



MARIA LAIS FELIX DA SILVA

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SENSOR EM
FIBRA ÓPTICA POLIMÉRICA BASEADA NA
RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE**

**João Pessoa - PB
Março de 2017**



Maria Laís Félix da Silva

ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SENSOR EM FIBRA ÓPTICA POLIMÉRICA BASEADA NA RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Telecomunicações

Cleumar da Silva Moreira, Dr.
Orientador
Rossana Moreno Santa Cruz, Dr.
Coorientadora
Thierry Marcelino P. de Silans, Dr.
Coorientador

João Pessoa – PB, Março de 2017
©Maria Laís Félix da Silva – laisfelix.ifpb@gmail.com

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Nilo Peçanha do IFPB, *campus* João Pessoa

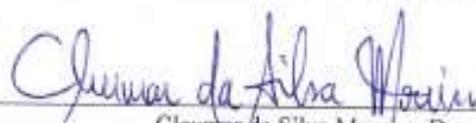
5586e	<p data-bbox="539 1485 762 1509">Silva, Maria Lais Felix da.</p> <p data-bbox="544 1541 1054 1615">Estudo e desenvolvimento de sensor em fibra óptica polimérica baseada na ressonância de plásmons de superfície / Maria Lais Felix da Silva – 2017.</p> <p data-bbox="571 1621 644 1641">71f : il.</p> <p data-bbox="544 1644 1064 1718">Dissertação (Mestrado – Engenharia Elétrica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2017.</p> <p data-bbox="576 1720 959 1740">Orientação : D.ra Cleumar da Silva Moreira.</p> <p data-bbox="544 1742 1054 1816">1. Engenharia elétrica. 2. Sensor de fibra óptica. 3. Telecomunicações. 4. Ressonância de plásmons de superfície (SPR). I. Título.</p> <p data-bbox="935 1850 1054 1870">CDU 621.391</p>
-------	--

MARIA LAÍS FÉLIX DA SILVA

**ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE SENSOR EM
FIBRA ÓPTICA POLIMÉRICA BASEADA NA
RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE**

Dissertação aprovada pela Banca Examinadora em: 13/03/2017.

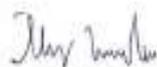
BANCA EXAMINADORA



Cleumar da Silva Moreira, Dr. – IFPB
Orientador



Rossana Moreno Santa Cruz, Dra. – IFPB
Coorientadora



Thierry Marcelino P. de Silans, Dr. – UFPB
Coorientador



Alfrêdo Gomes Neto, Dr. – IFPB
Membro da Banca



Antônio Marcus Nogueira Lima, Dr. – UFCG
Membro da Banca

A Deus.

Aos meus pais, Francisca Félix de
Macêdo e Carlos Alberto da Silva.

AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, por ser a luz que me guia e me fortalece todos os dias.

Aos meus pais e minhas irmãs, por todo o apoio, estando comigo sempre mesmo que distante. Ao meu cunhado por estar sempre me incentivando quando preciso.

Ao meu namorado Xavier, que é um exemplo de determinação para mim.

Ao Instituto Federal do Ceará, minha primeira casa, por ter me preparado profissionalmente para vivenciar esta fase no Instituto Federal da Paraíba, pelo curso de mestrado. Ambos me levaram a lugares inimagináveis, nos quais propicieei experiências incríveis para a minha carreira.

Aos meus professores orientadores Cleumar da Silva Moreira, Rossana Moreno Santa Cruz e Thierry Marcelino P. de Silans, por terem acreditado no meu trabalho, pela disposição em sempre sanar as minhas dúvidas e pela paciência ao longo desse período.

Aos professores que me instruíram ao longo das disciplinas, professora Suzete, professor Ilton e professor Alfredo, obrigada pelo conhecimento repassado e pelas experiências compartilhadas.

A todos aqueles que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho, em especial a Juliete, Gilliane, Andrécia, Eudna, Gilberto (Giba), Pablo, Kallyne e Mauricio, por toda a ajuda que seja em uma palavra, em um abraço, em um “vai dar tudo certo” tornando mais leve este caminho.

A todos, muito obrigada.

Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.

Ayrton Senna

RESUMO

O presente trabalho tem como intuito estudar e desenvolver um sensor em fibra óptica polimérica multimodo, baseado no fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície (Surface Plasmon Resonance, SPR). Esse fenômeno vem ganhando cada vez mais destaque devido à elevada sensibilidade a pequenas variações de índice de refração do meio externo. O interesse na utilização de fibra óptica polimérica como substrato deve-se à possibilidade da redução de tamanho e peso, fácil manuseio no que diz respeito à remoção da casca, realizada por meio de um procedimento simples, em que a fibra é imersa em uma solução química, sem envolver processos mais complexos que poderiam aumentar o custo do sensor, além do acesso remoto. A configuração utilizada é o modelo de Krestchmann, baseado na Reflexão Total Atenuada, constituído por três camadas: um substrato óptico, uma camada metálica com elevada condutividade e um analito com índice de refração a ser identificado. A resposta do sensor óptico SPR neste trabalho usará os modos de interrogação espectral e angular, com os pontos de operação do sensor (comprimento de onda e ângulo de ressonância, respectivamente) determinados computacionalmente. Para a fabricação do sensor, uma caracterização numérica é realizada com o intuito de investigar a espessura do filme fino e o ponto de operação do sensor para a detecção do analito de interesse. O modelo utilizado é composto por três camadas: polímero (camada 1), Ouro (camada 2) e água destilada (camada 3). Na preparação da região sensora, será mostrado que a casca da fibra óptica deve ser removida quimicamente, e depositada em seu lugar uma camada fina de metal (Ouro), utilizando uma máquina de pulverização catódica. A caracterização experimental no modo de interrogação angular apresenta concordância com os resultados teóricos, assim como os resultados experimentais obtidos para o modo de interrogação espectral. Com base nas investigações realizadas ao longo do trabalho, é possível prever um futuro promissor na utilização das fibras ópticas como substrato de sensores ópticos SPR.

Palavras-chave: Sensor Óptico, Ressonância de Plásmons de Superfície, Fibra Óptica.

ABSTRACT

This work aims to study and develop a multimode polymer fiber optic sensor, based on the Surface Plasmon Resonance (SPR) phenomenon. This phenomenon has achieved more and more attention due to the high sensitivity to small variations in the refractive index of the external environment. The interest in the use of polymeric optical fiber as a substrate is due to the possibility of the reduction of size and weight, easy manipulation, with regard to the removal of the cladding, performed by means of a simple procedure, in which the fiber is immersed in a chemical solution without involving more complex processes that could increase the cost of the sensor, in addition to remote access. The configuration used is the Krestchmann model, based on attenuated total reflection, consisting of three layers: an optical substrate, a metallic layer with high conductivity and an analyte with index of refraction to be identified. The response of the SPR optical sensor will use the spectral and angular interrogation modes, with the operating points of the sensor (wavelength and resonance angle, respectively) determined computationally. For the fabrication of the sensor, a numerical characterization is performed to investigate the thickness of the metal thin film and the sensor operating point for the detection of the analyte of interest. The model used is composed of three layers: polymer (layer 1), Gold (layer 2) and distilled water (layer 3). In the preparation of the sensing region, it will be shown that the cladding of the optical fiber must be chemically removed, and a thin layer of metal (Gold) is deposited in its place, using a cathodic spraying machine. The experimental characterization in the angular interrogation mode shows agreement with the theoretical results, as well as the experimental results obtained for the spectral interrogation mode. Based on the investigation performed throughout the work, it is possible to predict a promising future in the use of optical fibers as a substrate for SPR optical sensors.

Keywords: Optical Sensor, Surface Plasmon Resonance, Optical Fiber.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Configuração proposta por Otto (a) e Kretschmann e Raether (b) para observação do SPR.....	21
Figura 2- Modelo de três camadas sobrepostas em estudo.....	22
Figura 3- Diagrama de blocos de um biossensor SPR.....	24
Figura 4 - Diferentes configurações para sensores com fibras ópticas. (a) Região sensora em toda a circunferência da fibra; (b) região sensora em um dos lados da fibra; (c) região sensora em uma das extremidades da fibra; (d) região sensora com um ângulo específico.	25
Figura 5- Modelo de três camadas utilizado na análise numérica realizada.	26
Figura 6- Curva característica do sensor óptico SPR idealmente. Refletância em função do ângulo de ressonância.	28
Figura 7- Curva característica do sensor óptico SPR idealmente. Reflectância em função do comprimento de onda ressonante λ_{SP}	29
Figura 8- Fibra óptica polimérica em estudo.	32
Figura 9- (a) Seção transversal e (b) perfil de índice de refração <i>step-index</i>	32
Figura 10- Ilustração do sensor SPR em fibra óptica polimérica.....	32
Figura 11- Análise numérica da reflectância em função do comprimento de onda, utilizando o modo de interrogação espectral e com variação da espessura metálica.	36
Figura 12- Ponto de operação do sensor óptico SPR em fibra óptica polimérica utilizando o modo de interrogação espectral.....	36
Figura 13- Curva da reflectância em função do ângulo de ressonância, utilizando o modo de interrogação angular com comprimento de onda fixo em 640 nm.	37
Figura 14 - Desencapador e cortador de fibras ópticas.	38
Figura 15- Região sensora da fibra protegida para a realização do processo de ataque químico.	39
Figura 16- Máquina utilizada para a deposição do filme fino metálico.	39
Figura 17- Taxa de deposição de pulverização catódica utilizando Ouro.	40
Figura 18- Fibra óptica de plástico revestida com Ouro.	40
Figura 19- Papel de polimento 2000-grit (a) e papel de polimento de 3 μm (b).	41
Figura 20- Padrão “8” para polimento da fibra óptica de plástico.	41
Figura 21 - <i>Setup</i> do modo AIM utilizado.....	42
Figura 22 - Diagrama ilustrativo do <i>setup</i> experimental no modo AIM.	43
Figura 23 - Caminho óptico do feixe luminoso passando por um colimador.	44
Figura 24 - Diagrama dos passos executados para a obtenção dos resultados.	44
Figura 25 - Curva obtida experimentalmente no modo de interrogação angular.	45
Figura 26 - Curva numérica com o comprimento de onda de 685 nm.	46
Figura 27 - Distribuição espectral do LED de luz branca.	47

Figura 28 - Resultado obtido utilizando o LED de luz branca no modo de interrogação espectral.....	47
Figura 29 - Espectro de distribuição da lâmpada dicróica.	48
Figura 30 - <i>Setup</i> utilizado na realização dos testes experimentais para o modo de interrogação espectral.....	49
Figura 31 - Diagrama de blocos do <i>setup</i> de um sensor SPR em fibra óptica, empregando o modo WIM.	49
Figura 32 - Curva experimental utilizando modo de interrogação espectral.	50
Figura 33 - Curva obtida indicando o fenômeno SPR.	51
Figura 34 - SPR efetivo considerando o número de reflexões na região sensora.	52
Figura 35 - Curvas experimentais utilizando o modo de interrogação espectral alterando os índices de refração do analito.....	53
Figura 36 - Raios convergentes (a), raios divergentes (b) e raios paralelos (c).	58
Figura 37- Reflexão regular (a), reflexão difusa (b), refração regular (c), refração difusa (d) e absorção de luz (e).	59
Figura 38 - Representação gráfica da luz não polarizada tornando-se polarizada verticalmente ao atravessar o filtro polarizador.	61
Figura 39 - Espectrômetro utilizado durante os experimentos com o modo de interrogação espectral.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações da fibra óptica polimérica utilizada.	31
Tabela 2– Valores de FWHM e ponto mínimo de refletividade para variações das espessuras dos filmes finos metálicos.	35
Tabela 3 –Valores calculados para o número de reflexões.	51

LISTA DE SIGLAS

AIM	<i>Angular Interrogation Mode</i> (Modo de Interrogação Angular)
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (Reflexão Total Atenuada)
CCD	<i>Charge-coupled device</i> (Dispositivo de Carga Acoplada)
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura Total à Meia Altura)
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz)
POF	<i>Polymer Optical Fiber</i> (Fibra Óptica Polimérica)
PMMA	Polimetilmetacrilato
RIU	<i>Refractive Index Units</i> (Unidades de Índice de Refração)
SNR	<i>Signal-to-noise Ratio</i> (Relação Sinal-Ruído)
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i> (Ressonância de Plásmons de Superfície)
SPW	<i>Surface Plasmon Wave</i> (Onda de Plásmons de Superfície)
WIM	<i>Spectral Interrogation Mode</i> (Modo de Interrogação Espectral)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Formulação do Problema	17
1.2 Justificativa	17
1.3 Motivação	18
1.4 Objetivos	18
1.4.1 Objetivo Geral	18
1.4.2 Objetivos Específicos	18
1.5 Organização do Trabalho	19
2 EMBASAMENTO TEÓRICO	20
2.1 Histórico sobre o Fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)	20
2.2 Plásmons de Superfície	21
2.3 Sensores e Biossensores Ópticos SPR	23
2.4 Sensores SPR em Fibra Óptica	24
2.5 Modelo para a Caracterização Numérica do Sensor Óptico SPR Baseado nas Equações de Fresnel	26
2.6 Desempenho dos Sensores SPR	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Especificações da Fibra Óptica	31
3.2 Caracterização Numérica do Sensor Óptico SPR	34
3.3 Fabricação do Sensor Óptico SPR em Fibra Óptica	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 Resultados Obtidos Utilizando o Modo de Interrogação Angular	42
4.2 Resultados Obtidos Utilizando o Modo de Interrogação Espectral	46
4.3 Problemas Encontrados	54
5 Conclusão	55
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	56
5.2 Trabalho Publicados	57
Âpendice A	58
A.1 Ondas eletromagnéticas	58
A.2 Polarização da luz	60

Âpendice B	62
B.1 Modo de Interrogação Angular ou AIM (<i>Angular Interrogation Mode</i>)	62
B.2 Modo de Interrogação Espectral ou WIM (<i>Wavelength Interrogation Mode</i>) ...	62
B.3 Modo de interrogação de fase ou PIM (<i>Phase Interrogation Mode</i>).....	62
Âpendice C	64
C.1 Espectrômetro	64
Bibliografia	66

1 INTRODUÇÃO

A Ressonância de Plásmons de Superfície (*Surface Plasmon Resonance* - SPR) tem sido uma ferramenta promissora nos últimos anos com aplicações em instrumentos fotônicos, optoeletrônicos e sensores, devido às suas propriedades únicas, sendo empregada principalmente nas áreas químicas e biológicas [1].

O destaque do fenômeno SPR é devido à alta sensibilidade a variações mínimas de índice de refração na interface metal-dielétrico [2–7]. Essa sensibilidade decorre da excitação dos plásmons de superfície por uma onda eletromagnética p -polarizada e ocorre quando o número de onda dos plásmons de superfície iguala-se ao número de onda do feixe luminoso. O mínimo de refletividade é detectado, determinando o ponto de operação do sensor [8].

Para a excitação dos plásmons de superfície, normalmente é utilizada a configuração de Krestchmann, proposta em 1968. Essa configuração baseia-se no fenômeno de Reflexão Total Atenuada (*Attenuated Total Reflection* - ATR) construída por meio do depósito ou revestimento de uma fina camada metálica com elevada condutividade (por exemplo, metais como ouro ou prata) na superfície de um substrato óptico (fibras ópticas, grade de difração, prisma, entre outros) [9], formando a chamada região sensora.

A resposta do sensor óptico SPR pode ser vista, dentre outras formas, pelo modo de interrogação espectral (*Spectral Interrogation Mode* – WIM), no qual, varia-se o comprimento de onda de operação utilizando uma fonte de luz policromática, e também por meio do modo de interrogação angular (*Angular Interrogation Mode* – AIM), variando-se os ângulos de incidência e mantendo o comprimento de onda fixo utilizando uma fonte monocromática [10 –11].

A utilização da fibra óptica como substrato de sensores SPR foi primeiramente proposta por Jorgenson e Yee em 1993, voltada a aplicações químicas [2]. A partir desta época, intensificou-se o seu uso, pelos atrativos que a própria fibra propicia, tais como, miniaturização, acesso remoto, imunidade a interferências eletromagnéticas e flexibilidade [5–6], [12], além de permitir a integração com componentes optoeletrônicos, resultando em um “*Lab-on-a-chip*” [7].

O presente estudo propõe realizar uma investigação numérica de um sensor SPR em fibras ópticas poliméricas (*Polymer Optical Fiber* - POF) a fim de determinar a espessura do filme fino metálico que irá revestir o substrato óptico e os pontos de

operação do sensor para detecção do analito, no caso, a água destilada. Também será realizada uma investigação experimental nos modos de interrogação angular e espectral.

1.1 Formulação do Problema

O interesse na identificação rápida e segura de vírus, bactérias, DNA ou produtos químicos, por exemplo, englobam diversas áreas que vão desde estudos farmacêuticos, diagnósticos clínicos, monitoramento de contaminantes ambientais e de segurança, controle na qualidade de alimentos, entre outros [13].

Diversas pesquisas têm sido realizadas em parceria com universidades, empresas e órgãos governamentais em busca de solucionar problemas relacionados a técnicas de detecção que muitas das vezes exigem algum tempo para análise, prolongando dias ou semanas, além do custo elevado, uma vez que necessita de profissionais treinados para o manuseio de uma instrumentação complexa [14].

Nesse sentido, os sensores ópticos SPR têm se destacado como alternativa viável, devido à alta sensibilidade em detectar pequenas variações no índice de refração de substâncias e à capacidade de fornecer resultados confiáveis em um curto intervalo de tempo [7], [15–16].

1.2 Justificativa

Substrato óptico como, por exemplo, o prisma, são volumosos em tamanho e peso, por isso, as fibras ópticas foram propostas por pesquisadores para investigação no desenvolvimento de sensores ópticos. Além da redução de tamanho e peso, elas oferecem fácil manuseio e acesso remoto [5–6], [9], [13], [17–18].

