

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

ROBSSON PEREIRA DIAS

**COMPARAÇÃO ENTRE DUAS TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE SENSORES
REFRATOMÉTRICOS A FIBRA ÓPTICA COM NANOESTRUTURAS DE OURO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CURITIBA

2020

ROBSSON PEREIRA DIAS

**COMPARAÇÃO ENTRE DUAS TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE SENSORES
REFRATOMÉTRICOS A FIBRA ÓPTICA COM NANOESTRUTURAS DE OURO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de “Mestre em Ciências” – Área de Concentração: Fotônica em Engenharia.

Orientadora: Profa. Dra. Marcia Muller

Coorientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

CURITIBA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Dias, Robsson Pereira

Comparação entre duas técnicas de produção de sensores refratométricos a fibra óptica com nanoestruturas de ouro [recurso eletrônico] / Robsson Pereira Dias. -- 2020.

1 arquivo eletrônico (97 f.): PDF; 3,77 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 Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Área de Concentração: Fotônica em Engenharia, Curitiba, 2020.

Bibliografia: f. 84-90.

1. Engenharia elétrica - Dissertações. 2. Detectores de fibra óptica. 3. Redes de Bragg. 4. Nanopartículas. 5. Ouro. 6. Ressonância plasmônica de superfície. 7. Índice de refração. 8. Nanoestruturas. 9. Fotônica. I. Muller, Márcia, orient. II. Fabris, José Luís, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 621.3

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



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE PESQUISA E POS-GRADUACAO-CT
SECRETARIA GERAL DO STRICTO SENSU SEDE CENTRO - CT



TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 868

A Dissertação de Mestrado intitulada **COMPARAÇÃO ENTRE DUAS TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE SENSORES REFRAOMÉTRICOS A FIBRA ÓPTICA COM NANOESTRUTURAS DE OURO**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Robsson Pereira Dias**, no dia 15 de junho de 2020, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciências, área de concentração Fotônica em Engenharia, linha de pesquisa Estruturas e Dispositivos Fotônicos, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica E Informática Industrial.

Este Termo de Aprovação encontra-se na pasta do aluno na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação realizada após a entrega da versão final, incluindo correções necessárias, permitindo o encaminhamento para análise e publicação no Repositório Institucional.

Prof(a). Dr(a). Marcia Muller - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Ismael Chiamenti - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Marcela Mohallem Oliveira - UTFPR

Prof(a). Dr(a). Bárbara Rutyna Heidemann - Participação por parecer

Assinado por

Coordenador do Programa
André Schneider de Oliveira

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo fôlego de vida e a promessa de coroa eterna nos céus se for firme e fiel até o fim.

À minha família, Maelly, Marta, Rubens, Alessandra e Jenesis por todo apoio pessoal e profissional.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Laser, Lablaser, laboratório de Fotônica, FOTON, e demais setores da UTFPR.

Ao Grupo de Química de Nanomateriais, GQNano, em especial à Carla Klimpovuz pela colaboração e à Profa. Dra. Marcela Mohallem pela disponibilização do laboratório e reagentes.

À colega de laboratório, Franciele Bombardi, pela colaboração.

Aos professores Marcia Muller e José Luís Fabris, pela orientação, disposição, dedicação e paciência.

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

RESUMO

DIAS, Robsson Pereira. COMPARAÇÃO ENTRE DUAS TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DE SENSORES REFRAATOMÉTRICOS A FIBRA ÓPTICA COM NANOESTRUTURAS DE OURO. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.

Neste trabalho foram produzidos e caracterizados dispositivos nanoestruturados baseados em redes de período longo em fibra óptica, buscando a obtenção de sensores refratométricos para ambiente aquático. Foram empregadas duas metodologias de deposição de filmes de nanopartículas de ouro sobre a fibra óptica contendo a LPG, a fim de aumentar a sensibilidade do dispositivo a variações do índice de refração do meio circunvizinho à fibra. Utilizando a rota térmica – adaptada a partir da literatura – para a deposição sobre a fibra óptica, foram produzidas três LPGs, as quais foram caracterizadas antes e após as deposições das nanoestruturas. Após a deposição das nanopartículas de ouro, obteve-se um aumento de 85% na sensibilidade da LPG para índices de refração do meio circunvizinho à fibra próximos ao índice de refração da água. A sensibilidade aumentada resultou do acoplamento entre a ressonância plasmônica de superfície localizada das nanopartículas e as ressonâncias dos modos de propagação das LPGs. Utilizando nanopartículas produzidas por rota química, o filme foi formado após a imersão da fibra na solução contendo as nanopartículas. Usando apenas uma LPG, foi avaliado o efeito sobre a sensibilidade da LPG do tempo de imersão da fibra em nanopartículas de ouro recém preparadas. Aumentos de sensibilidade de 144,8% para índice de refração de $(1,4681 \pm 0,0002)$ e de até 11,1% para meios com índice de refração próximos ao da água pura foram observados para um tempo de deposição de 1 e 0,5 min, respectivamente.

Palavras-chave: Rede de Período Longo, Nanopartículas de Ouro, Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada.

ABSTRACT

DIAS, Robsson Pereira. COMPARISON BETWEEN TWO TECHNIQUES TO PRODUCE OPTICAL FIBER REFRACTOMETRIC SENSORS WITH GOLD NANOSTRUCTURES. Master Thesis – Postgraduate Program in Electrical Engineering, Federal University of Technology - Paraná. Curitiba, 2020.

In this work were produced and characterized nanostructured devices based on long period fiber gratings, seeking for refractometric sensors with enhanced sensitivity in water environment. In order to increase the grating refractive index sensitivity to the surroundings, two deposition methods were used to form a gold nanoparticles film over the surface of the optical fiber containing the grating. A thermal route adapted from the literature was used with three LPGs, which were characterized before and after the nanostructures deposition. The nanoparticles film resulted in an increase of 85% in the grating sensitivity for refractive indexes close to the water one. This increased sensitivity was consequence of the coupling between the grating resonance and the nanoparticles localized surface plasmon resonance. Using nanoparticles produced by chemical route, gold nanoparticles film was formed by immersing the fiber in the nanoparticles. The influence of the immersion time was evaluated using a single long period grating immersed in the colloid for different time intervals. Increases in the grating sensitivity of 144.8% for refractive index of (1.4681 ± 0.0002) and up to 11.1% for refractive indexes close to the water were obtained with an immersion along 1 and 0.5 min, respectively.

.Keywords: Long Period Fiber Grating, Gold Nanoparticles, Localized Surface Plasmonic Resonance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Objetos da antiguidade com nanopartículas.	21
Figura 2 – Representação da oscilação coletiva dos elétrons de nanopartículas de ouro quando sofrem incidência de um campo elétrico.	29
Figura 3 – Representação de AuNPs em diferentes formas e suas respectivas bandas plasmônicas e cores das soluções.	29
Figura 4 – Representação da fibra óptica com índice de refração de perfil degrau. .	30
Figura 5 – Representação da fibra óptica com índice de refração de perfil gradual. .	30
Figura 6 – Ilustração da interação da luz com a rede de período longo e as mudanças no espectro de transmissão.	32
Figura 7 – Etapas da deposição de nanopartículas de ouro na superfície da sílica. .	36
Figura 8 – Fórmula estrutural da cisteamina.	37
Figura 9 – Nanopartícula de ouro passivada com cisteamina.	38
Figura 10 – Aparato experimental para leitura e caracterização das LPGs.	40
Figura 11 – Espectros de transmissão das LPGs no ar e na água.	40
Figura 12 – Recipiente de vidro usado para realizar a deposição das nanopartículas de ouro pela rota térmica sobre as fibras ópticas.	45
Figura 13 – Processo de deposição das nanopartículas de ouro nas superfícies de sílica.	47
Figura 14 – Espectro de extinção das nanopartículas de ouro depositadas nas lâminas com diferentes concentrações de ouro.	48
Figura 15 – Espectros de transmissão da LPG1 quanto a diferentes índices de refração antes da deposição de AuNP.	49
Figura 16 – Espectros de transmissão no ar da LPG1 antes e após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.	50

Figura 17 – Espectro de transmissão da LPG1 após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.....	51
Figura 18 – Espectros de transmissão da LPG2 quanto a diferentes índices de refração antes da deposição de AuNP.....	52
Figura 19 – Espectros de transmissão da LPG2 no ar antes e após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.....	53
Figura 20 – Espectros de transmissão da LPG2 em diferentes amostras após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.....	54
Figura 21 – Espectros de transmissão da LPG3 imersa em diferentes amostras antes da deposição de AuNP.....	55
Figura 22 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 4 da LPG3 antes da deposição de AuNP.....	56
Figura 23 – Espectros de transmissão da LPG3 no ar antes e após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.....	57
Figura 24 – Espectros de transmissão da LPG3 imersa em diferentes amostras após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.....	58
Figura 25 – Espectro de extinção das AuNPs em solução.....	64
Figura 26 – Espectro de extinção das nanopartículas de ouro depositadas nas lâminas em diferentes tempos de imersão.	65
Figura 27 – Espectros de transmissão da LPG4 no ar antes e após as deposições dos filmes de AuNPs na superfície da fibra.	66
Figura 28 – Deslocamento em comprimento de onda da banda 1 da LPG4 com filmes de AuNP depositados na superfície da fibra em diferentes tempos.	67
Figura 29 – Deslocamento em comprimento de onda da banda 2 da LPG4 com filmes de AuNP depositados na superfície da fibra em diferentes tempos.	67
Figura 30 – Espectros de transmissão da LPG4 no ar antes e após as deposições dos filmes de AuNP.....	68

Figura 31 – Espectros de transmissão da LPG4 imersa em diferentes amostras antes da deposição das nanopartículas de ouro.....	69
Figura 32 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4 antes da deposição de AuNP.....	70
Figura 33 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4 antes da deposição de AuNP.....	70
Figura 34 – Espectros de transmissão da LPG4-AuNP com deposição de filme de ouro por 0,5 minutos quando imersa em diferentes amostras.....	71
Figura 35 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4-AuNP-0,5min.	72
Figura 36 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4-AuNP-0,5min.	72
Figura 37 – Espectro de transmissão da LPG4-AuNP com o filme de ouro de 1 minuto.	74
Figura 38 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4-AuNP-1min. .	75
Figura 39 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4-AuNP-1min. .	75
Figura 40 – Espectro de transmissão da LPG4-AuNP com o filme de ouro de 5 minutos.....	77
Figura 41 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4-AuNP-5min. .	78
Figura 42 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4-AuNP-5min. .	78
Figura 43 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG3 antes da deposição de AuNP.....	91
Figura 44 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG3 antes da deposição de AuNP.....	91
Figura 45 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 3 da LPG3 antes da deposição de AuNP.....	92
Figura 46 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 5 da LPG3 antes da deposição de AuNP.....	92

Figura 47 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 6 da LPG3 antes da deposição de AuNP.....	93
Figura 48 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 7 da LPG3 antes da deposição de AuNP.....	93
Figura 49 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG3-AuNP.....	94
Figura 50 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG3-AuNP.....	94
Figura 51 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 3 da LPG3-AuNP.....	95
Figura 52 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 4 da LPG3-AuNP.....	95
Figura 53 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 5 da LPG3-AuNP.....	96
Figura 54 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 6 da LPG3-AuNP.....	96
Figura 55 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 7 da LPG3-AuNP.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de gravação das LPG1, LPG2, LPG3 e LPG4.	39
Tabela 2 – Amostras contendo água e glicerina, em diferentes proporções, usadas para caracterização das LPGs.	42
Tabela 3 – Relação das LPGs com as concentrações das soluções utilizadas no processo de deposição das nanopartículas de ouro.	46
Tabela 4 – Relação das concentrações das soluções de ouro com valores de comprimento de onda central e largura a meia altura dos filmes depositados nas LPGs.	48
Tabela 5 – Comprimentos de onda das bandas de atenuação da LPG3 imersa em diferentes amostras antes da deposição de AuNP na superfície da fibra.	55
Tabela 6 – Comprimentos de onda das bandas de atenuação da LPG3-AuNP imersa em diferentes soluções de glicerina em água.	59
Tabela 7 – Comparação entre as sensibilidades (nm/RIU) de cada banda de atenuação das LPG3 e LPG3-AuNP para diferentes índices de refração do meio externo.	60
Tabela 8 – Relação da quantidade dos reagentes e tempo de imersão da LPG4 no processo de deposição das nanopartículas de ouro via rota química.	62
Tabela 9 – Valores aproximados da densidade óptica e posição das bandas <i>LSPR</i> das amostras obtidas pela rota química.	65
Tabela 10 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) as bandas de atenuação das LPG4 e LPG4-AuNP com filme de 0,5 minutos quanto a diferentes índices de refração do meio externo.	73
Tabela 11 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) as bandas de atenuação das LPG4 e LPG4-AuNP com filme de 1 minuto quanto a diferentes índices de refração do meio externo.	76

Tabela 12 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) as bandas de atenuação das LPG4 e LPG4-AuNP com filme de 5 minutos quanto a diferentes índices de refração do meio externo.....79

Tabela 13 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) das LPG3 e LPG4 antes e após as deposições dos filmes de nanopartículas de ouro.80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
LPG	<i>Long Period Grating</i> - Rede de Período Longo
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> - Ressonância Plasmônica de superfície localizada
RIU	<i>Refractive Index Unit</i> - Unidade de índice de refração
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i> - Ressonância plasmônica de superfície
UV-VIS	Ultravioleta- Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	ESTRUTURA DO TRABALHO	18
1.2	MOTIVAÇÕES.....	18
1.3	ESTADO DA ARTE	20
1.3.1	Nanotecnologia.....	20
1.3.2	Redes em fibra óptica.....	24
1.4	OBJETIVOS	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	NANOPARTÍCULAS DE OURO	27
2.2	FIBRA ÓPTICA.....	30
2.2.1	Redes de Período Longo.....	32
2.3	DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA POR ROTA TÉRMICA	35
2.4	NANOPARTÍCULAS DE OURO OBTIDAS VIA REDUÇÃO QUÍMICA PASSIVADAS COM CISTEAMINA	36
3	METODOLOGIAS E RESULTADOS	39
3.1	REDES DE PERÍODO LONGO.....	39
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS LPGS.....	41
3.3	DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO EM FIBRA VIA ROTA TÉRMICA	44
3.3.1	Limpeza dos materiais.....	44
3.3.2	Funcionalização da sílica.....	45
3.3.3	Deposição e redução do íon áurico	46

3.3.3.1 .Espectros UV-Vis das nanopartículas de ouro depositadas por rota térmica	47
3.3.3.2 .Caracterização da LPG1 antes e após a deposição das AuNPs quanto à variação do índice de refração do meio externo.....	49
3.3.3.3 .Caracterização da LPG2 antes e após a deposição das AuNPs quanto à variação do índice de refração do meio externo.....	51
3.3.3.4 .Caracterização da LPG3 antes e após a deposição das AuNPs quanto à variação do índice de refração do meio externo.....	54
3.4 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO EM FIBRA VIA ROTA QUÍMICA.....	61
3.4.1 Síntese das nanopartículas de ouro capeadas por cisteamina	61
3.4.2 Deposição das nanopartículas de ouro em dispersão na superfície dos vidros.....	62
3.4.3 Resultados obtidos com o método de deposição via rota química	63
3.4.3.1 Espectros UV-Vis das AuNPs em dispersão	63
3.4.3.2 Espectros UV-Vis das nanopartículas de ouro depositadas por rota química.....	64
3.4.3.3 Comparação entre os espectros de transmissão da LPG4 antes e após a deposição de AuNP por rota química.....	65
3.4.3.4 Caracterização da LPG4 quanto à variação do índice de refração do meio externo.	68
3.4.3.5 Caracterização da LPG4-AuNP com tempo de deposição de 0,5 minutos...71	
3.4.3.6 Caracterização da LPG4-AuNP com tempo de deposição de 1 minuto	74
3.4.3.7 Caracterização da LPG4-AuNP com tempo de deposição de 5 minutos.....	76
4 CONCLUSÕES	81
4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	81
4.2 PRÓXIMOS TRABALHOS.....	83

4.3	PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTE TRABALHO.....	83
	REFERÊNCIAS.....	84
	APÊNDICE A – GRÁFICOS DOS PONTOS EXPERIMENTAIS, CURVAS DE RESPOSTA E SENSIBILIDADE DAS BANDAS DE ATENUAÇÃO 1, 2, 3, 5, 6 E 7 DA LPG3 ANTES DA DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO.	91
	APÊNDICE B – GRÁFICOS DOS PONTOS EXPERIMENTAIS, CURVAS DE RESPOSTA E SENSIBILIDADE DAS BANDAS DE ATENUAÇÃO 1 A 7 DA LPG3-AUNP COM NANOPARTÍCULAS DE OURO OBTIDAS COM SOLUÇÃO DE OURO DE CONCENTRAÇÃO 5.10^{-5} MOL.L⁻¹.	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em quatro seções. A primeira apresenta as motivações para o desenvolvimento do trabalho, bem como sua contextualização; o estado da arte, abordando de forma cronológica e generalizada os temas estruturantes do trabalho; e, ao final, os objetivos gerais e específicos que delinearão os passos para o desenvolvimento da proposta. A segunda seção apresenta os fundamentos teóricos da pesquisa, a fim de revisar conhecimentos técnicos e funcionais dos conteúdos específicos deste trabalho. A terceira seção, por sua vez, descreve as metodologias empregadas, bem como os resultados obtidos em cada processo de deposição de nanopartículas na fibra. Na última parte são apresentados as considerações finais e os próximos passos a serem desenvolvidos.

1.2 MOTIVAÇÕES

Técnicas ópticas têm se destacado no meio científico como poderosas ferramentas para detecções quantitativas e qualitativas de agentes químicos e biológicos. Chenyang e colaboradores (2013) apresentaram um sensor óptico de *chip* baseado em silício para identificação de glicose oxidase. Segundo os autores, foi possível identificar glicose em solução de até 2,2 mmol.L⁻¹.

Shukri e colaboradores (2017) descreveram na literatura um sensor à fibra óptica multimodo padrão cônica recoberta com nanopartículas de ouro e paládio para detecção de etanol em água. De acordo com os resultados apresentados, o sensor nanoestruturado e com a sensibilidade aumentada apresentou eficácia em detectar a concentração de etanol de 0,074% (v/v).

Corotti e colaboradores (2018) demonstraram um sensor baseado em rede de Bragg em fibra óptica revestida com nanotubos de defenilalanina capaz de detectar metanol em solução de vapor de metanol-etanol. De acordo com a literatura, através dos desvios em comprimento de onda, foi possível observar um deslocamento de $(-7,3 \pm 0,8)$ pm / (%v/v) para fase ortorrômbica.

Heidemann e colaboradores (2018) apresentaram um sensor de fibra refratométrico, baseado em rede de período longo (LPG), revestida com filme de nanopartículas de ouro funcionalizadas com cisteamina para detecção de glifosato em água. Segundo os autores, o acoplamento da ressonância plasmônica de superfície localizada (*LSPR*) com as bandas de atenuação da LPG aumentou a sensibilidade do dispositivo ao analito, permitindo a detecção de concentrações de glifosato em água de até 0,2 μM .

Dentre os sensores citados, os sensores de fibra óptica baseados em redes de período longo (LPG) têm apresentado grandes vantagens, tais como sua fabricação simplificada, a imunidade ao campo eletromagnético, a sensibilidade ao índice de refração do meio circunvizinho, entre outras (CHEN et al., 2007; CHIAVAIOLI et al., 2015; HEIDEMANN et al., 2018; TANG et al., 2006; TIAN et al., 2017).

A interação entre a luz transmitida na fibra e o meio circunvizinho se dá pelos acoplamentos entre o modo fundamental do núcleo e os *m-ésimos* modos co-propagantes de casca da fibra promovidos pela LPG. A luz acoplada aos modos de casca é rapidamente espalhada na interface casca/meio externo, resultando em bandas de atenuação no espectro de transmissão da rede (JAMES; TATAM, 2003), rede esta cujas características espectrais são dependentes do índice de refração do meio externo. As curvas de casamento de fase geradas a partir da dispersão dos modos do núcleo e casca da LPG fornecem os comprimentos de onda de ressonância dos modos em função da periodicidade da LPG. Estas curvas permitem prever para uma dada periodicidade qual será o comprimento de onda da ressonância do modo. Shu et al. (2002) demonstraram que a curva de dispersão para cada modo de casca exibe um ponto de viragem (PV) onde ocorre a máxima sensibilidade da LPG. Em torno do PV, o modo pode acoplar para dois comprimentos de onda ressonantes, um na região normal e outro na região anômala, que se deslocam em sentidos opostos conforme aumenta o índice de refração do meio externo da fibra (SHU; ZHANG; BENNION, 2002).

Apesar de apresentarem sensibilidade ao índice de refração do meio externo a fibra, os valores de sensibilidade para meios hídricos com índices de refração em torno de 1,33 é baixa em comparação com a sensibilidade para índices de refração próximos ao da casca da fibra, em torno de 1,46. Uma das formas de solucionar essa limitação se dá através da deposição de nanopartículas (NPs) metálicas na casca da

fibra ótica, especificamente na região que contém a rede. Com esse método, a luz propagada através da fibra excita a ressonância plasmônica de superfície localizada (*LSPR*), aumentando a sensibilidade do dispositivo (HEIDEMANN et al., 2015).

Dentre as nanopartículas metálicas, as nanopartículas de ouro (AuNPs) se destacam por possuírem características eletrônicas, ópticas e químicas interessantes para diversas aplicações tecnológicas e, entre estas, para o sensoriamento (SANTOS et al., 2016).

O método *bottom-up* (“de baixo para cima”) foi empregado na produção de AuNPs ancoradas em fibra ótica (HEIDEMANN et al., 2016; TIAN et al., 2017). A realização da síntese para obtenção das nanopartículas de ouro consiste na redução do íon Au^{3+} para Au^0 . Tal resultado pode ser obtido através de reações químicas (com os agentes redutores: citrato de sódio, borohidreto de sódio, entre outros) ou de técnicas físicas como o ultrassom de alta frequência (COURA et al., 2018).

Outra síntese inovadora para obtenção de filmes de nanopartículas de ouro através do método *bottom-up* faz uso de técnica térmica. Esse método mostrou-se promissor para aplicação em sensores ópticos por formar AuNPs menores, mais cristalinas, com tamanhos mais homogêneos, reproduzíveis, bandas plasmônicas bem definidas e boa ancoragem em vidros (KLIMPOVUZ, 2017).

Diante do acima exposto, delinea-se a proposta deste trabalho, que consiste no desenvolvimento e otimização de sensores à fibra ótica nanoestruturados baseados em rede de período longo para análises das variações dos índices de refração do meio circunvizinho à fibra. As nanoestruturas de ouro ancoradas na superfície da fibra devem apresentar bandas *LSPR* na região espectral do ponto de viragem.

1.3 ESTADO DA ARTE

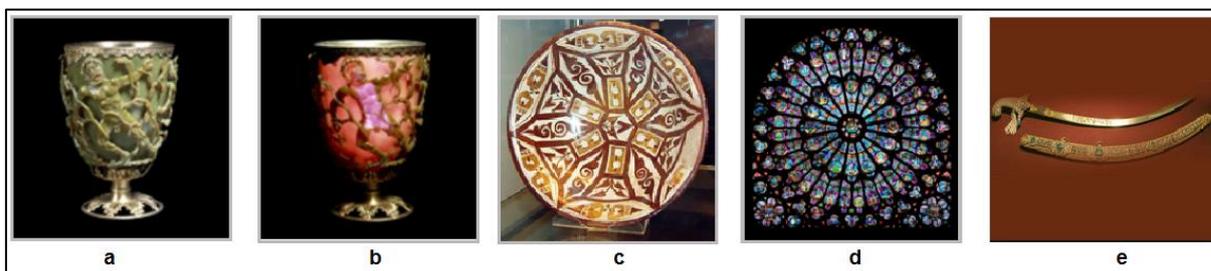
1.3.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia está relacionada aos desenvolvimentos tecnológicos empregados ao estudo, manipulação e modificação de propriedades da matéria à escala nanométrica, geralmente entre 0,1 e 100 nm (SILVA, 2006). Por muitos anos, os seres humanos utilizaram nanomateriais, mesmo sem saber. Os primeiros

exemplos de objetos nanoestruturados foram baseados nas experiências dos artesãos em manipular diferentes materiais. No século IV, foi criado em Roma o “Cálice de Lycurgus” que apresentava diferentes cores quando iluminado de dentro ou de fora (Figuras 1a e 1b), fenômeno que ocorre em virtude da presença de nanopartículas de ouro e prata no vidro do cálice (“Nanotechnology Timeline”, [s.d.]).

A partir do século IX, era comum no mundo islâmico a utilização de esmaltes cerâmicos brilhantes (Figura 1c) que também continham nanopartículas de ouro e prata. Já no século XIII, por volta de 1250, foi construída “a janela rosa do Sul” da Catedral de Notre-Dame que possuía seus vitrais vibrantes (Figura 1d) com colorações intensas devido à presença de nanopartículas de ouro e cloretos metálicos. Um outro exemplo é a “espada de Damasco” (Figura 1e), criada no século XVII, que tinha como características a alta resistência, a capacidade de manter-se afiada e a resiliência, decorrentes da presença de nanotubos de carbono e nanofios de cementita em sua composição (“Nanotechnology Timeline”, [s.d.]).

Figura 1 – Objetos da antiguidade com nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Nanotechnology Timeline (s.d.)

Notas: **a** – Cálice de Lycurgus iluminado de fora. **b** – Cálice de Lycurgus iluminado de dentro. **c** – cerâmica islâmica esmaltada. **d** – Vitral da Catedral de Notre-Dame. **e** – Espada de Damasco.

Foi em 1959 a primeira vez que se mencionou o tema dos nanocompostos. O físico Richard Feynman, durante a palestra “There is plenty of room at the bottom”, propôs maneiras de manipular átomos e moléculas de forma individual. Entretanto, apenas em 1974 foi criado o termo “*nanotechnology*”, quando Norio Taniguchi, professor da *Tokyo University of Science*, descreveu trabalhos realizados manualmente com materiais que possuíam tolerâncias nanométricas (“Nanotecnologia”, 2005).

