

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

Recubrimiento de nanopartículas de oro en un sensor de fibra óptica



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Iñigo Otazu Palacios

Pedro Jose Rivero y Javier Goicoechea

Pamplona, 23 de noviembre del 2017

RESUMEN

La fibra óptica es una tecnología con cada vez más presencia ya que presenta la capacidad de dar buenos resultados en ámbitos muy dispares, tales como la biología, la medicina o la química. En este sentido, los sensores de fibra óptica son una apuesta muy atractiva e importante en el ámbito científico, ya que múltiples investigaciones se están realizando en el diseño de diversos tipos de sensores (ópticos, térmicos, refractómetros) para aplicaciones biomédicas e ingenieriles.

El objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de recubrimientos poliméricos obtenidos a partir de la técnica Layer-by-Layer (LbL) en los cuales se han incorporado nanopartículas metálicas de oro. Las nanopartículas de oro son una posibilidad muy atractiva en el campo de los sensores de fibra óptica debido a su alta estabilidad química y biocompatibilidad. Para ello, se han caracterizado los recubrimientos por espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) e infrarroja (NIR) con el objetivo de determinar la presencia de dos picos de absorción diferentes, conocidos como Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) y Lossy-Mode Resonance (LMR).

Por último, en este trabajo se buscó encontrar las condiciones óptimas de fabricación para conseguir un recubrimiento en donde aparezcan simultáneamente las bandas de LSPR y LMR, con el objetivo de conseguir un sensor que sea capaz de medir múltiples variables físicas o químicas, tales como el pH, la humedad relativa o el índice de refracción.

Palabras clave: Layer-by-Layer (LbL), In Situ Síntesis (ISS), nanopartículas de oro, fibra óptica, sensor.

Contenido

1.	ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVOS	1
1.1.	INTRODUCCIÓN	1
1.2.	OBJETIVOS	9
2.	TÉCNICAS DE FABRICACIÓN	11
2.1.	LAYER-BY-LAYER (LbL) ASSEMBLY	11
2.2.	IN SITU SÍNTESIS (ISS) DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE ORO	14
2.3.	LAYER-BY-LAYER EMBEDDING (LbL-E)	15
3.	MATERIALES Y DISOLUCIONES	16
3.1.	MATERIALES	16
3.2.	DISOLUCIONES.....	30
4.	MOTIVACIÓN.....	31
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	32
5.1.	CONCEPTOS BÁSICOS	32
5.2.	PORTAS DE VIDRIO	32
5.2.1.	TÉCNICA de LAYER-BY-LAYER	32
5.2.2.	IN SITU SÍNTESIS (ISS) DE NANOPARTÍCULAS DE ORO	33
5.3.	SENSORES DE FIBRA ÓPTICA	46
5.3.1.	MONTAJES EXPERIMENTALES	48
5.4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
5.4.1.	DIFERENTES INDICES DE REFRACCIÓN	61
5.4.2.	CÁMARA CLIMÁTICA	65
6.	CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS	77
7.	BIBLIOGRAFÍA	81

1. ESTADO DEL ARTE Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas tecnologías es un tema latente en la actualidad. Numerosas investigaciones trabajan para encontrar soluciones o alternativas a problemas cotidianos. La velocidad de funcionamiento de las máquinas y su transmisión de datos es algo crítico en la industria, siendo esta una gran razón por la que se estudian alternativas a la transmisión de datos o señales. Es por esta razón por la que la fibra óptica es una investigación atractiva en múltiples centros de todo el mundo.

Por otra parte, en las últimas décadas se han desarrollado herramientas tecnológicas que hacen posible trabajar a escalas nanométricas. De esta manera, nace la necesidad de trabajar con nanociencia.

Tal y como explica el doctor Peter Grütter “A escala nanométrica, los tradicionales límites entre la física, química, ingeniería y las ciencias de la vida desaparecen.”[1]

La nanociencia es una ciencia la cual trabaja a dimensiones en un rango de 10^{-10} a 10^{-7} m, es decir, de 0.1 a 100 nm. Trabajando a estas magnitudes todo puede observarse desde una dimensión mucho más específica, pudiendo detectar errores de mucho menor tamaño que lo que se hacía hasta ahora y poder obtener resultados mucho mejores y más precisos. Con todo esto, se pueden lograr realizar estructuras a base de moléculas nanométricas, las cuales proporcionan características concretas en el ámbito que se desee. Podrán lograrse eficiencias mucho mayores que lo que se está acostumbrado a tener hoy en día, como podría verse por ejemplo en el sector de la energía. A parte de esta gran ventaja, también habría que tener en cuenta la reducción de gasto y protección del medio ambiente, dada su eficiencia.

Puede parecer que con estas nuevas tecnologías únicamente se mejora en temas científicos a nivel de laboratorio, pero la realidad es que estas nuevas alternativas se ven reflejadas en soluciones a problemas globales. Se lograría un menor gasto de agua, menor contaminación, reducción de consumo de los recursos limitados en la tierra. En definitiva, una tecnología muy conveniente en esta nueva era para el ser humano con

los tiempos que corren en necesidad de eficiencia y menor consumo posible, para evitar gastos de fabricación y para salvar el medio ambiente.[2]–[5]



Figura 1: La imagen representa la magnitud de diferentes objetos o lugares y destaca el rango de longitudes de la nanotecnología.

Los primeros estudios sobre comunicaciones ópticas comenzaron en el año 1790 de la mano de Claude Chappe en Francia. Fue entonces cuando inventó lo que hoy se denomina como telégrafo óptico. Se considera a Claude Chappe el primer empresario de las comunicaciones en la historia por esta razón.[6], [7]

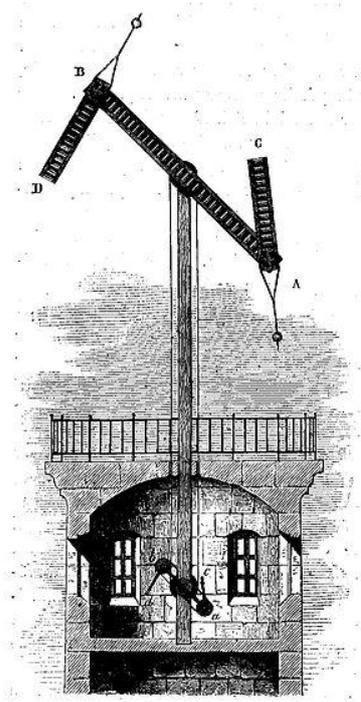


Figura 2: *Telégrafo óptico de Claude Chappe, primer telégrafo de la historia en la estación de Saverne*

Más adelante en 1840, dos físicos llamados Daniel Collondon y Jacques Babinet, demostraron el guiado de la luz a lo largo de tubos de agua. Se hizo un experimento en el que se veía la transmisión de la luz en una fuente de agua. A este experimento se le acabó llamando el experimento de John Tyndall, preparado en 1854. Es considerado para muchos el inicio del estudio de la fibra óptica.[8]

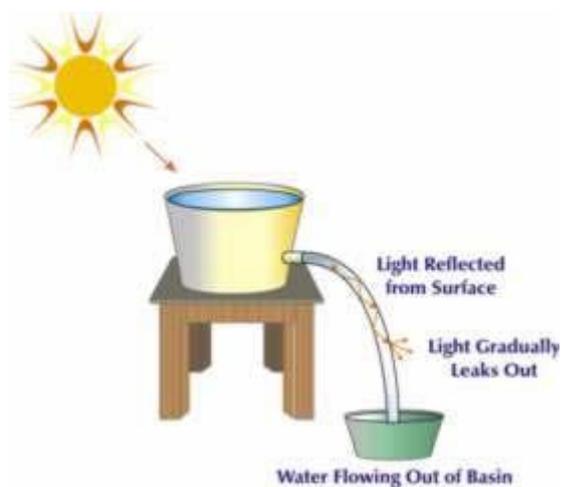


Figura 3: *Experimento de John Tyndall de 1854. La luz llega al balde de agua y esta luz viaja a través del chorro de agua saliente hasta el recipiente que hay en el suelo. Se demostró que la luz llegaba desde el balde hasta el recipiente a través del agua que salía del uno hacia el otro.*

Es más tarde en 1960 con la invención del láser cuando se empieza a ver el gran potencial de la transmisión de datos con la luz. Surge un gran interés sobre la comunicación de sistemas ópticos. Es entonces cuando se empieza a investigar la fibra óptica, dado que con la ayuda del láser se podían transportar una gran cantidad de datos en largas distancias. Más que lo que se podía hasta la fecha mediante microondas o sistemas eléctricos.[9]

Tras diferentes estudios sobre la transmisión del láser en diferentes medios, se concluyó con que el mejor material de transporte es la fibra de vidrio. Inicialmente se fabricó una fibra de vidrio con pérdidas de 1000 dB/km, pérdidas excesivas como para considerar una opción viable en la comunicación. Es unos años más tarde, en 1970 cuando la empresa Corning Glass Works fabrica una fibra monomodo de Silica con la que se consiguen pérdidas de 4 dB/km. Esta innovación dio pie a numerosas investigaciones visto el potencial que podía tener esta nueva técnica de transmisión de datos.[9]

Estas investigaciones eran motivadas debido a que este nuevo método ofrecía la posibilidad de la transmisión de una gran cantidad de datos a la velocidad de la luz, como onda electromagnética. El problema de todo esto era el excesivo precio de los equipos de medida. Cuando esto fue posible, se comenzaron a sustituir los sensores tradicionales por los nuevos sensores de fibra óptica.[9]

De esta manera comenzó la revolución de los sensores, comenzaron a ser sensores de fibra óptica debido a sus buenas características. Estas fibras tienen la capacidad de transportar elevadas cantidades de información de datos a grandes velocidades, sin apenas pérdidas en grandes distancias. Su reducido tamaño aportaba la capacidad de introducirlos en espacios reducidos o fabricar equipos de medida más pequeños que los anteriormente fabricados.

Es por esto por lo que la fibra óptica ofrece grandes ventajas frente a otros métodos en muchos ámbitos. La fibra ofrece la posibilidad de fabricar dispositivos altamente miniaturizables. Además, ofrecen la ventaja de realizar medidas muy remotas, lo que resulta crítico en muchas aplicaciones.

Otra ventaja de la fibra, es que tiene una alta robustez química. Es decir, es capaz de ser sometida a ambientes agresivos o corrosivos y poder soportarlos sin alterar sus capacidades. De la misma manera, al ser tan estable, no reacciona en ambientes biológicos como podría serlo el cuerpo humano (dispositivos biocompatibles) o ambientes corrosivos, manteniendo así la calidad de los datos.

Además, estos dispositivos muestran una gran facilidad de ser integrados en gran cantidad de estructuras, incluyendo materiales compuestos. Por otro lado, es inmune a alteraciones por campos magnéticos, electromagnéticos u ondas de radio y al no transportar ninguna corriente eléctrica, proporciona un alto nivel de seguridad que es muy necesaria en aplicaciones peligrosas o con riesgo de explosión.

La fibra óptica pesa poco, por lo que no añade cantidad de peso a los sistemas. A pesar de su pequeño tamaño, es muy robusta, además de los recubrimientos protectores que se le añaden, con esto se logra una buena flexibilidad. A pesar de tener grandes ventajas, lógicamente también tiene alguna desventaja que debe mencionarse.

Aunque se ha evolucionado mucho en estos sistemas de medida, todavía algunos equipos siguen siendo bastante caros y no aptos para cualquier aplicación. A pesar de ser cada vez más común, para mucha gente todavía sigue siendo algo desconocido y complejo de uso, esto dificulta la expansión en todo su potencial en la industria de hoy en día.

En caso de querer instalar estos nuevos sistemas, es necesaria la inversión en equipos nuevos, dado que las técnicas antiguas no tienen nada que ver con esto y no son reutilizables, la inversión en capital es grande. [9]–[13]

Por todas lo anteriormente descrito este tipo de sensores sin duda tendrá gran utilidad en ciertas aplicaciones en las que los sensores electrónicos convencionales no ofrecen una alternativa viable.

En la literatura científica se pueden ver desarrollos para la creación de sensores de fibra óptica capaces de realizar medidas de variables mecánicas como por ejemplo rotaciones, aceleraciones, temperatura, presión, acústica, vibraciones, posición linear y angular, tensión, humedad, viscosidad y mediciones químicas.

También se pueden ver trabajos en los que se realizan medidas eléctricas o magnéticas. En campos biológicos también hay multitud de desarrollos en los que la fibra supone una gran ventaja ya que no se corroe ni altera. Situaciones en las que es necesaria una medida en tiempo real. En el campo de la construcción civil se ha utilizado para medir roturas, desplazamientos, velocidad de propagación de vibraciones, etc. Dado que puede integrarse en las estructuras, es fácil trabajar en medidas de este tipo y gracias a su pequeño tamaño puede introducirse a lo largo de cualquier tipo de construcción como pilares, vigas, puentes, etc. para llevar una medida de seguridad sobre los elementos.[9], [11], [12]

En cuanto a su arquitectura, la fibra óptica se basa en el núcleo también llamado *core* y un recubrimiento externo llamado *cladding*. El *cladding* tiene un índice de refracción distinto al del núcleo y puede estar fabricado de sílice o de material polimérico. La principal función del *cladding* es redirigir la luz hacia el centro del core para que no se pierda potencia óptica gracias a su diferente índice de refracción.[9]

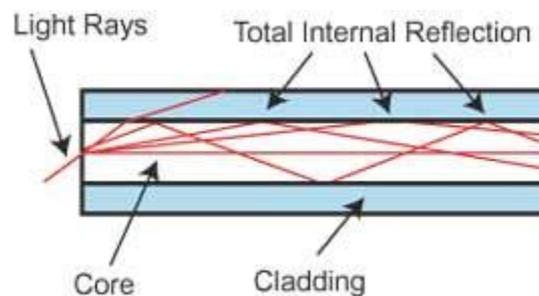


Figura 4: Se muestra los rayos de luz a través de la fibra óptica y como son reconducidos gracias al *cladding*.

La fibra es capaz de reconducir hacia el centro gran cantidad de luz que le llega desde su extremo, pero hay un ángulo límite de incidencia hasta el cual es capaz de obtener éxito.[8]. Este ángulo se llama ángulo de aceptación.

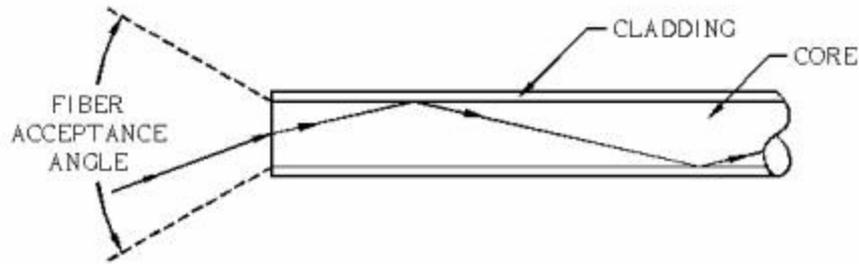


Figura 5: Angulo máximo de incidencia de la luz en la fibra para poder ser reconducida hacia el core.

Po otro lado, las fibras ópticas pueden clasificarse en monomodo y multimodo en función de las características de propagación de la luz. Por la fibra monomodo únicamente puede ser transportado un modo de luz (el fundamental) y por la multimodo se transmiten varios haces de luz (modos) que van rebotando por las paredes del núcleo.

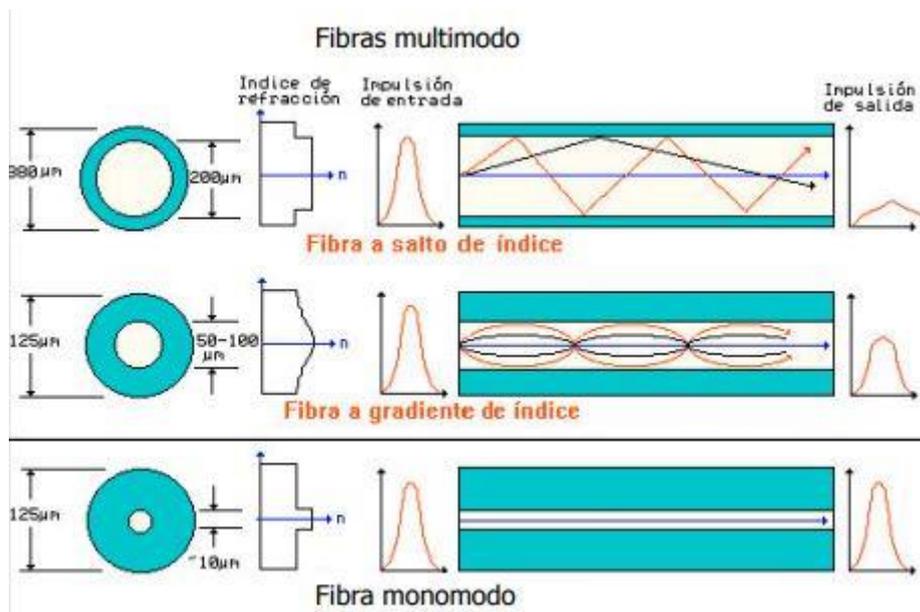


Figura 6: Sepueden ver las características en cuanto a la propagación modal de distintas fibras. Arriba: multimodo step index, Medio: multimodo graded index, Abajo: Monomodo step index

Existen multitud de aproximaciones para fabricar un sensor de fibra óptica. En todos los casos, el fenómeno externo que se desea medir altera alguna propiedad de la propia fibra, o de algún recubrimiento provocando algún cambio apreciable en la luz que guía la fibra óptica. En algunos casos se mide una variación de color de un indicador, en otros una señal fluorescente, en otros una alteración en una condición de interferencia, otras veces una alteración en una resonancia óptica, etc.

Los sensores de fibra óptica que basan su principio de medida en la variación de una intensidad óptica en una determinada longitud de onda son los más sencillos y baratos, pero también son los que más problemas ofrecen ya que son bastante proclives a mostrar mezclado con la señal otras señales indeseadas, como por ejemplo ruido, interferencias, derivas de las fuentes de luz o de los detectores, variaciones en la línea de base provocadas por diferencias en la muestra, etc.

Para lograr un sensor de fibra óptica basado en intensidad robusto se deben fijar la medida en torno a dos parámetros de medida distintos. Una de estas medidas debe permanecer fija ante excitaciones externas y el otro deberá variar a según lo haga la variable física que se desea medir. Esta diferencia de medida entre ambos parámetros será lo que haga posible que el sensor nos ofrezca una medida autorreferenciada, que es inmune a las señales indeseadas (ruido, derivas, etc.). En este proyecto se trabaja con la medida de dos señales distintas que se producirán en los sensores de fibra óptica, estos dos parámetros de medida se basarán, uno en el fenómeno conocido por Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) y el segundo en el fenómeno Lossy-Mode Resonance (LMR).

No es la intención del presente trabajo profundizar en la descripción de los fenómenos físicos anteriormente citados. Es posible encontrar detalles acerca de los fundamentos de ambas resonancias ópticas en otros trabajos previamente publicados [REF_LSPR, REF_LMR]

El concepto clave para este trabajo es que ambas resonancias ópticas son percibidas por nuestro instrumento como dos bandas de atenuación, aunque los principios físicos que gobiernan ambos fenómenos son muy distintos. Además, se da la circunstancia de que la sensibilidad de cada una de las resonancias ante la variación del índice de refracción efectivo de los recubrimientos es muy diferente; el LMR experimenta un desplazamiento mucho mayor al del LSPR ante un cambio similar. Por este motivo el LSPR se utiliza como referencia y el LMR como banda sensible ante variaciones en las condiciones ópticas del medio. El sensor se deberá diseñar y ajustar correctamente para que el LMR sea sensible a un parámetro concreto, como puede serlo la diferencia de pH de disoluciones, la temperatura, diferentes índices de refracción o cualquier otra que se quiera lograr.

En este trabajo la obtención de la banda LSPR se obtiene mediante nanopartículas de oro embebidas en un recubrimiento de la fibra óptica de PAH/PAA, dos materiales poliméricos. En el caso es este mismo recubrimiento de (PAH/PAA) dopado con nanopartículas el que sirve de guía onda para la banda LMR. Las nanopartículas de oro tienen un especial interés ya que presentan una excelente estabilidad química y son ampliamente utilizadas para la realización de biosensores, ya que existen multitud de rutas de bio-funcionalización de la superficie del oro muy bien estudiadas y conocidas por la comunidad científica.

Para obtener el recubrimiento de dichas disoluciones o nanopartículas, se emplean diferentes técnicas de deposición que se explicaran más adelante [15]–[21]. Estas técnicas son Layer-by-Layer (LbL), In Situ Síntesis (ISS) y Layer-by-Layer Embedding (LbL-E)

1.2. OBJETIVOS

Como objetivos principales del presente trabajo, están la del diseño, la fabricación y la caracterización de un sensor de fibra óptica autorreferenciado basado en un recubrimiento polimérico ultradelgado cargado con nanopartículas de oro.

Para ello, caracterizar correctamente las bandas de absorción de LSPR y LMR de los recubrimientos que fabricamos. Para poder lograr esto, el primer objetivo que se tuvo que lograr fue la correcta deposición del recubrimiento en las portas de vidrio. Para ello debía seleccionarse el método de deposición que mejor se acoplase a lo que se buscara. Tras el éxito, la elección de pH que se utilizaría posteriormente en la fibra óptica ya que los materiales escogidos para la fabricación de las películas (PAH y PAA) son polielectrolitos débiles y su comportamiento está muy influido por el pH del medio de disolución. Debía seleccionarse cuidadosamente la intensidad de carga de nanopartículas del recubrimiento que se tendría en la fibra. Aunque los ensayos en portas podrían dar una idea general de cómo funcionaría el recubrimiento en fibra, no se sabía con exactitud cómo reaccionaría en esta nueva superficie ya que las bandas LMR sólo son observables cuando el recubrimiento se fabrica sobre una fibra óptica.

De esta manera se han fijado algunos objetivos secundarios. Primero encontrar las concentraciones ideales en la disolución de nanopartículas de oro para obtener una

respuesta óptica apropiada, primero sobre portaobjetos de vidrio (sólo LSPR) y posteriormente sobre fibra óptica (donde se observan ambas resonancias LSPR y LMR superpuestas). En segundo lugar, se tratará de analizar el impacto del proceso de cargado de nanopartículas de oro en los recubrimientos mediante el control de los tiempos de inmersión de la fibra en la disolución. Todos estos parámetros son trascendentales para el correcto funcionamiento del sensor, tal y como se explicará más adelante.

Por último, tras la obtención de un sensor de fibra óptica equipado con un recubrimiento que muestra ambas resonancias LSPR y LMR, se realizarán varias pruebas para su caracterización como sensor; mediciones en la cámara climática y en disoluciones con diferentes índices de refracción. Como se ha mencionado anteriormente el principal objetivo es poder usar la resonancia LSPR de las nanopartículas de oro como un punto de referencia para poder estimar con confianza la posición de la resonancia LMR y así poder inferir la información relativa a la variación de la variable física objetivo.

2. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN

2.1. LAYER-BY-LAYER (LbL) ASSEMBLY

En el año 1960 se utilizó por primera vez la interacción electrostática para realizar autoensamblado electrostático de capas de polielectrolitos. Más tarde, Decher y sus colaboradores fueron los primeros en introducir la posibilidad de crear monocapas de electrolitos para realizar recubrimientos y de esta manera se introducía la técnica Layer-by-Layer (LbL) assembly.

Es una técnica muy utilizada hoy en día a la hora de realizar recubrimientos por vía húmeda a escala nanométrica. La aparición de este tipo de técnica ha permitido la posibilidad de controlar mucho mejor las propiedades finales o incluso lograr algunas nuevas propiedades que antes no se obtenían con los materiales a gran escala.

Esta técnica se basa en la atracción electrostática que generan las especies cargadas con signos opuestos. Esta atracción se produce a partir de disoluciones acuosas que contienen cadenas ionizadas de diferentes polielectrolitos. Mediante la inmersión en la disolución correspondiente durante un tiempo determinado se produce la adherencia en el sustrato debido a la atracción electrostática, produciéndose una adsorción física en la superficie formando una capa exterior. El objetivo de esta técnica es ir obteniendo diferentes capas, capa a capa tal y como describe el nombre. Para esto, se debe ir variando la inmersión en la disolución, alternando gradualmente en una disolución aniónica y catiónica, respectivamente, para lograr la atracción electrostática final. Primero de todo, se le hace un ataque químico al sustrato de partida para cargar, bien negativa o positivamente la superficie y luego poder hacer la primera inmersión en la disolución de polielectrolito correspondiente. De esta manera, al sumergirlo por primera vez, se produce la atracción correctamente y se forma la primera capa. Lógicamente, si la primera inmersión va a ser en una disolución de carga positiva el ataque químico deberá hacerse dejando la superficie a recubrir con carga negativa y viceversa.

En el proceso, después de la primera capa, se debe lavar en agua ultrapura, agua desionizada con un gran grado de pureza, para eliminar las moléculas que han quedado

adheridas a la superficie del sustrato. Así se deja la superficie perfectamente cargada para poder realizar la inmersión en la disolución de carga opuesta.

Una vez que se ha logrado la adherencia de una capa aniónica y otra catiónica, a este conjunto se le denomina bicapa. El proceso se realizará de igual manera hasta lograr el número de bicapas deseado para el obtener el recubrimiento.