Algumas configurações são apresentadas na literatura para a fabricação da região sensora com fibras ópticas, por exemplo, técnicas de polimento em toda a região da circunferência da fibra [19–20], extremidade em formato de “D” [5], polimento lateral em uma das extremidades da fibra [21], dentre outros.

Para a caracterização do sensor, além dos aspectos anteriormente descritos, considera-se uma investigação de parâmetros como: quantidade de modos de propagação das fibras ópticas (multimodo ou monomodo), comprimento da região sensora, espessura do filme fino metálico e ângulo de incidência. Assim, este estudo

vem contribuir com as pesquisas relacionadas a sensores SPR em fibra óptica, discutindo aspectos de construção e resultados de testes experimentais.

1.3 Motivação

Nos últimos anos, a técnica SPR tem motivado vários debates pela comunidade científica, com temas relacionados ao desenvolvimento de novas configurações e alterações de parâmetros, a fim de explorar a sua sensibilidade para medições físicas, químicas e biológicas, e tem impulsionado uma nova classe de sensores com a substituição das técnicas existentes no mercado [22].

Aplicações recentes dos sensores SPR em fibra óptica podem ser mencionadas, como, por exemplo, a detecção e o monitoramento de agentes patológicos (vírus e bactérias), o monitoramento de contaminantes em alimentos [23], a detecção de biomarcadores de câncer [17], o monitoramento de metais pesados e toxinas em aplicações ambientais [24], dentre outras. Esses sensores permitem a análise em tempo real e consistem em estruturas miniaturizadas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como finalidade caracterizar numericamente e experimentalmente um sensor em fibra óptica polimérica baseado na técnica SPR, utilizando o modo de interrogação angular(AIM) e espectral (WIM).

1.4.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica acerca (i) da técnica SPR, (ii) dos tipos de sensores e biossensores ópticos SPR existentes e suas aplicações, (iii) dos tipos de fibras ópticas mais utilizadas/adequadas às aplicações de sensoriamento e (iv) dos sistemas de processamento existentes e mais adequados para uso com dispositivos sensores;
- Realizar uma investigação numérica da espessura do metal e do ponto de operação do sensor óptico SPR;

- Fabricar o sensor óptico SPR em fibra óptica polimérica;
- Estudar e desenvolver o aparato óptico para a realização dos testes do sensor SPR em fibra óptica polimérica no modo de interrogação angular e espectral, incluindo transmissão, detecção e acoplamento.

1.5 Organização do Trabalho

Este trabalho organiza-se em 5 capítulos e seções, que são detalhados a seguir:

Capítulo 1 – Introdução: no presente Capítulo, é introduzida a temática em estudo, a formulação do problema, a justificativa, a motivação e os objetivos geral e específicos pretendidos para a realização do trabalho.

Capítulo 2 – Embasamento Teórico: apresenta-se um breve estado da arte acerca do tema, incluindo as fontes que foram consultadas, como bancos de dados de periódicos, artigos científicos, jornais, livros e apostilas, empregados para fomentar a discussão e conseqüentemente a validação do estudo.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos utilizados na caracterização do sensor SPR: são exibidas as simulações realizadas para determinar os parâmetros do projeto, além do detalhamento do método utilizado na fabricação do sensor óptico.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão: neste Capítulo, é detalhado o *setup* experimental, os resultados obtidos, uma discussão acerca desses resultados e dos problemas encontrados durante os procedimentos no decorrer dos testes experimentais.

Capítulo 5 – Conclusão: Este Capítulo descreve as considerações finais e as sugestões para trabalhos futuros.

2 EMBASAMENTO TEÓRICO

2.1 Histórico sobre o Fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)

O fenômeno SPR teve a sua primeira observação documentada por Wood no ano de 1902, através de um dos seus experimentos [25]. Essa descoberta ocorreu quando ao iluminar com um feixe de luz policromático uma grade de difração metálica e variar o ângulo de incidência deste feixe, foram observadas na saída pequenas faixas escuras, chamadas na época de “anomalias” [25].

Anos mais tarde, em 1907, Ze-neck verificou a existência de ondas eletromagnéticas na superfície de fronteira de um metal com um dielétrico [18]. Ritchie, em 1957, provou a hipótese de Ze-neck chamando essas ondas eletromagnéticas de excitação de plásmons de superfície [26]. Em 1958, Thurbadar observou acidentalmente uma queda de refletividade ao iluminar com um feixe de luz polarizado um substrato óptico recoberto por um filme fino metálico, mas ainda não se referia aos Plásmons de Superfície [27]. Uma década após esta observação, Otto conseguiu explicar os resultados de Thurbadar e demonstrou que essa queda de refletividade acontecia pela interação entre os fótons incidentes e as oscilações longitudinais presentes na superfície do metal, denominadas Plásmons de Superfície [28].

Otto também propôs uma configuração constituída de três camadas, mostrada na Figura 1(a), composta por um prisma óptico, um espaçamento de ar e o filme fino metálico. Essa estrutura apresentou algumas limitações por envolver uma complexidade na sua construção, porém, é bastante útil para o estudo da polarização de fônons de superfície de cristais simples e para a medição da espessura de filmes finos [28]. No mesmo ano, Kretschmann e Raether aprimoraram a configuração de Otto invertendo as camadas, agora sem o espaçamento de ar entre o prisma e o metal, conforme mostrado na Figura 1(b), essa configuração é baseada no fenômeno de Reflexão Total Atenuada ou ATR (*Attenuated Total Reflection*) [29].

Esses autores comprovaram, por meio de experimentos, a existência de Ondas de Plásmons de Superfície (*Surface Plasmon Wave* - SPW) na interface metal-dielétrico, empregando como substrato o prisma óptico.

Diante destas considerações, a primeira aplicação científica documentada de um sensor em fibra óptica baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR) foi proposta a mais de duas décadas por Jorgenson e Yee, em 1993, baseada na configuração de Kretschmann e voltado a aplicações químicas [2].

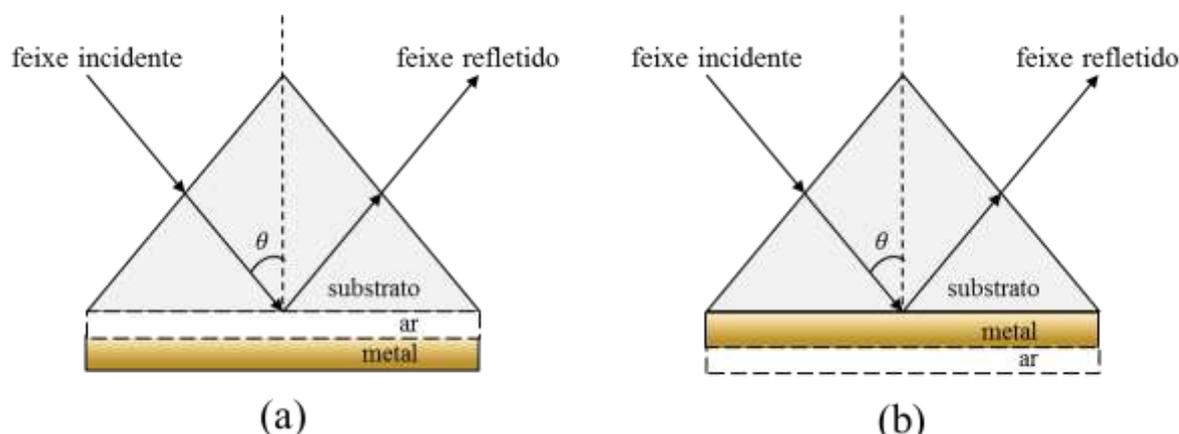


Figura 1— Configuração proposta por Otto (a) e Kretschmann e Raether (b) para observação do SPR. Fonte: adaptada de [18].

2.2 Plásmons de Superfície

Os Plásmons de Superfície são oscilações coletivas de elétrons que, quando excitados por um feixe de luz p -polarizado, geram um campo evanescente na interface metal-dielétrico, com vetor de onda k_x na condição de reflexão interna total. Neste momento a energia dos fótons é transferida para os plásmons de superfície na interface metal-dielétrico, havendo a transferência de energia, parte da luz é absorvida, dando origem à Ressonância de Plásmons de Superfície [4].

A partir das equações de Maxwell a constante de propagação da onda de plásmons de superfície k_{sp} é dependente de ambos os meios da interface metal-dielétrico sendo descrita pela Equação (1), [18], [22]:

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_2 \cdot \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3}} \right) \quad (1)$$

Como mostrado na Equação 1, ϵ_2 é a permissividade relativa do filme fino metálico (vista na Figura 2) e ϵ_3 é a permissividade relativa do analito (visto na Figura 2), c a velocidade da luz no vácuo e ω é a frequência da luz incidente [18].

A condição do fenômeno SPR é atendida igualando-se a componente tangencial do vetor de onda k_x da luz incidente que está sendo confinada e propagada na no substrato óptico, com o número de onda k_{sp} da onda SPW presente na interface do filme fino metálico e analito. Neste momento, o campo elétrico vibra na mesma amplitude e frequência que os plásmons de superfície, chegando à magnitude máxima, e decai de forma evanescente em ambos os meios, para melhor exemplificação sobre o modelo em estudo, a Figura 2 ilustra o modelo de três camadas sobrepostas.

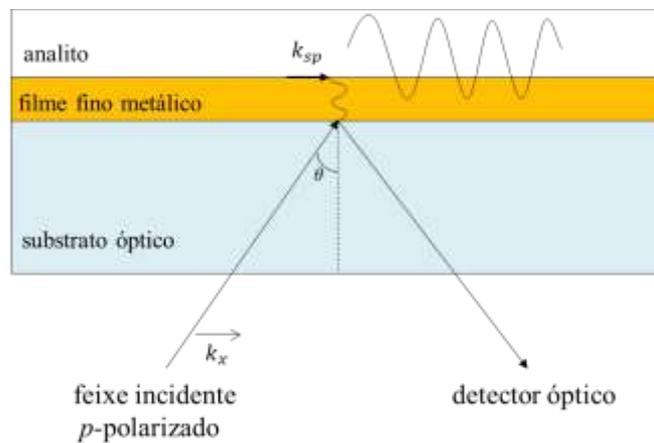


Figura 2– Modelo de três camadas sobrepostas em estudo.
Fonte: adaptada de [4].

A condição clássica do acoplamento máximo entre o feixe incidente e os plásmons de superfície na condição de ressonância é obtida pela Equação (2), igualando as componentes k_x e k_{sp} . Considera-se ainda que a luz incidente propaga-se na camada 1 com ângulo de incidência θ em relação à normal à interface, maior que o ângulo crítico e ϵ_1 a permissividade da camada 1 [3].

$$k_{sp} = k_x \rightarrow \left(\frac{\omega}{c}\right) \left(\sqrt{\frac{\epsilon_2 \cdot \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3}}\right) = \sqrt{\epsilon_1} \cdot \frac{\omega}{c} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2)$$

Quando o vetor da onda dos plásmons de superfície iguala-se ao vetor da onda do feixe luminoso, que incide sobre a superfície metálica, o resultado é um acoplamento ressonante. Essa ressonância pode ser comprovada com a redução da intensidade de luz refletida, que pode ser monitorada através do ângulo de ressonância ou comprimento de onda ressonante [8].

O fenômeno SPR ocorre para um ângulo de incidência θ_{SP} particular, dado pela Equação (3) [30]:

$$\theta_{sp} = \text{sen}^{-1} \left(\frac{1}{n_1} \sqrt{\frac{\varepsilon_2 \cdot N^2}{\varepsilon_2 + N^2}} \right) \quad (3)$$

Na equação (3), n_1 corresponde ao índice de refração do substrato óptico do meio 1; ε_2 é o valor da permissividade neste meio, representando a camada de metal contendo parte real e parte imaginária e N é o índice de refração do analito [30].

Basicamente, as condições necessárias para a excitação dos plásmons de superfície são [14]:

1. O feixe luminoso deve estar p -polarizado;
2. A espessura do metal tem que ser ligeiramente menor que o comprimento de onda do feixe incidente [14], [18];
3. Faz-se necessário um substrato óptico para o acoplamento fóton-plásmon, a fim de garantir a igualdade entre os vetores de onda dos fótons com os plásmons de superfície, e assim, contribuir para a elevação da magnitude do vetor de onda em ambas as partículas [14];
4. O feixe luminoso terá que sofrer a reflexão interna total.

2.3 Sensores e Biossensores Ópticos SPR

Os sensores ópticos baseados no fenômeno SPR são dispositivos que detectam um determinado dielétrico alterando na sua curva característica o ponto mínimo de refletividade. O sinal pode ser visualizado convertendo a onda luminosa em um sinal mensurável através de um detector óptico [31].

Os biossensores são dispositivos analíticos constituídos de um elemento biológico acoplado a um transdutor para converter um sinal biológico em um sinal elétrico. O estudo dos biossensores envolve áreas do conhecimento como bioquímica, imunologia, óptica, eletroquímica, ciência dos materiais, semicondutores, entre outras áreas. Estes sensores são classificados como amperométricos, potenciométricos, condutométricos, ópticos, acústicos e calorimétricos.

Voltando a atenção para os biossensores ópticos, objeto deste estudo, esses têm como função realizar o monitoramento de concentrações analíticas empregando

propriedades como absorção, medição do índice de refração, fluorescência, fosforescência, quimioluminescência, entre outras, possibilitando a miniaturização, o acesso remoto e imunidade a interferências externas [32].

Os biossensores SPR podem ser utilizados, por exemplo, para detectar biorecognição, como anticorpos e enzimas, que são reconhecidos e interagem com o analito, alterando seu índice de refração e, conseqüentemente, a constante de propagação dos plásmons de superfície [32]. O diagrama de blocos de um biossensor é mostrado na Figura 3.

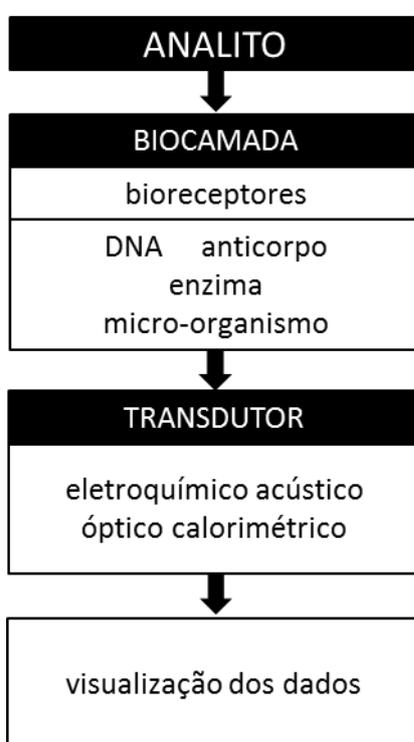


Figura 3– Diagrama de blocos de um biossensor SPR.
Fonte: adaptada de [31].

2.4 Sensores SPR em Fibra Óptica

Nos últimos anos, as fibras ópticas de plástico têm revelado diversas vantagens em suas propriedades e ganhado popularidade, não só no campo das telecomunicações, mas em especial na utilização como substrato de sensores ópticos, possibilitando acesso remoto simples, miniaturização de dispositivos e integração com plataformas para sensores SPR e outros dispositivos optoeletrônicos, resultando em um “*Lab-on-a-chip*” [7].

Diversas configurações para o sensor óptico SPR têm sido exploradas como as mostradas na Figura 4, utilizando a fibra óptica como substrato. As diferentes configurações têm o intuito de investigar os parâmetros geométricos do sensor que resultem em um menor custo e um melhor desempenho, em termos de sensibilidade, relação sinal-ruído (*Signal to Noise Ratio* - SNR), entre outros parâmetros.

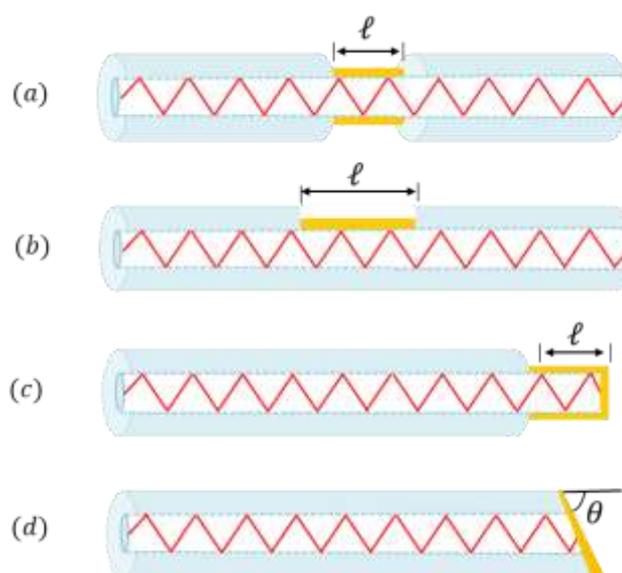


Figura 4 – Diferentes configurações para sensores com fibras ópticas. (a) Região sensora em toda a circunferência da fibra; (b) região sensora em um dos lados da fibra; (c) região sensora em uma das extremidades da fibra; (d) região sensora com um ângulo específico.

Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 4 (a) é ilustrada a região sensora, de comprimento l , na parte central da fibra, sendo retirada a casca em toda a circunferência, conforme os autores [19], [20] e [33], recobrendo a parte descascada com um filme fino metálico. Uma variação desta configuração é mostrada na Figura 4 (b), com a remoção da casca em apenas uma das laterais da fibra, sendo depositado em seu lugar o filme fino metálico, formando uma espécie de tampão [5]. Na configuração da Figura 4 (c), a fabricação da região sensora é realizada em uma das extremidades da fibra, com corte em 90° [30], diferindo da configuração da Figura 4 (d), cortada em um ângulo específico. A deposição da camada metálica em apenas uma das extremidades da fibra servirá tanto para transmitir o feixe luminoso quanto para captar o sinal de saída, nos dois últimos casos [34].

