

6 Resultados Experimentais

6.1.1. Fibras com Nanopartículas de Ouro Depositadas por Sputtering

As primeiras medições feitas para o desenvolvimento desse trabalho foram com fibras em cujas faces foram depositadas nanopartículas de ouro pelo processo de sputtering. Após a deposição, o filme foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 600°C por 4 minutos. O espectro do sinal refletido foi medido utilizando primeiramente a montagem com o espectrofluorímetro mostrada na figura 18(a). Posteriormente, um OSA foi utilizado para medir o sinal refletido em substituição ao espectrofluorímetro. Após isso, um programa de computador foi utilizado para fazer a análise dos resultados. A figura 19 mostra como são os espectros da luz branca e de absorção da luz pelas nanopartículas imersas no ar e na água medidos no espectrofluorímetro em relação ao comprimento de onda da luz incidente:

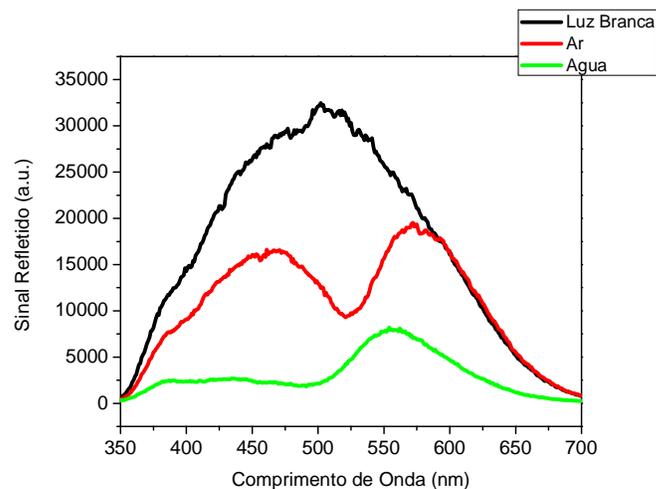


Figura 19: Espectros da luz branca e de absorção da luz pelas nanopartículas imersas em ar e na água.

Para verificar se o efeito LSPR está ocorrendo faz-se um pequeno tratamento matemático no sinal obtido. Utilizando o espectro da luz branca como

referência, faz-se uso da seguinte relação matemática para calcular o sinal refletido pelas nanopartículas:

$$\text{Sinal Refletido} = \text{Sinal Refletido pelas Nanopartículas} \div \text{Sinal da Luz Branca}$$

A figura 20 mostra o resultado deste tratamento de dados feito com os espectros da luz obtidos para $n=1,00$ de um filme de ouro antes e após o tratamento térmico depositado na face de uma fibra óptica.

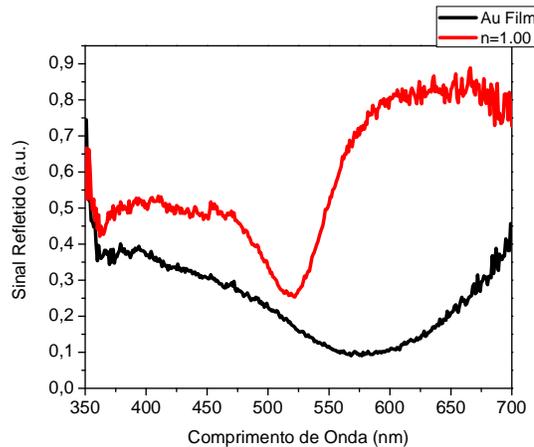


Figura 20: Resultado obtido através do tratamento de sinais citado.

Com a figura 20 percebe-se que, de fato, o tratamento térmico converte o filme de ouro em nanopartículas de ouro porque somente observamos um valor mínimo bem definido da intensidade da luz refletida na medição feita após o aquecimento do filme fino de ouro. O comprimento de onda onde ocorre LSPR para nanopartículas de ouro imersas no ar é $\lambda_{LSPR} = 520nm$, que é correspondente ao valor encontrado na literatura.

A utilização das nanopartículas obtidas pelo aquecimento de um filme fino de ouro depositado por sputtering de 6nm de espessura como elemento sensor, forneceu resultados que não são bons, uma vez que em nenhuma das medições feitas foi possível ver qualquer traço do efeito LSPR. A figura 21 mostra um exemplo do espectro medido. Comparando as figuras 21 e 20, percebe-se claramente que não há qualquer traço de LSPR nessa amostra. Além disso, o resultado mostrado na figura 21 não é típico porque não foi possível obter resultados que seguem algum padrão de semelhança.

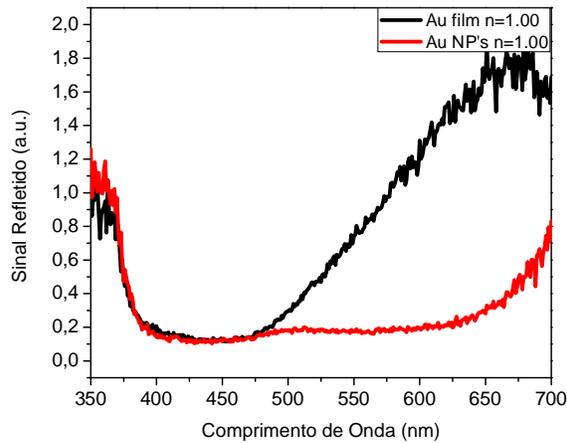


Figura 21: Espectro de luz medido com uma fibra óptica com no ar com um filme de ouro (preto) e, após o tratamento térmico, com nanopartículas de ouro depositadas na ponta.