Em 1981, no Laboratório de Investigação da IBM de Zurique, Gerd K. Binnig e Henrich Rohrer inventaram o microscópio de varredura por tunelamento, o que possibilitou pela primeira vez a manipulação e análise de átomos. Nesse mesmo ano foi publicado o primeiro artigo técnico sobre nanotecnologia molecular, por Eric Drexler (SILVA, 2006). No ano de 1985, os pesquisadores Curl, Kroto e Smalley descobriram os fulerenos com cerca de 1nm de largura e, em 1991, os nanotubos de carbono foram descritos por Sumio Iijima no Japão (HULLA; SAHU; HAYES, 2015).

Nos últimos anos, a utilização de nanopartículas metálicas, especialmente nanopartículas de ouro, em técnicas de sensoriamento químico e biológico tem se destacado no mundo científico (ESCOSURA-MUÑIZ et al., 2009; LI et al., 2017; LIN et al., 2013; LIU et al., 2018; SUN et al., 2019). Sua abundante aplicação se deve às propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e químicas que são diferentes quando comparadas com materiais do mesmo elemento de tamanho macroscópico. As propriedades físicas dessas nanoestruturas estão relacionadas ao tamanho e forma geométrica, propriedades estas que podem ser controladas de diversas maneiras durante a síntese (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011).

As nanopartículas de ouro já foram utilizadas para detecção de diversos compostos. Li e Rothberg (2004) sintetizaram as AuNPs por meio da redução com citrato de sódio e demonstraram que os oligonucleotídeos de fita dupla e simples (dsDNA e ssDNA), por possuírem propriedades eletrostáticas diferentes, adsorvem de forma igualitária as nanopartículas de ouro em solução coloidal. Desta forma, foram analisadas as mudanças de cor das soluções e seus respectivos espectros de absorvância e associados a agregação do ouro. Segundo os autores, esse ensaio é uma forma rápida de reconhecer os oligonucleotídeos, além de ser capaz de explorar as propriedades eletrostática do DNA. O método foi validado através das análises obtidas nas técnicas Raman.

Usando o método de aglomeração de nanopartículas de ouro, Wei e colaboradores (2007) descreveram um sensor a base de aptâmeros para detecção de proteínas. Durante o ensaio, as estruturas dos aptâmeros mudam ao se ligar com seu alvo, provocando mudanças de coloração da solução de AuNPs e assim ocorrendo o reconhecimento das proteínas. No ano seguinte, esses mesmos autores publicaram um estudo no qual relatam um sensor baseado em sondas de *DNAzyme* e nanopartículas de ouro para detectar íons de chumbo (Pb^{2+}). Segundo os autores,

esse sensor seletivo apresentou limite de detecção de 500 nM do íon metálico (WEI et al., 2008).

Chen e colaboradores (2009) propuseram um método colorimétrico simples de detecção de cisteína com base em nanopartículas de ouro estabilizada com ssDNA. De acordo com os autores, o ssDNA estabiliza as AuNPs contra agregação ocorrida na adição de diversos aminoácidos. Entretanto, ao adicionar cisteína, ocorre a ligação entre o grupo tiol (-SH) com as AuNPs, o que provoca mudança na coloração da solução de ouro – de vermelho para azul. A concentração de cisteína pôde ser relacionada com os espectros de absorção das soluções coloidais.

Santos (2012) descreveu na literatura uma metodologia que tem por finalidade a imobilização de enzimas glicose oxidase em filmes de polieletrólitos poli(amidoamina) de geração 4 com nanopartículas de ouro. Essa metodologia visa à otimização de biossensores aplicados a monitoramento de insulina no corpo humano.

Viswanathan, Rani e Delerue-Matos (2012) desenvolveram um marcador de câncer no ovário usando um conjunto de nanoeletrodos de ouro e ácido ferrocenocarboxílico. Segundo os autores, esse método tem potencial para substituir os testes convencionais, facilitando o diagnóstico para pacientes que monitoram sua saúde em casa ou moram longe de centros médicos.

Zanato (2016) descreveu na literatura o desenvolvimento de um imunossensor baseado em um eletrodo de carbono vítreo, modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas com heparina e nanoplaquetas de grafite, para detectar a troponina cardíaca T (TnT). Através da técnica de voltametria de pulso diferencial foi possível detectar níveis clínicos aceitáveis para TnT em tempo de análise de 20 minutos.

Chang e colaboradores (2017) demonstraram um sensor a fibra óptica que utiliza a ressonância plasmônica de superfície localizada (*LSPR*) das AuNPs para detecção colorimétrica de melamina no leite. Segundo os autores, o sensor apresentou resultado linear para detecção de melamina na faixa de concentração entre 0 a 9 μM . Dessa forma, salienta-se que nanopartículas de ouro têm diversas aplicabilidades no campo do sensoriamento óptico, inclusive em sensores a fibra óptica.

1.3.2 Redes em fibra óptica

A primeira demonstração de uma rede gravada permanentemente em uma fibra óptica foi realizada por Hill e colaboradores em 1978 no *Canadian Communications Research Centre*, em Ottawa no Canadá. Seu experimento consistiu no acoplamento da luz emitida por um laser de argônio em 488 nm no interior de uma fibra dopada com germânio, que resultou no aumento gradual, ao longo do tempo, da intensidade refletida, até que praticamente toda a luz acoplada fosse refletida. Essa rede, denominada “rede de Hill”, foi posteriormente caracterizada quanto a mudanças térmicas e tensões longitudinais através de medições espectrais (HILL; MELTZ, 1997). A principal limitação das redes de Hill era o fato de o comprimento de onda de operação se restringir ao comprimento de onda do laser usado na gravação.

Em 1981, Lam e Garside demonstraram que a magnitude das alterações induzidas no índice de refração do núcleo da fibra era proporcional ao quadrado da potência da fonte de escrita. Tal comportamento indicou que o processo de fotossensibilidade estava associado com a absorção de dois fótons, uma vez que a fonte luminosa era um *laser* de Argônio operando em 488 nm. Novamente, foi verificada a sensibilidade da rede a variações de temperatura (LAM; GARSIDE, 1981). Sendo assim, Meltz e colaboradores (1989) propuseram a técnica holográfica de gravação, que, além de ser mais eficiente por usar um laser emitindo no ultravioleta (UV), também tem a vantagem de desassociar o comprimento de onda de operação da rede do comprimento de onda do laser usado para inscrever as redes. Nesse método de gravação externo, a fibra óptica é exposta ao padrão de interferência gerado pela superposição espacial de dois feixes do laser UV. O controle do ângulo de cruzamento entre os feixes laser permite sintonizar o comprimento de onda de reflexão dos dispositivos, que passaram a ser chamados redes de Bragg. Segundo os autores, essa metodologia poderia ser usada na produção de sensores *quasi*-distribuídos para o monitoramento de temperatura e deformação através das mudanças no comprimento de onda de Bragg nas regiões de interesse. O estudo ainda cita a possibilidade de aplicação desses sensores como acopladores, como refletores de alta eficiência e, ainda, como filtro de compensação de dispersão (MELTZ; MOREY; GLENN, 1989).

A rede de Bragg em fibra tem sido amplamente usada para a medição de temperatura e tensões longitudinais (HIRAYAMA; SANO, 2000; JUNG; NAM; LEE, 1998; LIU et al., 2019; MOHAMMED; ALI; ALY, 2014; YOU; REN; SONG, 2019). Como o acoplamento da luz ocorre apenas entre os modos de núcleo co-propagante e contra-propagante, a FBG não é sensível a mudanças do índice de refração do meio externo. Para que a mudança do índice de refração circundante influencie no índice de refração efetivo do núcleo é necessário diminuir o raio da casca da fibra, para cerca de 1 μm , na região da rede (ASSEH et al., 1998). Usando tal estratégia, a FBG já foi utilizada, entre outros usos, para medir teor de água em álcool (CORADIN et al., 2010) e quantificar óleo vegetal remanescente no biodiesel (COROTTI et al., 2015).

Em 1995, usando fibras de germano-silicato hidrogenadas, Ashish Vengsarkar (1995) produziu modulações no índice de refração do núcleo da fibra por meio da iluminação de uma máscara de amplitude com luz UV operando na faixa de 242 a 248 nm. Dessa vez, a rede produzida apresentava modulação de índice de refração com periodicidade espacial de 100 a 700 μm e foi denominada rede de período longo. Esse tipo de estrutura possui como característica o funcionamento através de perdas espectrais seletivas, as quais são alteradas quando a fibra é exposta a diferentes tensões, temperaturas e índices de refração que circunda a fibra. Tal característica torna a LPG mais interessante que a FBG nas aplicações em que se deseja medir variações de índices de refração do meio circunvizinho à fibra óptica (BHATIA; VENGSARKAR, 1996; VENGSARKAR et al., 1996).

Na LPG, a luz lançada no núcleo da fibra é acoplada para modos de casca co-propagantes. Esse acoplamento resulta em um espectro de transmissão com uma série de perdas ou bandas de atenuação, sendo que cada banda corresponde a um modo de casca diferente. A forma do espectro e o comprimento de onda central das bandas de atenuação dependem da periodicidade da rede, do comprimento da LPG e do ambiente externo, ou seja, temperatura, deformação e índice de refração (BHATIA, 1999). Por terem essas características, sensores com rede de período longo já foram aplicados, entre outras utilizações, para avaliar a conformidade de combustíveis e detecções de álcool em água (POSSETTI et al., 2009), para quantificar o etanol em gasolina (POSSETTI et al., 2013), assim como para constatar a presença de gás carbônico no ar (HROMADKA et al., 2017), ou a de glifosato em água (HEIDEMANN et al., 2018).

1.4 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi produzir sensores a fibra óptica nanoestruturados, baseados em redes de período longo com sensibilidade aumentada à variação do índice de refração do meio externo à fibra. Nesse contexto, buscou-se aprimorar o processo de deposição de nanopartículas de ouro sobre a superfície de fibras ópticas, utilizando para tanto a adaptação de metodologias de obtenção de filmes de nanopartículas através das técnicas térmica e química. Diante disso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Caracterizar LPGs a fim de determinar a sensibilidade dos vales de atenuação ao índice de refração do meio circunvizinho à fibra;
- b) Sintetizar filmes de nanopartículas de ouro sobre a superfície da fibra óptica através da técnica térmica;
- c) Produzir e depositar nanopartículas de ouro na superfície da fibra óptica através da técnica química;
- d) Caracterizar, por meio de espectroscopia UV-VIS, os filmes de nanopartículas produzidos sobre substratos de sílica;
- e) Caracterizar as LPGs nanoestruturadas, a fim de determinar a sensibilidade dos vales de atenuação ao índice de refração do meio circunvizinho à fibra.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 NANOPARTÍCULAS DE OURO

O ouro foi um dos primeiros metais a serem manipulados e utilizados pelos seres humanos, e isso se deve ao fato de que ele pode ser encontrado na natureza com alto grau de pureza. As propriedades físicas desse material – como sua coloração dourada e aparência brilhante, sua maleabilidade e ductibilidade – possibilitaram a criação de objetos belíssimos, tornando o metal atrativo desde os povos antigos (JUNQUEIRA; SILVA; GUERRA, 2012).

Um dos primeiros relatos encontrados na literatura sobre a obtenção do ouro como nanomaterial data de 1857, quando Faraday descreveu a síntese do ouro coloidal no artigo "Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light", publicado pela *Royal Society*. Faraday fez relação entre o tamanho da partícula e a luz absorvida, o que tornou possível obter materiais de diversas cores – como amarela, rubi, negra ou arroxeadas –, dependendo das dimensões das nanoestruturas de ouro presentes nas superfícies das amostras (FARADAY, 1857).

Desde a época de Faraday, várias técnicas para obter as nanopartículas foram desenvolvidas. Essas metodologias podem ser resumidas em duas abordagens: a *bottom-up* ("de baixo para cima") – na qual os materiais são construídos a partir do crescimento de átomos ou moléculas individuais – ou a *top-down* ("de cima para baixo") – na qual as nanopartículas são obtidas através de "quebras" de um material maior. Na abordagem *top-down*, os nanomateriais podem ser adquiridos através de evaporação-condensação, como, por exemplo, na evaporação do ouro sobre a mica; já no método *bottom-up*, após ou durante a síntese as nanoestruturas podem ser depositadas ao longo de uma superfície regular através do autoagrupamento. Neste último processo normalmente usam-se agentes redutores como citrato de sódio, borohidreto de sódio, formaldeídos, açúcares, entre outros, para reduzir os íons Au^{3+} a Au^0 (FERREIRA; RANGEL, 2009).

À medida que o tamanho das partículas vai diminuindo, surgem novos efeitos. A transição do comportamento entre o estado sólido e as propriedades moleculares e atômicas pode estar relacionada a esses acontecimentos. As nanopartículas

apresentam grande área superficial e, constantemente, possuem propriedades físicas e químicas diferenciadas (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Um dos avanços que enriqueceu significativamente as pesquisas com as nanopartículas foi a compreensão da ressonância plasmônica de superfície localizada (*LSPR*), que descreve o comportamento óptico dessas estruturas. Esses estudos tiveram início quando Mie explicou as origens das cores nesses materiais e, posteriormente, sua teoria foi complementada pelos modelos de Maxwell-Garnett (GARNETT, 1904; MIE, 1908).

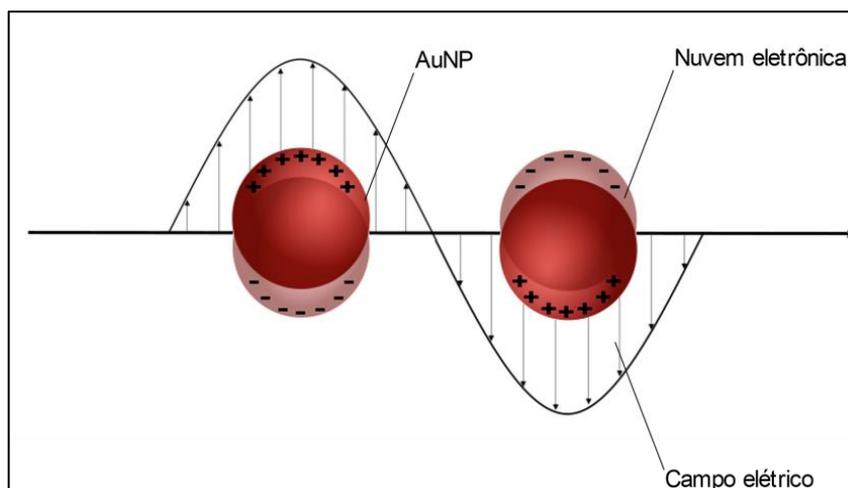
O matemático James Clerk Maxwell foi a figura mais importante na área de eletromagnetismo pois desenvolveu com clareza as teorias da interação entre o campo elétrico e o magnético, permitindo classificar a luz como uma onda eletromagnética (MAXWELL, 1865). Ao somar os estudos das equações de Maxwell, aplicadas na propagação de ondas eletromagnéticas, com as contribuições de Faraday quanto às soluções coloidais, pode-se explicar os fenômenos de transmissão, reflexão, absorção e espalhamento da luz nos materiais (SANTOS et al., 2016).

Mie apresentou uma solução das equações de Maxwell na qual se considera a interação entre a onda eletromagnética e uma esfera condutora. Na resolução de Mie, considera-se que a onda polarizada em um dado plano atinge uma esfera circundada por um meio dielétrico (MIE, 1908). A incidência do campo elétrico homogêneo nas nanopartículas metálicas resulta nos deslocamentos, contrários ao campo, dos elétrons do nanomaterial no qual se gera a indução de um dipolo elétrico. Com isso, surge um campo elétrico restaurador nas partículas, que tem por função equivaler às distorções das cargas. O acoplamento entre a força restauradora e a indução do dipolo gera a ressonância plasmônica (CHANG et al., 2012). Na Figura 2 há uma representação desse fenômeno com AuNPs.

As oscilações coletivas dos elétrons de condução das nanopartículas, causadas pela aplicação do campo eletromagnético, geram a banda de ressonância plasmônica observada no espectro de absorção das nanopartículas. Sendo assim, através da técnica de espectroscopia UV-VIS, é possível investigar algumas dessas características, analisando os valores de posição, largura e máxima altura das bandas plasmônicas (KELLY et al., 2003; ZHAO; KELLY; SCHATZ, 2003). A Figura 3

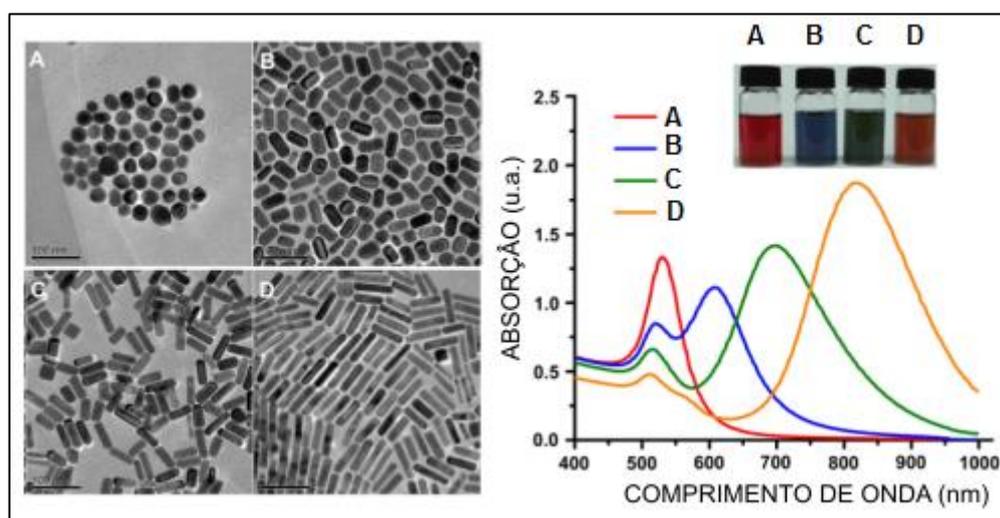
apresenta exemplos de nanopartículas de ouro com diferentes formatos geométricos e suas respectivas bandas plasmônicas e colorações.

Figura 2 – Representação da oscilação coletiva dos elétrons de nanopartículas de ouro quando sofrem incidência de um campo elétrico.



Fonte: Adaptado de Olson et al. (2015).

Figura 3 – Representação de AuNPs em diferentes formas e suas respectivas bandas plasmônicas e cores das soluções.



Fonte: Adaptado de QIU et al. (2010).

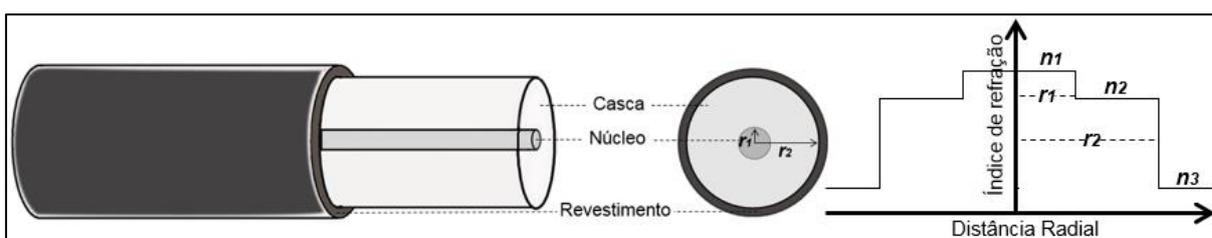
Conforme apresentado na Figura 3, as variações morfológicas, assim como os tamanhos das nanopartículas, geram bandas *LSPR* com diferentes larguras à meia

altura e comprimento de onda central. Desta forma, salienta-se a importância do controle das formas das NPs durante a síntese para que ocorra o acoplamento no comprimento de onda correto entre as bandas plasmônicas da NPs e os modos co-propagantes da casca da fibra que contém a LPG.

2.2 FIBRA ÓPTICA

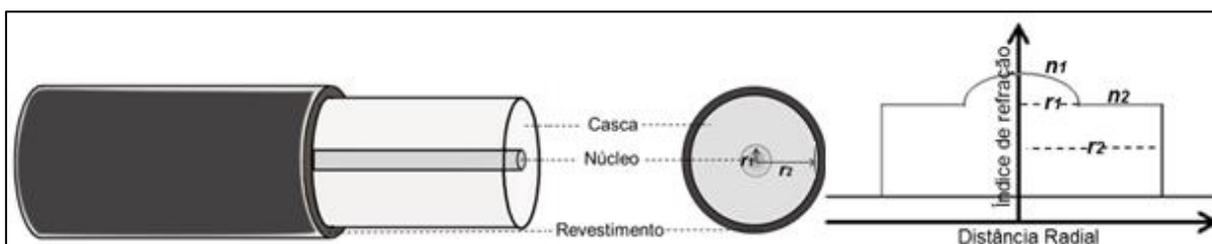
As fibras ópticas mais comuns são capilares compostos basicamente por óxido de silício (SiO_2) contendo um núcleo cilíndrico revestido por uma casca cujo índice de refração é menor que o do núcleo. A adição de dopantes como o germânio possibilita a formação dessas regiões com índices de refração diferentes. Em torno da casca, há uma capa de revestimento que tem por objetivo proteger a fibra. As fibras que possuem núcleo com diferenças abruptas de índices de refração em comparação com a casca são denominadas fibras de índices degrau; já as fibras em que o índice do núcleo diminui gradativamente até a interface núcleo-casca são chamadas fibras de índice gradual (AGRAWAL, 2002). A Figura 4 apresenta esquematicamente uma fibra óptica de índice degrau e seu perfil de índice de refração, já na Figura 5, apresenta-se esquematicamente uma fibra óptica com perfil de núcleo de índice gradual; os índices do núcleo, casca e capa de revestimento são representados por n_1 , n_2 e n_3 , respectivamente. O raio do núcleo é representado por r_1 e da casca por r_2 .

Figura 4 – Representação da fibra óptica com índice de refração de perfil degrau.



Fonte: Adaptado de Agrawal (2002).

Figura 5 – Representação da fibra óptica com índice de refração de perfil gradual.



Fonte: Adaptado de Agrawal (2002).

Assim como ocorre em outros guias de ondas, a propagação das ondas eletromagnéticas na fibra óptica é regida pelas equações de Maxwell. Em um meio dielétrico, ou seja, não condutor de eletricidade, as equações de Maxwell de forma diferencial, em sistema gaussiano de unidades, são descritas das seguintes maneiras:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (4)$$

em que \vec{E} e \vec{H} são os vetores dos campos elétrico e magnético, respectivamente. \vec{B} e \vec{D} são vetores das densidades dos fluxos elétrico e magnético, nesta ordem. A velocidade da luz no vácuo é representada por c . O vetor \vec{D} tem relação com a permissividade elétrica no material e no espaço livre, enquanto o vetor \vec{B} se refere à permeabilidade magnética relativa no material e no vácuo. O rearranjo dessas equações dá origem à equação de onda, expressa por:

$$\vec{\nabla}^2 \Psi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = 0 \quad (5)$$

em que Ψ é o vetor do campo elétrico ou magnético e n é o índice de refração do material (AGRAWAL, 2002; COSTA, 2009).

O conceito de modo de propagação de campo é extremamente relevante quando se considera a fibra como um guia óptico. Modos ópticos estão vinculados às soluções específicas da equação de onda que satisfazem as condições de contorno do guia, no caso, da fibra óptica. As fibras que possuem apenas um modo propagante em seu núcleo são classificadas como monomodo, ao passo que as que possuem mais um modo são consideradas multimodo (AGRAWAL, 2002).

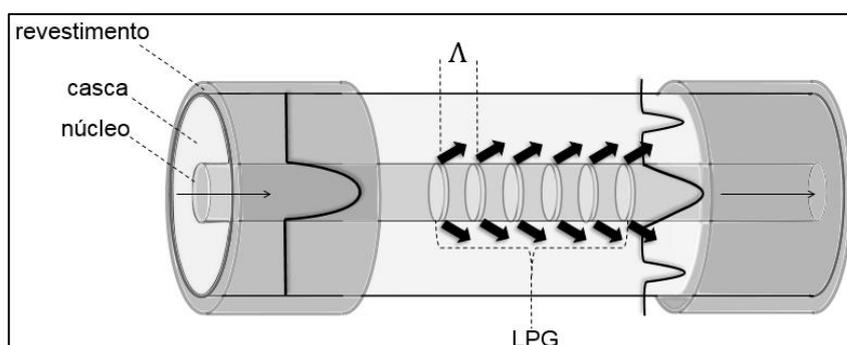
Um das formas de obter interações modais, as quais resultam na alteração do sinal óptico transmitido ou refletido, é através da produção de perturbações periódicas no índice de refração do núcleo da fibra, tais como aquelas responsáveis pelas redes de Bragg e de período longo (HILL; MELTZ, 1997; HOU et al., 2001).

2.2.1 Redes de Período Longo

A rede de período longo consiste em uma modulação periódica do índice de refração do núcleo da fibra óptica com periodicidade espacial entre 100 μm a 1 mm (JAMES; TATAM, 2003).

Nas LPGs, a luz transmitida no núcleo da fibra é perturbada pela presença da rede e parte da sua potência é transferida do núcleo para casca (MURPHY; JAMES; TATAM, 2007). O acoplamento entre o modo propagante do núcleo e os modos co-propagantes da casca, que por sua vez são acoplados para modos de radiação, resulta em um espectro de transmissão com uma série de vales, sendo que cada vale corresponde ao acoplamento para um modo de casca diferente (JAMES; TATAM, 2003). A Figura 6 ilustra o comportamento da luz ao ser transmitida em uma fibra que possui uma rede de período longo.

Figura 6 – Ilustração da interação da luz com a rede de período longo e as mudanças no espectro de transmissão.