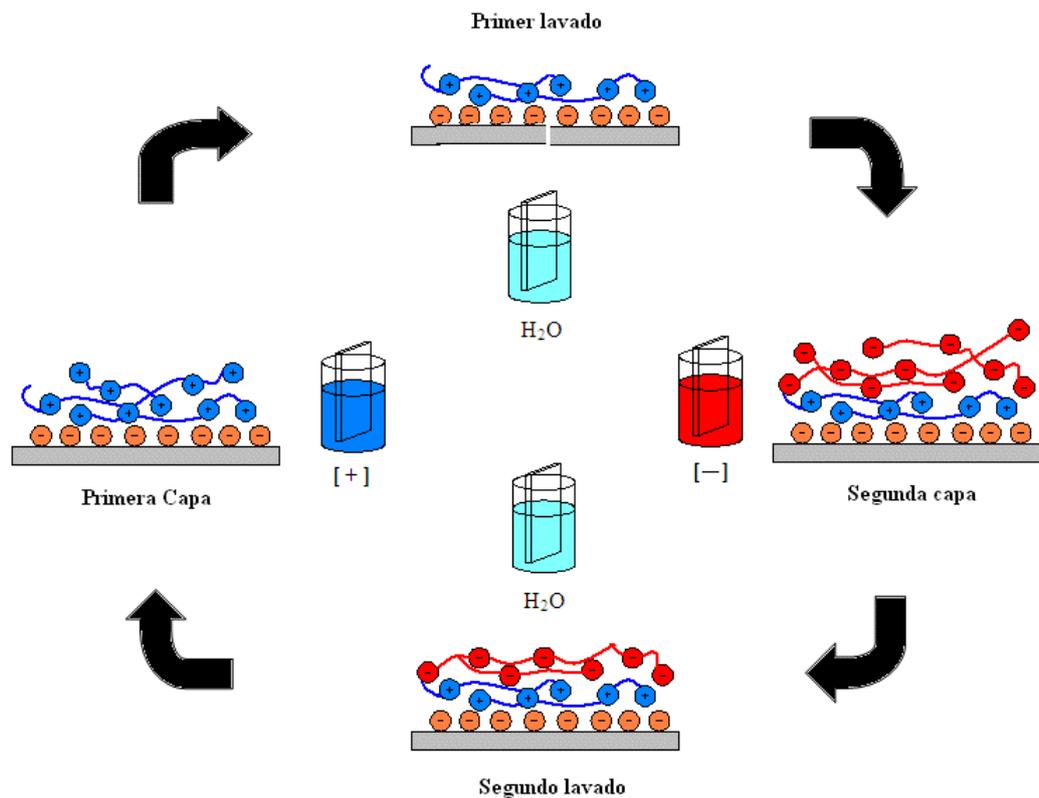


Figura 7: Explicación de los pasos del proceso Layer-by-Layer. En la figura se ve un ciclo completo el cual se repite hasta lograr el espesor determinado.

En la siguiente figura, se puede ver como el espesor del recubrimiento es directamente proporcional al número de bicapas depositadas.

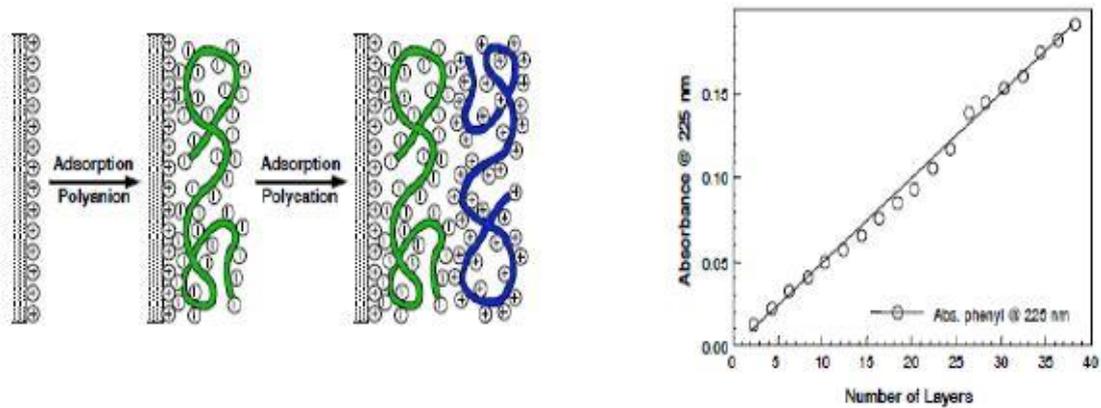


Figura 8: Relación lineal entre el número de capas y el espesor del recubrimiento usando la técnica de Layer-by-Layer.

Esta técnica de deposición tiene algunas claras ventajas frente a otras técnicas que existen en la actualidad. En primer lugar, es un método sencillo capaz de realizarse sobre una gran variedad de materiales, como por ejemplo vidrios, madera, plástico o la misma fibra óptica. Cabe mencionar también, que es un método que se puede realizar a temperatura y condiciones ambientales normales ya que no requiere cámaras especiales de temperatura ni presurizadas. Esto le aporta sencillez y reducción de costes del proceso ya que no son necesarios equipos de elevado coste o sofisticados.

Al ser un proceso que se realiza capa a capa, es posible controlar con enorme precisión el espesor correspondiente, para así poder lograr justo el objetivo buscado. De la misma manera, en caso de producirse errores en alguna de las bicapas, este se corrige en la posterior bicapa añadida, no siendo necesario un trabajo extra para ello.

Sin embargo, también tiene algunas desventajas que juegan en su contra. Puede resultar complicado dar con las condiciones precisas de concentración, tiempo de inmersión u otros múltiples factores como el pH de la disolución o grado de ionización de las disoluciones para dar con el ajuste exacto y obtener el espesor deseado.

A continuación, se explica el proceso de la construcción de las bicapas propias del trabajo realizado. El proceso trataba en realizar un recubrimiento con un espesor final de 20 bicapas. El ciclo constaba de cuatro inmersiones específicas. Primero, el sustrato se tenía 2 minutos sumergido en el polielectrolito con carga positiva (PAH). Posteriormente, se metía en agua ultrapura para hacer el lavado, se metía y sacaba la porta del agua 10 veces. Seguidamente, se introducía en el polielectrolito con carga

negativa (PAA) durante un periodo de 2 minutos. Y finalmente, al igual que antes se hacían 10 dips en otro recipiente de agua ultrapura. Todo este proceso se hizo con la ayuda del robot 3D de la empresa Nadetech Innovations S.A.

Tanto las disoluciones de PAH y PAA como el agua ultrapura se prepararon a diferentes pH. Esto se hizo para ver el efecto que tenía el pH en una posterior incorporación de nanopartículas de oro. Para ello, se preparó a pH 9 (básico), pH 7 (neutro) y pH 5 (ácido).[15], [16], [18], [22]–[28]

2.2. IN SITU SÍNTESIS (ISS) DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE ORO

El proceso de In Situ Síntesis (ISS) es un proceso de reducción química que se basa en la reducción in situ de nanopartículas metálicas de oro (AuNPs) sobre el recubrimiento polimérico previamente obtenido por la técnica de Layer-by-Layer. Para ello, es necesario una fuente de iones de oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y un agente reductor (DMAB) que reduce los cationes de oro a nanopartículas de oro. Como ya se ha comentado, esta técnica del ISS es posterior al Layer-by-Layer ya que, a las bicapas poliméricas obtenidas, se le hacen un cargado en la disolución de iones de oro y una posterior reducción para obtener las AuNPs.

In Situ Síntesis (ISS) de nanopartículas de oro

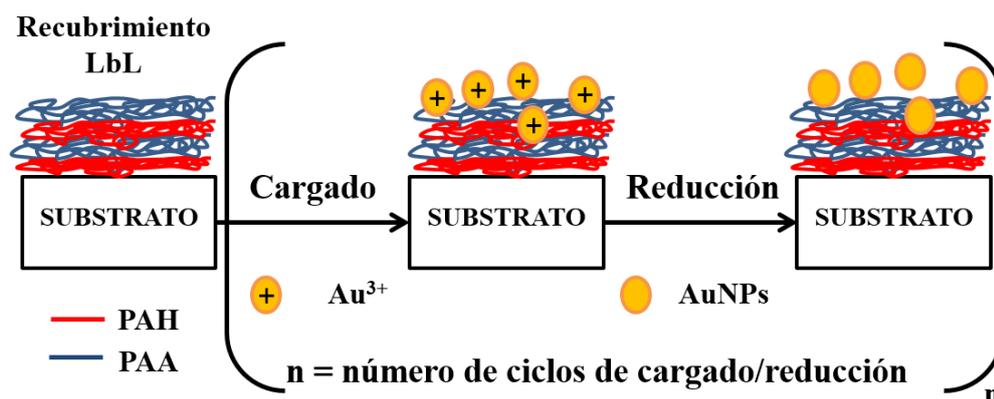


Figura 9: Esquema representativo de la técnica ISS para obtener nanopartículas de oro sobre un recubrimiento polimérico obtenido por Layer-by-Layer.

El resultado final de la técnica, es la introducción de las nanopartículas de oro ya reducidas en las bicapas de PAH/PAA. En esta técnica, las nanopartículas quedan

depositadas en mayor medida en el exterior de las bicapas, pocas son las que consiguen adentrarse en los polímeros.[15], [29]–[33]

2.3. LAYER-BY-LAYER EMBEDDING (LbL-E)

Esta técnica es una alternativa a la realización del Layer-by-Layer y su posterior In Situ Síntesis de nanopartículas de oro. Esta nueva técnica se trata de hacer los dos procesos en uno mismo. Se hacen las inmersiones en PAH y posteriormente, en una disolución preparada de PAA junto con las nanopartículas de oro.

LbL-Embedding de nanopartículas de oro

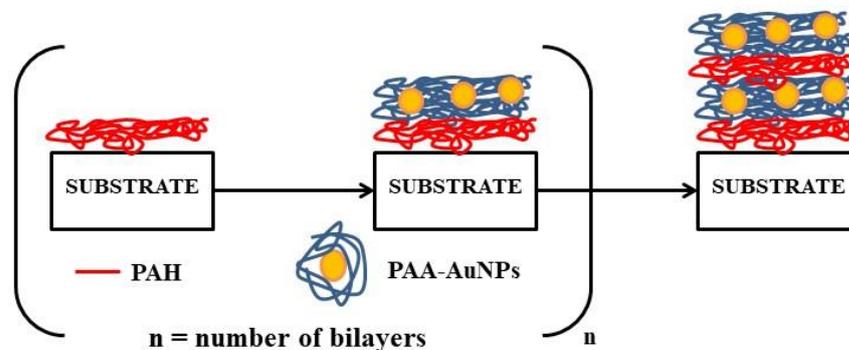


Figura 10: Esquema representativo de la técnica de LbL-E para incorporar nanopartículas de oro

Realizando esta técnica se logra un recubrimiento con nanopartículas distribuidas a lo largo de las capas más uniformemente. Dado que se van añadiendo capas una a una y en su entremedio se van incorporando las nanopartículas de oro, el funcionamiento en efectos prácticos del recubrimiento será diferente a la técnica de deposición utilizada anteriormente.

A diferencia que, en el caso anterior, la disolución aurea se encuentra ya reducida y en vez de un color amarillo-dorado, esta vez tiene el color morado característico de las nanopartículas reducidas.[15]

3. MATERIALES Y DISOLUCIONES

3.1. MATERIALES

Portas de vidrio

Se hicieron recubrimientos antes de hacerlos sobre fibra óptica para hacer un estudio comparativo sobre portas de vidrio. Esto son láminas de vidrio rectangulares de dimensiones 26 x 76 mm. No tienen ninguna característica especial. Son totalmente transparentes.



Figura 11: Portaobjetos de vidrio

Robot (R&K DR3)

Este robot se ha utilizado para hacer los recubrimientos tanto en las portas de vidrio como en la fibra óptica. Es un robot con movimiento lineal en los tres ejes y fácilmente programable mediante un ordenador. Con esto se ha ahorrado mucho tiempo en los baños de las disoluciones y se ha podido realizar los recubrimientos con gran precisión temporal.



Figura 12: Robot 3D(R&K DR3)

Medidores de pH (Crison GLP-22)

Mediante estos aparatos se ha podido ajustar el pH de las disoluciones de los polielectrolitos. Ha sido de gran importancia a la hora de elegir las características de los recubrimientos y caracterizar el pH de las mismas. Es muy importante en la formación de las bicapas escoger el pH correcto para tener una correcta formación y crecimiento de las mismas.



Figura 13: pH-metro (Crison GLP-22)

Agitadores magnéticos (Selecta Agimatic-N)

Estos aparatos han servido para remover bien las disoluciones preparadas y poder homogeneizarla correctamente. En la mayoría de los casos se han agitado las disoluciones durante muchas horas.



Figura 14: agitador magnético (Selecta Agimatic-N)

Espectrofotómetro (Jasco V-630)

El espectrofotómetro ha servido para medir el espectro tanto de disoluciones de las nanopartículas así como los recubrimientos en los portas de vidrio en un rango espectral de 350 hasta 900 nanómetros.



Figura 15: Espectrofotómetro (Jasco V-630)

Ocean Optics USB-2000

El espectrómetro ha sido utilizado para medir la banda de luz de la fibra óptica en los tratamientos de la misma en tiempo real. Se le introduce la fibra por la ranura y se medía con buena precisión el espectro de luz en las longitudes de onda comprendidas entre 400 y 1000 nanómetros. Se utiliza la radiación que atraviesa la muestra y es absorbida. El objetivo es medir el espectro de la luz que llega hasta los dispositivos de medida y ver cómo en diferentes situaciones los picos característicos se comportaban ante variables experimentales. Este componente ha sido manejado mediante el programa SpectraSuite.



Figura 16: Espectrómetro (Ocean Optics USB-2000)

Ocean Optics NIR-512

Al igual que el espectrómetro USB-2000, este ha servido para medir el espectro de luz saliente de la fibra óptica en tiempo real. Este aparato ha medido la luz en longitudes de onda desde 850 hasta 1700 nm.



Figura 17: Espectrómetro (Ocean Optics NIR-512)

Ocean Optics NIRQUEST

El Nirquest se utilizó exactamente para lo mismo que el Ocean Optics NIR-512, pero en este caso, el Nirquest tenía más precisión. Debieron utilizarse ambos dos puesto que en ocasiones este no estaba disponible.

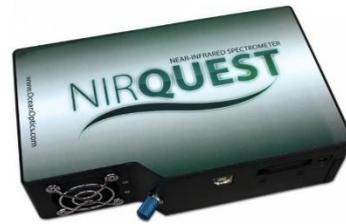


Figura 18: Espectrómetro (Ocean Optics NIRQUEST)

Fuente de luz Ocean Optics(Top sensor sistemas DH-2000-S)

La fuente de luz ha sido la que ha proporcionado la luz que se introducía en la fibra para poder realizar las medidas. Consta de dos componentes de luz, luz halógena y deuterio. Con estas dos componentes lograba barrer todo el espectro visible para poder realizar las medidas con eficacia.



Figura 19: Fuente de luz (Ocean Optics Top sensor sistemas DH-2000-S)

Fibra óptica de 200 μm

En los sensores fabricados se ha utilizado fibra óptica monomodo de 200 micrómetros. Esta fibra inicialmente es de 200 μm pero se le deben quitar varias capas protectoras que tiene.

Primero se le retira mediante unas tijeras un plástico grueso que la recubre. Luego se deben cortar unas fibras ultrarresistentes a tracción que tiene, esto lo tiene para que la fibra no llegue a partir después de un tirón. Posteriormente, mediante la

estríper, se le retira una capa fina que lo rodea pegado a la fibra que le aporta algo de flexibilidad. Por último, tiene una última capa protectora que se le llama cladding, esta está adherida a la fibra y debe retirarse o rascando con un bisturí o quemando con un mechero. Lo malo de esta última manera es que por la temperatura de la llama la fibra puede variar sus propiedades y volverse más frágil, como si se le hubiera realizado un temple. El cladding tiene un índice de refracción (n_2) distinto al del núcleo de la fibra (n_1), esto ayuda a buena conductividad del núcleo de la fibra.

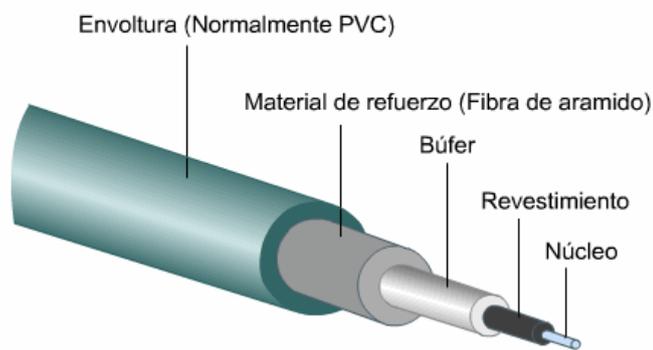


Figura 20: Fibra óptica (200 μm)

Máquina de plasma (Gala instrumento, Plasma ACE 1)

La máquina de plasma se utilizaba para hacer que la fibra adhiriera mejor las disoluciones a las que se e iba a someter. Le proporcionaba una capa carga superficial durante un periodo de tiempo corto y debía hacerse justo antes de los recubrimientos.



Figura 21: Máquina de plasma (Gala instrumento, Plasma ACE 1)

Cámara climática (Angelantoni, ACS environmental chamber division challenge 250, siemens systematic OP7)

Con este equipo pudieron realizarse medidas a diferentes temperaturas y humedad relativa para de esta manera ver cómo varían los picos característicos del sensor. Pudo variarse desde un 20% de humedad relativa hasta un 90%. Además, pudo realizarse la toma de medidas en tiempo real y luego poder obtener unas gráficas bien definidas.



Figura 22: Cámara climática (Angelantoni, ACS environmental chamber division challenge 250, siemens systematic OP7)

Medidor de índice de refracción (Mettler Toledo PortableLap)

Mediante este aparato pudo medirse con gran eficacia y rapidez el índice de refracción de las disoluciones en las que estábamos sumergiendo la fibra para ver variar los picos característicos de la misma.

Bastaba con verter una gota de la disolución en la cavidad plateada que tenía y en pocos segundos daba la medida con gran precisión.



Figura 23: Medidor de índice de refracción (Mettler Toledo PortableLap)

Horno (Obersal Modelo HD-230)

Gracias al horno se le pudieron hacer tratamientos térmicos a las portas de vidrio ya recubiertos para analizar el efecto de la temperatura.

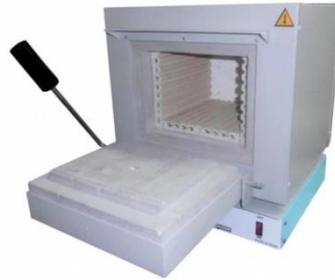


Figura 24: Horno (Obersal Modelo HD-230)

Laser (263 A Laser source Microsistem LTD)

El láser sirvió para realizar pruebas rápidas en fibras. Muy útil para comprobar con rapidez si hay fibras rotas o si la luz llega bien de un lado del conector a otro antes de realizar pruebas.



Figura 25: Laser (263 A Laser source Microsistem LTD)

Microscopio (Leica Farnell Element, DFC 290)

El microscopio consta de diferentes lentes para poder ver con mayor o menor aumento. Era muy útil para ver si los cortes en las fibras eran precisos o para comprobar si se había retirado bien el cladding antes de hacer los recubrimientos.



Figura 26: Microscopio (Leica Farnell Element, DFC 290)

Máquina de ultrasonidos (Ultrasonic processor)

La máquina de ultrasonidos fue muy útil a la hora de calentar las disoluciones sin dañarla cuando éstas estaban demasiado frías como para hacer los procesos.

Se trata de una vibración imperceptible al ojo mediante la cual logra aumentar la temperatura lentamente al líquido, en ocasiones congelado.



Figura 27: Máquina de ultrasonidos (Ultrasonic processor)

Máquina de agua ultra pura (Nano pure Diamond Diamond)

Máquina que proporciona agua ultrapura. Es agua desionizada y destilada adecuada para preparar las disoluciones acuosas que se van a utilizar y para hacer los aclarados en baños de agua entre las inmersiones en diferentes disoluciones. El agua suministrada tiene una resistividad que oscila entre 18 y 18.2 M Ω ·cm.



Figura 28: Máquina de agua ultra pura (Nano pure Diamond Dlamond)

Cortador de fibra (fiber claver 564 CLV-200)

La cortadora de fibra sirve para realizar cortes perfectos en la fibra, dejando la superficie cortada con un ángulo perfecto de 90°. Se basa en un sistema clásico en el corte de vidrios. Se le aplica una tensión a la fibra agarrándola bien de ambos lados, en ese instante se hace pasar con rapidez una cuchilla que tiene haciendo un pequeño corte en la superficie. Es la tensión aplicada la que hace que el corte traspase por toda la fibra dejándolo de esta manera completamente recta y lisa. Si fuese de esta manera la fibra partiría debido al golpe que impactaría en la misma.



Figura 29: Cortador de fibra (fiber claver 564 CLV-200)

Empalmadora (Fitel s178 A ver.2)

Con esta máquina se ha logrado unir de forma correcta las fibras. Después de haber realizado un corte correcto en cada extremo de la fibra que se desea unir se pone en la empalmadora bien agarrado en cada extremo.

Las cámaras de la empalmadora son las que se encargan de alinear correctamente los dos extremos de las fibras para acto seguido mediante un arco eléctrico calentar mucho las superficies y presionando un lado contra el otro quedar unido. A parte de empalmar la fibra, al finalizar el proceso la maquina indica el nivel de error que ha quedado en la unión, debido a suciedad o alguna burbuja que se ha podido crear.

Se retira la fibra de la empalmadora y ya está unida correctamente, lo unido debe tenerse cuidado porque al haberse aumentado tanto la temperatura en la zona a unir, esa parte será más sensible.



Figura 30: Empalmadora (Fitel s178 A ver.2)

Parafilm laboratory film

El film se utilizó para proteger las disoluciones cuando se guardaban en el frigorífico, para poder utilizarse más adelante cuando fuese necesario. De gran plasticidad para poder cubrir toda la zona del recipiente.



Figura 31: Parafilm laboratory film

Papel para limpiar (Kimberly-Clark Professional)

Papel especial para limpiar la fibra antes de empalmarla. No suelta pelusas, por lo que es muy importante para que no haya impurezas que puedan perjudicar la unión al empalmar.



Figura 32: Papel para limpiar (Kimberly-Clark Professional)

Etanol

Se utilizó para limpiar la fibra junto con el papel que no suelta pelusas. Fundamental limpiar bien la fibra antes de empalmarla.



Figura 33: Etanol

Botes para guardar disoluciones (Kartell)

Botes de plástico donde se guardaron disoluciones y también sirvieron en alguna ocasión para realizar los ensayos. Con zonas preparadas para poder escribir en los botes y así poder identificar cada disolución.



Figura 34: Botes para guardar disoluciones (Kartell)

Estriper (Micro-Strip 0.12)

La estríper se basa en un sistema de corte y apriete de la fibra para poder retirar la última capa antes de cladding. Las hay de diferentes grosores, cada una específica para diferentes diámetros de fibras.



Figura 35: Estriper (Micro-Strip 0.12)

Guantes (Semper Guard nitrile powder free)

Guantes de nitrilo para no dañarse las manos con alguna sustancia dañina o corrosiva.



Figura 36: Guantes (Semper Guard nitrile powder free)

Mascara (ABEK 1 3M 6059)

La máscara protege de sustancias tóxicas y malos olores a la hora de mezclarlas o tratar con ellas, utilizado como medida de seguridad.



Figura 37: Mascara (ABEK 1 3M 6059)

Balanza (Gram Precision Serie ST)

Balanza de gran precisión, utilizada a la hora de realizar las disoluciones para poder pesar con precisión y lograr la composición deseada.

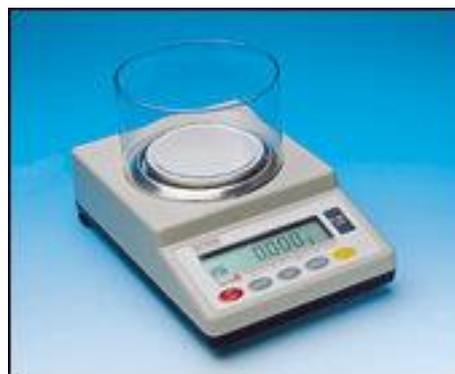


Figura 38: Balanza (Gram Precision Serie ST)

3.2. DISOLUCIONES

Los polielectrolitos utilizados para realizar la técnica de Layer-by-Layer han sido el PAH (Polyallylamine hydrochloride) como polielectrolito como carga positiva y el PAA (Polyacrylic Acid sodium salt) como polielectrolito como carga negativa, respectivamente. En las siguientes figuras, se puede apreciar la unidad repetitiva de cada polielectrolito.

Figura 39: Polyacrylic Acid Sodium Salt

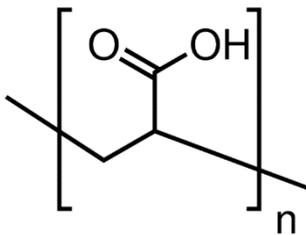
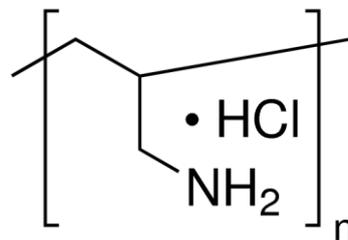


Figura 40: Polyallylamine hydrochloride



4. MOTIVACIÓN

Gracias a mis tutores de trabajo de fin de grado, Pedro Rivero y Javier Goicoechea, que me presentaron la posibilidad de trabajar en un ámbito de la ingeniería que siempre me había llamado la atención.

