

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

Estudio del uso de nanopartículas de oro y plata para el desarrollo de un sensor de fibra óptica de H₂O₂



Grado en Ingeniería
en Tecnologías de Telecomunicación

Trabajo Fin de Grado

Autor: Samuel Sada Oreja

Directores: Javier Goicoechea Fdez.
Pedro J. Rivero Fuente

Pamplona, Septiembre 2019

CONTENIDO

0. Abstract – Resumen	3
Abstract.....	3
Resumen	4
1. Introducción y objetivos	5
2. Contexto tecnológico.....	10
2.1. Sensores electroquímicos	10
2.2. Sensores de gases	10
2.3. Ópticos	11
2.3.1. Sensores ópticos basados en Fluorescencia	11
2.3.1. Sensores ópticos basados en nanopartículas.....	11
3. Método experimental.....	13
3.1. Síntesis de (Ag-NPs) y (Au-NPs)	13
3.1.1. PAH.....	14
3.1.2. Obtención de la disolución de nanopartículas de plata con PSS	14
3.1.3. Consecución de la disolución de nanopartículas de plata con PAA	14
3.1.4. Consecución de la disolución de nanopartículas de oro con PAA.....	15
3.2. Técnica Layer-by-Layer	16
3.3. Análisis UV-VIS	18
3.3.1. Preparación de los sustratos de vidrio	18
3.3.2. Secuencia LbL en el robot-3D	20
3.3.3. Caracterización espectrofotométrica.....	23
3.4. Caracterización de los recubrimientos sobre Fibra Óptica	26
3.4. 1. Recubrimientos cargados sólo con AgNPs	32
3.4.2. Recubrimientos cargados sólo con AuNPs	33
3.4.3. Recubrimientos mixtos I: AgNPs + AuNPs	34
3.4.4. Recubrimientos mixtos II: AuNPs + AgNPs	35
3.4.5. Preparación de las fibras para los ensayos con H ₂ O ₂	37
3.4.6. Caracterización de los sensores ante H ₂ O ₂	37
3.4.7. Preparación de las soluciones de (H ₂ O ₂)	38
4. Resultados y discusión	43
4.1. Recubrimientos fabricados sobre portas de vidrio	43
4.1.1. PSS con NPs de Plata (PAH/PSS-AgNPs)	43
4.1.2. PAA con NPs de Plata(PAH/PAA-AgNPs)	47
4.1.3. PAA con NPs de Oro(PAH/PAA-AuNPs)	51
4.1.4. PAA con NPs de Oro y PAA con NPS de Plata.....	56
4.2. Resultados más relevantes sobre fibra óptica.....	60

4.2.1. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AuNPs)	61
4.2.2. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AgNPs).....	66
4.2.3. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AuNPs) + (PAH/PAA-AgNPs).....	77
4.2.4. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AgNPs) + (PAH/PAA-AuNPs)	87
5. Conclusiones, otras consideraciones y líneas futuras	102
Conclusiones:	102
Otras consideraciones:	103
Líneas futuras:.....	104
6. Bibliografía	105

0. ABSTRACT – RESUMEN

Abstract

Intensity-based optical fiber sensors are one of the most studied sensor approaches thanks to their simplicity and low cost. Nevertheless; their main issue is their lack of robustness since any light source fluctuation; or unexpected optical setup variation is directly transferred to the output signal; and this reduces significantly their reliability. In this work; it is proposed a simple and robust hydrogen peroxide (H₂O₂) optical fiber sensor based on the sensitivity of Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) of silver and gold metallic nanoparticles. The precise and robust detection of H₂O₂ concentrations in the ppm range is very interesting for the scientific community as far as it is a pathological precursor in a wide variety of damage mechanisms where its presence can be used to diagnose important diseases (Parkinson; diabetes; asthma or even Alzheimer). In this work; the sensing principle is based the oxidation of the silver nanoparticles due the action of the hydrogen peroxide; and consequently the reduction of the efficiency of the plasmonic coupling. At the same time; gold nanoparticles show a high chemical stability; and therefore a stable LSPR absorption band. This provides a stable real-time reference that can be extracted from the spectral response of the optical fiber sensor; giving a reliable reading of the hydrogen peroxide concentration.

Resumen

Los sensores de fibra óptica basados en la intensidad de luz son uno de los enfoques más estudiados gracias a su sencillez y bajo coste. Sin embargo, su principal problema es la falta de robustez ya que la fluctuación (variación) de la fuente de luz o la variación inesperada de la configuración óptica se transfiere directamente a la señal de salida, y esto reduce significativamente su fiabilidad.

En este trabajo, se propone un sensor de fibra óptica simple y robusto para la detección de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) basado en la Resonancia del Plasmón Superficial Localizado (LSPR) de nanopartículas metálicas de Plata y Oro. La detección precisa y robusta de concentraciones de H_2O_2 en el rango ppm (partes por millón) es muy interesante para la comunidad científica en la medida en que se trata de un precursor patológico en una amplia variedad de mecanismos de daño donde su presencia puede ser utilizada para diagnosticar importantes enfermedades (Parkinson, Diabetes, Asma o incluso Alzheimer). En este trabajo, el principio de detección se basa en la oxidación de las partículas de Plata debido a la acción del Peróxido de Hidrógeno y, consecuentemente en la reducción de la eficiencia del acoplamiento plasmónico.

Al mismo tiempo, las nanopartículas de Oro muestran una alta estabilidad química y, por lo tanto, una banda de absorción LSPR estable. Esto proporciona una referencia en tiempo real que puede ser extraída a partir de la respuesta espectral del sensor de fibra óptica, dando una lectura fiable de la concentración de Peróxido de Hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El uso de los sensores de fibra óptica tiene atractivas e importantes ventajas como su ligero peso, pequeño tamaño, biocompatibilidad, posibilidad de teledetección (detección a distancia), inmunidad frente a interferencias electromagnéticas y la posibilidad de multiplexación de muchas señales [1].

Debido a esto, los sensores de fibra óptica han sido estudiados en una amplia variedad de áreas de búsqueda como biomedicina, química, protección ambiental, asistencia sanitaria o farmacéutica, entre otras [2]. En este sentido, el desarrollo de sensores de fibra óptica precisos y fiables para el análisis de concentraciones de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) es de gran interés en el campo de los biosensores porque el Peróxido de Hidrógeno es un oxidante altamente reactivo que juega un papel importante en muchos procesos biológicos, químicos, ambientales e incluso industriales. Un ejemplo representativo es que el H_2O_2 es considerado un subproducto tóxico de muchas oxidaciones biológicas, siendo un indicador muy claro de importantes enfermedades como pueden ser Parkinson, Alzheimer, Asma, Diabetes, Aterosclerosis y Cáncer de mama, entre otras [3][4].

Una gran cantidad de trabajos pueden ser encontrados en la bibliografía relacionados con la detección de Peróxido de Hidrógeno con sensores de fibra óptica empleando recubrimientos sensitivos (sensibles) en la punta de una fibra óptica multimodo [5][6] o sobre fibras ópticas dobladas [7]. Dichos enfoques suelen tomar la referencia óptica al comienzo del experimento, y las medidas se basan en la variación de intensidad de luz con respecto de la referencia inicial. En consecuencia, la estabilidad de las condiciones de medida es un problema crítico en la mayoría de implementaciones de sensores de fibra óptica basados en la intensidad de luz.

Sin embargo, la posibilidad de controlar la composición y la estructura de los recubrimientos sensibles a nivel de nanoescala (10^{-9} m) abre la puerta a la modificación de sus propiedades ópticas gracias a nuevos fenómenos basados en la nanoescala, que hacen posible una mejora en la respuesta temporal y en la sensibilidad de los sensores [8]. En este sentido algunos enfoques nanoestructurados se pueden encontrar en la bibliografía, como por ejemplo, un núcleo de fibra óptica

recubierto solamente con una película de Plata [9] o una película de Plata combinada con nanopartículas de Plata (Ag-NPs) incrustadas en alcohol de polivinilo (PVA) [10] para la detección de Peróxido de Hidrógeno.

Entre otras posibilidades, una de las técnicas de deposición más interesante para la fabricación de recubrimientos sensibles nanoestructurados es la denominada nanoensamblado Layer-by-Layer (LbL). Empleando esta técnica es posible ajustar precisamente el espesor final de los nanorecubrimientos mediante la adaptación de los parámetros de la deposición (concentración de los polielectrolitos, PH, fuerza iónica de las disoluciones de inmersión o tiempo de inmersión, por citar algunos de ellos) [11] [12] y, al mismo tiempo controlando la composición y la estructura de la película multicapa [17] [18]. De acuerdo a esto, un buen número de enfoques de los sensores de fibra óptica basados en la implementación de la técnica LbL para la fabricación de nanorecubrimientos sensibles ha sido presentada para la detección de Peróxido de Hidrógeno [13-16].

En algunos trabajos, los sensores se basaron en el cambio de color del tinte de una reacción de oxidación-reducción (rédox), por ejemplo, inmovilizando el azul de Prusia dentro de una multicapa LbL, y el mecanismo de detección depende del cambio en la intensidad de luz reflejada cuando el azul de Prusia se oxida y regresa de nuevo al estado azul debido a la presencia de Peróxido de Hidrógeno.

Otros trabajos están basados en la incorporación de nanopartículas metálicas (principalmente Ag-NPs, Au-NPs, Cu-NPs) en multicapas de polielectrolito [19].

El uso de nanopartículas metálicas para aplicaciones de detección es de gran interés debido a sus atractivas propiedades ópticas asociadas a su Resonancia del plasmón superficial localizado (LSPR). Los campos electromagnéticos extremadamente confinados inducidos por el fenómeno LSPR proporcionan una herramienta altamente sensible para detectar pequeños cambios en el entorno dieléctrico resultante alrededor de las nanopartículas. El LSPR de una nanopartícula metálica específica tiene también una banda de atenuación óptica específica, una respuesta espectral distintiva que experimenta un cambio espectral dependiendo de estos pequeños cambios en el entorno circundante de las nanopartículas metálicas y, que constituyen

una plataforma importante para la detección o para aplicaciones de biosensores [20]. Además, dado que el mecanismo de detección se basa en cambios en la respuesta espectral óptica, también son más robustas que las obras citadas anteriormente basada en la medida de la intensidad de luz. Sin embargo, estos dispositivos también sufren fluctuaciones no deseadas porque la banda LSPR puede cambiar debido a la alta sensibilidad a los medios circundantes alrededor de las nanopartículas.

En este trabajo se propone utilizar el nanoensamblado LbL como una herramienta que permite la inmovilización de dos tipos diferentes de nanopartículas metálicas como son las Ag-NPs y las Au-NPs en la misma estructura de polielectrolito multicapa. Cada tipo de nanopartículas se asocia a una banda de absorción de LSPR diferente, alrededor de 435 nm para las Ag-NPs y en torno a 535 nm para las Au-NPs respectivamente. En suma, las Ag-NPs y las Au-NPs muestran una diferencia reseñable en cuanto a su sensibilidad frente al H_2O_2 .

Por lo tanto, la idea es tener 2 bandas LSPR que experimenten diferentes repuestas ópticas bajo la presencia de Peróxido de Hidrógeno y que combinadas puedan proporcionar una referencia óptica en tiempo real integrada en la respuesta óptica del sensor. La monitorización de ambas bandas LSPR podría permitir cancelar las fluctuaciones no deseadas que se obtengan como producto de variaciones en los medios circundantes no debidas al Peróxido de Hidrógeno.

En otras palabras, en este trabajo se presenta un sensor de fibra óptica relativamente sencillo y de bajo coste que muestra una robustez reseñable contra fluctuaciones en la fuente de luz y algunos otros problemas inesperados que afecten a la intensidad de la señal.

Esta es la primera vez que se elabora un sensor de fibra óptica autorreferenciado, basado en la banda de absorción LSPR dual inherente a las Ag-NPs y las Au-NPs para la detección de Peróxido de Hidrógeno, mediante el empleo de la técnica de nanoensamblado Layer-by-Layer, según lo presentado como trabajos previos en la bibliografía.

A partir de la labor previa realizada como Trabajo de Fin de Grado por **Dña. Elia Ibáñez Puy** titulado **“Sensor óptico colorimétrico de Peróxido de Hidrógeno con doble referencia basado en nanopartículas de oro y plata”**, obtenemos una visión orientativa sobre la que sustentar la idea del proyecto actual.

Dicho trabajo se centra en la síntesis en vía húmeda para la obtención de nanopartículas estables y con una morfología controlada. Se trabajó con nanopartículas de Oro y Plata de forma esferoidal, y se realizó un estudio exhaustivo de múltiples factores como la concentración y el pH, con la finalidad de seleccionar el mejor agente encapsulante con el objetivo de obtener un sensor colorimétrico basado en la estabilidad del Oro frente a la reactividad de la Plata ante el contacto con Peróxido de Hidrógeno.

Se realizó un estudio comparativo de las diferentes matrices de colores que se obtienen con la síntesis de nanopartículas de Oro y Plata utilizando diferentes polielectrolitos, que actúan como agente encapsulante. Fue requerido analizar el efecto que posee la utilización de diferentes encapsulantes en el comportamiento de las nanopartículas. Una vez realizada esta primera reacción entra en juego otro agente, el DMAB, que recibe el nombre de agente reductor. Este agente es el que aporta el color a las muestras.

Se obtuvo un diseño de experimentos en vía húmeda (en disolución) modificando tres parámetros fundamentales:

-El pH: Se trabajó con tres pH distintos. Fueron pH 5.0 (ácido), pH 7.0 (base) y pH 9 (neutro).

-La concentración de agente encapsulante (polielectrolito): 5 mM, 10 nM y 25 mM.

-La concentración del agente reductor (DMAB): 5 µL, 25 µL, 50 µL, 100 µL y 500 µL.

Por otro lado, se observó como ejemplo de la consecución de nanorods de oro (AuNRs) y de su deposición sobre portas de vidrio en primer lugar y sobre fibra óptica evaluando su sensibilidad antes diferentes agentes externos, el trabajo de Fin de Grado de **D. Ander Pildain Leria** cuyo título es **“Uso de nanopartículas de oro de**

distintas formas y tamaño para su implementación en recubrimientos para sensores de fibra óptica”.

El citado trabajo, se dividió en tres secciones diferenciadas:

- Síntesis de nanorods.
- Deposición sobre portas de vidrio.
- Deposición sobre fibra óptica y sensibilidad ante diferentes agentes externos.

En el caso que nos ocupa, para el actual proyecto, se abordarán los siguientes objetivos:

- Se describirá en primer lugar la actuación acometida para conseguir recubrimientos con polielectrolitos con nanopartículas de Oro y Plata sobre portas de vidrio. Se reflejan las pruebas realizadas con PSS y PAA como encapsulantes para elaborar recubrimientos únicamente con Ag-NPs, solamente con Au-NPs o combinando ambos AuNPs+AgNPs.
- A continuación se describirán los pasos llevados a cabo para obtener recubrimientos con nanopartículas de Oro y Plata sobre el núcleo desnudo de la fibra óptica multimodo de 200 μm , empleando solamente Ag-NPs y únicamente Au-NPs, o bien combinando las Au-NPs y las Ag-NPs según el orden del tipo de nanopartículas que se emplean en primer lugar para hacer las primeras capas y las que se emplean para el recubrimiento de las últimas capas.
- Posteriormente, se muestran los resultados y se procede a su discusión, tanto para el caso de las deposiciones sobre portas de vidrio como para el caso de los recubrimientos en fibra óptica.
- Finalmente, se reflejan las conclusiones del trabajo y posibles líneas futuras y se indica la bibliografía empleada como soporte y orientación para la realización del mismo.

2. CONTEXTO TECNOLÓGICO

Como un medio válido de aproximación a la realidad actual y al entorno profesional en el ámbito de los sensores existentes basados en la detección de Peróxido de Hidrógeno, se ha realizado un estudio para agruparlos en función de su tipo o sistema de funcionamiento y las concentraciones de H_2O_2 que son capaces de discernir. A continuación, se muestran algunos tipos:

2.1. Sensores electroquímicos

-Se construyó por primera vez un sensor electroquímico sin enzimas de sílice [35] para la determinación del Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) liberado de las células vivas. El sensor electroquímico presentado mostró una respuesta rápida (2 s) hacia la reducción de la variación de concentración de H_2O_2 a un potencial optimizado de -0.5 V con alta selectividad sobre interferencias biológicas como ácido úrico, ácido ascórbico y glucosa. Además, se obtuvo un amplio rango lineal (4 μ M o lo que lo mismo 0'136 ppm a 10 mM que equivale a 340 en ppm) con un límite de detección bajo (LOD) de 3 μ M que es 0'102 ppm.

