



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

Influência da deposição de nanopartículas de ouro na sensibilidade de EFBGs

INFLUENCE OF GOLD NANOPARTICLES DEPOSITION ON THE SENSITIVITY OF EFBGs

Ana Paula Cardoso*, Prof. Dr. Ricardo Canute Kamikawachi (orientador)[†],
Nathalia de Campos Prediger[‡]

RESUMO

A crescente demanda da indústria pelo desenvolvimento e aprimoramento de biossensores baseados em medidas ópticas capazes de monitorar com elevada sensibilidade e rapidez modificações físicas, químicas e biológicas de diversos sistemas, tem estimulado a comunidade científica a desenvolver pesquisas na área de fotonica. Uma das formas de obter esse aprimoramento é através da funcionalização de dispositivos fotônicos com nanoestruturas como as nanopartículas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a variação na sensibilidade de uma Etched Fiber Bragg Grating em função do número de nanopartículas adicionadas na superfície desta fibra assim como o efeito da deposição na resposta do dispositivo. Para isso foram avaliadas as respostas de índice de refração efetivo obtidas a partir de simulações feitas no programa computacional COMSOL MULTIPHYSICS®. Os resultados mostraram um aumento na sensibilidade da fibra decorrente do aumento do número de nanopartículas e, ainda, uma elevada atenuação do sinal. Concluiu-se que, há uma restrição no recobrimento da fibra tendo em vista seu uso como elemento sensor e que a resposta durante a deposição pode ser utilizada para o monitoramento do processo.

Palavras-chave: FBGs, biossensor, nanopartícula

ABSTRACT

The growing demand of the industry for the development and improvement of biosensors based on optical measurements capable of monitoring physical, chemical and biological modifications of different systems with high sensitivity and low time response has stimulated the scientific community to develop research in the area of photonics. One way to achieve this improvement is through the functionalization of photonic devices with nanostructures such as nanoparticles. This study aimed to evaluate the variation in sensitivity of an Etched Fiber Bragg Grating as a function of the number of nanoparticles added on the surface of this fiber as well as the effect of deposition on the device's response. For this, the effective refractive index responses obtained from simulations performed in the computer program COMSOL MULTIPHYSICS® were evaluated. The results showed an increase in fiber sensitivity due to the increase in the number of nanoparticles, and also a high signal attenuation. It was concluded that there is a restriction in the fiber coating in view of its use as a sensor element and that the response during deposition can be used for monitoring the process.

Keywords: FBGs, biossensor, nanoparticle

* Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; anacardoso.2000@utfpr.edu.br

[†] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba; canute@utfpr.edu.br

[‡] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil; nathaliaprediger@gmail.com



1 INTRODUÇÃO

Atualmente é de suma importância o monitoramento de modificações físicas, químicas e biológicas de sistemas em diversos setores, como na indústria de alimentos, controle de qualidade da água ou na medicina. Tendo isto em vista, sensores óticos tem sido muito estudados como solução para o sensoriamento destes e outros parâmetros (LEPINAY, 2014; SANG, Xinzhu et al., 2007). Dentre as vantagens do uso de sensores baseados em fibra ótica, estão: suas dimensões reduzidas, flexibilidade, curto tempo de resposta, elevada sensibilidade, o fato de não sofrerem interferências eletromagnéticas e seu baixo custo (LEPINAY, 2014; MEN, Liqiu; LU, Ping; CHEN, Qiying., 2008). Adicionalmente, dentre as várias aplicações destes sensores destacam-se, o sensoriamento de temperatura, deformação, campo magnético, deslocamento, entre outros (MEN, Liqiu; LU, Ping; CHEN, Qiying., 2008). Desta classe de sensores destacam-se as Fiber Bragg Gratings (FBGs), sendo estes sensores baseados em filtros óticos formados a partir da modulação do índice de refração do núcleo da fibra (ROMERO MUÑIZ, Rosa María et al., 2004), os quais refletem um valor de comprimento de onda, conhecido como comprimento de onda de Bragg (λ_B), que pode ser expresso pela Eq. (1) (HILL, K. O. et al., 1978):

$$\lambda_B = 2n_{eff}d \quad (1)$$

onde n_{eff} é o índice de refração efetivo e d é o período da rede.