Quando comparamos a figura 21 com o espectro obtido na figura 20, fica claro que os resultados estão completamente fora do esperado. Mesmo assim, foi feito um teste com outra fibra óptica que foi imersa em soluções de água + dextrose de milho em 3 diferentes concentrações. A figura 22 mostra os resultados.

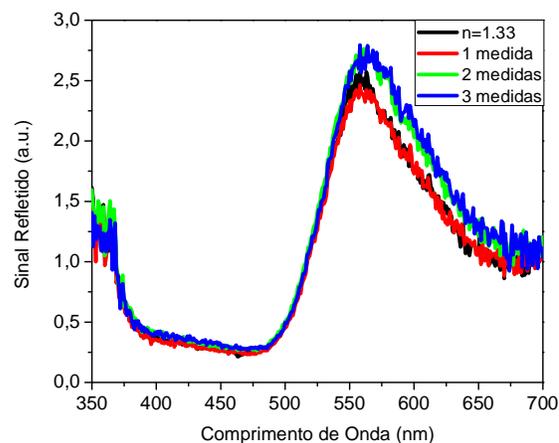


Figura 22: Espectros obtidos com fibras depositadas por sputtering imersas em soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações.

Após realizar testes em aproximadamente 30 fibras com fibras feitas a partir de filmes depositados por sputtering, percebeu-se por estes gráficos que essas nanopartículas não funcionaram como deveriam. Entretanto, quando fazemos esse mesmo processo, não na face da fibra óptica, mas em um substrato vítreo, tipo soda-lime, temos resultados completamente diferentes. A figura 23 mostra um exemplo disso⁵⁸:

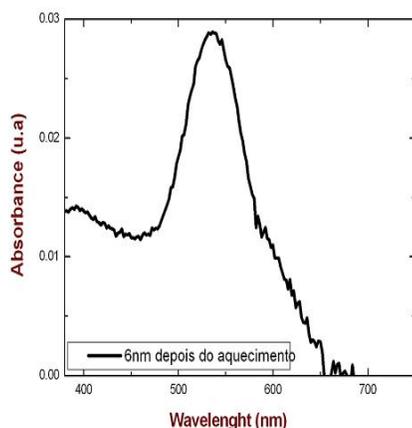


Figura 23: Espectro de absorção da luz branca por nanopartículas de ouro feitas através do aquecimento de um filme de ouro depositado por sputtering.

Por conta desses resultados, fibras ópticas com nanopartículas obtidas através do aquecimento de filmes finos metálicos depositados através do processo de evaporação térmica foram testadas.

6.2.Fibras com Nanopartículas de Ouro Depositadas por Evaporação

Na busca por resultados mais confiáveis, testes com fibras ópticas cujos filmes finos metálicos foram depositados usando o processo de evaporação térmica foram testadas. As primeiras medições foram realizadas utilizando uma única fibra óptica para obter o espectro de absorção em todos os diferentes índices de refração testados. A variação dos índices de refração foi feita utilizando soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações. Cada medida de dextrose assinalada nos gráficos corresponde a 0,1g dessa substância e 50ml de água foi utilizado para fazer cada solução. Entre as medições em cada uma das soluções, a parte da fibra óptica que contém as nanopartículas era mergulhada em água pura para retirar ao máximo os resíduos de dextrose de milho que eventualmente ficaram agregados às nanopartículas. A figura 24 mostra outro resultado obtido usando as nanopartículas fabricadas por esse processo.

Os resultados obtidos utilizando nanopartículas de ouro fabricadas a partir do aquecimento de filmes finos deste metal depositados na ponta de uma fibra óptica são reprodutíveis.