-Una síntesis fácil en un solo paso de nanocompuestos de óxido cuproso / plata como materiales eficientes modificadores de electrodos para el sensor de peróxido de hidrógeno no enzimáticos (sin enzimas) [36]. Muestra un amplio rango lineal de 0.2 a 4000 μ M, que equivale a valores entre 0'0068 y 136 ppm, con un límite de detección bajo de 0.2 μ M o lo que es lo mismo 0'0068 ppm.

-Sensor electroquímico no enzimático basado en nanoflores PdAu para la detección de peróxido de hidrógeno [37]. Exhibe un buen rendimiento debido a la excelente actividad electrocatalítica de las nanoflores PdAu hacia el H_2O_2 en un amplio rango lineal de 50 μ M a 12 mM que corresponde a valores entre 1'7 y 408 ppm, con un límite de detección bajo de 1.5 μ M, es decir, 0'051 ppm.

2.2. Sensores de gases

-Detectores de película delgada SnO_2 y ZnO de vapores de peróxido de hidrógeno [38]. Los óxidos metálicos dopados SnO_2 y ZnO exhiben una respuesta suficiente a 10 ppm de vapores de peróxido de hidrógeno a la temperatura de funcionamiento de 200 y 220 °C, respectivamente.

2.3. Ópticos

2.3.1. Sensores ópticos basados en Fluorescencia

- Mejora fluorométrica de la detección de H_2O_2 utilizando diferentes sustratos orgánicos y un polioxometalato que imita a la peroxidasa [39]. Los aumentos de intensidad de fluorescencia se relacionaron linealmente con la concentración de H_2O_2 en los rangos 1×10^{-8} a 1.6×10^{-6} M que equivale a entre 0.00034 y 0.0544 ppm, 1.6×10^{-6} a 1×10^{-4} M que es igual a entre 0.0544 y 3.4 ppm, y 1×10^{-5} a 2.5×10^{-4} M que equivale a entre 0.34 y 8.5 ppm con BA, TH y HPPA como sustratos, de manera respectiva. Se encontró que los límites de detección para los tres sistemas eran 6.7×10^{-9} M, 2.2×10^{-7} M y 9.6×10^{-6} M, lo que equivale a 0.0002278 ppm, 0.00748 ppm y 0.3264 ppm, respectivamente (3σ , 3 veces la desviación típica).

- Polímeros fluorescentes de coordinación con función disulfuro para la detección sensible de peróxido de hidrógeno [40]. El NCP Cd dopado con R6G (NCP Cd -R) se puede utilizar como una sonda altamente sensible y selectiva para el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con un límite de detección de 12.4 nM o lo que es lo mismo 0.0004216 ppm. Además, el NCP Cd -R se ha extendido a la detección de glucosa combinada con glucosa oxidasa (GOx) para oxidar glucosa y generar H_2O_2 , lo que demuestra el potencial para aplicaciones prácticas.

2.3.1. Sensores ópticos basados en nanopartículas

-Medición de la concentración de glucosa y peróxido de hidrógeno utilizando sensores de rejilla de fibra óptica con nanocapas plasmónicas corroíbles [9]. La velocidad de grabado de la película de plata muestra una relación clara con la concentración de H_2O_2 , por lo que monitorear la atenuación progresivamente creciente de una resonancia de plasmón superficial seleccionada durante unos minutos nos permite medir la concentración de H_2O_2 con un límite de detección de 0.2 μ M que equivale a 0.0068 ppm.

-Sensor de peróxido de hidrógeno basado en LMR que utiliza nanoestructuras de ZnO / Ag [41]. Fabricación y caracterización de un sensor de H_2O_2 de fibra óptica basado en el modo de resonancia con pérdidas utilizando nanoestructuras de ZnO / Ag

se informan para un rango de concentración normal a tóxico. El sensor posee un límite de detección de $0,13 \mu\text{M}$ o lo que es igual, $0,0042 \text{ ppm}$.

Actualmente dentro del campo de la detección de Peróxido de Hidrógeno, se observa que los sensores ópticos suponen solamente una pequeña parte del total. Además, los que están basados en fibra óptica son un número muy pequeño. Hasta el momento, no había ningún sensor de fibra óptica autorreferenciado para detectar concentraciones de H_2O_2 .

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

Con objeto de lograr desarrollar un sensor autorreferenciado basado en nanopartículas de oro y plata, tomando como base inicial los experimentos previos de Elia Ibáñez y Ander Pildain, se comentarán a continuación las diferentes fases desde el inicio del proyecto hasta su conclusión de forma satisfactoria.

Empleando diferentes polielectrolitos que actúan como agente encapsulante y tras llevar a cabo la primera reacción, se combina el DMAB que tomará el nombre de agente reductor. Es este agente reductor el que proporciona el color a las muestras.

3.1. Síntesis de (Ag-NPs) y (Au-NPs)

Los polielectrolitos son polímeros compuestos por unidades monoméricas (moléculas de pequeña masa molecular) que poseen un grupo electrolito. Se pueden clasificar como:

-Policationes: aportan cargas positivas. Se emplea Polly Allylamine hydrochloride (PAH) en el estudio actual.

-Polianiones: aportan cargas negativas. De este tipo son el Polly (acrylic acid sodium salt) (PAA) y Polly (styrenesulfonate) (PSS) dentro de los que se usan en este proyecto.

Esta clase de polímero se disgrega en disoluciones acuosas dando como resultado un polímero cargado y por tanto, disoluciones eléctricamente conductoras. Este agente se utiliza como encapsulante y permite que las partículas de plata y oro sintetizadas, que inicialmente y de manera natural son neutras, presenten cargas en disolución.

El DMAB o *Dimethylamine Borane* es el agente reductor con el que se trabaja en el proyecto. El efecto que produce es transformar los iones de oro o plata en nanopartículas: $Ag^+ / Au^+ \rightarrow AgNPs / AuNPs$.

Se desea realizar una síntesis de partículas de plata y oro. Para ello, se han utilizado agentes precursores como fuentes de iones metálicos de plata (Ag^+) y de oro (Au^+). En el proyecto se ha empleado el nitrato de plata ($AgNO_3$) como compuesto químico que

aporta los iones de plata y el ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) como el encargado de aportar los iones de oro.

3.1.1. PAH

Para su elaboración con concentración 10 milimolar (mM) se necesitan 100 mililitros (ml) de agua ultrapura y 92 miligramos (mg) de Polly Allylamine hydrochloride (PAH) del frasco existente en el laboratorio introducidos en un frasco de vidrio. Estas cantidades se pesan previamente en la balanza del laboratorio cuyo peso máximo soportado son 100 g.

A continuación se deja la mezcla, contenida en el frasco de vidrio cerrado con un imán introducido en su base, remover durante 2 horas en los agitadores del laboratorio.

3.1.2. Obtención de la disolución de nanopartículas de plata con PSS

Para la obtención de las nanopartículas de plata basadas en Polly (styrenesulfonate) (PSS), se necesita introducir 206 mg de PSS del bote del laboratorio en un frasco de vidrio al que se ha rellenado con 100 ml de agua ultrapura. Después se añaden 3,33 ml de nitrato de plata (AgNO_3). Se deja remover el frasco de vidrio al que se ha colocado en su interior un imán. Se deja en los agitadores durante 2 horas. Se coloca papel de aluminio para cubrir el recipiente de vidrio con el propósito de evitar que la luz incida directamente sobre la mezcla.

Posteriormente se añade al frasco tras las 2 horas 0'67 ml de DMAB sacado directamente de la nevera del laboratorio con una jeringuilla y se vuelve a dejar en los agitadores otras 2 horas para lograr una mezcla homogénea.

3.1.3. Consecución de la disolución de nanopartículas de plata con PAA

En primer lugar a un frasco de vidrio con 100 ml de agua ultrapura se le añaden 0'22 ml de PAA del bote del laboratorio (35 wt.% solución en agua, PAA, $M_w = 15,000$ g/mol) referenciado como acrylic (Poly(acrylic acid sodium salt)) para tener de este modo una concentración 10 mM. Posteriormente se añaden 4'17 ml de nitrato de plata (AgNO_3). Se introduce un imán en el recipiente de vidrio y se mantiene removiendo en los agitadores durante 2 horas. Se coloca papel de aluminio para cubrir

el recipiente de vidrio con el propósito de evitar que la luz incida directamente sobre la mezcla.

Pasado ese tiempo, se introducen 3´33 ml de DMAB recién cogido de la nevera, con una jeringuilla en el frasco de vidrio. Una vez cerrado se vuelve a dejar durante 2 horas removiendo en los agitadores.

3.1.4. Consecución de la disolución de nanopartículas de oro con PAA

En primer lugar se extraen 195 mg de Gold(III) chloride trihydrate del frasco del laboratorio para verterlos, una vez pesados en la balanza descrita anteriormente, en un frasco de vidrio con 100 ml de agua ultrapura. De este modo obtenemos una concentración 5 mM de $\text{H Au Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Se crean 120 ml de PAA con concentración 10 mM vertiendo 0´26 ml de PAA del bote del laboratorio referenciado como acrylic, siendo pesado en la balanza, a un frasco de vidrio con 120 ml de agua ultrapura. A continuación se le añaden 20 ml de la disolución creada previamente y descrita en el anterior párrafo de $\text{H Au Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se deja el recipiente cerrado con un imán en su interior, removiendo durante 2 horas en los agitadores. Se coloca papel de aluminio para cubrir el recipiente de vidrio con el propósito de evitar que la luz incida directamente sobre la mezcla. Para las nanopartículas de oro es estrictamente necesaria la protección con papel de aluminio, puesto que si no se coloca la disolución pierde sus propiedades muy rápido, en cuestión de muy pocos días (esto mismo para las disoluciones con nanopartículas de plata es muy recomendable, pero no tan crítico).

Transcurridas las 2 horas, se añade 1 ml de DMAB recién extraído del refrigerador a la mezcla anterior y se vuelve a dejar en los agitadores durante 2 horas.



Figura 3.1.4.1.: Agitadores del laboratorio. **a)** Agitador RCT Basic; **b)** Agitador Mini MR estándar.

3.2. Técnica Layer-by-Layer

Se denomina Método de Autoensamblado Electrostático Monocapa (ESAM por sus siglas en inglés) a la técnica utilizada para la deposición de capas ultrafinas que ha sido testeada con éxito sobre diferentes materiales, como pueden ser entre otros vidrio, sustratos de silicio, polímeros, metales y fibra óptica con diferentes tamaños y formas.

El método de ensamblado es un procedimiento sencillo que permite una formación precisa de las capas, formadas por moléculas cargadas que son depositadas sobre cualquier sustrato.

La principal ventaja de esta técnica se considera que es la posibilidad de controlar con enorme precisión el tamaño de las capas depositadas. Así mismo, los posibles defectos que pudieran ir apareciendo en la estructura se corrigen al añadir más capas durante la construcción.

El ESAM se basa en la atracción electrostática que se produce entre las cargas eléctricas de las moléculas que forman cada monocapa. Los materiales empleados para formar las capas son soluciones coloidales acuosas que contienen cadenas ionizadas de diferentes polímeros o partículas. Estas cadenas se depositan sobre el sustrato por simple inmersión (se sumerge en las disoluciones correspondientes), en un proceso repetitivo. La formación de cada monocapa se produce por la adsorción (proceso por el cual átomos, iones o moléculas de gases, líquidos o sólidos disueltos son retenidos en una superficie) de las moléculas aniónicas o catiónicas presentes en la disolución correspondiente.

El proceso para la formación de la película (film) comienza con el ataque químico al sustrato donde se realizará la deposición. Este paso se da con el fin de que adquiera carga eléctrica (bien sea positiva o negativa). Una vez que el sustrato está cargado se procede a sumergirlo en la disolución aniónica (si habíamos cargado el sustrato positivamente) o catiónica (si habíamos cargado el sustrato negativamente) de manera que las partículas se depositen sobre la superficie debido a la atracción producida por la diferencia de cargas. Una vez que se ha formado la primera capa se lava el sustrato con agua ultrapura (agua deionizada con alto grado de pureza) para eliminar así las moléculas que no han quedado adheridas con fuerza a la superficie. A continuación se

sumerge el sustrato en la otra disolución y, una vez depositada la capa se vuelve a lavar en agua ultrapura.

Mediante la repetición de este proceso se forma una estructura multicapa, cuya unidad básica de construcción es la combinación de una monocapa aniónica y otra catiónica (o viceversa). A esta unidad se le denomina bicapa, y sus propiedades dependerán de las partículas utilizadas en cada monocapa. En la siguiente figura se puede ver un esquema del proceso.

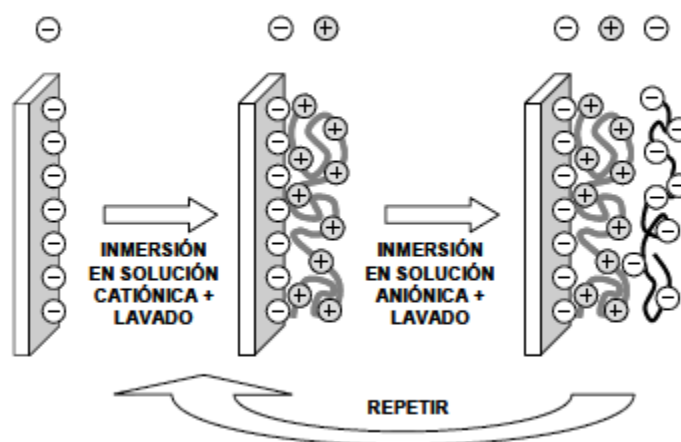


Figura 3.2.1.: Esquema de construcción LbL(Layer-by-Layer) sobre una superficie con carga negativa.

Como se ha visto, el ESAM es un sencillo método para la deposición de materiales, ya que permite obtener una gran precisión en el control del espesor de cada capa y no requiere la utilización de materiales ni instrumentos sofisticados.

La principal dificultad de esta técnica consiste en encontrar las condiciones adecuadas para que la deposición de los materiales se lleve a cabo de manera satisfactoria. Son muchos los factores que influyen en la adhesión o no de las partículas: el pH, la naturaleza del material, la concentración de la disolución... Estos mismos factores son los que ayudan a controlar el espesor de las capas depositadas.

Una vez lograda la combinación de factores que permiten la deposición, el *Método de Layer-by-Layer* es un proceso sencillo y repetitivo, que puede realizarse a temperatura y humedad ambientes y que no requiere el uso de material especializado.

Además, como el grosor de cada monocapa es del orden de unos pocos nanómetros, es posible controlar con bastante precisión el espesor final del film mediante una acción tan simple como aumentar o disminuir el número total de bicapas depositadas.

Otra ventaja añadida de esta técnica es que permite combinar materiales con distintas propiedades para lograr una película que reúna las distintas características.

Hasta el momento hemos hablado de un material aniónico y otro catiónico, pero se podrían utilizar varios materiales de cada tipo e ir depositándolos de forma alterna para fabricar films con las características deseadas.

3.3. Análisis UV-VIS

En el proceso del Layer-By-Layer (LbL) se necesita que intervengan dos polielectrolitos de opuesto carácter eléctrico: catiónicos (carga positiva) y aniónicos (carga negativa).

Como polielectrolito catiónico se emplea PAH con concentración 10 mM. Este polielectrolito es completamente transparente si no contiene ningún aditivo, y al aplicarlo como recubrimiento no aporta color alguno. El color final del recubrimiento LbL está asociado a los aditivos añadidos.

Por otro lado como polielectrolitos aniónicos tenemos el PSS y el PAA, ambos con concentración 10 mM.

3.3.1. Preparación de los sustratos de vidrio

Los portas de vidrio originales presentes en cajas en el laboratorio, se cortan en el punto correspondiente a la mitad de su anchura con una cortadora de vidrios y azulejos de la marca Wolfcraft. Una vez cortados los portas al tamaño adecuado para que puedan ser introducidos al final del procedimiento LbL en el espectrofotómetro, se limpian con etanol aplicado con toallitas ultra-absorbentes de marca KIMTECH para limpiarlos concienzudamente y que no quede ninguna marca de suciedad presente en ellos. Durante el cortado se debe tener cuidado de no manchar el porta y de hacer un corte limpio en el mismo. La persona que realice dichas labores tendrá que llevar en todo momento guantes de látex limpios.

Por último, se lavan los portas con agua ultrapura en posición vertical y se dejan en una cubeta de vidrio limpia para que dicha agua se vaya liberando hacia el fondo.

Posteriormente, una vez el porta se ha secado, se introduce en una cubeta de vidrio con hidróxido de potasio (KOH) de concentración 1M durante 15 minutos, para favorecer que los polielectrolitos se adhieran con mayor facilidad a la superficie del porta durante la técnica LbL. Así conseguimos que el porta adquiera carga negativa, por eso la primera disolución empleada será la catiónica (PAH), puesto que ya se indicó en el apartado 3.2. que se aplica una carga de distinto tipo (aniónica o catiónica) cada vez.