2.5 Modelo para a Caracterização Numérica do Sensor Óptico SPR Baseado nas Equações de Fresnel

Foi adotado um modelo de três camadas para a visualização da ocorrência do fenômeno SPR, baseado nas equações de Fresnel como mostrado na Figura 5.

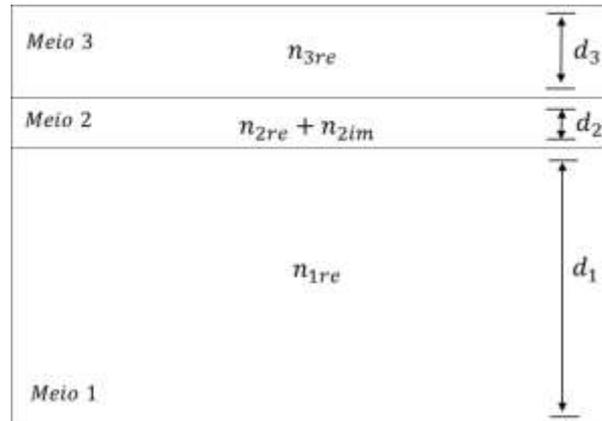


Figura 5– Modelo de três camadas utilizado na análise numérica realizada.
Fonte: adaptada de [35].

O meio 1 representa o substrato óptico utilizado para acoplar a luz p -polarizada incidente, com índice de refração $n_1 = n_{1re}$ e espessura d_1 ; o meio 2 representa o filme fino metálico com índice de refração complexo $n_2 = n_{2re} + n_{2im}$ e espessura d_2 ; e o meio 3 representa o analito ou amostra de interesse com índice de refração $n_3 = n_{3re}$ e espessura d_3 . Os índices de refração das camadas que compõem este modelo dependem do comprimento de onda [35]. Vale ressaltar que o modelo proposto neste trabalho pode ser alterado conforme a aplicação, com o acréscimo de mais camadas.

As equações de Fresnel foram utilizadas como base para a análise das multicamadas do sensor considerando uma estrutura planar. Como primeiro passo para a criação da matriz de transferência, é calculada a admitância por meio da Equação (4) e o deslocamento de fase [11], [22], definido pela Equação (5):

$$q_j = \left(\frac{\sqrt{n_j^2 - (n_1 \cdot \text{sen}(\theta_c))^2}}{n_j^2} \right) \quad (4)$$

$$\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} d_j \left(\sqrt{n_j^2 - (n_1 \cdot \text{sen}(\theta_c))^2} \right) \quad (5)$$

Nas Equações (4) e (5), a variável n_j refere-se aos índices de refração dos meios 1, 2 e 3, que dependem do comprimento de onda aplicado e θ_c representa o ângulo crítico. Na Equação (5), d_j é a espessura das camadas em estudo; λ (nm) representa o comprimento de onda do feixe de luz incidente [11], [35].

O feixe luminoso incidente sofre múltiplas reflexões até atingir a última camada e todas elas devem ser levadas em consideração para o cálculo da reflectância/transmitância. A matriz de transferência que descreve a propagação da onda do meio j para o meio $j + 1$ é definida como [11], [22], [35]:

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos(\beta_j) & -j\text{sen}(\beta_j)/q_j \\ -jq_j\text{sen}(\beta_j) & \cos(\beta_j) \end{bmatrix} \quad (6)$$

Com isso, a matriz total de transferência, M_{tot} , é calculada em função das matrizes individuais das interfaces do metal e do dielétrico, denotada pela Equação (7) [11], [22], [35]:

$$M_{tot} = \prod_{j=2}^{m-1} \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \quad (7)$$

Finalmente, calculam-se os coeficientes de reflexão ou os chamados coeficientes de Fresnel para estruturas de multicamadas conforme a Equação (8), sendo q_3 a admitância do meio 3 e q_1 a admitância do meio 1 (substrato óptico) [11], [22], [35]:

$$r_p = \frac{(m_{11} + m_{12} \cdot q_3)q_1 - (m_{21} + m_{22})q_3}{(m_{11} + m_{12} \cdot q_3)q_1 + (m_{21} + m_{22})q_3} \quad (8)$$

A reflectância (ou refletividade), R_p , para uma luz p -polarizada é obtida calculando o módulo do quadrado do coeficiente de reflexão, r_p , tal como mostrado na Equação (9):

$$R_p = |r_p|^2 \quad (9)$$

A Figura 6 mostra a curva característica do sensor para o modo de interrogação angular (AIM), com reflectância em função do ângulo de ressonância θ_{res} . O deslocamento ilustrado é a variação dos índices de refração $n_s + \delta n_s$ da camada 3, sendo $\delta\theta_{res}$ a variação do ângulo de ressonância. Para este modelo, considera-se apenas uma reflexão na região sensora.

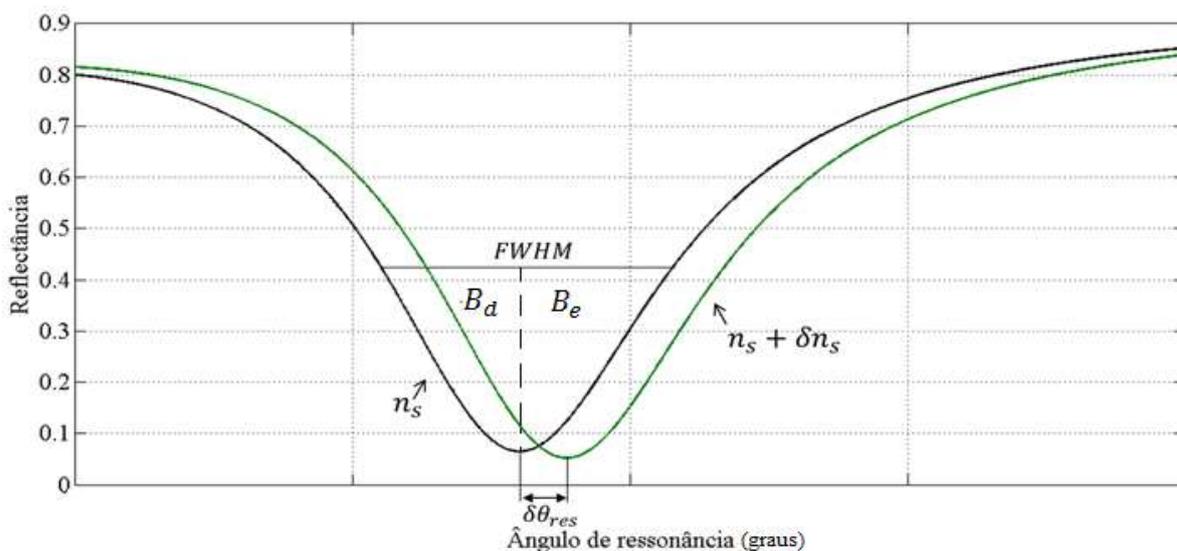


Figura 6– Curva característica do sensor óptico SPR idealmente. Refletância em função do ângulo de ressonância.

Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 7 exibe a curva característica do sensor para o modo de interrogação espectral (WIM), com a reflectância em função do comprimento de onda ressonante λ_{res} , com deslocamento $\delta\lambda_{res}$ pela mudança dos índices de refração $n_s + \delta n_s$.

Observa-se, nas duas curvas expostas nas Figuras 6 e 7, a Largura Total à Meia Altura ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*), um parâmetro importante para análise de desempenho do sensor óptico SPR, podendo ser calculado através da soma de B_D (largura da curva à meia altura até o ponto de refletividade mínima, do lado direito) e B_e (largura da curva à meia altura até o ponto de refletividade mínima, do lado esquerdo), como o descrito na Equação 10 e visto na Figura 6.

Os modos de interrogação angular (AIM) e espectral (WIM) estão descritos com maiores detalhes no Apêndice B.

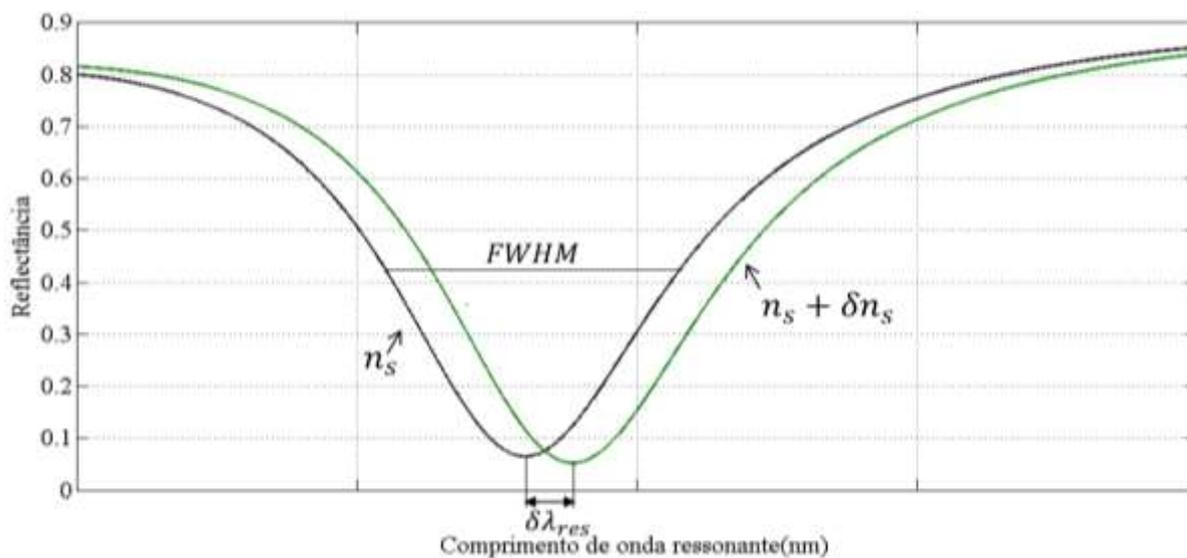


Figura 7– Curva característica do sensor óptico SPR idealmente. Reflectância em função do comprimento de onda ressonante (λ_{SP}).

Fonte: elaborada pelo autor.

2.6 Desempenho dos Sensores SPR

Alguns parâmetros como FWHM (Largura Total à Meia Altura, do inglês *Full Width at Half Maximum*), relação sinal-ruído (*Signal-to-Noise Ratio* - SNR), sensibilidade, resolução e assimetria são necessários para a caracterização do desempenho do sensor óptico SPR. É importante ressaltar que as figuras de mérito listadas acima não são as únicas, porém, este trabalho irá atentar em apresentar somente esses parâmetros comumente utilizados em estudos como este [4-5] [22].

A largura da curva ou FWHM pode ser calculada pela largura total da curva à metade do seu valor máximo. Esse parâmetro está ligado diretamente à relação sinal-ruído. A expressão que rege o cálculo é dada pela Equação (10), na qual, B_d é a largura da curva à meia altura até o ponto de refletividade mínima, do lado direito, e B_e é a largura da curva à meia altura até o ponto de refletividade mínima, do lado esquerdo. Assim, o valor da largura da curva (FWHM) pode ser determinado em nanômetros (nm) ou em graus ($^\circ$), dependendo do modo de interrogação aplicado.

$$FWHM = B_d + B_e \quad (10)$$

A assimetria é definida pela razão entre B_e e B_d , com resultado adimensional, conforme a Equação (11):

$$G = \frac{B_e}{B_d} \quad (11)$$

A relação sinal-ruído (SNR) é um valor adimensional que representa a precisão do sensor em detectar o comprimento de onda ressonante ou ângulo de ressonância e, portanto, o índice de refração de interesse. A Equação (12) mostra como é calculada a relação sinal-ruído para o modo de interrogação espectral [4], [22]:

$$SNR = \frac{\delta\lambda_{res}}{\delta FWHM} \quad (12)$$

na qual, $(\delta\lambda_{res})$ é a variação do comprimento de onda ressonante e $(\delta FWHM)$ a variação da Largura Total à Meia Altura da curva SPR.

A sensibilidade (S_n) é outro parâmetro relevante para a análise de desempenho do sensor. O comprimento de onda ressonante (λ_{res}) corresponde ao índice de refração do analito, portanto, se o índice de refração é alterado (δn_s), o comprimento de onda ressonante é deslocado. Esta sensibilidade ocorre porque o campo SPW está concentrado no dielétrico, fazendo com que essa constante seja bastante sensível à mudança de índice de refração [4], [22].

Portanto, para definir a sensibilidade, S_n , do sensor pelo modo de interrogação espectral, deve ser utilizada a Equação (13) tendo como unidade nm/RIU [4], [22]:

$$S_n = \frac{\delta\lambda_{res}}{\delta n_s} \left[\frac{\text{nm}}{\text{RIU}} \right] \quad (13)$$

A resolução do sensor, Δn , é dada pela quantidade mínima de mudanças do índice de refração que o sensor consegue detectar, levando em consideração a resolução do medidor óptico $\delta\lambda_{DR}$. Desta forma, a resolução do sensor pode ser obtida pela Equação (14) [4]:

$$\Delta n = \frac{\delta n_s}{\delta\lambda_{res}} \delta\lambda_{DR} \quad (14)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo, serão detalhadas as características e especificações da fibra óptica em estudo, bem como as simulações numéricas que investigaram a influência da espessura do filme fino e o ponto de operação do sensor para detecção do analito de interesse que serviram como norte para a fabricação do mesmo.

O sensor proposto possui geometria simples e fácil manipulação, possibilitando operar tanto no modo de interrogação angular (AIM) como no modo de interrogação espectral (WIM).

3.1 Especificações da Fibra Óptica

A escolha da fibra óptica polimérica para a fabricação do sensor óptico SPR foi motivada pela sua disponibilidade no Instituto Federal da Paraíba (IFPB). Essa fibra viabilizou a fácil remoção da casca sem envolver grandes custos, já que é constituída de PMMA, um material de fácil manipulação.

Conforme as especificações do fabricante, a fibra óptica polimérica (*Polymer Optical Fiber – POF*) (referência da fibra óptica utilizada: CK80) multimodo utilizada é mostrada na Figura 8 e dispõe das características [36] descritas na Tabela 1:

Tabela 1 – Especificações da fibra óptica polimérica utilizada.

	Diâmetro (mm)	Composição	Índice de Refração
Casca	0,04	polímero fluorado	$n_2 = 1,40$
Núcleo	1,96	polimetil- metacrilato	$n_1 = 1,49$
Abertura numérica (AN) = 0,5			

Essa fibra óptica possui um perfil de índice de refração em degrau (*step-index*) [37], que tem como característica o índice de refração fixo do núcleo (n_1) maior que o índice de refração da casca (n_2), para que a luz seja confinada no núcleo da fibra por reflexão interna total. Uma ilustração da seção transversal da fibra óptica em estudo é mostrada na Figura 9 (a) e o perfil de índice de refração é mostrado na Figura 9 (b).



Figura 8– Fibra óptica polimérica em estudo.
Fonte: elaborada pelo autor.

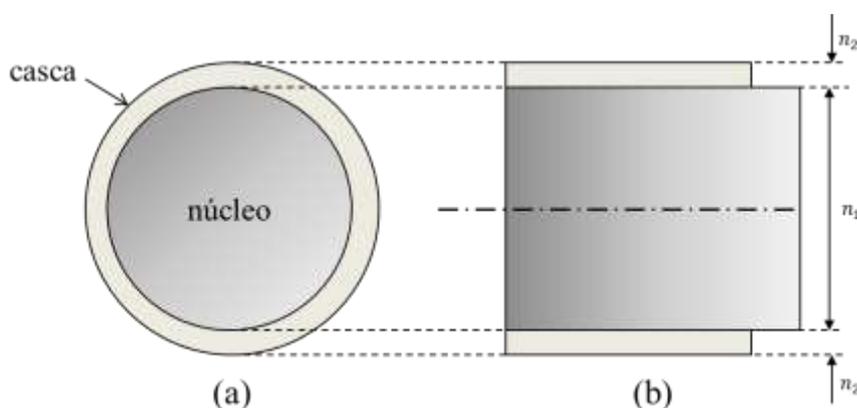


Figura 9– (a) Seção transversal e (b) perfil de índice de refração *step-index*
Fonte: adaptada de [37].

Com intuito de realizar uma investigação numérica e experimental do sensor a ser fabricado, adotou-se uma geometria tal como a ilustrada na Figura 10. Observa-se o comprimento da região de detecção, l , na região central da fibra e a casca removida, no sentido longitudinal, deixando o núcleo exposto e, sobre esta superfície, faz-se a deposição de uma camada fina de metal. Este tipo de configuração foi utilizado por permitir um fácil acoplamento entre a fonte luminosa e o detector óptico.

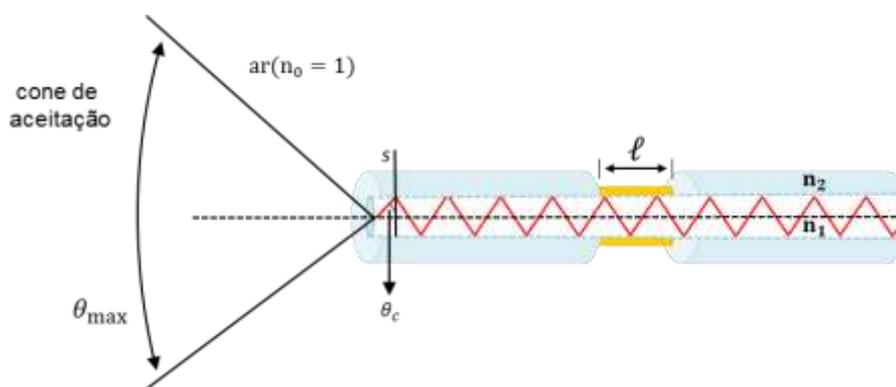


Figura 10– Ilustração do sensor SPR em fibra óptica polimérica.
Fonte: elaborada pelo autor.