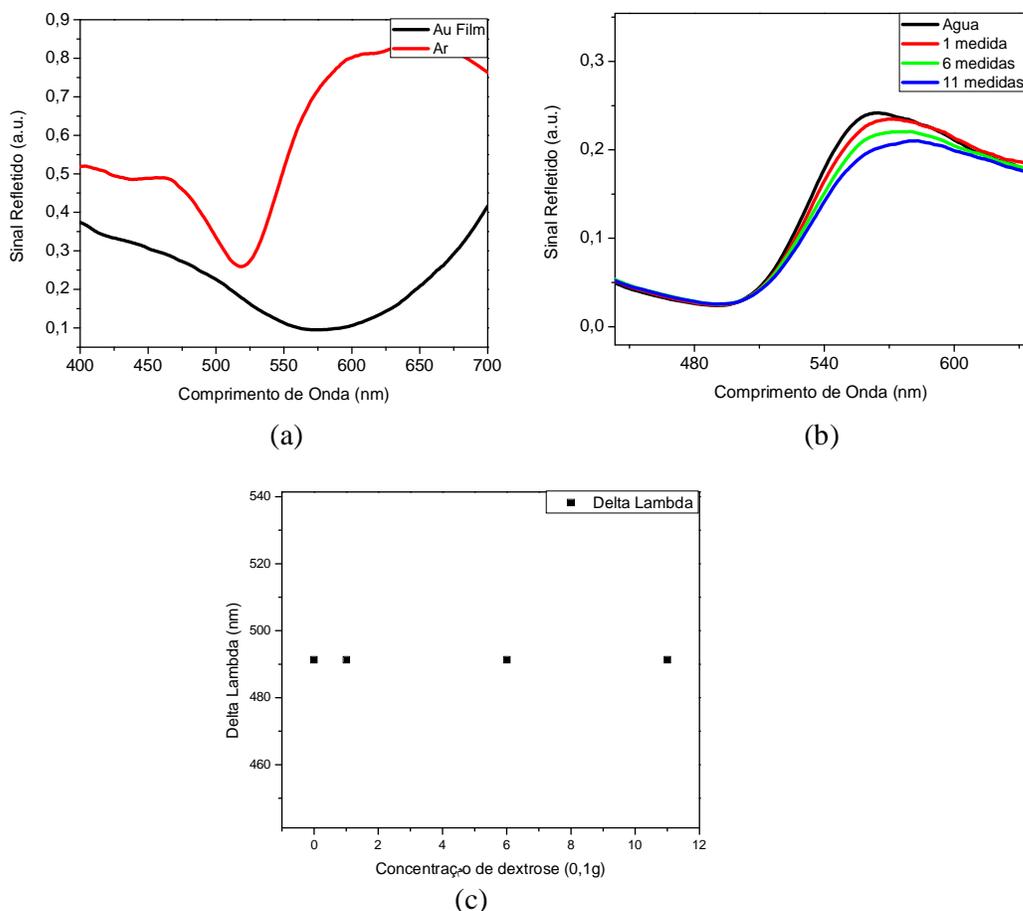


Figura 24: Espectro da luz obtido a fibra estava imersa em (a) $n=1,00$ (ar) e $n=1,33$ (água), (b) quando estavam imersas em soluções da água + dextrose de milho em diferentes concentrações e (c) gráfico de $\Delta\lambda$ x concentração de dextrose.

Como é possível ver na figura 24(a), após o aquecimento do filme fino de ouro de espessura igual a 6nm, nanopartículas foram formadas. O comprimento para o qual ocorreu LSPR quando as nanopartículas estavam no ar foi $\lambda = 520nm$, concordando com os valores vistos na literatura. Vale ressaltar que existe uma mudança de formato na curva quando mudamos o ambiente em que as nanopartículas estão imersas (Figura 24(a)). Além disso, observando a Figura 24(c) não se observa deslocamentos nos pontos de mínimo (não foram pontos de mínimo tão bem definidos quanto o ponto de mínimo visto na figura 24(a)) das curvas da Figura 24(b) para comprimentos de onda mais altos cada vez que aumentou-se a quantidade de dextrose de milho misturado à água.

A figura 25 mostra o resultado de mais um teste feito em fibras ópticas com nanopartículas conseguidas através do aquecimento de um filme fino de ouro.

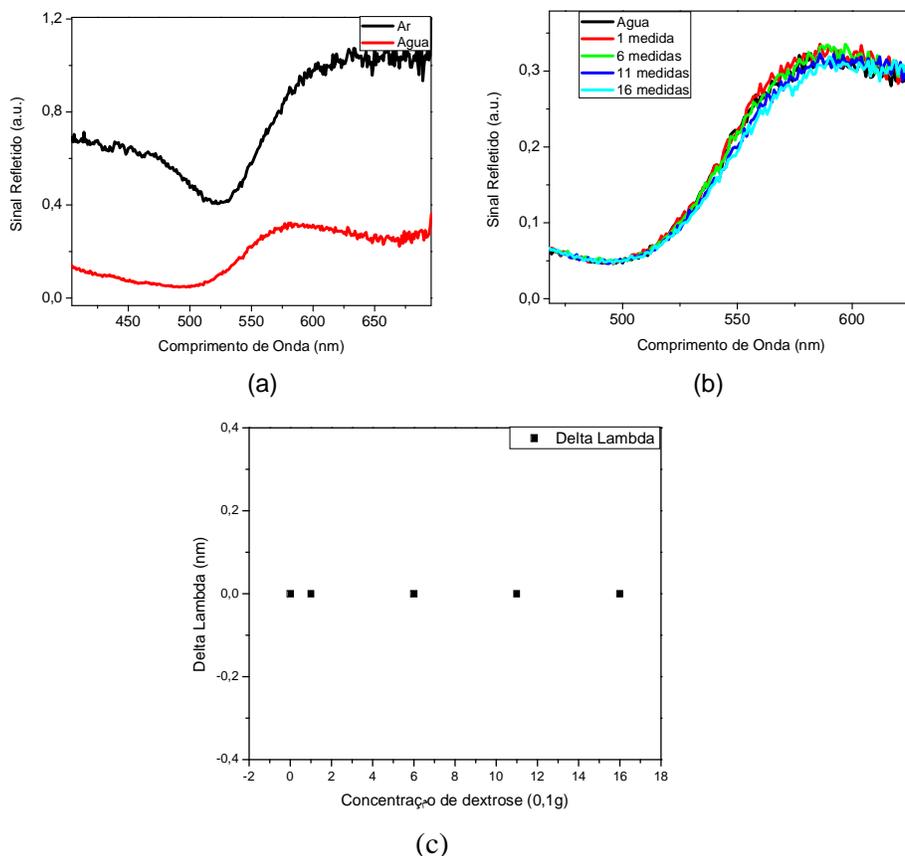


Figura 25: Espectro da luz obtido de uma amostra imersa em (a) $n=1,00$ (ar) e $n=1,33$ (água), (b) imersa em soluções da água + dextrose de milho em diferentes concentrações e (c) gráfico de $\Delta\lambda$ x concentração de dextrose.