Por otro lado, mientras el porta está sumergido en KOH, se procede al ajuste del PAH y de las nanopartículas de Plata de la disolución de PAA o de PSS y de las nanopartículas de Oro de la disolución de PAA (todas ellas explicadas en apartados anteriores), en los medidores de PH digitales de marca CRISON con electrodo del modelo 5211 para lograr un PH 9 (se le califica como neutro).



Figura 3.3.1.1.: Imagen del medidor de pH digital de la marca CRISON con electrodo 5211.

Hay 2 medidores de PH, uno para disoluciones catiónicas y otro para las disoluciones aniónicas. Lo primero que se debe hacer es calibrar cada uno de ellos, para eso introducimos 3 recipientes que contiene el medidor de PH con disoluciones respectivas de PH 7 (base, en realidad de PH 7'01), PH 9 (neutro, en realidad de PH 9'21) y PH 4 (ácido, en realidad de PH 4'01) en este orden. A medida que se vayan introduciendo los tampones con disoluciones en este orden citado anteriormente, se limpiarán los electrodos con agua ultrapura mediante los pulverizadores existentes en

el laboratorio, colocando debajo de los electrodos una cubeta vacía para recoger el agua de la limpieza. Dichos tampones contienen un imán en su interior para remover continuamente la disolución mientras se mide con el electrodo.

Una vez calibrados los medidores de PH, tanto el catiónico para el PAH como el aniónico para el PSS y el PAA, se introducen las disoluciones que se han fabricado previamente de PAH y de las nanopartículas requeridas (con PAA ó PSS), hasta conseguir el PH 9 deseado. Se coloca un imán en la cubeta con la disolución correspondiente (catiónica o aniónica) y mientras se va removiendo en el medidor de PH, en caso de encontrarse el PH por debajo de 9 se añadirán gotas de hidróxido de sodio (NaOH) con una jeringuilla (hay 3 concentraciones de la misma que son 1 M, 0´1 M y 0´01 M en 3 jeringuillas preparadas en el laboratorio) para aumentar su PH y llevarlo a tener un valor de 9, y si por el contrario se tuviera un valor de PH superior a 9, se añadirían con otra jeringuilla gotas de ácido clorhídrico (HCl) (hay 3 concentraciones de la misma que son 1 M, 0´1 M y 0´01 M en 3 jeringuillas preparadas en el laboratorio) para reducir su PH y ajustarlo a 9. El ajuste si el PH dista mucho de 9 se hará en primer lugar con alguna gota de la concentración 1 M, para posteriormente cuando se esté en valores próximos al deseado, añadir alguna gota de concentración 0´1 M. Así el ajuste para lograr el PH 9 es completamente exacto.

Las pruebas con los polielectrolitos con PH 9, garantizaban una perfecta adherencia de la deposición en la superficie de los portas.

3.3.2. Secuencia LbL en el robot-3D

Se emplea un robot de 3 ejes cartesianos (3D) de la compañía Nadetech Innovations S.L..

Terminado el baño en KOH de los portas y habiendo ajustado las disoluciones tanto catiónicas como aniónicas a PH 9, se empieza con el proceso de construcción LbL. Tras pulverizar con agua ultrapura sobre una cubeta limpia para proceder a la limpieza, se colocan los portas en el robot en posición vertical (también se podría hacer la introducción del porta en KOH en el propio robot).

El proceso en el robot es repetitivo, consta de una rutina que se repite 20 veces. Hay 3 procesos diferentes, según se utilicen únicamente nanopartículas de Plata (AgNP), solamente nanopartículas de Oro (AuNP) o bien nanopartículas de Oro (AuNP) combinadas con nanopartículas de Plata (AgNP).

Para el primer caso, ya sea la empleada AgNP con PSS o con PAA, tras haber limpiado los portas bañados en KOH con agua ultrapura, ajustando previamente el robot a las posiciones de las distintas cubetas, realizaremos el siguiente proceso repetitivo:

- 1º) Introducción de los portas durante 5 minutos en la cubeta de PAH con PH 9.
- 2º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura.
- 3º) Introducción de los portas en una cubeta con AgNP con PSS o con PAA durante 5 minutos.
- 4º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura.
- 5º) Volvemos al primer paso de forma automática habiendo programado antes de iniciar el proceso para realizar un total de 19 ciclos más (20 en total) de los pasos descritos en los apartados 1º) al 4º).

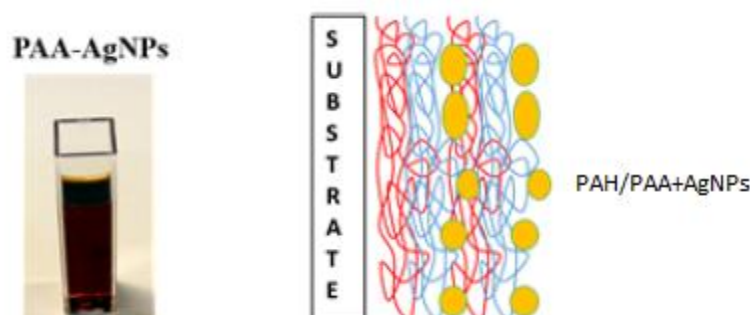


Figura 3.3.2.1.: Imagen de la disolución de PAA con AgNPs y representación de la agregación de las distintas capas de polielectrolitos para conseguir un recubrimiento de PAH/PAA+AgNPs.

En el segundo caso, se emplea AuNP con PAA (no con PSS). Después de limpiar los portas bañados en KOH con agua ultrapura, ajustando previamente el robot a las posiciones de las distintas cubetas, realizaremos el siguiente proceso repetitivo:

1º) Introducción de los portas durante 5 minutos en la cubeta de PAH con PH 9.

2º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura.

3º) Introducción de los portas en una cubeta con AuNP con PAA durante 5 minutos.

4º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura.

5º) Volvemos al primer paso de forma automática habiendo programado antes de iniciar el proceso para realizar un total de 19 ciclos más (20 en total) de los pasos descritos en los apartados 1º) al 4º).

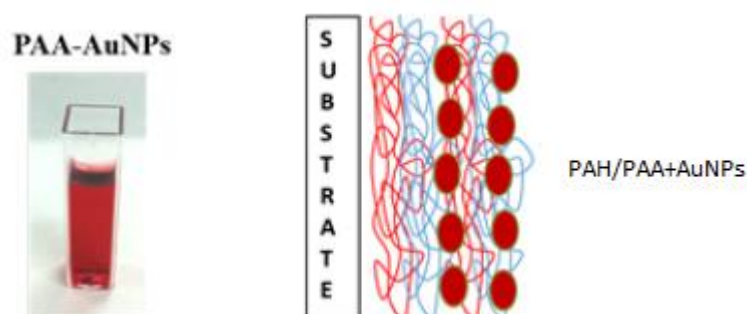


Figura 3.3.2.2.: Imagen de la disolución de PAA con AuNPs y representación de la agregación de las distintas capas de polielectrolitos para conseguir un recubrimiento de PAH/PAA+AuNPs.

En el tercer caso, se emplean en primer lugar AuNP con PAA (no con PSS) y en segundo lugar AgNP con PAA (tampoco se emplea PSS). Después de limpiar los portas bañados en KOH con agua ultrapura, ajustando previamente el robot a las posiciones de las distintas cubetas, realizaremos el siguiente proceso repetitivo:

1º) Introducción de los portas durante 5 minutos en la cubeta de PAH con PH 9.

2º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura.

- 3º) Introducción de los portas en una cubeta con AuNP con PAA durante 5 minutos.
- 4º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura.
- 5º) Introducción de los portas durante 5 minutos en la cubeta de PAH con PH 9 (es la misma cubeta del paso 1).
- 6º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura (es la misma cubeta del paso 2).
- 7º) Introducción de los portas en una cubeta con AgNP con PAA durante 5 minutos.
- 8º) Lavado mediante inmersión de los portas 25 veces en una cubeta con agua ultrapura.
- 9º) Se vuelve al primer paso de forma automática habiendo programado antes de iniciar el proceso para realizar un total de 19 ciclos más (20 en total) de los pasos descritos en los apartados 1º) al 8º).

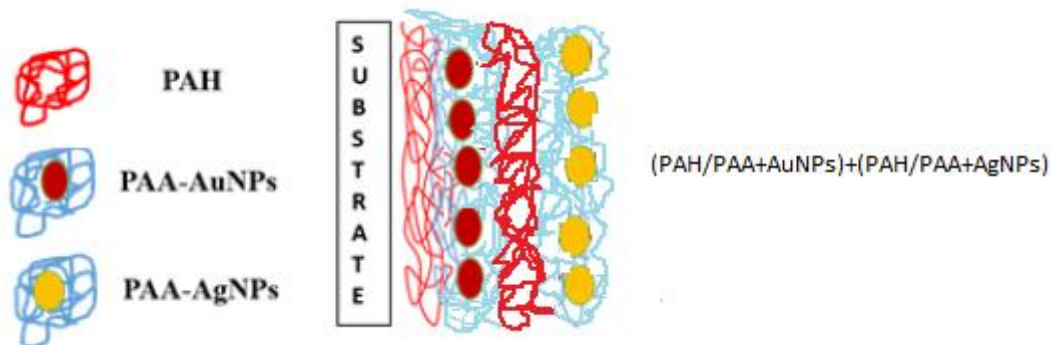


Figura 3.3.2.3.: Representación de la agregación de las distintas capas de polielectrolitos para conseguir un recubrimiento de (PAH/PAA+AuNPs)+ (PAH/PAA+AgNPs).

3.3.3. Caracterización espectrofotométrica

Después de la finalización del proceso en el robot se extraen los portas de vidrio y se someten al espectrofotómetro de la marca JASCO modelo V-630, con un porta transparente, sin someter a procesos alguno y en perfecto estado de limpieza que actúa como referencia.



Figura 3.3.3.1.: Imagen del espectrofotómetro JASCO V-630.

En primer lugar, se realiza la calibración del espectrofotómetro con un porta transparente completamente limpio (mediante el método explicado al inicio de este apartado) en la ranura de referencia. Posteriormente, una vez calibrado, se introduce uno de los portas generados con el método LbL en la otra ranura y se mide su espectro, grabando los datos en formato texto para poder trabajar con ellos en Excel. A partir de esos datos se crean las gráficas correspondientes, reflejando fielmente el contenido del espectrómetro, tras abrir los archivos de texto y convertir a valores numéricos el contenido de las columnas referentes a longitud de onda en nanómetros (nm) y a la absorbancia (unidades adimensionales).

A continuación de los 2 portas creados de cada estilo: 2 de AgNP con PSS, 2 de AgNP con PAA, 2 de AuNP con PAA y 2 de AuNP con PAA combinadas con AgNP con PAA, se miden uno por uno junto a un porta transparente y limpio tomado como referencia, guardando sus datos como archivo de texto desde el archivo original generado con el espectrofotómetro.

Uno de los portas originales de cada tipo se somete durante 10 minutos a una concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , agua oxigenada) al 1%, lo que es equivalente a decir 10000 partes por millón (ppm). Después dicho porta se vuelve a introducir en el espectrofotómetro para ver su espectro resultante.

El agua oxigenada con concentración 10000 ppm se obtiene a partir del bote original con concentración de 300000 ppm (30%) de H_2O_2 presente en la nevera del

laboratorio. Concretamente se mezclan 43'5 ml de agua ultrapura en una cubeta con 1'5 ml de H₂O₂ con 300000 ppm para conseguir una disolución de agua oxigenada de 10000 ppm (1%).

El otro porta original de cada tipo se introduce sostenido en una pequeña bandeja de cerámica en el horno del laboratorio durante 2 horas a una temperatura de 450° C. El proceso para alcanzar en el horno una temperatura estable de 450° C es el siguiente: se sube inicialmente la temperatura entre 200° y 250° C, una vez se tiene la temperatura estabilizada en torno al valor fijado, se vuelve a subir la temperatura a un valor fijado entre 350° y 400° C. Cuando se ha conseguido la estabilización en valores muy próximos al fijado, se vuelve a aumentar a 450° C. Tras observar detenidamente que se ajusta perfectamente la temperatura del horno a 450° C exactos, se introduce la bandeja cerámica con un porta transparente y limpio sin cortar fijado en la base y el porta sobre el que se ha empleado la técnica LbL se coloca cuidadosamente en diagonal para que la superficie que contiene la deposición no esté en contacto con ninguna otra superficie. Se mantiene durante 2 horas exactas en el horno a 450°C. Posteriormente, se apaga el horno y se deja su puerta abierta completamente, extrayendo la bandeja cerámica que contiene los portas con una manopla de kevlar especial para soportar muy altas temperaturas.

Tras el proceso de calentamiento en el horno, manipulando los portas con sumo cuidado una vez retornados a temperatura ambiente, empleando guantes de látex para no contaminar el porta, especialmente en la parte de la deposición LbL, introducimos dichos portas de uno en uno en el espectrofotómetro junto al porta de referencia. Se graban los datos en el formato anteriormente especificado.

Después de grabar los datos de los portas sacados del horno, se introducen siempre de uno en uno en una cubeta con disolución de H₂O₂ con concentración 10000 ppm durante 30 minutos. Una vez extraído cada porta, siempre manipulando con mucho cuidado con guantes de látex, se vuelve a medir junto con un porta transparente que actúa como referencia en el espectrofotómetro y se guardan los datos, que posteriormente se tratarán en Excel.

3.4. Caracterización de los recubrimientos sobre Fibra Óptica

Se emplea como método experimental la medición de la intensidad de luz sobre las distintas capas de la deposición LbL de nanopartículas de Plata o de Oro o de una combinación de ambas, utilizando primero nanopartículas de una clase para construir un número determinado de capas y posteriormente emplear nanopartículas del otro tipo para cubrir un número concreto de capas.

La síntesis de PAA cubierto con nanopartículas de Plata se llama PAA-AgNPs, mientras que la síntesis de PAA mezclado con nanopartículas de Oro toma el nombre de PAA-AuNPs. La descripción de su elaboración ha sido indicada en el apartado 3.1..

A diferencia de en el procedimiento con portas, el PAH y las disoluciones PAA-AgNPs y PAA-AuNPs deberán tener PH 7. El proceso será idéntico al desarrollado en el apartado 3.3., sabiendo que si la disolución al medir su PH con los electrodos para disolución aniónica (PAA-AgNPs y PAA-AuNPs) o con los electrodos para el polielectrolito catiónico (PAH) indica un valor por encima de 7, se debe reducir su PH aplicando gotas de ácido clorhídrico (HCl) con alguna de las 3 jeringuillas descritas antes (concentraciones 1 M, 0´1 M y 0´01 M). En caso de que se tenga un valor de PH inferior a 7, se aumentará el valor del mismo introduciendo gotas de Hidróxido de sodio (NaOH) con alguna de las 3 jeringuillas (concentraciones 1 M, 0´1 M y 0´01 M) presentes en el laboratorio. El ajuste si el PH dista mucho de 7 se hará en primer lugar con alguna gota de la concentración 1 M, para posteriormente cuando se esté en valores próximos al deseado, añadir alguna gota de concentración 0´1 M. Así el ajuste para lograr el PH 7 es completamente exacto.

Las pruebas con los polielectrolitos con PH 7, garantizaban una perfecta adherencia de la deposición en la superficie de la fibra óptica. Se comprobó que los resultados eran bastante peores si el PH se ajustaba a 9 para PAH, PAA-AgNPs y PAA-AuNPs.

Empleando fibra óptica multimodo de la marca THORLABS modelo FT200EMT de diámetro de núcleo 200 μm (micromicras), se cortan 3 trozos de unos 60 cm con los alicates de separación de fibra óptica de 3 agujeros, por lo que el corte en los extremos no es inicialmente perfecto. La fibra óptica consta de una cubierta exterior de color azul y una segunda cubierta transparente mucho más fina.

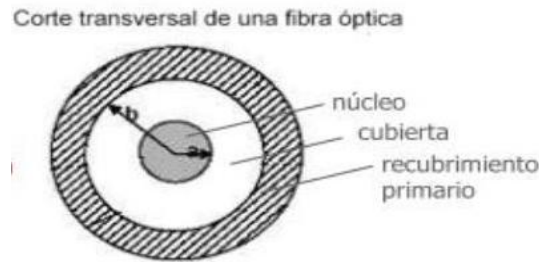


Figura 3.4.1: Esquema de una fibra óptica multimodo.

El núcleo está formado por sílice. La cubierta intermedia es de polímero duro para protegerla de esfuerzos leves de fatiga en condiciones de humedad y para aumentar su durabilidad, está hecha de un material conductor de luz pero con índice de refracción menor que el núcleo. La cubierta externa (recubrimiento primario) es un recubrimiento elástico similar al de un cable que protege la fibra.