O cone de aceitação ilustrado na face da fibra óptica na Figura 10 é dependente da abertura numérica (AN) da fibra, definindo o ângulo máximo de aceitação do feixe luminoso que determina a propagação da energia luminosa ao longo do núcleo, expressa por θ_{\max} na Equação (18) [37].

Um das condições para a excitação dos plásmons de superfície é incidir um feixe de luz p -polarizado na interface núcleo-casca, pelo fenômeno de reflexão interna total. Isso ocorre quando um feixe luminoso incide sobre uma superfície S de separação entre dois meios, saindo de um meio mais denso, ou seja, com maior índice de refração, para um meio menos denso, desde que o ângulo de incidência seja maior que o ângulo crítico, θ_c , e menor que 90° , de acordo com a Lei de Snell, como mostra a Equação (15) com n_1 corresponde ao índice de refração do meio 1 (núcleo da fibra) e n_2 ao índice de refração do meio 2 (casca da fibra) [37–39].

$$\theta_c = \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (15)$$

Conforme as especificações da fibra em estudo dadas na Tabela 1 e aplicando a Equação (15), o ângulo crítico é $\theta_c \approx 71^\circ$. Este ângulo garante a reflexão interna total resultando no confinamento da luz na interface núcleo-casca.

O ângulo de Ressonância de Plásmons de Superfície, (θ_{SP}), é obtido pela Equação (3) desde que seja satisfeita a condição da Equação (16) [40]:

$$\theta_c < \theta_{SP} < \frac{\pi}{2} \quad (16)$$

Admite-se na Equação (16) a condição de que o ângulo de ressonância seja maior que o ângulo crítico, θ_c , obtido pela Equação (15) e menor que $\frac{\pi}{2}$, sendo este o intervalo que abrange todos os modos guiados no núcleo da fibra óptica [40].

De acordo com a óptica geométrica, só haverá excitação da fibra por um feixe luminoso quando o raio luminoso penetrar no núcleo sem que haja perda de potência para a casca. Isto é possível respeitando-se um ângulo θ_1 em relação ao eixo longitudinal. Com a mudança dos índices de refração do meio externo (por exemplo, o ar) para o meio interno (núcleo), o raio sofre um pequeno desvio, com um ângulo chamado θ_2 . Esta condição garante que o feixe de luz transmitido seja

totalmente confinado pelo núcleo através do fenômeno de reflexão interna total. Como a estrutura em estudo trata-se de uma geometria cilíndrica, com seção transversal circular, esse ângulo máximo que se propaga no núcleo pode ser calculado em todo o seu eixo longitudinal. [38].

As Equações (17) e (18) apresentam o cálculo da abertura numérica (AN) e do ângulo máximo de captação de energia luminosa na entrada da fibra óptica (θ_{\max}), respectivamente.

$$AN = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (17)$$

$$\theta_{\max} = \text{sen}^{-1} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (18)$$

A abertura numérica para esta fibra é de 0,51 e o ângulo de aceitação máximo é de 30°. O ângulo crítico discutido anteriormente apresenta uma dependência com a abertura numérica e o comprimento de onda da luz injetado na fibra. Vale ressaltar que este parâmetro é de suma importância, pois indica a quantidade de energia que pode ser captada pela fibra e a eficiência do acoplamento óptico entre a fonte luminosa e o núcleo. Além destes aspectos, também são considerados estudos quanto ao cálculo de dispersão, a quantidade de modos de propagação, entre outros [39].

3.2 Caracterização Numérica do Sensor Óptico SPR

Todos os gráficos obtidos para a caracterização numérica do sensor SPR em fibra óptica foram simulados no *software* MATLAB®, extraindo os dados a partir das equações de multicamadas de Fresnel para filmes finos metálicos, como detalhado na seção 2.5. O arranjo de multicamadas foi constituído de três camadas: meio 1 substrato óptico, composto de PMMA, a camada 2 é o filme fino metálico de ouro (Au) e o meio 3 consiste no analito a ser mensurado, com índice de refração igual a 1,333 (água destilada).

Para a caracterização numérica do sensor óptico SPR, utilizou-se o banco de dados disponível em [41], que dispõe das variações de índices de refração em função do comprimento de onda entre 400 nm e 1000 nm. No algoritmo utilizado para a caracterização numérica, fixou-se o ângulo de incidência em 71° para o modo de interrogação espectral.

A Figura 11 ilustra as curvas de reflectância (de 0 a 1) obtidas em função do comprimento de onda ressonante com variação de 400 nm a 1000 nm, para cada valor de espessura do filme fino metálico entre 20 nm e 100 nm.

Pela Tabela 2, verificam-se os valores de FWHM, do ponto de refletividade mínimo e da assimetria de todas as espessuras simuladas. A curva que apresentou os melhores resultados, levando em consideração FWHM, o mínimo de refletividade e a assimetria foi a curva correspondente à espessura de 60 nm. Portanto, adotou-se este valor de espessura para a simulação e fabricação do sensor.

Tabela 2– Valores de FWHM e ponto mínimo de refletividade para variações das espessuras dos filmes finos metálicos.

Espessura do filme fino	FWHM (nm)	Ponto de refletividade mínimo	Assimetria
20 nm	-	-	-
30 nm	-	-	-
40 nm	125	0,235	1,2245
50 nm	81	0,029	1,1353
60 nm	59	0,034	1,0958
70 nm	48	0,300	1,0776
80 nm	37	0,5279	1,0590
90 nm	33	0,7104	1,0532
100 nm	30	0,8181	1,0475

Os valores de FWHM, mínimo de refletividade e assimetria que estão ausentes em algumas espessuras metálicas devem-se ao fato da não ocorrência do fenômeno, como é o caso das espessuras de 20 e 30 nm.

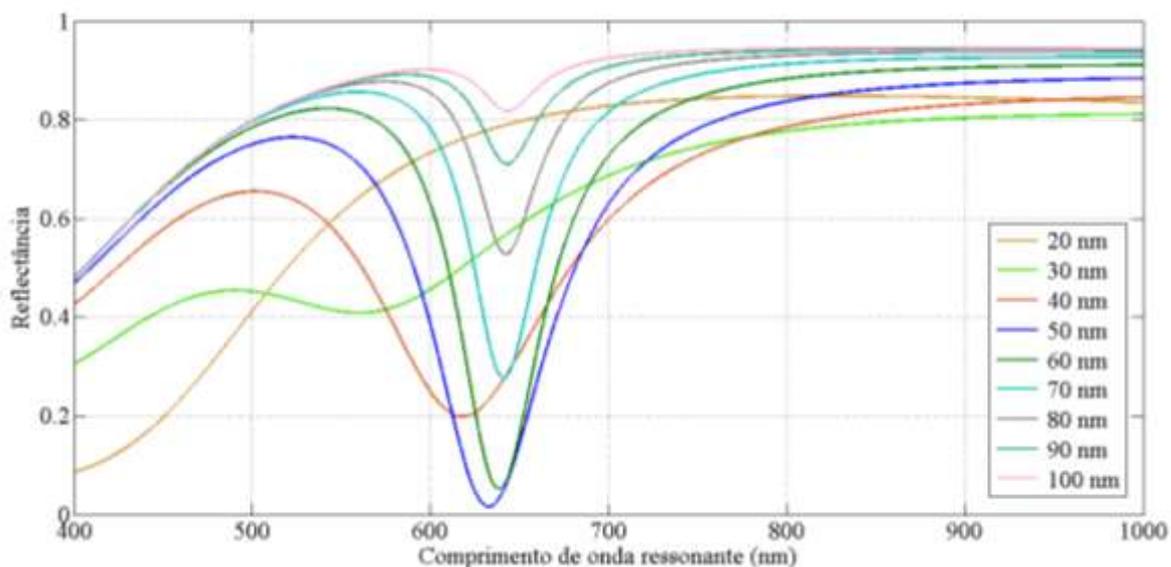


Figura 11– Análise numérica da reflectância em função do comprimento de onda, utilizando o modo de interrogação espectral e com variação da espessura metálica.

Fonte: elaborada pelo autor.

Sabendo-se a espessura do filme fino metálico e mantendo esse valor fixo no algoritmo de simulação, foi determinado o ponto de operação do sensor ou o comprimento de onda ressonante para detecção do analito em estudo. A Figura 12 ilustra a curva obtida e com ponto de operação do sensor próximo a 640 nm, o que se espera na caracterização experimental utilizando o modo de interrogação espectral (WIM).

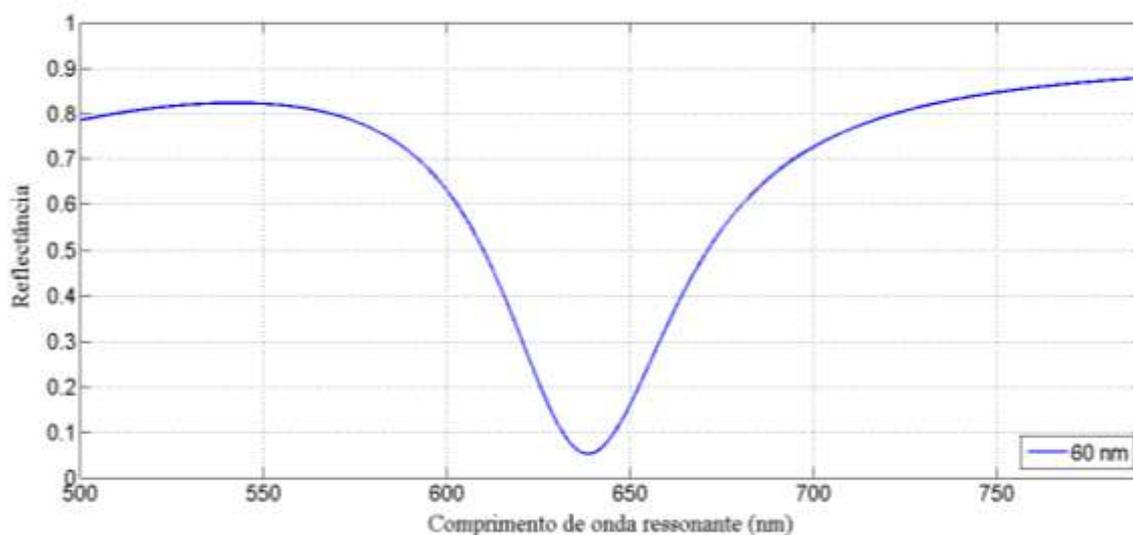


Figura 12– Ponto de operação do sensor óptico SPR em fibra óptica polimérica utilizando o modo de interrogação espectral.

Fonte: elaborada pelo autor.

De acordo com o comprimento de onda ressonante obtido, foram realizadas simulações mantendo seu valor constante no algoritmo, para investigar o ângulo de ressonância para a detecção do analito, conforme mostra a Figura 13. Nota-se que o ângulo de ressonância está dentro da condição exposta na Equação 16, caso contrário, não haveria o acoplamento dos fótons com os plásmons de superfície. Esta simulação servirá de norte para a investigação experimental do modo de interrogação angular (AIM).

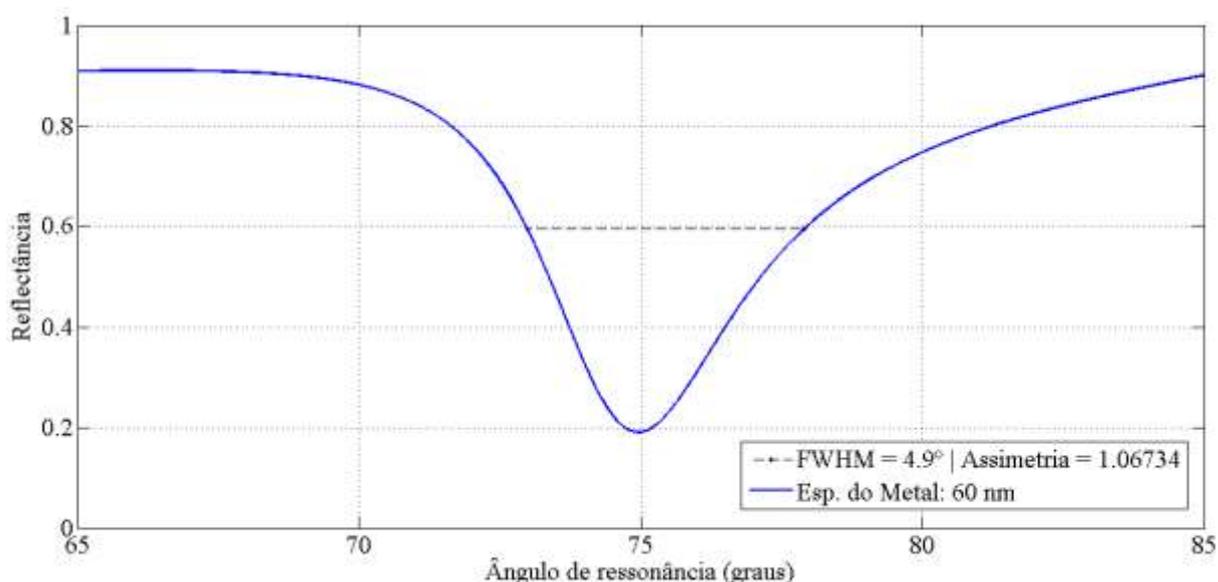


Figura 13– Curva da reflectância em função do ângulo de ressonância, utilizando o modo de interrogação angular com comprimento de onda fixo em 640 nm.
Fonte: elaborada pelo autor.

Como mostra a Figura 13, no modo de interrogação angular, com comprimento de onda fixado em 640 nm, foi obtido um ângulo de ressonância em 75°, com largura da curva 4,9° e uma assimetria de 1,06734.

3.3 Fabricação do Sensor Óptico SPR em Fibra Óptica

A fabricação da região sensora em fibras ópticas é feita com a remoção da casca, a fim de deixar o núcleo exposto para a deposição de um filme fino metálico, proporcionando a interação dos fótons incidentes com os plásmons de superfície. Na literatura, existem algumas formas de realizar este processo, como por polimento [5], [7], utilizando ferramentas como estiletes e por ataque químico [12].

Em [12], foi realizado um estudo da influência dos processos utilizados por diversas literaturas para a remoção da casca da fibra óptica, com o qual foi

concluído que o ataque químico preserva a simetria da estrutura cilíndrica da fibra sem perder suas propriedades, além de apresentar baixo custo.

Para a realização da fabricação do sensor SPR em fibra óptica polimérica foi utilizado um instrumento desencapador (Figura 14), destinado à retirada da camada protetora de fibras ópticas, e que oferece, além desta função, um cortador de fibra. Este instrumento permitiu cortar as extremidades da fibra óptica, com comprimento total de 9 cm.



Figura 14 – Desencapador e cortador de fibras ópticas.
Fonte: elaborada pelo autor.

A retirada da casca da fibra foi obtida através do processo de ataque químico desenvolvido por integrantes do grupo de Sensores e Biossensores Ópticos para Aplicações Biológicas do IFPB, com maiores informações em [42]. Para isso, foi necessário utilizar duas soluções químicas, sendo elas, acetona pura (99,77%) e álcool isopropílico (99, 92%), com 10 ml de cada substância misturados em um recipiente, no qual, posteriormente, a região sensora da fibra foi submersa, durante um intervalo de tempo de 8 minutos, garantindo a retirada dos 40 μm de casca, conforme [12,42]. Realizou-se ainda, outros experimentos para a remoção da casca, com um tempo superior a 8 minutos, comprovando que, após 8 minutos, a fibra começa se despedaçar facilmente. Como os materiais que constituem a fibra óptica reagem facilmente com as substâncias utilizadas na remoção da casca, somente a região sensora ficou exposta e as demais regiões isoladas com uma fita resistente. Na Figura 15, é mostrada a fibra após o processo de descascamento, com o núcleo exposto para a consequente deposição do filme fino metálico.

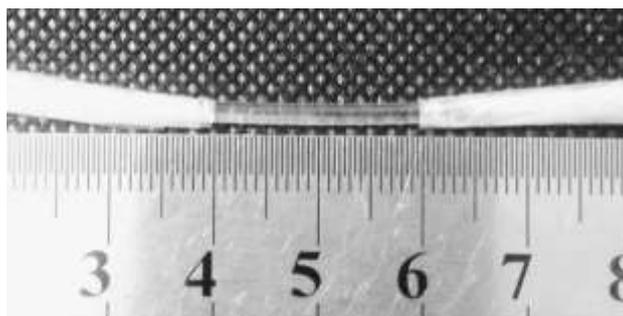


Figura 15– Região sensora da fibra protegida para a realização do processo de ataque químico.

Fonte: elaborada pelo autor.

Em seguida, a região que sofreu o processo do ataque químico é preparada para a deposição do filme fino metálico de ouro (Au) com aproximadamente 60 nm de espessura. Foi utilizada uma máquina de Pulverização Catódica ou *Sputtering* (K550X *Sputter Coater*, exposta na Figura 16), que permite a deposição do filme fino através do bombardeamento de partículas carregadas (íons de argônio, geralmente) em um alvo sólido que possui o material a ser depositado no substrato. Assim, a espessura do filme fino metálico pode ser estimada por meio da corrente elétrica das partículas carregadas e do tempo de deposição [43]. Este equipamento foi disponibilizado pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB) fazendo parte do Departamento de Engenharia dos Materiais.

Na Figura 17 é visualizado o gráfico da respectiva máquina para deposição com taxa de deposição (nm/minuto) em função da corrente de deposição (nm/minuto).



Figura 16– Máquina utilizada para a deposição do filme fino metálico.

Fonte: elaborada pelo autor.

