

SENSORIAMENTO DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO POR FIBRA ÓPTICA PLÁSTICA E NANOMATERIAIS

MARIANA R.P. VALE¹, ISABEL C. S. CARVALHO² e GREICE K.B. COSTA³

¹Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química

²Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física

³Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Física

E-mail para contato: marianarpvale@hotmail.com

RESUMO - Neste artigo mostra-se os resultados obtidos por um Sensor de Fibra Óptica (POF) com base em Ressonância de Plasma de Superfície Localizada (RPSL) com a ponta revestida com Nanopartículas de Ouro (AuNPs) produzidas pelo método de sementes. Testamos sua sensibilidade à mudança do índice de refração (IR). As AuNPs mostraram boa sensibilidade em torno do IR da Escherichia Coli (1,33-1,39). A ponta da POF foi previamente preparada, retirando-se o revestimento com acetona e água destilada e, em seguida, foi imersa em solução de ciclopentanona para diminuir o núcleo para 700µm e, assim, atuar como lente acoplada. A solução de AuNPs foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectro de absorvância. As nanopartículas obtidas apresentaram 10 nm de diâmetro e o baricentro do espectro de absorção encontra-se em 526 nm. A adesão à ponta POF foi investigada por Microscópio Eletrônico de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (FEG-SEM), mostrando que o processo utilizado foi realizado com sucesso.

1. INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas (1-100) nm em tamanho foram extensivamente pesquisadas na área de medicina para o diagnóstico de hipertensão arterial sistêmica (Rolim *et al.*, 2015), detecção de Bacillus anthracis (Hao *et al.*, 2011), diagnóstico de câncer, terapia fototermal (Huang e El-Sayed, 2010) e dengue (Camara *et al.*, 2013), devido à característica única dos metais nobres que depende fortemente do tamanho e da forma das nanopartículas. A Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada (LSPR) é a oscilação coletiva ressonante de elétrons livres das nanopartículas metálicas sob irradiação de campo eletromagnético, sendo altamente sensível ao índice de refração (IR) do meio circundante, segundo Xiong e Lu (2015). As nanopartículas de ouro nos últimos anos tem sido o foco das aplicações nanobiológicas, como mencionado acima, por isso várias técnicas têm sido utilizadas para produzi-las, tais como evaporação térmica, ablação a laser e método de crescimento mediado por sementes. A coloração apresentada e a absorção da solução coloidal de ouro está relacionada à razão de aspecto das nanopartículas. Como mostrado nos trabalhos de Liz-Marzàn (2004), Herget e Wriedt (2012), a cor pode ser vermelha, violeta, azul, marrom amarelada ou marrom e a absorção plasmônica pode ser entendida pela teoria de Mie. Para nanopartículas de ouro menores que o comprimento de onda (cerca de 25 nm) da luz absorvente, o coeficiente de extinção K, representa o somatório de toda contribuição multipolar da oscilação elétrica e magnética para a absorção e dispersão do campo eletromagnético incidente, equação 1.

$$K = \frac{18\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon^2}{[\epsilon_1 + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2} \quad (1)$$

Onde, N é o número de partículas de volume V , λ é o comprimento de onda da radiação absorvente, ϵ_m é a constante dielétrica do meio circundante e ϵ_1 e ϵ_2 são as partes reais e imaginárias da função dielétrica do material, respectivamente.

Levando em consideração a teoria de Mie que mostrou a dependência da absorção de plasmon com o tamanho das nanopartículas de ouro e o índice de refração circundante, produzimos nanoesferas de ouro de 10 nm de diâmetro para verificar sua sensibilidade à mudança de IR envolvente para posterior aplicação como sensor *Escherichia Coli* (IR = 1,33-1,39) (Wandermur *et al.*, 2014).

2. METODOLOGIA

Nesta seção será mostrada a produção de nanoesferas de ouro, os procedimentos adotados para revestir a ponta da Fibra Ótica Plástica com estas e as medidas feitas para verificar a sensibilidade do sensor à mudanças no IR para futuras aplicações como sensor de *Escherichia-Coli*.