Porém, sabemos que o índice de refração efetivo de FBGs gravadas em fibras óticas convencionais são quase que insensíveis à variação do índice de refração do meio externo, sendo necessária a corrosão da casca da fibra formando as Etched Fiber Bragg Gratings (EFBGs) (TSIGARIDAS, G. et al., 2014). As EFBGs são intrinsecamente sensíveis ao índice do meio externo contudo não são seletivas à um mensurando específico. Esta seletividade pode ser obtida a partir da funcionalização da superfície da fibra com nanoestruturas. Assim sendo, como o número de nanopartículas depositadas na superfície da fibra afeta a resposta das EFBGs à variações do índice de refração externo?

Trabalhos recentes têm demonstrado que o uso de nanofilmes poliméricos é uma opção para o desenvolvimento de sensores de gás (MOHAMMED, H. e YAACOB, M. 2020). Além dos polímeros nanopartículas também têm chamado a atenção dos muitos pesquisadores, em especial no estudo de imunossensores, devido ao fato de que anticorpos podem ser ancorados em nanopartículas e estas estruturas podem ser utilizadas na funcionalização das EFBGs (LU, H. et al., 2021). Além de possibilitar a ancoragem de anticorpos é esperado que a presença de nanopartículas altere a sensibilidade da EFBGs. Com base nisso, vários estudos tem sido feitos para analisar a influência na sensibilidade das redes pela deposição de nanopartículas na sua superfície, mostrando, por exemplo, o impacto positivo do revestimento por nanopartículas de ouro de uma FBG inclinada (tilted FBG) e, posteriormente, na sensibilidade a citoqueratinas usadas como biomarcadores para o diagnóstico de câncer (CAUCHETEUR, C. et al., 2018).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a variação na sensibilidade de uma EFBG com base na variação do número de nanopartículas adicionadas na superfície da fibra com base nas respostas de índice de refração efetivo obtidas a partir de simulações feitas no programa computacional COMSOL MULTIPHYSICS®. Também foi analisada as variações no índice efetivo em função do aumento de nanopartículas na superfície de forma a avaliar a possibilidade de monitoramento da deposição em função desta resposta.



2 MÉTODO

Para analisar a variação na sensibilidade ao índice de refração externo (n_{ext}) de uma EFBG causada pela sucessiva adição de nanopartículas na superfície da fibra usou-se o módulo WaveOptics do programa computacional COMSOL MULTIPHYSICS®, cujas simulações resultam no índice de refração efetivo dos modos de propagação. Na simulação foi analisada a secção transversal de um guia de onda, cuja geometria e materiais de seus componentes consistiram: no núcleo da fibra, com raio de $4 \mu\text{m}$ e índice de refração de 1,449, recoberto por uma quantidade variável de nanopartículas com raio de $0,0125 \mu\text{m}$ e índice de refração de $0,52406 + 10,742i$, num meio com raio de $200 \mu\text{m}$ e índice de refração que variou de 1,33 a 1,44.

Inicialmente determinou-se a malha Normal para a estrutura, cujo custo computacional era baixo e resultava em valores muito próximos daqueles obtidos para malhas menores. Tendo-se a estrutura da fibra, as simulações foram divididas em processos os quais consistiram em adicionar uma nanopartícula na superfície da fibra em uma posição angular que variava de um grau entre cada nanopartícula, sendo realizada uma simulação a cada nova nanopartícula adicionada. A cada 45 nanopartículas adicionadas, o índice de refração do meio externo foi variado de 1,33 a 1,44, nessa simulação o passo na variação do índice de refração do meio externo foi de 0,01. No total foram realizadas 448 simulações. Com o índice efetivo calculado em cada uma das situações descritas foi determinada a curva de resposta da rede de Bragg à variações do índice externo utilizando um modelo empírico e conseqüentemente a sua sensibilidade a partir da derivada da curva de resposta.