Siempre quise saber cómo era trabajar en un laboratorio de investigación. Aprender a trabajar con diferentes equipos de todo tipo, la forma de trabajar, diferentes técnicas, etc. Me pareció muy bonito el trabajo propuesto, dado que trabajar con sensores era un nuevo reto y de esta manera podía ampliar mi conocimiento en este campo.

Resultó de gran motivación el hecho de trabajar en un trabajo de fin de grado en dos campos simultáneamente. Por un lado, la parte mecánica que exige el recubrimiento realizado al sensor, al mismo tiempo requería conocimientos de química para realizar las disoluciones. Por otro lado, la parte de señales, fibra óptica, sensores que es más propio de ingeniería de telecomunicaciones.

También fue importante la motivación por ser un campo que está en desarrollo y en auge actualmente. La fibra óptica, aunque no es algo nuevo, está cada día más presente en la vida cotidiana, tanto en comunicaciones como en todo tipo de sensores.

Además, el sensor con el que se ha trabajado, busca tener aplicaciones en medicina en algún momento. La función que cumple la bioingeniería en medicina es de gran importancia, ya que ayuda a múltiples enfermedades o problemas de salud con nuevos métodos o sistemas. Incentiva el hecho de pensar que la investigación realizada sea un granito de arena en el objetivo de salvar vidas.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1. CONCEPTOS BÁSICOS

Tal y como se ha comentado, las primeras pruebas se realizaron en portas de vidrio. Se hizo de esta manera debido al desconocimiento de cómo se iba a impregnar o cómo afectaría la disolución de nanopartículas de oro en el recubrimiento polimérico. Tras obtener datos en portas, se extrapolarían los resultados para intentar trabajar de igual manera en fibra óptica. Se eligieron portas de vidrio debido a la similitud de material con la fibra óptica, la sencillez de trabajarlas y la fácil observación de los resultados finales.

5.2. PORTAS DE VIDRIO

Las portas de vidrio son de un material muy próximo a la fibra óptica al estar hechos de sílice con alto grado de pureza, siendo la principal razón por la cual primero se trabajó con ellos. Al ser transparentes, se puede observar a la perfección los colores o impregnaciones de recubrimientos para así poder analizarlos con facilidad, tanto a simple vista como mediante equipos espectrométricos.

5.2.1. TÉCNICA de LAYER-BY-LAYER

Se prepararon cuatro portas de vidrio en cada cubilete, siendo 3 el número total de cubiletos, en total 12 portas de vidrio. Se prepararon las disoluciones de PAH y PAA. Las concentraciones de las mismas fueron de 10 mM en ambos casos. El PAH, que está cristalizado en su forma inicial, se diluyó en agua ultrapura. El PAA, que su estado inicial es un líquido denso que se diluyó en agua. Se prepararon un volumen final de 120mL.

Tras la obtención de las dos disoluciones, se preparó el circuito que el robot debía seguir. Antes de comenzar con las inmersiones, se debían meter las portas ya preparados en la máquina de plasma. El proceso de plasma duraba unos pocos minutos, esto era necesario para cargar la zona a recubrir y así lograr una correcta adherencia. Tal y como se ha explicado anteriormente, primero se realizó una inmersión de dos minutos en PAH, 10 inmersiones de 1 segundo en agua ultrapura, posteriormente otra inmersión de 2 minutos en PAA y, por último, otros 10 lavados de agua ultrapura en un recipiente diferente al anterior. Este proceso se realizó 20 veces consecutivas hasta

lograr el espesor deseado. Todo esto se hizo en tres cubiletes y en cada cubilete había 4 portas. Cada cubilete se sumergía en una disolución con diferente pH, se preparó para pH 5, pH7 y pH9, respectivamente. Se ajustó el pH tanto de PAA/PAH como del agua ultrapura, para que todo fuese de igual manera. Así, se obtuvieron 4 portas de vidrio por cada diferente pH.

5.2.2. IN SITU SINTESIS (ISS) DE NANOPARTICULAS DE ORO

Debe secar bien la superficie para poder realizar las inmersiones en la disolución precursora de iones de oro y en la disolución reductora. La disolución aurea se preparó diluyendo $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en agua ultrapura, debido al elevado coste de la disolución se preparó una única disolución que se reutilizó durante todas las pruebas. Fueron necesarios 472 mg del concentrado y agua ultrapura hasta llegar a una disolución de 120 ml. En el caso del DMAB bastaron con 69,6 mg para lograr la disolución de concentración de 10 mM en 120 ml.

Se preparó de igual manera que lo anterior, tres botes diferentes de disoluciones, diferenciando entre el pH de cada uno. Se hizo el mismo proceso, inmersiones de dos minutos y 10 inmersiones de 1 segundo para el lavado. Este proceso se fue haciendo de ciclo en ciclo. Tras completar el primer ciclo entero, se quitó una porta de cada cubilete, cogiendo de esta manera una porta con un dip a pH 5, otra a pH 7 y otra a pH 9, respectivamente. Luego los tres restantes en cada cubilete hicieron otro dip, después de esto se retiró otra porta de cada cubilete. Así consecutivamente hasta que finalmente se lograron 4 portas diferentes con uno, dos, tres y cuatro dips de cada diferente pH.

Se hizo un estudio comparativo entre el número de dips y el pH de cada porta para poder elegir el tipo de recubrimiento que se deseaba para la fibra óptica.

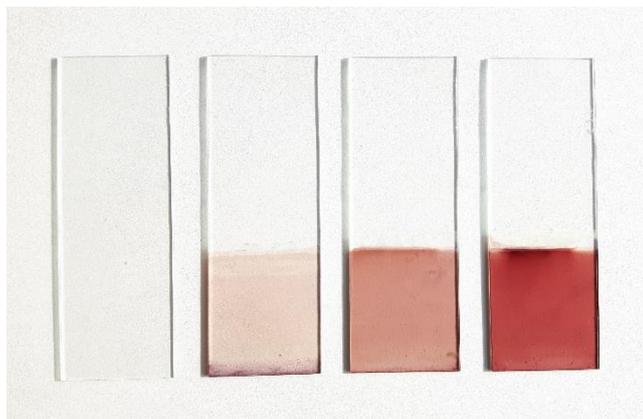


Figura 41: Aspecto del ISS de nanopartículas de oro a un pH 5

Se ven ordenados de izquierda a derecha las portas según el número de dips que han tenido, siendo la porta de la izquierda la de 1 dip y el de la derecha corresponde a 4 dips. Estas portas han sido sumergidas en pH 5. Puede observarse con facilidad la homogeneidad del recubrimiento a lo largo de la zona sumergida. También puede verse cómo aumenta notablemente la densidad del recubrimiento aportando al mismo un tono más oscuro. En el porta de vidrio localizado más a la izquierda apenas puede verse el recubrimiento, aunque sin embargo en el porta de la derecha se aprecia un color bastante oscuro. Este color no debe ser demasiado oscuro ya que, en ese caso a la hora de hacerlo en la fibra, podría dejar sin luz el sensor.

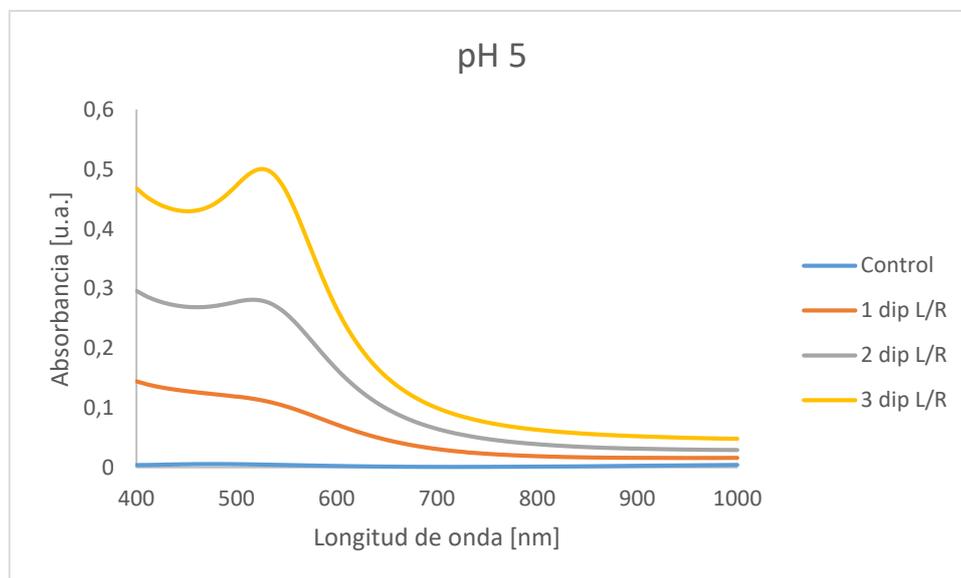


Figura 42: UV-Vis de los recubrimientos obtenidos por ISS a pH 5 con diferentes números de dips

Puede verse también en la lectura del espectro mediante el espectrofotómetro UV-vis cómo va cambiando la curva en función de su longitud de onda. Partiendo del porta control que es completamente transparente, se ve con facilidad que el aumento en cada dip es proporcional al anterior. Se aprecia un pico que va aumentando a una longitud de onda cercana a 530 nm. Este pico es característico del color morado que se consigue gracias a que se ha produce una correcta incorporación de las nanopartículas de oro dentro de los recubrimientos poliméricos. Se puede concluir que con cada dip el pico es más marcado debido a la cantidad de recubrimiento en la porta,

algo bastante lógico. Tras el tercer dip, puede observarse que el pico llega a 0.5 de absorbancia.



Figura 43: Aspecto del ISS de nanopartículas de oro a un pH 7

En este caso se observan las portas sumergidas en disoluciones pH neutro. Están ordenadas de igual manera, en orden creciente de dips de izquierda a derecha. Puede verse cómo la ausencia de ácido o base en la disolución ha afectado en la impregnación del recubrimiento. Apenas visible en ninguno de los casos, nada más que en la zona en la que las gotas de agua se quedan mientras se seca el vidrio. Definitivamente, no parece una forma eficaz de lograr un recubrimiento correcto mediante este pH. En este caso al no haber un recubrimiento apreciable a simple vista no se le realizó la medida mediante el equipo dado que es irrelevante.



Figura 44: Aspecto del ISS de nanopartículas de oro a un pH 9

Manteniendo el orden como en los anteriores, en este caso, cuando se hace el proceso de ISS a pH 9 puede observarse que rápidamente se empieza a oscurecer la zona. No se logran recubrimientos tan homogéneos, pero sí de gran espesor. En el porta de más a la derecha puede incluso apreciarse un recubrimiento con profundo carácter metálico debido al reflejo que hace con la luz.

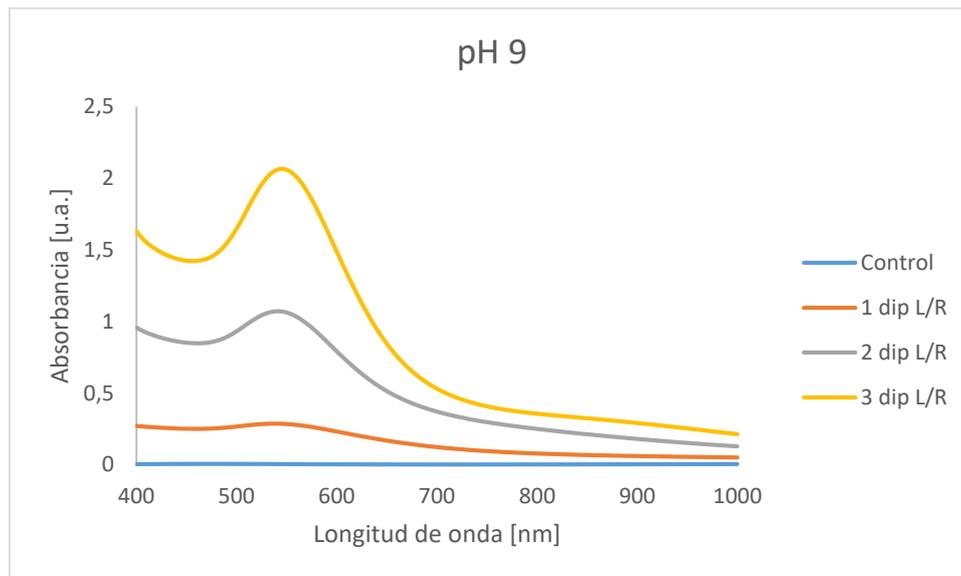


Figura 45: UV-Vis de los recubrimientos obtenidos por ISS a pH 9 con diferentes números de dips

En este último caso, pueden apreciarse unas curvas similares a las obtenidas en pH 5, pero de la misma manera que podía comprobarse a simple vista por el color de las portas, en la lectura del espectro vemos que la intensidad de la curva es mucho mayor. En este caso se llega a superar las 2 unidades de absorbancia en el último de los dips. Se sigue apreciando un pico en la longitud de onda cercana a 530 nm, característico del color morado de las nanopartículas de oro.

Vistos los resultados, debido a que no se desean recubrimientos demasiado espesos, se eligió para hacer en fibra óptica los recubrimientos a pH 5. Se descarta el recubrimiento a pH 7, ya que no se ha recubierto en absoluto la zona tratada. Debido a la excesiva intensidad del recubrimiento a pH 9 también queda descartado en esta técnica sobre fibra óptica a este valor de pH.

Posteriormente se les hizo un tratado térmico a las portas de vidrio ya recubiertos para ver cómo quedaban después de aplicar temperatura y valora una

posterior implementación sobre fibra óptica. El tratamiento térmico se basó en meter las portas en el horno a 150°C durante un periodo de una hora. Se hizo para comprobar si el recubrimiento se veía afectado o aparecían cambios tras someterlo a una hora a 150 grados centígrados y luego, se realizaron medidas espectrofotométricas sobre los recubrimientos tratados térmicamente

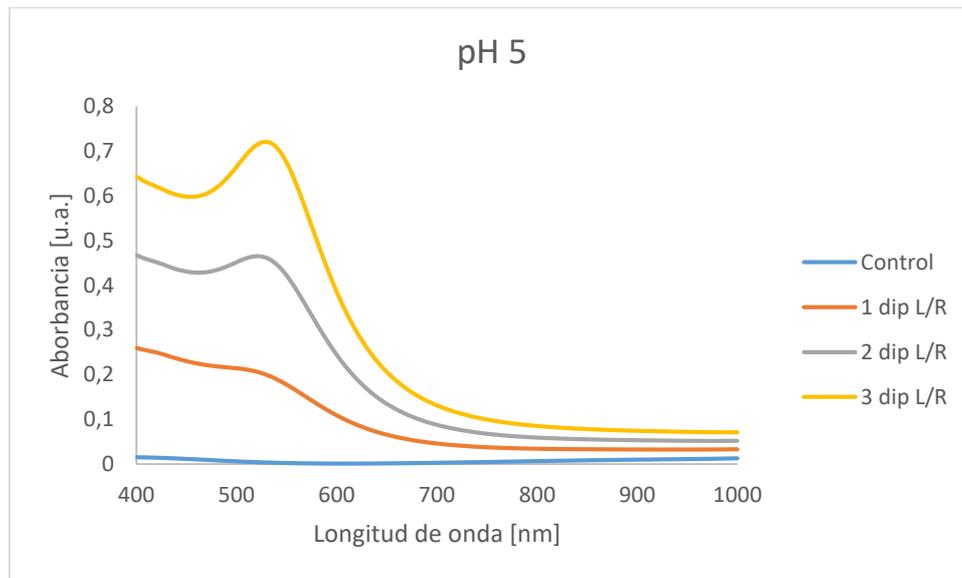


Figura 46: UV-Vis de los recubrimientos a pH 5 con diferentes números de dips tras tratamiento térmico.

En el caso del recubrimiento a pH 5, antes el pico estaba en 0.5 de intensidad en absorbancia y ahora se encuentra algo por encima de 0.7, aunque sigue manteniéndose en 530 nm de longitud de onda inherente a las nanopartículas de oro.

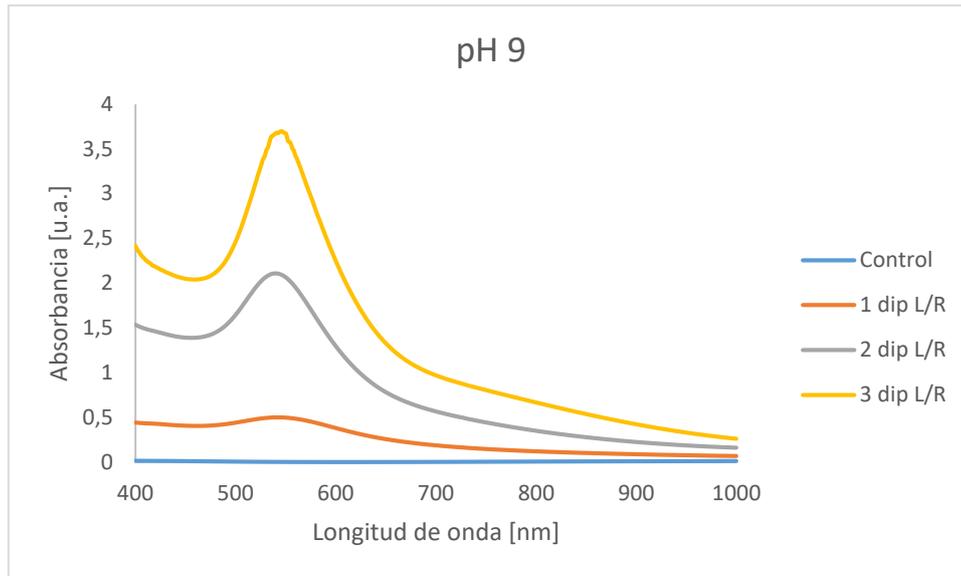


Figura 47: UV-Vis de los recubrimientos a pH 9 con diferentes números de dips tras tratamiento térmico.

Finalmente, observando el gráfico de las curvas a pH 9, sí que se aprecia una clara diferencia en los picos. Aunque manteniendo la longitud de onda correcta a una posición específica de 530 nm, antes el pico llegaba a un valor de absorbancia de 2 y ahora supera el 3.5 unidades de absorbancia. En los casos más característicos, que son los de pH 5 y pH 9, ha habido un incremento del máximo pico que ronda el 60% en ambos casos. Para demostrar lo que se acaba de comentar, se muestran las siguientes gráficas donde claramente se ve la diferencia de las absorbancias máximas después del tratamiento térmico.

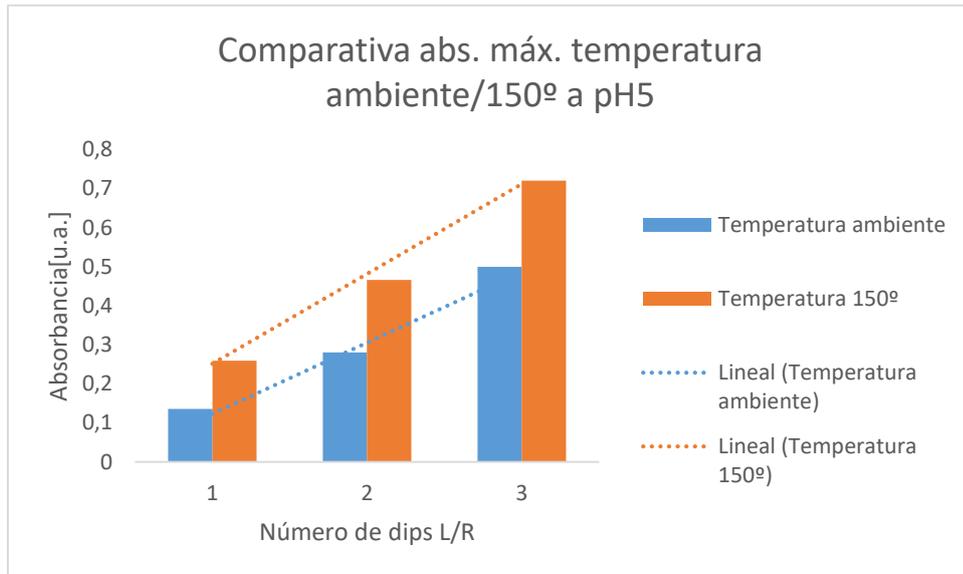


Figura 48: Comparativa de absorbancias máximas después de cada número de dips a temperatura ambiente y tras el tratamiento térmico a 150°C a pH 5.

Claramente puede observarse que las columnas azules son bastante más pequeñas que las naranjas, las cuales corresponden a la temperatura ambiente y al tratamiento térmico a 150°, respectivamente.

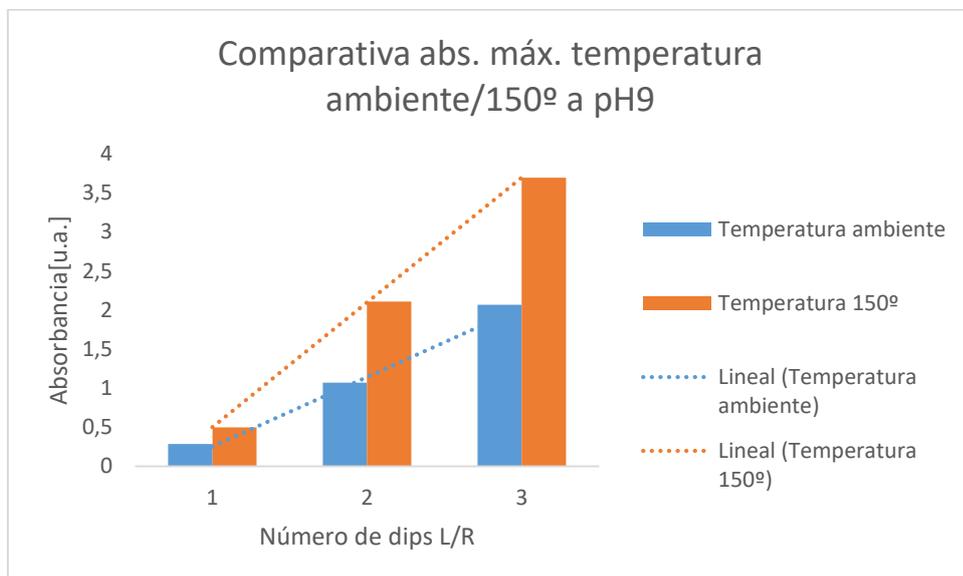


Figura 49: Comparativa de absorbancias máximas después de cada número de dips a temperatura ambiente y tras el tratamiento térmico a 150°C a pH 9.

Al igual que en el caso anterior, se ve una clara diferencia entre las columnas azules y naranjas. Además, en este caso el crecimiento es mucho más rápido y se alcanzan valores muy elevados. A temperatura ambiente, la absorbancia máxima se

queda en 2,5 aproximadamente y tras poner la porta a 150 grados la absorbancia sube hasta casi 4, pudiendo verse esta gran diferencia. El principal motivo es que se produce un aglomeramiento de las nanopartículas, estando más próximas entre ellas tras el tratamiento térmico, y por este motivo, se produce este gran incremento en la intensidad.

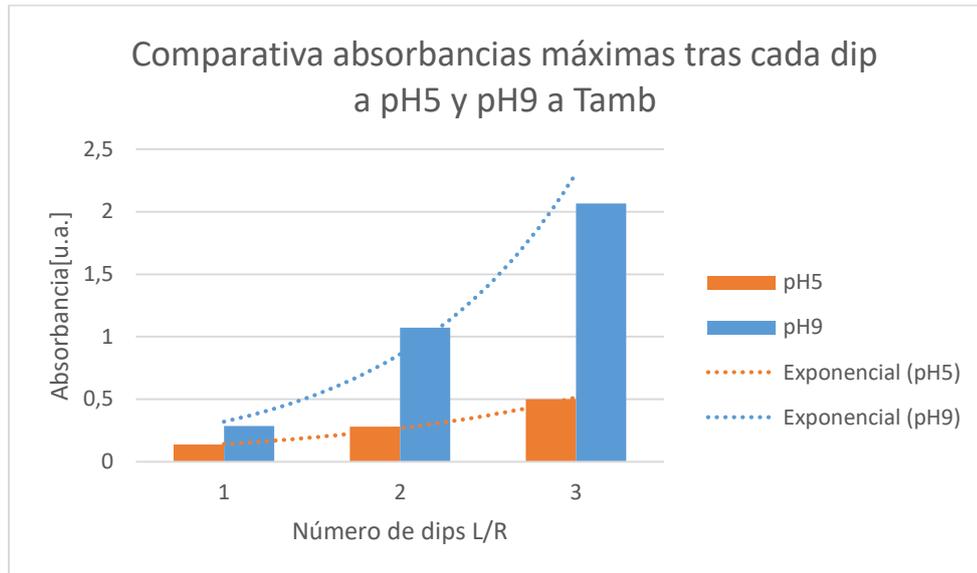


Figura 50: Comparativa de crecimiento de la absorbancia máxima a diferentes pH 5 y 9 y tras cada dip a temperatura ambiente.

Se aprecia un crecimiento mucho mayor de la absorbancia máxima a pH9 que a pH5. Mientras que a pH5 se llega a una absorbancia máxima con tres dips de 0,5 aproximadamente, a pH9 se llega a superar las 2 unidades. La curva representativa del crecimiento muestra la clara diferencia entre las dos, la correspondiente a pH9 crece a mucha mayor velocidad que la correspondiente a pH5.