2.1. Síntese de Nanoesferas (AuNPs)

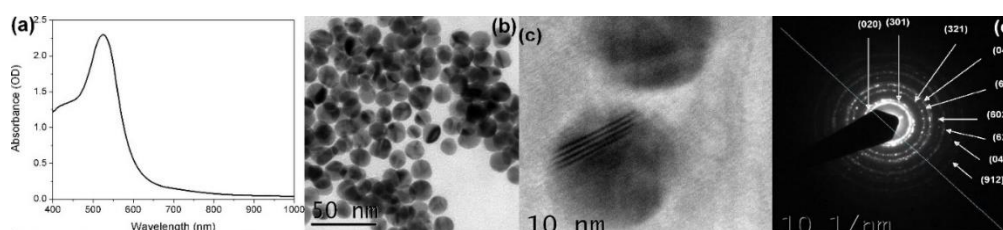
Nanoesferas de ouro foram produzidas com reagentes adquiridos no Sigma Aldrich, todos com pureza $\geq 99\%$ e água deionizada com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. Como mostrado no trabalho de Fontana (2011), a produção de nanoesferas de ouro consiste na preparação da semente e solução de crescimento com as seguintes concentrações.

Solução sementes: solução de HCTAB (10 mL, 0,10 M), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (25 μL , 0,10 M) e NaBH_4 (600 μL 0,01 M).

Solução de crescimento: solução de HCTAB (100 mL, 0,10 M), $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (500 μL , 0,10 M), AgNO_3 (80 μL 0,10 M) e ácido ascórbico (550 μL , 0,10 M).

Apenas 100 μL da solução de sementes foram utilizados na solução de crescimento, agitados por 1h a 40°C . A figura 1 mostra o método utilizado para caracterização das nanoesferas de ouro, obtido por meio de uma fração molar de 0,87 de Au. Na figura 1a temos o espectro de absorbância com pico baricentivo a 526 nm e densidade óptica de 2,3, então $1,12 \times 10^{13} \text{ Np} / \text{mL}$. Na figura 1b mostra imagens de formas de nanoesferas de ouro, elas são monodispersas com 10 nm de diâmetro. Na figura 1c é possível ver os planos atômicos das nanoesferas de ouro. Na figura 1d mostra o padrão da difração de elétrons associada à fase $(\text{NH}_4)_6(\text{AuCl}_4)_3\text{Ag}_2\text{Cl}_5$, sistema cristalino ortorrômbico e plano hkl (020), (301), (321), (611), (040), (602), (622), (042) e (912) identificados na imagem, proveniente da tabela JCPDS-PDF 70-0908 (JCPDS).

Figura 1 - (a)espectro de absorção; (b) Imagens de Microscópio Eletrônico de Transmissão; (c) Planos atômicos das nanoesferas de ouro e (d) Padrão de difração de elétrons da fase $(\text{NH}_4)_6(\text{AuCl}_4)_3\text{Ag}_2\text{Cl}_5$



2.2. Preparação da Ponta da POF

O POF utilizado é o CK-40 adquirido da indústria de fibra óptica ESKA com materiais de núcleo e revestimento de Resina de Polimetil-Metacrilato e Polímero Fluorado, respectivamente (ESKATM). Foi previamente cortado em segmentos de 12 cm e o revestimento foi removido ao longo de 1 cm da extremidade da ponta usando quatro gotas de 100% de acetona no papel tóxico (2 x 2) cm que foi imediatamente rotacionado e deslizou ao longo da região tratada por 15 segundos, após a adição de quatro gotas de água destilada e repetição do mesmo movimento na ponta POF para completar a remoção do revestimento. Após este passo, a região de tratamento foi limpa com água para neutralizar a solução (acetona-água) e também álcool isopropílico para remoção de graxas, como realizado no trabalho de Merchant *et al.* (1999). O último estágio é imergir na solução de ciclopentanona para diminuir o núcleo para 700 μm , cujo diâmetro é controlado pela evaporação do solvente, de modo a atuar como uma lente de curta distância focal (Xie *et al.* (2009). Na figura 2 é mostrado o processo de resultado descrito acima, (a) POF (980 μm / 1.000 μm) e (b) ponta POF com 700 μm .

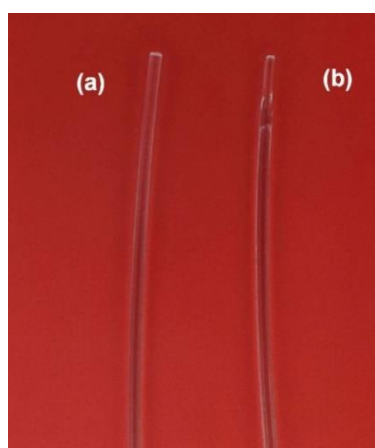


Figura 2 - (a) POF com (980 μm / 1.000 μm) e (b) ponta POF com 700 μm .