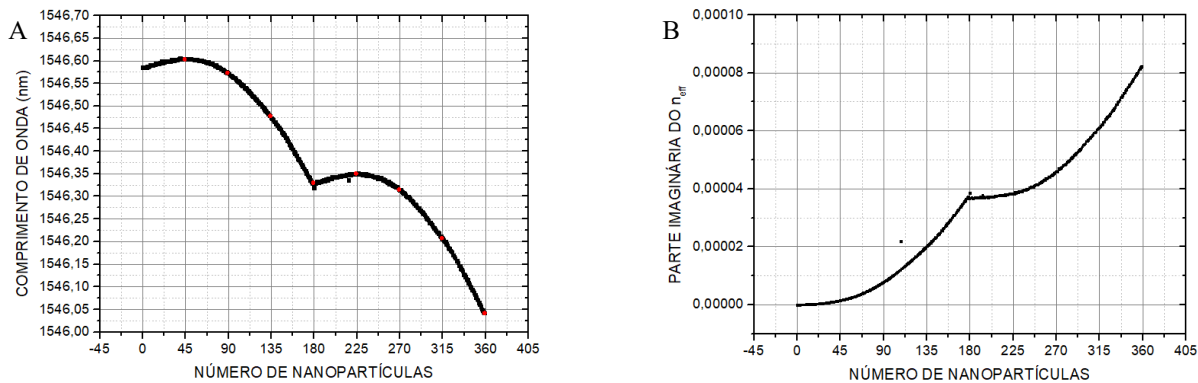
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das simulações em comprimentos de onda de Bragg foram obtidos considerando-se o índice de refração efetivo do modo fundamental de propagação do núcleo para cada simulação e o período de modulação da rede de 536 nm. A Fig. 1(A) mostra a variação no comprimento de onda em função do número de nanopartículas (N), adicionadas na superfície da fibra. Pode-se notar que num primeiro momento há um aumento nos valores de comprimento de onda com o aumento do número de nanopartículas adicionadas até um ponto de máximo, que ocorre em torno de $N=45$. Após isso há uma queda nos valores de comprimento de onda até um mínimo local, que ocorre em torno de $N=180$, fazendo com que a curva volte a subir até um máximo local em $N=225$ e decaia até a deposição das 360 nanopartículas. Nesta mesma figura foram marcados os pontos onde definiu-se a sensibilidade da fibra, sensibilidades as quais foram representadas na Fig. 2(B). É interessante notar que a variação do comprimento de onda com o aumento das nanopartículas antes e após a deposição de 180 nanopartículas tem um comportamento semelhante. Possivelmente esta variação do comprimento de onda está associada a quebra de simetria do guia de onda que afeta a distribuição do campo eletromagnético no núcleo da fibra. Um outro fato interessante é que o aumento do número de nanopartículas resulta em uma variação do comprimento de onda de Bragg. Essa variação pode ser monitorada em tempo real durante a deposição e desta forma permitir o monitoramento do processo de deposição.

Ao compararmos a curva obtida na Fig. 1(A) com resultados experimentais da deposição de nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato (PREDIGER, Nathalia de Campos, 2020), podemos observar que os resultados experimentais se limitaram ao comportamento mostrado nas simulações entre 0 e 45 nanopartículas, onde observa-se uma inclinação positiva da variação do comprimento de onda até um ponto de máximo da curva. Este comportamento pode ser explicado pois, com um pequeno número de nanopartículas depositadas o campo eletromagnético permanece confinado no núcleo da fibra. No entanto,

com o aumento de N tem-se que o campo passa a ser mais forte entre as nanopartículas por um acoplamento do campo do núcleo para as nanopartículas. Com um maior acoplamento lateral do campo elétrico entre as nanopartículas tem-se uma diminuição na intensidade do sinal obtido experimentalmente, o que impossibilita sua leitura e restringe a análise experimental à primeira parte da curva representada na Fig. 1(A).