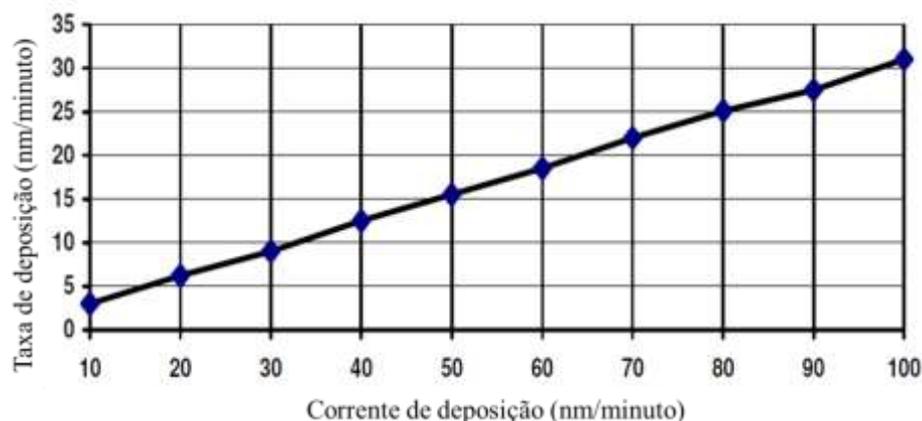


Figura 17– Taxa de deposição de pulverização catódica utilizando Ouro.
Fonte: [43].

O processo de deposição na estrutura cilíndrica da fibra óptica não foi uniforme, uma vez que a máquina deposita o metal em posições fixas, pré-determinadas pelo operador, não se utilizando de um sistema giratório para este fim.

Observa-se na Figura 18 a região do núcleo coberta pela camada metálica de ouro com aproximadamente 60 nm de espessura para a realização dos testes.



Figura 18– Fibra óptica de plástico revestida com Ouro.
Fonte: [42].

Após a deposição do filme fino metálico, foi realizado o polimento das extremidades da fibra, com o auxílio de um *kit* de polimento de fibra POF (*Industrial Fiber Optics Inc.*, [44]), seguindo algumas instruções: após cuidadosamente ter feito o corte em 90° das extremidades com o uso de um alicate, foi colocado o papel de polimento 2000-grit, visto na Figura 19 (a) em uma superfície dura e plana e acrescentado um pouco de água no papel do polimento. Com a fibra óptica a 90° em relação à superfície de polimento, fez-se o polimento da fibra obedecendo a um movimento padrão em formato de “8”, conforme ilustrado na Figura 20 [44], fazendo

um ciclo de 20 vezes como indicado ou até perceber que a fibra não apresenta arranhões. O processo foi finalizado quando, visualmente, a região polida encontrava-se totalmente plana. Neste processo, é importante atentar-se a manter a fibra perpendicular ao papel de polimento durante o movimento, para garantir um acabamento perfeito.

Posteriormente, foi utilizado outro papel polidor de 3 μm , exibido na Figura 19 (b), colocado sobre uma superfície dura e plana, onde foi feito o mesmo procedimento relatado anteriormente. O processo foi realizado nas duas extremidades de fibra, com o intuito de melhorar o acoplamento e a captação do sinal na entrada e saída do sistema.

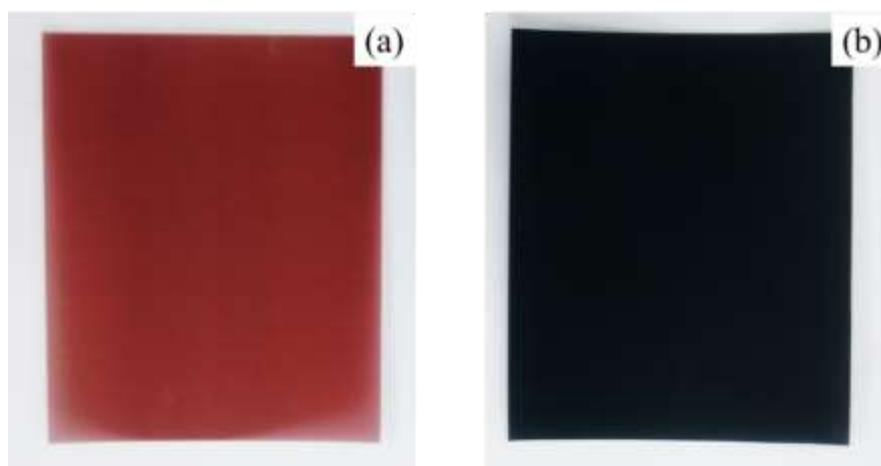


Figura 19– Papel de polimento 2000-grit (a) e papel de polimento de 3 μm (b).
Fonte: elaborada pelo autor.

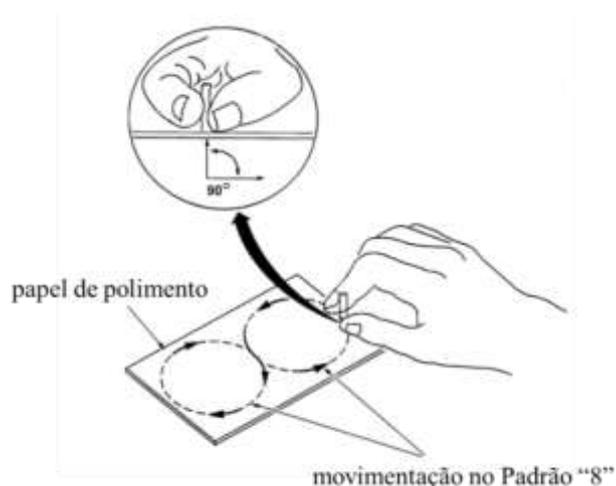


Figura 20– Padrão “8” para polimento da fibra óptica de plástico.
Fonte: [44].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo, serão detalhados os *setups* dos modos de interrogação angular e espectral utilizados na investigação do funcionamento do sensor SPR em fibra óptica multimodo. Também serão expostos os resultados obtidos para detecção da solução aquosa de interesse, bem como, uma breve discussão dos resultados e os problemas encontrados na realização da análise experimental.

4.1 Resultados Obtidos Utilizando o Modo de Interrogação Angular

O *setup* óptico é mostrado na Figura 21 com seu diagrama ilustrativo na Figura 22 para investigação experimental do sensor óptico SPR no modo de interrogação angular (AIM). Os testes foram realizados no Laboratório de Fibras Ópticas do IFPB.

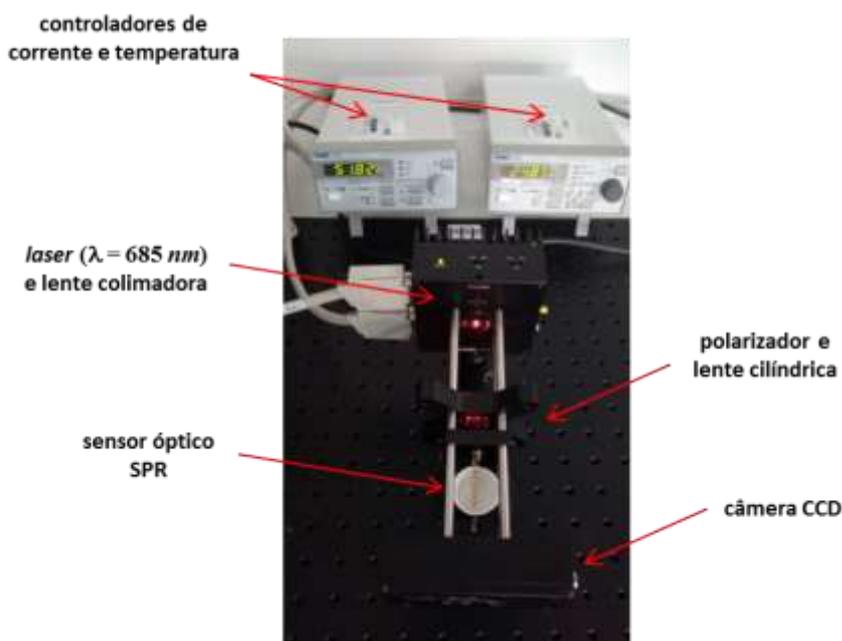


Figura 21 – *Setup* do modo AIM utilizado.
Fonte: elaborada pelo autor.

Como visto na Figura 22, os componentes foram fixados em uma mesa óptica através de postes com parafusos. Essa fixação é necessária para que não ocorra nenhum problema no momento da realização dos testes, já que o alinhamento óptico é essencial para a obtenção dos resultados. Como entrada, foi transmitido um feixe de luz monocromática com comprimento de onda de 685 nm (Laser HL6750MG,

Thorlabs), disponível no laboratório, de comprimento de onda de 685 nm, próximo ao do resultado numérico de 640 nm.

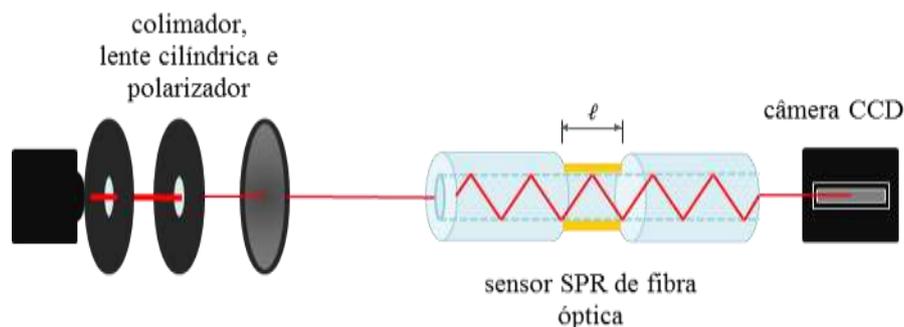


Figura 22 – Diagrama ilustrativo do *setup* experimental no modo AIM.
Fonte: elaborada pelo autor.

Para o perfeito funcionamento deste dispositivo, é indicado pelo fabricante o controle de temperatura entre -10 e $+70$ °C e corrente elétrica de 75 mA. Além disso, foram utilizados dois controladores, um de temperatura e outro de corrente (TED200C e LDC205C, respectivamente, Thorlabs). Após a configuração do laser e sabendo que seu feixe torna-se divergente ao longo da distância, é necessária a óptica de colimação, tornando os feixes paralelos entre si e restringindo o feixe luminoso na entrada da fibra óptica. Para isso, foi utilizada uma lente colimadora (C230TMD-B, Thorlabs) que dispõe das seguintes especificações: abertura numérica $AN = 0,55$, distância focal $f = 4,51$ mm e faixa de operação entre 600-1050 nm. Na Figura 23, é mostrado o caminho do feixe ao passar por um colimador semelhante ao utilizado.

Foi empregado, após a lente colimadora, um filtro polarizador (PRINZ 49 mm JPAN/504) para atender às condições de ressonância, mantendo o feixe p -polarizado. Em seguida, foi posicionado o sensor óptico SPR e, na extremidade do lado receptor, foi posicionada uma câmera CCD (LC1- USB 2.0 CCD *Line Camera*, Thorlabs) com faixa espectral que varia de 350-1000 nm, 3000 pixels e tempo de integração CCD de $1 \mu\text{m}$ a 200 ms. Esta câmera foi conectada a um computador para a visualização gráfica dos dados obtidos.

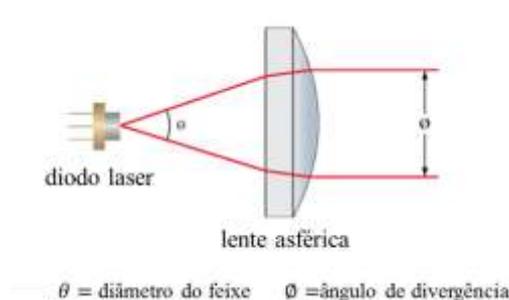


Figura 23 – Caminho óptico do feixe luminoso passando por um colimador.
Fonte: [45].

Um problema inicialmente encontrado na realização dos experimentos foi a falta de uma célula de fluxo para a circulação da solução aquosa (analito), o que facilitaria sua manipulação. Uma alternativa encontrada foi a confecção de uma célula para o sensor, não automatizada. Esta célula não apresenta sistema de circulação do analito nem para a retirada do mesmo, o que demandava tempo para cada teste. Frente a este problema, outro que pode ser citado foi a fixação dos componentes ópticos para que houvesse o acoplamento da energia do feixe luminoso com os plásmons de superfície, o que demandou mais algum tempo para que efetivamente fosse obtido um resultado consistente do fenômeno SPR.

Após solucionar os fatos mencionados acima, os testes foram realizados adotando os seguintes passos, vistos no diagrama da Figura 24:



Figura 24 – Diagrama dos passos executados para a obtenção dos resultados.
Fonte: elaborada pelo autor.

Como observado no diagrama, primeiramente, sem a presença de um analito na região sensora, estando apenas em contato com o ar, para servir de nível de referência, é armazenado o seu espectro e, após a gravação desses dados, é feita a imersão de toda a região sensora utilizando 7 ml de analito (água destilada), deixando a região sensora totalmente submersa, para a detecção e medição do sinal de saída pelo espectrômetro.

Os dados foram extraídos e analisados através da divisão dos valores medidos com o analito sobre os valores medidos com o ar, obtendo-se a primeira evidência do fenômeno de ressonância de plásmons de superfície. A fim de eliminar ruídos destrutivos, advindo de vibrações mecânicas tanto na fibra como nos componentes, flutuações na potência do laser, entre outros, Utilizou-se um filtro digital de média móvel com intuito de suavizar ruídos aparentes na curva SPR resultante. A equação de diferença para implementação é expressa na Equação 19.

$$y[n] = \frac{1}{M} \sum_{k=0}^{M-1} x[n - k] \quad (19)$$

Na qual, M representa o número de atraso do filtro e k é o número de amostra.

A Figura 25 apresenta a curva SPR suavizada com $M = 15$ atrasos, com reflectância em função ângulo de ressonância.

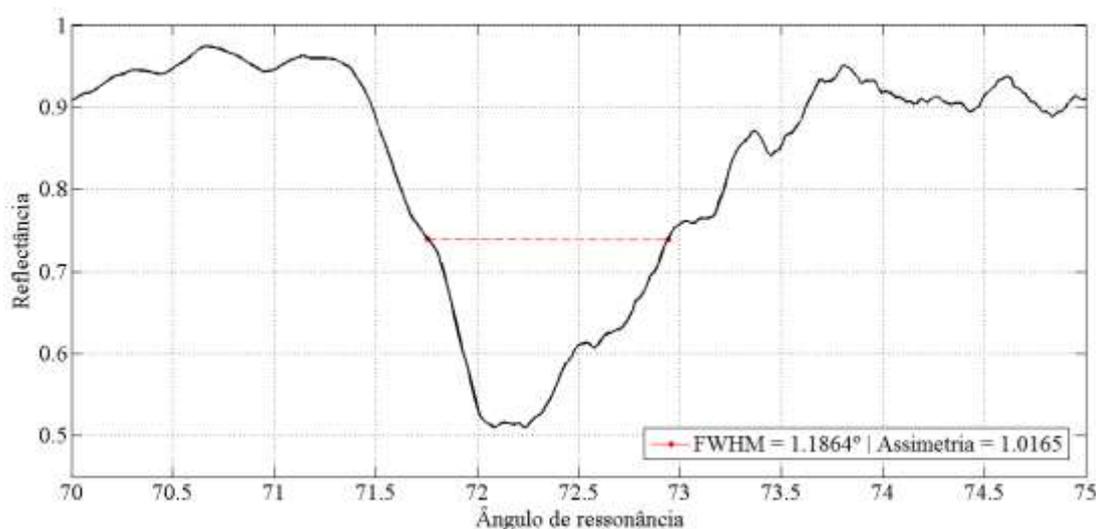


Figura 25 – Curva obtida experimentalmente no modo de interrogação angular.
Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 25 evidencia o acoplamento de uma pequena faixa angular dos fótons com os plásmons de superfície na faixa de $\theta_{SP} = 72^\circ$, com largura da curva (FWHM) em $1,1864^\circ$ e assimetria em $1,0165$.

A Figura 26 ilustra a curva obtida numericamente para comparação com o resultado obtido experimentalmente, lembrando que a teoria considera apenas uma única reflexão na região sem sora, o que não se pode garantir na fibra óptica multimodo com inúmeras reflexões.

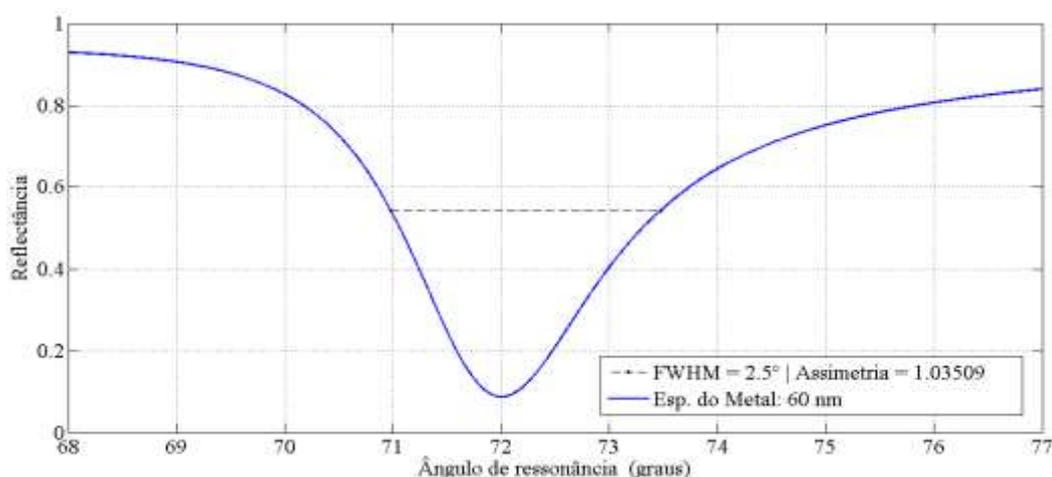


Figura 26 – Curva numérica com o comprimento de onda de 685 nm.

Fonte: elaborada pelo autor.

No entanto, fazendo uma comparação das duas curvas, observa-se que o ponto de operação ou ângulo de ressonância da curva obtida experimentalmente está em concordância com a simulação numérica e com a Equação (3), que calcula o θ_{SP} , cujo ponto de refletividade mínimo da curva obtida na Figura 25 ocorre em $0,5$.