Os resultados apresentados na Figura 25 são reprodutíveis. Entretanto, modificar o índice de refração da solução utilizando dextrose de milho aparenta não ser a melhor forma de realizar o experimento, pois a variação do valor do índice de refração é muito pequena. É possível observar que não existe variação do valor do comprimento de onda LSPR, indicando que a variação no valor do índice de refração da solução é tão pequena que o sensor não é capaz de identificar.

Gouvêa et al.⁵⁰ apresentaram um resultado em seu trabalho, mostrado na figura 26, que confirma os resultados obtidos. Este trabalho faz um estudo sobre as nanopartículas criadas por este processo, incluindo a caracterização das mesmas e uma proposta de sensor à fibra óptica.

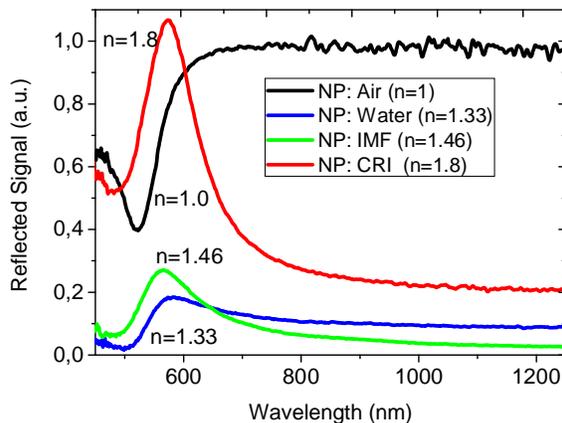


Figura 26: Espectro da luz refletida obtido nos índices de refração $n=1,0$, $n=1,33$, $n=1,46$ e $n=1,80$.

Ao observarmos a curva para $n=1,33$ na Figura 26, que é o índice de refração da água, é possível ver que as curvas obtidas na Figura 24 e na Figura 25 possuem grande semelhança com a curva obtida por Gouvêa et al., confirmando os resultados mostrados, como esperado. Além disso, os valores do comprimento de onda da LSPR observados também coincidem. Tantos nos testes realizados quanto no resultado apresentado na figura 26, $\lambda_{LSPR} \sim 500nm$. Os mesmos testes foram realizados utilizando nanopartículas de prata e serão descritos abaixo.

6.2.1. Fibras com Nanopartículas de Prata Depositadas por Evaporação

Utilizando nanopartículas de prata produzidas da mesma maneira que as nanopartículas de ouro apresentadas no item anterior, foram realizados testes para saber qual era o comportamento do sensor utilizando nanopartículas de um outro metal. O resultado obtido no teste das nanopartículas de prata é mostrado na figura 27.

É possível observar que o resultado mostrado na figura 27, concorda com os resultados obtidos pelos testes utilizando nanopartículas de ouro. Como esperado, o comprimento de onda de pico da LSPR para nanopartículas de prata são menores que o do ouro, quando imersos em substâncias de mesmo índice de refração. Para as nanopartículas de prata, o comprimento de onda LSPR quando imersas em soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações foi $\sim 400nm$. Esses resultados são confiáveis não só pela aparência da curva, mas

também por conta dos vales de absorção das curvas que estão muito bem definidos.