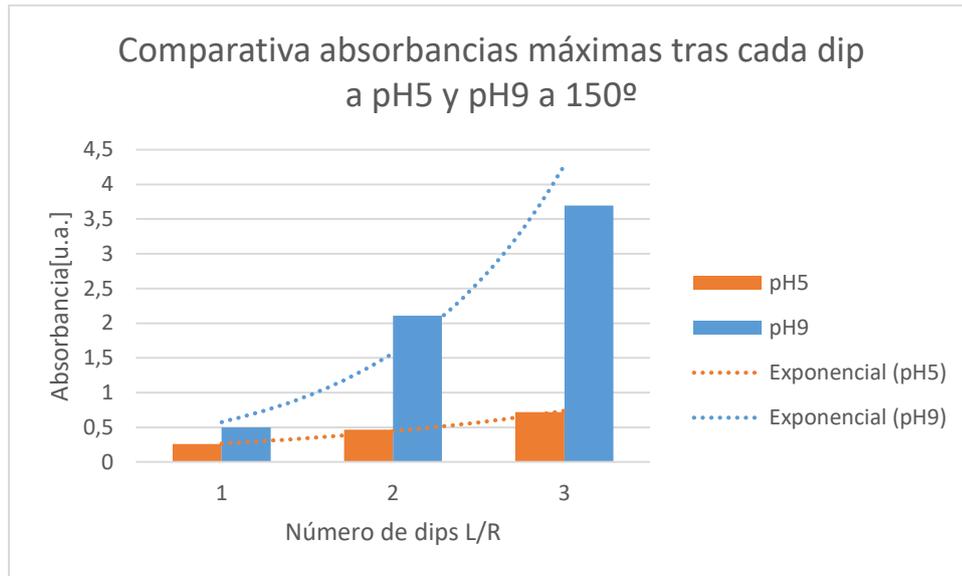


Figura 51: Gráfica comparativa de las absorbancias máximas a pH 5 y 9 tras cada número de dips. Con línea de tendencia de cada uno de los crecimientos.

En esta gráfica, sucede algo similar a lo sucedido en la anterior. La curva de pH9 crece a mucha mayor velocidad que la curva de pH5. Puede apreciarse que los valores que se alcanzan a pH9 con el tratamiento térmico son los más elevados que se logran en toda la experimentación con portas.

Si observamos las cuatro últimas gráficas, podemos ver la diferencia de crecimiento dependiendo de las dos variables de estudio tales como el pH y la temperatura, respectivamente. En el caso de la comparativa de la temperatura, comparando las portas a temperatura ambiente con las portas tras el tratamiento térmico y a un mismo pH, se ve que puede aproximarse el crecimiento de ambos casos a una recta. Esta recta tiene más pendiente con la temperatura, pero la diferencia es lineal. También se aprecia que la pendiente de la recta es mayor cuanto mayor es el pH de la muestra.

Las siguientes dos gráficas, que corresponden a las diferencias de diferentes pH a la misma temperatura, es evidente que el crecimiento puede aproximarse no bien con una recta como en los anteriores casos, sino que con una función exponencial. En este caso la diferencia del crecimiento es mucho mayor ya que lo aproxima una exponencial creciente. La diferencia tras cada dip es mayor que en el anterior caso. Por lo tanto, se concluye que el crecimiento de la capa de recubrimiento crece aproximadamente de

forma exponencial, al menos en casos con pocos dips, al variar el pH y crece de forma lineal con la aplicación de la temperatura.

De la mano con el espesor de capa está la absorción, puede decirse que al igual que se ha dicho con el espesor, crece mucho más rápido la absorción cuando se varía el pH que cuando se varía la temperatura.

Se muestra una última gráfica en la que se muestra la grandísima diferencia entre los extremos, el caso del crecimiento de la absorción a pH5 y sin temperatura y pH9 con temperatura.

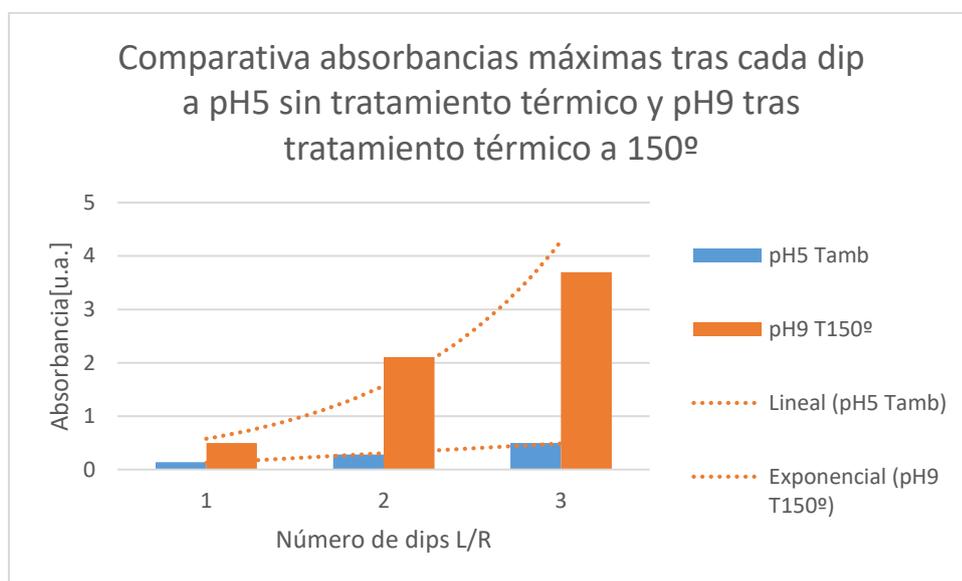
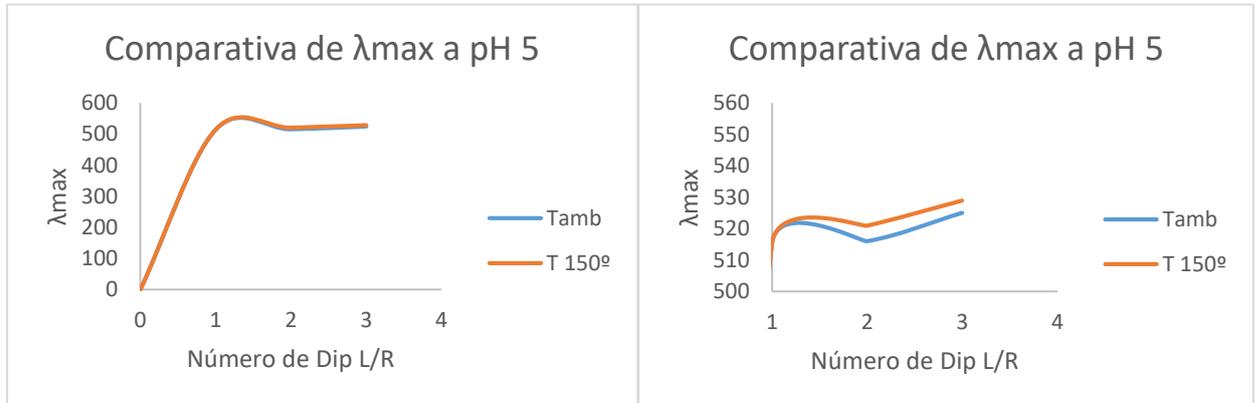


Imagen 52: Comparativa del crecimiento y absorbancias máximas tras cada número de dip a pH5 sin tratamiento térmico y pH9 tras tratamiento térmico.

Tal y como se había comentado, se muestran los dos casos más significativos de diferencia de crecimiento y absorbancias entre unos y otros. Mientras que a pH5 se llega a 0.5, a pH9 se supera 3,5.

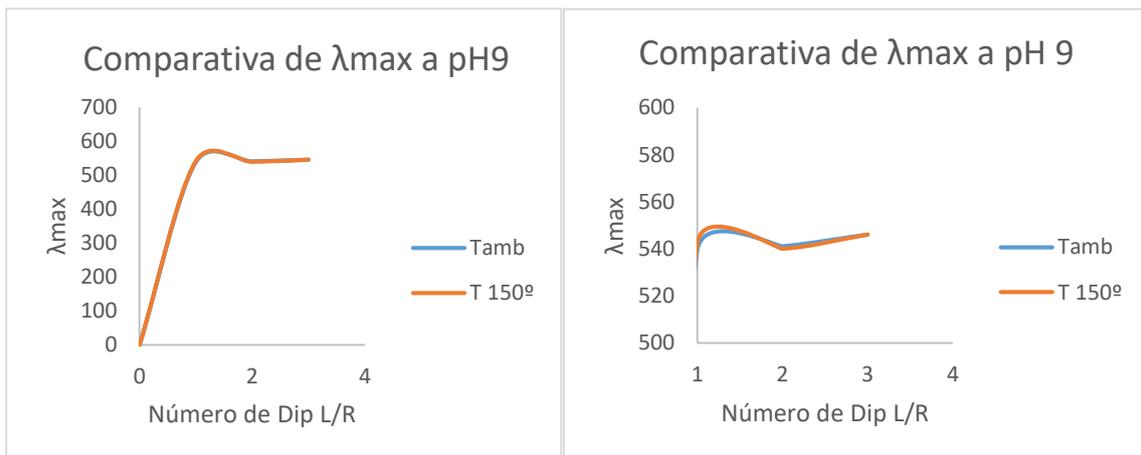
Ahora se va a comparar la longitud de onda a la que aparece la absorbancia máxima en cada caso. Se va a estudiar la evolución y movimiento de la longitud de onda en función de las variables de pH y temperatura.

Se va a aproximar con una curva la evolución de la λ_{max} , lo que corresponde a la longitud de onda a la que se da la absorbancia máxima, en función del número de dips y la temperatura.



Figuras 53 y 54: Comparativa de la evolución de la longitud de onda a la que se da la absorbancia máxima. Visto de forma general y especificando en la zona crítica.

En las gráficas se puede observar la evolución de la longitud de onda a la que produce la absorción máxima. Aunque en la primera gráfica pudiera parecer que no hay casi diferencia entre las dos curvas, en la segunda se muestra la zona del cambio ampliada y puede verse una ligera diferencia. Tras someter los portas a temperatura de 150°C, la longitud de onda máxima es ligeramente mayor que la del porta a temperatura ambiente. Tras un tratamiento de ISS de 2 dips se da el máximo de diferencia y en tres dips en un poco menor;



Figuras 55 y 56: Comparativa de la longitud de onda a la que se da la absorbancia máxima.

Similar al caso anterior, la diferencia es muy pequeña y casi inapreciable incluso en la gráfica que se muestra ampliada. Definitivamente no hay casi diferencia apreciable en ninguno de los dos casos.

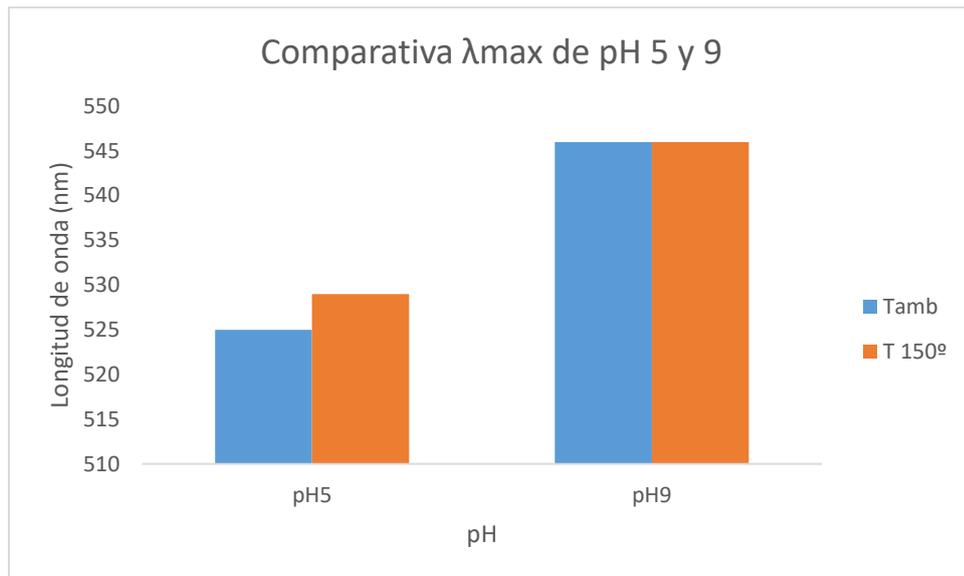


Figura 57: Comparativa en columnas de la longitud de onda a la que se da la absorbancia máxima en función de la temperatura y el pH del recubrimiento.

En esta gráfica sí que puede apreciarse algo de diferencia. Primero, en las máximas de pH5 puede observarse algo de diferencia tras el tratamiento térmico, el pico de la absorbancia máxima se ha desplazado ligeramente hacia la derecha, ya que ha aumentado su longitud de onda. Sin embargo, a pH9 la gráfica es estable y no muestra cambios tras el tratamiento térmico.

Sí que se ve una diferencia clara en los máximos entre los diferentes pH. Aunque tras tratarlo térmicamente las diferencias sean nulas o mínimas, cambiando el pH sí que se notan diferencias.

Por lo tanto, una vez más, se demuestra que los diferentes pH son el factor más determinante en las propiedades del recubrimiento, su espesor y absorbancia.

Para verlo de forma clara se muestra en el siguiente gráfico.

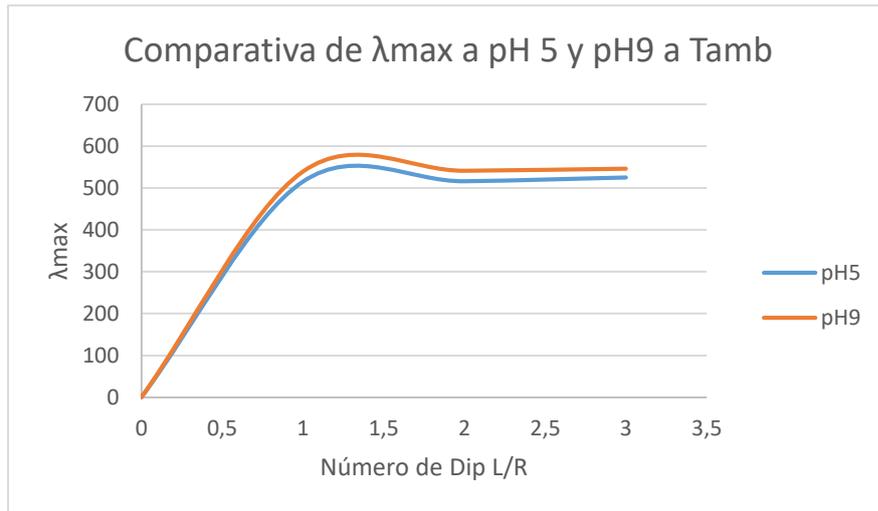


Figura 58: Comparativa de longitud de onda para las absorbancias máximas en los diferentes números de dips a diferentes pH.

Esta gráfica muestra algo de diferencia entre las dos curvas, pero haciendo un aumento en la zona específica se mostrará mejor.

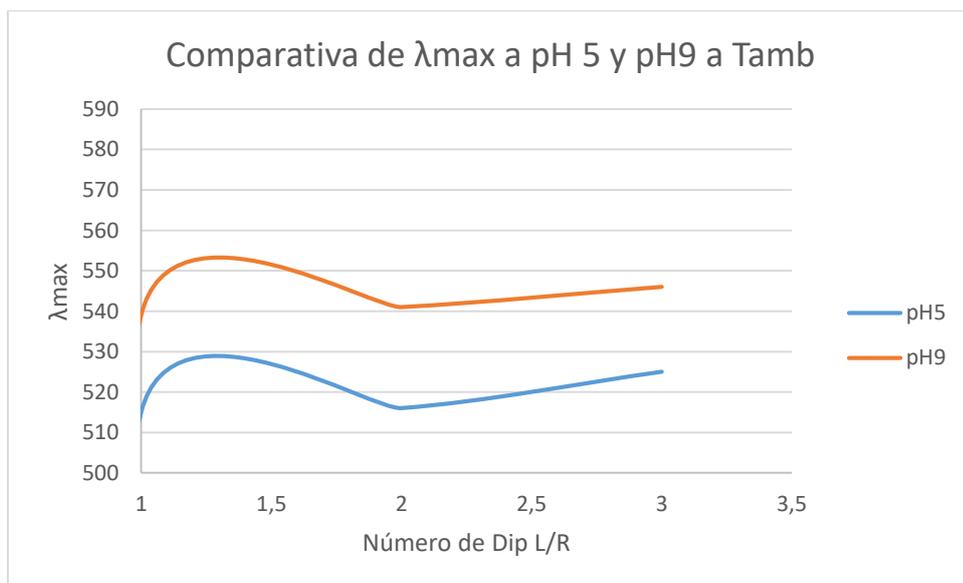


Figura 59: Aumento de la zona crítica de cambio de la comparativa de longitud de onda para las absorbancias máximas en los diferentes números de dips a diferentes pH.

Así como antes no se veían grandes diferencias, en esta gráfica pueden apreciarse diferencias de longitud de onda de aproximadamente 25 nanómetros, diferencias ya algo significantes.

De todas formas, las últimas gráficas que muestran lo poco que se desplaza el pico de absorbancia a lo largo de la gráfica ante alteraciones, es algo significativo y

bueno para el sensor que se quiere fabricar. Se busca que este parámetro vaya a ser invariante ante alteraciones externas, por lo que por ahora demuestra buenas propiedades.

5.3. SENSORES DE FIBRA ÓPTICA

Para trabajar sobre fibra óptica, se hizo casi de igual manera que con las portas. Aunque la fibra óptica tiene una ventaja frente al anterior sustrato, es que pueden hacerse mediciones en tiempo real mientras que se realiza el recubrimiento. De esta manera puede comprobarse cuando estamos en el punto deseado y detener el proceso una vez que se ha logrado el objetivo.

En primer lugar, se fabricó el elemento de fibra óptica que posteriormente constituirá el sensor. Para esto fue necesaria práctica y experiencia, ya que la fibra óptica no es fácil de trabajar, debido a su fragilidad y pequeño tamaño. Durante todo el estudio se utilizó fibra multimodo con un núcleo de 200 micrómetros y cubierta de plástico.

La construcción del sensor no fue muy complicada. Se debían coger dos cables largos de fibra óptica con un conector en sus extremos y empalmar con un segmento de fibra correctamente tratado en medio de los dos trozos que harían los extremos del sensor.



Figura 60: Conector SMA de fibra óptica

El segmento de fibra central que se une a los dos cables con conector debe estar correctamente tratado como se va a explicar. Se cogió un trozo de fibra y se le retiró todo tipo de recubrimiento protector que pudiera tener, desde el primer plástico protector (jacket, buffer, etc.) hasta el propio cladding, que como se ha comentado, en esta fibra es de plástico. Primero se retira con las tijeras de cortar cables el plástico exterior, posteriormente, con unas tijeras cualquiera se cortan los hilos ultrarresistentes que proporcionan resistencia a tracción para que la fibra no pueda quebrar a tracción. Posteriormente, con el stripper se le quita film que tienen protector pegado a lo que casi es la fibra al desnudo (buffer). Ya solo queda quitar el cladding y esto se hizo quemando con un mechero la superficie de la fibra. Esto último debía hacerse rápido para que la temperatura de la llama del fuego no alterase las propiedades mecánicas y ópticas de la fibra óptica en exceso. Debido al calentamiento de la fibra con el mechero, la fibra quedaba algo más dura y por lo tanto más frágil y fácil de partirse.

Una vez que tenemos la fibra completamente desnuda, se le debía hacer lo mismo que a los portas. Cuidadosamente se les debía hacer el baño de plasma y el Layer-by-Layer de PAH/PAA, las 20 bicapas. Debido a que la fibra había sufrido un endurecimiento por la temperatura del mechero y que no tenía ningún elemento protector, esta era especialmente frágil y fácil de romper. Debía prepararse para unirla a los dos extremos sin conector de las fibras con conector. Se preparaba la fibra realizando un corte preciso gracias a las cortadoras de fibra, aunque en muchas ocasiones, la brusquedad de la cortadora partía la fibra en vez de realizar el corte recto, en ese caso, la fibra tratada ya no servía y se debía intentar con otra. Tras varios intentos se lograban los cortes y se unía a la parte correspondiente gracias a la empalmadora.

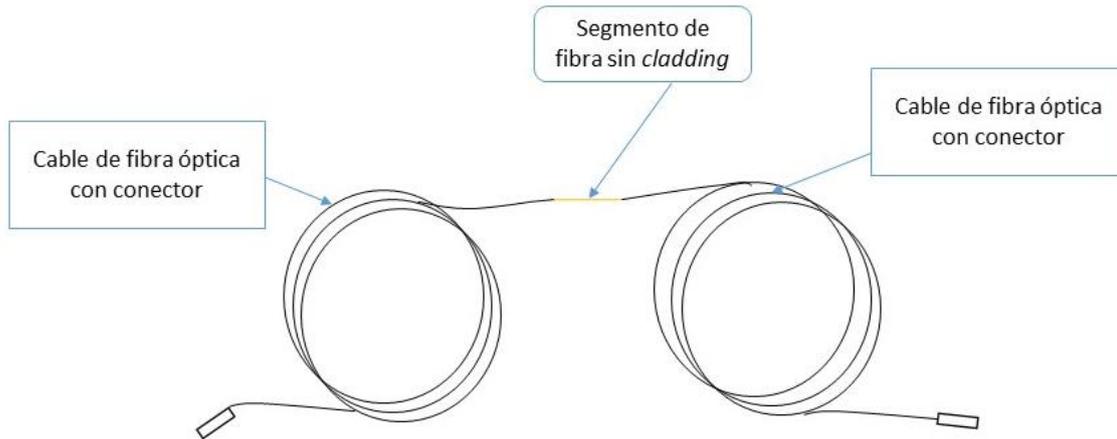


Figura 61: Sensor preparado para realizar las pruebas. Cable de fibra óptica con conector en los extremos unidos mediante un segmento de fibra sin cladding.

Una vez unidos los trozos y teniendo un cable final con conectores en los extremos y la fibra preparada en el medio, se aseguraba la zona con un trozo de cartón, dejándola accesible para realizarle las pruebas.

La zona tratada, tenía una longitud de aproximadamente 5 centímetros y era la zona más delicada por lo que debía tenerse especial cuidado.

5.3.1. MONTAJES EXPERIMENTALES

Para realizar las pruebas, primero se comenzó con la idea de hacer exactamente lo que se hacía con las portas. Preparar las disoluciones para hacerle el ISS de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y de DMAB con sus baños intercalados de agua ultrapura.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la ventaja de trabajar con fibra es que puede controlarse la medida mientras que se hace el recubrimiento, así poder realizar el proceso hasta el momento justo. Para las mediciones fueron necesarios varios equipos.

La fuente de luz Ocean Optics (Top sensor sistemas DH-2000-S) para proporcionar la luz necesaria que debía transportar la fibra. Aquí se conectaba un conector de la fibra, el otro conector se unía al extremo de una fibra bifurcada, que separaba la luz en dos extremos diferentes, es decir, la luz que se inyecta por un extremo de la fibra bifurcada es separada a partes iguales en dos nuevas fibras ópticas, así podían unirse a dos equipos simultáneamente. Ahora se conectaba un extremo de la fibra al

Ocean Optics USB-2000, que proporcionaba la medida del rango de luz desde los 400 nanómetros hasta los 1000. En el otro extremo libre se conecta el Ocean Optics NIR-512 o el Ocean Optics NIRQUEST, la elección de uno u otro se debía a que en ocasiones el NIRQUEST no estaba disponible y debía utilizarse el NIR-512. Estos últimos proporcionaban la medida de la franja de luz de 850 a 1700 nanómetros.

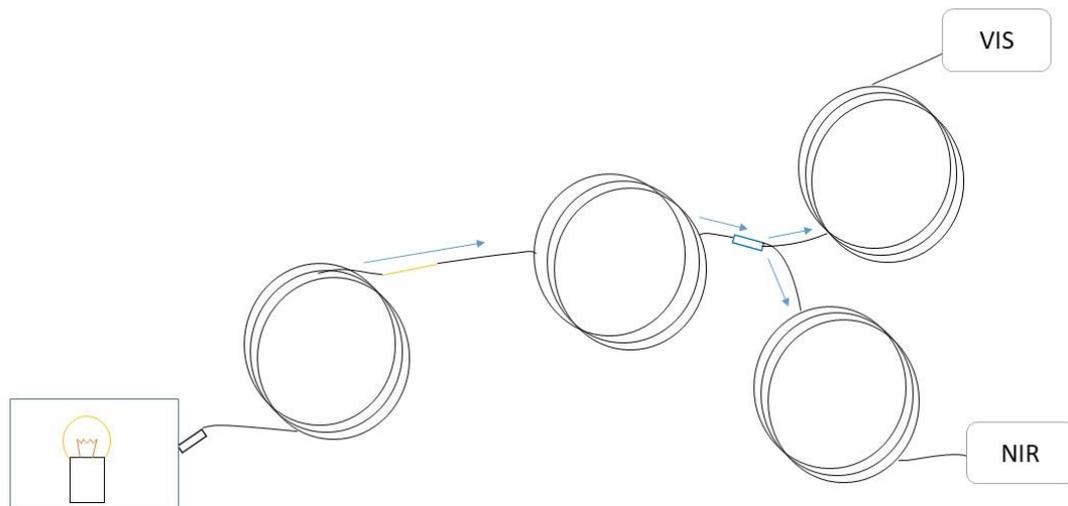


Figura 62: Fibra conectada a la fuente de luz y dividida en dos para medir en VIS y en NIR.