A partir del corte inicial realizado con sumo cuidado, con los alicates mencionados, en la zona central de la tira, se estira de la cubierta exterior de plástico, para dejar una zona descubierta de unos 15 cm. Se vuelven a cortar los extremos de la fibra hasta la zona donde se contiene el núcleo, ya que al estirar una zona de la cubierta queda al aire. Se pelan ambos extremos con el alicate, aproximadamente 2 cm a cada lado dejando al descubierto la cubierta transparente. Seguidamente la zona pelada en los extremos donde solamente queda cubierta transparente se quema muy brevemente con un mechero, para eliminar la cubierta transparente y dejar al aire la fibra que se conectará en los terminadores ópticos de la marca THORLABS modelo B30230C de 230 μm a los que se engancharán los conectores SMA/FC hembra que van a los cables de fibra óptica que vienen desde la fuente de luz por un lado y que por otro lado se conectan al espectrómetro de OCEAN OPTICS modelo USB2000 CCD que vía puerto USB se conecta al ordenador del laboratorio. Antes de colocar los terminadores ópticos, se limpia con delicadeza aplicando etanol con toallitas ultra-absorbentes de marca KIMTECH la fibra óptica en la que se ha aplicado el mechero.

Se coloca la fibra óptica en una U de cartón que se ha cortado previamente y se adhiere a la misma con 4 pequeñas tiras de cinta adhesiva para fijarla en forma de arco sin que esté tirante. Se pegan 1 fibra a la primera U de cartón, otra de las fibras a la

segunda U de cartón por la otra y la tercera fibra a otra U de cartón. Cada U de cartón tiene un grosor de 2 mm para conseguir que las fibras no se toquen.

A continuación se coloca la segunda fibra en una segunda U de cartón, con otras 4 pequeñas tiras adhesivas, con forma de arco sin que esté tirante. Se repite el mismo proceso para la tercera fibra con otra U de cartón.

Posteriormente se queman alrededor de 3 cm en la zona central de cada fibra donde antes hemos dejado aproximadamente 15 cm de fibra óptica con únicamente la cubierta transparente. Con muchísimo cuidado, limpiamos empleando etanol con toallitas transparentes la zona quemada, en la que la fibra ha quedado al aire.

Acto seguido, se colocan en el robot las 3 fibras adheridas en las U de cartón, con la parte inferior con los alrededor de 3 cm al descubierto, teniendo una de las fibras conectados en sus extremos 2 terminadores ópticos de 230 μm de diámetro, que a su vez con conectores SMA/FC se acoplan uno de ellos al cable que viene desde la fuente de luz y el otro a un cable de fibra óptica que va enganchado al espectrómetro, habiendo cortado la fibra sobrante que sale de los terminadores ópticos con la cortadora presente en el laboratorio para un perfecto ajuste al conector y para conseguir un corte completamente limpio de la fibra para que no se produzcan pérdidas en el acoplamiento a la fuente de luz y al espectrómetro.



Figura 3.4.2.: Imagen de un terminador óptico THORLABS B30230C.



Figura 3.4.3.: Imagen de un ejemplo de U de cartón para sostener la fibra óptica.

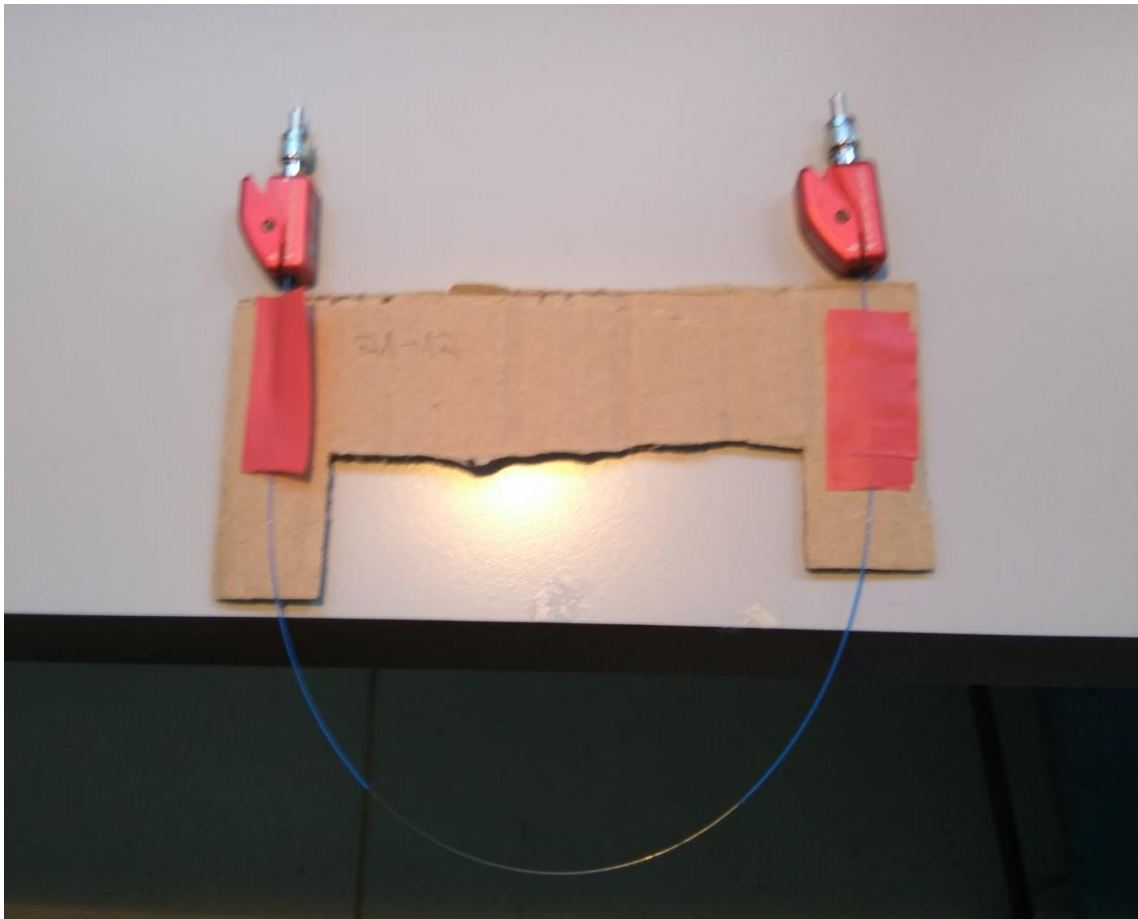


Figura 3.4.4.: Imagen correspondiente a una fibra óptica curvada conectada en los terminadores ópticos y fijada a una U de cartón para sostener la fibra óptica.

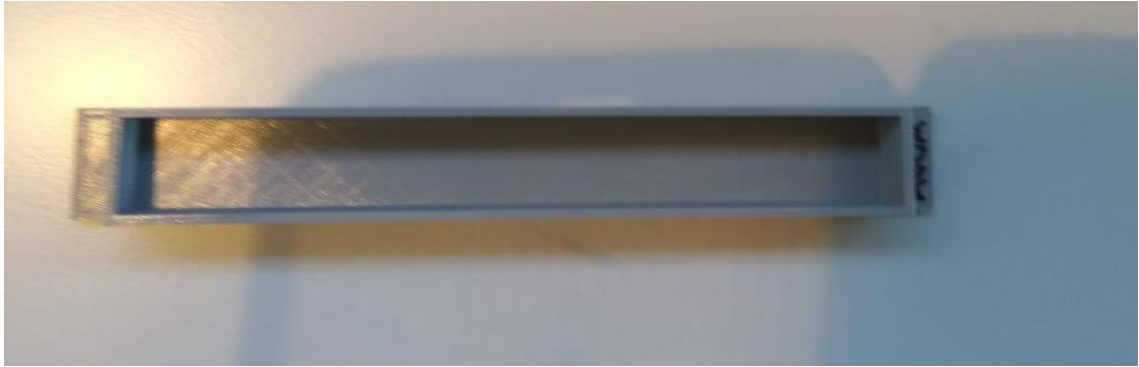


Figura 3.4.5.: Imagen de una de las cubetas empleadas para sumergir la fibra óptica.

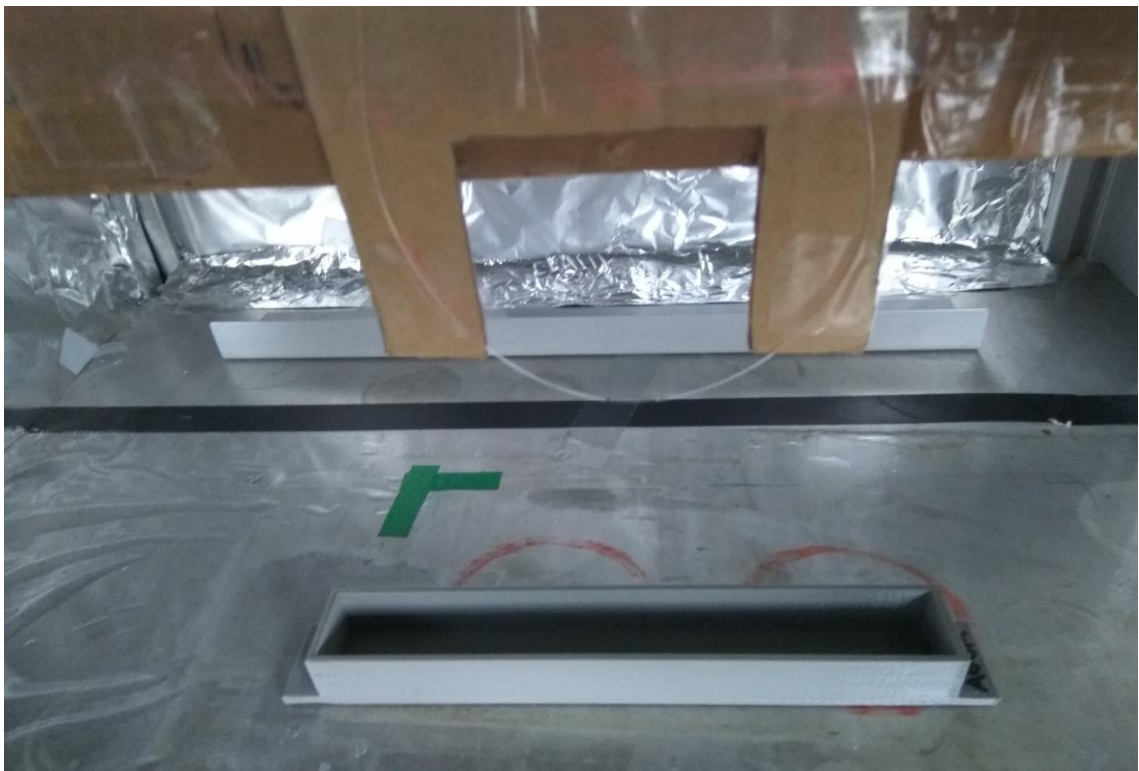


Figura 3.4.6.: Imagen de un montaje de fibra óptica sostenida en una U de cartón a modo de ejemplo en el robot de 3 ejes (3D) con una de las cubetas empleadas para sumergir la fibra óptica debajo.



Figura 3.4.7.: Imagen del espectrómetro USB2000 CCD de Ocean Optics.



Figura 3.4.8.: Imagen de la fuente de luz DH-2000 de Ocean Optics. Cuenta con lámpara de luz de deuterio y con lámpara con luz halógena.

Tras sumergir con el robot durante 15 minutos las 3 fibras conectadas a la fuente de luz y al espectrómetro en una cubeta alargada con Hidróxido de potasio (KOH) para que adquieran carga positiva, se dejan a continuación en torno a un minuto sumergidas en otra cubeta con agua ultrapura para realizar la limpieza de las mismas.

Tras encender la fuente de luz, con 2 lámparas, una de deuterio para conseguir estudiar el espectro ubicado hasta los 400 nm (de forma útil entre aproximadamente 200 nm y 400 nm) y otra halógena para poder evaluar el espectro comprendido entre 400 nm y 1000 nm, realizamos la medición, en una cubeta alargada con agua ultrapura en la que se han sumergido las fibras, de la referencia lumínica tomada como Negro soltando el conector que va al espectrómetro y tapando la ranura del espectrómetro completamente para que no llegue luz y tener oscuridad completa. Después volvemos a conectar la fibra al espectrómetro y con la fibra sumergida de nuevo en agua ultrapura tomamos la referencia del Blanco, es decir, de la luz que llega desde la fuente de luz. Hemos tenido que ajustar el tiempo de integración al principio para que el espectro cuando la fibra estaba conectada en todo el recorrido desde la fuente de luz hasta el espectrómetro, el espectro al medir la intensidad lumínica no se saliera de la pantalla.

Una vez hemos obtenido la referencia de intensidad lumínica para el Blanco, pasamos a medir la absorbancia y empezamos con el proceso en el robot-3D.

El proceso de trabajo con el robot fue manual, a diferencia del empleado con los portas de vidrio que fue con rutinas automáticas una vez definidos los parámetros de la posición de las cubetas, puesto que queríamos un manejo más delicado del robot, ya que la velocidad de desplazamiento fue llevada al mínimo para que las fibras no se dañarán, ya que al quemarlas con el mechero quedan muy sensibles y hay riesgo de rotura si los movimientos son algo bruscos, pudiendo introducir en las cubetas la fibra hasta la posición deseada en cuanto a profundidad con mayor cuidado.

Se describen a continuación los pasos para los 4 tipos de LbL empleados: solamente nanopartículas de plata, únicamente nanopartículas de oro, combinación de ambas realizando en primer lugar las capas necesarias de nanopartículas de plata y una vez finalizadas éstas aplicar las correspondientes capas de nanopartículas de oro y el último caso consistente en una combinación de ambas realizando en primer lugar las capas requeridas de nanopartículas de oro y una vez finalizadas éstas aplicar las capas necesarias de nanopartículas de plata.

3.4. 1. Recubrimientos cargados sólo con AgNPs

Tras sumergir las 3 fibras ópticas en la cubeta alargada con agua ultrapura para limpiarlas del baño en KOH, y después de medir la referencia del Negro y del Blanco en la cubeta con agua ultrapura, se lleva a cabo el proceso relatado a continuación.

1º) Se sumergen las fibras durante 5 minutos en una cubeta alargada (siempre serán de este estilo) de PAH con PH 7.

2º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas.

3º) Se sumergen las fibras en una cubeta en cuyo interior se ha vertido PAA-AgNPs con PH 7, durante 5 minutos. Hay que tener en cuenta que en ocasiones para la primera capa la inmersión duró 15 minutos para facilitar la impregnación del recubrimiento en el núcleo desnudo de la fibra. Se comentará en el capítulo 4 para cada caso.

4º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas. En un instante de tiempo comprendido dentro de ese minuto de duración se graba el espectro para ver la absorbancia de la fibra.

5º) Se vuelve al paso 1 y de nuevo se realiza el proceso comprendido entre los apartados 1º) y 4º) las veces que se consideren necesarias para lograr un nivel de absorbancia en el que el pico de absorción correspondiente a la plata se vea nítidamente.

3.4.2. Recubrimientos cargados sólo con AuNPs

Después de haber sumergido las 3 fibras ópticas en la cubeta alargada con agua ultrapura para limpiarlas del baño en KOH, y tras medir la referencia del Negro y del Blanco en la cubeta con agua ultrapura, se lleva a cabo el proceso descrito a continuación.

1º) Se sumergen las fibras durante 5 minutos en una cubeta alargada (siempre serán de este estilo) de PAH con PH 7.

2º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas.

3º) Se sumergen las fibras en una cubeta en cuyo interior se ha vertido PAA-AuNPs con PH 7, durante 5 minutos. Se debe tener en cuenta que en ocasiones para la primera capa la inmersión duró 15 minutos para facilitar la impregnación del recubrimiento en el núcleo desnudo de la fibra. Se explica en el capítulo 4 para cada caso.

4º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas. En un instante de tiempo comprendido dentro de ese minuto de duración se graba el espectro para ver la absorbancia de la fibra.

5º) Se retorna al paso 1 y se vuelve a realizar el proceso comprendido entre los apartados 1º) y 4º) las veces que se consideren necesarias para lograr un nivel de absorbancia en el que el pico de absorción correspondiente al oro se vea nítidamente.

3.4.3. Recubrimientos mixtos I: AgNPs + AuNPs

Tras haber sumergido las 3 fibras ópticas en la cubeta alargada con agua ultrapura para limpiarlas del baño en KOH, y después de medir la referencia del Negro y del Blanco en la cubeta con agua ultrapura, se lleva a cabo el proceso descrito a continuación.

1º) Se sumergen las fibras durante 5 minutos en una cubeta alargada (siempre serán de este estilo) de PAH con PH 7.