Fonte: Adaptado de Silva et al. (2012).

Segundo Vengsarkar et al.(1996), a condição de casamento de fase, entre um modo guiado e os modos de casca ou de radiação, depende das constantes de propagação e é dada por:

$$\beta_{01} - \beta_m = \Delta\beta = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (6)$$

em que β_{01} é a constante de propagação do modo fundamental de núcleo e β_m é a constante de propagação do m -ésimo modo para o qual ocorre o acoplamento. O Λ corresponde à periodicidade da rede. As constantes podem ser expressas da seguinte forma:

$$\beta_{01} = 2\pi \frac{n_{eff}}{\lambda^0} \quad (7)$$

$$\beta_m = 2\pi \frac{n_{ca}^m}{\lambda^0} \quad (8)$$

em que n_{eff} e n_{ca}^m são os índices de refração efetivos do modo de núcleo da fibra e do m -ésimo modo de casca, respectivamente; λ^0 é o comprimento de onda no vácuo. Reescrevendo as Equações 7 e 8 em função do comprimento de onda, tem-se a Equação 9.

$$\lambda^m = [n_{eff} - n_{ca}^m]\Lambda \quad (9)$$

Os espectros da luz transmitida na fibra que contém a LPG apresentam bandas de atenuação bem definidas centradas em comprimentos de onda discretos. A forma exata do espectro, assim como os comprimentos de onda centrais das bandas de atenuação, depende da periodicidade entre as modulações e do comprimento da LPG. Após a gravação, as posições das atenuações dependem do ambiente externo, ou seja, da temperatura, da deformação, do raio de curvatura e do índice de refração do meio circundante à fibra. Quaisquer mudanças nesses parâmetros resultam nos deslocamentos dos comprimentos de onda centrais das bandas de atenuação (JAMES; TATAM, 2003).

As sensibilidades à temperatura (Equação 10) e à deformação (Equação 11) podem ser descritas pela diferenciação da Equação 9, conforme apresentam as equações a seguir:

$$\frac{d\lambda^m}{dT} = \Lambda \left[\frac{d(n_{eff} - n_{ca}^m)}{dT} \right] + (n_{eff} - n_{ca}^m) \left(\frac{d\Lambda}{dT} \right) \quad (10)$$

$$\frac{d\lambda^m}{dL} = \Lambda \left[\frac{d(n_{eff} - n_{ca}^m)}{dL} \right] + (n_{eff} - n_{ca}^m) \left(\frac{d\Lambda}{dL} \right) \quad (11)$$

em que T é a temperatura e L é o comprimento da LPG (JAMES; TATAM, 2003).

As redes de período longo também possuem sensibilidade a mudanças no índice de refração do meio externo, sendo que a variação do comprimento de onda da LPG é expressa da seguinte forma:

$$\delta\lambda_0 \cong \frac{u_\infty^2 \lambda_0^3 \Lambda}{8\pi^3 n_{ca} \rho^3} \left[\frac{1}{(n_{ca}^m - n_{ex}^2)^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{(n_{ca}^m - \dot{n}_{ex}^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (12)$$

em que n_{ex} e \dot{n}_{ex} são diferentes índices de refração do meio externo, λ_0 é o comprimento de onda ressonante, n_{ca}^m é o índice do m -ésimo modo de casca, ρ é o raio da casca e u_∞ é a n -ésima raiz de Bessel J_0 (CHIANG et al., 2000).

O ponto de viragem corresponde a condições de máxima sensibilidade da LPG e possui dois comprimentos de onda ressonantes que bandas de ressonância acima e abaixo do PV se movem em direções opostas à medida que o índice de refração do meio circunvizinho a rede aumenta, sendo que as bandas mais próximas do PV apresentam maior sensibilidade às alterações externas (SHU; ZHANG; BENNION, 2002). As bandas de atenuação referentes a esses comprimentos de onda ressonantes podem ser verificadas no espectro de transmissão da rede.

Dessa forma, através de análises dos espectros de transmissão das LPGs, é possível verificar as sensibilidades à tensão, temperatura e ao índice de refração do meio externo à fibra, por meio dos deslocamentos, em comprimento de onda, das bandas de atenuação da rede. Na medida em que é possível ajustar as sensibilidades da rede através das periodicidades das modulações e da composição da fibra, as LPGs podem ser aplicadas como sensores capazes de monitorar diversos parâmetros, simultânea ou individualmente (JAMES; TATAM, 2003).

2.3 DEPOSIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA POR ROTA TÉRMICA

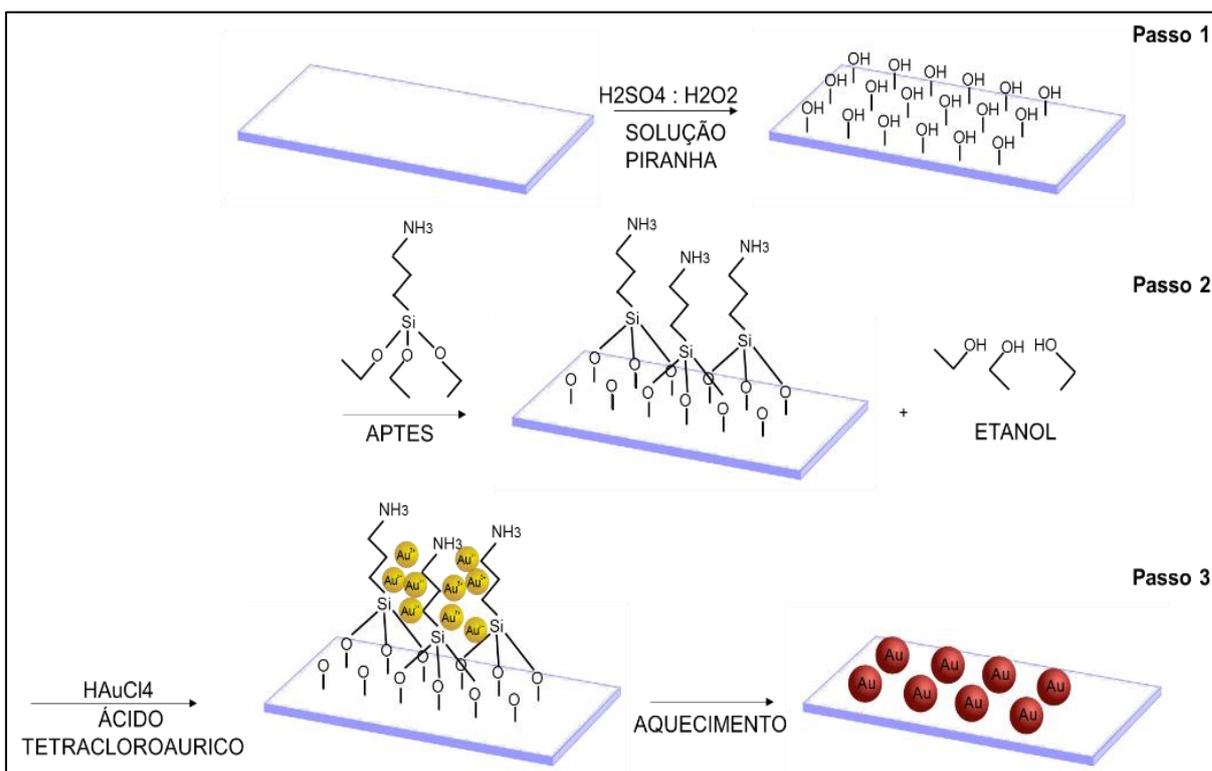
O método de deposição das nanopartículas de ouro em lâminas de vidro através do processo térmico foi desenvolvido pelo Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da UTFPR (KLIMPOVUZ, 2017).

Na primeira etapa da deposição, é realizado o ataque da sílica com solução piranha, que é uma mistura do ácido sulfúrico (H_2SO_4) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2). A solução piranha realiza a limpeza da superfície da sílica removendo resíduos orgânicos e promovendo a hidroxilação do silício (Figura 7, passo 1). Na etapa seguinte, o material é imerso em uma solução de APTES (3-aminopropiltriétoxissilano), possibilitando a ligação do oxigênio das hidroxilas aos silícios do APTES e gerando como subproduto o etanol, conforme mostra a Figura 7, passo 2. (PEREIRA, 2016). Na terceira etapa, o material é imerso em uma solução de ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$), viabilizando a ancoragem do cátion Au^{3+} oriundo do $HAuCl_4$ no APTES. Na última etapa, o sistema é exposto a alta temperatura afim de decompor o APTES e, conseqüentemente, reduzir o íon áurico a Au^0 formando o filme de nanopartículas de ouro, conforme apresentado na Figura 7, passo 3 (KLIMPOVUZ, 2017).

Segundo Klimpovuz (2017), a rota térmica é um método otimizado de síntese de nanopartículas de ouro em substrato de sílica. Ao comparar o método da redução do íon áurico com a temperatura e com o Borohidreto de sódio, concluiu-se que o método térmico deu origem às nanopartículas de ouro menores, mais cristalinas, com distribuição de tamanhos mais uniformes e com filmes homogêneos e reproduzíveis.

Além disso, como a rota térmica utiliza o APTES como agente sinalizador e redutor, evita-se o uso e o descarte de mais um componente químico.

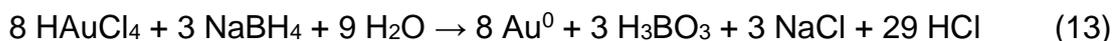
Figura 7 – Etapas da deposição de nanopartículas de ouro na superfície da sílica.



Fonte: Adaptado de Klimpovuz (2017).

2.4 NANOPARTÍCULAS DE OURO OBTIDAS VIA REDUÇÃO QUÍMICA PASSIVADAS COM CISTEAMINA

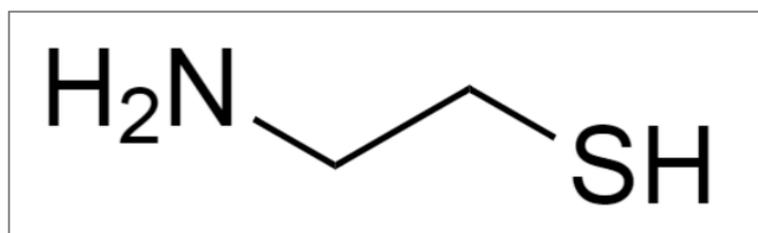
Um dos métodos clássicos e rápidos para obtenção de nanopartículas de ouro em solução é a redução química do íon Au^{3+} com borohidreto de sódio (NaBH_4). Brust e colaboradores (1994) relataram uma metodologia de obtenção de AuNPs capeadas por dodecanotiol ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) através de um sistema de duas fases líquido-líquido, em que, na segunda fase o agente redutor NaBH_4 aquoso cede elétrons para o íon áurico proveniente do sal HAuCl_4 , conforme a Equação 13. Segundo os autores, essa técnica constitui uma maneira simples de síntese de AuNPs metálicas funcionalizadas na superfície.



Devido às propriedades características das nanopartículas, tais como o seu tamanho reduzido e seus altos valores de energia superficial, é praticamente inevitável que ocorra a aglomeração das partículas na ausência de um estabilizante. Dessa forma, o uso de um agente passivante, composto que forma uma camada protetora na superfície das NPs, se faz necessário para que ocorra a estabilização das soluções coloidais. Em geral, os agentes passivantes são moléculas que apresentam os grupos terminais -SH, -CN, -P(C₆H₅)₂, -NH₂, entre outros (OLIVEIRA, 2005).

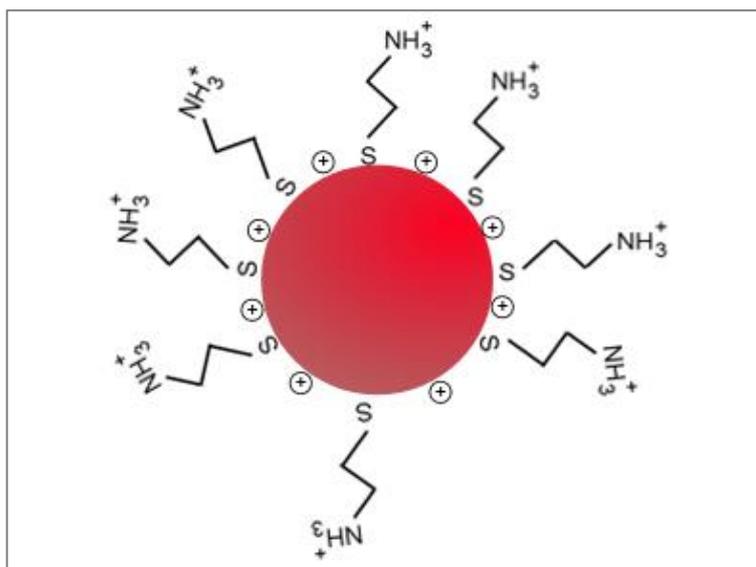
A cisteamina é um agente passivamente para nanopartículas de ouro frequentemente relatada na literatura (JV; LI; CAO, 2010; NIIDOME et al., 2004; ZHANG; LIU; YE, 2011; ZHENG et al., 2013). Sua molécula apresenta dois grupos terminais, o tiol (-SH) e a amina (-NH₂). A fórmula estrutural da cisteamina está descrita na Figura 8. A solução de AuNP-cisteamina pode ser altamente empregada contra aglomeração devido à repulsão eletrostática do agente passivador. Segundo a literatura, o enxofre do grupo tiol liga-se às nanopartículas de ouro deixando livre o grupo -NH₃⁺, conforme mostra a Figura 9.

Figura 8 – Fórmula estrutural da cisteamina.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2011)

Figura 9 – Nanopartícula de ouro passivada com cisteamina.



Fonte: Adaptado de Zheng et al. (2013)

Durante a síntese de nanopartículas de ouro passivadas com cisteamina por estudantes do LabLaser, na UTFPR, observou-se que os coloides apresentavam muita aderência a substratos de sílica. Devido a essa característica, imergiu-se por diferentes tempos lâminas, lamínulas e fibra óptica que continham LPG nas AuNPs em dispersão recém preparadas, a fim de investigar as características dos filmes e como eles influenciam nas respostas das redes às variações dos índices de refração do meio circunvizinho da fibra. Os resultados desses estudos estão expostos a partir do subitem 3.4.3.

3 METODOLOGIAS E RESULTADOS

3.1 REDES DE PERÍODO LONGO

As redes de período longo foram produzidas através da técnica de gravação ponto-a-ponto, por meio da iluminação da fibra óptica monomodo hidrogenada (*Thorlabs SM-450*, com índice efetivo da casca em 1,4616 em 514 nm, comprimento de corte de 488 nm) com a luz focalizada de um *laser UV (Coherent, Xantos XS, ArF* emitindo em 193 nm). Os parâmetros de gravação de cada rede são apresentados na Tabela 1. Os parâmetros de gravação das redes foram escolhidos de modo a produzir LPGs com bandas de atenuação na região espectral do visível próximas ao ponto de viragem e ressonantes com a *LSPR* característica das AuNPs.

Tabela 1 – Parâmetros de gravação das LPG1, LPG2, LPG3 e LPG4.

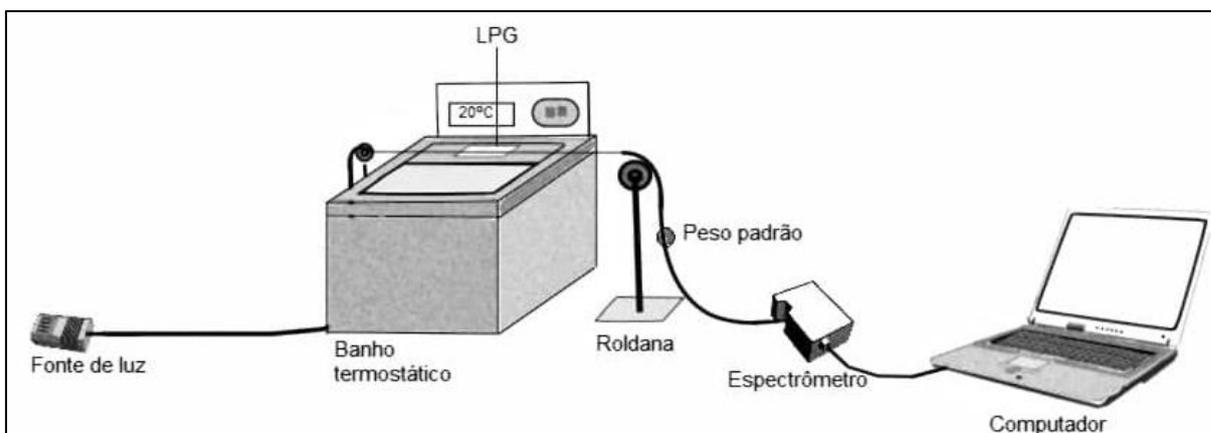
LPG	Frequência (Hz)	Energia (mJ/pulso)	Período (μm)
LPG1	300	5,0	60
LPG2	300	5,0	60
LPG3	300	5,0	90
LPG4	300	5,0	90

Fonte: Autoria própria (2018).

Para fazer a leitura dos espectros de transmissão das redes de período longo, foi necessário montar um aparato em que a tensão longitudinal e a temperatura na fibra fossem mantidas constantes, evitando, assim, efeitos de sensibilidade cruzada na resposta da rede. O esquema do aparato experimental é representado na Figura 10.

Conforme a Figura 10, a fonte de luz branca (LS01, Ocean Optics) é conectada em uma das extremidades da fibra, enquanto na outra é acoplado o espectrômetro UV-VIS (*Ocean Optics, HR4000*, 20 ms de tempo de integração, 30 médias e *boxcar width* de 5). A leitura do espectro de transmissão da LPG é realizada com o *software SpectraSuite* usando a transmissão de uma fibra sem rede como referência.

Figura 10 – Aparato experimental para leitura e caracterização das LPGs.

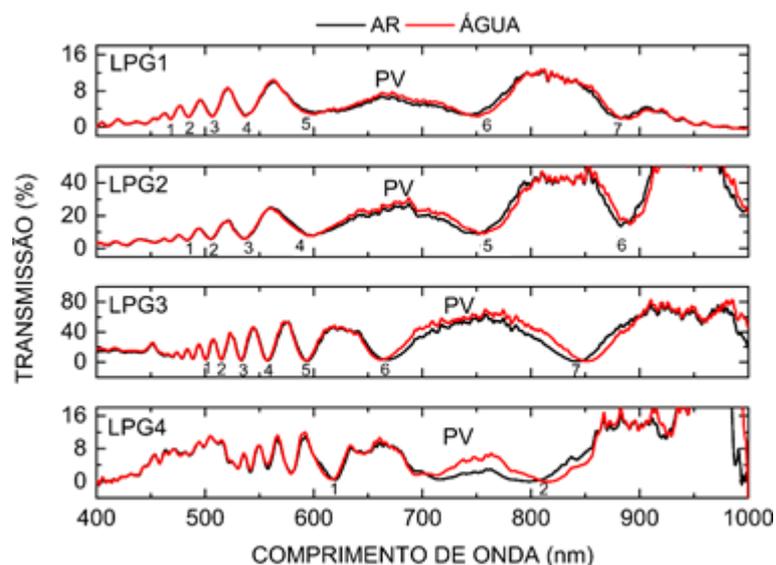


Fonte: Autoria própria (2018).

A temperatura do ambiente foi mantida em $(20,0 \pm 0,5)$ °C com auxílio de um ar condicionado e um banho termostático (*Lauda RE212*) a $(20,0 \pm 0,2)$ °C também foi usado para manter a temperatura na região da LPG. Para manter a tensão longitudinal constante, foi preso um “peso padrão” em um dos lados da fibra, enquanto no outro a fibra era presa por uma fita adesiva.

Os espectros de transmissão das LPGs utilizadas neste trabalho no ar e na água são apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Espectros de transmissão das LPGs no ar e na água.



Fonte: Autoria própria (2020).

Como pode ser observado, todas as redes apresentaram um ponto de viragem (PV). O PV foi identificado após análises das respostas das bandas de atenuação, que se deslocam para maiores ou menores comprimentos de onda à medida que aumenta o índice de refração do meio circunvizinho à fibra. Em cada LPG, foram selecionadas as bandas de atenuação indicadas por números na Figura 11 para caracterizações e análises, sendo sete bandas para a LPG1 e LPG3, seis bandas para a LPG2 e duas bandas para a LPG4.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS LPGS

Para caracterizar as redes de período longo quanto à variação do índice de refração do meio externo, foram preparadas soluções de glicerina em água com distintas concentrações.

Na produção das soluções, foi utilizada uma proveta com resolução 0,1 mL obedecendo às quantidades dos componentes conforme constam na Tabela 1. Cada amostra apresentou 30 mL no volume final. Para melhorar a homogeneização, as soluções foram armazenadas em recipientes individuais e agitadas antes da sua utilização.

Foram medidos os índices de refração de cada amostra três vezes em condições de repetibilidade usando um refratômetro *Abbe (Atago, DR-A)* e mantendo-se a temperatura em $(20,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$ com auxílio de um banho térmico (*LAUDA, Ecoline Straredition RE212 J*). As médias dos índices de refração de cada amostra juntamente com as incertezas estatísticas estão detalhadas na Tabela 2.

Com auxílio de um conta-gotas, as diferentes amostras eram pingadas sobre a fibra óptica na região da LPG posicionada na montagem experimental apresentada na Figura 10.

Tabela 2 – Amostras contendo água e glicerina, em diferentes proporções, usadas para caracterização das LPGs.

Solução	Volume de água (mL)	Volume de glicerina (mL)	Índice de refração
G0	30,0	0,0	1,3322 ± 0,0003
G5	28,5	1,5	1,3368 ± 0,0003
G10	27,0	3,0	1,3413 ± 0,0001
G15	25,5	4,5	1,3513 ± 0,0003
G20	24,0	6,0	1,3611 ± 0,0001
G30	21,0	9,0	1,3653 ± 0,0002
G40	18,0	1,0	1,3888 ± 0,0001
G50	15,0	15,0	1,4007 ± 0,0001
G60	12,0	18,0	1,4125 ± 0,0002
G70	9,0	21,0	1,4294 ± 0,0002
G80	6,0	24,0	1,4427 ± 0,0002
G90	3,0	27,0	1,4552 ± 0,0001
G100	0,0	30,0	1,4681 ± 0,0002

Fonte: Autoria própria (2018).

O espectro de transmissão da LPG, quando em contato com cada amostra, foi medido três vezes em condições de repetibilidade. Os gráficos do comprimento de onda das bandas de atenuação em função do índice de refração das amostras forneceram as curvas de resposta, a partir das quais foram obtidas as sensibilidades das bandas de atenuação ao índice de refração do meio externo.

A partir dos pontos experimentais, foram ajustadas as curvas de calibração para cada banda de atenuação – para isso foram usadas as Equações empíricas 14 ou 15.

$$y = a - \frac{b}{(c-x)} \quad (14)$$

$$y = a + \frac{b}{(c-x)} \quad (15)$$

onde a é valor do comprimento de onda da banda analisada no ar, b é igual a 1 e c é o maior valor de índice de refração. A Equação 14 é usada para curvas decrescentes e a 15 para curvas crescentes. Através da primeira derivada das curvas de respostas foram obtidas as curvas de sensibilidade para cada banda.

Para obter as barras de erro associadas aos comprimentos de onda médios de ressonância das bandas de atenuação (valores no eixo “y”), calculou-se a incerteza combinada, conforme a Equação 16, considerando o desvio padrão amostral, a incerteza associada à resolução do espectrômetro e a incerteza associada aos valores de índice de refração.

$$\mu_c^2 = \left(\frac{\sigma_m}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{L_{eq}}{2\sqrt{3}}\right)^2 + (\sigma_{ir} \cdot S_0)^2 + (\sigma_T \cdot S_T)^2 + \left(\frac{0,1}{3}\right)^2 \quad (16)$$

na qual μ_c é a incerteza combinada em nm, σ_m (nm) é o desvio padrão amostral, n é o número de medições realizadas (3), L_{eq} é a incerteza associada ao espectrômetro em nm, S_0 (nm/RIU) é a sensibilidade inicial ao índice de refração do meio externo referente ao ajuste dos pontos experimentais sem considerar as barras de erro, σ_{ir} (RIU) é a incerteza associada ao índice de refração das amostras e σ_T é a incerteza relacionada à temperatura do ar condicionado e S_T é a sensibilidade térmica da LPG. O último termo corresponde ao erro associado ao valor mínimo de cada banda de atenuação que foi selecionado manualmente.

As incertezas associadas aos valores de índice de refração das amostras (u_{ir}) são calculadas considerando incertezas estatísticas, ou seja, o desvio padrão das médias dos valores obtidos e a incerteza sistemática residual, referente ao refratômetro, conforme apresenta a Equação 17.

$$\sigma_{ir}^2 = \left(\frac{L_R}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_M}{\sqrt{N}}\right)^2 \quad (17)$$

na qual o primeiro termo corresponde à incerteza associada à resolução do refratômetro L_R , σ_M (RIU) é o desvio padrão do valor médio dos índices de refração e N é a quantidade de medições realizadas, isto é, 3.

As curvas de sensibilidade das bandas de atenuação foram obtidas por meio da derivação da curva de resposta ajustada aos pontos experimentais.

Os gráficos que descrevem o comprimento de onda de cada vale (eixo “y”) e sua incerteza em função do índice de refração da amostra (eixo “x”), contendo as curvas de resposta ajustadas e de sensibilidade para cada banda de atenuação, são apresentados e discutidos nas próximas seções.

3.3 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO EM FIBRA VIA ROTA TÉRMICA

Essa técnica foi adaptada para fibras ópticas a fim de otimizar outras técnicas de deposição de NPs em fibras ópticas já descritas na literatura (HEIDEMANN et al., 2015, 2016).

O processo de deposição das AuNPs segue os seguintes passos: limpeza da fibra, lâminas e lamínulas; ataque da sílica com a solução piranha; imersão dos materiais em solução de APTES (3-aminopropiltriétoxissilano); imersão dos materiais na solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido tetracloroaurico trihidratado) (HEIDEMANN, 2016; KAUCZ, 2017; PEREIRA, 2016); redução do íon áurico (Au^{3+}) para ouro zero (Au^0) através rota térmica (KLIMPOVUZ, 2017).