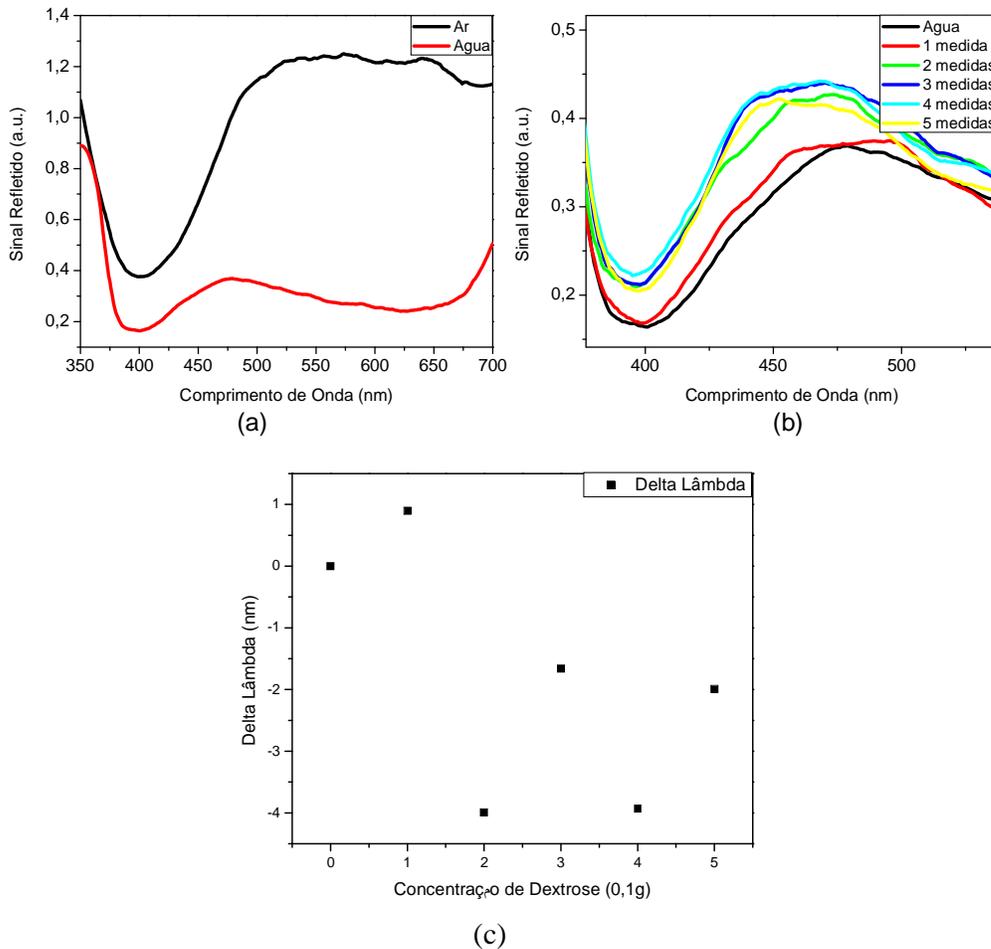


Figura 27: Espectro de absorção de nanopartículas de prata no ar e na água (a) e em soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações (b). (c) Gráfico de $\Delta\lambda$ x concentração de dextrose.

A figura 28 mostra mais um resultado obtido em testes utilizando nanopartículas de prata.

Os testes feitos utilizando nanopartículas de prata, como mostrado nas Figuras 27 e 28, produziram bons resultados, mas que não possuem boa reprodutibilidade. A Figura 27 revelou o deslocamento de λ_{LSPR} quando a concentração de dextrose misturada a água aumentou. A Figura 28, além de apresentar deslocamentos nos valores de λ_{LSPR} para o vermelho (red-shift),

comportamento gráfico $\Delta\lambda$ x número de medidas de dextrose, mostrou um comportamento linear, concordando com a simulação computacional feita.

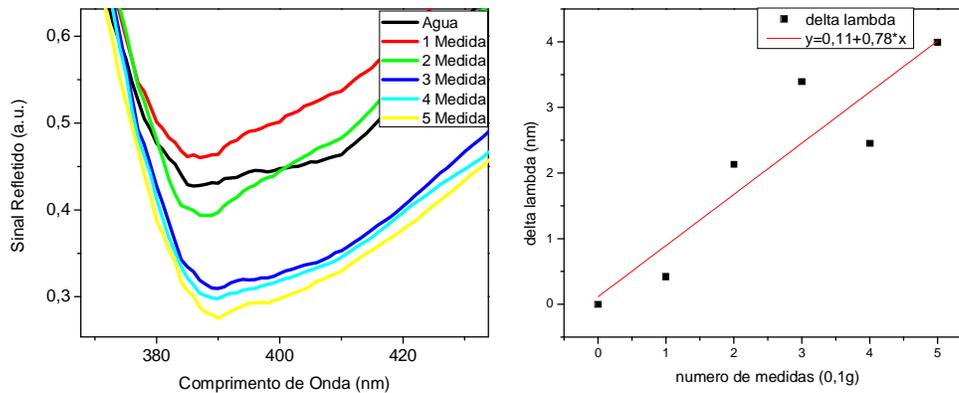


Figura 28: Espectro de absorção de nanopartículas de prata mergulhadas em soluções de água + dextrose de milho em diferentes concentrações e o respectivo gráfico de $\Delta\lambda$ x Número de medidas de dextrose.

Esses resultados mostram que as nanopartículas de prata são úteis como elemento sensor. Entretanto, na maioria das medições feitas, os resultados obtidos estavam muito diferentes do que se esperava. Esse é um fato que ainda não se sabe explicar. Uma das prováveis causas para a pouca reprodutibilidade dos resultados é a oxidação das nanopartículas quando expostas ao ar.

Como já dito, os métodos de sputtering e evaporação térmica não fornecem nenhum tipo de controle sobre o tamanho e a forma das nanopartículas produzidas através do aquecimento dos filmes finos depositados nas faces das fibras. Sendo assim, buscou-se uma forma alternativa de produzir essas nanopartículas tendo controle sobre esses fatores. A alternativa encontrada foi a produção das nanopartículas metálicas através de reações químicas, cujo processo será descrito a seguir.

6.2.2.

Fibras com Nanopartículas de Ouro Depositadas Quimicamente

As medições feitas utilizando as nanopartículas de ouro depositadas quimicamente na face da fibra foram feitas com fibras cujas nanopartículas de ouro depositadas têm tamanhos de 13nm , 40nm e 50nm .

A avaliação do funcionamento do sensor proposto será feita observando o deslocamento para o vermelho (red-shift) do ponto mínimo da curva obtida analisando o sinal refletido pelas nanopartículas em cada meio. Cada um desses meios possui um valor de índice de refração diferente e o comprimento de onda LSPR estará se deslocando para comprimentos de onda mais altos (red-shift) conforme os valores de n aumentam, como citado. Além disso, é necessário saber se após cada uma das medições em índices de refração diferentes, as curvas das medições para o índice de refração de referência coincidem.

Para começar a análise de fato, temos que saber se há algum elemento na fibra que possa alterar o comprimento de onda LSPR quando variamos os índices de refração medidos. O primeiro teste realizado foi utilizando apenas a fibra óptica, mergulhada na água, utilizando a configuração mostrada na Figura 18(c), cujo resultado é mostrado na Figura 29.

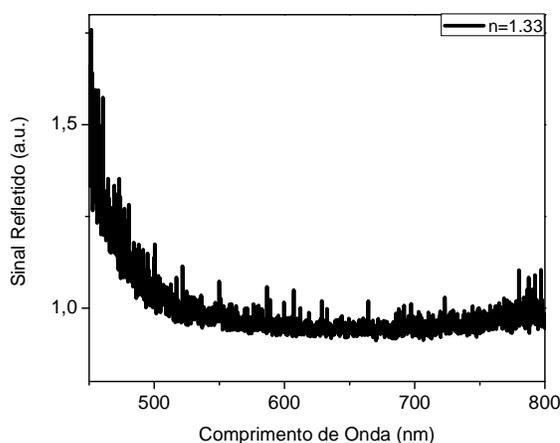


Figura 29: Curva obtida através da medição em água utilizando uma fibra óptica sem nanopartículas.