2º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas.

3º) Se sumergen las fibras en una cubeta en cuyo interior se ha vertido PAA-AgNPs con PH 7, durante 5 minutos. Hay que tener en cuenta que en ocasiones para la primera capa la inmersión duró 15 minutos para facilitar la impregnación del recubrimiento en el núcleo desnudo de la fibra. Se comentará en el capítulo 4 para los casos correspondientes.

4º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas. En un instante de tiempo comprendido dentro de ese minuto de duración se graba el espectro para ver la absorbancia de la fibra.

5º) Se vuelve al paso 1 y se vuelve a realizar el proceso comprendido entre los apartados 1º) y 4º) las veces que se consideren necesarias para lograr un nivel de absorbancia en el que el pico de absorción correspondiente a la plata se vea nítidamente.

Posteriormente, una vez observado con nitidez el pico de la plata se realizan los siguientes pasos:

1º) Se sumergen las fibras durante 5 minutos en una cubeta alargada (siempre serán de este estilo) de PAH con PH 7.

2º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas.

3º) Se sumergen las fibras en una cubeta en cuyo interior se ha vertido PAA-AuNPs con PH 7, durante 5 minutos.

4º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas. En un instante de tiempo comprendido dentro de ese minuto de duración se graba el espectro para ver la absorbancia de la fibra.

5º) Se vuelve al paso 1 y se realiza de nuevo el proceso comprendido entre los apartados 1º) y 4º) las veces que se consideren necesarias para lograr un nivel de absorbancia en el que el pico de absorción correspondiente al oro se observe definido claramente.

3.4.4. Recubrimientos mixtos II: AuNPs + AgNPs

Después de haber sumergido las 3 fibras ópticas en la cubeta alargada con agua ultrapura para limpiarlas del baño en KOH, y tras medir la referencia del Negro y del Blanco en la cubeta con agua ultrapura, se lleva a cabo el proceso descrito a continuación.

1º) Se sumergen las fibras durante 5 minutos en una cubeta alargada (siempre serán de este estilo) de PAH con PH 7.

2º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas.

3º) Se sumergen las fibras en una cubeta en cuyo interior se ha vertido PAA-AuNPs con PH 7, durante 5 minutos. Se debe tener en cuenta que en ocasiones para la primera capa la inmersión duró 15 minutos para facilitar la impregnación del recubrimiento en el núcleo desnudo de la fibra. Se comenta en el capítulo 4 para los diferentes casos.

4º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas. En un instante de tiempo comprendido dentro de ese minuto de duración se graba el espectro para ver la absorbancia de la fibra.

5º) Se vuelve al paso 1 y se vuelve a realizar el proceso comprendido entre los apartados 1º) y 4º) las veces que se consideren necesarias para lograr un nivel de

absorbancia en el que el pico de absorción correspondiente al oro se aprecie con nitidez.

A continuación, una vez observado nítidamente el pico de la plata se realizan los siguientes pasos:

1º) Se sumergen las fibras durante 5 minutos en una cubeta alargada (siempre serán de este estilo) de PAH con PH 7.

2º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas.

3º) Se sumergen las fibras en una cubeta en cuyo interior se ha vertido PAA-AgNPs con PH 7, durante 5 minutos.

4º) Se introducen las fibras durante 1 minuto en una cubeta con agua ultrapura para limpiarlas. En un instante de tiempo comprendido dentro de ese minuto de duración se graba el espectro para ver la absorbancia de la fibra.

5º) Se retorna al paso 1 y se realiza de nuevo el proceso comprendido entre los apartados 1º) y 4º) las veces que se consideren necesarias para lograr un nivel de absorbancia en el que el pico de absorción correspondiente a la plata se observe definido claramente.

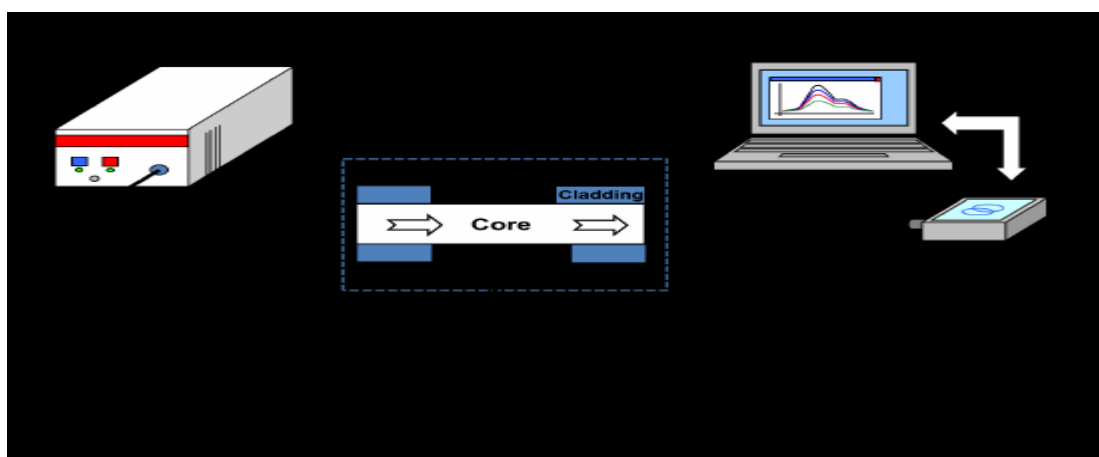


Figura 3.4.4.1: Representación esquemática del montaje experimental para la detección de Peróxido de Hidrógeno en función de cambios ópticos asociados a las nanopartículas metálicas incorporadas en los recubrimientos Layer-by-Layer.

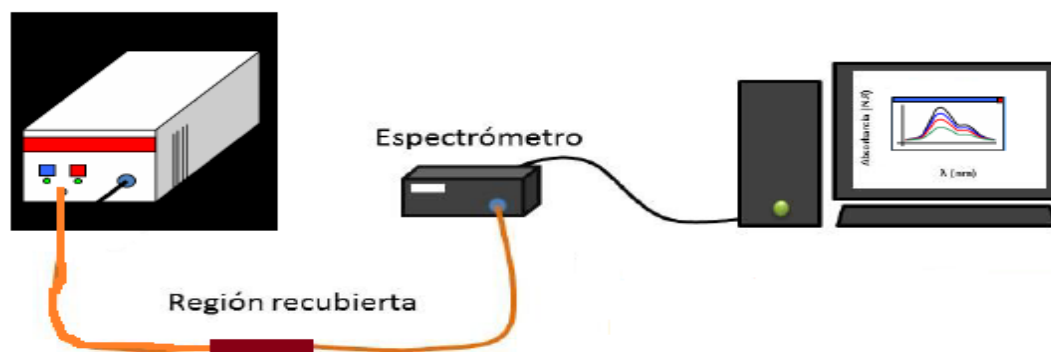


Figura 3.4.4.2: Representación orientativa del montaje experimental para la construcción de los recubrimientos Layer-by-Layer con nanopartículas metálicas. Es la misma que se empleará para la detección de concentraciones de Peróxido de Hidrógeno.

3.4.5. Preparación de las fibras para los ensayos con H_2O_2

Una vez grabado el espectro de la absorbancia obtenida en el espectrómetro tras la última capa del recubrimiento con nanopartículas, medida realizada en la cubeta con agua ultrapura, se proceden a separar del robot 3D las 2 U de cartón con las fibras no conectadas a la fuente de luz ni al espectrómetro de la que sí lo está.

Se colocan dichas U con cuidado encima de una de las mesas del laboratorio, dejando al aire sin apoyo la parte de las fibras sobre la que se ha aplicado el recubrimiento. Al haberse elaborado a la vez y presentar la misma superficie expuesta a los baños en las disoluciones de los polielectrolitos, se considera que cada una de las 3 fibras posee las mismas propiedades que las otras.

A continuación se pasará a trabajar sobre la fibra que se tiene conectada y sobre la cual se han grabado los espectros de la absorbancia correspondientes a la realización de cada capa.

3.4.6. Caracterización de los sensores ante H_2O_2

La fibra conectada se sumergirá en distintas disoluciones con determinada concentración de agua oxigenada (H_2O_2), cuyo nombre oficial es Peróxido de Hidrógeno.

Se configura el programa de medición para tomar muestras durante una cantidad de tiempo determinada grabando a intervalos de tiempo previamente definidos.

Cuando todos los parámetros se han configurado correctamente, se sumerge la fibra en una cubeta alargada con la proporción de H_2O_2 deseada y se inicia el proceso de grabación de espectros de absorbancia en tiempo real.

3.4.7. Preparación de las soluciones de (H_2O_2)

A lo largo de todos los experimentos realizados en el laboratorio con deposiciones Layer-By-Layer sobre fibra óptica, las concentraciones de H_2O_2 en las disoluciones empleadas en las que se sumergía la fibra óptica para comprobar la reactividad del Peróxido de Hidrógeno, han variado entre un máximo de 10000 ppm (1% de pureza) y un mínimo de 1 ppm (0'0001% de pureza).

A continuación se muestran las proporciones de H_2O_2 y agua ultrapura para conseguir las distintas disoluciones empleadas en la reacción. Se debe tener en cuenta que siempre se parte del bote original comercial compuesto por H_2O_2 con 300000 ppm (30% de pureza) que se guarda en el refrigerador. Una vez hecha la mezcla, se vuelve a dejar dicho frasco en la nevera.

En todo momento se trabajará con guantes de látex y bata para protegernos del agua oxigenada comercial con un 30% de pureza y para no contaminar el material de trabajo.

1º) H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza)

Rellenando una cubeta de vidrio con 43'5 ml de agua ultrapura y vertiendo una pequeña cantidad de H_2O_2 del envase comercial de Peróxido de Hidrógeno con un 30% de pureza (300000 ppm), presente en el refrigerador del laboratorio, recién sacado, en otra cubeta de vidrio limpia para poder extraer con una jeringuilla limpia 1'5 ml de dicho H_2O_2 que posteriormente se añadirá a la cubeta con 43'5 ml de agua ultrapura. Se remueve la mezcla con la propia jeringuilla de forma concienzuda para que la disolución sea lo más homogénea posible.

2º) H_2O_2 5000 ppm (0'5% de pureza)

Partiendo de una cubeta de vidrio limpia con 45 ml concentración de H_2O_2 de 10000 ppm(1%) como la elaborada en el punto anterior y de otra cubeta con 25 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H_2O_2 y se vierten con

cuidado en el recipiente del agua ultrapura asegurándonos de que la jeringuilla no contacta con agua ultrapura. Se repite 4 veces más este proceso, consiguiendo trasvasar en total 25 ml de H_2O_2 con concentración 10000 ppm (1%) a la cubeta con 25 ml de agua ultrapura. Una vez hecho esto, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta conseguir una disolución homogénea. Así se logra la concentración de 5000 ppm (0'5%).

3º) H_2O_2 1000 ppm (0'1% de pureza)

A partir de una cubeta de vidrio limpia con 45 ml concentración de H_2O_2 de 10000 ppm(1%) como la elaborada en el punto 1 y de otra cubeta con 45 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H_2O_2 y se vierten con cuidado en el recipiente del agua ultrapura. Tras haber realizado lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta conseguir una disolución homogénea. Así se logra la concentración de 1000 ppm (0'1%).

4º) H_2O_2 500 ppm (0'05% de pureza)

Partiendo de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H_2O_2 de 5000 ppm(0'5%) como la elaborada en el punto 2 y de otra cubeta con 45 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H_2O_2 y se vierten con cuidado en el recipiente del agua ultrapura. Una vez hecho esto, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta conseguir una disolución homogénea. Así se obtiene la concentración de 500 ppm (0'05%).

5º) H_2O_2 100 ppm (0'01% de pureza)

A partir de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H_2O_2 de 1000 ppm(0'1%) como la elaborada en el punto 3 y de otra cubeta con 45 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H_2O_2 y se vierten con cuidado en el recipiente del agua ultrapura. Después de realizar lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta obtener una disolución homogénea. Así se consigue la concentración de 100 ppm (0'01%).

6º) H₂O₂ 50 ppm (0´005% de pureza)

Partiendo de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H₂O₂ de 500 ppm(0´05%) como la elaborada en el punto 4 y de otra cubeta con 45 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H₂O₂ y se vierten con cuidado en el recipiente del agua ultrapura. Tras haber realizado lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta lograr una disolución homogénea. Así se consigue la concentración de 50 ppm (0´005%).

7º) H₂O₂ 33´3 ppm (0´00333% de pureza)

A partir de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H₂O₂ de 100 ppm(0´01%) como la elaborada en el punto 5 y de otra cubeta con 30 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H₂O₂ y se vierten con cuidado en el recipiente del agua ultrapura asegurándonos de que la jeringuilla no contacta con agua ultrapura. Se repite 2 veces más este proceso, consiguiendo trasvasar en total 15 ml de H₂O₂ con concentración 100 ppm (0´01%) a la cubeta con 30 ml de agua ultrapura. Después de realizar lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta obtener una disolución homogénea. Así se logra obtener la concentración de 33´3 ppm (0´00333%).

8º) H₂O₂ 25 ppm (0´0025% de pureza)

Partiendo de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H₂O₂ de 100 ppm(0´01%) como la elaborada en el punto 5 y de otra cubeta con 30 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H₂O₂ y se vierten con cuidado en el recipiente del agua ultrapura asegurándonos de que la jeringuilla no contacta con agua ultrapura. Se repite otra vez más este proceso, consiguiendo trasvasar en total 10 ml de H₂O₂ con concentración 100 ppm (0´01%) a la cubeta con 30 ml de agua ultrapura. Después de realizar lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta obtener una disolución homogénea. Así se consigue la concentración de 25 ppm (0´0025%).

9º) H₂O₂ 16´6 ppm (0´00166% de pureza)

A partir de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H₂O₂ de 100 ppm(0´01%) como la elaborada en el punto 5 y de otra cubeta con 35 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 7 ml de la disolución de H₂O₂ y se vierten con cuidado en el recipiente del agua. Tras haber realizado lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta conseguir una disolución homogénea. Así se logra obtener la concentración de 16´6 ppm (0´00166%).

10º) H₂O₂ 10 ppm (0´001% de pureza)

Partiendo de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H₂O₂ de 100 ppm(0´01%) como la elaborada en el punto 5 y de otra cubeta con 45 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H₂O₂ y se vierten con cuidado en el recipiente del agua ultrapura. Después de realizar lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta obtener una disolución homogénea. Así se consigue la concentración de 10 ppm (0´001%).

11º) H₂O₂ 1 ppm (0´0001% de pureza)

A partir de una cubeta de vidrio limpia con 50 ml concentración de H₂O₂ de 10 ppm(0´001%) como la elaborada en el punto 10 y de otra cubeta con 45 ml de agua ultrapura, se extraen con una jeringuilla 5 ml de la disolución de H₂O₂ y se vierten con cuidado en el recipiente del agua. Tras haber realizado lo anterior, se remueve la mezcla con la jeringuilla hasta conseguir una disolución homogénea. Así se logra obtener la concentración de 1 ppm (0´0001%).

Acto seguido de haber sometido la primera fibra a los procesos reactivos correspondientes con peróxido de hidrógeno en la proporción deseada, según lo comentado en los apartados 3.4.7. y 3.4.8., se suelta dicha fibra y con mucho cuidado se acopla a los terminadores ópticos otra de las 2 fibras restantes fabricadas a la vez. Al conectar la fibra a los terminadores ópticos, se realiza un corte limpio con la cortadora de fibra para un perfecto ajuste sin pérdidas de importancia.

Se sumerge la fibra en una cubeta alargada que contenga agua ultrapura para obtener la medida de la intensidad lumínica y posteriormente de la absorbancia, con la

finalidad de ver que sean muy similares a los obtenidos tras la medición en la primera fibra al finalizar el ensamblado LbL.

Una vez hecho esto, se procede a la inmersión de esta segunda fibra en la disolución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que se haya creado con una de las concentraciones explicadas en 3.4.8. según se desee un nivel u otro de pureza.

Se configura el programa de medición para tomar muestras durante una cantidad de tiempo determinada grabando a intervalos de tiempo previamente definidos. Cuando todos los parámetros se han configurado correctamente, se procede a la inmersión de la fibra en una cubeta alargada con la proporción de H_2O_2 deseada y se inicia el proceso de grabación de espectros de absorbancia en tiempo real.

El procedimiento descrito para esta segunda fibra, se aplicará posteriormente, del mismo modo, a la tercera fibra sometida al procedimiento LbL.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se procederá a describir los procesos concretos realizados en primer lugar en los portaobjetos de vidrio (portas), posteriormente se comentarán los procesos más relevantes de entre los múltiples realizados sobre el montaje en fibra óptica anteriormente descrito.