4.2 Resultados Obtidos Utilizando o Modo de Interrogação Espectral

A montagem do *setup* para caracterização no modo de interrogação espectral foi realizada em parceria com a Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no Laboratório de Espectroscopia Óptica do Departamento de Física, que disponibilizou todo o aparato necessário para o desenvolvimento experimental desta etapa do trabalho.

De início, as fontes luminosas disponíveis foram caracterizadas para a realização dos testes. Na Figura 27, é mostrada a distribuição espectral do LED de luz branca (LEDWE-15, Thorlabs) com faixa de comprimento de onda entre 430 nm e 660 nm.

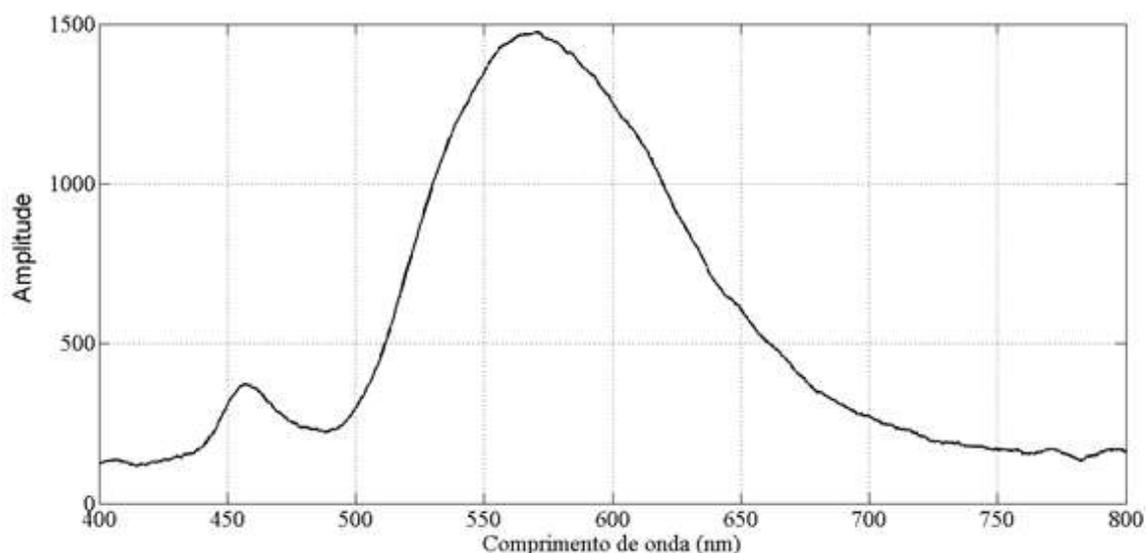


Figura 27 – Distribuição espectral do LED de luz branca.
Fonte: elaborada pelo autor.

Desse modo, observa-se que o LED utilizado não atende à aplicação desejada, pois sua emissão decai na faixa de comprimento de onda em que se espera a ocorrência do fenômeno, isto é, em 640 nm.

Após esta observação, foram realizados testes para a verificação do fenômeno SPR, no entanto, não foram obtidos resultados satisfatórios entre os comprimentos de onda esperados na faixa de 600 a 700 nm, como mostra a Figura 28.

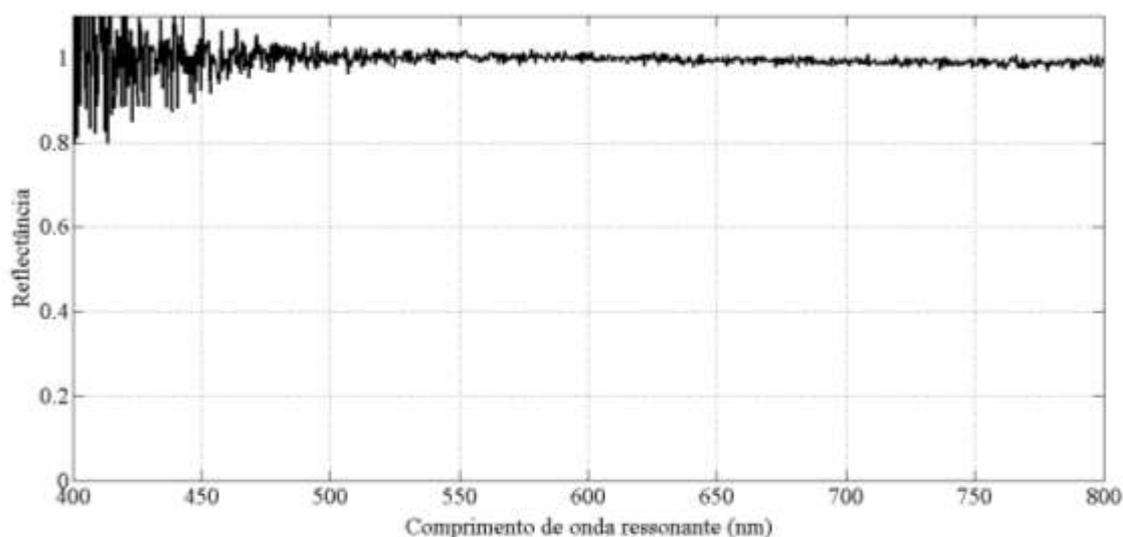


Figura 28 – Resultado obtido utilizando o LED de luz branca no modo de interrogação espectral.

Fonte: elaborada pelo autor.

Desta forma, optou-se por utilizar outra fonte luminosa que fornecesse uma faixa de operação maior. Diante disso, fez-se a aquisição de uma lâmpada dicróica ou halógena, facilmente encontrada em comércios populares de eletrônicos. Com os devidos ajustes, foi caracterizado o espectro de distribuição da fonte luminosa, considerando o caminho óptico do feixe luminoso sem o uso de nenhum componente óptico a uma distância de 30 cm do espectrômetro, evitando a saturação do mesmo. O espectro da lâmpada em estudo pode ser visto na Figura 29, com faixa de operação nos comprimentos de onda de 500 nm a 1000 nm. A distância total para medição do espectro da lâmpada dicróica foi 30 cm considerando a saída do feixe luminoso até a entrada do espectrômetro. O detector utilizado é um espectrômetro óptico apresentado no Apêndice C (USB2000 + VIS-NIR, Ocean Optics). O espectrômetro foi ligado a um computador para a extração dos dados.

Após a escolha da lâmpada, investigou-se quais componentes ópticos seriam empregados, as posições de cada elemento na mesa óptica, tais como, a posição do polarizador, do sensor óptico e do espectrômetro, o que demandou um tempo de preparação para a posterior obtenção dos resultados, visto que, qualquer variação das distâncias dos componentes ópticos modificaria a forma de acoplamento do feixe do sensor óptico para o detector.

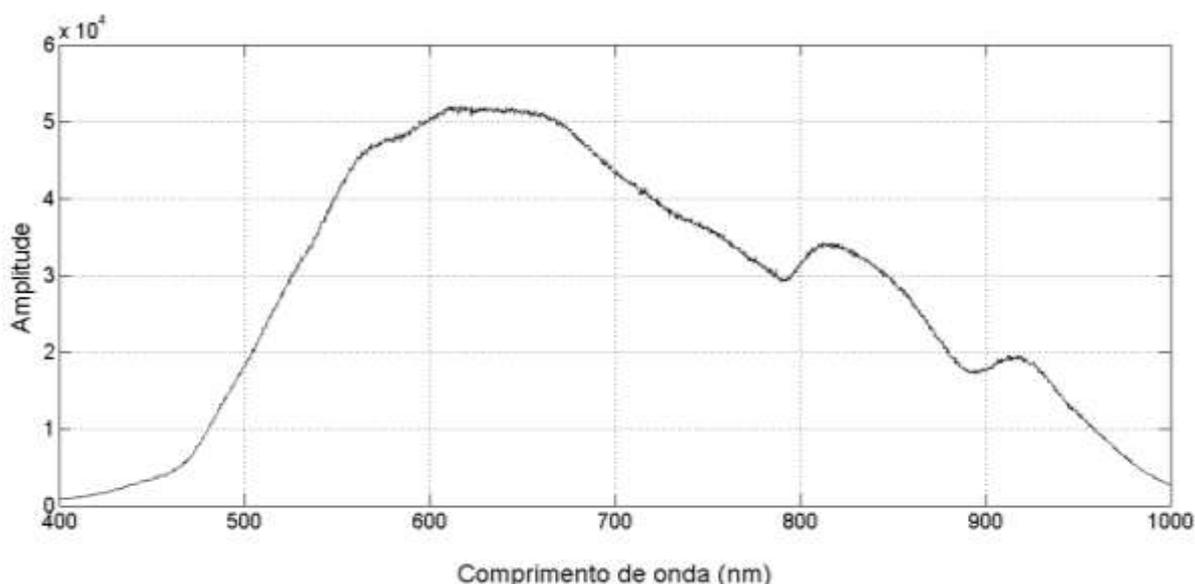


Figura 29 – Espectro de distribuição da lâmpada dicróica.
Fonte: elaborada pelo autor.

Sabendo que a luz branca da lâmpada possui um feixe altamente divergente, optou-se por focalizar a saída do feixe na entrada da fibra óptica. Para isso, foi inserida uma íris no ambiente de testes para limitar o feixe de luz, e em seguida, um focalizador e polarizador (para que apenas feixes p -polarizados incidissem na região sensora). Com isso, garantiu-se o ponto focal do feixe na entrada de uma das extremidades da fibra óptica, sendo acoplado na outra extremidade o detector óptico.

A Figura 30 apresenta a vista superior do *setup* para a realização dos testes no modo de interrogação espectral. Um diagrama ilustrativo deste experimento é mostrado na Figura 31. O laboratório onde foram realizados os testes possui climatização e sua temperatura é em torno de 20 °C. O feixe luminoso foi focalizado na extremidade da entrada da fibra na interface núcleo-casca. Todos os componentes ópticos estão fixados na mesa óptica.

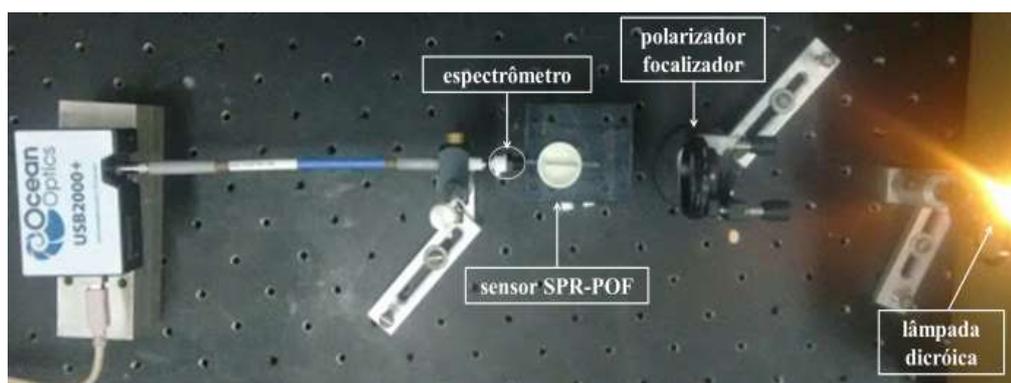


Figura 30 – *Setup* utilizado na realização dos testes experimentais para o modo de interrogação espectral.

Fonte: elaborada pelo autor.

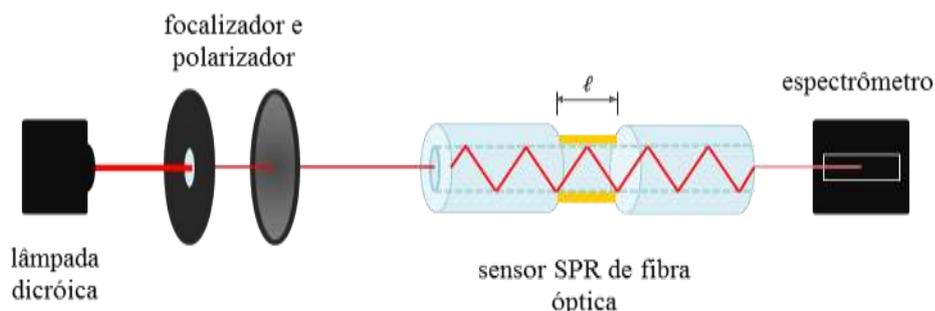


Figura 31 – Diagrama de blocos do *setup* de um sensor SPR em fibra óptica, empregando o modo WIM.

Fonte: elaborada pelo autor.

Diversos testes foram realizados nos três primeiros meses de estudo, utilizando o modo de interrogação espectral, obtendo alguns resultados que não apresentaram nenhuma variação ou demonstração do fenômeno SPR.

Os procedimentos experimentais para os modos AIM e WIM são os mesmos, como apresentado no diagrama da Figura 24. Primeiramente, é armazenada a intensidade espectral refletida, adotando-se o ar (referência) que estava sobre o recipiente onde é fixado o sensor óptico SPR e, em seguida, é obtida a distribuição espectral refletida do analito de interesse (água destilada), sendo possível verificar a presença do fenômeno SPR. Vale salientar que, a referência do ar, cujo índice de refração é igual a 1, é empregada com o intuito de normalizar todos os espectros do sensor óptico SPR em relação ao analito, visto que, não foi observada a ressonância de plásmons de superfície nestes comprimentos de onda para o índice de refração do ar [2].

Foi verificado após alguns experimentos que quando apenas um dos lados da região sensora era recoberto pelo analito não era visível mudanças na curva. Isto só se tornava evidente quando a região era totalmente submersa pelo analito. Uma média foi aplicada às curvas por meio do próprio espectrômetro para melhorar a relação sinal-ruído.

Conforme ilustrado na Figura 32, foram obtidos resultados satisfatórios do sensor óptico SPR em fibra óptica. Em particular, esse resultado foi visualizado através da interface gráfica do *software* do espectrômetro.

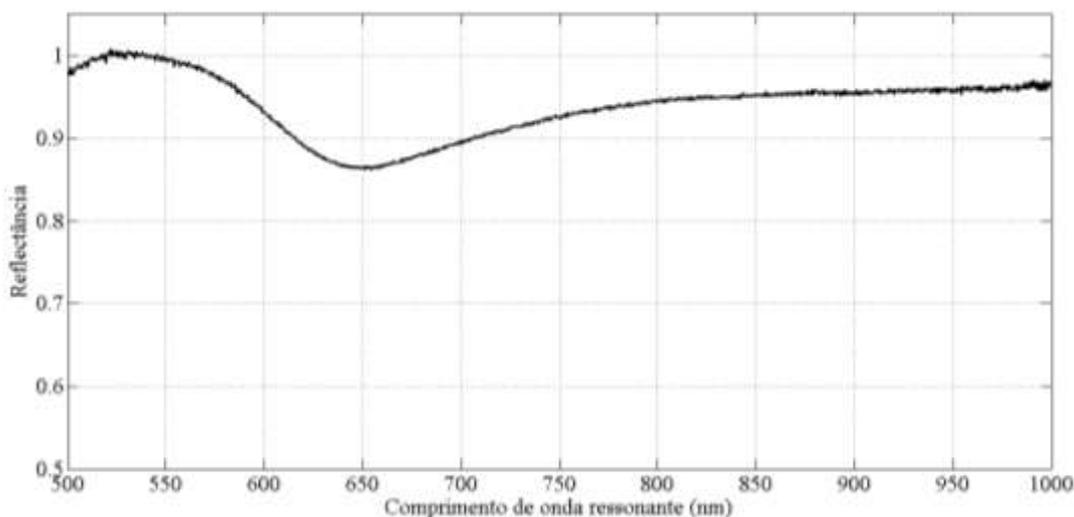


Figura 32 – Curva experimental utilizando modo de interrogação espectral.
Fonte: elaborada pelo autor.

Na Figura 32, constata-se o fenômeno SPR (ampliada na Figura 33) no modo de interrogação espectral, através do acoplamento de uma pequena faixa de comprimentos de onda dos fótons incidentes aos plásmons de superfície na interface metal-dielétrico.

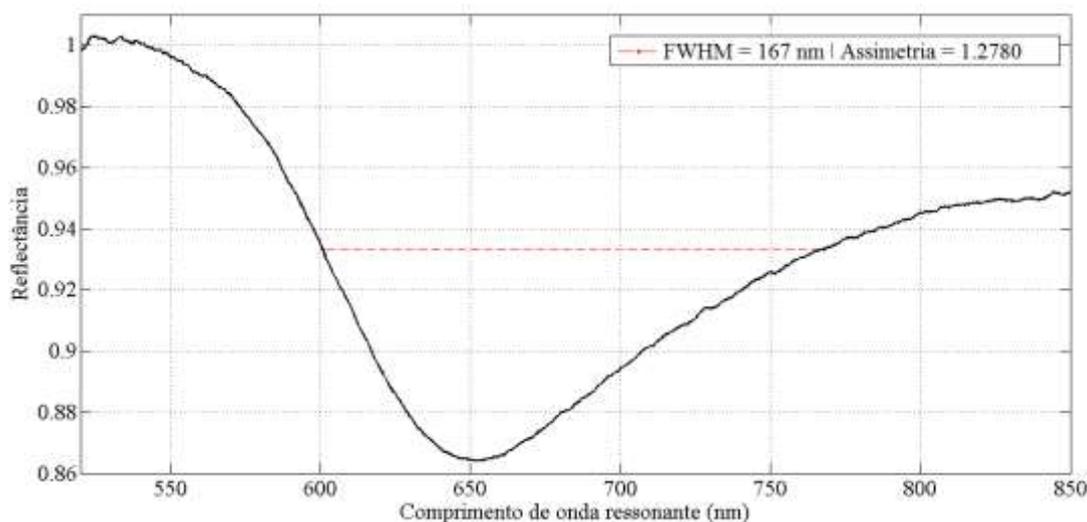


Figura 33 – Curva obtida indicando o fenômeno SPR.
Fonte: elaborada pelo autor.