Estos equipos de medida se conectaban al ordenador y mediante el programa Spectra Suite se veían in situ las medidas que proporcionaban.

La primera prueba de todas se hizo con la disolución de las nanopartículas de oro y el DMAB preparado inicialmente y que se utilizó para los ensayos con portas. Se procedió de igual manera que con las portas, se introdujo la parte de la fibra a tratar en un recipiente con el oro y tras dos minutos se lavó en agua ultrapura. Posteriormente, se introdujo en el reductor, pero no se obtuvieron los resultados esperados. No aparecían los picos esperados característicos de las nanopartículas de oro. Tras dos minutos en el DMAB se lavó y se introdujo una vez más en el oro, se pudo observar claramente cómo la zona que se sumergía en las disoluciones cogía un color amarillo dorado del color de la disolución aurea, pero tras la reducción, esta impregnación no se

volvía morada como se tenía previsto y pasaba en las portas. Pasados dos minutos, nuevamente se lavó y se introdujo en el DMAB, pero esta vez tampoco se vieron cambios en el espectro tal y como cabía esperar. En este momento se detuvo el experimento dado que no se estaban logrando los objetivos y sin explicación aparente.

Visto que la superficie tenía una impregnación clara de oro debido a su color dorado, se llegó a la conclusión de que no se estaba realizando bien la reducción del recubrimiento. Se comprobó que el agente reductor no reducía la disolución como debía, esto sucedió dado que la disolución preparada de DMAB llevaba mucho tiempo preparada y se había perdido el efecto.

Se preparó nuevamente una disolución de DMAB para realizar un nuevo experimento. Para esto tuvo que fabricarse un nuevo sensor. Antes de comenzar con el nuevo experimento, se quiso comprobar que iba a funcionar y se sumergió la fibra que estaba recubierta de color dorado en el reductor para comprobar si podía reducir el recubrimiento que tan cargado estaba. Sorprendió la rapidez con la que la zona amarilla se volvió morada, sucedió en pocos segundos y además dejando un color morado oscuro. Quedó demostrado, que el problema del primer intento de recubrimiento de la fibra fue no tener la disolución reductora correctamente preparada.

Este segundo intento se realizó de igual manera. Se bañó la fibra durante dos minutos en la disolución dorada y posteriormente se limpió con agua ultrapura. Acto seguido se sumergió en el DMAB fresco y esta vez sí, se vieron cambios bruscos en las curvas del espectro de luz que podían verse en la pantalla del ordenador. Tanto fue el cambio y repentino que no dio tiempo a controlarlo y pasados los dos minutos se pudo observar que se había perdido la curva del LMR.

Esta curva va variando a medida que crece la carga de nanopartículas de oro que se sintetizan in situ en el recubrimiento de la fibra. Nuestro objetivo inicial era disponer de una banda de pérdidas basadas en LMR (preferentemente el primer orden de la resonancia) dentro del rango visible del espectro. Tras la prueba, se observó que la curva de primer orden se había ido del rango visible y había aparecido una curva de segundo orden que, además, se solapó con la curva del LSPR que queda bastante estable en torno a 550 nanómetros. Por lo tanto, tras esta segunda prueba tampoco se obtuvieron datos

con los que poder trabajar, el sensor fabricado tampoco fue útil para hacerle las pruebas de funcionamiento. La conclusión es que este recubrimiento tenía un cargado excesivo de nanopartículas de oro, y por lo tanto su variación de índice de refracción efectivo debe hacerse de forma más gradual.

En las siguientes gráficas podemos ver la evolución en el VIS y en el NIR del espectro.

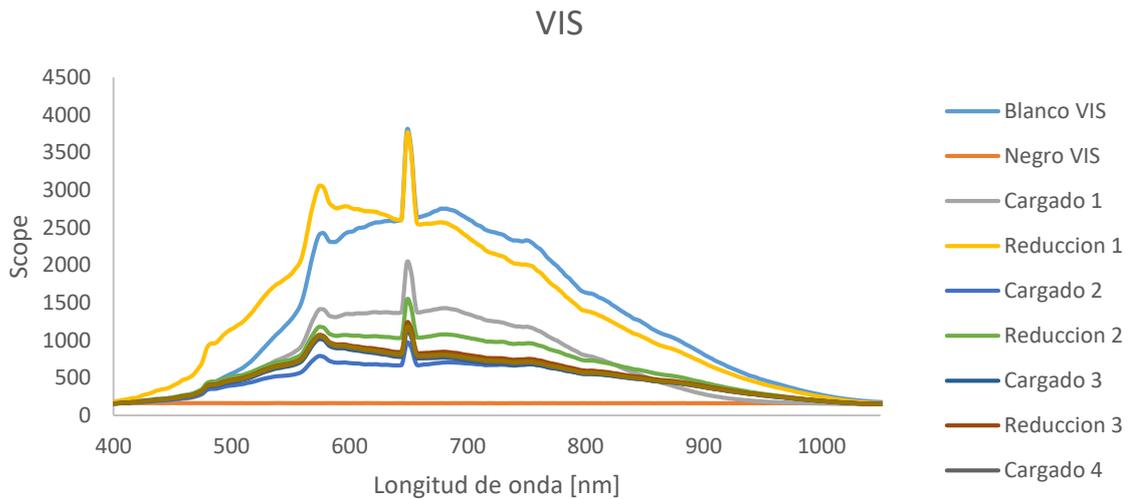


Figura 63: Medida del espectro visible de los diferentes dips en la fibra.

En la Figura 66 vemos un pico cerca de los 650 nm, este se debe a la fuente de luz de deuterio que proporciona un pico a esa longitud de onda debido su característico perfil de descarga. Claramente se ve cómo va variando la curva más arriba y más abajo, pero se acaba estabilizando donde se aprecia un color marrón. Esta variación de altura se debe a un desajuste del tiempo de integración del programa de medida, las medidas varían, pero de no con cambios tan bruscos.

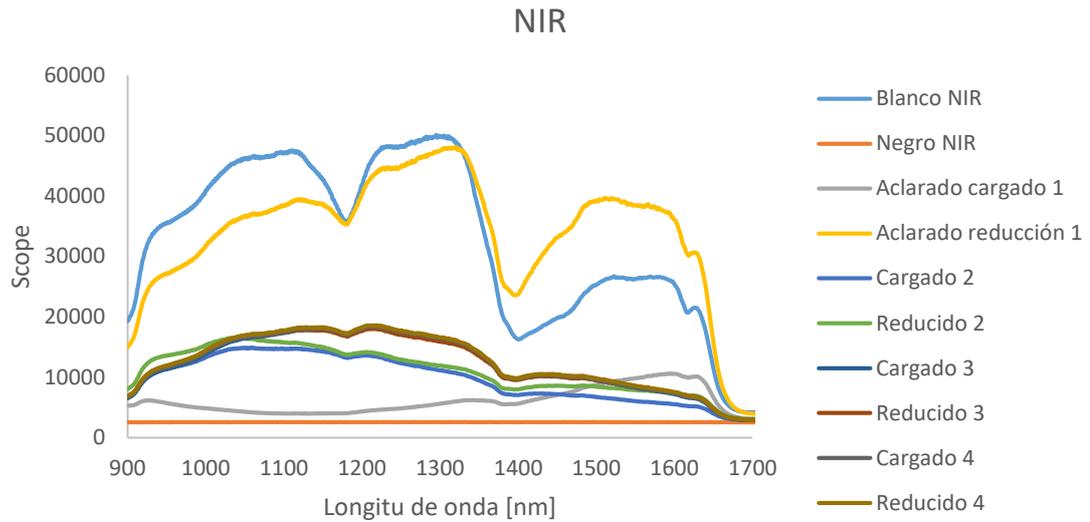


Figura 64: Medida del NIR de los diferentes dips en la fibra.

Con el NIR sucede algo parecido, va variando más alto y más bajo, pero se acaba estabilizando. Puede observarse, cómo después del primer cargado que es la curva gris, se ve una banda en la parte derecha de la curva, rondando los 1500 nanómetros. Es a continuación, cuando se produce la reducción, cuando aparecen unas bandas bien marcadas en el espectro. Estas bandas reflejan que se ha perdido el LMR de primer orden que se buscaba y han aparecido unas nuevas bandas difíciles de caracterizar.

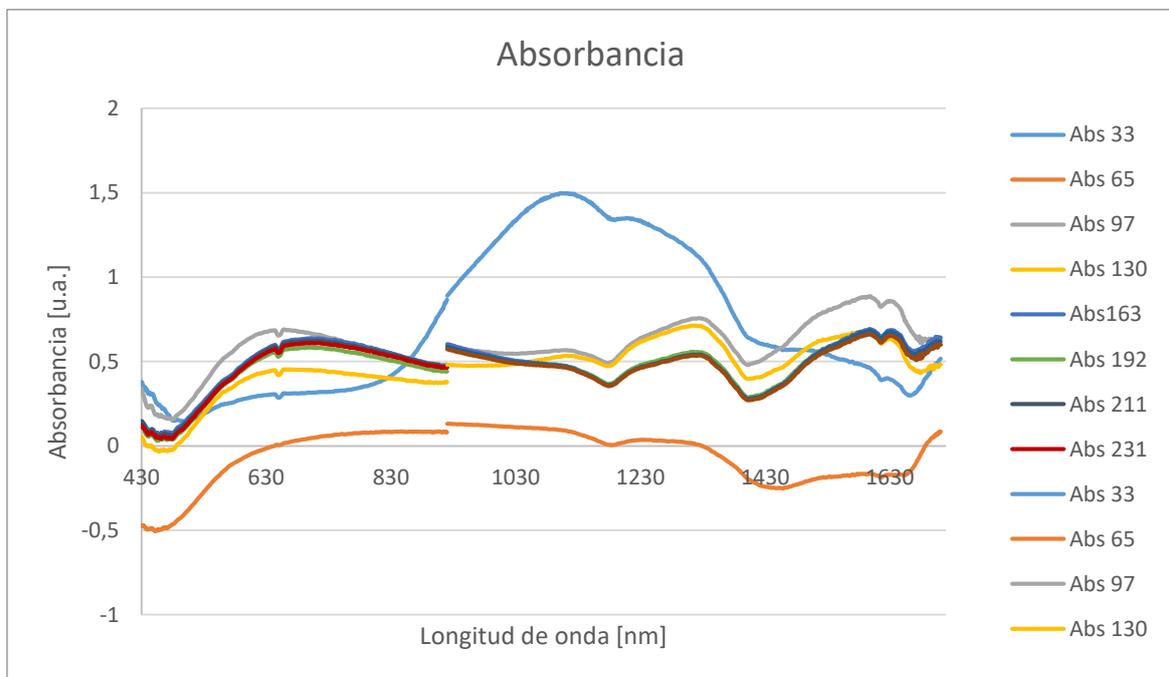


Figura 65: Absorbancia de diferentes medidas

En la figura puede observarse la absorbancia de las medidas anteriormente mostradas. Aquí se ve de mejor manera el movimiento de las diferentes bandas en cada medida. Se puede apreciar que algunas curvas son casi iguales, aunque a diferente intensidad de absorbancia. Con esto se evidencia el desplazamiento de los espectros en absorbancia. La curva tan diferenciada de la absorbancia de la medida 33 puede deberse a un ajuste del tiempo de integración y es por ello por lo que se muestra tan elevada. Algo similar ha podido suceder con la medida 65, o una mala toma de datos. Se mostrarán las gráficas de VIS y del NIR por separado para poder verlas con más detalle.

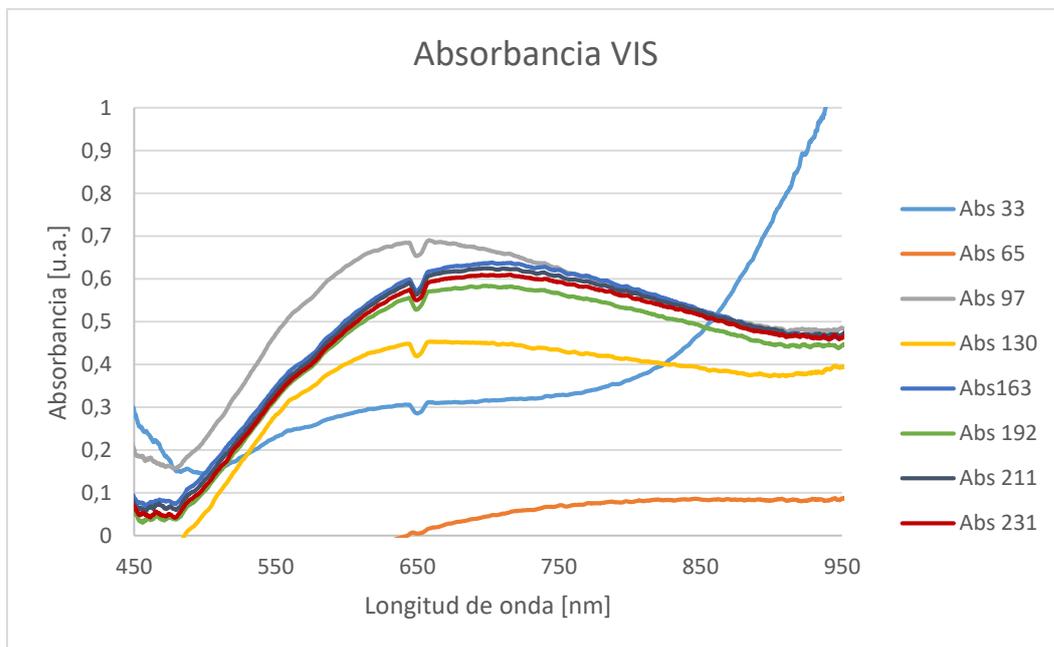


Figura 66: Absorbancia del espectro visible en diferentes medidas.

En la figura 70, se aprecia con claridad la similitud de las bandas entre sí, aunque algunas a diferentes intensidades de absorbancia. Esto es debido al recubrimiento que se le va adhiriendo al segmento de fibra sin *cladding*. La descarga de deuterio mencionada anteriormente que se mostraba como un pico en este caso también aparece a la longitud de onda de 650nm, en este caso se aprecia una pequeña muesca en la curva.

Puede observarse que, aunque en las primeras medidas los espectros varían arriba y abajo en el eje y, se estabilizan viéndose un cumulo de espectros. De esta manera se demuestra que hay un punto en el que el recubrimiento se estabiliza y no altera a la medida apenas.

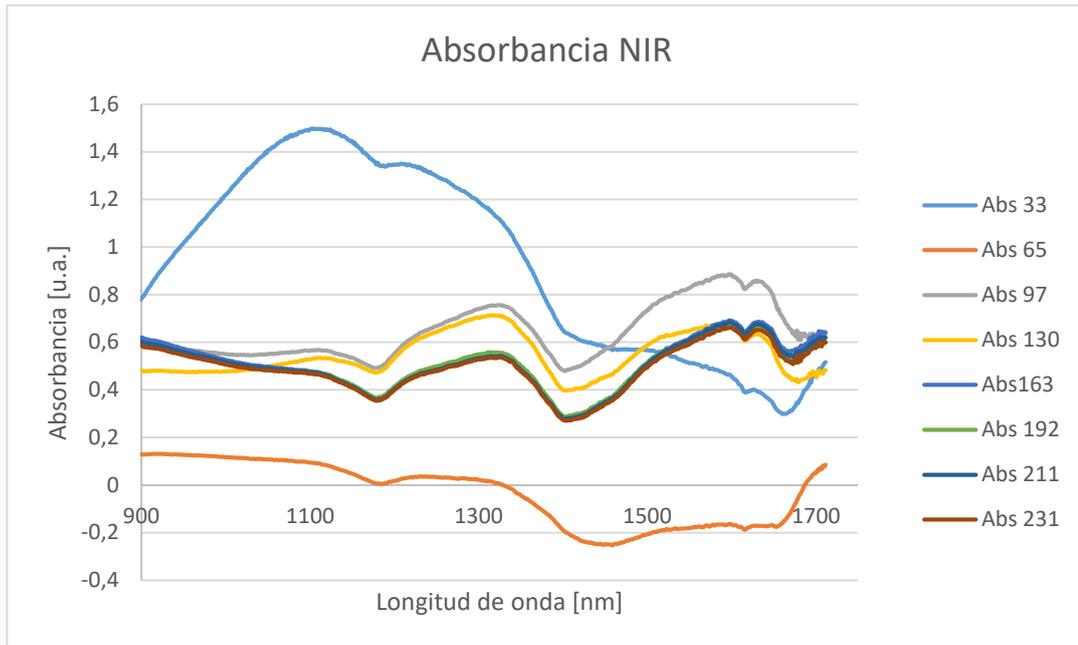


Figura 67: Absorbancia del NIR en diferentes medidas.

Al igual que en la figura anterior, se aprecia como a pesar de unas primeras variaciones en las primeras medidas, las curvas se estabilizan en las últimas medidas realizadas.

En las gráficas mostradas, es evidente que el LSPR se ha perdido, ya que a 530nm no se aprecia ningún tipo de pico. Esto se debe a se ha solapado con una banda mayor que ha llegado al hacer el recubrimiento y no deja verlo. Estas bandas que aparecen se ven claramente en la zona del NIR, donde se aprecian unas curvas elevadas en la zona de 1300 nm y 1600 nm.

Visto lo sucedido, el objetivo estaba claro, se debía de alguna manera ajustar el proceso para que hubiese alteraciones tan bruscas y tan rápidas.

La primera medida que se tomó, fue reducir el tiempo de inmersión en la disolución de cargado a 30 segundos, para ver si de esta manera no se producía tanta absorción de cationes de Au+, y por consiguiente se producía menos reducción posteriormente. La reducción se hizo con un tiempo de inmersión de 5 minutos, para dejar reducir las nanopartículas del recubrimiento en su totalidad. En esta ocasión sucedió algo similar a lo de los casos anteriores. En el momento de la inmersión en el DMAB, la alteración en los picos fue muy rápida e incontrolable. Durante los primeros segundos la reducción es muy rápida y no puede controlarse el movimiento del

espectro, rápidamente se mueve el pico del LMR hacia la derecha y se pierde. Poco después de suceder eso llega un segundo pico de LMR de segundo orden e invade la zona del LSPR, imposibilitando diferenciarlos. En este caso, el LSPR y el LMR se solaparon y no se pudieron diferenciar. En caso de haber dejado más tiempo de reducción o haber cargado más, el pico se hubiera seguido desplazando hacia la derecha separándose del LSPR, pero de todas formas no es con ese pico con el que se quiere trabajar, sino con el de primer orden.

Se vio claro que variando el tiempo de integración no se podía controlar la reducción, por lo que se decidió esta vez reducir la concentración de las disoluciones. Inicialmente estaban a 10 mM, esta vez se iba a probar a diluirla y bajar la concentración a la mitad, es decir, 5 mM. Para lograrlo, nada más que se vertió en un recipiente un cincuenta por ciento de la disolución aurea y otro cincuenta por ciento de agua ultrapura. En el caso de la disolución de DMAB, se hizo una nueva, utilizando la mitad de concentración.

Con un nuevo sensor, de igual manera que cuando se hace un experimento nuevo, se procedió a hacer la prueba. Esta vez, aunque habiendo bajado las concentraciones, se decidió que sería una inmersión de cargado de 30 segundos. Sin embargo, si se veían cambios rápidos se retiraría cuando lo creyéramos oportuno para posteriormente reducirlo y poder controlarlo mejor.

Se sumergió en $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y, aunque más despacio que en los casos anteriores. En este caso también se observaron cambios a gran velocidad. Tanto fue así que en los primeros 6 segundos se decidió sacar la fibra para lavarla en agua ultrapura y reducirla. Esta vez, al ser menor concentración y no haber dado tiempo a un cargado fuerte, la reducción fue bastante más lenta y no se dispararon los picos. Pudo verse todo con normalidad y tanto el LMR como el LSPR se estabilizaron en las zonas esperadas. La reducción se dejó el tiempo necesario para que se redujese al completo y el recubrimiento fuese estable.

Por primera vez se había logrado un sensor con el que poder trabajar. Habían salido las cosas cómo cabía esperar desde un inicio.

Estos son los espectros trabajados con el programa MatLab, programa que se utilizó para trabajar la mayoría de los datos en el trabajo. Al utilizar grandes series de datos, muy conveniente por su capacidad de hacer grandes matrices de datos y hacer las operaciones matemáticas necesarias para luego poder representar en dos y tres dimensiones.

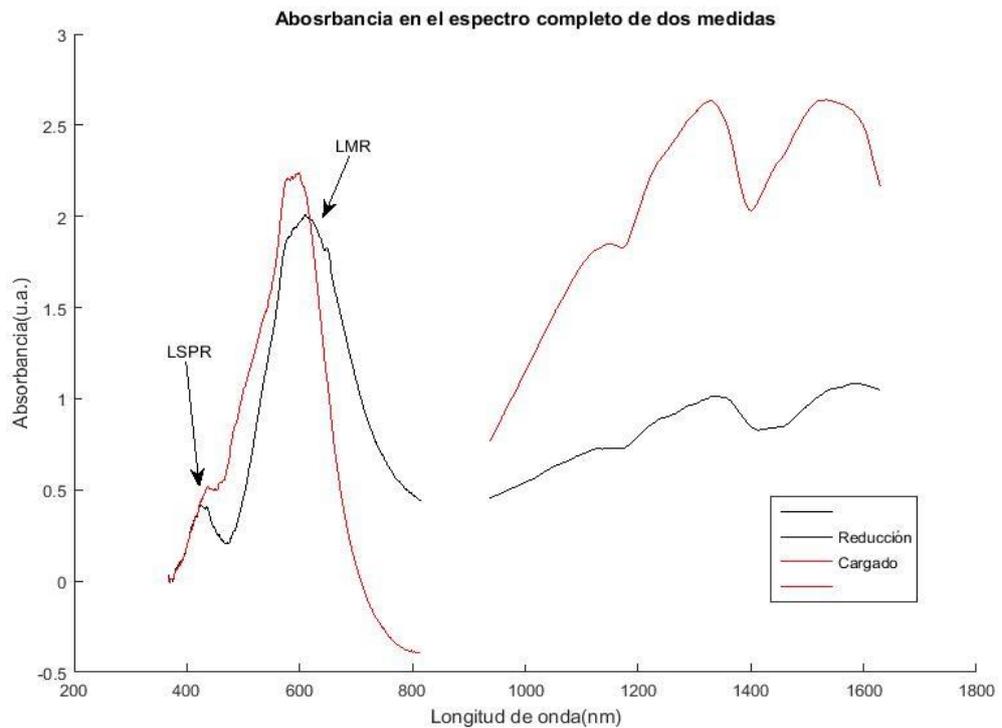


Figura 68: Medida de dos espectros de absorción completos.

En el gráfico se aprecian el cargado y la reducción del sensor. Nada más hay dos curvas puesto que únicamente hubo un cargado y una reducción en el proceso. En el eje X se pueden ver los datos de la longitud de onda de la muestra y en el eje Y se muestra la intensidad de absorbancia. Entre los 800nm y los 950nm no se pueden mostrar datos fiables ya que los instrumentos de medida no tienen la suficiente sensibilidad. Es una franja ciega en donde no se consiguen datos de calidad. Pero sí que se ve la tendencia de la curva, la roja asciende con mucha pendiente hasta donde vuelve a haber línea y la negra en bastante constante hasta juntarse nuevamente.

La curva roja representa el cargado, es el instante después del lavado. Se ve la absorbancia de luz una vez que se ha hecho el cargado. La línea negra, por lo tanto, es cómo queda la fibra después de la reducción, una vez que se ha lavado. Vemos como

primero se carga y hay picos más elevados, después de la reducción bajan un poco y aparece alguno más marcado.

Se observa un pequeño pico definido del LSPR a 450nm de longitud de onda aproximadamente y el pico del LMR casi solapándolo a 650nm. Pero lo que se aprecia en la gráfica es que los picos están definidos, no de la mejor manera, pero se pueden apreciar ambos dos.

Podemos ver esta misma gráfica en tres dimensiones, en la que se aprecia mejor la evolución temporal del proceso.