3.3.1 Limpeza dos materiais

Primeiramente, a fibra, as lâminas e as lamínulas foram lavadas com detergente comum e enxaguadas com água deionizada. Em seguida, foram preparados 100 mL de uma solução de detergente neutro (*Nextran MA 02*) de concentração percentual de 10% (v/v). Os materiais ficaram imersos na solução de detergente com auxílio de um béquer e foram destinados a uma chapa de aquecimento a 90°C. Após a solução de detergente atingir o ponto de ebulição, foram contabilizadas 3 horas. Posteriormente, foram preparadas 250 mL de uma solução de HNO_3 (ácido nítrico) de concentração 0,2 mol.L⁻¹ e os materiais ficaram submersos nessa solução a 90°C por 2 horas. As lâminas e lamínulas foram armazenadas em

um recipiente com HNO_3 até serem utilizadas no processo de síntese das nanopartículas.

Antes da realização da próxima etapa, foi necessário enxaguar as lâminas e as lamínulas com água deionizada e acetona P.A. e, em seguida, secá-las completamente com auxílio de ar quente.

3.3.2 Funcionalização da sílica

A metodologia de funcionalização da sílica foi adaptada da literatura (ACRES et al., 2012; HUSSAIN et al., 2005; LEFF; BRANDT; HEATH, 1996; OLDENBURG et al., 1998; PEREIRA, 2016) a fim de adequar ao método de deposição em fibras ópticas. Após a secagem dos materiais, as lâminas e lamínulas foram colocadas verticalmente em um béquer, enquanto as fibras ópticas foram destinadas a um recipiente de vidro (Figura 12) que as permitia permanecer imersas nas soluções durante todo o processo.

Figura 12 – Recipiente de vidro usado para realizar a deposição das nanopartículas de ouro pela rota térmica sobre as fibras ópticas.



Fonte: Autoria própria (2018).

Primeiramente, preparou-se 60 mL de uma solução piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$) de proporção 2:1. Em seguida, verteu-se a solução piranha no recipiente que continha a fibra e no béquer onde se encontravam as lâminas e as lamínulas. Os materiais permaneceram em contato com a solução por 30 minutos e em seguida, foram enxaguados com água deionizada e colocados em uma estufa a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Após o período na estufa, a fibra, as lâminas e as lamínulas foram então funcionalizadas com uma solução de 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) em tolueno. Para isso, uma solução de APTES de concentração de $0,5\text{ mol.L}^{-1}$ foi inserida nos recipientes que continham os materiais. A fibra, as lâminas e as lamínulas permaneceram em contato com a solução de APTES durante 3 horas à temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, foi removida a solução de APTES e os materiais foram enxaguados com tolueno e secos à temperatura ambiente.

3.3.3 Deposição e redução do íon áurico

Após a etapa da funcionalização com APTES, foram depositados os íons áuricos (Au^{3+}) nas fibras, nas lâminas e lamínulas. Para tanto, a solução de ácido tetracloáurico (HAuCl_4) foi inserida nos recipientes que continham os materiais. As fibras, as lâminas e lamínulas permaneceram em contato com a solução de ouro por 3 horas e, em seguida, foram enxaguadas com água deionizada. Posteriormente, foram levadas a uma mufla a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas, a fim de reduzir o íon Au^{3+} a Au^0 . Estão listadas na Tabela 3 as redes de período longo utilizadas, assim como as concentrações das soluções e temperatura de redução.

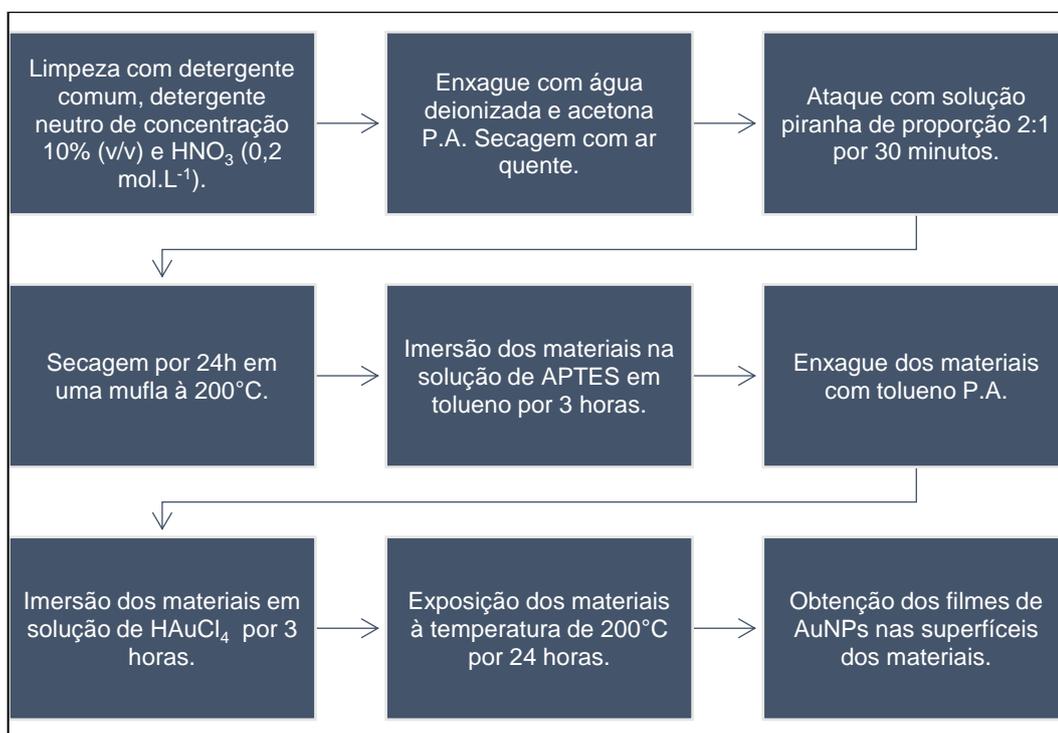
Tabela 3 – Relação das LPGs com as concentrações das soluções utilizadas no processo de deposição das nanopartículas de ouro.

LPG	Solução Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$)	APTES (mol.L^{-1})	HAuCl_4 (mol.L^{-1})	Temperatura de redução ($^\circ\text{C}$)
LPG1	2:1	0,5	$5 \cdot 10^{-3}$	200
LPG2	2:1	0,5	$5 \cdot 10^{-4}$	200
LPG3	2:1	0,5	$5 \cdot 10^{-5}$	200

Fonte: Autoria própria (2018).

As etapas de limpeza, sinalização com hidroxilas e deposição do ouro nas superfícies de sílica estão resumidas no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 – Processo de deposição das nanopartículas de ouro nas superfícies de sílica.



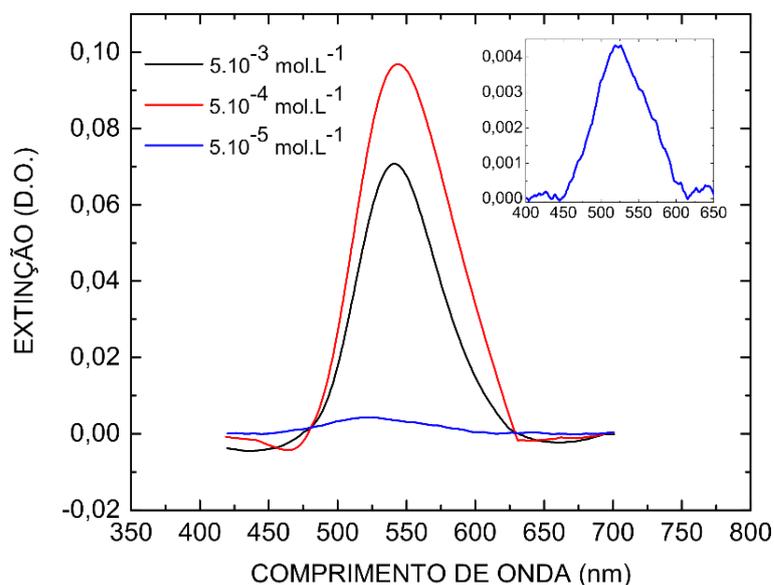
Fonte: Autoria própria (2018).

3.3.3.1 Espectros UV-Vis das nanopartículas de ouro depositadas por rota térmica

As lâminas usadas no processo de deposição das nanopartículas de ouro junto às fibras ópticas foram usadas na técnica de espectroscopia UV-Vis, a fim de obter e investigar as bandas de ressonância plasmônica de superfície. Os espectros de extinção dos filmes formados com as três concentrações das soluções de ouro estão representados na Figura 14.

As relações entre os valores das concentrações das soluções de ouro, o comprimento de onda central e a largura a meia altura da *LSPR* de cada filme depositado nas superfícies das fibras que contêm as LPGs estão apresentados na Tabela 4.

Figura 14 – Espectro de extinção das nanopartículas de ouro depositadas nas lâminas com diferentes concentrações de ouro.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 4 – Relação das concentrações das soluções de ouro com valores de comprimento de onda central e largura a meia altura dos filmes depositados nas LPGs.

LPG	HAuCl ₄ (mol.L ⁻¹)	Comprimento de onda central (nm)	Largura a meia altura (nm)
LPG1	5.10 ⁻³	541,0 ± 1,3	~66,0
LPG2	5.10 ⁻⁴	544,0 ± 1,9	~79,0
LPG3	5.10 ⁻⁵	523,0 ± 2,2	~82,0

Fonte: Autoria própria (2019).

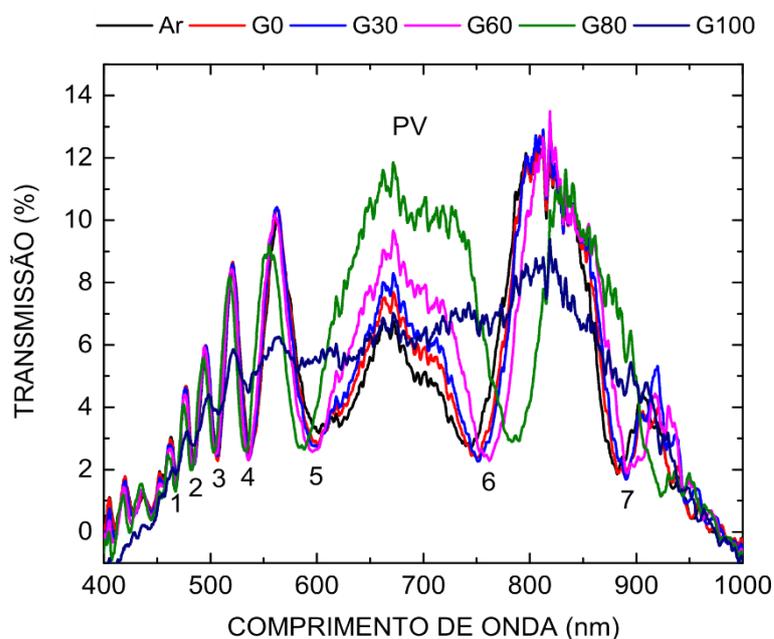
A intensidade do espectro de extinção do filme com solução de 5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ de HAuCl₄ é cerca de vinte vezes menor que os demais. Além das diferentes intensidades, as bandas *LSPR* apresentaram larguras a meia altura e comprimento de onda central distintos. Isso indica que as alterações das concentrações das soluções de ouro formam nanopartículas de diferentes morfologias, tamanhos e/ou filmes de AuNPs de espessuras distintas. Esses fatores, por sua vez, influenciam nos espectros de transmissão e sensibilidade das LPGs nanoestruturadas quanto a diferentes índices de refração do meio externo.

3.3.3.2 Caracterização da LPG1 antes e após a deposição das AuNPs quanto à variação do índice de refração do meio externo

A caracterização da LPG1 quanto a variações do índice de refração do meio externo a fibra foi realizada antes e após a deposição das nanopartículas na superfície da fibra, por meio dos espectros de transmissão da rede imersa em amostras líquidas com diferentes índices e refração.

A resposta da LPG1 foi avaliada na presença das amostras de glicerina em água listadas na tabela 2. No intervalo de comprimentos de onda avaliado, foi possível verificar bandas de atenuação na região normal, antes do ponto de viragem, que se deslocaram para menores comprimentos de onda com o aumento do índice de refração do meio externo (bandas 1 a 5) e bandas na região anômala, após o PV, que se deslocaram para maiores comprimentos de onda com o aumento do índice de refração do meio externo (bandas 6 e 7). Os espectros de transmissão da LPG1 no ar e imersa em cinco das amostras utilizadas são mostrados na Figura 15.

Figura 15 – Espectros de transmissão da LPG1 quanto a diferentes índices de refração antes da deposição de AuNP

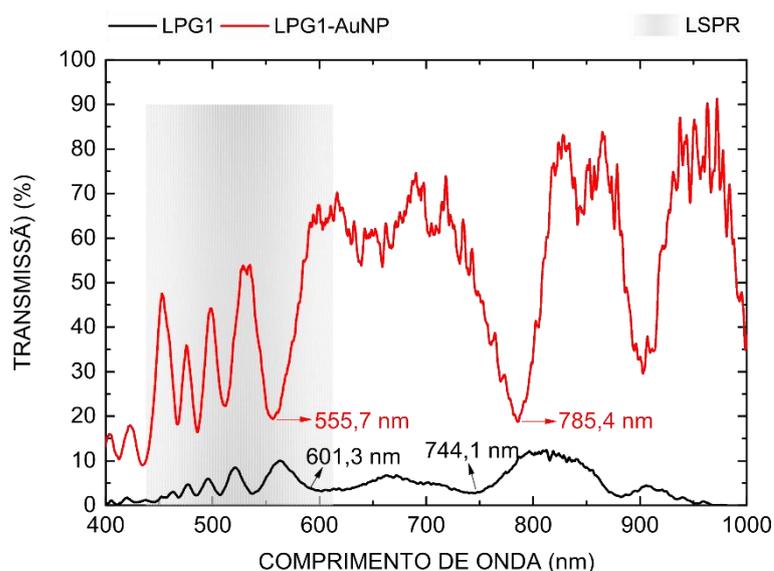


Fonte: Autoria própria (2019).

As bandas de atenuação praticamente desaparecem do espectro quando a rede foi submetida às amostras G90 e G100, que possuem índices de refração próximos a 1,455 e 1,468, respectivamente. Esse fenômeno resulta do fato de os índices de refração das amostras serem próximos do índice de refração da casca da fibra, o que faz com que a casca passe a ter um diâmetro infinito e os modos não sejam mais sustentados (HOU et al., 2001).

A Figura 16 apresenta os espectros de transmissão da LPG1 no ar antes e depois da deposição das AuNPs, bem como a faixa de comprimentos de onda referentes à banda *LSPR* do ouro. É possível observar que ocorreram mudanças espectrais tanto no comprimento de onda quanto na atenuação.

Figura 16 – Espectros de transmissão no ar da LPG1 antes e após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.

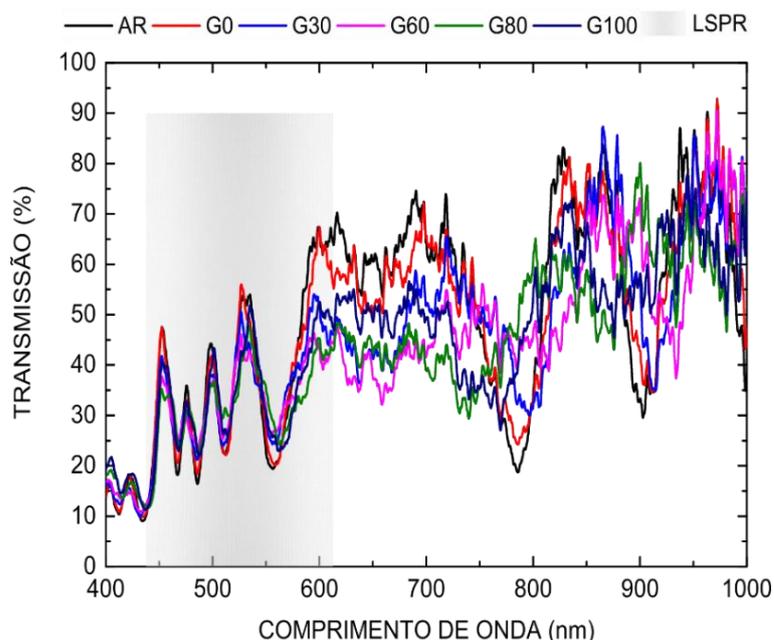


Fonte: Autoria própria (2018).

Com a deposição das AuNPs na superfície da fibra, o filme metálico aumenta o índice de refração efetivo dos modos de casca da rede, promovendo mudanças espectrais. Pode-se observar, na Figura 16, que a banda antes do ponto de viragem apresentou um deslocamento de aproximadamente 45 nm para menor comprimento de onda enquanto a banda posterior ao PV apresentou um deslocamento para maior comprimento de onda de aproximadamente 40 nm.

As mudanças do índice de refração efetivo do modo de casca refletem também na sensibilidade da rede ao índice de refração do meio circundante à fibra. A Figura 17 apresenta os espectros de transmissão da LPG1-AuNP no ar e imersa em amostras de glicerina em água. Não houve mudanças espectrais significativas em comprimento de onda para as amostras com índices de refração menores (G0 e G30). Deslocamentos foram observados somente quando a rede foi exposta às amostras de maiores índices de refração. Esse comportamento resulta da presença do filme de ouro com densidade e/ou espessura, que, além de aumentar o índice de refração da casca, desfavorece a interação entre os modos de casca e o meio externo.

Figura 17 – Espectro de transmissão da LPG1 após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.

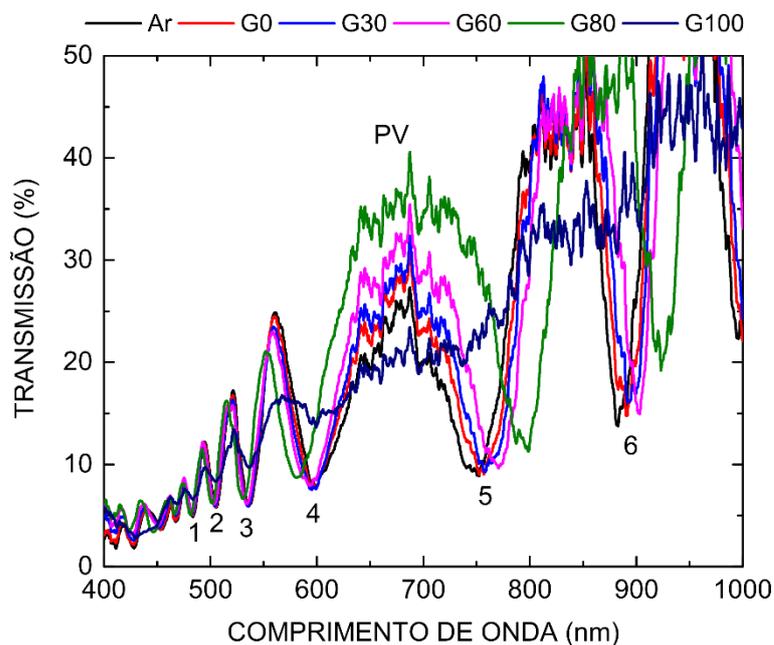


Fonte: Autoria própria (2018).

3.3.3.3 Caracterização da LPG2 antes e após a deposição das AuNPs quanto à variação do índice de refração do meio externo

Os espectros de transmissão da LPG2 referente a mudanças de índice de refração do meio externo da fibra estão presentes na Figura 18. Foram selecionadas cinco concentrações distintas de glicerina em água para obtenção do gráfico, mas a caracterização da LPG2 foi realizada com as soluções G0 a G100.

Figura 18 – Espectros de transmissão da LPG2 quanto a diferentes índices de refração antes da deposição de AuNP.



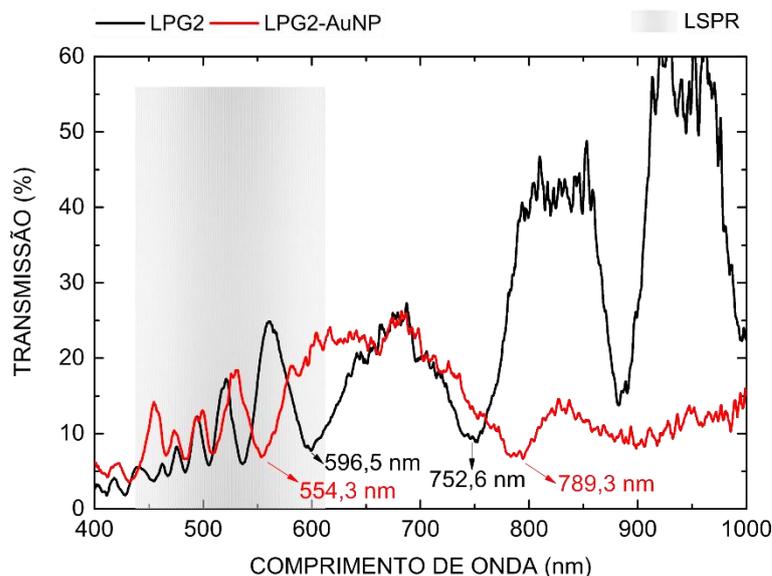
Fonte: Autoria própria (2018).

No intervalo espectral avaliado, foi possível analisar seis bandas de atenuação. As bandas de 1 a 4 se deslocaram para menores comprimentos de onda à medida que o índice de refração circundante da fibra aumentava, ou seja, fazem parte da região normal, enquanto a banda 5 e 6 deslocaram para maiores comprimentos de onda nas mesmas condições experimentais, sendo esta a região anômala da rede. As soluções G90 e G100, por terem índices de refração próximos ao índice da casca da fibra, promoveram o desaparecimento das bandas de atenuação.

A fim de obter um filme com características adequadas, ou seja, que permitisse o acoplamento entre os modos de casca e a LSPR das nanopartículas de ouro, aumentando a sensibilidade da LPG, diminuiu-se em dez vezes, para $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a concentração da solução de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) na síntese de nanopartículas para a LPG2.

Após a deposição do filme de ouro na superfície da fibra na região da rede de período longo, foram medidos os espectros da rede nanoestruturada no ar a fim de comparar os deslocamentos das bandas de atenuação. Os espectros de transmissão da LPG2 e LPG2-AuNP no ar são detalhados na Figura 19.

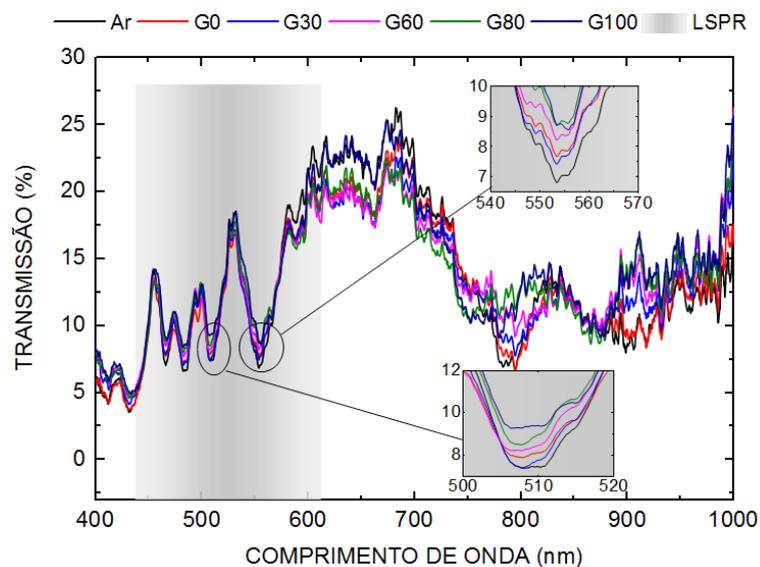
Figura 19 – Espectros de transmissão da LPG2 no ar antes e após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.



Fonte: Autoria própria (2018).

De acordo com as informações apresentadas na Figura 19, houve mudanças nos espectros de transmissão relativas a deslocamentos em comprimentos de onda e intensidade na transmissão de luz quando comparada a LPG2 com a LPG2-AuNP. O filme de nanopartículas de ouro, ancorado na superfície da fibra, aumentou significativamente o índice de refração do modo de casca da fibra, fazendo com que se alterassem as bandas de atenuação nos espectros de transmissão da rede. Pode ser observado, na Figura 19, que a banda antes do Ponto de Viragem apresentou um deslocamento de aproximadamente 42 nm para menor comprimento de onda, enquanto a banda posterior ao PV apresentou um deslocamento para maior comprimento de onda de aproximadamente 46 nm. A Figura 20 exibe os espectros de transmissão da LPG2-AuNP. Assim como a LPG1, após depositar o filme de AuNPs na superfície da fibra que continha a LPG2, a rede passou a não apresentar sensibilidade significativa a variações do índice de refração do meio externo. Conforme apresentado nos espectros, nenhuma das bandas de atenuação apresentou deslocamentos em comprimento de onda, apenas variações em intensidade que podem estar relacionadas a fonte luz e/ou conexão da fibra aos aparatos.

Figura 20 – Espectros de transmissão da LPG2 em diferentes amostras após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.