A Figura 33 mostra a curva SPR cujo ponto de operação está em concordância com o resultado numérico. A assimetria apresentada na curva não era esperada e pode estar relacionada à deposição da camada metálica, o que supostamente não foi uniforme em toda a região cilíndrica da fibra, como explicado anteriormente.

Diante deste resultado, fez-se uma investigação do número de reflexões que ocorrem na região sensora e usando a Equação (20) [2], podendo-se estimar o número de reflexões nos ângulos (θ) 71° , 75° , 80° , 85° e 90° para um comprimento de região sensora $l = 20$ mm e diâmetro da fibra em estudo $D = 1,96$ mm.

$$N_{\text{ref}} = \frac{l}{D \times \tan(\theta)} \quad (20)$$

Tabela 3 – Valores calculados para o número de reflexões.

Comprimento da região sensora	Ângulo de incidência				
	71°	75°	80°	85°	90°
20 mm	3,513 \approx 3	2,734 \approx 2	1,799 \approx 1	0,892 \approx 0	0

Observa-se, na Tabela 3, que para quase todos os ângulos ocorre a reflexão do feixe na região sensora e, conseqüentemente, a interação dos fótons com os plásmons de superfície. Com isso, o alargamento da FWHM pode ser devido ao elevado número de reflexões, o que não ocorre nas simulações numéricas apresentadas. Estas simulações apenas consideram uma única reflexão em um único ângulo fixado, garantindo a intensidade máxima de interação fótons-plásmons na interface metal-dielétrico.

A Figura 34 mostra as curvas dos espectros efetivos tendo em vista o número de reflexões para cada ângulo. Desta forma, para a plotagem dos gráficos, considerou-se a análise de multicamadas abordada na seção 2.5, com o ângulo de incidência sendo elevado ao número de reflexões ocorridas na região sensora [2], mostrados na Tabela 3.

Constata-se, pela Figura 34, a influência do número de reflexões na região sensora, resultando no alargamento da curva, principalmente para o ângulo de 71° , que prevê, pela Tabela 3, $N = 3,513$. Observa-se também que para outros ângulos ocorre um deslocamento para a esquerda, por conseguinte, a variação do comprimento de onda ressonante e um aumento do ponto mínimo de refletividade, porém, a diminuição da FWHM. Isto se explica pelo fato da diminuição do número de reflexões.

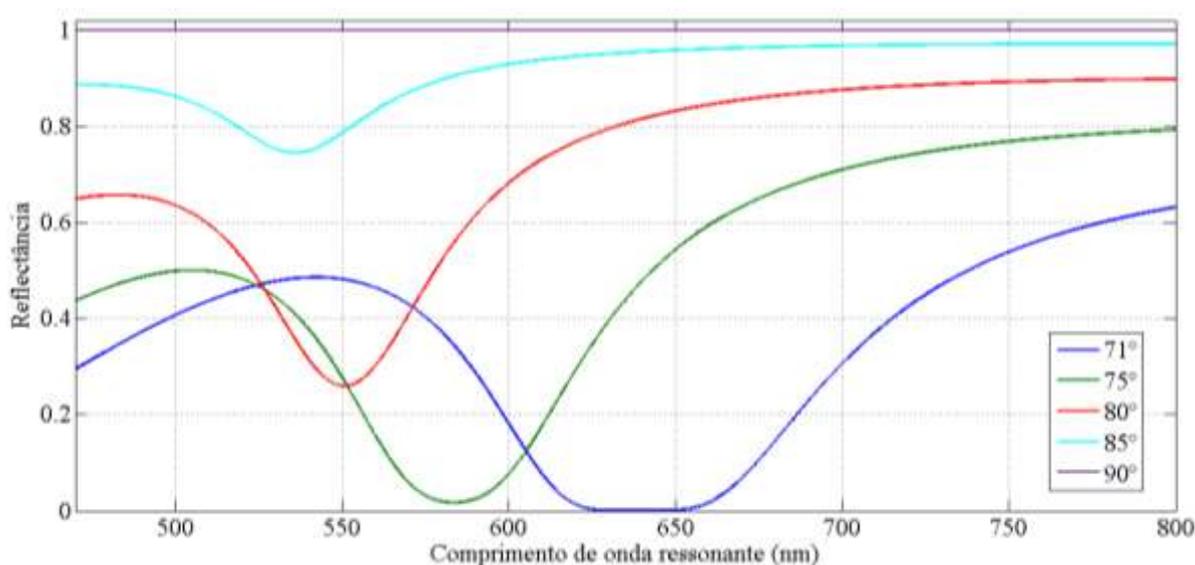


Figura 34 – SPR efetivo considerando o número de reflexões na região sensora.
Fonte: elaborada pelo autor.

Nota-se também, para ângulos próximos ou exatamente iguais a 90° , que o ponto de refletividade aumenta e, exatamente em 90° , o feixe é totalmente transmitido sem reflexão na região sensora, conforme esperado.

Desta forma, afirma-se que uma quantidade de energia luminosa confinada no núcleo não entra em contato com a região sensora, como também alguns outros ângulos indesejados interagem com os plásmons de superfície, o que influencia na obtenção do resultado de saída do sensor.

A fim de medir a sensibilidade do sensor, foram realizados alguns testes experimentais com outra solução de índice de refração diferente, o álcool, com concentração de 70% e índice de refração 1,358, conforme ilustra a Figura 35.

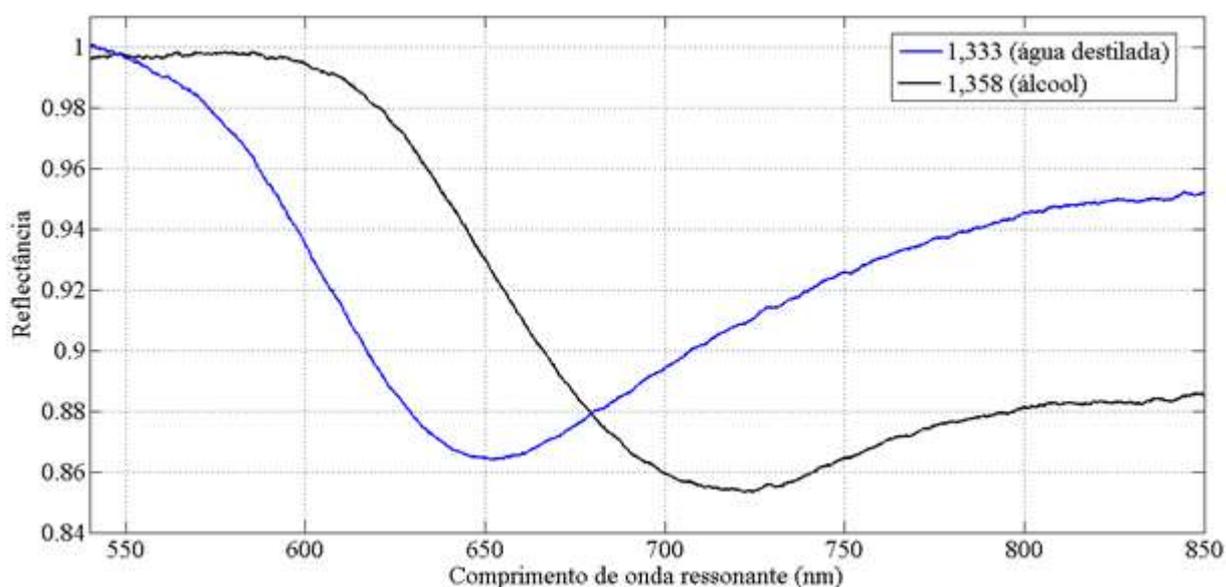


Figura 35 – Curvas experimentais utilizando o modo de interrogação espectral alterando os índices de refração do analito.

Fonte: elaborada pelo autor.

O deslocamento da curva foi manifestado quando houve a mudança do índice de refração, como esperado. Houve uma assimetria de maior relevância para o álcool comparada com a água destilada. Uma hipótese a ser considerada é o fato de que este teste foi realizado sem haver um método de secagem apropriado, não havendo garantias do meio estar totalmente livre de algum resíduo na região sensora ou na célula de fluxo. O teste foi realizado seguindo a sequência de passos já mencionada anteriormente, mas como foi adicionado outro analito após a medição do espectro da água destilada, utilizou-se uma seringa para a retirada de toda a solução, esperando-se cerca de 30 minutos para a realização do teste com álcool.

A sensibilidade calculada para as curvas obtidas na Figura 35 foi 2800 nm/RIU utilizando os pontos de operação 650 e 720 nm para os índices de refração 1,333 e 1,358, da água destilada e álcool, respectivamente.

4.3 Problemas Encontrados

Os constantes ajustes dos componentes, principalmente do sensor óptico, para a realização dos testes tanto no modo de interrogação angular como no modo de interrogação espectral, utilizando o processo de gotejamento foi dificultoso pela ausência de uma célula de fluxo automatizada que pudesse circular o analito na região sensora, o que exigia para cada realização dos testes a retirada do sensor do *setup* para sua limpeza. Mesmo assim, após a retirada do analito era possível visualizar resíduos na região que poderiam comprometer a obtenção dos resultados. Além deste fato, havia problemas com o acoplamento do feixe luminoso após a retirada do sensor tornando-se evidente no modo de interrogação espectral.

Outros fatores também podem ser citados, tais como:

- Falta de conectores para o acoplamento do feixe luminoso-fibra-detector;
- Variações de tensões de alimentação;
- Variação da luminosidade do ambiente, principalmente no modo de interrogação angular;
- Falha no filme fino metálico, pois a máquina de pulverização catódica utilizada para a deposição do filme considera a amostra como uma estrutura planar, o que não garante a homogeneidade ao longo da região sensora;
- Fácil saturação do espectrômetro para a realização dos testes no modo de interrogação espectral, o que demandou alguns meses para a realização de ajustes.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo propôs caracterizar um sensor óptico baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície, empregando uma fibra óptica como substrato para o acoplamento dos fótons-plásmons.

A configuração investigada emprega o modelo de multicamadas de Fresnel, com 3 camadas sobrepostas, sendo a camada 1 o substrato óptico, a camada 2 o filme fino metálico e a camada 3 o analito de interesse.

Os modos de operação do sensor utilizados para operação do sensor foram os modos de interrogação angular e o modo de interrogação espectral. Foi realizada uma investigação numérica nos dois modos de operação (angular e espectral), a fim de determinar a espessura do filme fino metálico e os pontos de operação do sensor. O metal escolhido para constituir a região sensora foi o Ouro por apresentar uma elevada resistência à oxidação. A espessura metálica que apresentou FWHM e ponto de refletividade mínimo ideal foi 60 nm e os pontos de operação do sensor para a detecção do analito com índice de refração 1,333 (água destilada) foi de 75° para o modo de interrogação angular e de 640 nm no modo de interrogação espectral.

A fabricação do sensor foi realizada pelo grupo de pesquisa de Sensores e Biossensores Ópticos para Aplicações Biológicas do IFPB, utilizando o ataque químico para a remoção da casca da fibra óptica, deixando o núcleo totalmente exposto para a deposição do filme fino metálico. A deposição do filme fino, por sua vez, foi realizada com o auxílio da máquina de pulverização catódica do Laboratório de Conformação Mecânica da UFPB.

A investigação experimental do modo de interrogação angular possibilitou a ocorrência do fenômeno SPR com um feixe luminoso fixado em 685 nm, tendo o ponto de operação do sensor em 72° (ângulo de ressonância), porém, para a continuidade destes testes, era necessário um mecanismo que garantisse quais ângulos estariam sofrendo a reflexão interna total na fibra.

Por este motivo, utilizou-se o modo de interrogação espectral e os resultados obtidos apresentaram boa concordância no que diz respeito ao ponto de operação do sensor encontrado numericamente, porém, apresentaram aumento na refletividade e no valor de FWHM.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, abre-se um leque para as sugestões de aprimoramento do projeto como, por exemplo, realizar um estudo experimental da influência do comprimento da região sensora, do diâmetro do núcleo da fibra óptica, do número de modos de propagação, da faixa de operação do sensor, da utilização de outros índices de refração de analito, de outras alternativas de configuração para o sensor, dentre outras, para a verificação de melhorias na relação sinal-ruído e na sensibilidade do sensor.

Com base nas investigações que foram realizadas ao longo do trabalho, é possível prever um futuro promissor na utilização das fibras ópticas como substrato em sensores ópticos SPR, por possibilitarem miniaturização de dispositivos e integração com plataformas para sensores SPR e outros dispositivos optoeletrônicos, resultando em um *“Lab-on-a-chip”* e acesso remoto.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

1. Investigar os efeitos do processo de deposição do filme fino metálico na fibra óptica;
2. Incorporar no sensor óptico SPR um microssistema de análise composto por uma microbomba e uma célula de fluxo;
3. Estudar a influência das reflexões na fibra óptica, bem como, os modos de propagação;
4. Investigar outros tipos de configurações de sensores ópticos SPR;
5. Investigar outros tipos de metais que compõem a região sensora;
6. Analisar o modo de interrogação que apresenta um melhor desempenho para a caracterização do sensor;
7. Estudar a influência das fontes luminosas para a excitação dos plásmons de superfície.

5.2 Trabalho Publicados

M.L.F. Silva, M. Vicente, T. B. Silva, M. F. S. Santiago, T. M. P. Silans, C. S. Moreira, T. Silva, R. M. Santa Cruz. Graphene effect in surface plasmon resonance optical sensors. **Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference**. Paris, 2016.

M.L.F. Silva., et al. Sensor de fibra óptica baseado na ressonância de plasmons de superfície: construção e experimento. XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – **CBEB**, 2016.

ÂPENDICE A

Definição de alguns termos e fenômenos que ocorrem no campo da óptica.

A.1 Ondas eletromagnéticas

O raio luminoso é definido como uma onda progressiva constituída de campos elétricos e magnéticos (onda eletromagnética) sendo uma das maiores contribuições do físico e também matemático Maxwell [49]. O feixe luminoso é composto de raios luminosos cuja direção e sentido são linhas orientadas classificadas como convergente (Figura 36 (a)), divergente (Figura 36 (b)) e paralelo (Figura 36 (c)). [50].

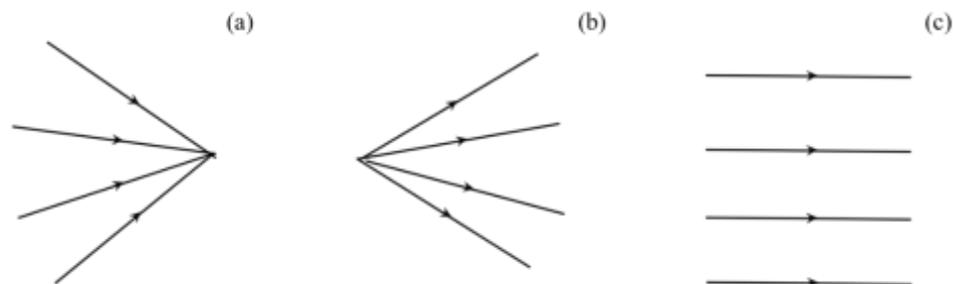


Figura 36 – Raios convergentes (a), raios divergentes (b) e raios paralelos (c).
Fonte: adaptada de [50].

“Os corpos que emitem a luz que produzem são chamados corpos luminosos”. Com base neste conceito, existem as fontes primárias que conseguem emitir e produzir sua própria luz, como exemplo, o sol, as estrelas entre outros corpos, e as fontes secundárias de luz, que recebem e refletem luzes provenientes de outros corpos. Essas fontes podem ser monocromáticas, consistindo em um único comprimento de onda, ou policromáticas, resultantes da superposição de diversas cores de luz com dois ou mais comprimentos de onda, um exemplo, a luz branca [50].

Os meios em que ocorre a transmissão de um feixe luminoso são meios transparentes, translúcidos e opacos. O meio transparente consegue transmitir um feixe de luz sem que haja perda de intensidade, com absorção insignificante, como exemplo, o ar. Os meios translúcidos provocam a diminuição da intensidade luminosa e com isso a falta de nitidez. Meios opacos são meios que não permitem a transmissão do sinal, ou seja, o feixe não consegue se propagar [51].

Os fenômenos ópticos que ocorrem quando um feixe se propaga com raios paralelos em um meio 1, como exemplo o ar, e incidem em uma superfície S de separação de dois meios (com outro índice de refração), são conhecidos como reflexão regular, reflexão difusa, refração regular, refração difusa e absorção da luz, como visto na Figura 37 [50].

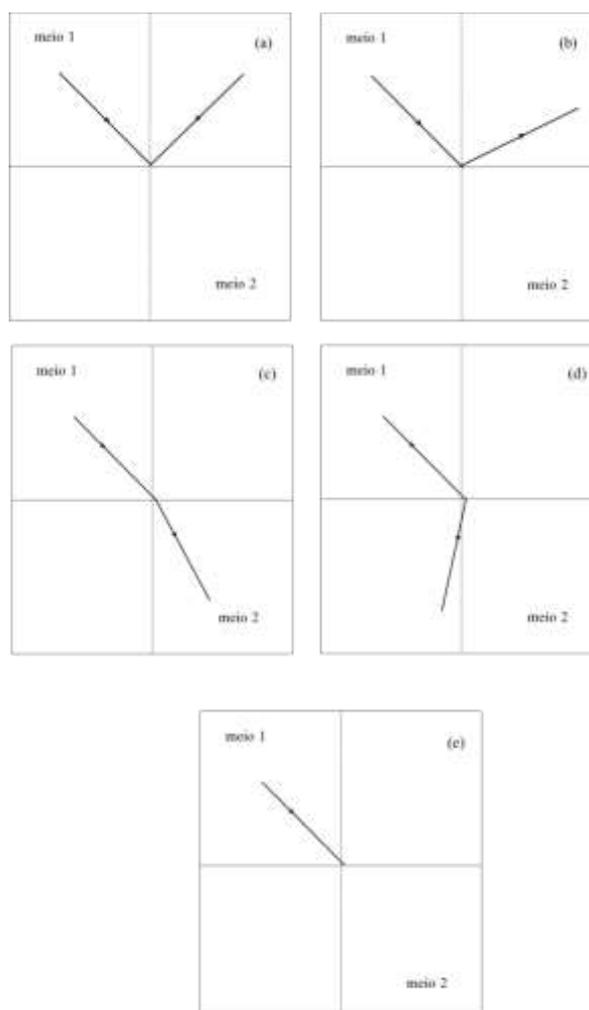


Figura 37– Reflexão regular (a), reflexão difusa (b), refração regular (c), refração difusa (d) e absorção de luz (e).