2.3. Revestimento de Ponta POF com Nanoesferas de Ouro

O revestimento da ponta da POF é realizado soltando a solução de ouro NPs ou imergindo a POF em Au NPs a 20°C. De acordo com a secagem da solução, mais e mais NPs aderiam à ponta da POF, como mostrado por Zheng *et al.* (2008). Quando a solução de AuNPs secar na ponta da POF ocorre a nucleação dos AuNPs, cuja solução será aumentar a velocidade de evaporação da solução de AuNPs na ponta da POF, segundo Bigioni *et al.* (2006). Na figura 3 mostramos as imagens SEM da ponta da POF revestida com AuNPs: (a) 20 μL da solução secando a 48h; (b) Duas gotas de 0,25 μL foram implantadas no intervalo de 15 min para cada uma; (c) Dez gotas de 0,25 μL foram implantadas no intervalo de 15 min para cada uma; (d) Dez gotas de 0,25 μL na ponta POF, imagem SEM tire após as medidas de sensibilidade das nanoesferas de ouro para mudar o local do índice refrativo.

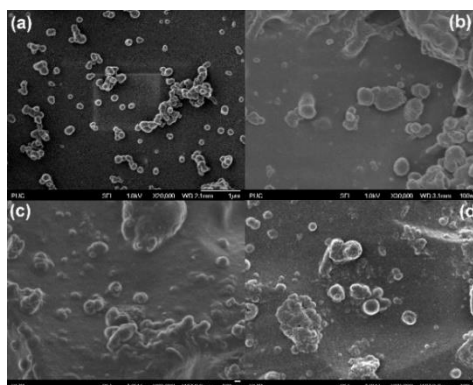


Figura 3 - (a) 20 μ l da solução secando a 48h, (b) Duas gotas de 0,25 μ L foram colocadas no intervalo de 15 min a cada uma, (c) Dez gotas de 0,25 μ L foram colocadas no intervalo de 15 min para cada um, e (d) Dez gotas de 0,25 μ L na ponta da POF, imagens SEM tiradas após as medidas de sensibilidade das nanoesferas de ouro para mudar o local do índice refrativo.

Na figura 3 observa-se um aumento da nucleação dos AuNPs como resultado de um aumento da concentração dos AuNPs na ponta da POF (a) a (c), enquanto que em (d) os AuNPs permanecem na ponta da POF, mesmo após as medidas com índice refrativo e lavagem com água destilada.

2.4. Medidas de Sensibilidade das Nanoesferas de Ouro à Mudança de IR

A figura 4(a) mostra o conjunto utilizado para medições da sensibilidade de AuNPs a uma mudança no IR circundante com base na reflexão de Fresnel. As medições foram realizadas utilizando um espectrômetro Ocean Optics HR4000, um acoplador POF 2x1 com 1 mm de diâmetro, uma POF de 12 cm com a ponta revestida por nanoesferas de ouro, secando duas gotas de 0,25 μ L cada na ponta da POF. Na figura 4(b) é mostrado o espectro de absorção das AuNPs na ponta POF com pico LSPR em 541 nm e Densidade Óptica (DO) = 0,22. De acordo com a figura 3, mostrou a nucleação das nanoesferas de ouro, resultando neste espectro de grande largura de banda.

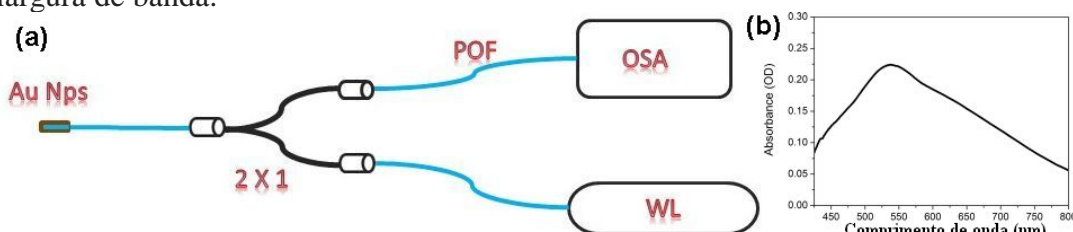


Fig. 4. (a) Configuração usada para medidas de sensibilidade das nanoesferas de ouro a uma mudança no índice de refração circundante. É composto por uma luz branca (WL) e um analisador de espectro óptico (OSA); (b) Espectro de absorção da ponta POF revestida com nanoesferas de ouro (duas gotas).