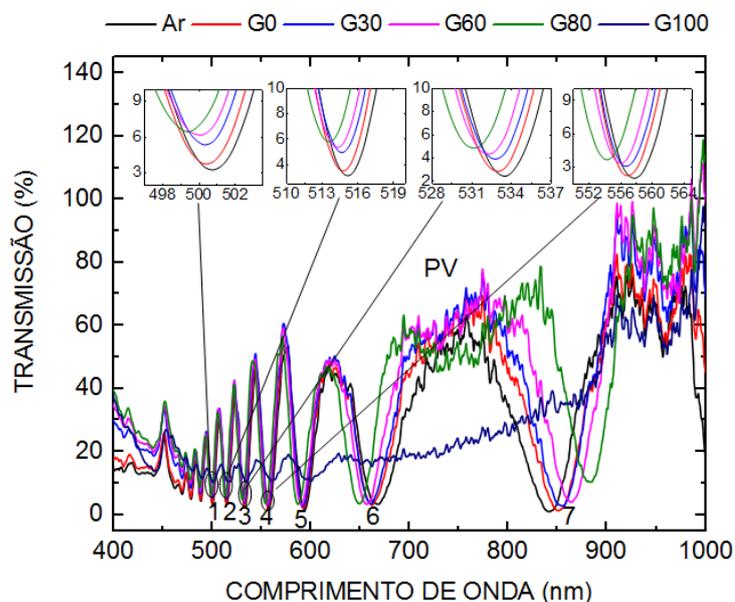
Fonte: Autoria própria (2018).

3.3.3.4 Caracterização da LPG3 antes e após a deposição das AuNPs quanto à variação do índice de refração do meio externo

Os espectros de transmissão da LPG3 antes da deposição das nanopartículas de ouro na superfície da fibra, quando submetida às soluções de glicerina em água, podem ser observados na Figura 21. Na faixa de comprimentos de onda avaliada, foram selecionadas sete bandas de atenuação para análise e caracterização da rede. Conforme a rede era exposta a soluções de glicerina com índices de refração gradativamente maiores, as bandas demarcadas de 1 a 6 eram deslocadas para menores comprimentos de onda, enquanto a banda 7 era deslocada para maiores comprimentos de onda.

Da mesma maneira que ocorreu com as LPG1 e LPG2 quando expostas as soluções G90 e G100, as bandas de atenuação da LPG3 praticamente somem. Os valores da relação entre os comprimentos de onda das sete bandas com as soluções de glicerina em água até a concentração 80% (v/v) podem ser observados na Tabela 5.

Figura 21 – Espectros de transmissão da LPG3 imersa em diferentes amostras antes da deposição de AuNP.



Fonte: Autoria própria (2018).

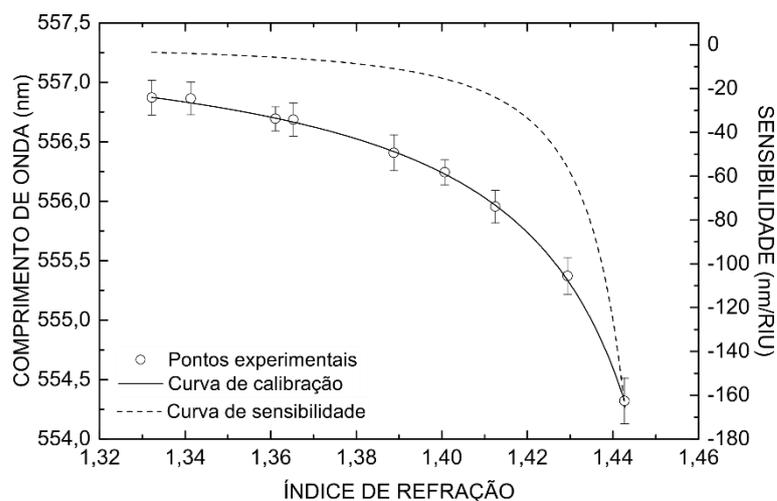
Tabela 5 – Comprimentos de onda das bandas de atenuação da LPG3 imersa em diferentes amostras antes da deposição de AuNP na superfície da fibra.

Solução	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)	Banda 4 (nm)	Banda 5 (nm)	Banda 6 (nm)	Banda 7 (nm)
AR	515,272	533,469	557,652	593,563	672,317	840,215
G0	514,867	532,907	556,871	592,220	667,534	850,019
G10	514,885	532,883	556,865	592,160	666,695	850,792
G20	514,791	532,752	556,693	591,819	664,555	854,350
G30	514,792	532,746	556,686	591,786	664,357	855,222
G40	514,647	532,554	556,407	591,205	662,495	858,506
G50	514,550	532,426	556,244	590,828	661,526	861,873
G60	514,392	532,230	555,954	590,228	660,059	865,730
G70	514,037	531,812	555,372	589,180	656,496	872,549
G80	513,524	531,142	554,319	587,339	650,740	883,575

Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 22 apresenta os pontos experimentais, a curva de resposta ajustada (linha contínua) e a curva de sensibilidade (linha tracejada) da banda 4 da LPG3. Essa banda foi selecionada pois está localizada no intervalo espectral onde se encontra a banda *LSPR* das AuNPs. A representação gráfica das demais bandas da LPG3 estão presentes no Apêndice A.

Figura 22 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 4 da LPG3 antes da deposição de AuNP.

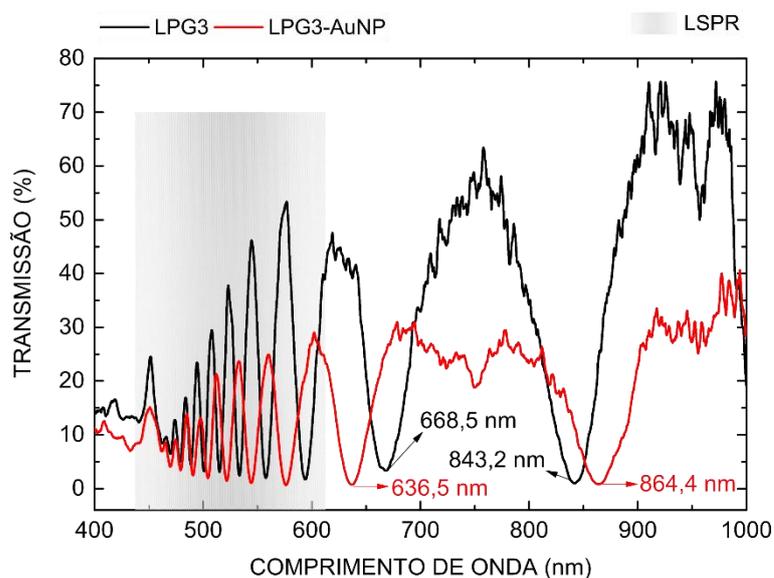


Fonte: Autoria própria (2018).

Em uma terceira tentativa de produzir um filme adequado, diminuiu-se em mais dez vezes a concentração de HAuCl_4 na síntese AuNPs para a LPG3, sendo usada a concentração de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Após o processo de deposição das nanopartículas de ouro na superfície da fibra na região da rede, a LPG3 foi caracterizada novamente quanto à variação do índice de refração do meio externo. A Figura 23 apresenta os espectros de transmissão das LPG3 e LPG3-AuNP, bem como a região aproximada da banda *LSPR* das nanopartículas de ouro.

Figura 23 – Espectros de transmissão da LPG3 no ar antes e após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.

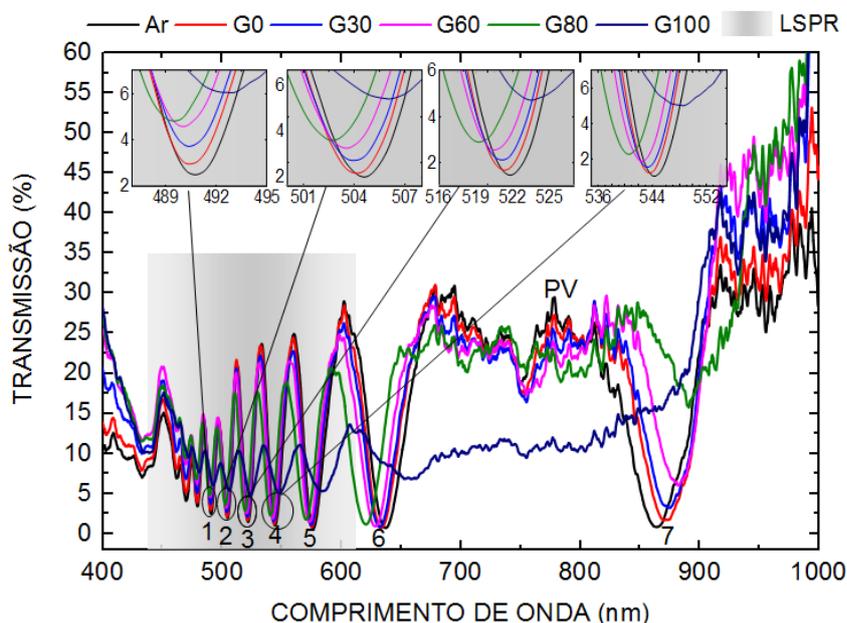


Fonte: Autoria própria (2018).

Na Figura 23 pode-se observar que as mudanças espectrais, em relação à diferença entre os comprimentos de onda das LPG3 e LPG3-AuNP, são menores quando comparadas com as LPG1 e LPG2 antes e depois da deposição do filme de ouro, sendo que para a LPG1 e na LPG2 o deslocamento da banda antes do PV foi de aproximadamente 45 nm e 42 nm, respectivamente; para esta mesma banda o deslocamento na LPG3 foi de 32 nm. Já a banda após o PV, nas LPG1 e LPG2, apresentou um deslocamento de 40 nm e 46 nm, respectivamente, enquanto que na LPG3 o deslocamento foi de aproximadamente 21 nm.

A LPG3-AuNP apresentou sensibilidade a mudanças de índice de refração do meio externo, diferentemente das LPG1-AuNP e LPG2-AuNP. Os espectros de transmissão da LPG3-AuNP, em relação as distintas concentrações de soluções de glicerina em água, podem ser observados na Figura 24.

Figura 24 – Espectros de transmissão da LPG3 imersa em diferentes amostras após a deposição das AuNPs na superfície da fibra.



Fonte: Autoria própria (2018).

Foram demarcadas no espectro de transmissão da LPG3-AuNP as mesmas bandas da LPG3 sem o revestimento do filme de nanopartículas de ouro. As bandas de atenuação 1 a 6 continuaram deslocando para menores comprimentos de onda e a 7 para maiores comprimentos de onda, conforme a rede era exposta às soluções, aumentando gradativamente os índices de refração do meio externo. Os comprimentos de onda das bandas para a LPG3 imersa em diferentes amostras líquidas são apresentados na Tabela 6.

A relação entre o comprimento de onda das bandas de atenuação e o índice de refração do meio externo forneceu as curvas de resposta das bandas e, através da primeira derivada das curvas de resposta, foram geradas as curvas de sensibilidade. Os gráficos com os pontos experimentais, curvas de calibração de curvas das sensibilidades das bandas de atenuação da LPG3-AuNP podem ser vistas nas Figuras 49 a 55, no Apêndice B. As sensibilidades das redes LPG3 e LPG3-AuNP são pormenorizadas na Tabela 7.

Tabela 6 – Comprimentos de onda das bandas de atenuação da LPG3-AuNP imersa em diferentes soluções de glicerina em água.

Solução	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)	Banda 4 (nm)	Banda 5 (nm)	Banda 6 (nm)	Banda 7 (nm)
AR	504,384	521,793	544,346	576,214	638,009	864,953
G0	503,992	521,311	543,595	575,016	634,153	873,845
G10	503,930	521,242	543,512	574,888	633,774	874,368
G20	503,847	521,128	543,305	574,594	632,943	876,301
G30	503,823	521,090	543,255	574,503	632,745	876,155
G40	503,681	520,918	542,951	574,054	631,410	881,399
G50	503,580	520,766	542,712	573,705	630,396	882,969
G60	503,403	520,560	542,394	573,225	629,028	886,362
G70	503,072	520,070	541,667	572,160	626,067	889,991
G80	502,443	519,206	540,466	570,377	621,552	891,795

Fonte: Autoria própria (2018).

De acordo com a Tabela 7, a banda 4 obteve o maior aumento de sensibilidade quando comparadas às redes LPG3 e LPG3-AuNP submetidas a soluções com o índice de refração próximo da água. Esse fenômeno ocorreu pois essa banda de atenuação da LPG3-AuNP é ressonante à banda *LSPR* das nanopartículas de ouro depositadas na fibra, resultando em um aumento significativo na sensibilidade (HEIDEMANN et al., 2015).

Tabela 7 – Comparação entre as sensibilidades (nm/RIU) de cada banda de atenuação das LPG3 e LPG3-AuNP para diferentes índices de refração do meio externo.

Solução	Banda 2			Banda 3		
	LPG3	LPG3-AuNP	Diferença (%)	LPG3	LPG3-AuNP	Diferença (%)
G0	-1,872	-2,885	54,1	-2,380	-3,737	57,0
G10	-2,165	-3,295	52,2	-2,753	-4,277	55,4
G20	-3,104	-4,583	47,7	-3,949	-5,981	51,4
G30	-3,380	-4,951	46,5	-4,301	-6,470	50,4
G40	-5,920	-8,127	37,3	-7,544	-10,731	42,3
G50	-8,441	-11,039	30,8	-10,769	-14,691	36,4
G60	-12,999	-15,849	21,9	-16,609	-21,326	28,4
G70	-30,419	-30,867	1,5	-39,037	-42,653	9,3
G80	-88,766	-64,637	-27,2	-114,933	-93,208	-18,9

Solução	Banda 4			Banda 5		
	LPG3	LPG3-AuNP	Diferença (%)	LPG3	LPG3-AuNP	Diferença (%)
G0	-3,439	-6,372	85,3	-6,963	-9,482	36,2
G10	-3,977	-7,257	82,5	-8,042	-10,798	34,3
G20	-5,706	-10,007	75,4	-11,494	-14,882	29,5
G30	-6,214	-10,786	73,6	-12,506	-16,039	28,2
G40	-10,898	-17,419	59,8	-21,764	-25,879	18,9
G50	-15,555	-23,372	50,3	-30,877	-34,699	12,4
G60	-23,985	-32,991	37,5	-47,189	-48,935	3,7
G70	-56,345	-61,736	9,6	-108,203	-91,376	-15,6
G80	-165,716	-121,571	-26,6	-303,045	-179,361	-40,8

Solução	Banda 6			Banda 7		
	LPG3	LPG3-AuNP	Diferença (%)	LPG3	LPG3-AuNP	Diferença (%)
G0	-24,123	-28,362	17,6	94,639	118,308	25,0
G10	-27,814	-32,172	15,7	106,102	124,915	17,7
G20	-39,571	-43,871	10,9	139,929	141,620	1,2
G30	-43,001	-47,152	9,7	149,180	145,574	-2,4
G40	-74,136	-74,576	0,6	223,128	171,003	-23,4
G50	-104,403	-98,533	-5,6	282,970	186,445	-34,1
G60	-157,840	-136,203	-13,7	359,807	204,078	-43,3
G70	-351,617	-242,953	-30,9	588,407	233,984	-60,2
G80	-931,074	-446,193	-52,1	926,670	262,163	-71,7

Fonte: Autoria própria (2019).

A rota térmica resultou na produção de um filme de nanopartículas com muita adesão ao vidro, que apresentou a vantagem de possuir bandas de extinção bem definidas e, principalmente, devido a modificação do modo efetivo de casca assim como o acoplamento entre as ressonâncias da LPG e *LSPR* resultou num aumento de sensibilidade da rede para ambientes com índices de refração próximos ao da água pura. Em contrapartida, o tempo total da síntese de NPs por essa rota foi de aproximadamente 3 dias e a banda *LSPR* não estava localizada exatamente no ponto de viragem da LPG. Para vencer essas desvantagens foi adaptada uma síntese de nanopartículas de ouro via rota química para, posteriormente, depositar sobre a fibra óptica.

3.4 DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO EM FIBRA VIA ROTA QUÍMICA

O método da síntese das nanopartículas de ouro em dispersão capeada por cisteamina foi adaptado da literatura (JV; LI; CAO, 2010; NIIDOME et al., 2004; ZHANG; LIU; YE, 2011; ZHENG et al., 2013) para deposição na superfície da fibra óptica contendo a rede de período longo. De modo geral, a deposição é realizada seguindo as seguintes etapas: limpeza dos materiais, formulação das nanopartículas de ouro em solução e a deposição das AuNPs na superfície dos vidros. A limpeza das lâminas, lamínulas e fibra óptica foi realizada conforme descrito na seção 3.5.1.

3.4.1 Síntese das nanopartículas de ouro capeadas por cisteamina

Primeiramente, foram adicionados 25 mL de água deionizada em um béquer e destinado a um agitador magnético. Em seguida, sob agitação, foram adicionados 8,3 μL de uma solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido tetracloroaurico trihidratado) de concentração $4,23 \text{ mol.L}^{-1}$. Essa mistura permaneceu sob agitação por 5 minutos.

Após o tempo da mistura, foram adicionados à solução de ouro 250 μL de uma solução de cloridrato de cisteamina de concentração de $0,213 \text{ mol.L}^{-1}$, permanecendo sob agitação por 20 minutos com temperatura de aproximadamente 35°C . Em seguida, foi ajustada a temperatura da mistura para 50°C e imediatamente adicionado 12,5 microlitros de uma solução de NaBH_4 (borohidreto de sódio) de concentração

0,01 mol.L⁻¹ recém preparada. Após a adição do borohidreto foram contabilizados 2 minutos de agitação, e nesse período foi possível verificar que a solução passa da cor amarela para a vermelha.

3.4.2 Deposição das nanopartículas de ouro em dispersão na superfície dos vidros

Antes da deposição das AuNPs em dispersão na superfície das lâminas, lamínulas e fibra óptica, os materiais passaram pelo processo de limpeza descrito na seção 3.5.1. Após a limpeza, os materiais foram destinados ao recipiente apresentado na Figura 11, no qual foi realizada a deposição das nanopartículas.

As deposições dos filmes de nanopartículas de ouro foram realizadas através da imersão dos materiais na solução de AuNP recém preparada. Para isso, verteu-se a solução de AuNP no recipiente contendo os materiais. O período de tempo em que os materiais permaneciam em contato com a solução definiu a espessura e densidade do filme. Dessa forma, foram feitas diversas deposições sobre uma mesma rede (LPG4) para verificar a influência dos diferentes filmes na resposta da LPG4 às variações do índice de refração do meio circundante à fibra.

A relação entre a quantidade dos reagentes usados na formulação das nanopartículas de ouro e o tempo de imersão da fibra na solução de AuNP estão expressas na Tabela 8.

Tabela 8 – Relação da quantidade dos reagentes e tempo de imersão da LPG4 no processo de deposição das nanopartículas de ouro via rota química.

LPG	HAuCl ₄ (μL)	Cisteamina (μL)	NaBH ₄ (μL)	Tempo de imersão (min)
LPG4	8,3	250	12,5	0,5
LPG4	8,3	250	12,5	1,0
LPG4	8,3	250	12,5	5,0

Fonte: Autoria própria (2019).

Para promover a limpeza da fibra após finalizada as caracterizações da rede nanoestruturada com cada filme de ouro, a fibra foi submetida ao seguinte processo: foram preparadas soluções de água régia de concentração $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ e destinada ao recipiente apresentado na Figura 11. Em seguida, imergiu-se a fibra na solução de água régia, permanecendo ambos em contato por aproximadamente 5 horas, tempo suficiente para efetuar a limpeza completa.

3.4.3 Resultados obtidos com o método de deposição via rota química

As deposições das nanopartículas de ouro foram realizadas sob uma mesma fibra (LPG4) em diferentes tempos. Foram investigados e comparados os espectros UV-Vis das AuNPs em solução e dos filmes formados nas lâminas e lamínulas, assim como comparadas as respostas das LPG4 e LPG4-AuNP e suas respectivas sensibilidades às variações dos índices de refração do meio externo.

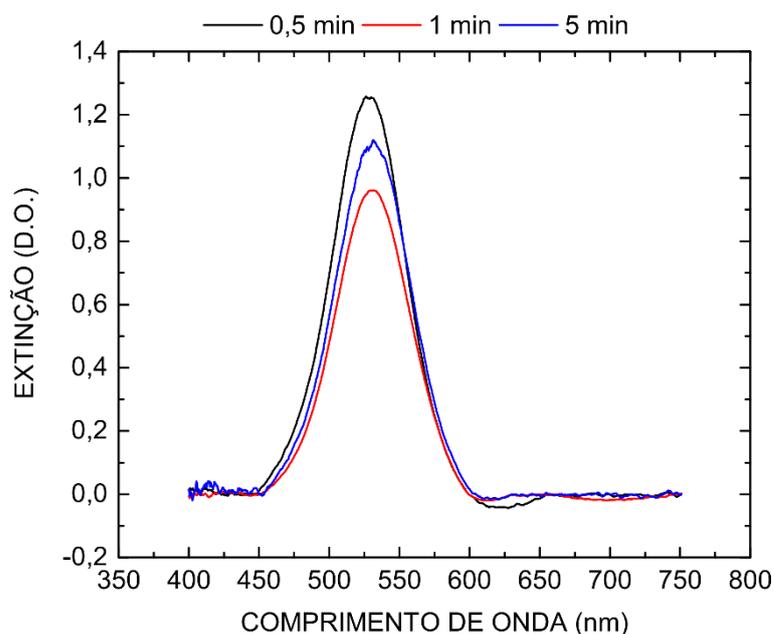
3.4.3.1 Espectros UV-Vis das AuNPs em dispersão

Após realizar as sínteses, uma alíquota das nanopartículas de ouro em dispersão foi separada para análise. O primeiro indício de que houve formação de AuNPs nas amostras foi a presença da coloração “vermelho tijolo” adquirida após a adição do agente redutor, NaBH_4 . Para verificar a reprodutibilidade do método, foram coletados os espectros UV-Vis das amostras de NPs recém preparadas. Na Figura 25 estão apresentados os espectros de extinção dos três sistemas coloidais usados para imergir a fibra que continha a LPG4, sendo que, as bandas de extinção representadas com linhas de cor preta, vermelha e azul representam as amostras usadas para imersão da LPG4 por 0,5, 1 e 5 minutos, respectivamente.

A banda *LSPR* representada com a linha preta possui comprimento de onda central em aproximadamente em 528,2 nm e largura à meia altura de 60,8 nm. A banda demonstrada pela linha vermelha apresenta valores de comprimento de onda central e largura à meia altura de 531,4 nm e 61,7 nm, respectivamente. Já os valores para a banda representada pela linha azul são de 531,9 nm para o comprimento de onda central e 60,5 nm para a largura à meia altura.

Essas pequenas variações apresentadas nos espectros de extinção das AuNPs em solução demonstram que o método de síntese é reprodutível.

Figura 25 – Espectro de extinção das AuNPs em solução.



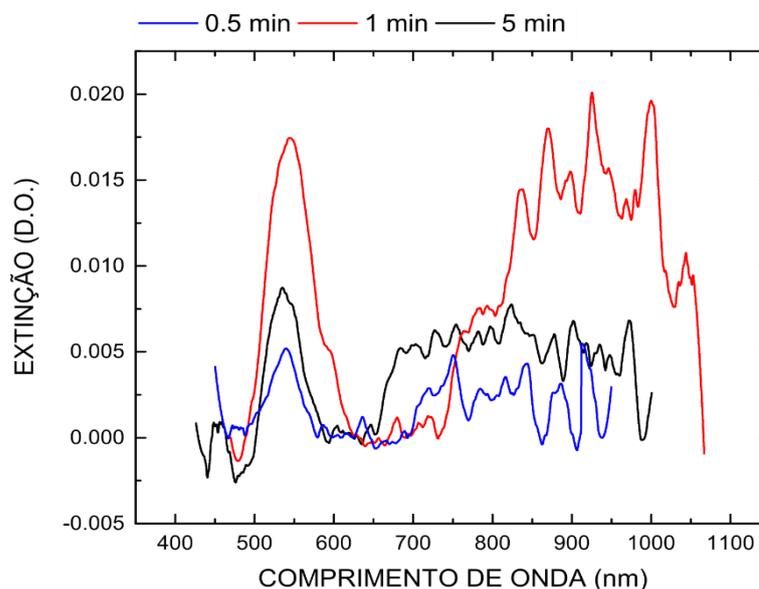
Fonte: Autoria própria (2020).

3.4.3.2 Espectros UV-Vis das nanopartículas de ouro depositadas por rota química

Por mais que em todas as soluções de NPs foi possível verificar uma banda bem definida em torno dos 530 nm, após a deposição das nanopartículas em substrato de sílica surgiu uma nova banda *LSPR* na faixa de 650 a 1050 nm, conforme apresentado na Figura 26. As lâminas e lamínulas utilizadas durante o processo de deposição das nanopartículas de ouro foram submetidas à técnica UV-Vis para verificar e comparar as bandas *LSPR*. Os espectros de extinção dos filmes formados em diferentes tempos estão apresentados na Figura 26.

Como pode ser observado na Figura 26, os espectros de extinção dos filmes de ouro obtido através da rota química apresentaram duas bandas *LSPR*, diferentemente do que foi observado nos filmes obtidos pela rota térmica. É notável uma banda estreita em torno de 540 nm, característica de nanopartículas de ouro de forma esférica (ZHANG; LIU; YE, 2011), e uma banda mais larga na faixa de 650 a 1050 nm. A amostra realizada com tempo de 1 minuto apresentou as bandas com maiores densidades ópticas. Os valores aproximados de densidade óptica (extinção) e comprimento de onda central (posição em nm) das bandas *LSPR* de cada amostra estão reunidos na Tabela 9.

Figura 26 – Espectro de extinção das nanopartículas de ouro depositadas nas lâminas em diferentes tempos de imersão.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 9 – Valores aproximados da densidade óptica e posição das bandas *LSPR* das amostras obtidas pela rota química.

Amostras	0,5 min		1 min		5 min	
	BANDA 1	BANDA 2	BANDA 1	BANDA 2	BANDA 1	BANDA 2
EXTINÇÃO (D.O.)	0,0052	0,0053	0,0175	0,0200	0,0087	0,0077
POSIÇÃO (nm)	539,330	692 - 938	544,072	731 - 1067	534,770	652 - 988

Fonte: Autoria própria (2020).