Como esperado, não observamos qualquer efeito LSPR. O gráfico acima indica que o espectro da luz na água ($n=1,33$) não apresenta picos de absorção. Isso indica que não há nenhum elemento na fibra óptica que influencie os resultados.

Outro teste feito realizado usava uma fibra óptica apenas com o MPTMS, que é a substância que faz com que o ouro se ligue à ponta da fibra óptica. Isso foi feito para saber se o MPTMS modifica o espectro da luz quando imersa em meios de índices de refração diferentes (Figura 30)

Mais uma vez, vemos que não há qualquer extinção no sinal refletido e por isso, o MPTMS é um fator prejudicial para os resultados. Os índices de refração

$n=1,3507$, $n=1,3726$, $n=1,3914$ e $n=1,4026$ foram obtidos através de soluções de água + glicose, em diferentes concentrações. Esses valores foram medidos com um refratômetro digital.

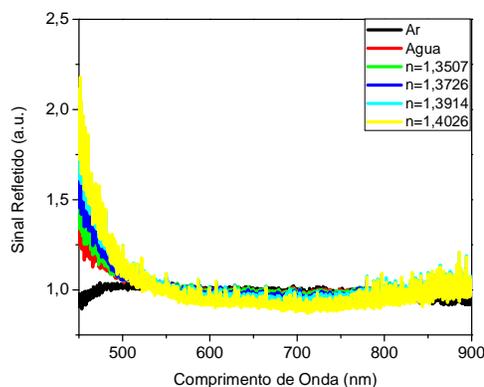


Figura 30: Espectros da luz obtidos utilizando uma fibra óptica com MPTMS na ponta imersa em substâncias com diferentes índices de refração.

Com os dois últimos resultados apresentados, descartamos a influência do núcleo da fibra e do MPTMS sobre o espectro do sinal refletido como fatores que, em princípio, poderiam causar uma variação indesejável nos resultados. Sendo assim, inicia-se a discussão dos resultados das medições com as fibras ópticas que possuem as nanopartículas na ponta.

Com esses dados, os testes foram iniciados.

6.2.2.1. Nanopartículas de 40nm

As primeiras medições usando as nanopartículas fabricadas e depositadas nas fibras ópticas quimicamente foram feitas utilizando nanopartículas de tamanho igual a 40nm. A figura 31 apresenta o resultado de um teste feito com duas amostras diferentes utilizando a configuração descrita na figura 18(b). Na figura 31-a, a fibra com as nanopartículas foi imersa em água e na figura 31-b a fibra foi imersa em um líquido de índice de refração $n=1,8$.

Os resultados apresentados na Figura 31 não se assemelham aos resultados obtidos utilizando as fibras com nanopartículas fabricadas aquecendo filmes metálicos. Apesar de aparecerem vales de absorção bem definidos e aparência que remete aos gráficos dos resultados das fibras depositadas por evaporação térmica,

os valores de λ_{LSPR} para $n=1,00$ são bastante diferentes para a mesma situação. Além disso, esses foram os únicos resultados em que foi possível fazer algum tipo de análise. Os demais resultados não permitiram fazer qualquer comparativo com os resultados das medições anteriores. Por esse motivo, os testes feitos com nanopartículas de tamanho igual a 40nm não foram satisfatórios e necessitam de mais repetições.

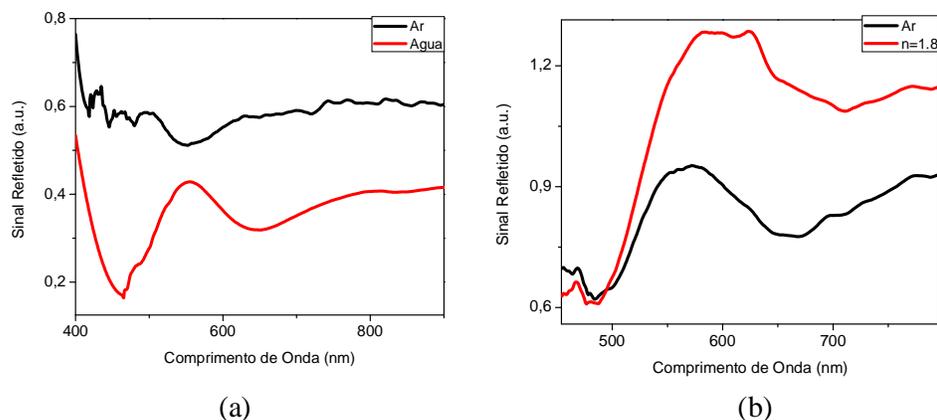


Figura 31: Espectro de absorção da luz (a) na água e (b) em $n=1,8$

Os testes relatados acima foram repetidos com nanopartículas de tamanho igual a 50nm e seus resultados serão discutidos a seguir.

6.2.2.2. Nanopartículas de 50nm.

As amostras testadas não evidenciaram nenhum traço do efeito LSPR. Provavelmente, o processo de deposição das nanopartículas não foi bem sucedido.