4.1. Recubrimientos fabricados sobre portas de vidrio

Tal y como se ha detallado en el capítulo tres, se experimentó sobre portas, en cada caso se emplearon dos portaobjetos de vidrio, sobre la disolución comentada de PSS con nanopartículas de Plata(PAH/PSS-AgNPs), la disolución de PAA con nanopartículas de Plata(PAH/PAA-AgNPs), la disolución de PAA con nanopartículas de Oro(PAH/PAA-AuNPs) y para el último caso se aplicó para la construcción bicapa Layer-by-Layer(LbL) en primer lugar PAA con nanopartículas de Oro(PAH/PAA-AuNPs) y en segundo lugar PAA con nanopartículas de Plata(PAH/PAA-AgNPs).

4.1.1. PSS con NPs de Plata (PAH/PSS-AgNPs)

Tras someter dos portas al proceso comentado en el capítulo tres, consistente en el baño previo de las portas en KOH durante 15 minutos, para cargarlas con carga negativa, aplicando un breve lavado en agua ultrapura.

A continuación se procede a sumergirlas durante 5 minutos en PAH 10 mM, lavarlas en agua ultrapura con 25 inmersiones, proceder a su inmersión en PSS con nanopartículas de Plata (Ag-NPs) durante 5 minutos y un posterior lavado con 25 inmersiones en agua ultrapura para cada capa. Este proceso comprendido desde el paso de los portas por PAH se repetirá otras 19 veces, para crear un total de 20 capas con la técnica LbL.

Observamos tras el procedimiento, que los portas resultantes tienen un recubrimiento de color amarillo pálido.

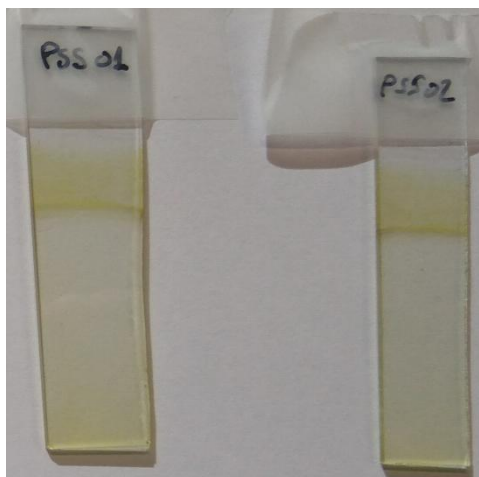


Figura 4.1.1.1.: Fotografía para mostrar el aspecto original de los portas tras aplicar el recubrimiento PAH/PSS-AgNPs.

Se obtiene con el espectrofotómetro JASCO V-630 el espectro referido a la absorbancia, observándose claramente el pico de la banda LSPR correspondiente a las nanopartículas de Plata, ubicado en 430 nm de longitud de onda. Muy cercano al valor teórico del pico, estimado en aproximadamente 435 nm.

Posteriormente uno de los dos portas originales se somete a un baño durante 10 minutos en una disolución de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Se observa que el color amarillo pálido prácticamente desaparece intuyéndose ligeramente.



Figura 4.1.1.2.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de portas originales con recubrimiento de PAH/PSS-AgNPs al ser sometido a una inmersión durante 10 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

Comparando el espectro de absorbancia del porta original medido tras el proceso LbL con el de dicho porta tras ser sometido al baño en H_2O_2 mencionado en el párrafo anterior, se observa que tras los 10 minutos de inmersión, ha desaparecido completamente el pico LSPR de las nanopartículas de Plata. Tiene su lógica, ya que se trata de una alta concentración de H_2O_2 , por lo que la oxidación de las Ag-NPs es muy rápida, contribuyendo a que el pico no sea perceptible tras dicho proceso.

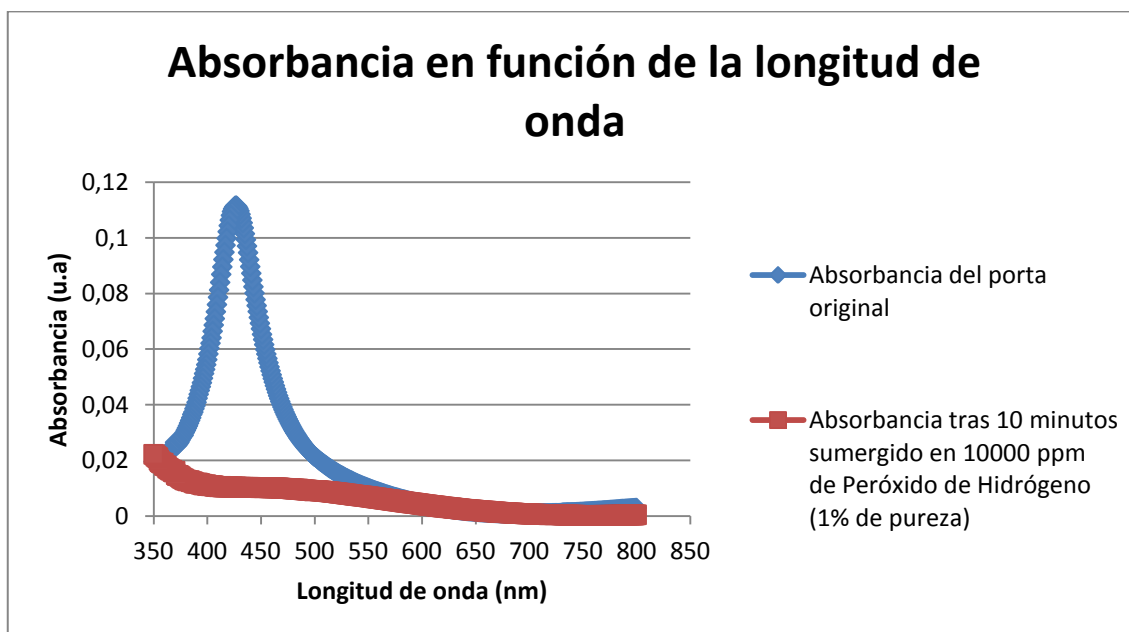


Figura 4.1.1.3.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de PAH/PSS-AgNPs y tras ser sometido a una inmersión en 10000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos.

El otro porta original se somete al proceso detallado en el capítulo tres, consistente en la introducción del mismo a $450^\circ C$ en el horno del laboratorio durante 2 horas. Se procede en ese instante a observar su espectro en el espectrofotómetro del laboratorio, comprobando que el pico LSPR se ha desplazado a 402 nm. El color de dicho porta se ha diluido, apreciándose muy ligeramente el amarillo pálido inicial.



Figura 4.1.1.4.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de portas originales con recubrimiento de PAH/PSS-AgNPs al extraerse tras ser introducido durante 2 horas a 450° C en el horno del laboratorio.

A continuación, dicho porta se introduce durante 30 minutos en una disolución de H_2O_2 con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Tras este procedimiento se vuelve a obtener el espectro de absorbancia del porta. Se comprueba que el pico LSPR sigue localizado en 402 nm, aunque la absorbancia ha disminuido ligeramente. Presenta una apariencia prácticamente transparente.



Figura 4.1.1.5.: Fotografía para mostrar el aspecto del porta extraído del horno del laboratorio tras ser sumergido durante 30 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

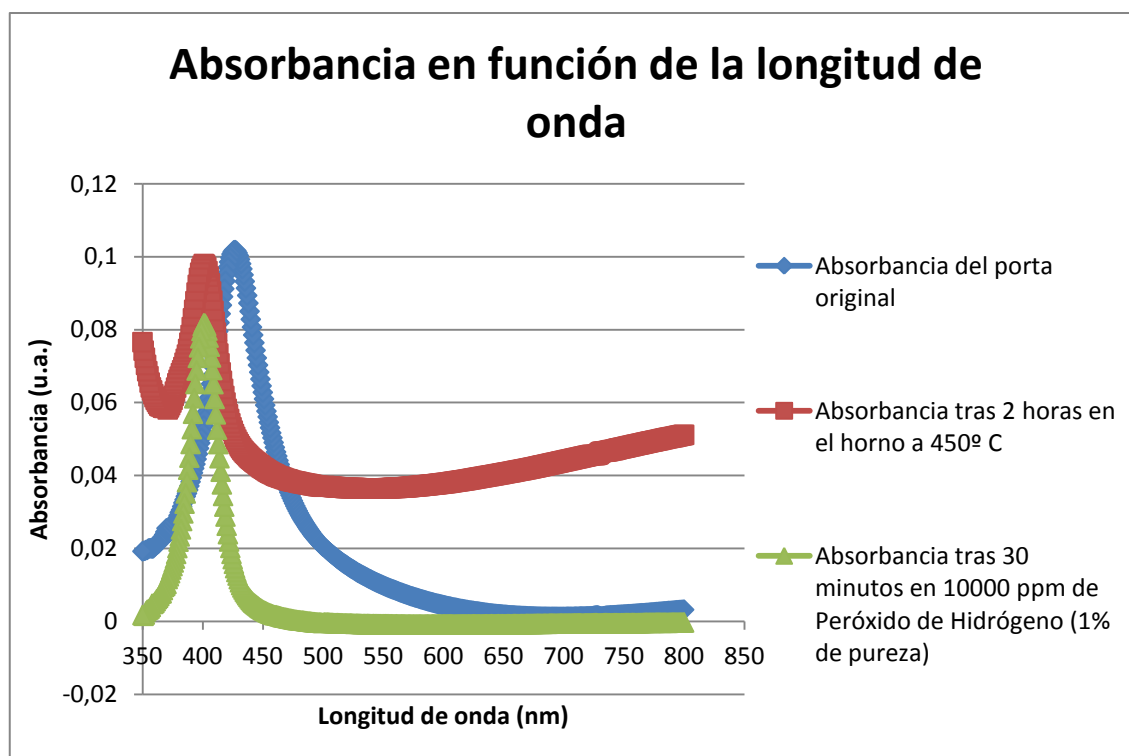


Figura 4.1.1.6.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de PAH/PSS-AgNPs, tras ser sacado de un proceso de calentamiento durante 2 horas a 450° C en el horno del laboratorio y tras ser finalmente sometido a una inmersión en 10000 ppm de H₂O₂ durante 30 minutos.

Dicho desplazamiento no deseado del pico LSPR, unido a la poca consistencia del recubrimiento con PSS y nanopartículas de Plata, hace que se deseché la experimentación con este compuesto en futuras pruebas.

4.1.2. PAA con NPs de Plata(PAH/PAA-AgNPs)

Se someten dos portas al proceso comentado en el capítulo tres, consistente en el baño previo de las portas en KOH durante 15 minutos, para cargarlas con carga negativa, aplicando un breve lavado en agua ultrapura.

Acto seguido sumergirlas durante 5 minutos en PAH 10 mM, lavarlas en agua ultrapura con 25 inmersiones, proceder a su inmersión en PAA con nanopartículas de Plata (Ag-NPs) durante 5 minutos y un posterior lavado con 25 inmersiones en agua ultrapura para cada capa. Este procedimiento comprendido desde el paso de los portas por PAH se repetirá otras 19 veces, para crear un total de 20 capas con la técnica LbL.

Observamos tras el procedimiento, que los portas resultantes tienen un recubrimiento de color naranja.

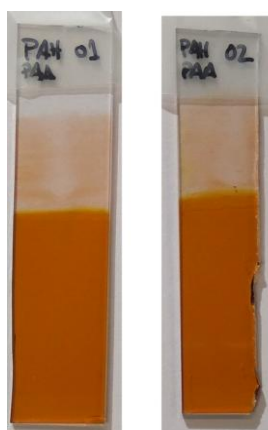


Figura 4.1.2.1.: Fotografía para mostrar el aspecto de los portas tras aplicar el recubrimiento de PAH/PAA-AgNPs.

Se obtiene con el espectrofotómetro JASCO V-630 el espectro referido a la absorbancia, observándose claramente el pico de la banda LSPR correspondiente a las nanopartículas de Plata, ubicado en 439 nm de longitud de onda. Muy cercano al valor teórico del pico, estimado en aproximadamente unos 435 nm.

Posteriormente uno de los dos portas originales se somete a un baño durante 10 minutos en una disolución de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Se observa que el color naranja, se transforma en un naranja amarillento.



Figura 4.1.2.2.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de portas originales con recubrimiento de PAH/PAA-AgNPs al ser sometido a una inmersión durante 10 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

Comparando el espectro de absorbancia del porta original medido tras el proceso LbL con el de dicho porta tras ser sometido al baño en H_2O_2 mencionado en el párrafo

anterior, se observa que tras los 10 minutos de inmersión, ha desaparecido completamente el pico LSPR de las nanopartículas de Plata. Tiene su lógica, ya que se trata de una alta concentración de H_2O_2 , por lo que la oxidación de las Ag-NPs es muy rápida, contribuyendo a que el pico no sea perceptible tras dicho proceso.

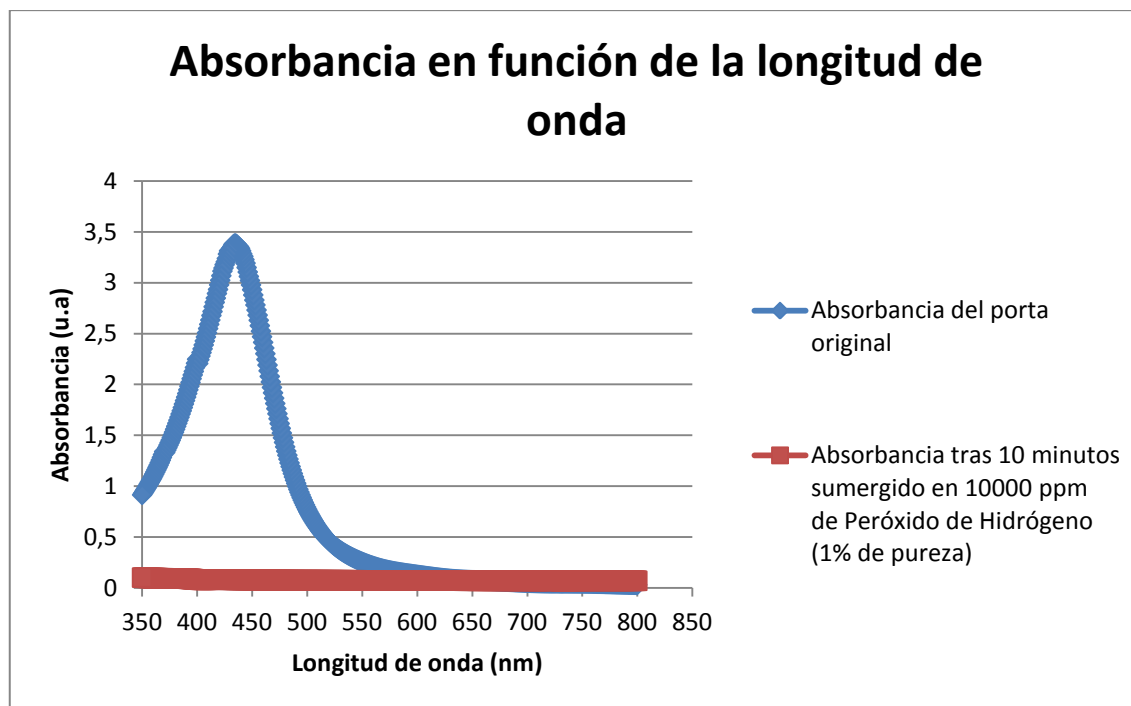


Figura 4.1.2.3.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de PAH/PAA-AgNPs y tras ser sometido a una inmersión en 10000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos.

El otro porta original se somete al proceso detallado en el capítulo tres, consistente en la introducción del mismo a 450° C en el horno del laboratorio durante 2 horas. Se procede en ese instante a observar su espectro en el espectrofotómetro del laboratorio, comprobando que el pico LSPR se mantiene en 439 nm. El color de dicho porta se ha transformado en un amarillo mostaza.

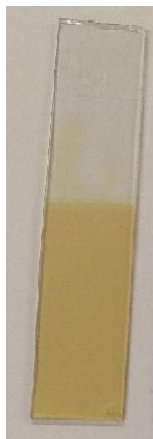


Figura 4.1.2.4.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de portas originales con recubrimiento de PAH/PAA-AgNPs al extraerse tras ser introducido durante 2 horas a 450° C en el horno del laboratorio.

A continuación, dicho porta se introduce durante 30 minutos en una disolución de H_2O_2 con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Tras este procedimiento se vuelve a obtener el espectro de absorbancia del porta. Se comprueba que el pico LSPR sigue localizado en 439 nm, viendo además que el valor de la absorbancia ha disminuido ligeramente. El color obtenido se mantiene en un amarillo mostaza ligeramente más claro.