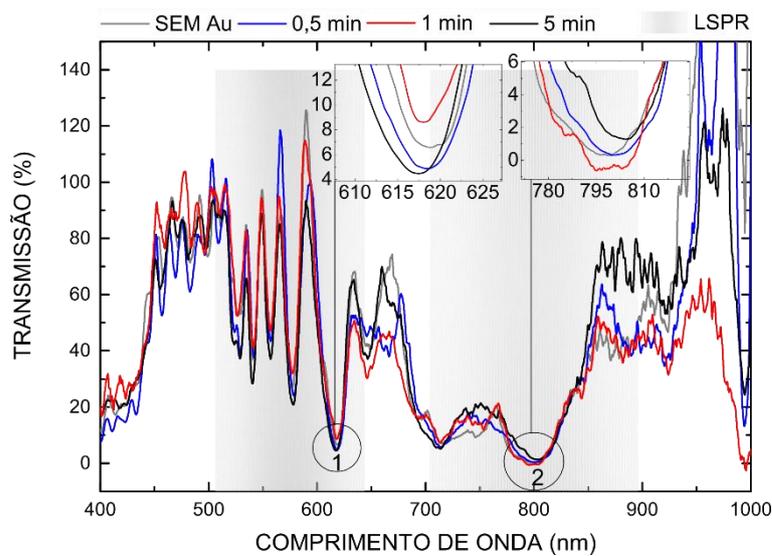
3.4.3.3 Comparação entre os espectros de transmissão da LPG4 antes e após a deposição de AuNP por rota química

A Figura 27 apresenta os espectros de transmissão LPG4 imersa no ar antes e após a formação dos filmes de nanopartículas de ouro na superfície da fibra, bem como os deslocamentos das bandas de atenuação 1 e 2.

Observa-se na Figura 27 que os filmes de nanopartículas de ouro via rota química influenciam no espectro de transmissão da LPG4. A deposição do filme de

nanopartículas de ouro na LPG4 resultou no aumento do índice efetivo dos modos de casca da fibra, promovendo mudanças em comprimento de onda das bandas de atenuação da rede.

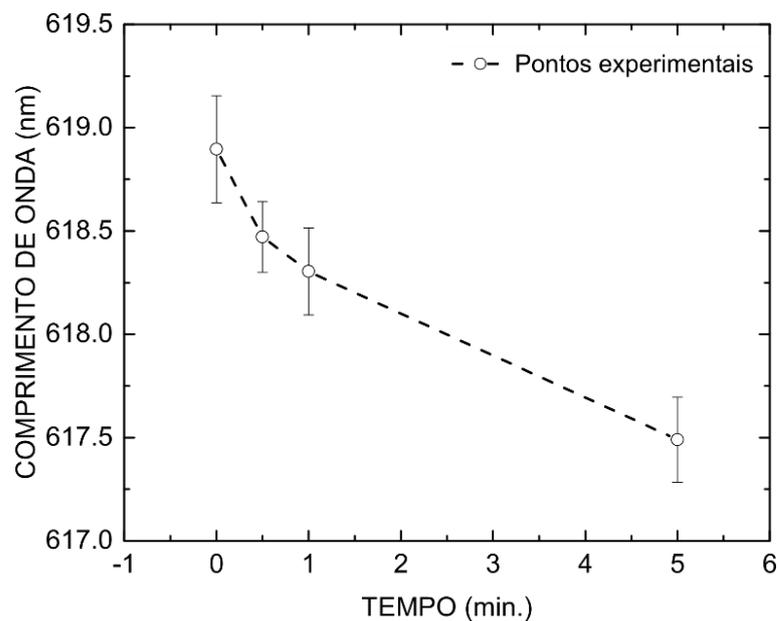
Figura 27 – Espectros de transmissão da LPG4 no ar antes e após as deposições dos filmes de AuNPs na superfície da fibra.



Fonte: Autoria própria (2019).

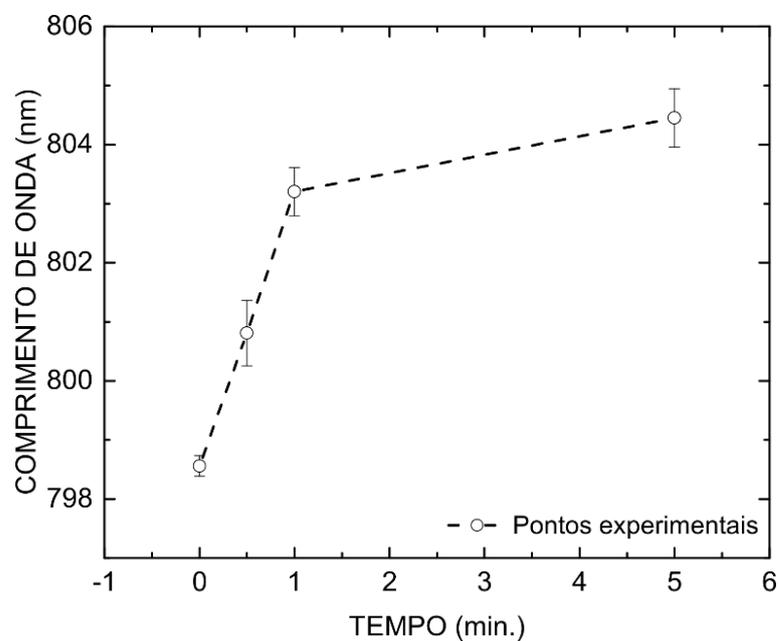
Conforme aumenta o tempo de deposição do filme na superfície da fibra, a banda localizada em 618,8 nm (banda 1) na LPG4 sem filme imersa no ar é deslocada para menores comprimentos de onda, enquanto a banda que se encontra em 798,5 nm (banda 2) na LPG4 sem filme imersa no ar apresenta deslocamento para maiores comprimentos de onda. As relações entre as mudanças em comprimento de onda das duas bandas com o tempo de deposição das nanopartículas sobre a fibra podem ser observadas nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 – Deslocamento em comprimento de onda da banda 1 da LPG4 com filmes de AuNP depositados na superfície da fibra em diferentes tempos.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 29 – Deslocamento em comprimento de onda da banda 2 da LPG4 com filmes de AuNP depositados na superfície da fibra em diferentes tempos.

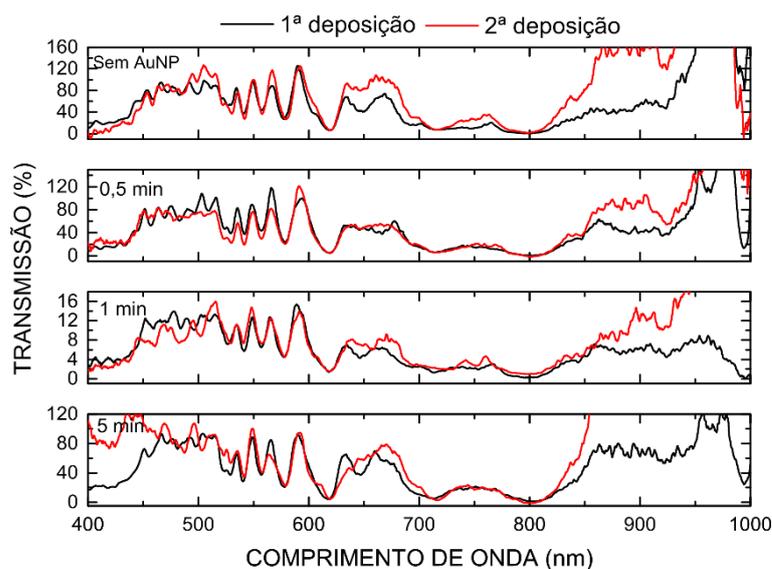


Fonte: Autoria própria (2019).

A fim de verificar a reprodutibilidade da metodologia da deposição de AuNPs sobre a fibra por rota química, a LPG4 foi limpa com água régia, para remover as

nanopartículas de ouro com cisteamina, e novamente submetida aos processos de deposição nos três tempos de imersão, 0,5, 1 e 5 minutos. Na Figura 30 estão apresentados os espectros de transmissão da LPG4 no ar antes e após as deposições dos filmes de AuNP.

Figura 30 – Espectros de transmissão da LPG4 no ar antes e após as deposições dos filmes de AuNP.



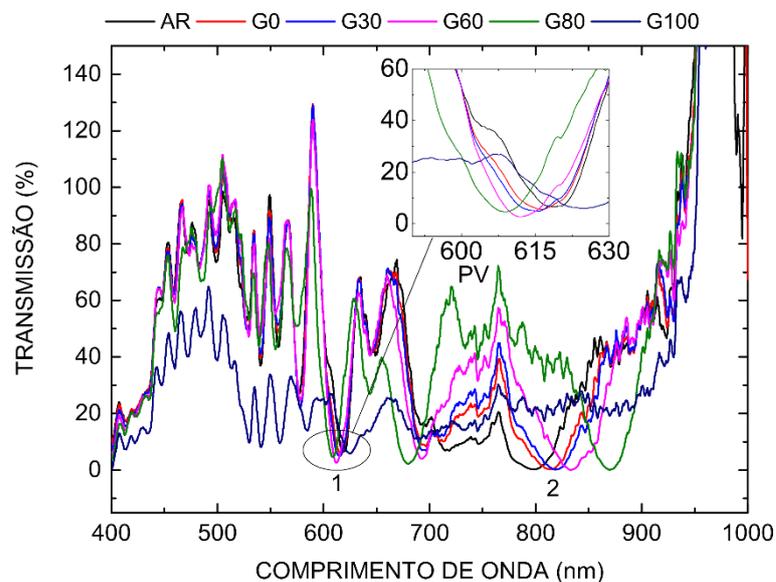
Fonte: Autoria própria (2019).

Como se vê na Figura 30, as bandas de atenuação apresentaram comprimento de onda semelhante nos dois experimentos de deposição por rota química em todos os tempos de imersão da fibra em solução de AuNP. Esse fato demonstra que houve reprodutibilidade do método.

3.4.3.4 Caracterização da LPG4 quanto à variação do índice de refração do meio externo

Antes da realização da deposição das nanopartículas de ouro via rota química na superfície da fibra, a LPG4 foi caracterizada de acordo com a variação do índice de refração do meio externo. Os espectros de transmissão da rede podem ser observados na Figura 31.

Figura 31 – Espectros de transmissão da LPG4 imersa em diferentes amostras antes da deposição das nanopartículas de ouro.

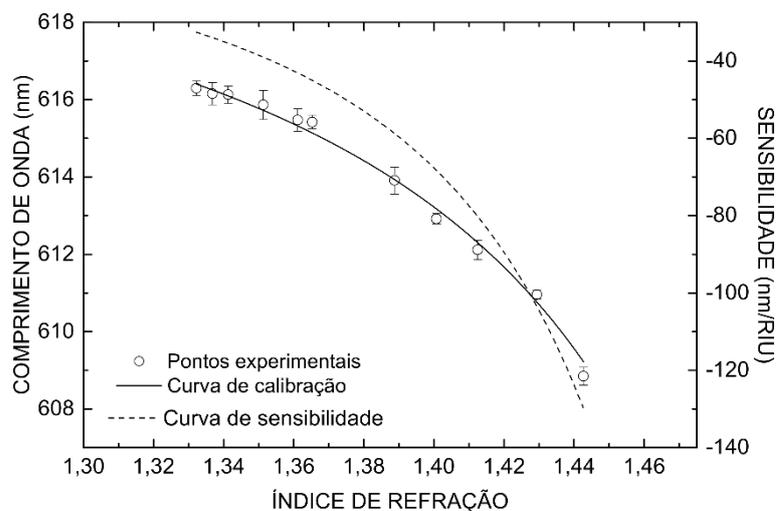


Fonte: Autoria própria (2019).

Por meio da Figura 31 é possível demarcar o Ponto de Viragem no espectro de transmissão da LPG4. A banda 1 está localizada na região normal da rede, ou seja, desloca para menores comprimentos de onda quando a fibra é exposta a índices de refração gradualmente maiores. A banda 2 está localizada na região anômala e, sendo assim, desloca-se para maiores comprimentos de onda à medida que aumentam os índices de refração do meio circundante da fibra.

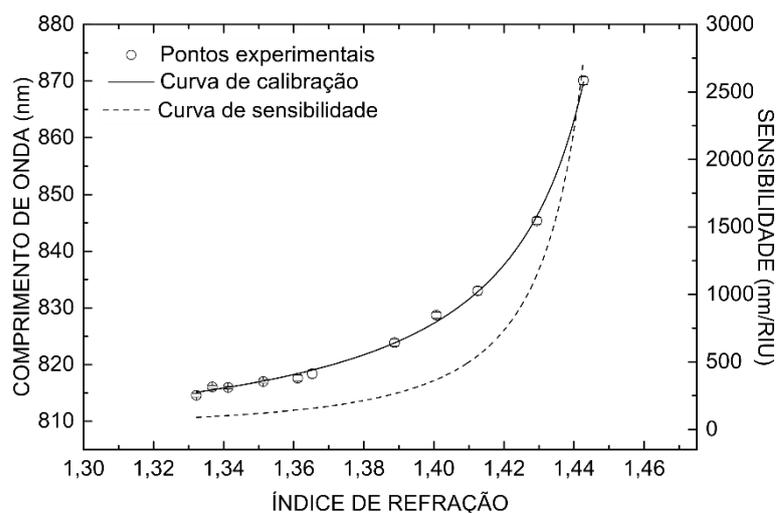
Para as bandas de atenuação 1 e 2, foram plotados gráficos e ajustadas as curvas de calibração utilizando as Equações 14 e 15. Na sequência, foram calculadas as curvas de sensibilidade de cada banda. Os gráficos podem ser observados nas Figuras 32 e 33.

Figura 32 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4 antes da deposição de AuNP.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 33 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4 antes da deposição de AuNP.



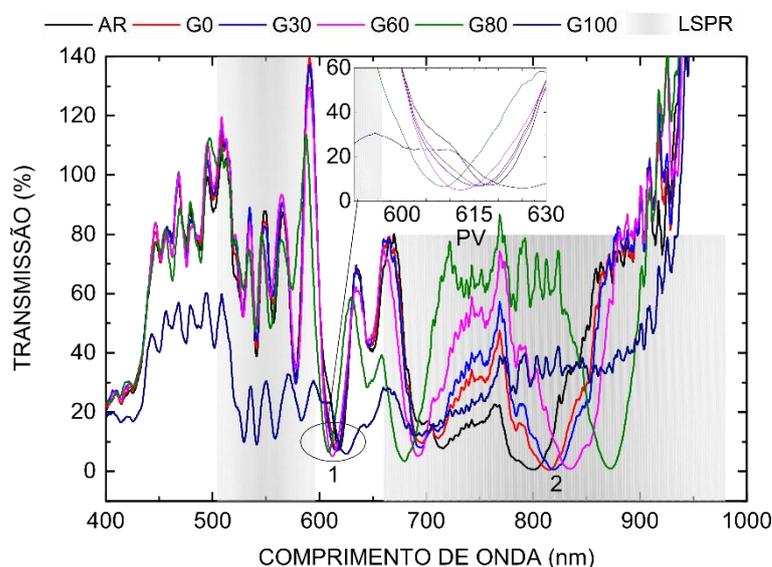
Fonte: Autoria própria (2019).

Após a caracterização da LPG4, foram realizadas as deposições dos filmes de ouro pela rota química na superfície da fibra. Nos próximos tópicos serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações e comparações das mudanças espectrais da LPG4 com os filmes de AuNPs.

3.4.3.5 Caracterização da LPG4-AuNP com tempo de deposição de 0,5 minutos

Após realizar a deposição das nanopartículas de ouro imergindo a fibra óptica por 0,5 minutos na solução de AuNP, foram feitas as caracterizações da LPG4-AuNP com as soluções de glicerina em água. Os espectros de transmissão da rede nanoestruturada estão na Figura 34.

Figura 34 – Espectros de transmissão da LPG4-AuNP com deposição de filme de ouro por 0,5 minutos quando imersa em diferentes amostras.



Fonte: Autoria própria (2019).

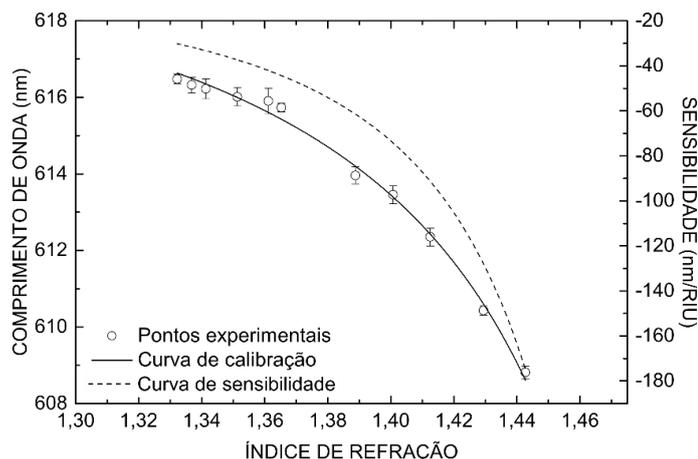
Como se observa na Figura 34, o espectro de transmissão da rede nanoestruturada apresentou mudanças em comprimento de onda à medida que varia o índice de refração do meio externo à fibra. Os retângulos cinza indicam as faixas aproximadas dos espectros de transmissão ressonantes com as bandas *LSPR* do ouro. A banda de atenuação 2 encontra-se no centro de umas das bandas *LSPR*, diferentemente da banda de atenuação 1.

A LPG4-AuNP com filme formado por 0,5 minutos apresentou deslocamentos em comprimento de onda tanto para banda 1, quanto para banda 2; nota-se que houve o aumento do índice efetivo da casca da fibra após a deposição das nanopartículas metálicas, visto que, mesmo que a LPG4-AuNP esteja imersa na solução G100 (índice de refração próximo da casca da fibra sem revestimento), o espectro de transmissão

possui bandas de atenuação bem definidas, além de ocorrer deslocamentos das bandas da região normal e anômala para menores e maiores comprimentos de onda, respectivamente, quando comparado com a LPG sem revestimento para um mesmo índice de refração circunvizinho.

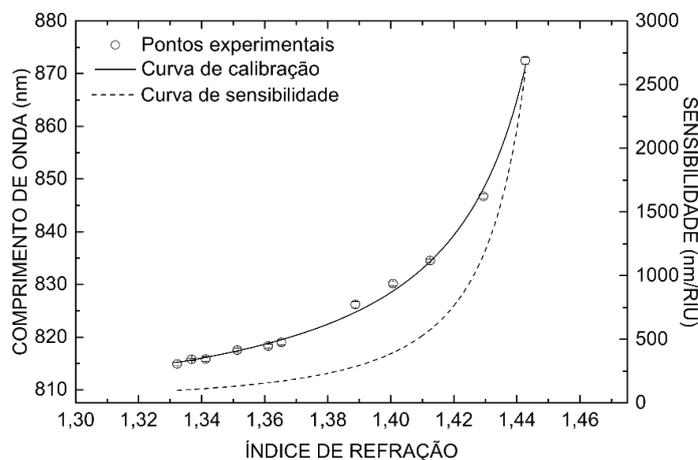
Por meio dos pontos experimentais das bandas de atuação 1 e 2 da LPG4-AuNP-0,5min, foram feitas as curvas de calibração utilizando as Equações 14 e 15, respectivamente, e calculadas as sensibilidades, conforme expostas nas Figuras 35 e 36. Na Tabela 10, estão apresentadas as diferenças de sensibilidade das bandas de atenuação da LPG4 antes e após o filme de ouro.

Figura 35 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4-AuNP-0,5min.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 36 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4-AuNP-0,5min.



Fonte: Autoria própria (2019).

Como as bandas de atenuação 1 e 2 encontram-se em regiões diferentes das bandas ressonantes do ouro, as sensibilidades, em nm/RIU, apresentaram comportamentos diferentes. Para a banda de atenuação 1, o aumento máximo da sensibilidade foi de 31,9% para a LPG4-AuNP-0,5min imersa na solução G80 (índice de refração $1,4427 \pm 0,0002$), ou seja, tornou-se mais sensível para amostras com índices de refração próximos ao índice da glicerina pura. Para o índice de refração da água houve uma diminuição da sensibilidade. Já para a banda de atenuação 2, o maior aumento de sensibilidade foi de 11,1% para a fibra imersa na solução G0 (índice de refração de $1,3322 \pm 0,0003$) e, sendo assim, essa banda se tornou mais sensível para amostras com índice de refração próximo ao índice da água pura.

Tabela 10 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) as bandas de atenuação das LPG4 e LPG4-AuNP com filme de 0,5 minutos quanto a diferentes índices de refração do meio externo.

Solução	Banda 1			Banda 2		
	LPG4	LPG4-AuNP	Diferença (%)	LPG4	LPG4-AuNP	Diferença (%)
G0	-32,571	-30,832	-5,3	89,320	99,192	11,1
G5	-33,931	-32,324	-4,7	95,568	106,002	10,9
G10	-37,073	-33,948	-8,4	102,585	113,635	10,8
G15	-35,397	-38,020	7,4	121,213	133,828	10,4
G20	-43,056	-42,696	-0,8	144,507	158,945	10,0
G30	-45,000	-44,987	-0,1	156,693	172,029	9,8
G40	-58,798	-62,027	5,5	265,351	287,268	8,3
G50	-68,159	-74,496	9,3	368,453	394,631	7,1
G60	-80,197	-91,140	13,7	545,794	575,704	5,5
G70	-103,567	-126,651	22,3	1147,78	1165,47	1,5
G80	-129,736	-171,110	31,9	2729,98	2598,12	-4,8

Fonte: Autoria própria (2019).

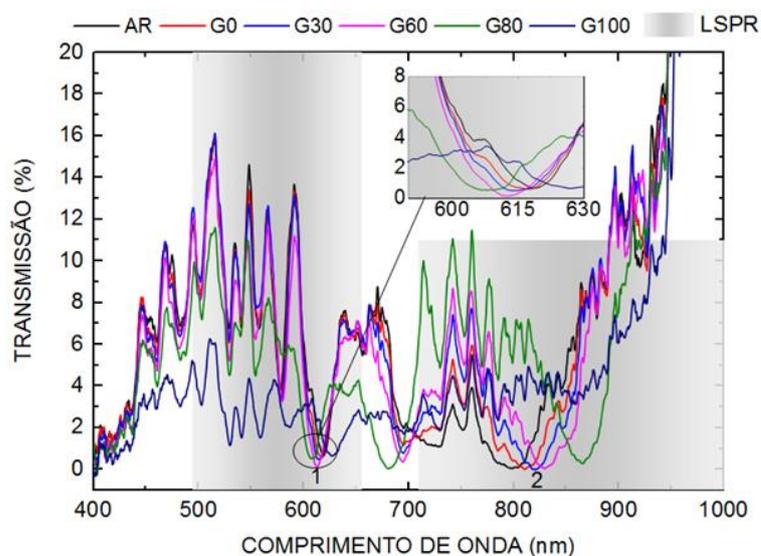
3.4.3.6 Caracterização da LPG4-AuNP com tempo de deposição de 1 minuto

Depois de efetuada a deposição do filme de ouro de 1 minuto sobre a fibra, a LPG4 foi submetida ao processo de caracterização à variação do índice de refração do meio circundante. Na Figura 36 estão apresentados os espectros de transmissão da rede e a faixa espectral coberta pelas bandas *LSPR* das nanopartículas de ouro.

Como pode ser observado na Figura 37, ambas as bandas de atenuação de interesse da LPG4-AuNP-1min são ressonantes com a banda *LSPR* das nanopartículas de ouro. Assim como nas caracterizações anteriores, a banda 1 continua a ser deslocada para o azul, enquanto a banda 2 é deslocada para o vermelho à medida que o índice de refração do meio externo à fibra aumenta.

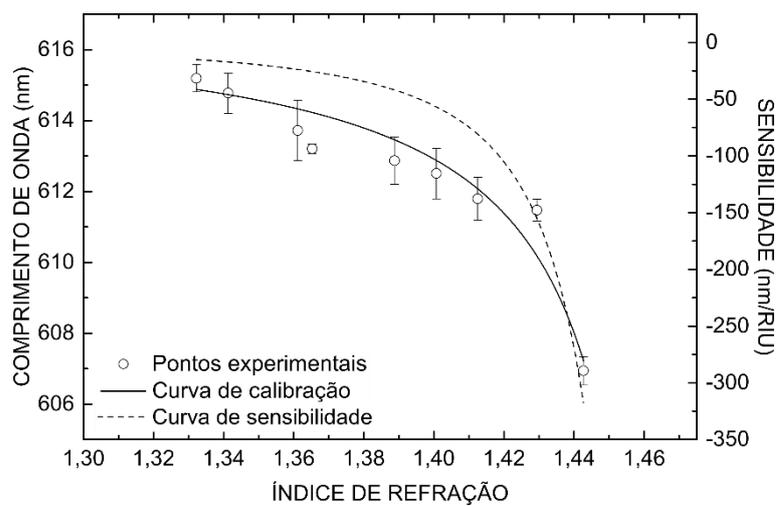
As Figuras 38 e 39 apresentam os pontos experimentais, as curvas de calibração e curvas de sensibilidade das bandas 1 e 2. Os valores das sensibilidades da LPG4 com o filme de 1 minuto e as comparações com a LPG4 sem revestimentos estão reunidas na Tabela 11.

Figura 37 – Espectro de transmissão da LPG4-AuNP com o filme de ouro de 1 minuto.



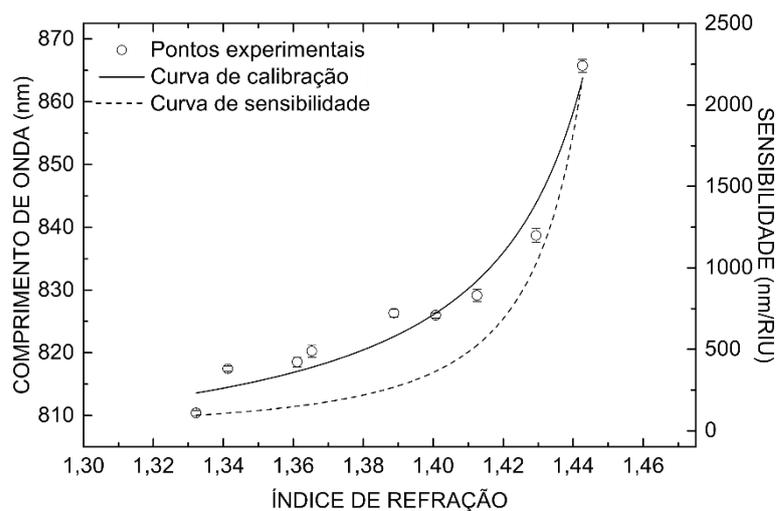
Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 38 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4-AuNP-1min.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 39 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4-AuNP-1min.