Na figura 5 mostramos as medidas de sensibilidade das nanoesferas de ouro ao IR. Aumentando o IR circundante de 1,0 para 1,7, observamos um desvio para o vermelho no pico do RPSL, porque o ângulo dos raios incidentes nos AuNPs depende fortemente do IR do meio circundante. O índice de refração líquido foi comprado nos laboratórios Car-gille com padrões $n = 1,26, 1,30, 1,40, 1,48$ e $1,70$.

As AuNPs apresentam um vale de reflexão no ar em 541nm, quando imersos nesses líquidos consecutivamente, o LSPR deslocamento para 545nm, 551nm, 560nm, 562nm e 554nm, respectivamente. Analisando o LSPR das nanoesferas de ouro na ponta da POF com

base na reflexão de Fresnel e sabendo que o índice de refração da POF é de 1,49. Nós temos que quando o índice do meio circundante se aproxima do índice de fibra, o sinal refletido é muito fraco, então foi necessário fazer um zoom neste sinal refletido em $n = 1.48$, que é mostrado no gráfico inserido na figura 5 (a). Quando $n = 1,7$, o índice de refração do meio externo é maior que o índice da fibra, então ocorre uma inversão de fase de π radianos na onda de retorno (Kinoshita, 2013). As estruturas observadas em 732 nm nas bandas da figura 5(a) são devidas a impurezas da água destilada utilizada para lavar as nanoesferas de ouro na ponta POF após a imersão em cada líquido índice de refração. Na figura 5(b) temos a mudança de inclinação em função do índice de refração, mostrando uma boa sensibilidade das nanoesferas de ouro (90 nm / RIU) entre o RI 1,30-1,40.

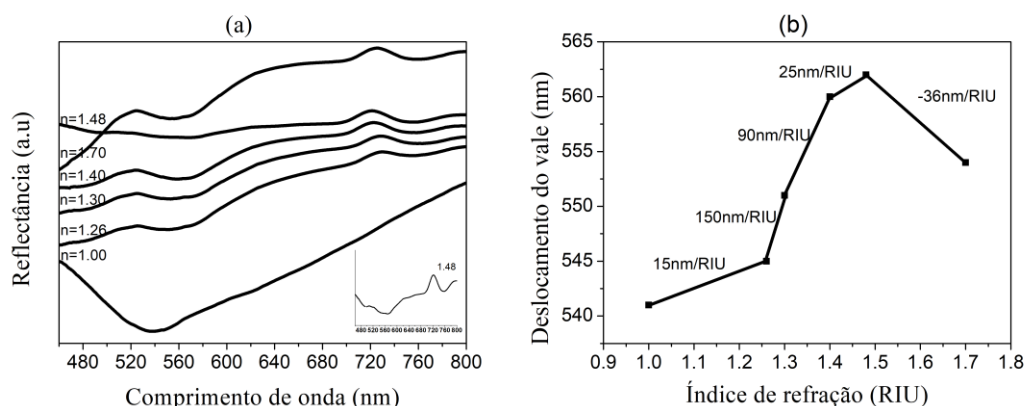


Figura 5 - (a) Luz refletida na ponta da POF revestida de nanoesferas de ouro com a mudança em torno do índice de refração de 1,0 a 1,7 e (b) Deslocamento do vale em função do índice de refração.

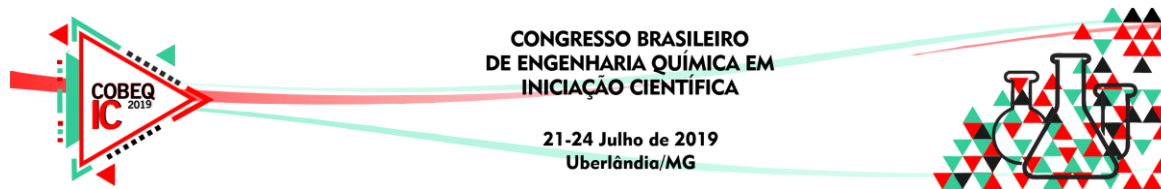
3. CONCLUSÃO

Um sensor de fibra óptica totalmente de plástico foi investigado quanto à sensibilidade ao índice de refração do meio. As nanoesferas de ouro foram utilizadas para revestir a ponta POF, as imagens TEM e o espectro de absorção mostraram que são monodispersas com 10 nm de diâmetro e baricentro em 526 nm. Os procedimentos utilizados para diminuir o diâmetro da ponta da POF a 700 μm para atuar como uma lente acoplada mostraram-se eficientes.