Figura 1 – (A) Comprimento de onda em função do número de nanopartículas (B) Parte imaginária do índice de refração efetivo em função do número de nanopartículas.



Fonte: autoria própria (2021)

A Fig. 1(B) mostra um aumento no valor da parte imaginária do índice de refração efetivo em função do aumento do número de nanopartículas aderidas na superfície da fibra. Como a parte imaginária do n_{eff} está relacionada com o coeficiente de absorção do material, os resultados obtidos nas simulações indicam que, apesar de um aumento em N resultar num aumento na sensibilidade ao índice de refração externo, também há uma diminuição da intensidade do espectro de reflexão da EFBG e portanto, a partir de certo ponto um aumento no número de nanopartículas impossibilita o uso da fibra como elemento sensor. Essa diminuição também foi observada experimentalmente (PREDIGER, Nathalia de Campos, 2020).

Na Fig. 2(A) podemos observar o deslocamento em comprimento de onda em função do índice de refração externo, onde cada curva corresponde a um número de nanopartículas depositadas na superfície da fibra. Essas curvas representam a resposta do sensor ao índice de refração do meio externo e uma curva de calibração pode ser determinada ajustando a Eq. (2) sobre estes resultados (KUHNE, Jean F.; ROCHA, Ana M.; BARRETO, Rafael C.; KAMIKAWACHI, Ricardo C., 2020):

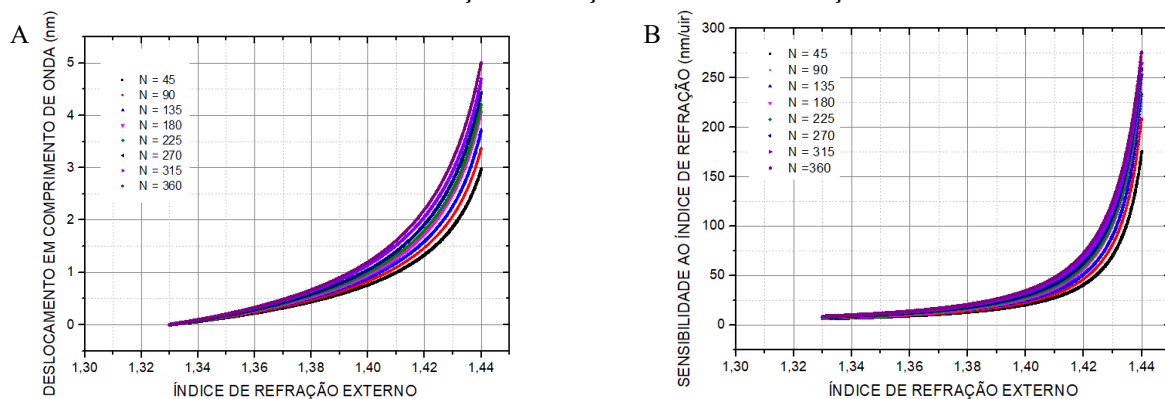
$$\lambda = A + \frac{B}{(C - n)^k} \quad (2)$$

onde A , B , C e k são parâmetros de ajustes relacionados com as características geométricas e materiais do sensor e n é o índice de refração do meio externo.

A partir da derivada das curvas obtidas na Fig. 2(A), obtemos as curvas de sensibilidade ao índice de refração mostradas na Fig. 2(B). A Fig. 2(B) nos mostra que com um aumento em N há um aumento na sensibilidade ao índice de refração para uma maior área da superfície da fibra recoberta pelas nanopartículas. Isso ocorre pois o aumento do número de nanopartículas na superfície da fibra aumenta o campo evanescente intensificando a interação com o meio externo, explicando-se assim o aumento na sensibilidade do dispositivo. A fibra recoberta com um número de 45 nanopartículas (equivalente a um oitavo da superfície

recoberta) apresentou uma sensibilidade máxima de aproximadamente 175 nm/UIR (nanômetros por unidade de índice de refração), enquanto que para um número de 360 nanopartículas (a superfície totalmente recoberta) a sensibilidade máxima chegou a aproximadamente 275 nm/UIR. Esses resultados sugerem que o aumento do número de nanopartículas é um fator favorável ao desenvolvimento desses sensores. Contudo outra consequência desse aumento é a atenuação no sinal, o que pode ser um fator impeditivo para o aumento do número de nanopartículas na superfície da fibra, aspecto o qual foi analisado a partir dos resultados apresentados na Fig. 1(B).