Fonte: Autoria própria (2019).

Tabela 11 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) as bandas de atenuação das LPG4 e LPG4-AuNP com filme de 1 minuto quanto a diferentes índices de refração do meio externo.

Solução	Banda 1			Banda 2		
	LPG4	LPG4-AuNP	Diferença (%)	LPG4	LPG4-AuNP	Diferença (%)
G0	-32,5711	-15,0631	-53,8	89,3197	94,73	6,1
G5	-33,9313	-16,0670	-52,6	95,5676	101,12	5,8
G10	-37,0729	-17,1890	-53,6	102,585	108,27	5,5
G15	-35,3969	-20,1412	-43,1	121,213	127,11	4,9
G20	-43,0556	-23,7837	-44,8	144,507	150,43	4,1
G30	-45,0000	-25,6691	-43,0	156,693	162,54	3,7
G40	-58,7980	-41,9682	-28,6	265,351	267,91	1,0
G50	-68,1585	-56,7425	-16,7	368,453	364,44	-1,1
G60	-80,1971	-80,9504	0,9	545,794	524,37	-3,9
G70	-103,567	-155,2885	49,9	1147,78	1026,49	-10,6
G80	-129,736	-317,5736	144,8	2729,98	2166,94	-20,6

Fonte: Autoria própria (2019).

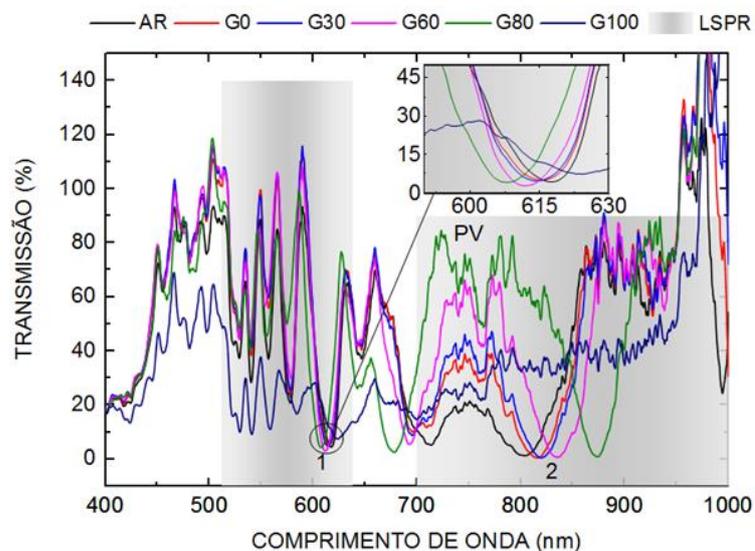
Observa-se na Tabela 11 que houve aumento da sensibilidade de ambas as bandas para alguns dos índices de refração testados. Os maiores aumentos de sensibilidade nas bandas 1 e 2 foram de 144,8% e 6,1%, respectivamente, sendo que, na banda 1, o maior aumento ocorreu quando a fibra estava imersa na solução G80, ao passo que na banda 2 o fenômeno ocorreu quando a LPG4-AuNP-1min se encontrava imersa na solução G0.

3.4.3.7 Caracterização da LPG4-AuNP com tempo de deposição de 5 minutos

Os espectros de transmissão da LPG4-AuNP-5min, quando imersa em distintas soluções de glicerina em água, podem ser observados na Figura 40. A faixa em comprimento de onda analisada foi igual às demais caracterizações, de 400 a 1000 nm. Entretanto, nesse intervalo, não é possível verificar por completo a banda *LPSR* do filme de 5 minutos, visto que esta chega a aproximadamente 1050 nm.

As bandas de atenuação da LPG4-AuNP-5min encontram-se no centro das bandas *LSPR* do ouro. Embora a banda plasmon do filme de 5 minutos tenha apresentado densidade óptica maior que os demais filmes de nanopartículas de ouro, ambas as bandas da LPG4 nanoestruturadas obtiveram deslocamentos em comprimento de onda.

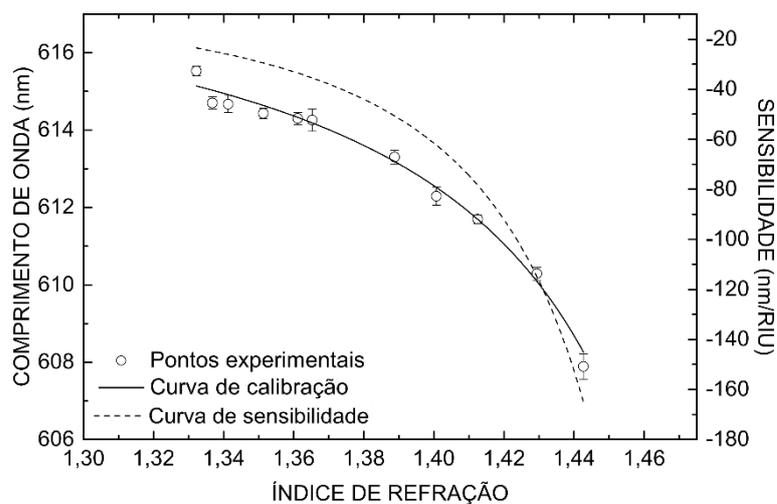
Figura 40 – Espectro de transmissão da LPG4-AuNP com o filme de ouro de 5 minutos.



Fonte: Autoria própria (2019).

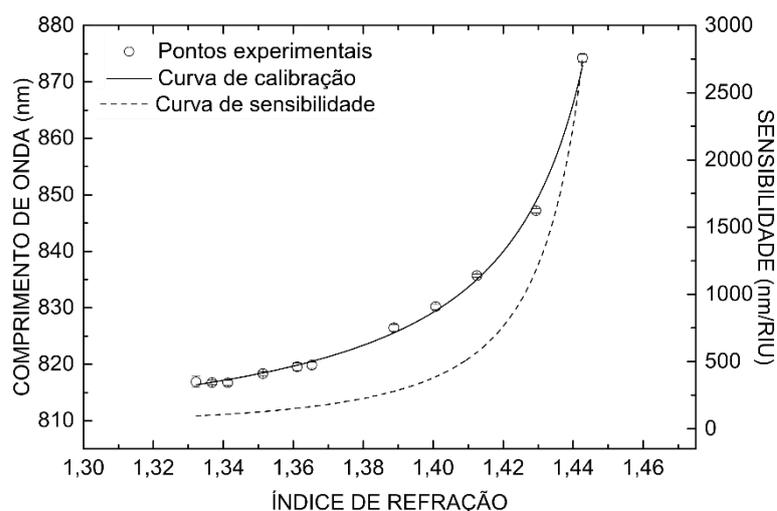
Os valores dos comprimentos de onda das bandas 1 e 2 foram usados como pontos experimentais e através deles foram obtidas as curvas de calibração, utilizando as Equações 14 e 15. Posteriormente, foram calculadas as sensibilidades de cada banda de atenuação através da derivada numérica da curva de calibração. É possível visualizar a resposta e sensibilidade de cada banda nas Figuras 41 e 42.

Figura 41 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG4-AuNP-5min.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 42 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG4-AuNP-5min.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Tabela 12 estão expostos os valores das sensibilidades das bandas de atenuação da LPG4-AuNP-5min relacionados às soluções de glicerina em água e as comparações dos valores de sensibilidade com a LPG4 sem revestimento.

Tabela 12 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) as bandas de atenuação das LPG4 e LPG4-AuNP com filme de 5 minutos quanto a diferentes índices de refração do meio externo.

Solução	Banda 1			Banda 2		
	LPG4	LPG4-AuNP	Diferença (%)	LPG4	LPG4-AuNP	Diferença (%)
G0	-32,571	-23,534	-27,8	89,320	94,840	6,2
G5	-33,931	-24,769	-27,0	95,568	101,430	6,1
G10	-37,073	-26,120	-29,5	102,585	108,830	6,1
G15	-35,397	-29,546	-16,5	121,213	128,450	6,0
G20	-43,056	-33,542	-22,1	144,507	152,950	5,8
G30	-45,000	-35,522	-21,1	156,693	165,740	5,8
G40	-58,798	-50,717	-13,7	265,351	279,370	5,2
G50	-68,159	-62,323	-8,6	368,453	386,520	4,9
G60	-80,197	-78,421	-2,2	545,794	569,620	4,4
G70	-103,567	-114,962	11,0	1147,78	1.182,49	3,0
G80	-129,736	-164,734	27,0	2729,98	2.750,27	0,7

Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme observado na Tabela 12, a banda 1 teve aumento de sensibilidade apenas quando a fibra era imersa em soluções de glicerina com maiores índices de refração. O maior acréscimo foi de 27,0% quando usada a solução G80 como meio circundante à fibra. A banda de atenuação 2 apresentou um aumento de sensibilidade de 6,2% quando o índice de refração do meio externo era próximo ao da água pura.

Nos três processos de deposição verificou-se que as bandas 1 e 2 obtiveram respostas diferentes quanto à variação dos índices do meio externo à fibra. A banda 1 apresentou aumentos de sensibilidade para amostras com maiores índices de refração, enquanto a banda 2 teve os maiores aumentos de sensibilidade para amostras com menores índices de refração.

As vantagens de usar a rota química para obtenção dos filmes de NPs sobre os substratos de sílica são: o tempo de síntese relativamente baixo (aproximadamente uma hora), a presença de bandas *LSPR* dos filmes de nanopartículas de ouro na

região do ponto de viragem das LPGs, além disso, é possível a remoção do filme com água régia, o que permite a reutilização de uma mesma LPG como sensor.

A Tabela 13 resume os maiores valores de sensibilidades das LPG3 e LPG4 antes e após as deposições dos filmes de nanopartículas de ouro nas superfícies das fibras.

Tabela 13 – Comparação das sensibilidades (nm/RIU) das LPG3 e LPG4 antes e após as deposições dos filmes de nanopartículas de ouro.

ÍNDICE DE REFRAÇÃO	LPG3 – Banda 4		LPG4				
	SEM AUNP	COM AuNP		SEM AuNP	AuNP 0,5 min	AuNP 1 min	AuNP 5 min
1,3322 ± 0,0003	-3,44	-6,37	Banda 2	89,32	99,19	94,73	94,84
1,4427 ± 0,0002	-165,72	-121,57	Banda 1	-129,74	-171,11	-317,57	-164,73

Fonte: Autoria própria (2020).

4 CONCLUSÕES

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram demonstradas duas técnicas de deposição de nanopartículas de ouro nas superfícies de fibras ópticas baseadas em redes de período longo. Os métodos, denominados de rota térmica e rota química, já eram descritos na literatura, mas foram necessárias adaptações para que fosse possível a deposição na superfície de uma fibra ótica e para promover o acoplamento entre os modos co-propagantes da casca da fibra e a ressonância plasmônica de superfície localizada das nanopartículas de ouro. Devido às alterações do índice de refração efetivo do modo de casca e dos acoplamentos entre as ressonâncias das LPGs e *LSPR*, foram obtidos aumentos de sensibilidade das redes para diferentes índices de refração do ambiente externo.

A comparação entre os dois métodos de deposição mostra que o método da rota térmica produziu filmes de nanopartículas de ouro com maior adesão ao vidro, com uma banda de extinção bem definida e, resultou num maior aumento da sensibilidade (nm/RIU) da LPG. Em contrapartida, o intervalo de tempo total para obtenção do filme por essa rota foi de aproximadamente três dias.

Na rota térmica, atingiu-se um aumento máximo de 85,3% na sensibilidade (nm/RIU) da LPG3, quando a fibra era imersa em amostras de índices de refração próximos ao índice da água. Durante a síntese de nanopartículas depositadas nessa rede, foi usada uma solução de HAuCl_4 de concentração igual a $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Com a rota térmica não foi possível obter nanopartículas de ouro com banda *LSPR* próxima ao Ponto de Viragem das LPGs, região na qual as redes de período longo apresentam maior sensibilidade. Mesmo assim foi possível verificar um aumento de sensibilidade maior do que os descritos na literatura (HEIDEMANN et al., 2016; TIAN et al., 2017).

Ao utilizar a rota térmica com soluções mais concentradas de HAuCl_4 ($5 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), não foi possível verificar alterações em comprimento de onda das bandas de atenuação das LPG1 e LPG2. Provavelmente, os filmes de nanopartículas de ouro ocasionaram um aumento excessivo do índice de refração efetivo dos modos de casca, alterando a região de alta sensibilidade das redes para índices de refração maiores que o da glicerina pura.

Nos espectros de extinção das AuNPs, foi possível verificar que as bandas de ressonância plasmônica dos filmes formados nas LPG1 e LPG2 eram cerca de 20 vezes mais intensas que o filme formado na LPG3. Os diferentes comprimentos de onda central e distintas larguras a meia altura são indicativos de que os filmes possuíam distintas concentrações de nanopartículas, densidades e espessuras.

Na técnica da rota química, os filmes obtidos não apresentaram muita adesão ao vidro e em seus espectros de extinção havia uma banda bem definida e outra banda larga, o que indica uma provável variação de tamanhos das NPs. Em compensação, o tempo máximo para obtenção dos filmes de AuNPs por rota química foi cerca de uma hora. Além disso, foi possível realizar a limpeza da fibra com água régia tornando o método reproduzível.

Com a rota química foi possível obter nanopartículas de ouro com bandas *LSPR* próximas às bandas de atenuação do ponto de viragem da LPG4. Esse método permitiu verificar aumentos máximos de sensibilidade das bandas 1 e 2 para diferentes índices de refração do meio externo. Para a banda 1, localizada em 618,8 nm, com a LPG4 sem revestimento imersa no ar, o maior aumento de sensibilidade (nm/RIU) foi de 144,8%, quando os índices de refração do meio circundante à fibra eram próximos ao índice da glicerina pura. Já para a banda de atenuação 2, localizada em 798,5 nm e com a LPG4 sem revestimento imersa no ar, o maior aumento de sensibilidade (nm/RIU) foi 11,1% quando os índices de refração externos eram próximos ao índice da água pura. O maior aumento de sensibilidade para banda de atenuação 1 ocorreu quando caracterizada a rede nanoestruturada com o filme obtido pela imersão da fibra óptica por 1 minuto em uma solução de AuNP. Enquanto o maior aumento para a banda 2 foi observado ao caracterizar a LPG4 nanoestruturada com filme de 0,5 minutos.

Ao comparar as sensibilidades das bandas 1 e 2 da LPG4 antes e após a deposição do filme de AuNPs, imersa a fibra por 1 minuto na solução de nanopartículas de ouro, foram obtidos os aumentos máximos de sensibilidade de 144,8% na banda 1, quando o meio circundante da fibra apresentava índice de refração igual a $(1,4427 \pm 0,0002)$; para a banda 2, o maior aumento de sensibilidade foi de 6,1%, quando as amostras do meio externo apresentava índice de $(1,3322 \pm 0,0003)$.

Ainda na rota química, após a imersão da LPG4 por 5 minutos em uma solução de AuNP, foram obtidos os maiores aumentos de sensibilidade para as bandas 1 e 2 de 27,0% e 6,2%, respectivamente. As máximas sensibilidades continuaram sendo obtidas quando se utilizaram as soluções de glicerina com maiores concentrações para banda 1 e com menores concentrações para banda 2.

4.2 PRÓXIMOS TRABALHOS

Para trabalhos futuros relacionados a esta pesquisa, as possibilidades são as seguintes: diminuir o tempo da síntese via rota térmica para deposição de nanopartículas na sílica; melhorar as gravações das LPGs de modo que tenham maior sensibilidade à variação dos índices de refração do meio circunvizinho à fibra; melhorar a deposição via técnica química de modo que se alterem as sensibilidades de todas as bandas com o mesmo índice de refração do meio externo; funcionalizar as nanopartículas para detecção de agentes químicos e/ou biológicos.

4.3 PUBLICAÇÕES RESULTANTES DESTE TRABALHO

DIAS, R. P. et al. **Influence of Gold Nanoparticles Film on the Sensitivity of Long Period Fiber Grating.** (São Caetano do Sul - Brasil - SBMO, Ed.). **Anais de Latin American Workshop on Optical Fiber Sensors.** Rio de Janeiro: 2019, v. 1 p. 101-105.

REFERÊNCIAS

- ACRES, R. G. et al. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6289–6297, 2012. DOI: 10.1021/jp212056s.
- AGRAWAL, G. P. **Fiber-Optic Communications Systems**. 3^a ed. Rochester: [s.n.]. v. 6. DOI: 10.1002/9780470611388.
- ASSEH, A. et al. Fiber optical bragg grating refractometer. **Fiber and Integrated Optics**, v. 17, n. 1, p. 51–62, 1998. DOI: 10.1080/014680398245055.
- BHATIA, V. Applications of long-period gratings to single and multi-parameter sensing. **OPTICS EXPRESS**, v. 4, n. 11, p. 457–466, 1999. DOI: 10.2147/PPA.S127997.
- BHATIA, V.; VENGSARKAR, A M. Optical fiber long-period grating sensors. **Optics letters**, v. 21, n. 9, p. 692–4, 1996. DOI: 10.1364/OL.21.000692.
- BRUST, M. et al. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 801–802, 1994. DOI: 10.1039/C39940000801.
- CHANG, K. et al. Colorimetric detection of melamine in milk by using gold nanoparticles-based LSPR via optical fibers. **PLoS ONE**, v. 12, n. 5, p. 1–12, 2017. DOI: 10.1371/journal.pone.0177131.
- CHANG, W. S. et al. Radiative and nonradiative properties of single plasmonic nanoparticles and their assemblies. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 11, p. 1936–1945, 2012. DOI: 10.1021/ar200337u.
- CHEN, X. et al. Real-time detection of DNA interactions with long-period fiber-grating-based biosensor. **Optics Letters**, v. 32, n. 17, p. 2541, 2007. DOI: 10.1364/ol.32.002541.
- CHEN, Z. et al. Simple and sensitive colorimetric detection of cysteine based on ssDNA-stabilized gold nanoparticles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 395, n. 2, p. 489–494, 2009. DOI: 10.1007/s00216-009-2982-7.
- CHENYANG, X. et al. Research on Optical Biological Sensor used as Quantitative Analysis of Glucose. **The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems**, v. 1, p. 7–10, 2013. DOI: 10.1109/NEMS.2013.6559880.
- CHIANG, K. S. et al. Analysis of etched long-period fibre grating and its response to external refractive index. **Electronics Letters**, v. 36, n. 17, p. 966–967, 2000. DOI: 10.1016/j.snb.2005.12.003.
- CHIAVAIOLI, F. et al. Sol-Gel-Based Titania-Silica Thin Film Overlay for Long Period Fiber Grating-Based Biosensors. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 24, p. 12024–12031, 2015. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b01841.
- CORADIN, F. K. et al. Etched fiber Bragg gratings sensors for water-ethanol mixtures: A comparative study. **Journal of Microwaves and Optoelectronics**, v. 9, n. 2, p. 131–

143, 2010. DOI: 10.1590/S2179-10742010000200007.

COROTTI, R. D. P. et al. Etched FBG written in multimode fibers: Sensing characteristics and applications in the liquid fuels sector. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 14, n. 1, p. 51–59, 2015. DOI: 10.1590/2179-10742015v14i1426.

COROTTI, R. D. P. et al. Diphenylalanine nanotube coated fiber Bragg grating for methanol vapor detection. **IEEE SENSORS JOURNAL**, v. XX, n. X, p. 1–7, 2018. DOI: 10.1109/JSEN.2019.2946123.

COSTA, R. Z. V. **PRODUÇÃO, ESTABILIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REDES FOTORREFRATIVAS DE PERÍODO LONGO EM FIBRAS ÓTICAS PARA SENSORES**. Tese de Doutorado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2009. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/120>>. Acesso em: 9 abr. 2019.

COURA, M. F. et al. Como obter nanopartículas de ouro usando suco de limão? **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 533–539, 2018. DOI: 10.21577/0100-4042.20170202.

ESCOSURA-MUÑIZ, A. DE LA et al. Rapid identification and quantification of tumor cells using an electrocatalytic method based on gold nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 24, p. 10268–10274, 2009. DOI: 10.1021/ac902087k.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light Author (s): Michael Faraday Source : Philosophical Transactions of the Royal Society of London , Vol . 147 , No . (1857) , pp . 145-181 Published by : The Royal Society. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n. 1857, p. 145–181, 1857. DOI: 10.1098/rstl.1857.0011.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000700033.

GARNETT, J. C. M. COLOURS IN METAL GLASSES AND IN METALLIC FILMS. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 203, p. 385–420, 1904. DOI: 10.1098/rsta.1904.0024.

HEIDEMANN, B. R. et al. Plasmonic optical fiber sensors: enhanced sensitivity in water-based environments. **Applied Optics**, v. 54, n. 27, p. 8192, 2015. DOI: 10.1364/AO.54.008192.

HEIDEMANN, B. R. et al. Matching long-period grating modes and localized plasmon resonances: effect on the sensitivity of the grating to the surrounding refractive index. **Applied Optics**, v. 55, n. 32, p. 8979, 2016. DOI: 10.1364/AO.55.008979.

HEIDEMANN, B. R. **SENSOR A FIBRA ÓTICA NANOESTRUTURADO E FUNCIONALIZADO PARA APLICAÇÃO EM AMBIENTES HÍDRICOS**. Tese de Doutorado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1931>>. Acesso em: 18 fev. 2018.

HEIDEMANN, B. R. et al. 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. DOI: 10.1109/JLT.2017.2739243.

HILL, K. O.; MELTZ, G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview: Fiber gratings, photosensitivity, and poling. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, n. 8, p. 1263–1276, 1997. DOI: 10.1109/50.618320.

HIRAYAMA, N.; SANO, Y. Fiber Bragg grating temperature sensor for practical use. **ISA Transactions**, v. 39, n. 2, p. 169–173, 2000. DOI: 10.1016/s0019-0578(00)00012-4.

HOU, R. et al. Modelling of long-period fibre grating response to refractive index higher than that of cladding. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n. 10, p. 1709–1713, 2001. DOI: 10.1088/0957-0233/12/10/314.

HROMADKA, J. et al. Carbon dioxide measurements using long period grating optical fibre sensor coated with metal organic framework HKUST-1. **Proceedings of IEEE Sensors**, v. 2017- Decem, p. 1–3, 2017. DOI: 10.1109/ICSENS.2017.8234423.

HULLA, J. E.; SAHU, S. C.; HAYES, A. W. Nanotechnology: History and future. **Human and Experimental Toxicology**, v. 34, n. 12, p. 1318–1321, 2015. DOI: 10.1177/0960327115603588.

HUSSAIN, I. et al. Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 47, p. 16398–16399, 2005. DOI: 10.1021/ja055321v.

JAMES, S. W.; TATAM, R. P. Optical fibre long-period grating sensors : characteristics and application. **MEASUREMENT SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 14, p. R49–R61, 2003. DOI: 10.1088/0957-0233/14/5/201.

JUNG, J.; NAM, H.; LEE, B. Fiber Bragg grating temperature sensor with controllable high sensitivity. **Conference Proceedings - Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting-LEOS**, v. 1, p. 405–406, 1998. DOI: 10.1364/ao.38.002752.

JUNQUEIRA, J. S. S.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Ouro. **Revista Química Nova na Escola**, v. 34, p. 45–46, 2012. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_1/10-EQ-104-10.pdf>. Acesso em: 14 mai. 2019.

JV, Y.; LI, B.; CAO, R. Positively-charged gold nanoparticles as peroxidase mimic and their application in hydrogen peroxide and glucose detection. **Chemical Communications**, v. 46, n. 42, p. 8017–8019, 2010. DOI: 10.1039/c0cc02698k.

KAUCZ, A. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono ancorados em superfície de sílica com potencial utilização em sensores baseados em fibras ópticas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2017. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/48529>>. Acesso em 14 jan. 2019.

KELLY, K. L. et al. Feature The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003. DOI: 10.1021/jp026731y.

KLIMPOVUZ, C. R. **Síntese de nanopartículas de ouro em substrato de sílica por diferentes rotas sintéticas, com posterior deposição de polímero luminescente para aplicação em sensores óticos**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade

tecnológica Federal do Paraná, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/10054>>. Acesso em: 30 set. 2018.

LAM, D. K. W.; GARSIDE, B. K. Characterization of single-mode optical fiber filters. **Applied Optics**, v. 20, n. 3, p. 440, 1981. DOI: 10.1364/AO.20.000440.

LEFF, D. V.; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. **Langmuir**, v. 12, n. 20, p. 4723–4730, 1996. DOI: 10.1021/la960445u.

LI, B. et al. Colorimetric Sensor Array Based on Gold Nanoparticles with Diverse Surface Charges for Microorganisms Identification. **Analytical Chemistry**, v. 89, n. 20, p. 10639–10643, 2017. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b02594.

LI, H.; ROTHBERG, L. Colorimetric detection of DNA sequences based on electrostatic interactions with unmodified gold nanoparticles. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 101, n. 39, p. 14036–14039, 2004. DOI: 10.1073/pnas.0406115101.

LIN, M. et al. Applications of gold nanoparticles in the detection and identification of infectious diseases and biothreats. **Advanced Materials**, v. 25, n. 25, p. 3490–3496, 2013. DOI: 10.1002/adma.201301333.

LIU, M. et al. A high sensitivity FBG strain sensor based on flexible hinge. **Sensors (Switzerland)**, v. 19, n. 8, p. 1–11, 2019. DOI: 10.3390/s19081931.