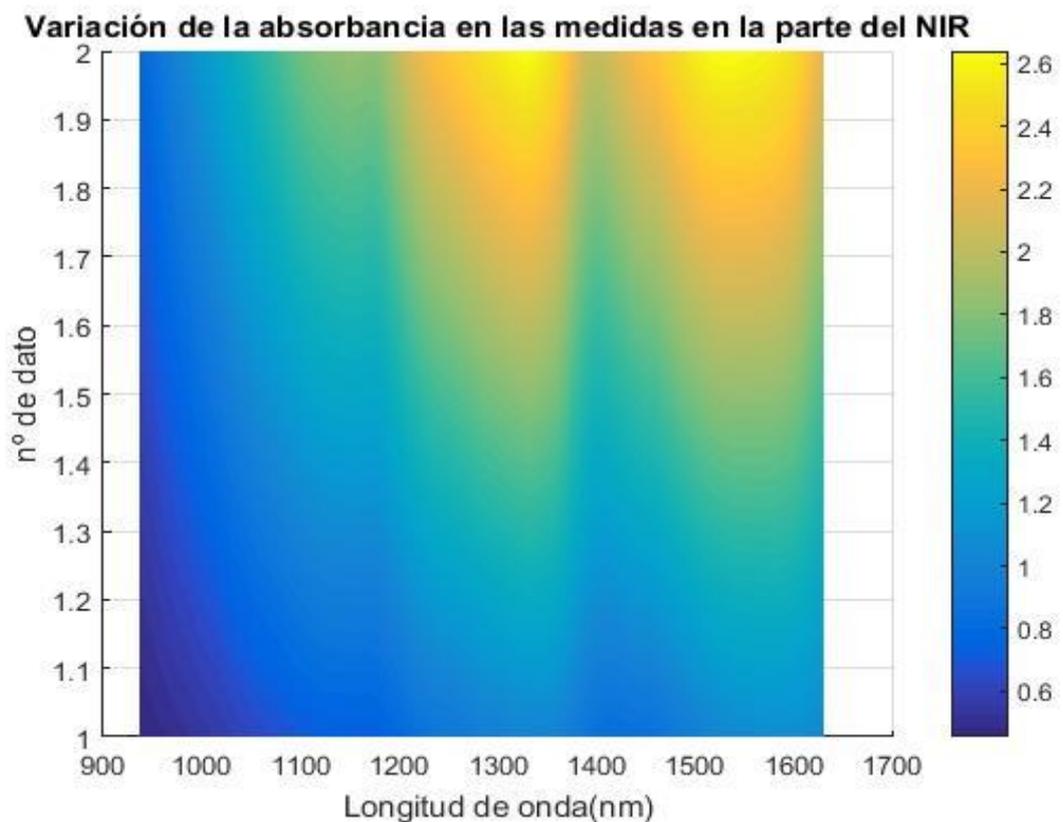


Figura 69: Evolución de la característica óptica del sensor durante el proceso de reducción

Aunque no es fácil de apreciar la gráfica representa tres dimensiones. El eje X al igual que antes define la longitud de onda, el eje Y define el tiempo, las medidas que se tomaron se van representando una detrás de otra formando la curva en volumen. Lo que proporciona el volumen es el color, los tonos oscuros representan niveles de absorbancia bajos y los tonos claros los picos de absorbancia. En este gráfico únicamente

está representada la medida del NIR, es por esta razón por la que solo puede mostrarse las longitudes de onda de entre 900 y 1650 nanómetros.

Destacan dos zonas amarillentas en la esquina superior derecha de gráfico. Estas esquinas hacen referencia a los picos que podían apreciarse en el grafico en dos dimensiones mostrado anterior a este.

Para poder verlo con mayor facilidad se construye el mismo gráfico, pero dando volumen y mostrando los tres ejes.

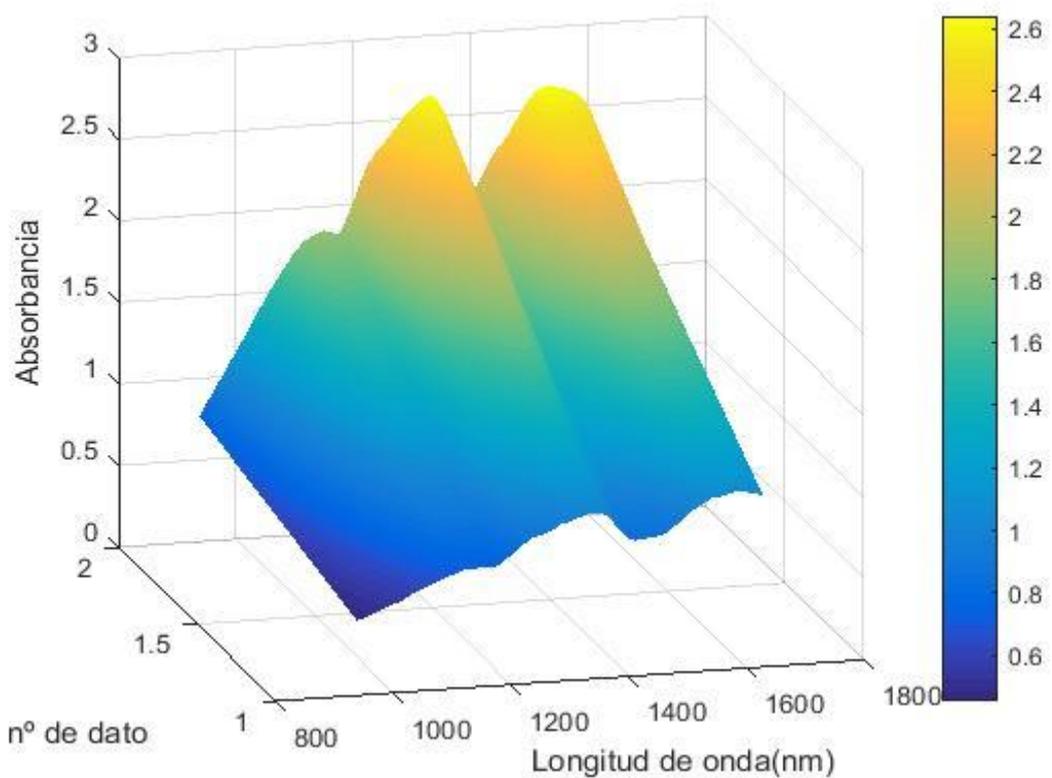


Figura 70: Cargado y reducido 3D en volumen NIR

Aquí puede apreciarse de manera más sencilla. Pueden verse dos bandas de absorción como se explicaba anteriormente, lo que puesto en dos dimensiones serían los picos del primero de los gráficos.

Para poder destacar bien el LSPR en la parte visible, se muestra este otro gráfico en el que únicamente se incide en la parte visible, los datos recogidos por el Ocean Optics USB-2000.

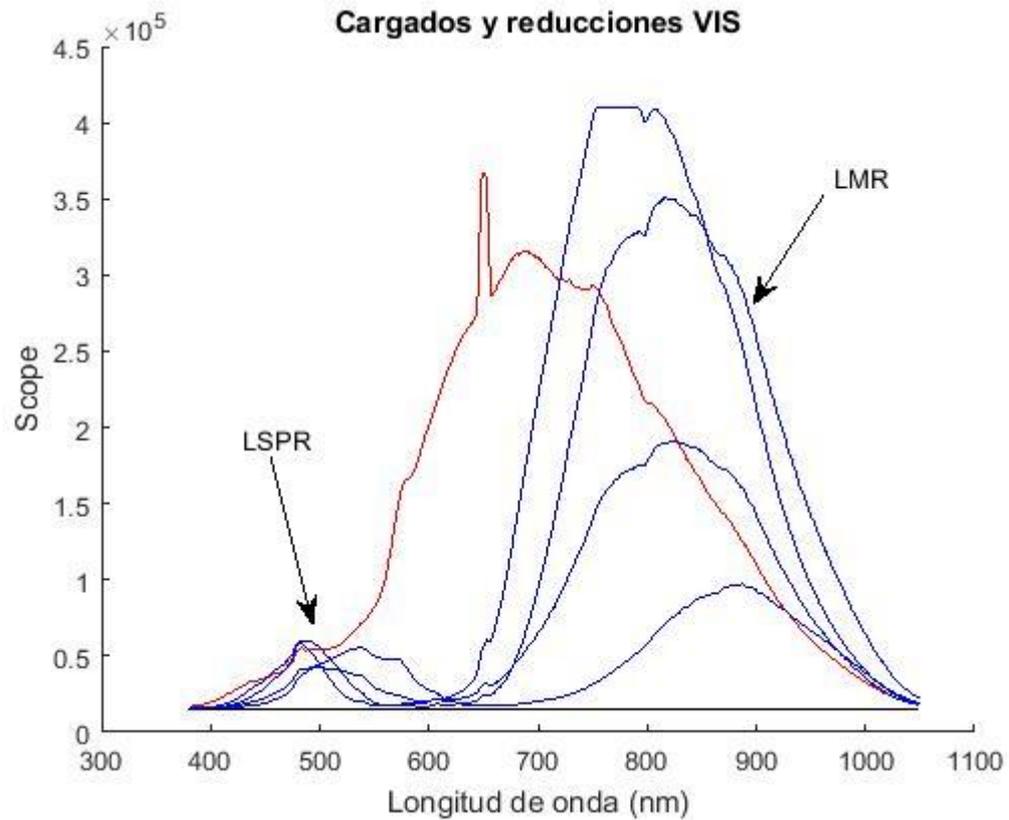


Figura 71: Cargados y aclarados VIS

En la imagen puede apreciarse el cargado en rojo y el aclarado en azul. Es fácil ver como se carga dando forma a lo que luego será en mayor o menor medida la curva final. Luego se muestran dos medidas del aclarado, viendo el proceso del cambio de la curva. La primera es cercana a lo que es el cargado y la segunda es la curva final. Lo que se ve marcado como LSPR podría ser un indicio de que está ahí, una pequeña marca. Aunque la realidad es que la banda que aparece a continuación lo solapa y no se muestran las dos ondas por separado claramente.

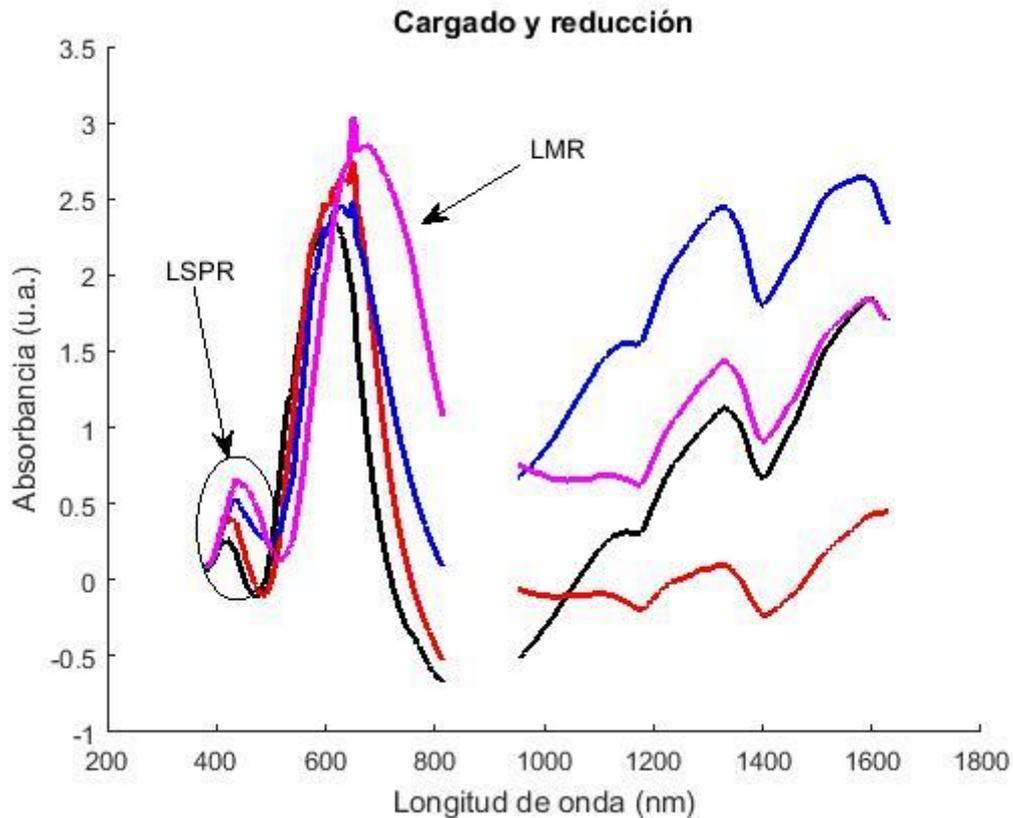


Figura 72: Espectro completo de varias medidas.

En esta última figura sobre el proceso de recubrimiento de la fibra se pueden observar varios espectros del cargado y de la reducción. En este caso se ve el espectro completo. Se aprecia lo que se ha comentado anteriormente. Una banda que demuestra la existencia del LSPR aunque solapada por el LMR que llega al hacer el recubrimiento y a longitudes de onda mayores, unas bandas del LMR que ya se han desplazado.

El problema está en que al haberse hecho el proceso tan repentinamente, no se ha podido controlar bien la formación de las bandas. El primer LMR se ha desplazado a longitudes de onda elevadas y ha aparecido un segundo LMR que se solapa con el LSPR impidiendo que pueda mostrarse correctamente en estos gráficos.

Aunque no es el sensor ideal que se buscaba, se puede trabajar con él se procede a realizar las pruebas oportunas para probar la funcionalidad del sensor en diferentes medios.

5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para comprobar que el sensor funcionaba correctamente en diferentes tipos de aplicaciones se le realizaron varias pruebas. Estas pruebas fueron la medición de diferentes disoluciones con diferentes índices de refracción, la inserción del sensor en la cámara climática para probar el sensor a diferentes humedades relativas y la inmersión del sensor en disoluciones a diferentes pH.

5.4.1. DIFERENTES INDICES DE REFRACCIÓN

El montaje experimental es el mismo que el empleado hasta ahora para caracterizar las características espectrales de los recubrimientos durante el cargado de las nanopartículas de oro. Debía conectarse todo de igual manera, pero esta vez, la diferencia es que no se le añadía recubrimiento. Únicamente, se medían las alteraciones de los espectros en el VIS y en el NIR y se iba variando el índice de refracción en cada inmersión para comprobar que funcionaba como debía. El sensor debía responder de manera concreta una vez sumergido en una disolución de índice de refracción diferente y en aire volver otra vez al estado inicial. Además, debía ser una respuesta similar del espectro independientemente del orden en el que se hiciesen las inmersiones, para cada índice de refracción, una respuesta concreta.

De esta manera, se prepararon disoluciones de agua ultrapura mezclada con glicerina. La glicerina tiene un índice de refracción de 1.4729 y el agua de 1.3334. Con la mezcla de estos dos componentes se pueden hacer disoluciones que varíen de índice de refracción desde el del agua hasta el de la glicerina.[34]

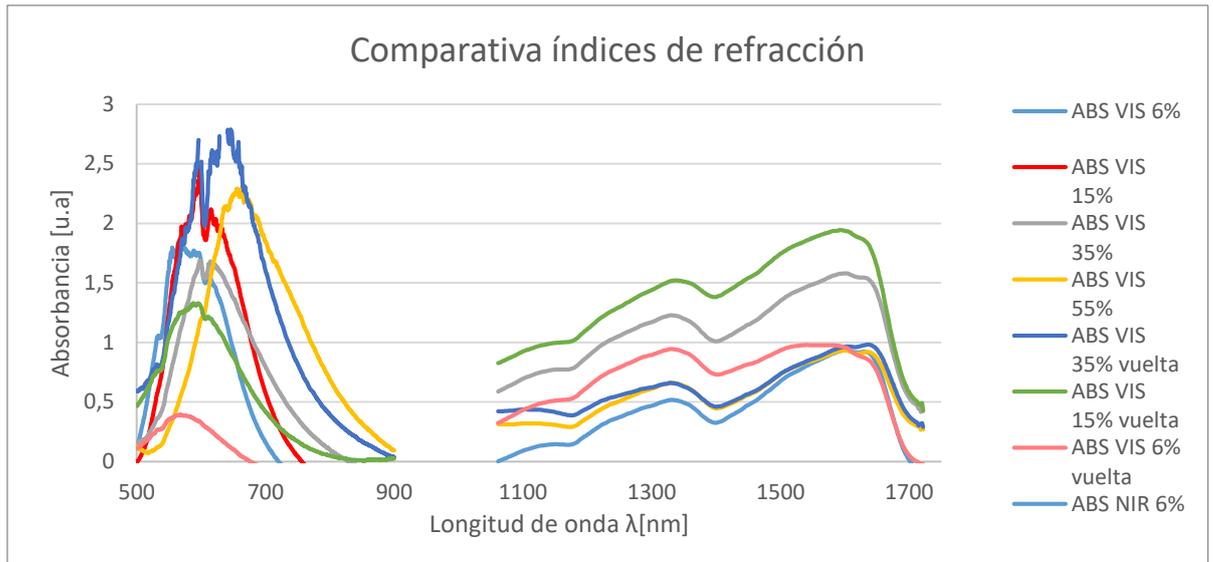


Figura 73: Variación del espectro en función del índice de refracción.

En la gráfica se muestran por colores las líneas de cada espectro medido a en disoluciones a diferentes índices de refracción.

Se ha tratado de hacer el ciclo de ida y de vuelta de la variación para demostrar que es capaz de volver a los mismos datos a pesar de la diferente excitación anterior a la medida.

Se busca demostrar que el pico LSPR es bastante estable en torno a la longitud de onda característica de las nanopartículas de oro, es decir, en una longitud de onda cercana a 530 nm.

También se quiere demostrar que hay una segunda onda, el LMR, que sí que varíe en función del índice de refracción de la disolución en la que esté sumergido el sensor.

A pesar de lo que la teoría indica, sí que se aprecian diferencias en la ubicación de la longitud de onda del pico del LSPR, el cual recorre rangos desde 530nm hasta 620nm aproximadamente.

En la siguiente gráfica se muestra más detalladamente únicamente la parte visible del espectro para poder analizarla con más precisión.

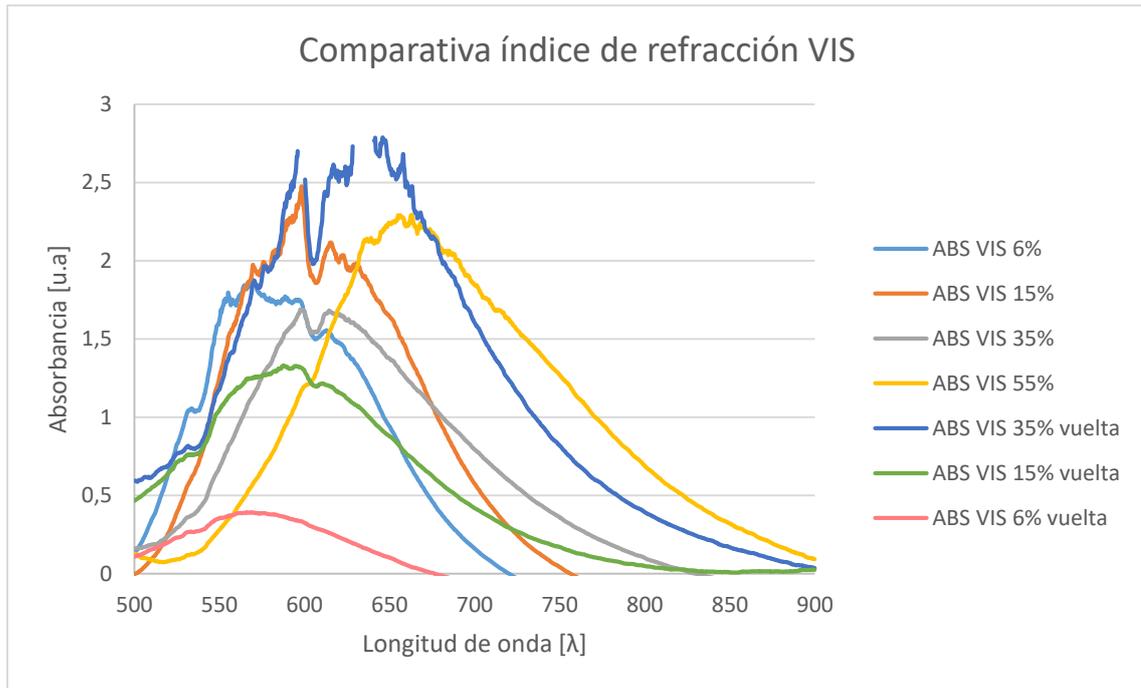


Figura 74: Comparativa de los diferentes espectros de la parte visible en función del índice de refracción de la disolución en la que se sumerge el sensor.

Ahora se puede corroborar con mayor precisión lo citado anteriormente. A pesar de que se quiere un pico estable que sirviera de referencia óptica, este sufre variaciones considerables en cuanto a su longitud de onda de resonancia. Esta gran excursión de longitud de onda de resonancia es extraña en bandas de absorción LSPR y es más exagerada que lo que se observó en trabajos similares con nanopartículas de plata. Esto puede hacer pensar que realmente se está observando una banda LSPR solapada con una resonancia de tipo LMR. La principal variación del pico en el espectro visible estaría provocada por la variación en las condiciones de resonancia del modo de pérdidas LMR, que realmente oculta la banda de absorción LSPR.

La razón de que haya parte del espectro con absorbanzas negativas se debe al ajuste del blanco y el negro. En realidad, no son negativas, son muy próximos a cero. De hecho, se ha podido comprobar que el correcto establecimiento de los espectros de referencia blanco y negro es crítico ya que cualquier error en esta información altera significativamente la forma del espectro de absorción que se obtiene, pudiendo llegar a falsear la verdadera situación de las resonancias LMR y LSPR.

Para poder observar correctamente la parte de NIR se hará de igual manera que antes, poniendo una gráfica únicamente de estas longitudes de onda para poder analizar los datos con precisión.

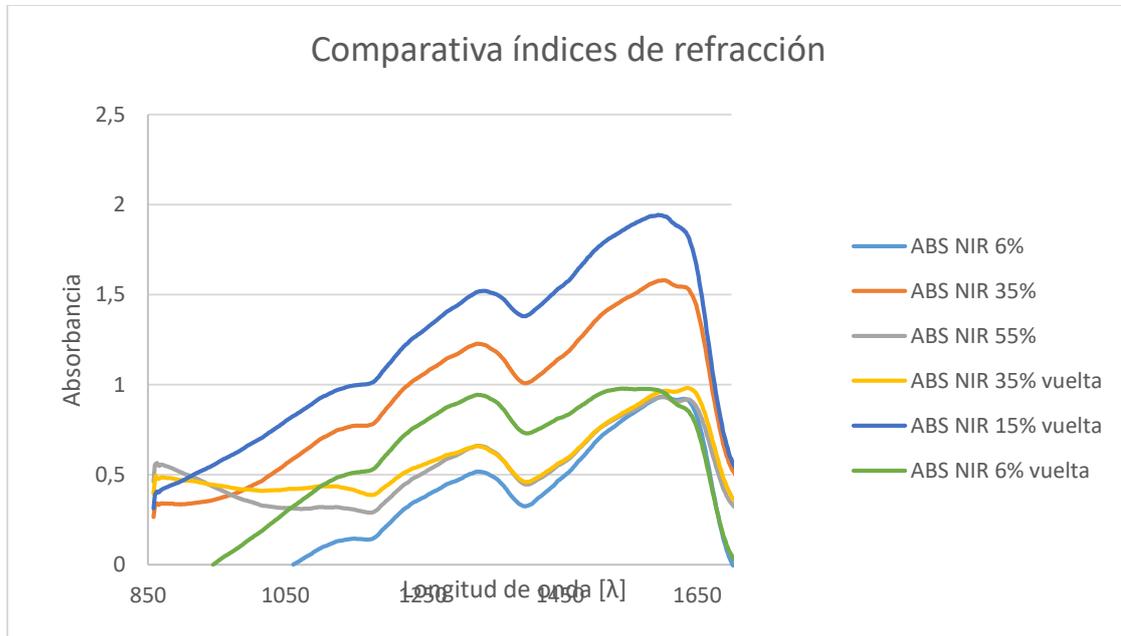


Figura 75: Comparativa de los diferentes espectros de la parte del NIR en función del índice de refracción de la disolución en la que se sumerge el sensor.

A diferencia del caso anterior, en esta situación se busca que los picos de los diferentes espectros se desplacen hacia la derecha. Sin embargo, no hay un movimiento claro en los picos. Sin embargo, se puede apreciar en la curva del espectro a mayor concentración de glicerol (55%), que el espectro de absorción presenta una tendencia creciente en la parte izquierda del espectro. Esta observación sería compatible con que un modo de pérdidas LMR se desplazase hacia el NIR como consecuencia de ver incrementado en índice de refracción del entorno del sensor. Esta leve tendencia es consistente con el indicio observado en el espectro visible, que indicaría una banda LMR solapada con la LSPR, que excursiona hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta el índice de refracción.

Hay que resaltar que los espectros de absorción presentan dificultades obvias para que podamos extraer información de ellos. Todos ellos están contaminados con mucho ruido y bandas de absorción que sin duda provienen del montaje experimental y no del funcionamiento del propio sensor. Por este motivo los espectros anteriores nos sirven

tan sólo para ver tendencias, pero es complicado extraer información cuantitativa que pueda servirnos de ayuda en el análisis.

Una de las causas de esta inestabilidad en los espectros de absorción es posible que sean las elevadas pérdidas ópticas que origina el recubrimiento LbL en cuanto es cargado con cierta cantidad de nanopartículas de oro. Este efecto hace que las señales de luz sean muy débiles y en muchas ocasiones es necesario ir ajustando dinámicamente el tiempo de integración del espectrómetro CCD. Posteriormente los datos deben ser procesados para que estén referidos a una referencia óptica homogénea independientemente de su tiempo de integración. Este procesado de los espectros puede introducir ciertas bandas ficticias debido a variaciones en el espectro de emisión de la fuente de luz, etc. No obstante, estos resultados sí permiten la extracción de algunas conclusiones cualitativas.

5.4.2. CÁMARA CLIMÁTICA

Esta otra prueba se trata de meter el sensor en la cámara climática. El sensor se introduce en una cámara que va cambiando la humedad relativa del ambiente, desde el 20% hasta el 70%. Esto, debería hacer variar la medida en el VIS o el NIR del sensor. Durante todo el proceso, el ordenador va tomando medidas, de esta manera, tras acabar todo el ensayo, hay una buena cantidad de archivos donde queda registrada la actividad y se pueden observar los cambios que haya habido.

El proceso duró varias horas y se hicieron tres picos de humedad relativa. Esto, aparte de ver la reversibilidad del sensor varias veces, sirve para asegurarse de la correcta toma de medidas, ya que la primera vez que se llega al 90% de humedad relativa, es posible que no se haya hecho correctamente. La segunda y la tercera vez garantiza mayor precisión en la medida que se especifique.