A figura 32 mostra um exemplo do resultado encontrado em todas as amostras utilizadas no experimento. As medições foram realizadas utilizando a configuração descrita na Figura 18(b).

Possivelmente houve algum problema na fabricação das nanopartículas ou na deposição das mesmas na face da fibra óptica. Para saber qual parte do processo causou o erro visto na Figura 32, bastaria refazer a solução de nanopartículas e refazer a deposição na ponta da fibra óptica, porém não foi possível pela falta dos reagentes que compõem a solução de nanopartículas de 50nm.

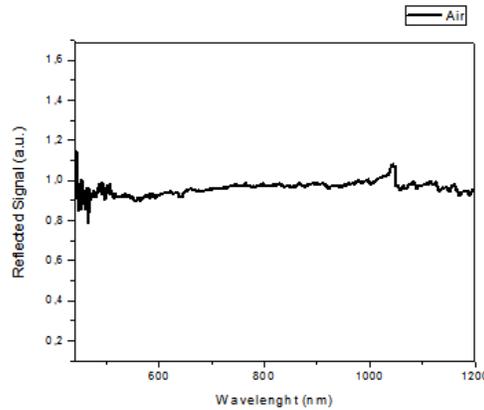


Figura 32: Espectro de absorção da luz das nanopartículas de ouro de 50nm

A próxima tentativa de usar as nanopartículas depositadas quimicamente na face da fibra óptica como elemento sensor será feita com as nanopartículas de tamanho igual a 13nm. Os resultados obtidos serão mostrados na sequência.

6.2.2.3.

Nanopartículas de 13nm

Os primeiros testes do sensor com nanopartículas de 13nm foram realizados inserindo as fibras ópticas nos seguintes meios: ar, água e as soluções de glicose usadas no teste da fibra óptica com MPTMS.

Podemos perceber na figura 33, que o comprimento de onda LSPR se deslocou em direção aos comprimentos de onda mais altos quando o ambiente em que as nanopartículas se encontravam mudou do ar ($n=1,00$) para a água ($n=1,33$). Na figura 34 é apresentado o resultado da medição feita utilizando cinco diferentes índices de refração onde as nanopartículas foram imersas.

Nesse caso, a variação de λ_{LSPR} do ar ($n=1,00$) para os outros meios é bastante visível. Entretanto, a variação entre de λ_{LSPR} quando variamos os índices de refração de $n=1,33$ (água) até $n=1,4026$ é bastante pequena já que a variação de n foi pequena também (na casa dos centésimos).

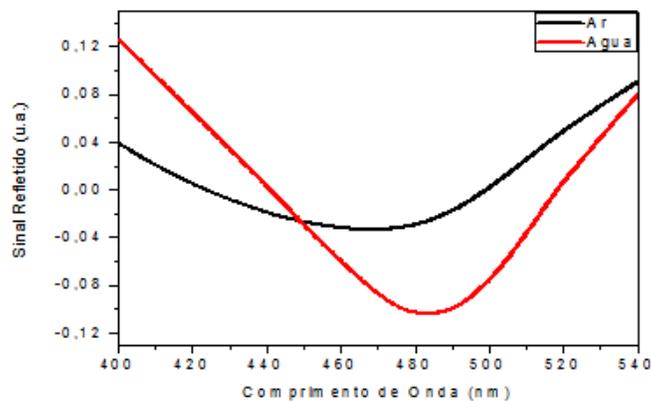


Figura 33: Gráfico dos espectros da luz medidos nos índices de refração $n=1,00$ (preto) e $n=1,33$ (vermelho) obtido com uma fibra óptica com nanopartículas depositadas na ponta.

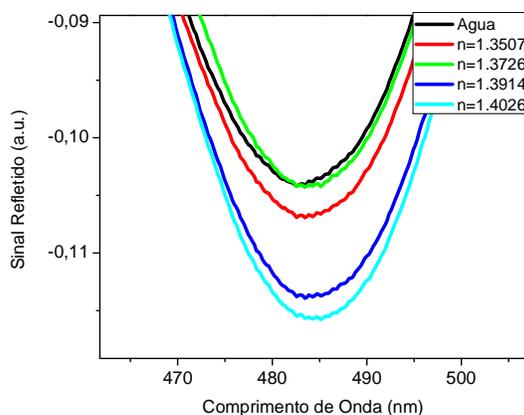


Figura 34: Deslocamento de λ_{LSPR} para ar ($n=1,00$), água ($n=1,33$) e as soluções de água + glicose com índices de refração $n=1,3507$, $n=1,3726$, $n=1,3914$ e $n=1,4026$

Sendo assim, a figura 35 apresenta um gráfico de $\Delta\lambda_{LSPR} \times n$ para confirmar se o sensor está funcionando de maneira correta. O que desejamos é que a variação do comprimento de onda LSPR quando mudamos o índice de refração do meio seja linear, em um caso ideal. Podemos observar na figura acima, que esta amostra está funcionando bem, visto que a curva da variação do comprimento de onda com relação ao valor do índice de refração teve boa linearidade. Além disso, percebemos também que os deslocamentos são pequenos por conta da pequena variação dos valores de n . Os valores demonstrados no gráfico abaixo foram obtidos em relação ao valor de λ_{LSPR} no ar.