Figura 4.1.2.5.: Fotografía para mostrar el aspecto del porta extraído del horno del laboratorio tras ser sumergido durante 30 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

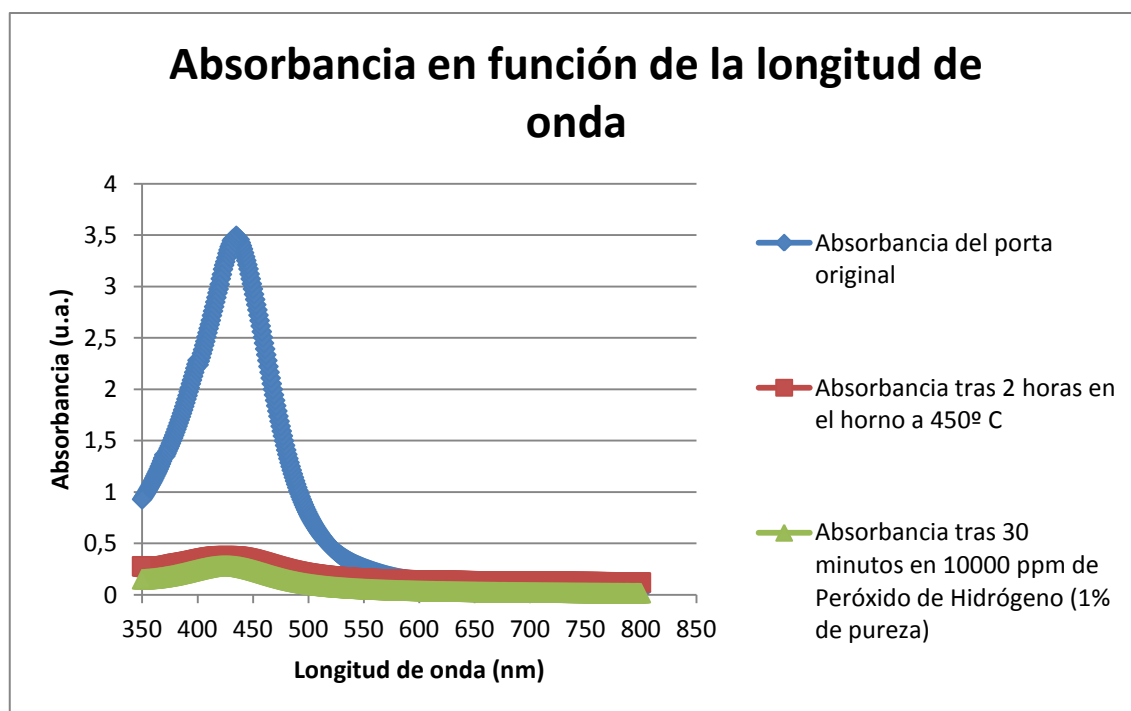


Figura 4.1.2.6.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de PAH/PAA-AgNPs, tras ser sacado de un proceso de calentamiento durante 2 horas a 450° C en el horno del laboratorio y tras ser finalmente sometido a una inmersión en 10000 ppm de H₂O₂ durante 30 minutos.

No se produce desplazamiento del pico en la banda de absorción LSPR, lo que unido a la gran consistencia del recubrimiento con PAA y nanopartículas de Plata para conseguir un valor reseñable de absorbancia, hace que se considere claramente apropiada la experimentación con este compuesto en futuras pruebas.

4.1.3. PAA con NPs de Oro(PAH/PAA-AuNPs)

Tras someter dos portas al proceso comentado en el capítulo tres, consistente en el baño previo de las portas en KOH durante 15 minutos, para cargarlas con carga negativa, aplicando un breve lavado en agua ultrapura.

A continuación se procede a sumergirlas durante 5 minutos en PAH 10 mM, lavarlas en agua ultrapura con 25 inmersiones, proceder a su inmersión en PAA con nanopartículas de Oro (Au-NPs) durante 5 minutos y un posterior lavado con 25 inmersiones en agua ultrapura para cada capa. Este proceso comprendido desde el paso de los portas por PAH se repetirá otras 19 veces, para crear un total de 20 capas con la técnica LbL.

Observamos tras el procedimiento, que los portas resultantes tienen un recubrimiento de color púrpura.

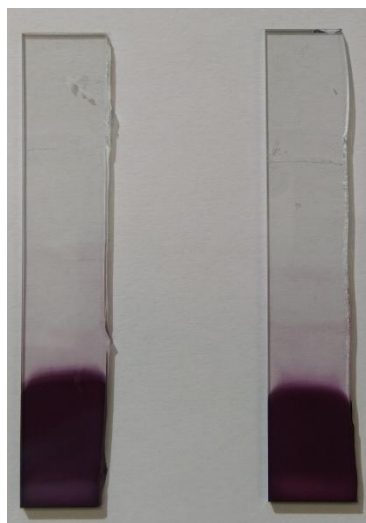


Figura 4.1.3.1.: Fotografía para mostrar el aspecto de los portas tras aplicar el recubrimiento con PAH/PAA-AuNPs.

Se obtiene con el espectrofotómetro JASCO V-630 el espectro referido a la absorbancia, observándose claramente el pico de la banda LSPR correspondiente a las nanopartículas de Oro, ubicado en 535 nm de longitud de onda. Coincidente con el valor teórico del pico, estimado en aproximadamente unos 535 nm.

Posteriormente uno de los dos portas originales se somete a un baño durante 10 minutos en una disolución de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Se observa que el color púrpura, apenas varía después de la inmersión.



Figura 4.1.3.2.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de los portas originales con recubrimiento de PAH/PAA-AuNPs al ser sumergido durante 10 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

Comparando el espectro de absorbancia del porta original medido tras el proceso LbL con el de dicho porta tras ser sometido al baño en H_2O_2 mencionado en el párrafo anterior, se observa que tras los 10 minutos de inmersión, se mantiene el pico LSPR de las nanopartículas de Oro. Tiene su lógica, ya que a pesar de que se trata de una alta concentración de H_2O_2 , las Au-NPs son muy estables, contribuyendo a que el pico sea fácilmente perceptible en la misma longitud de onda, variando en 0,2 unidades adimensionales (u.a.) respecto del valor de la absorbancia del porta original. Su espectro guarda exactamente la misma forma que el del porta original, al restarle a éste 0,2 unidades de absorbancia.

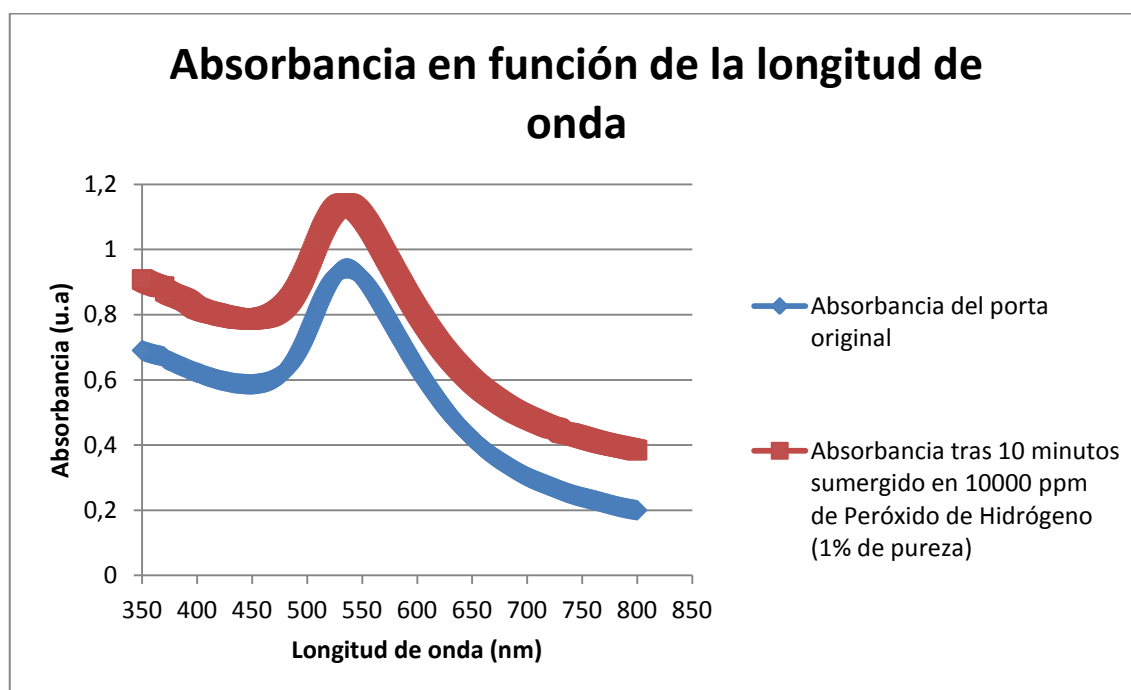


Figura 4.1.3.3.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de PAH/PAA-AuNPs y tras ser sometido a una inmersión en 10000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos.

El otro porta original se somete al proceso detallado en el capítulo tres, consistente en la introducción del mismo a $450^\circ C$ en el horno del laboratorio durante 2 horas. Se procede en ese instante a observar su espectro en el espectrofotómetro del laboratorio, comprobando que el pico LSPR se mantiene en 535nm. El color de dicho porta pasa a ser violeta rosáceo, respecto del púrpura inicial.



Figura 4.1.3.4.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de portas originales con recubrimiento de PAH/PAA-AuNPs al extraerse tras ser introducido durante 2 horas a 450° C en el horno del laboratorio.

A continuación, dicho porta se introduce durante 30 minutos en una disolución de H_2O_2 con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Tras este procedimiento se vuelve a obtener el espectro de absorbancia del porta. Se comprueba que el pico LSPR sigue localizado en 535nm, viendo además que el valor de la absorbancia es aproximadamente idéntica a la del caso de este porta al extraerse del horno y proceder a su medición. Su color se mantiene similar al obtenido tras la extracción del horno. Aunque se trata de una alta concentración de H_2O_2 , las Au-NPs son muy estables, contribuyendo a que el pico sea fácilmente perceptible en la misma longitud de onda, variando en 0'35 unidades adimensionales (u.a.) respecto del valor de la absorbancia del porta original. Su espectro guarda una forma similar a la del porta original, al restarle a éste entre 0'3 y 0'35 unidades de absorbancia.



Figura 4.1.3.5.: Fotografía para mostrar el aspecto del porta extraído del horno del laboratorio tras ser sumergido durante 30 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

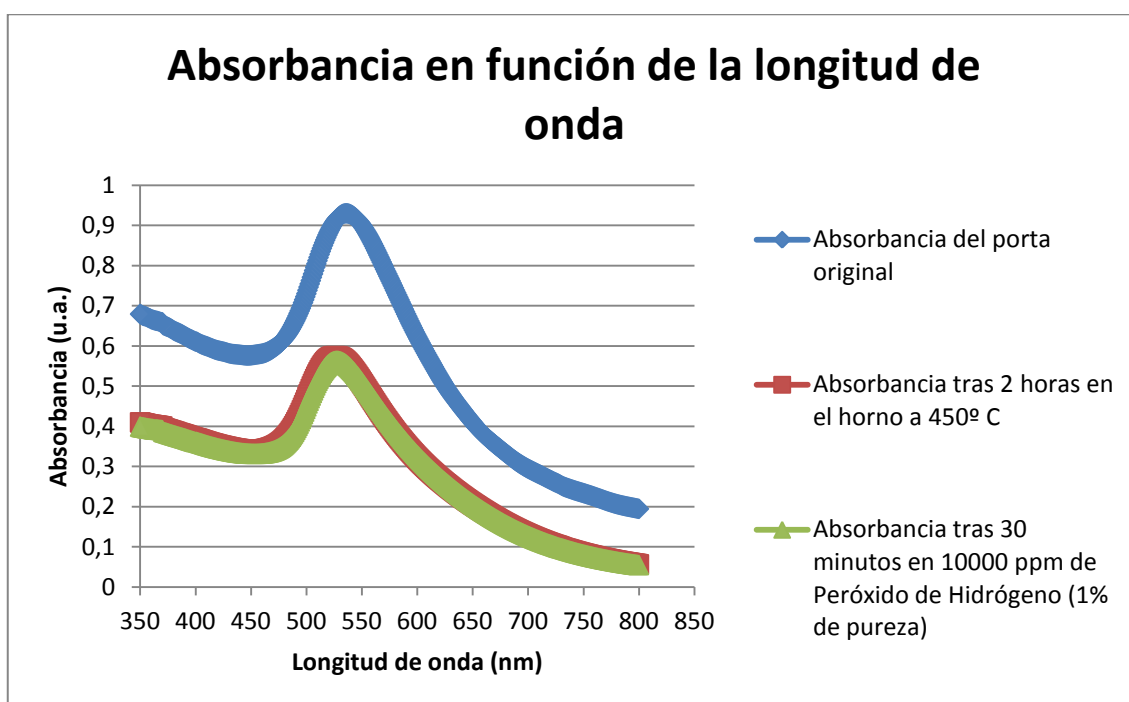


Figura 4.1.3.6.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de PAH/PAA-AuNPs, tras ser sacado de un proceso de calentamiento durante 2 horas a 450°C en el horno del laboratorio y tras ser finalmente sometido a una inmersión en 10000 ppm de H_2O_2 durante 30 minutos.

No se produce desplazamiento del pico en la banda de absorción LSPR, lo que unido a la gran consistencia del recubrimiento con PAA y nanopartículas de Oro para conseguir un valor reseñable de absorbancia y una alta estabilidad de la misma al medirla en el momento de la extracción del horno y en el instante final de la inmersión

en H_2O_2 durante 30 minutos, hace que se considere muy claramente apropiada la experimentación con este compuesto en futuras pruebas.

4.1.4. PAA con NPs de Oro y PAA con NPs de Plata

Tras someter dos portas al proceso comentado en el capítulo tres, consistente en el baño previo de las portas en KOH durante 15 minutos, para cargarlas con carga negativa, aplicando un breve lavado en agua ultrapura.

A continuación se procede a sumergirlas durante 5 minutos en PAH 10 mM, lavarlas en agua ultrapura con 25 inmersiones, proceder a su inmersión en PAA con nanopartículas de Oro (Au-NPs) durante 5 minutos y un posterior lavado con 25 inmersiones en agua ultrapura para cada capa. Inmediatamente después se procede a sumergirlas durante 5 minutos en PAH 10 mM, lavarlas en agua ultrapura con 25 inmersiones, proceder a su inmersión en PAA con nanopartículas de Plata (Ag-NPs) durante 5 minutos y un posterior lavado con 25 inmersiones en agua ultrapura para cada capa. Este proceso comprendido desde el paso de los portas por PAH antes del recubrimiento con se repetirá otras 19 veces, para crear un total de 20 capas con la técnica LbL, en realidad bicapas de nanopartículas de Oro y Plata.

Observamos tras el procedimiento, que los portas resultantes tienen un recubrimiento de color rojo vino.

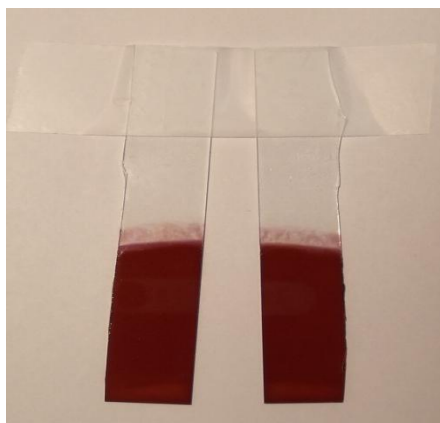


Figura 4.1.4.1.: Fotografía para mostrar el aspecto de los portas tras aplicar el recubrimiento con (PAH/PAA-AuNPs) + (PAH/PAA-AgNPs).

Se obtiene con el espectrofotómetro JASCO V-630 el espectro referido a la absorbancia, observándose claramente los dos picos de la banda LSPR

correspondientes a las nanopartículas de Oro, ubicado en 535 nm de longitud de onda y a las nanopartículas de Plata, ubicado en 442 nm. Coincide con el valor teórico del pico para las Au-NPs, estimado en aproximadamente unos 535 nm y es cercano en las Ag-NPs a su valor teórico de 435 nm.

Posteriormente uno de los dos portas originales se somete a un baño durante 10 minutos en una disolución de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Se observa que el color rojo vino, apenas varía después de la inmersión.



Figura 4.1.4.2.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de portas originales con recubrimiento de (PAH/PAA-AuNPs) + (PAH/PAA-AgNPs) al ser sumergido durante 10 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

Comparando el espectro de absorbancia del porta original medido tras el proceso LbL con el de dicho porta tras ser sometido al baño en H_2O_2 mencionado en el párrafo anterior, se observa que tras los 10 minutos de inmersión, se mantiene el pico LSPR de las nanopartículas de Oro. Tiene su lógica, ya que a pesar de que se trata de una alta concentración de H_2O_2 , las Au-NPs son muy estables, contribuyendo a que el pico sea fácilmente perceptible en la misma longitud de onda y a similar altura que en el porta original. Por el contrario, se ha anulado completamente el pico correspondiente a las Ag-NPs, ya que la concentración tan elevada de H_2O_2 , ha conseguido oxidarlas de manera rápida.