En esta gráfica se muestra el proceso de la humedad relativa dentro de la cámara.

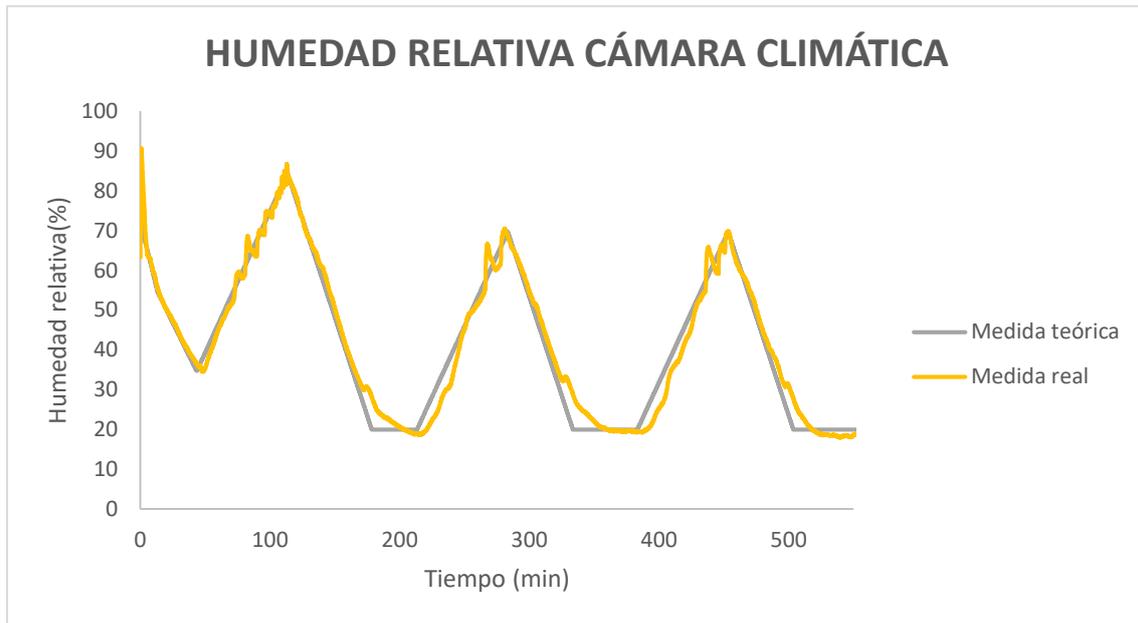


Figura 76: Variación de la humedad relativa teórica y real en el tiempo. Se tiene una medida cada 5 segundos.

Por un lado, se aprecia la consigna teórica de humedad relativa en gris de la humedad relativa. En amarillo se muestra la medida real dentro de la cámara. Vemos que la línea real se aproxima con relativa precisión a la teórica, lo cual asegura el buen funcionamiento de la cámara climática y el buen testado del sensor en su interior. El primer pico de humedad se aproxima al 90%, sin embargo, los dos siguientes se ajustan en 70%. Esto se debe a que la cámara es capaz de trabajar hasta el 90% de humedad relativa, sin embargo, la prueba se hace hasta el 70%. La primera medida, que llega hasta el 90% se debe a que la cámara está preparándose para que las posteriores medidas sean precisas.

En las siguientes gráficas podemos observar la variación del visible y del NIR en el tiempo al variar la longitud de onda.

Variación e la absorbanca en el tiempo al variar la humedad relativa

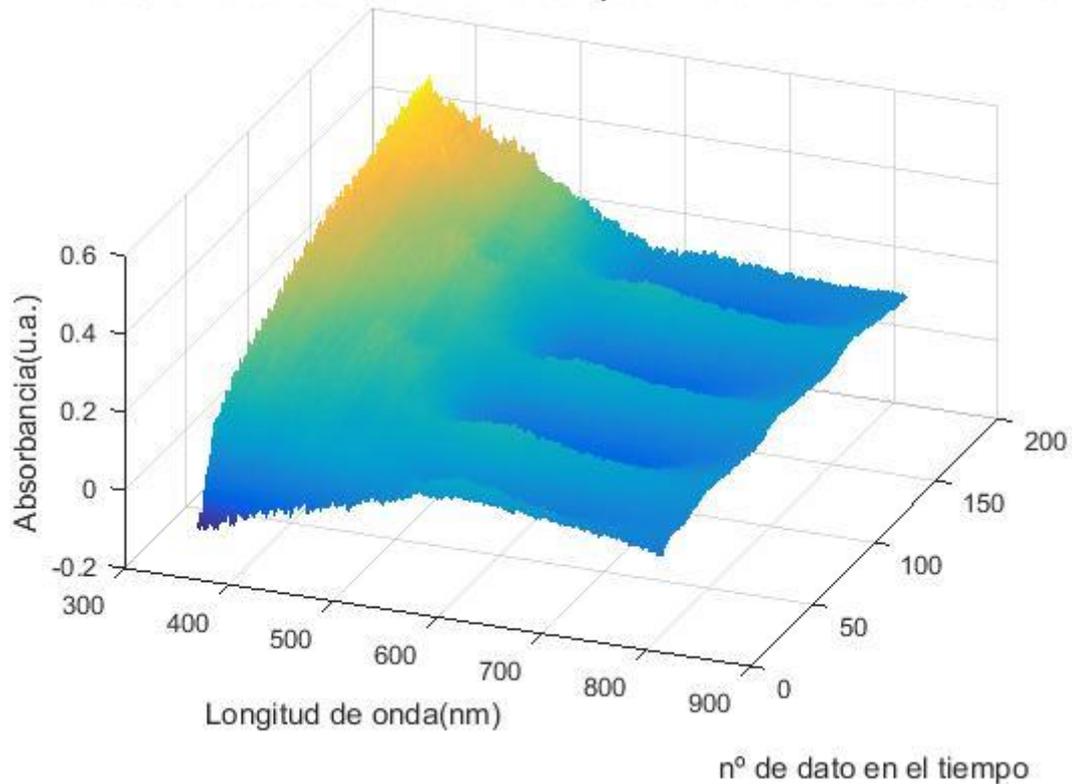


Figura 77: Variación de la absorbanca frente a la variación de la humedad relativa en el tiempo en longitudes de onda visibles.

En la gráfica se muestra la variación de la absorbanca en función del tiempo en la variación de la humedad relativa. Puede observarse la variación ondulatoria de la absorbanca frente a la humedad relativa del ambiente. Se ven claramente unos máximos y unos mínimos que se repiten prácticamente de igual manera en el transcurso de la toma de datos. Esto se debe a que, tal y como se ha mostrado antes, la variación de la humedad relativa sigue un ciclo repetitivo en el tiempo. Se parecía cómo ese ciclo se ve reflejado en la variación de la absorbanca.

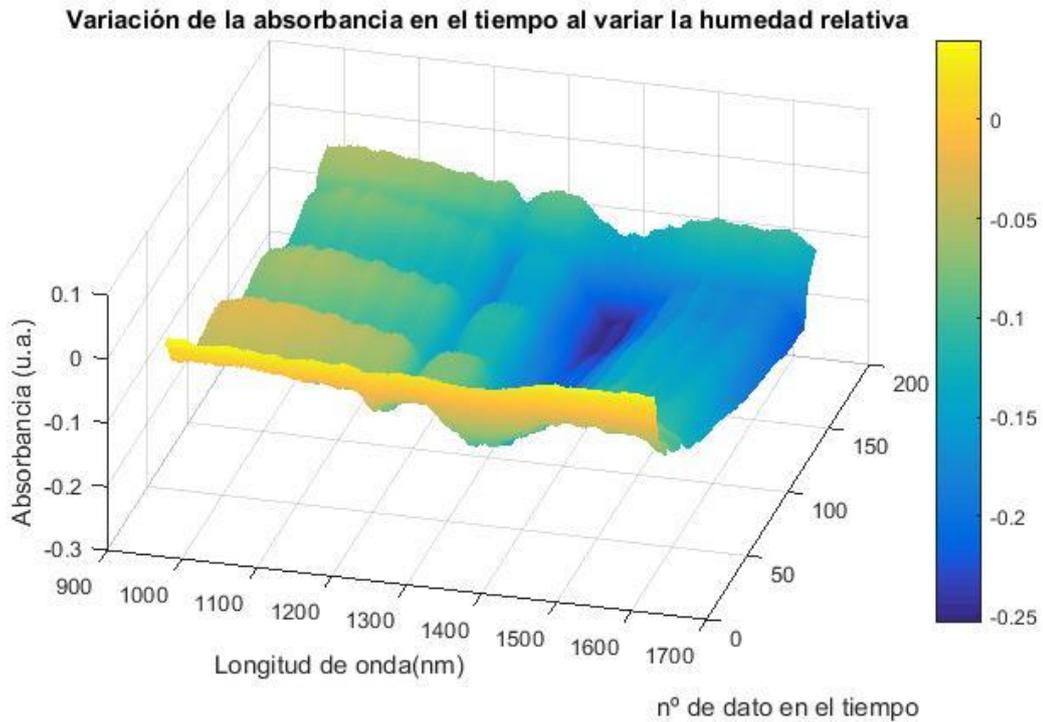


Figura 78: Variación de la absorbancia frente a la variación de la humedad relativa en el tiempo en el NIR.

Claramente pueden apreciarse diferentes curvas en conforme va variando el tiempo. Cada número de dato corresponde a un momento en el tiempo a diferente humedad relativa. Se ve que la absorbancia varía hacia unos máximos y unos mínimos con la variación de la humedad del ambiente.

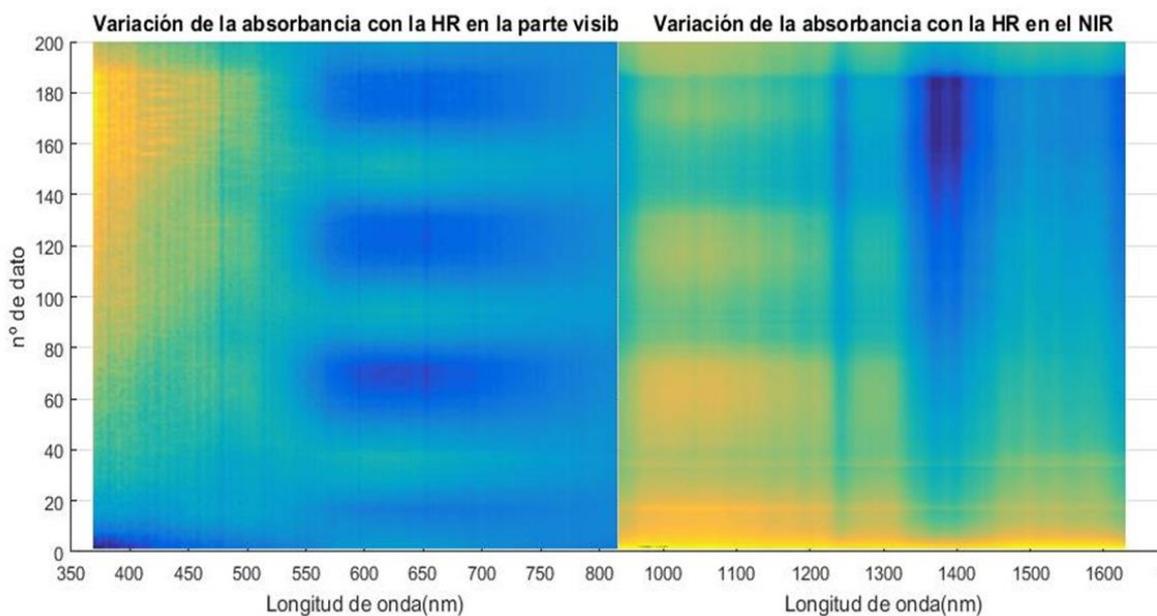


Figura 79: Evolución de la absorbancia en todo su espectro en las diferentes medidas.

En la figura 78 se aprecia a la perfección cuando el LMR se desplaza hacia la derecha. Se ve cómo las zonas claras aparecen porque se ha desplazado la banda hacia la derecha, dejando en la izquierda un color azul oscuro representativo de la poca absorbancia que hay.

Con esto, se ve a simple vista que hay una relación evidente en la variación de la absorbancia frente a la humedad relativa. Por lo tanto, el sensor es sensible a la humedad del ambiente.

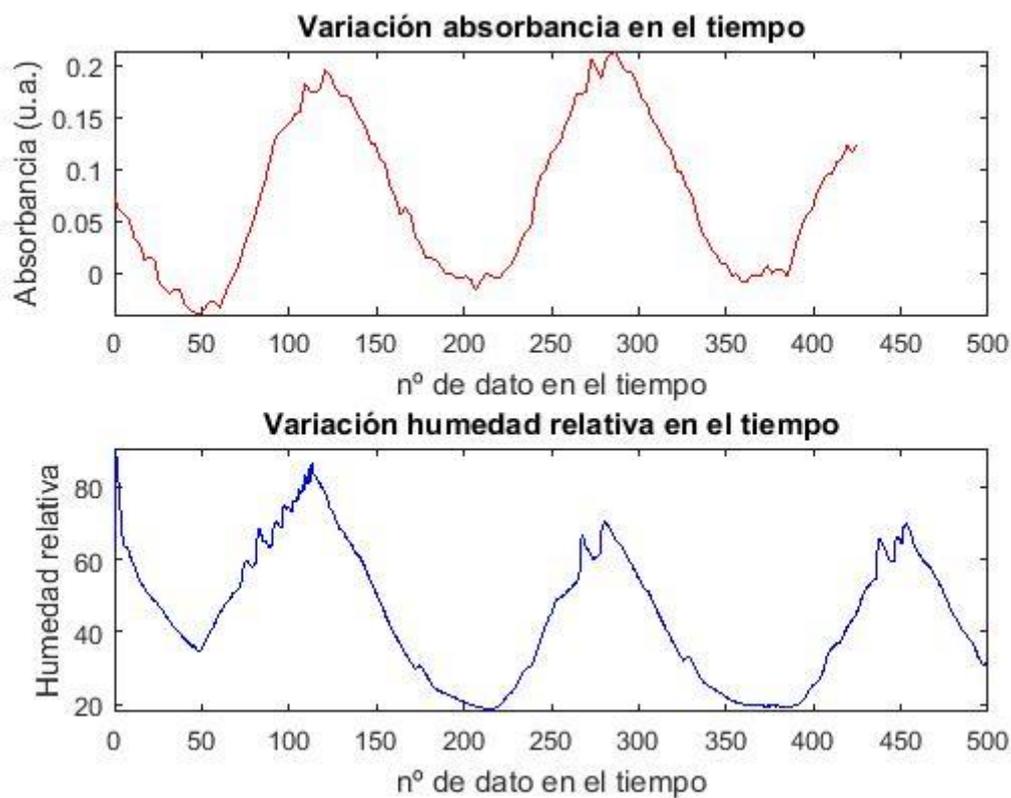


Figura 80: Comparativa de la variación de la absorbancia en el tiempo y la variación de la humedad relativa en el tiempo.

En las figuras anteriores se mostraba la dependencia de la variación de la absorbancia en 650nm con la variación de la humedad relativa, sin embargo, no se podía demostrar si la aparición de los máximos y mínimos era simultánea en el tiempo.

En la última figura mostrada, se refleja la variación de la humedad relativa en el tiempo y la variación de la absorbancia en el tiempo. Se ven dos gráficas bastante

parecidas, la aparición de los máximos y mínimos es simultánea y la curvatura entre ambas es muy próxima.

Visto esto, puede decirse que la variación de la absorbancia tiene relación directa con la variación de la humedad relativa. Cuando se tienen los máximos de humedad relativa, se obtienen los máximos de absorbancia a 600nm y de igual manera con los mínimos en ambas variables.

La relación entre la humedad relativa del ambiente y la absorbancia es evidente, en la siguiente gráfica, se ha destacado la variación de la absorbancia en función de la humedad relativa.

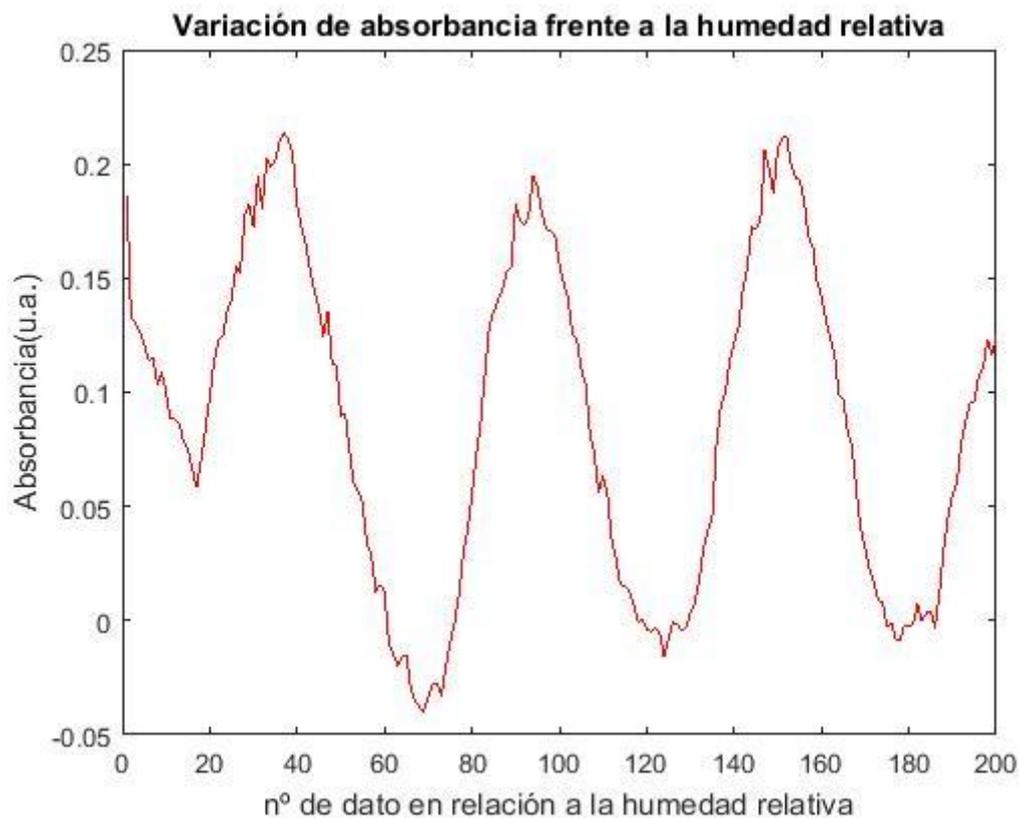


Figura 81: Variación de la absorbancia en 600nm en función del número de muestra, Se puede correlacionar con el tiempo.

Se ven claramente unos picos y unos valles en la gráfica. Correspondientes tal y como se ha visto antes a los picos máximos y mínimos de la humedad relativa.

Anteriormente se ha explicado que el primer máximo y mínimo, sirven para preparar tanto al ambiente como al sensor para los dos siguientes ciclos. Los ciclos más

representativos son, por lo tanto, el segundo y el tercero. Vemos que coinciden los mínimos en 0 y los dos máximos rondan los 0,2 de absorbancia.

Se puede decir que el sensor tiene linealidad de absorbancia con humedad relativa y, además, demuestra que tiene reversibilidad. Se repite la misma curva en los dos ciclos y la pendiente de subida y bajada son muy similares.

En esta ocasión se centrará el análisis en una de las bajadas de HR 70% hasta 20%. En la siguiente figura, se va a mostrar la variación de la absorbancia en el tiempo.

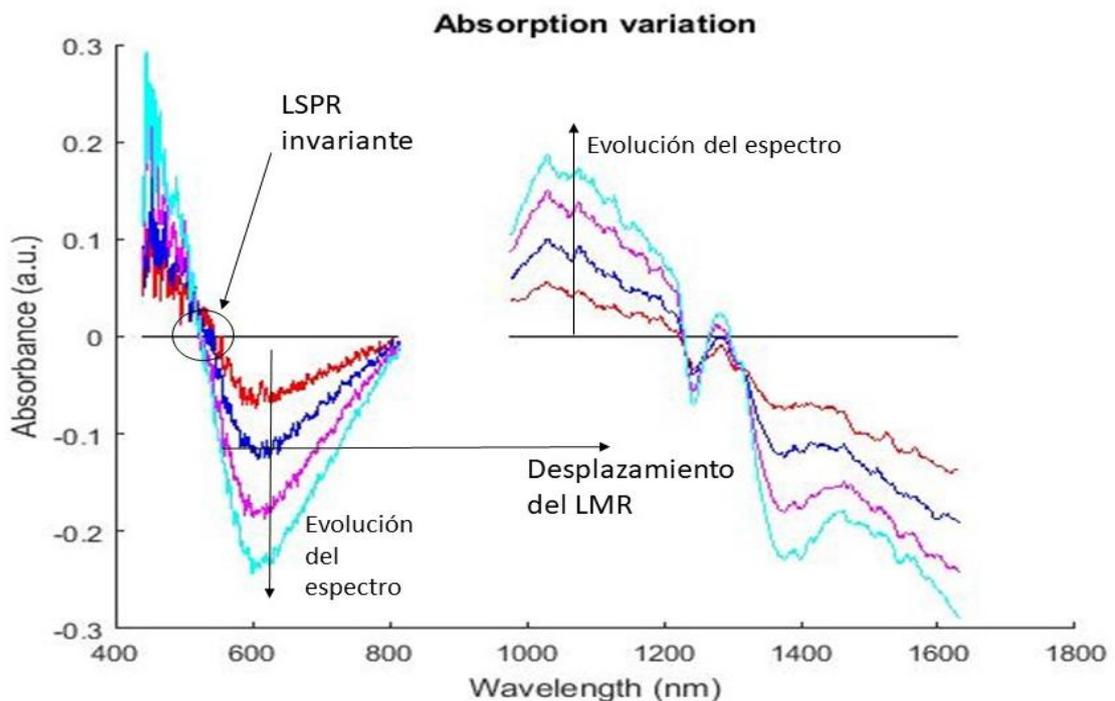


Figura 82: Variación de la absorbancia en diferentes momentos del tiempo y en todo el espectro.

En esta figura pueden verse diferentes curvas que representan la variación de absorbancia óptica respecto del espectro a HR 70%. Cada curva de la izquierda corresponde a la curva de la derecha de su mismo color. La zona intermedia está cortada debido a que los datos en esas longitudes de onda no son precisos y alteran la información real ya que los dos espectrómetros muestran un punto ciego en sus límites superior para el VIS e inferior para el NIR. Este fenómeno ya ha sido comentado en gráficas anteriores.

En la gráfica, puede verse en la evolución de la absorbancia al cambiar la humedad relativa. Al estar midiendo diferencias de absorbancias en el tiempo, aparecen absorbancias negativas, debido a que es una de absorbancia que decrece.

Se aprecia que a la longitud de onda del LSPR, a 530nm de longitud de onda aproximadamente se ve que no hay apenas variación de absorbancia, es un punto fijo en 0 en el que cruzan todas las gráficas. Esto corresponde a uno de los objetivos del proyecto, que busca poder disponer de una referencia óptica estable en el propio sensor, debido a que es el parámetro fijo de referencia.

Sin embargo, se ve que en la parte derecha (550-800nm) hay variaciones negativas. Esto significa que la absorbancia en esa zona decrece, es decir que llega una señal más intensa. Esto se debe a que el pico del LMR que estaba algo solapado con el LSPR se desplaza hacia la derecha ante las variaciones y la diferencia sale negativa, puesto que el máximo va siendo mayor en el tiempo con la variación.

Esto concuerda con lo que se observa entre los 1000nm y los 1200nm, región en la que la absorbancia crece, ya que es esa zona del espectro a donde se desplaza el LMR por efecto de la humedad relativa. Finalmente, en el rango superior a 1300nm se vuelve a observar un decrecimiento, lo que significa que una banda de absorción abandona esa región desplazándose a longitudes de onda mayores. Esto puede ser explicado si el LMR que observamos en la región visible fuera el correspondiente a un segundo orden, y el LMR de primer orden se encontrara ya en la parte derecha del rango del espectrómetro NIR. Al variar la HR, también se desplazaría a la derecha, dejando que la señal óptica transmitida en esa región del espectro fuera mayor.

En definitiva, se puede observar que el pico del LMR de segundo orden (al menos) se está desplazando hacia la derecha mientras que el LSPR se mantiene bastante estable, aunque bastante solapado.