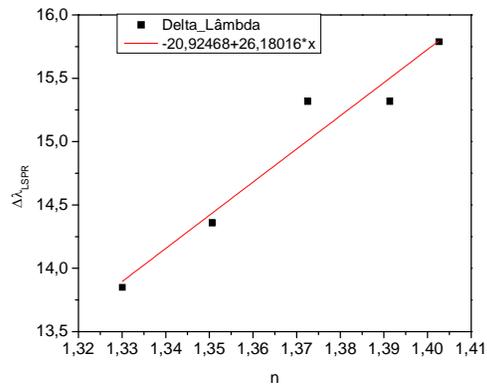


Figura 35: Gráfico de $\Delta\lambda_{LSPR} \times n$.

Finalmente, foi realizado um teste para saber se os resultados das medições no meio de referência após cada uma das medições feitas nas soluções de diferentes concentrações de glicose coincidiam. A figura 36 mostra o resultado dessa análise.

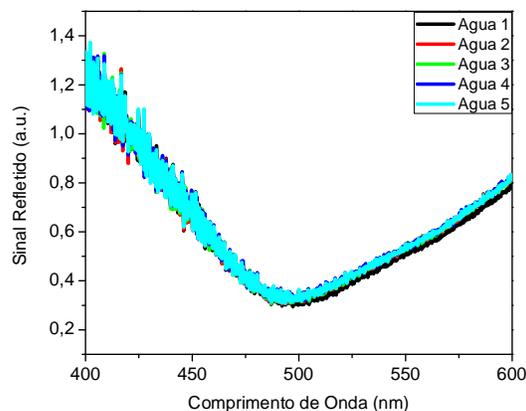


Figura 36: Resultado do teste feito para saber se após as medições feitas utilizando soluções de água + glicose em diferentes concentrações.

As medições realizadas com as nanopartículas imersas em água sem glicose coincidiram. Sendo assim, verifica-se que as medições realizadas com fibras cujas faces possuem nanopartículas depositadas fabricadas através de processo químico possuem boa confiabilidade, visto que, se nesse teste as curvas não coincidissem, saberíamos que essas fibras não estariam servindo como um sensor.

Outro teste foi realizado fazendo uso de líquidos de diferentes índices de refração, variando de $n=1,00$ até $n=2,00$. Além disso, diferentemente do procedimento realizado até agora, foi utilizada uma fibra óptica diferente para cada valor de índice de refração. A figura 37 mostra o resultado obtido.

A figura 37(a) mostra os espectros de absorção da luz de diferentes fibras quando imersas em índices de refração que variam de $n=1,260$ até $n=1,600$. Os resultados não são semelhantes aos resultados obtidos quando as nanopartículas eram produzidas através do aquecimento de filmes finos metálicos. Além disso, não foi utilizada a mesma fibra para realizar as medições em todos os índices de refração, pois especulamos que as nanopartículas degradam ao passar de um líquido para o outro, mesmo sendo feito um enxágüe das mesmas entre cada medição.

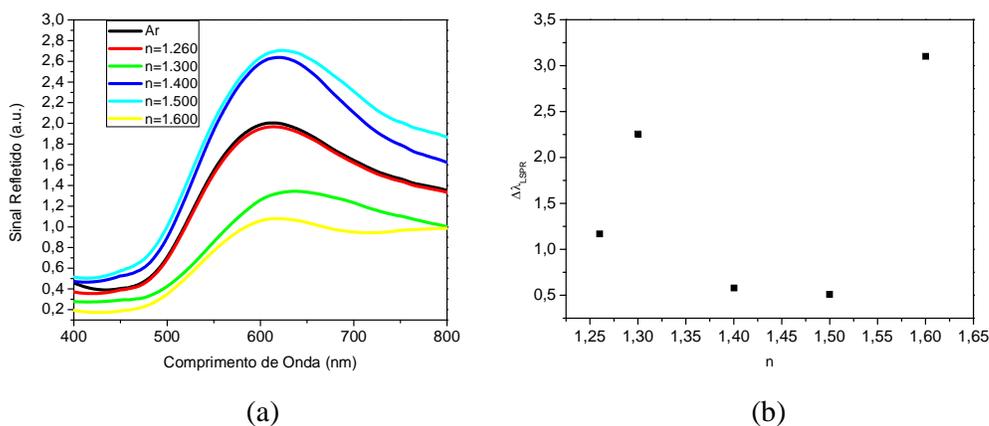


Figura 37: (a) Espectros de absorção da luz quando a ponta das fibras com nanopartículas é posicionada em diferentes índices de refração. (b) Gráfico de $\Delta\lambda_{LSPR}$ xn.

Os resultados das medições utilizando esses líquidos de diferentes índices de refração serão repetidos a fim de testar a reprodutibilidade do sistema. Outro detalhe que deve ser analisado é o fato que o deslocamento dos comprimentos de onda de pico LSPR não foi linear (Figura 37(b)).

As medições que apresentaram resultados mais próximos dos resultados esperados, foram feitas imediatamente após a deposição (medição em soluções de glicose). As medições feitas usando os líquidos de diferentes índices de refração foram realizadas, aproximadamente, 1 mês após o processo de deposição. O tempo para o qual as nanopartículas estão estáveis na face da fibra óptica será investigado. Esse pode ser um motivo pelo qual não é possível observar os valores de λ_{LSPR} bem definidos na figura 37-a. Além disso, é possível que os componentes químicos usados para fabricar os líquidos de diferentes índices de refração usados nas medições estejam reagindo com o MPTMS e por isso, danificando as camadas de nanopartículas depositadas na face da fibra, causando a

falta do comportamento linear no deslocamento dos comprimentos de onda de pico LSPR. Essa possibilidade também será investigada futuramente.