Figura 2 – (A) Deslocamento em comprimento de onda em função do índice de refração externo (B) sensibilidade ao índice de refração em função do índice de refração externo.



Fonte: autoria própria (2021)

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no estudo da influência do número de nanopartículas na superfície da fibra sobre a sua sensibilidade mostraram que, apesar de um número maior de nanopartículas resultar num significativo aumento na sensibilidade da fibra, também resulta numa elevada atenuação do sinal, o que indica uma limitação no recobrimento da fibra com as nanopartículas. Esses resultados podem no futuro ser utilizados para o desenvolvimento de um modelo que descreva a resposta do sensor em função na área recoberta pela nanopartículas. O aumento no índice efetivo em função do aumento do número de nanopartículas é um comportamento que pode ser utilizado para monitorar o processo de deposição das nanopartículas. Essa resposta aliada a atenuação podem ser utilizados para definir uma metodologia de controle do processo otimizando a produção dos sensores. Os resultados obtidos nesse estudo devem ser combinados com calibrações experimentais para a definição da metodologia visto que fatores experimentais como intensidade da fonte ótica, perda em conectores e eficiência das EFBGs influenciam a visibilidade da resposta do dispositivo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio institucional da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, ao Laboratório Multiusuário de Fotônica pela disponibilização de acesso à licença do COMSOL MULTIPHYSICS®.



REFERÊNCIAS

- LEPINAY, Sandrine et al. Improved detection limits of protein optical fiber biosensors coated with gold nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 52, p. 337-344, 2014.
- SANG, Xinzhu et al. Temperature-insensitive chemical sensor based on a fiber Bragg grating. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 754-757, 2007.
- MEN, Liqiu; LU, Ping; CHEN, Qiying. A multiplexed fiber Bragg grating sensor for simultaneous salinity and temperature measurement. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 5, p. 053107, 2008.
- ROMERO MUÑIZ, Rosa María et al. **Fibre bragg grating structures: Applications in optical communications and sensor technology**. Universidade do Porto (Portugal), 2004.
- HILL, K. O. et al. Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication. **Applied physics letters**, v. 32, n. 10, p. 647-649, 1978.
- TSIGARIDAS, G. et al. Theoretical and experimental study of refractive index sensors based on etched fiber Bragg gratings. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 209, p. 9-15, 2014.
- MOHAMMED, H. and YAACOB, M. A novel modified fiber Bragg grating (FBG) based ammonia sensor coated with polyaniline/graphite nanofibers nanocomposites. **Optical Fiber Technology**, v. , 58, p. 102282, 2020.
- LU, H. et al., Au-NPs signal amplification ultra-sensitivity optical microfiber interferometric biosensor. **Optics Express**, v. 29, p. 13937-13948, 2021.
- CAUCHETEUR, C. et al. Evaluation of gold layer configuration for plasmonic fiber grating biosensors. **Optics express**, v. 26, n. 18, p. 24154-24163, 2018.
- PREDIGER, Nathalia de Campos, **Análise do efeito de nanopartículas de ouro funcionalizadas com citrato sobre a sensibilidade de redes de Bragg**. 2020 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2020.
- KUHNE, Jean F.; ROCHA, Ana M.; BARRETO, Rafael C.; KAMIKAWACHI, Ricardo C. . Estimation models for the Refractive Index response curve of EFBGs. **IEEE Sensors Journal**, v. 20, p. 13394-13402, 2020.