O protocolo de imobilização das nanoesferas de ouro na ponta da POF por secagem foi realizado, mas ocorreram nucleações das AuNPs, mostradas nas imagens MEV-FEG. A pesquisa da sensibilidade do sensor ao IR mostraram resultados promissores por medidas de reflexão de Fresnel baseadas na LSPR das AuNPs. Mostrou-se um desvio para o vermelho do vale do sinal refletido e exibiu uma boa sensibilidade de 90 nm / RIU entre 1,30-1,40, sendo este o meio que pretendemos trabalhar para sensoriar *Escherichia coli* (1.33-1.39). Os próximos passos desta pesquisa são verificação da melhor sensibilidade do sensor POF, diminuindo o diâmetro da ponta POF, aumentando a velocidade de evaporação das gotas da solução de nanoesferas de ouro, a fim de reduzir a nucleação. Finalmente, pretende-se usar o sensor todo à fibra óptica plástica para detectar e quantificar *Escherichia coli*.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro, Laboratório de Optoeletrônica (LOpEL) da PUC-Rio e Laboratório de Nanomateriais e Fotônica da UFRRJ pelo suporte para o desenvolvimento da pesquisa.



5. REFERÊNCIAS

- BIGIONI, T. P.; LIN, X-M.; NGUYEN, T. T.; CORWIN, E. I.; WITTEN, T. A. e JAEGER, H. M. *Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers*. Letters **5**, 265-270 (2006).
- CAMARA, A. R.; GOUVÊA, P. M. P.; DIAS, A. C. M. S.; BRAGA, A. M. B.; DUTRA, R. F.; ARAUJO, R.E. E CARVALHO, I.C.S. *Dengue immunoassay with an LSPR fiber optic sensor*. Optics Express **21**(22), 27023-27031 (2013).
- ESKATM, *Specification Sheet CK-40*. Mitsubishi Rayon CO., LTD. **DPF0831-15**, 1-3 (2011).
- FONTANA, J.P. *Self-Assembly and characterization of anisotropic metamaterials*. Kent State University (2011).
- HAO, R-Z. ; SONG, H-B. ; ZUO, G-M.; YANG, R-F. ; WEI, H-P. ; WANG, D-B. ; CUI, Z-Q. ; ZHANG, Z. ; CHENG, Z-X. e ZHANG, X-Z. *DNA probe functionalized QCM biosensor based on gold nanoparticles amplification for Bacillus anthracis detection*. Biosensors and Bioelectronics **26**, 3398-3404 (2011).
- HERGET, W.; WRIEDT, T. *The Mie theory: Basic and applications*. Springer **169**, 259p. (2012).
- HUANG, X. e EL-SAYED, M. A. *Gold nanoparticle: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy*. Journal and advanced research **1**, 13-28 (2010).
- JCPDS-International Centre for Diffraction Data.
- KINOSHITA, S. *Pattern Formations and oscillatory phenomena*. Elsevier, 263p. (2013).
- LIZ-MARZÁN, L. M. *Nanometals: Formation and color*. Elsevier Ltd, 26-31 (2004).
- MERCHANT, D.F.; SCULLY, P.J. E SCHMITT, N.F. *Chemical tapering of polymer optical fiber*. Sensors and Actuators **76**, 365-371 (1999).
- ROLIM, T.; CANCINO, J; ZUCOLOTTI, V. *A nanostructured genosensor for the early diagnosis of systemic arterial hypertension*, Biomed macrodevices, 1-9 (2015).
- WANDERMUR, G.; RODRIGUES, D.; ALLIL, R.; QUEIROZ, V.; PEIXOTO, R.; WERNECK, M. E MIGUEL, M. *Plastic optical fiber-based biosensor platform for rapid cell detection*. Biosensor and Bioelectronics **54**, 661-666 (2014).
- XIE, Z.; TAO, J.; LU, Y.; LIN, K.; YAN, J.; WANG, P. EeMING, H. *Polymer optical fiber SERS sensor with gold nanorods*. Optics communications **282**, 439-442 (2009).
- XIONG, Y. e LU, X. *Metallic nanostructures*. Springer, 301p (2015).
- ZHENG, R-S. ; LU, Y-H. ; CHIE, Z-G. ; TAO, J. ; LIN, K-Q. e MING, H. *Surface Plasmon Resonance sensors based on polymer optical fiber*. Journal of electronic science and technology of china **6**(4), 357-360 (2008).