagnóstico precoce da doença de Alzheimer**. 2019. 128 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia,

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

OLIVEIRA, R. A. G.; MATERON, E. M.; MELENDEZ, M. E.; CARVALHO, A. L.; FARIA, R. C. Disposable Microfluidic Immunoarray Device for Sensitive Breast Cancer Biomarker Detection. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 33, p. 27433-27440, 2017.

OTHONOS, A. Fiber Bragg gratings. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 12, p. 4309-4341, 1997.

OTHONOS, A.; KALLI, K. **Fiber Bragg Gratings: Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing**. Boston: Artech House, 1999.

OTIENO, B. A.; KRAUSE, C. E.; JONES, A. L.; KREMER, R. B.; RUSLING, J. F. Cancer Diagnostics via Ultrasensitive Multiplexed Detection of Parathyroid Hormone-Related Peptides with a Microfluidic Immunoarray. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 18, p. 9269-9275, 2016.

PERFÉZOU, M.; TURNER, A.; MERKOÇI, A. Cancer detection using nanoparticle-based sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 7, p. 2606-2622, 2012.

PROENÇA, C. A. **Desenvolvimento De Imunoensaio Eletroquímico Para Detecção De Biomarcadores Proteicos Utilizando Partículas Magnéticas E Arranjo De Eletrodos Descartáveis Para O Diagnóstico De Câncer De Próstata**. 2019. 142 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

ROCHA, T. C. R. **Nanopartículas metálicas anisotrópicas: Mecanismo de formação e aplicação ópticas**. 2008. 172 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SAKHO, E. H. M; ALLAHYARI, E.; OLUWAFEMI, O. S.; THOMAS, S.; KALARIKKAL, N. Dynamic Light Scattering. In: THOMAS, S. THOMAS, R.; ZACHARIAH, A. K.; MISHRA, R. K. **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials**. 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017.

SHAH, M.; FAWCETT, D.; SHARMA, S.; TRIPATHY, S.; POINERN, G. Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities. **Materials**, v. 8, n. 11, p. 7278-7308, 2015.

SIERRA-RODERO, M.; FERNÁNDEZ-ROMERO, J. M.; GÓMEZ-HENS, A. Photometric determination of thioglycolic acid in cosmetics by using a stoppedflow reverse flow-injection system and the formation of gold nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 97, p. 243-248, 2011.

SILVA, G. E. **Implementação e caracterização de transdutores de deformação e temperatura a fibras ópticas baseadas em redes de Bragg**. 2011. 239 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia de Energia e Automações Elétricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011

SILVA, A. A. **Síntese e estabilização de nanopartículas de ouro para fins biotecnológicos e cosméticos**. 2016. 93f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

SOCORRO, A. B.; RIVERO, Pedro J.; HERNAEZ, M.; GOICOECHEA, J.; MATIAS, I. R.; ARREGUI, F. J. Optical fiber pH sensor based on gold nanoparticles into polymeric coatings. In: Smart Sensors, Actuators, And MemS Vii; And Cyber Physical Systems, Bracelona, 2015 **Proc. SPIE 9517**, 2015, 661905.

SONAVANE, G.; TOMODA, K.; SANO, A.; OHSHIMA, H.; TERADA, H.; MAKINO, K. In vitro permeation of gold nanoparticles through rat skin and rat intestine: Effect of particle size. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 65, p. 1-10, 2008

SOUSA, K. M.; HAFNER, A. A.; CARATI, E. G.; KALINOWSKI, H. J.; SILVA, J. C. C. Validation of thermal and electrical model for induction motors using fiber Bragg gratings. **Measurement**, v. 46, n. 6, p. 1781-1790, 2013.

SOUSA, K. M.; DREYER, U. J.; MARTELLI, C.; SILVA, J. C. C. Dynamic Eccentricity Induced in Induction Motor Detected by Optical Fiber Bragg Grating Strain Sensors. **IEEE Sensors Journal**, v. 16, n. 12, p. 4786-4792, 2016.