LIU, X. et al. Selection and identification of novel aptamers specific for clenbuterol based on ssdna library immobilized SELEX and gold nanoparticles biosensor. **Molecules**, v. 23, n. 9, 2018. DOI: 10.3390/molecules23092337.

MAXWELL, J. C. VIII. A dynamical theory of the electromagnetic field. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 155, n. January, p. 459–512, 1865. DOI: 10.1098/rstl.1865.0008.

MELTZ, G.; MOREY, W. W.; GLENN, W. H. Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method. **OPTICS LETTERS**, v. 14, p. 823–825, 1989. DOI: 10.1364/OL.14.000823.

MIE, G. On the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions. **Ann. Phys. Berlin**, v. 25, n. 3, p. 377–445, 1908. Disponível em: <<https://scattport.org/images/pdfs/SAND78-6018-Mie-1908-translation.pdf>>. Acesso em: 1 dez. 2019.

MOHAMMED, N. A.; ALI, T. A.; ALY, M. H. Evaluation and performance enhancement for accurate FBG temperature sensor measurement with different apodization profiles in single and quasi-distributed DWDM systems. **Optics and Lasers in Engineering**, v. 55, p. 22–34, 2014. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2013.10.013.

MURPHY, R. P.; JAMES, S. W.; TATAM, R. P. Multiplexing of fiber-optic long-period grating-based interferometric sensors. **Journal of Lightwave Technology**, v. 25, n. 3, p. 825–829, 2007. DOI: 10.1109/JLT.2006.889670.

Nanotecnologia. Instituto Inovação, 2005.

Nanotechnology Timeline. Disponível em: <<https://www.nano.gov/timeline>>. Acesso em: 11 nov. 2018.

NIIDOME, T. et al. Preparation of primary amine-modified gold nanoparticles and their transfection ability into cultivated cells. **Chemical Communications**, v. 10, n. 17, p. 1978–1979, 2004. DOI: 10.1039/b406189f.

OLDENBURG, S. J. et al. Nanoengineering of optical resonances. **Chemical Physics Letters**, v. 288, n. 2–4, p. 243–247, 1998. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00277-2.

OLIVEIRA, M. M. **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2005. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/3098>>. Acesso em: 20 out. 2018.

OLSON, J. et al. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 1, p. 40–57, 2015. DOI: 10.1039/c4cs00131a.

PEREIRA, J. DE C. **Crescimento de nanopartículas de ouro em superfície de sílica, com posterior deposição de grupo luminescente para futura aplicação em sensores óticos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2016. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/45037>>. Acesso em: 20 out. 2018.

POSSETTI, G. R. C. et al. Application of a long-period fibre grating-based transducer in the fuel industry. **Measurement Science and Technology**, v. 20, n. 3, 2009. DOI: 10.1088/0957-0233/20/3/034012.

POSSETTI, G. R. C. et al. Sensing ethanol-blended gasoline with long-period fiber grating: A metrological perspective. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v. 12, n. SPL ISSU, p. 9–17, 2013. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-0233/20/3/034012>>. Acesso em: 9 de set. 2019.

QIU, Y. et al. Surface chemistry and aspect ratio mediated cellular uptake of Au nanorods. **Biomaterials**, v. 31, n. 30, p. 7606–7619, 2010. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.06.051.

RAD, A. G.; ABBASI, H.; AFZALI, M. H. Gold nanoparticles: Synthesising, characterizing and reviewing novel application in recent years. **Physics Procedia**, v. 22, p. 203–208, 2011. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.11.032.

RAO, Y. J. et al. In-fiber bragg-grating temperature sensor system for medical applications. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, n. 5, p. 779–784, 1997. DOI: 10.1109/50.580812.

SANTOS, J. C. C. DE C. Imobilização da enzima glicose oxidase em filmes nanoestruturados para aplicação em biossensores. p. 94, 2012. DOI: 10.11606/D.76.2012.tde-11102012-163617.

SANTOS, J. F. L. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, 2016. DOI: 10.21577/0100-4042.20160126.

SHU, X.; ZHANG, L.; BENNION, I. Sensitivity characteristics of long-period fiber gratings. **Journal of Lightwave Technology**, v. 20, n. 2, p. 255–266, 2002. DOI: 10.1109/50.983240.

SHUKRI, A. et al. Increased sensitivity of Au-Pd nanolayer on tapered optical fiber sensor for detecting aqueous Ethanol. **Journal of the European Optical**, v. 13, 2017. DOI: 10.1186/s41476-017-0056-6.

SILVA, C. et al. Fibre Sensing System Based on Long-Period Gratings for Monitoring Aqueous Environments. **Fiber Optic Sensors**, 2012. DOI: 10.5772/27372.

SILVA, P. D. DA. **Nanotecnologia**. Lisboa. Universidade Autónoma de Lisboa, , 2006. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11144/1351>>.

SUN, Z. et al. Colorimetric Sensor Array for Human Semen Identification Designed by Coupling Zirconium Metal-Organic Frameworks with DNA-Modified Gold Nanoparticles. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 40, p. 36316–36323, 2019. DOI: 10.1021/acsami.9b10729.

TANG, J. L. et al. Fiber-optic biochemical sensing with a colloidal gold-modified long period fiber grating. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 119, n. 1, p. 105–109, 2006. DOI: 10.1016/j.snb.2005.12.003.

TIAN, F. et al. Fiber optic index sensor enhanced by gold nanoparticle assembly on long period grating. **Optik**, v. 132, p. 445–449, 2017. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.12.059.

VENGSAKAR, A. M. et al. **Long-period fiber gratings as band-rejection filters**. Optical Fiber Communications Conference. **Anais OSA Technical Digest Series Vol. 8 of 1995 (Optical Society of America, 1995)**. San Diego, 1995. DOI: 10.1109/50.476137. Disponível em: <<https://doi.org/10.1364/OFC.1995.PD4>>. Acesso em: 20 jan. 2020.

VENGSAKAR, A. M. et al. Long-period fiber gratings as band-rejection filters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 14, n. 1, p. 58–64, 1996. DOI: 10.1109/50.476137

VISWANATHAN, S.; RANI, C.; DELERUE-MATOS, C. Ultrasensitive detection of ovarian cancer marker using immunoliposomes and gold nanoelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 726, p. 79–84, 2012. DOI: 10.1016/j.aca.2012.03.025.

WEI, H. et al. Simple and sensitive aptamer-based colorimetric sensing of protein using unmodified gold nanoparticle probes. **Chemical Communications**, n. 36, p. 3735–3737, 2007. DOI: 10.1039/b707642h.

WEI, H. et al. DNAzyme-based colorimetric sensing of lead (Pb²⁺) using unmodified gold nanoparticle probes. **Nanotechnology**, v. 19, n. 9, 2008. DOI: 10.1088/0957-4484/19/9/095501.

YOU, R.; REN, L.; SONG, G. A novel fiber Bragg grating (FBG) soil strain sensor. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 139, p. 85–91, 2019. DOI: 10.1016/j.measurement.2019.03.007.

ZANATO, N. Desenvolvimento de um imunossensor para detecção de troponina cardíaca utilizando nanopartículas de ouro e nanoplaquetas de grafite. Dissertação de

Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2016. DOI: 10.14393/ufu.di.2019.2071.

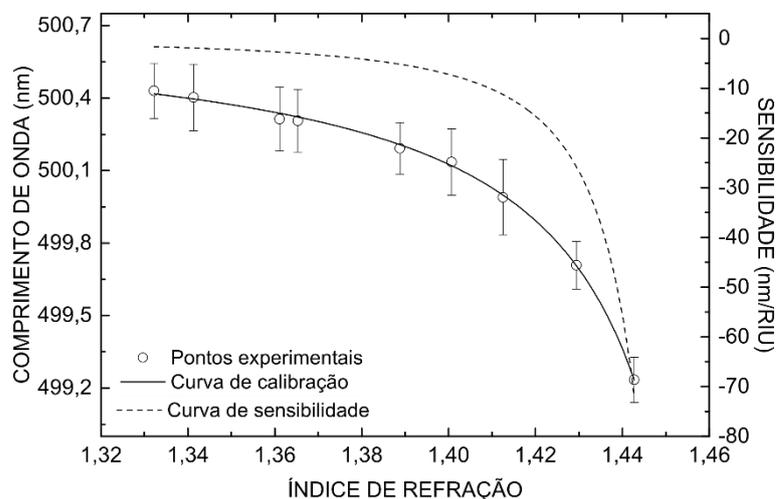
ZHANG, M.; LIU, Y. Q.; YE, B. C. Colorimetric assay for sulfate using positively-charged gold nanoparticles and its application for real-time monitoring of redox process. **Analyst**, v. 136, n. 21, p. 4558–4562, 2011. DOI: 10.1039/c1an15632b.

ZHAO, L.; KELLY, K. L.; SCHATZ, G. C. The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width[†]. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 7343–7350, 2003. DOI: 10.1021/jp034235j.

ZHENG, J. et al. Visual detection of glyphosate in environmental water samples using cysteamine-stabilized gold nanoparticles as colorimetric probe. **Analytical Methods**, v. 5, n. 4, p. 917–924, 2013. DOI: 10.1039/c2ay26391b.

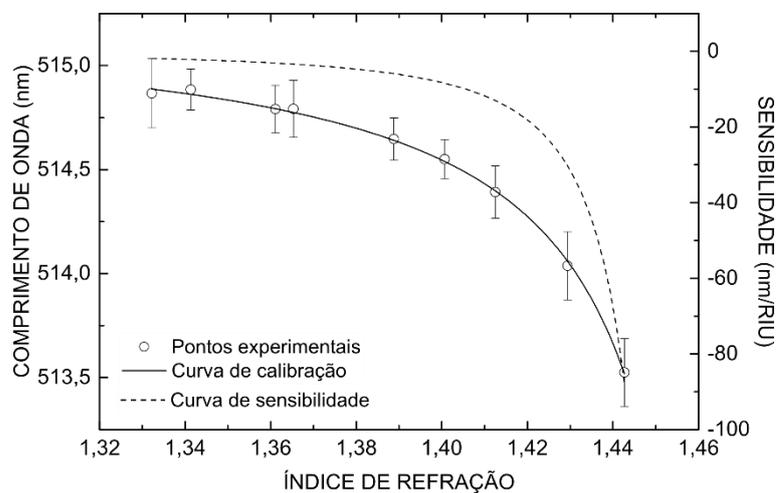
APÊNDICE A – GRÁFICOS DOS PONTOS EXPERIMENTAIS, CURVAS DE RESPOSTA E SENSIBILIDADE DAS BANDAS DE ATENUAÇÃO 1, 2, 3, 5, 6 E 7 DA LPG3 ANTES DA DEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO.

Figura 43 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG3 antes da deposição de AuNP.



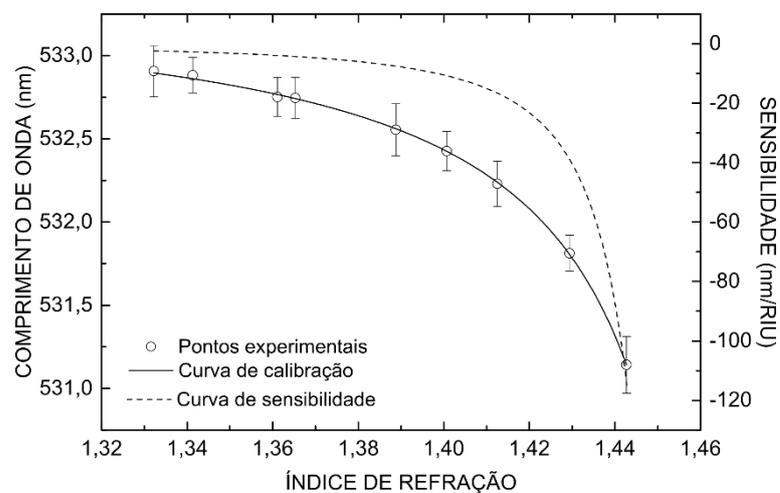
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 44 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG3 antes da deposição de AuNP.



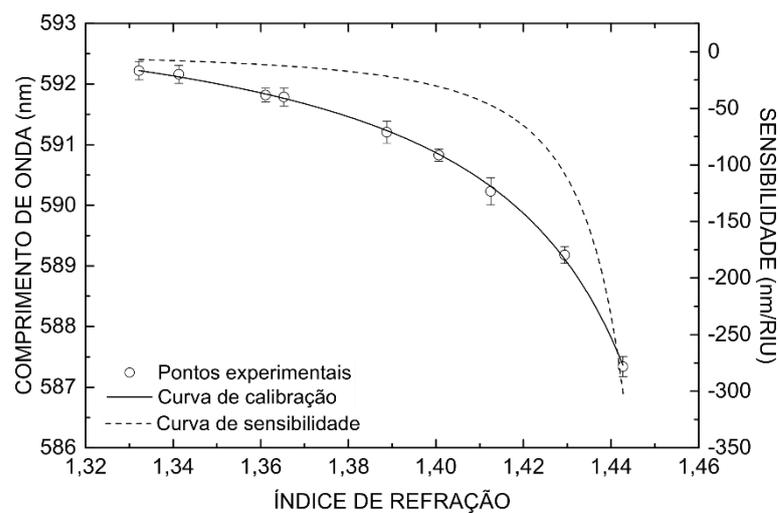
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 45 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 3 da LPG3 antes da deposição de AuNP.



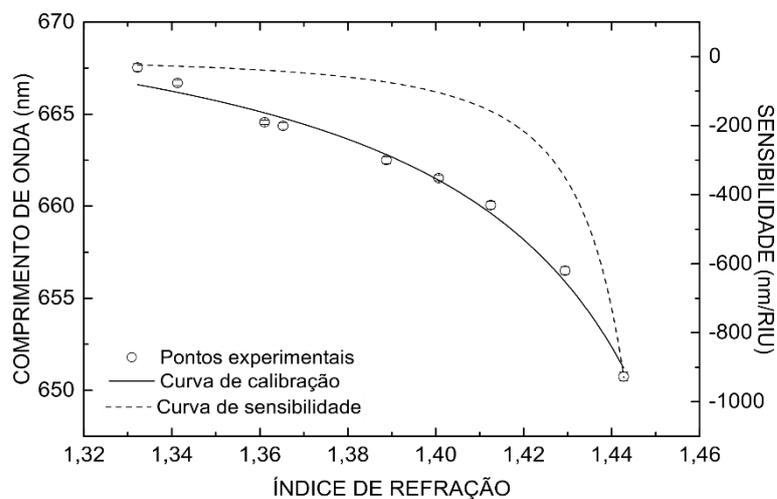
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 46 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 5 da LPG3 antes da deposição de AuNP.



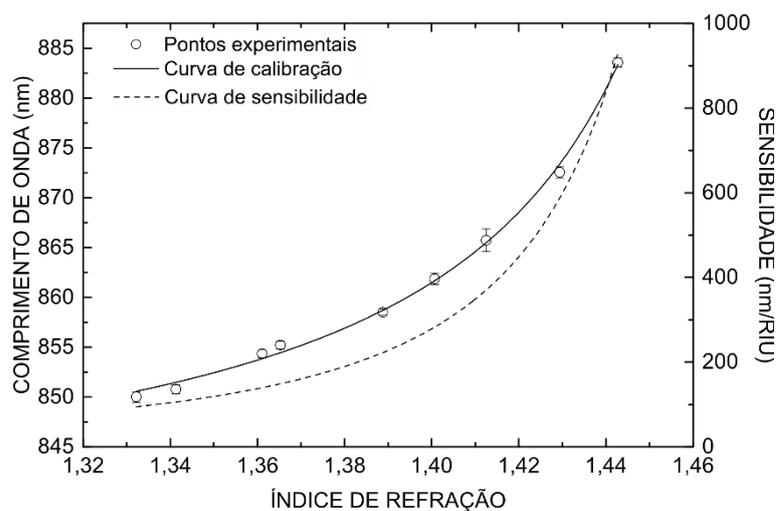
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 47 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 6 da LPG3 antes da deposição de AuNP.



Fonte: Autoria própria (2018).

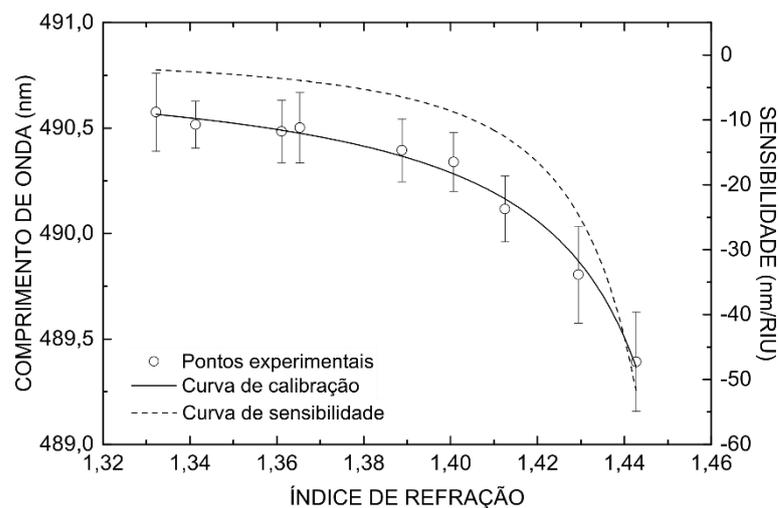
Figura 48 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 7 da LPG3 antes da deposição de AuNP.



Fonte: Autoria própria (2018).

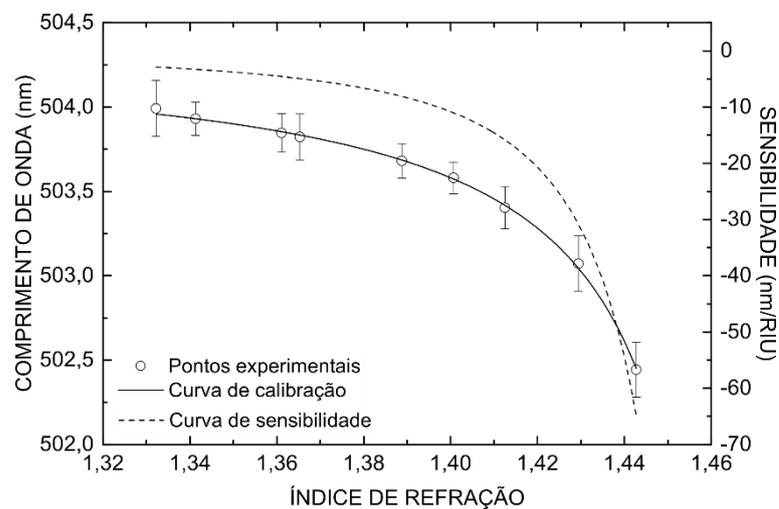
APÊNDICE B – GRÁFICOS DOS PONTOS EXPERIMENTAIS, CURVAS DE RESPOSTA E SENSIBILIDADE DAS BANDAS DE ATENUAÇÃO 1 A 7 DA LPG3-AUNP COM NANOPARTÍCULAS DE OURO OBTIDAS COM SOLUÇÃO DE OURO DE CONCENTRAÇÃO 5.10^{-5} MOL.L $^{-1}$.

Figura 49 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 1 da LPG3-AuNP.



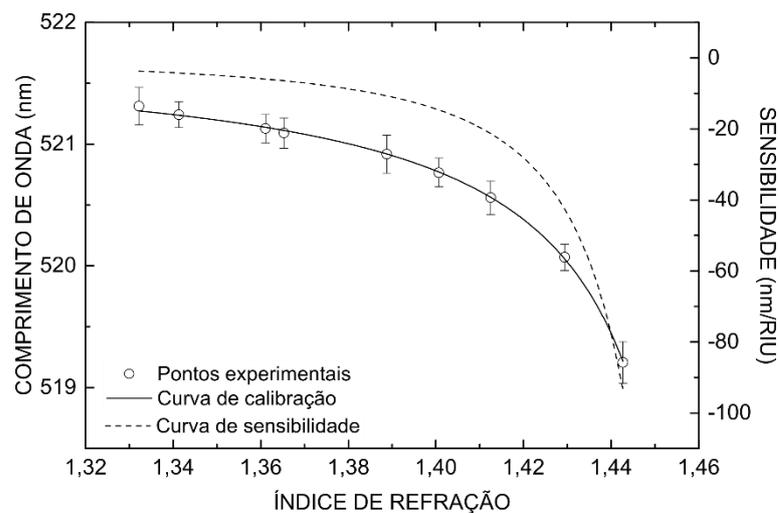
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 50 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 2 da LPG3-AuNP.



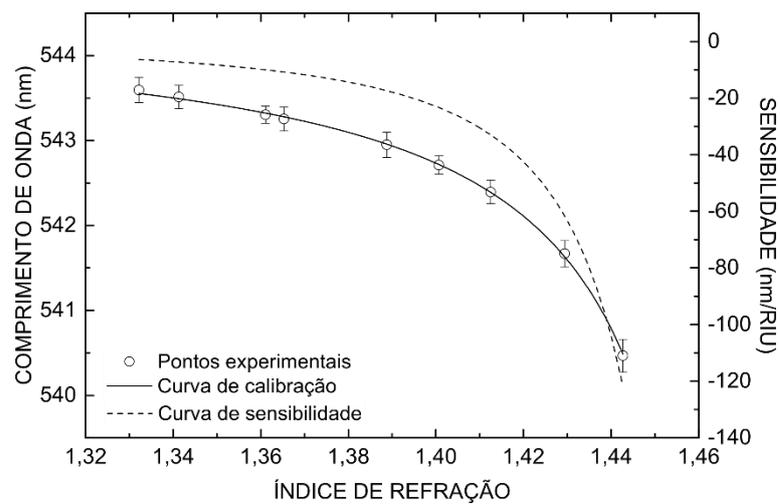
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 51 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 3 da LPG3-AuNP.



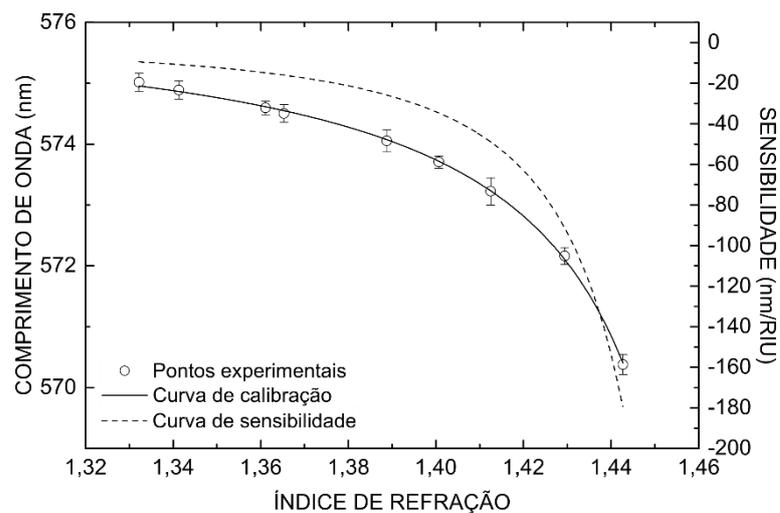
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 52 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 4 da LPG3-AuNP.



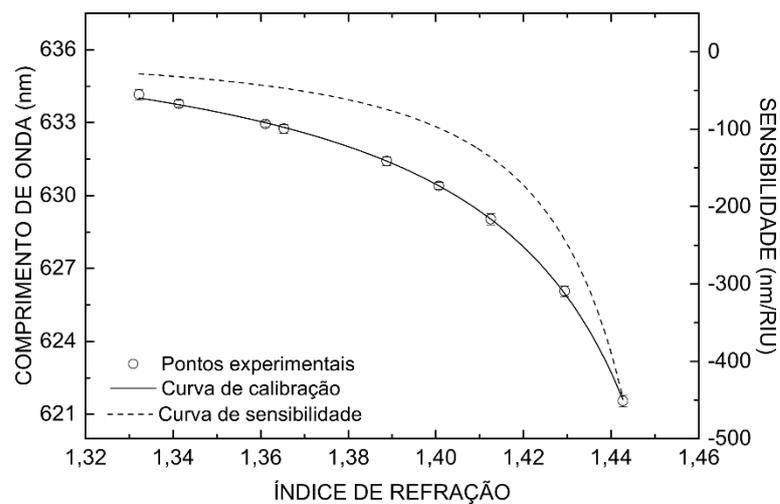
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 53 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 5 da LPG3-AuNP.



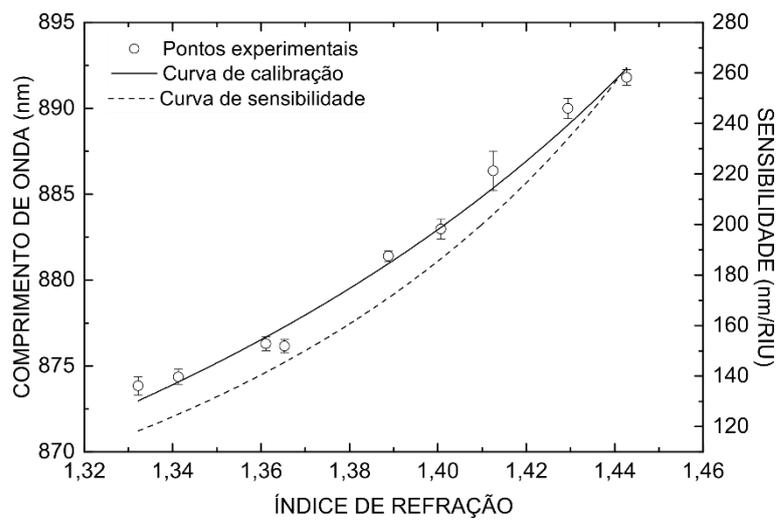
Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 54 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 6 da LPG3-AuNP.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 55 – Curvas de resposta e sensibilidade da banda 7 da LPG3-AuNP.



Fonte: Autoria própria (2018).