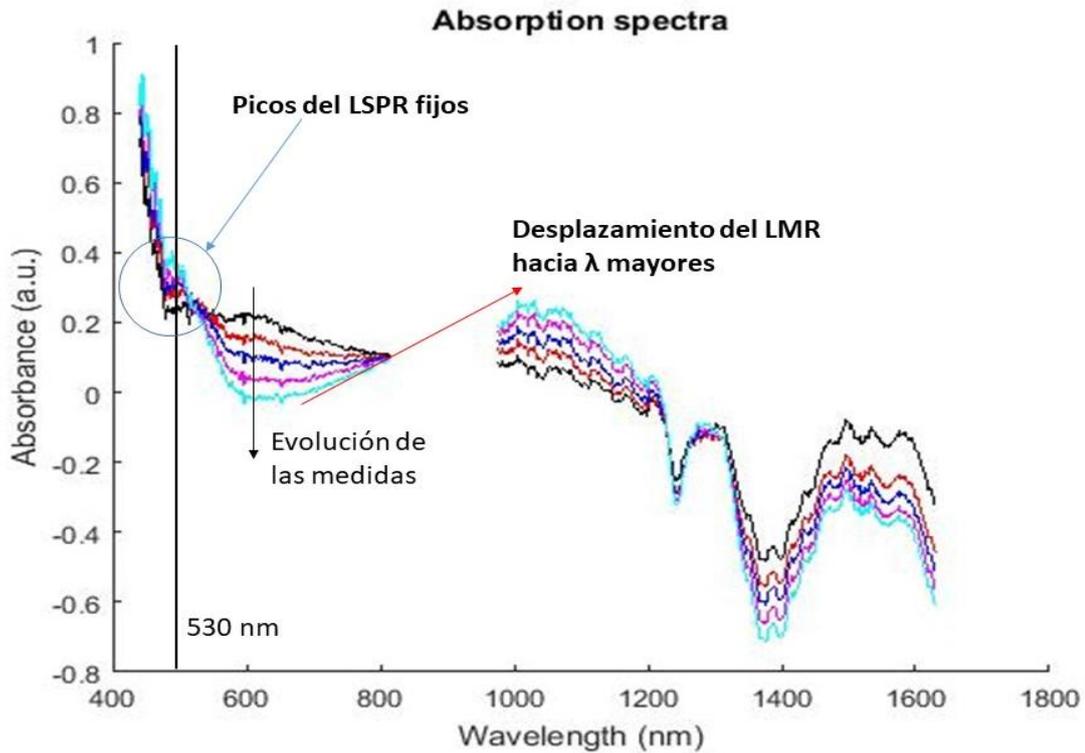


Figura 83: Diferentes espectros en toda su longitud de onda.

En esta imagen se pueden ver diferentes espectros de diferentes momentos de medición. Se aprecia una clara diferencia entre cada una de las medidas.

Atendiendo a la zona del LSPR, en la longitud de onda cercana a 530nm, se observa que hay una zona de concentración de picos. Todos los espectros tienen un pico cercano a esa longitud de onda, de esta manera se confirma que el pico LSPR no varía apenas.

Sin embargo, si se atiende al pico del LMR se ve una clara variación. Cogiendo las tomas de medida de los extremos, en este caso la línea negra y la cian, se aprecia que, en el espectro negro, aparece el pico LMR a una longitud de onda de 600nm. El espectro representado en cian, a la longitud de onda a 600 nm se aprecia un valle, el pico aparece claramente en 1050nm aproximadamente.

Visto eso, se ve claramente que el pico del LMR se desplaza hacia la derecha conforme aumenta la humedad relativa. Por lo tanto, se puede confirmar la relación del LMR con la humedad relativa del ambiente.

Mientras que el LSPR ha variado unos pocos nanómetros, el LMR ha tenido una variación de 450nm.

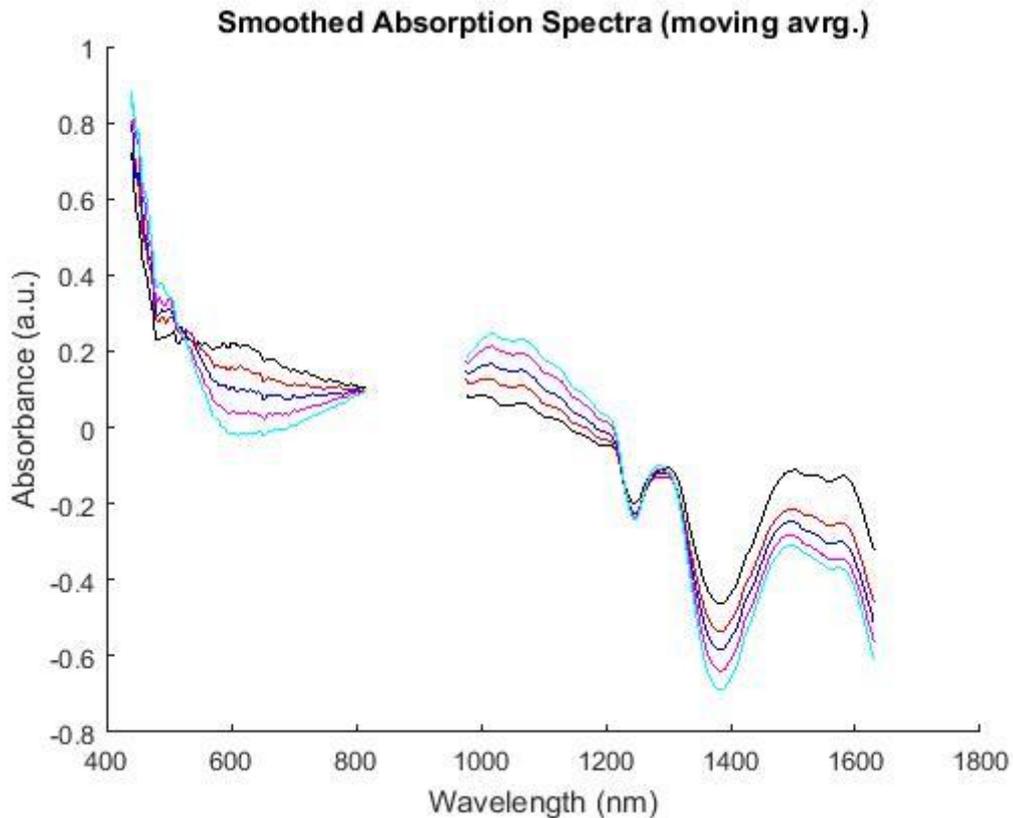


Figura 84: Variación de la absorción a ditintos valores de HR%. Se he utilizado una media móvil de 10 puntos para suavizar los espectros.

En esta gráfica se muestra lo mismo que en la anterior, pero con las líneas más suaves. Se ha suavizado la línea para poder ver mejor la progresión del espectro y quede la gráfica más limpia.

De igual manera que antes se aprecian las diferencias. Se ve claramente la progresión del pico LMR hacia la derecha en los diferentes colores.

Por último, con el objetivo de extraer la máxima información de estos espectros de absorción se ha intentado realizar una última aproximación. En este caso, ya que es muy complicada la estimación de los datos cuantitativos de los espectros, especialmente de la posición de los máximos de las bandas de absorción, se ha tratado de realizar un ajuste paramétrico basado en un modelo matemático de la curva de absorción.

Para realizar este ajuste paramétrico se ha modelado las bandas de absorción que esperamos detectar en nuestro sensor real. Las bandas correspondientes a las resonancias LMR y LSPR se han modelado empleando dos curvas gaussianas cada una con tres parámetros; amplitud, media y desviación típica. A estas curvas se les ha

añadido una curva típica de la extinción óptica en medios materiales con pérdidas ópticas, que muestra un perfil exponencial decayente. Esta curva tiene dos parámetros; amplitud y coeficiente exponencial decayente. Finalmente se agregó una corrección de la línea de base previa al ajuste paramétrico. En la siguiente gráfica se puede ver el ajuste basado en el modelo previamente explicado en comparación con los datos experimentales del sensor sometido a una HR del 20%. El ajuste se realiza atendiendo a la minimización del error cuadrático calculado entre la curva experimental y la curva del modelo parametrizado.

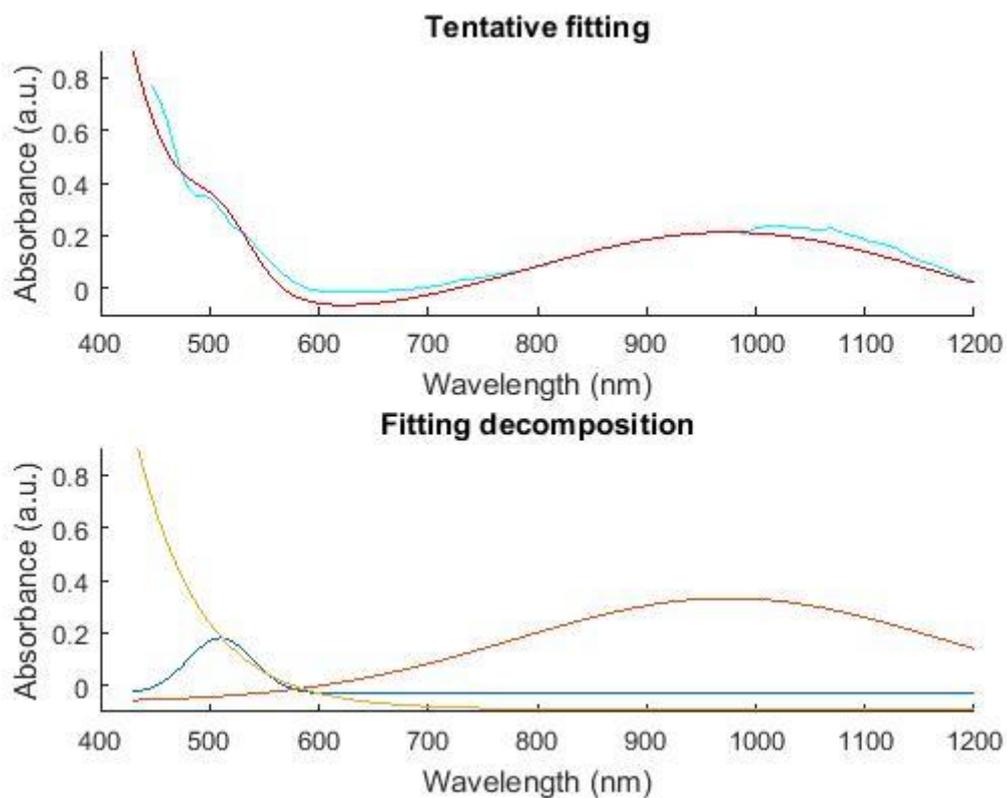


Figura 85: Descomposición de la onda en diferentes curvas para la apreciación de los picos LMR y LSPR.

En la figura anterior, en la subfigura superior, se puede ver un buen ajuste de la curva experimental con su ajuste paramétrico. En la subfigura inferior se puede ver la descomposición de las tres contribuciones contempladas; la exponencial decayente, la curva gaussiana de la izquierda (LSPR) y la curva gaussiana de la derecha (LMR)

En la gráfica superior se puede ver en azul cyan la curva del espectro real y en granate una curva aproximada que se ha realizado con la suma de tres diferentes curvas.

En la gráfica inferior, se ha descompuesto la curva granate de la gráfica superior en tres curvas sencillas para ver sus componentes.

Al descomponer la curva, se ve que han aparecido tres curvas diferentes, la amarilla corresponde a una curva exponencial decreciente, la azul y la roja son dos ondas diferentes con sus propios parámetros.

Si se atiende fundamentalmente a las curvas ondulatorias, se puede observar que la curva azul corresponde a la curva de LSPR, con el pico claramente definido en 530nm de longitud de onda. En el caso de la curva roja, se aprecia una onda más prolongada, de menor frecuencia. Esta curva corresponde a la curva del LMR, con el pico definido a una longitud de onda cercana a 980nm.

De esta manera, se ha demostrado que, aunque en el espectro real, la curva cian de la gráfica superior no se aprecia claramente el pico LSPR, en realidad sí que está presente, aunque sobrepuesto con una curva exponencial decreciente que no deja verlo bien.

Si se cogiesen espectros en diferentes instantes de tiempo, con humedad relativa creciente en el tiempo, se apreciaría a la perfección que el pico correspondiente al LSPR se quedaría casi invariante en 530 nm y el LMR se desplazaría hacia la derecha.

Tras todas estas gráficas, se puede afirmar que el sensor funciona debidamente en la prueba de la cámara climática. Los resultados son satisfactorios ante la humedad relativa. Se logra que el pico de LSPR se mantenga invariante en la zona de 530nm de longitud de onda y el LMR se desplace en un buen rango de longitudes de onda.

6. CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

Tras haber trabajado mucho y haber realizado una gran cantidad de pruebas y recubrimientos en diferentes sensores, se pueden sacar varias conclusiones y líneas de futuro.

Primero, queda claro que, tras haber tenido tantos problemas en el recubrimiento del sensor, quizá no se realizó con la técnica que mejor hubiera funcionado. No obstante, era uno de los principales objetivos del presente trabajo realizar un estudio prospectivo acerca de la viabilidad de esta técnica de síntesis de nanopartículas *in situ* para la fabricación de sensores de fibra óptica, y más concretamente biosensores.

Al trabajar en portas de vidrio todo funcionó muy bien y los recubrimientos fueron de gran calidad y se pudieron observar intensas bandas de absorción LSPR, pero en fibra óptica no resultó de igual manera. En fibra óptica pudo verse que el recubrimiento empezaba a estar excesivamente cargado de nanopartículas a los pocos segundos de empezar el proceso. Se perdía la curva de primer orden del LMR enseguida y llegaba a la de segundo orden, con la cual ya no se podía trabajar correctamente.

De este problema se sacan varias conclusiones.

- Primero, que, aunque los materiales del sustrato de los portas de vidrio y la fibra óptica sean muy similares, los datos obtenidos en uno sirven para hacerse una idea general del funcionamiento del proceso, pero no es totalmente representativo del funcionamiento del uno en el otro ya que los modos de resonancia de pérdidas (LMR) no se pueden observar hasta que se fabrica el dispositivo de fibra óptica.
- Segundo, que, podrían haberse obtenido mejores resultados, o con menores problemas empleando alguna otra técnica experimental para la síntesis de las nanopartículas, o al menos si se hubiera conseguido una mayor gradualidad del proceso de cargado y reducción de las nanopartículas que hiciera posible la monitorización del espectro en tiempo real a medida que se crean las nanopartículas y así detener el proceso en cuando las bandas se situaran en las regiones óptimas, sin solaparse.

- Finalmente se pudo obtener un sensor de fibra óptica, que tras ser caracterizado frente a variaciones del índice de refracción externo mostró sensibilidad y ante variaciones de humedad relativa de entre el 20 y el 70%.
- Mediante un ajuste paramétrico fue posible conseguir una buena reproducción de los datos obtenidos de los espectrómetros y de una curva teórica que contempla las dos resonancias LMR y LSPR.
- Se puede decir que se ha podido comprobar que la banda LSPR aunque es difícil de observar, sí muestra un carácter más estable que la banda LMR y podría ser utilizada como referencia óptica para conseguir un sensor más fiable.

Se presentan varias soluciones y, esto introduce las líneas de futuro o posibles estudios que puedan realizarse sobre este mismo tema.

Podía haberse utilizado otra técnica diferente. Se realizaron algunas pruebas en portas de vidrio con la técnica de recubrimiento mediante (Layer-by-Layer Embeddig, LbL-E) era insignificante, es posible que estos finos recubrimientos con nanopartículas fueran insuficiente para el sensor en fibra óptica. Visto que mediante ISS, inmediatamente de comenzar el proceso los cambios eran demasiado drásticos, posiblemente mediante LbL-E podían ser mucho más lentos y, por lo tanto, más controlable. Al ser más controlable, la posibilidad de éxito, mucho mayor. Además de la posibilidad de controlar la medida mucho mejor para llegar al recubrimiento perfecto para lo requerido.

Otra posibilidad que queda para un posible estudio futuro, es realizar el recubrimiento de igual manera, es decir, con ISS, pero esta vez en vez de utilizar pH 5, utilizar pH 7. Pudo verse en los resultados en portas de vidrio que la adsorción a pH 7 fue mucho menor y se hacían recubrimientos mucho más finos. Esto da pie a pensar que, habiendo realizado los recubrimientos a este pH, podía haberse controlado bastante mejor la evolución del recubrimiento en fibra óptica.

Como última alternativa a un posible estudio futuro, se propone realizar el recubrimiento con una concentración todavía menor de disolución de nanopartículas de oro. Al no conseguir controlar los rápidos cambios del recubrimiento, se tuvo que reducir la concentración de nanopartículas e oro. De esta manera se logró el sensor que

se buscaba, aunque igualmente sucedió todo a gran velocidad. Es posible que, reduciendo todavía más la concentración de la disolución, esto suceda más lentamente y se tenga mayor control del proceso y así obtener resultados más precisos. Como propuesta, puede ser una buena concentración 1mM, inicialmente se empezaron con 10mM y se redujo a 5mM para que funcionase correctamente. Posiblemente a concentración de 1 o 2mM se pueda controlar mejor.

También sería deseable mejorar todos los algoritmos de procesado de datos, especialmente los del ajuste paramétrico, para que fuera completamente automático. Sería necesario revisar el modelo de ajuste, ya que el modelo actual resulta un tanto inmanejable. Su gran cantidad de parámetros hace que tenga un coste computacional muy elevado y es relativamente inestable; fácilmente converge en torno a soluciones no óptimas, o directamente diverge totalmente. Esta mejora nos permitiría extraer información cuantitativa de grandes series de datos y además hacerlo de forma mucho más fiable especialmente en señales con bandas anchas que se solapan.

Como conclusiones finales del trabajo, se obtiene que finalmente se obtuvo un sensor que funcionaba correctamente, por lo que queda demostrado que es posible realizar un sensor de humedad basado en LMR con un recubrimiento polimérico que contiene nanopartículas de oro. Se abre un campo de investigación atractivo mediante este estudio, dado que un sensor con este recubrimiento, puede ser el futuro en el estudio de sensores con aplicaciones biológicas. Una propuesta muy interesante en la bioingeniería.

Para comprobar el buen funcionamiento del sensor en aplicaciones médicas, deberían realizarse estudios en este mismo campo. En este trabajo, al contar con reducido tiempo de investigación, no fue posible llegar a tal nivel, por lo que únicamente se testó el funcionamiento general del sensor.

Tras las diferentes pruebas que sí se le hicieron al sensor, algunas fueron más exitosas que otras.

En el caso de la medida del sensor sumergido en disoluciones a diferentes índices de refracción, las medidas no son exactamente como se hubieran deseado. El LMR se mueve menos de lo esperado y el LSPR demasiado.

Sin embargo, en la prueba del sensor a diferentes humedades relativas en el ambiente, las pruebas son bastante positivas. El sensor funciona correctamente. El pico del LSPR se mantiene más o menos constante en la longitud de onda que cabía esperar (aunque es algo difícil de detectar) y el LMR se desplaza a en diferentes longitudes de onda, en una buena banda de longitudes.

Con esto se determina que el sensor es capaz de trabajar correctamente ya que muestra un correcto funcionamiento. Se podía haber logrado un espectro con los picos más definidos y haber sido mejor, pero los datos obtenidos son suficientes para afirmar que el sensor funciona, al menos en atmosferas a diferentes humedades relativas.

Dicho esto, queda abierto el futuro estudio del sensor con las posibles alternativas propuestas para una realización más sencilla, con la técnica LbL-E, con disolución a pH 7 o con la disolución a menor concentración.

Este objetivo también queda para investigaciones futuras. Son bastantes los parámetros a investigar y mejorar, pero hay que tener en cuenta las posibilidades de este tipo de sensores en el mercado. Consta de un mercado amplio, dadas sus buenas características, es por eso por lo que pienso que debería trabajarse en el ámbito y conducir estos sensores a una realidad futura en la ciencia.

El uso de las nanopartículas de oro en sensores de fibra óptica ofrece grandes posibilidades y sin duda es una tecnología prometedora. Sin duda con la correcta investigación se lograrán resultados fiables sin competitividad en el mercado y a precios más considerables.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. D. Mech, "A Gray Wolf (*Canis lupus*) Delivers Live Prey to a Pup," *Can. Field-Naturalist*, vol. 128, no. 2, pp. 189–190, 2014.
- [2] M. Boholm, "The use and meaning of nano in American English: Towards a systematic description," *Ampersand*, vol. 3, pp. 163–173, 2016.
- [3] P. Di Sia, "Nanotechnology Among Innovation, Health and Risks," *Procedia - Soc. Behav. Sci.*, vol. 237, no. June 2016, pp. 1076–1080, 2017.
- [4] L. Donaldson, "Nanoscience research could prove a breakthrough in electronicsNanotechnology," *Mater. Today*, vol. 13, no. 3, pp. 11–11, 2010.
- [5] S. Chaturvedi, P. N. Dave, and N. K. Shah, "Applications of nano-catalyst in new era," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 16, no. 3, pp. 307–325, 2012.
- [6] J. M. Romeo López, "El telégrafo óptico: 1790-1850 : estudio crítico comparativo de los diferentes sistemas de transmisión utilizados," *El científico español ante su Hist. la Cienc. en España entre 1750-1850 I Congr. la Soc. Española Hist. las Ciencias*, pp. 241–250, 1980.
- [7] J. M. Dilhac, "The Telegraph of Claude Chappe - An Optical Telecommunication Network for the XVIIIth Century," *Inst. Natl. des Sci. Appliquées Toulouse*, 2001.
- [8] T. Bilyeu, "Optical Fibers : History , Structure and the Weakly Guided Solution Physics 464 Dr . La Rosa Portland State University," p. 17, 2008.
- [9] A. D. Kersey and A. Dandridge, "Applications of fiber-optic sensors," *Proceedings., 39th Electron. Components Conf.*, no. June 1989, pp. 472–478, 2015.
- [10] D. Krohn, T. MacDougall, and A. Mendez, "Fiber Optic Sensors - Fundamentals and Applications," 2014.
- [11] S. Thakral and P. Manhas, "Fiber Optic Sensors Technology & their applications," *Int. J. Electron. Commun. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 126–128, 2011.
- [12] T. G. Giallorenzi, "Fiber Optic Sensors," vol. 4, pp. 702–709, 1980.
- [13] "Growth seen in fibre-optic test Emcore reduces its losses after higher-than-

expected revenues," *III-Vs Rev.*, vol. 18, no. 9, p. 2006, 2011.

- [14] J. M. R. Rodríguez, *Propiedades y aplicaciones del grafeno*. 2013.
- [15] P. J. Rivero, J. Goicoechea, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "A comparative study of two different approaches for the incorporation of silver nanoparticles into layer-by-layer films," pp. 1–11, 2014.
- [16] P. Jose *et al.*, "Optical fiber resonance - based pH sensors using gold nanoparticles into polymeric layer - by - layer coatings," *Microsyst. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1821–1829, 2016.
- [17] P. J. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, and F. J. Arregui, "Effect of both protective and reducing agents in the synthesis of multicolor silver nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 1, 2013.
- [18] F. J. Arregui *et al.*, "Fiber-optic lossy mode resonance sensors," *Procedia Eng.*, vol. 87, pp. 3–8, 2014.
- [19] B. D. Gupta and R. K. Verma, "Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors: Principle, probe designs, and some applications," *J. Sensors*, vol. 2009, 2009.
- [20] Q. Wang and W. M. Zhao, "A comprehensive review of lossy mode resonance-based fiber optic sensors," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 100, no. February 2017, pp. 47–60, 2018.
- [21] D. Michel, F. Xiao, and K. Alameh, "A compact, flexible fiber-optic Surface Plasmon Resonance sensor with changeable sensor chips," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 246, pp. 258–261, 2017.
- [22] M. Michel, V. Toniazzo, D. Ruch, and V. Ball, "Deposition Mechanisms in Layer-by-Layer or Step-by-Step Deposition Methods: From Elastic and Impermeable Films to Soft Membranes with Ion Exchange Properties," *ISRN Mater. Sci.*, vol. 2012, pp. 1–13, 2012.
- [23] E. C. Gomes and M. A. S. Oliveira, "Corrosion protection by multilayer coating using layer-by-layer technique," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 8–9, pp.

2857–2864, 2011.

- [24] K. C. Krogman, N. S. Zacharia, S. Schroeder, and P. T. Hammond, “Automated process for improved uniformity and versatility of layer-by-layer deposition,” *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3137–3141, 2007.
- [25] J. A. M. Delezuk *et al.*, “Silk fibroin organization induced by chitosan in layer-by-layer films: Application as a matrix in a biosensor,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 155, pp. 146–151, 2017.
- [26] S. S. Shiratori and M. F. Rubner, “pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, pp. 4213–4219, 2000.
- [27] T. Bohnenberger and U. Schmid, “Thin CNT-based films deposited with the layer-by-layer technique for supercapacitor applications,” *Procedia Eng.*, vol. 120, pp. 1037–1041, 2015.
- [28] J. F. G. Báez, “Tesis de Licenciatura en Física,” 2004.
- [29] A. T. Shah *et al.*, “In situ synthesis of copper nanoparticles on SBA-16 silica spheres,” *Arab. J. Chem.*, vol. 9, no. 4, pp. 537–541, 2016.
- [30] A. N. D. Gasper, S. Catchpole-Smith, and A. T. Clare, “In-situ synthesis of titanium aluminides by direct metal deposition,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 239, pp. 230–239, 2017.
- [31] B. Puértolas, A. K. Hill, T. García, B. Solsona, and L. Torrente-Murciano, “In-situ synthesis of hydrogen peroxide in tandem with selective oxidation reactions: A mini-review,” *Catal. Today*, vol. 248, pp. 115–127, 2015.
- [32] R. Yang, Z. Liu, G. Yang, and Y. Wang, “Study of in-situ synthesis TiCp/Ti composite coating on alloy Ti6Al4V by TIG cladding,” *Procedia Eng.*, vol. 36, pp. 349–354, 2012.
- [33] T. Guo, F. Liu, B. O. Guan, and J. Albert, “Tilted fiber grating mechanical and biochemical sensors,” *Opt. Laser Technol.*, vol. 78, pp. 19–33, 2016.
- [34] U. S. Vural, V. Muradoglu, and S. Vural, “Excess molar volumes, and refractive

index of binary mixtures of glycerol + methanol and glycerol + water at 298.15 k and 303.15 K," *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 25, no. 1, pp. 111–118, 2011.