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.

SYPAJEKOVA, M.; AITKULOV, A.; BLANC, W.; TOSI, D. Reflector-less nanoparticles doped optical fiber biosensor for the detection of proteins: Case thrombin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 165, p. 1-24, 2020

TAGHIZADEH, S.; ALIMARDANI, V.; ROUDBALI, P. L.; GHASEMI, T.; KAVIANI, E. Gold nanoparticles application in liver cancer. **Photodiagnosis and Photodynamic Therapy**, v. 25, p. 389-400, mar 2019.

THÉVENAZ, L. **Advanced Fiber Optics: concepts and technology**. 1. ed. Lausanne: EPFL Press, 2011.

TRIPATHI, S. M.; BOCK, W. J.; MIKULIC, P.; CHINNAPPAN, R.; NG, A.; TOLBA, M.; ZOUROB, M. Long period grating based biosensor for the detection of Escherichia coli bacteria. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 35, n. 1, p. 308-312, 2012.

TSIGARIDAS, G.; POLYZOS, D.; IOANNOU, A.; FAKIS, M.; 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.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of The Faraday Society**, v. 11, p. 55, 1951.

ULIANA, C. V.; PEVERARI, C. R.; AFONSO, A. S.; COMINETTI, M. R.; FARIA, R. C. Fully disposable microfluidic electrochemical device for detection of estrogen receptor alpha breast cancer biomarker. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 99, p. 156-162, 2018.

VIEIRA, L. S. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro encapadas com prata**. 2012. 27 f. Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, 2012

WAGERS, K.; CHUI, T.; ADEM, S. Effect of pH on the Stability of Gold Nanoparticles and Their Application for Melamine Detection in Infant Formula. **Isr Journal of Applied Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 15-20, 2014.

WANG, T. C., RUBNER, M. F., COHEN, R. E. Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites: Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size. **Langmuir**, v. 18, n. 8, p. 3370–3375, 2002.

WANG, Y.; LUO, B.; SHI, S.; WU, D.; LV, Q.; LIU, Z.; NIEL, Q.; WU, T.; ZHAO, M. Immunosensor Based on Cladding-etched Excessively Tilted Fiber Grating Coated With Graphene Oxide. 18th International Conference on Optical Communications and Networks (ICOON). **IEEE proceedings**, 2019, p. 1-3.

WU, J.; FU, Z.; YAN, F.; JU, H. Biomedical and clinical applications of immunoassays and immunosensors for tumor markers. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 7, p. 679-688, 2007.

XU, Y.; LUO, B.; SHI, S.; WANG, Y.; ZOU, X.; LU, J.; TANG, P.; ZHAO, M. Research on the refractive index sensitivity of Ex-TFG sensor modified with 20 nm gold nanoparticles. In: 16th International Conference on Optical Communications and Networks, Wuzhen, 2017, **IEEE proceedings**, 2018, p. 1-2.

XU, Y.; WANG, E. Electrochemical biosensors based on magnetic micro/nano particles. **Electrochimica Acta**, v. 84, p. 62-73, 2012.

YANG, Q.; ZHU, G.; SINGH, L.; WANG, Y.; SINGH, R.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; KUMAR, S. Highly Sensitive and Selective Sensor Probe using Glucose Oxidase/ Gold Nanoparticles/ Graphene Oxide Functionalized Tapered Optical Fiber Structure for Detection of Glucose. **Optik**, v. 208, p. 1-10, 2020.

ZHOU, W.; MANDIA, D. J.; GRIFFITHS, M. B. E.; BIALIAYEU, A.; ZHANG, Y.; GORDON, P. G.; BARRY, S. T.; ALBERT, J. Polarization-dependent properties of the cladding modes of a single mode fiber covered with gold nanoparticles. **Optic Express**, v. 21, n. 1, p. 245 – 255, 2013.