Fonte: adaptada de [50].

A reflexão regular considera-se como uma superfície S plana polida sem qualquer imperfeição na região onde o feixe luminoso que está no meio 1 com raios paralelos incide refletindo sobre a superfície e retornando ao meio 1, mantendo o paralelismo [50].

A reflexão difusa acontece quando o feixe de raios paralelos está no meio 1 e incide sobre uma superfície S que apresenta imperfeições fazendo com que o feixe

seja propagado ao longo da superfície e retornando ao meio 1, com ausência de paralelismo [50].

A refração regular ocorre quando um feixe de raios paralelos que se encontra no meio 1, quando incidido sobre a superfície S passa a propagar-se ao longo do meio 2, mantendo um paralelismo. No entanto, considerando o meio 2 um meio translúcido, o feixe irá propagar-se perdendo o seu paralelismo, sendo o fenômeno óptico conhecido como refração difusa [50].

A absorção de luz acontece quando o feixe de raios paralelos que está se propagando no meio 1 incide sobre a superfície S e não consegue se propagar no meio 2, resultando na absorção de luz, posteriormente dissipada na forma de calor [50].

É importante ressaltar que nos fenômenos de reflexão regular, reflexão difusa e refração, os feixes são refletidos ou refratados tendo uma pequena absorção de energia [50].

A.2 Polarização da luz

A polarização da luz é a direção de oscilação das ondas eletromagnéticas, como exemplo, as antenas de televisão americana são orientadas na horizontal e as inglesas na direção vertical. Na Inglaterra, o dispositivo de transmissão foi fabricado para funcionar gerando ondas polarizadas verticalmente; isso quer dizer que o campo elétrico oscila na vertical, já nos Estados Unidos, os dispositivos são projetados para gerar ondas polarizadas horizontalmente [49]

Nem todo tipo de sinal luminoso é polarizado, como exemplo, as lâmpadas fluorescentes. Neste caso, são usados os filtros polarizadores ou comercialmente chamados de filtros Polaroids, mostrados na Figura 38 e criados em 1932 por Edwin Land. Um filtro polarizador é basicamente uma folha de polímero constituída na sua estrutura de moléculas longas. Este aspecto é devido ao seu processo de fabricação. Essa folha é esticada fazendo o alinhamento das moléculas, com isso, ao emitir uma luz através desta folha, as componentes do campo elétrico que estão paralelas às moléculas irão transmitir, porém, as componentes que estão perpendiculares às moléculas serão absorvidas [49].

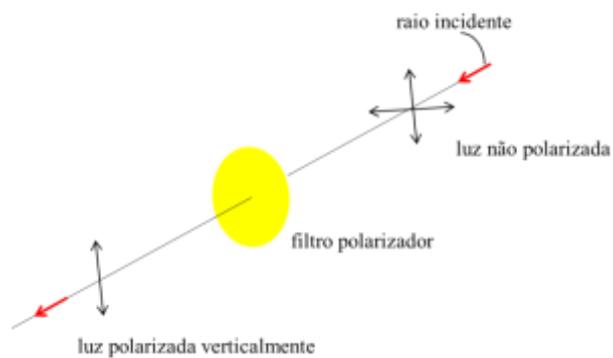


Figura 38 – Representação gráfica da luz não polarizada tornando-se polarizada verticalmente ao atravessar o filtro polarizador.

Fonte: adaptada de [49].

ÂPENDICE B

A forma como é realizado o acoplamento do feixe luminoso e o tipo de feixe monocromático ou policromático é determinante no modo de interrogação. Na literatura são expostos quatro tipos: modo de interrogação angular (AIM), modo de interrogação espectral (WIM), modo de interrogação de fase (PIM) e modo de interrogação de intensidade (IIM), que serão detalhados nas seções seguintes.

B.1 Modo de Interrogação Angular ou AIM (*Angular Interrogation Mode*)

Este modo é caracterizado pela utilização de uma fonte monocromática como o diodo laser e um detector na saída, geralmente uma câmera CCD. Neste modo, o comprimento de onda incidente é mantido constante e o ângulo de incidência é variado. A variação deste ângulo necessita de mecanismos como goniômetros, entre outros. O ponto de operação do sensor neste modo de interrogação é o ângulo de ressonância [14].

B.2 Modo de Interrogação Espectral ou WIM (*Wavelength Interrogation Mode*)

O feixe luminoso empregado neste modo é um feixe policromático, proveniente, por exemplo, de LEDs brancos, lâmpadas halógenas, entre outros tipos de fonte que emitem em mais de dois comprimentos de onda. Para detectar a ocorrência do fenômeno SPR, na saída do sistema, utiliza-se, geralmente, um espectrômetro. Neste caso, o ângulo de ressonância é mantido constante e o comprimento de onda é variado [14].

B.3 Modo de interrogação de fase ou PIM (*Phase Interrogation Mode*)

A fonte luminosa é a mesma utilizada no modo de interrogação angular, com comprimento de onda fixo e ângulo variante, o que diferencia é que a fase da curva de refletividade é calculada fazendo uso de circuitos com elevado grau de complexibilidade [14].

B.4 Modo de Interrogação de Intensidade ou IIM (*Intensity Interrogation Mode*)

Semelhante ao modo de interrogação PIM, porém, neste caso, a refletividade é monitorada [14].

ÂPENDICE C

C.1 Espectrômetro

O detector óptico empregado no modo de interrogação espectral foi o espectrômetro USB2000+, um detector de alta sensibilidade com as seguintes características retiradas do *datasheet* [52].

- Taxa de leitura: 2,4 MHz;
- Faixa de operação: de 200 nm a 1100 nm;
- Resolução óptica: 0,1 nm (FWHM);
- 6 filtros ópticos;
- Conversor A/D de 16 bits, 3 MHz;
- Microcontrolador embutido permitindo o controle de todos os parâmetros operacionais;
- Coeficientes de calibração do comprimento de onda;
- Interface *Plug-and-Play* para aplicações no PC;
- Tempo de integração: de 1 ms a 65 ms;
- Resolução: 0,1 - 10 nm;
- Relação sinal-ruído: 250:1, entre outras características.

Suporte para o emprego das seguintes ferramentas:

- Transmitância;
- Reflectância;
- Absorbância;
- Fotometria;
- Visualização rápida de fluorescência;
- Energia, potência, fótons;
- Irradiação relativa;
- Cor, entre outros.

Esse detector exposto na Figura 39 possui um conector SMA 905 que tem como finalidade proteger a entrada do espectrômetro conectada a uma fibra de entrada que permite o banco óptico para leitura. Logo após este conector SMA, existe uma

fenda com abertura retangular de 200 μm regulando a entrada de luz e com isso controlando a resolução espectral. Antes que o sinal óptico seja lido, o mesmo passa pelo filtro restringindo a radiação óptica em regiões de comprimentos pré-determinados. Logo após a passagem dos dados ópticos pelo filtro é feita a focalização da luz através de um espelho de colimação para entrar na grade de difração do espectrômetro, difratando a luz e direcionando para o espelho para focar os espectros de primeira ordem. No plano do detector é ligada uma coleção de lentes para melhorar a eficiência do detector diminuindo os efeitos da luz dispersa. Após estes procedimentos, os dados ópticos são transferidos para o detector fazendo a conversão do sinal óptico para o sinal digital. Cada pixel do detector corresponde ao comprimento de onda que a luz atinge, e assim o espectrômetro transmite o sinal digital para o *software*.



Figura 39 – Espectrômetro utilizado durante os experimentos com o modo de interrogação espectral.
Fonte: [52].

Os principais controles que podem ser aplicados ao sinal digital são descritos abaixo:

- Tempo de integração: quanto maior o valor de integração, maior será o tempo em que o detector monitora os fótons de entrada, com taxa dinâmica de 85%;
- Scans para a média específica de um número de aquisições espectrais que o driver do dispositivo acumula antes de receber outro espectro. Quanto maior este valor, melhor a relação sinal-ruído.

BIBLIOGRAFIA

1. SRIVASTAVA, Sachin Kumar; GUPTA, Banshi Dhar. A multitapered fiber-optic SPR sensor with enhanced sensitivity. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 23, n. 13, p. 923, 2011.
2. JORGENSON, R. C.; YEE, S. S. A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 12, n. 3, p. 213-220, 1993.
3. CHAND, Subhash et al. Fabrication and characterization of a surface plasmon resonance based fiber-optic sensor for bittering component—Naringin. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 115, n. 1, p. 344-348, 2006.
4. KANSO, M.; CUENOT, Stéphane; LOUARN, G. Sensitivity of optical fiber sensor based on surface plasmon resonance: modeling and experiments. **Plasmonics**, v. 3, n. 2-3, p. 49-57, 2008.
5. CENNAMO, Nunzio et al. Performance comparison of two sensors based on surface plasmon resonance in a plastic optical fiber. **Sensors**, v. 13, n. 1, p. 721-735, 2013.
6. CENNAMO, N. et al. Chemical sensors based on SPR in a Plastic Optical Fiber: Simultaneous detection of Fe (III) and Cu (II). In: **Photonics Technologies, 2014 Fotonica AEIT Italian Conference on**. IEEE, 2014. p. 1-4.
7. ZENI, Luigi et al. Sensing platforms exploiting surface plasmon resonance in polymeric optical fibers for chemical and biochemical applications. In: **Optical Sensors**. Optical Society of America, 2015. p. SeS2B. 3.
8. THIRSTRUP, C. et al. Diffractive optical coupling element for surface plasmon resonance sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 100, n. 3, p. 298-308, 2004.
9. CENNAMO, Nunzio et al. An innovative plastic optical fiber-based biosensor for new bio/applications. The case of celiac disease. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 1008-1014, 2013.
10. INCE, R.; NARAYANASWAMY, R. Analysis of the performance of interferometry, surface plasmon resonance and luminescence as biosensors and chemosensors. **Analytica chimica acta**, v. 569, n. 1, p. 1-20, 2006.
11. YUAN, Yinquan; DING, Liyun; GUO, Zhenqiang. Numerical investigation for SPR-based optical fiber sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 240-245, 2011.

12. AL-QAZWINI, Yusser et al. Refractive index sensor based on SPR in symmetrically etched plastic optical fibers. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 246, p. 163-169, 2016.
13. CENNAMO, Nunzio et al. A complete optical sensor system based on a POF-SPR platform and a thermo-stabilized flow cell for biochemical applications. **Sensors**, v. 16, n. 2, p. 196, 2016.
14. MOREIRA, C. S. Projeto e realização de um biochip óptico para aplicações biológicas baseado no princípio de ressonância de plásmons de superfície [thesis]. **Campina Grande: Universidade Federal de Campina Grande**, 2010.
15. ZHENG, Rong-Sheng et al. Surface plasmon resonance sensors based on polymer optical fiber. In: **Optical Fiber Sensors Conference, 2008. APOS'08. 1st Asia-Pacific**. IEEE, 2008. p. 1-4.
16. HU, Tao; ZHAO, Yong; SONG, An-ning. Fiber optic SPR sensor for refractive index and temperature measurement based on MMF-FBG-MMF structure. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, p. 521-525, 2016.
17. CENNAMO, Nunzio et al. An easy way to realize SPR aptasensor: A multimode plastic optical fiber platform for cancer biomarkers detection. **Talanta**, v. 140, p. 88-95, 2015.
18. SHARMA, Anuj K.; JHA, Rajan; GUPTA, B. D. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review. **IEEE Sensors Journal**, v. 7, n. 8, p. 1118-1129, 2007.
19. BHATIA, Priya; GUPTA, Banshi D. Fabrication and characterization of a surface plasmon resonance based fiber optic urea sensor for biomedical applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 434-438, 2012.
20. SRIVASTAVA, Sachin K.; VERMA, Roli; GUPTA, Banshi D. Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the detection of low water content in ethanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 153, n. 1, p. 194-198, 2011.
21. FONTANA, Eduardo. Chemical sensing with gold coated optical fibers. In: **Microwave and Optoelectronics Conference, 1999. SBMO/IEEE MTT-S, APS and LEOS-IMOC'99. International**. IEEE, 1999. p. 415-419.
22. SHARMA, Navneet K. Performances of different metals in optical fiber-based surface plasmon resonance sensor. **Pramana J Phys**, v. 78, n. 1, p. 417-427, 2012.
23. LEONARD, Paul et al. Advances in biosensors for detection of pathogens in food and water. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 32, n. 1, p. 3-13, 2003.

24. LONG, Feng; ZHU, Anna; SHI, Hanchang. Recent advances in optical biosensors for environmental monitoring and early warning. **Sensors**, v. 13, n. 10, p. 13928-13948, 2013.
25. WOOD, Robert Williams. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 18, n. 1, p. 269, 1902.
26. RITCHIE, R. H. Plasma losses by fast electrons in thin films. **Physical Review**, v. 106, n. 5, p. 874, 1957.
27. TURBADAR, T. Complete absorption of light by thin metal films. **Proceedings of the Physical Society**, v. 73, n. 1, p. 40, 1959.
28. OTTO, Andreas. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. **Zeitschrift für Physik**, v. 216, n. 4, p. 398-410, 1968.
29. KRETSCHMANN, Erwin; RAETHER, Heinz. Notizen: radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light. **Zeitschrift für Naturforschung A**, v. 23, n. 12, p. 2135-2136, 1968.
30. OLIVEIRA, Sérgio Campello. Sensor óptico em fibra multimodo baseado em ressonância de plásmons de superfície. 2004.
31. HOMOLA, Jirí et al. Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors Methods and Applications. **Series Ed.: Wolfbeis, OS**, p. 1612-7617, 2006.
32. MALHOTRA, Bansi Dhar; TURNER, Anthony (Ed.). **Advances in biosensors: Perspectives in biosensors**. Elsevier, 2003.
33. CAO, Z.; WU, L.; LI, D. Distributed optical fiber surface plasmon resonance sensors. **Chinese Optics Letters**, v. 4, n. 3, p. 160-163, 2006.
34. BREMER, Kort; ROTH, Bernhard. Fibre optic surface plasmon resonance sensor system designed for smartphones. **Optics express**, v. 23, n. 13, p. 17179-17184, 2015.
35. OLIVEIRA, Leiva Casemiro et al. **Surface Plasmon Resonance Sensors: A Materials Guide to Design and Optimization**. Springer, 2015.
36. OPTICS, Industrial Fiber. Disponível em:< <http://i-fiberoptics.com/pdf/ck80.pdf>>. Acesso em: 2 jan. 2016.
37. GOVIND, P. Agrawal. Fiber-optic communication systems. **John Wiley, New York**,

- 2002.
38. DE ALMEIDA AMAZONAS, José Roberto. **Projeto de sistemas de comunicações ópticas**. Manole, 2005.
 - 39 RIBEIRO, José Antônio Justino. **Comunicações ópticas**. Érica, 2003.
 40. FONTANA, Eduardo. A novel gold-coated multimode fiber sensor. **IEEE transactions on microwave theory and techniques**, v. 50, n. 1, p. 82-87, 2002.
 41. RefractiveIndex. INFO. Disponível em: <<https://refractiveindex.info/>> Acesso em: 2 jan. 2016.
 42. SANTIAGO, M. F. S. et al. Construction aspects of an optical fiber surface plasmon resonance. **International Conference on Optical Fibre Sensors**. Curitiba, Brazil, September 2015.
 43. QUORUM, Technologies Ltd. Disponível em: <https://www.quorumtech.com/__assets__/pdf/Manuals/K550X-Manual-Iss5-NEW-LOGO.pdf> Acesso em: 5 jun. 2016
 44. OPTICS, Industrial Fiber. Disponível em: <http://i-fiberoptics.com/pdf/if-pk_2001.pdf> Acesso em: 20 jun. 2016
 45. Thorlabs, Inc. [US]. Disponível em: <https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=3811&pn=C230TMD-B#4439> Acesso em: 1 out. 2015.
 46. ZHAO, Jing et al. Localized surface plasmon resonance biosensors. **Nanomedicine**, v. 1, n. 2, p. 219-228, 2006.
 47. LUAN, Nannan; YAO, Jianquan. Surface plasmon resonance sensor based on exposed-core microstructured optical fiber placed with a silver wire. **IEEE Photonics Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-8, 2016.
 48. HASSANI, Alireza; SKOROBOGATIY, Maksim. Design criteria for microstructured-optical-fiber-based surface-plasmon-resonance sensors. **JOSA B**, v. 24, n. 6, p. 1423-1429, 2007.
 49. WALKER, J. **Fundamentos de física. Óptica e Física Moderna**. 8. ed. São Paulo: LTC, v. 4, 2002.
 50. RAMALHO JR, Francisco; FERRARO, Nicolau Gilberto; SOARES, Paulo Antônio de Toledo. Os Fundamentos da Física vol. 2. **São Paulo: Moderna**, 1996.

51. GIOVANNI, José R.; BONJORNO, José Roberto; GIOVANNI JR, José Ruy. **Matemática fundamental, 2. Grau: volume único**. FTD, 1994.
52. Optics, Ocean. Disponível em: < <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/USB2000-Operating-Instructions1.pdf> > Acesso em: 20 dez. 2015.