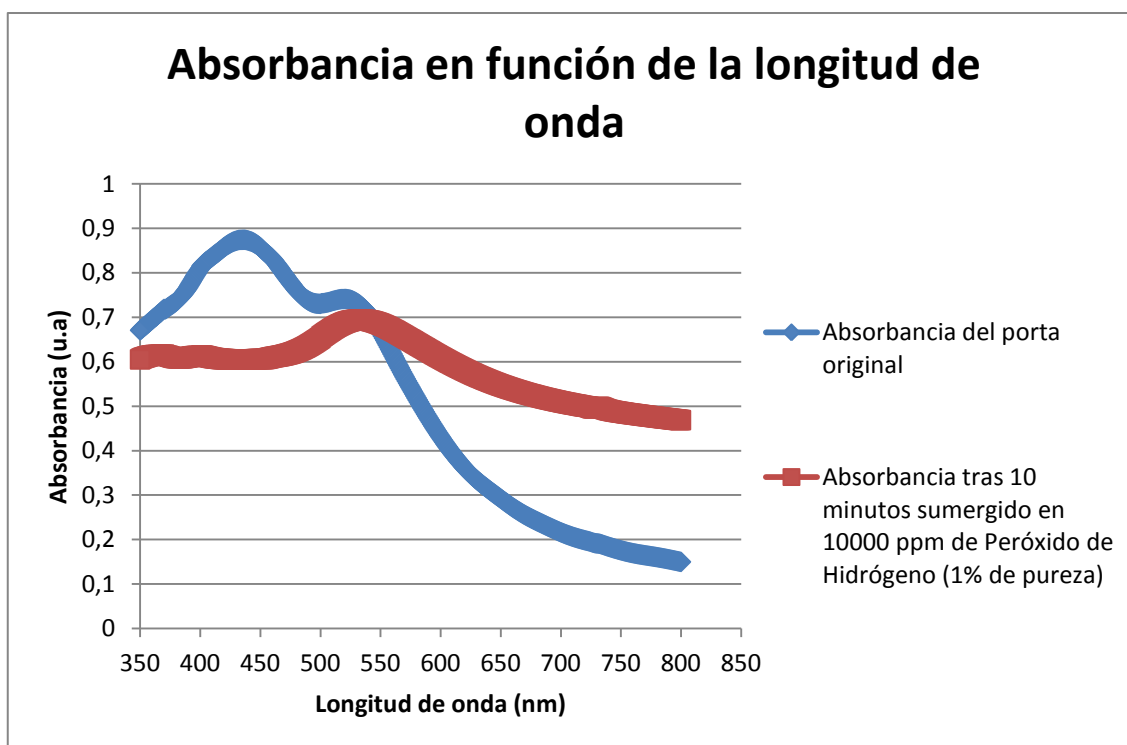


Figura 4.1.4.3.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de (PAH/PAA-AuNPs) + (PAH/PAA-AgNPs) y tras ser sometido a una inmersión en 10000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos.

El otro porta original se somete al proceso detallado en el capítulo tres, consistente en la introducción del mismo a $450^\circ C$ en el horno del laboratorio durante 2 horas. Se procede en ese instante a observar su espectro en el espectrofotómetro del laboratorio, comprobando que el pico LSPR se ha ido a 488 nm, punto intermedio entre el pico de las Au-NPs, que era 535 nm y el de las Ag-NPs, que era de 442 nm. Se produce un error dadas las respectivas contribuciones gaussianas de las Au-NPs y de las Ag-NPs, haciendo el espectrofotómetro coincidir el pico en el punto medio de los dos picos anteriores. El color de dicho porta pasa a ser amarillo anaranjado, respecto del rojo vino inicial.



Figura 4.1.4.4.: Fotografía para mostrar el aspecto de uno de portas originales con recubrimiento de (PAH/PAA-AuNPs) + (PAH/PAA-AgNPs) al extraerse tras ser introducido durante 2 horas a 450° C en el horno del laboratorio.

A continuación, dicho porta se introduce durante 30 minutos en una disolución de H_2O_2 con concentración 10000 ppm (1% de pureza). Tras este procedimiento se vuelve a obtener el espectro de absorbancia del porta. Se comprueba que el pico LSPR sigue localizado en 488 nm, viendo además que el valor de la absorbancia es aproximadamente idéntica a la del caso de este porta al extraerse del horno y proceder a su medición. Aunque se trata de una alta concentración de H_2O_2 , las Au-NPs son muy estables, contribuyendo a que el pico sea fácilmente perceptible en la misma longitud de onda que para ese mismo porta tras ser sacado del horno y medido su espectro y además sin existir variación apreciable en cuanto al valor de absorbancia respecto del mismo.

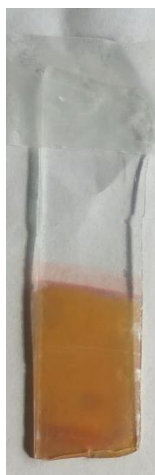


Figura 4.1.4.5.: Fotografía para mostrar el aspecto del porta extraído del horno del laboratorio tras ser sumergido durante 30 minutos en H_2O_2 10000 ppm (1% de pureza).

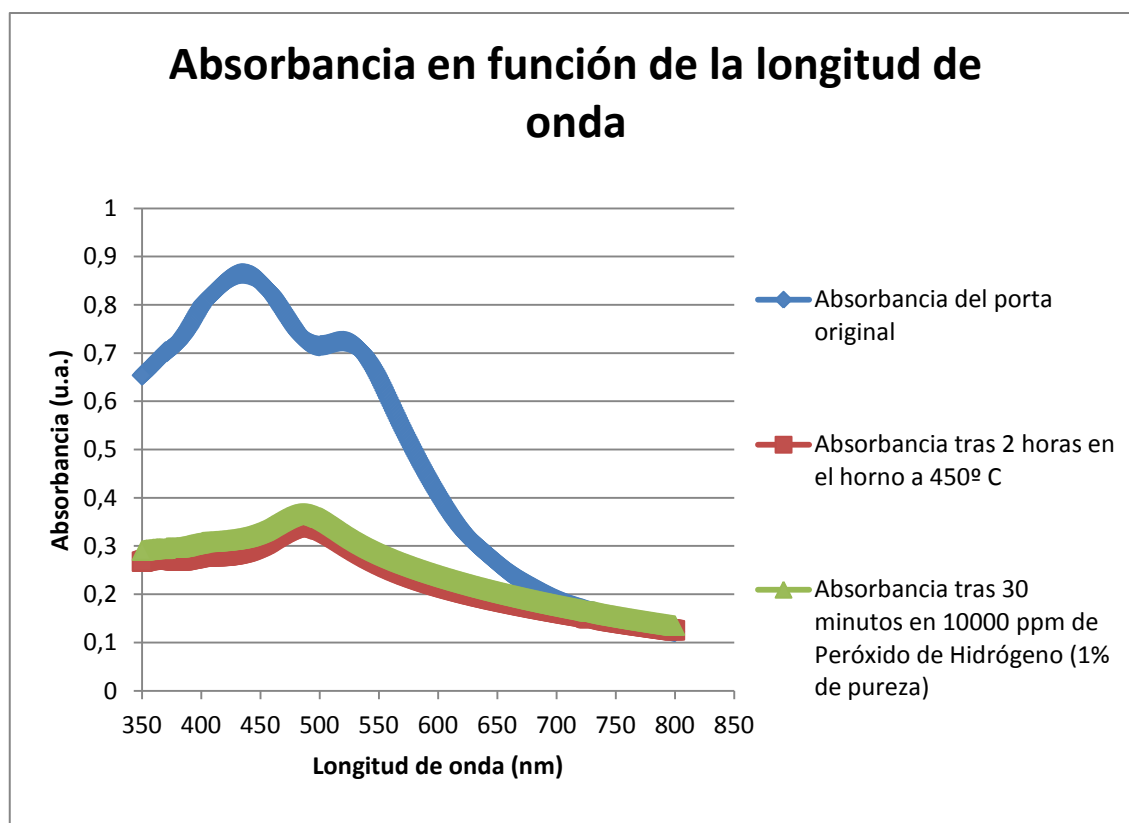


Figura 4.1.4.6.: Espectros UV-Vis del porta original tras obtener el recubrimiento de (PAH/PAA-AuNPs) + (PAH/PAA-AgNPs), tras ser sacado de un proceso de calentamiento durante 2 horas a 450° C en el horno del laboratorio y tras ser finalmente sometido a una inmersión en 10000 ppm de H₂O₂ durante 30 minutos.

Aunque se produce desplazamiento del pico en la banda de absorción LSPR, por culpa de las contribuciones gaussianas que el espectrofotómetro no es capaz de discernir (calcula la media de las longitudes de onda de ambos picos), la gran consistencia del recubrimiento con PAA y nanopartículas de Oro para conseguir un valor reseñable de absorbancia y una alta estabilidad de la misma al medirla en el momento de la extracción del horno y en el instante final de la inmersión en H₂O₂ durante 30 minutos, hace que se considere muy claramente apropiada la experimentación con este compuesto en futuras pruebas.

4.2. Resultados más relevantes sobre fibra óptica

A continuación se reflejan los procesos más significativos de entre los numerosos llevados a cabo sobre la fibra óptica multimodo de la marca THORLABS modelo FT200EMT de diámetro de núcleo 200 μm, recubriendo con la técnica LbL los 3 cm del núcleo de la misma desnudo en la zona central según lo comentado en el capítulo tres.

Se citan los correspondientes a los 4 recubrimientos implementados: únicamente con nanopartículas de Oro (PAH/PAA-AuNPs), solamente con nanopartículas de Plata (PAH/PAA-AgNPs), aplicando en primer lugar las capas con nanopartículas de Oro (PAH/PAA-AuNPs) y después las capas con nanopartículas de Plata (PAH/PAA-AgNPs) y en último lugar los recubrimientos en que las primeras capas se realizan con nanopartículas de Plata (PAH/PAA-AgNPs) y posteriormente van las capas con nanopartículas de Oro (PAH/PAA-AuNPs).

Las disoluciones de H_2O_2 estudiadas para el caso del recubrimiento con solamente nanopartículas de Oro (PAH/PAA-AuNPs) son 5 000 ppm (0'5% de pureza), 1000 ppm (0'1% de pureza) y 500 ppm (0'05% de pureza).

Las disoluciones de H_2O_2 de entre todas las estudiadas que reflejaremos son 1000 ppm (0'1% de pureza), 100 ppm (0'01% de pureza), 10 ppm (0'001% de pureza) y 1 ppm (0'0001% de pureza) para el resto de casos.

4.2.1. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AuNPs)

4.2.1.1. Concentración 500 ppm H_2O_2

Realizando un recubrimiento LbL de 6 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará (PAH/PAA-AuNPs)₆, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres, se somete la fibra a una inmersión en 500 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta alta concentración, el espectro del valor de absorbancia se mantiene estable desde el inicio del experimento hasta el final de los 10 minutos, observando claramente el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda en todo momento.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

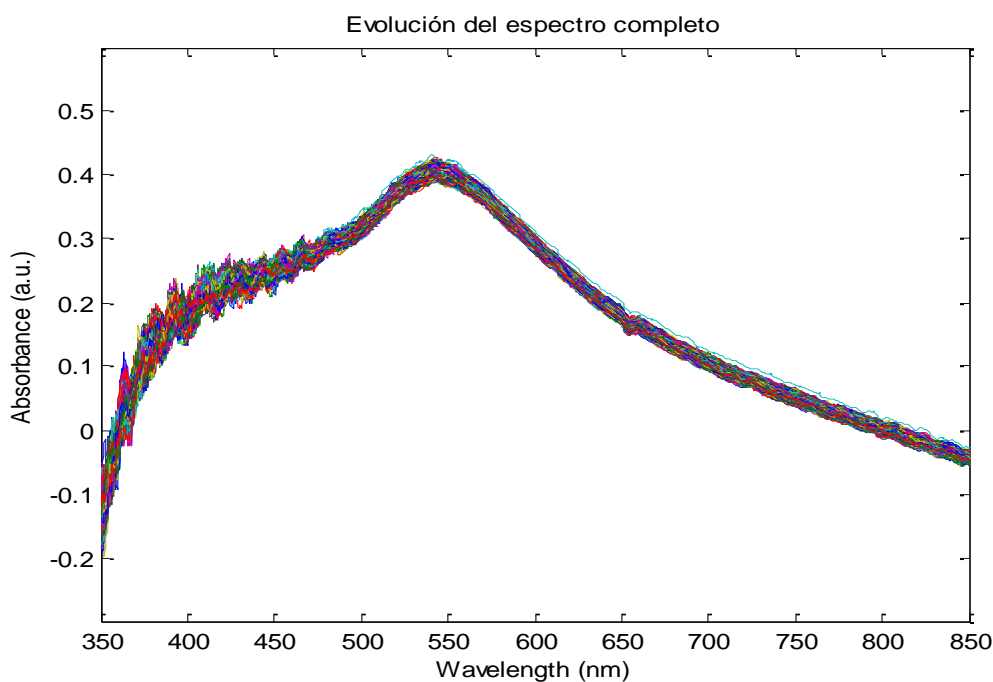


Figura 4.2.1.1.1.: Evolución del espectro de absorción desde el instante inicial de la inmersión en 500 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

4.2.1.2. Concentración 1000 ppm H_2O_2

Elaborando un recubrimiento LbL de 6 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará $(PAH/PAA-AuNPs)_6$, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres, la fibra es sometida a una inmersión en 1000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

Posteriormente se observa que para esta alta concentración, el espectro del valor de absorbancia se mantiene estable desde el inicio del experimento hasta el final de los 10 minutos, distinguiendo claramente el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda en todo momento.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

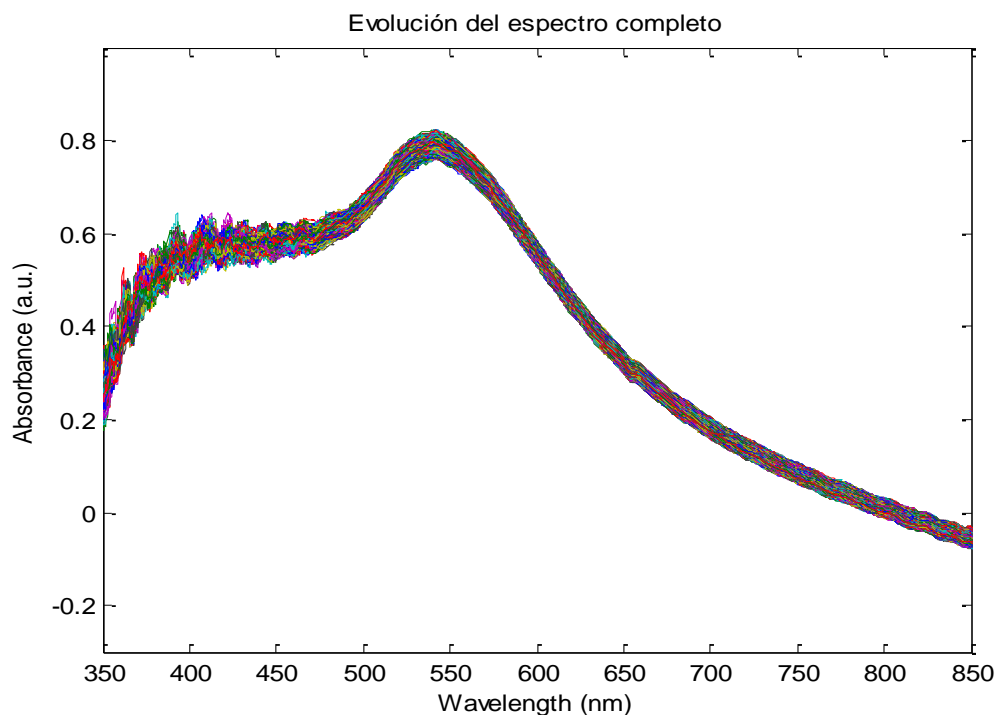


Figura 4.2.1.2.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 1000 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

4.2.1.3. Concentración 5000 ppm H_2O_2

Llevando a cabo un recubrimiento LbL de 6 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará $(PAH/PAA-AuNPs)_6$, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres, se somete la fibra a una inmersión en 5000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para este valor de concentración considerado muy alto, el espectro del valor de absorbancia se mantiene estable desde el inicio del experimento hasta el final de los 10 minutos, observando claramente el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda en todo momento.

Se muestra la evolución temporal en tiempo real, en lugar de reflejar el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

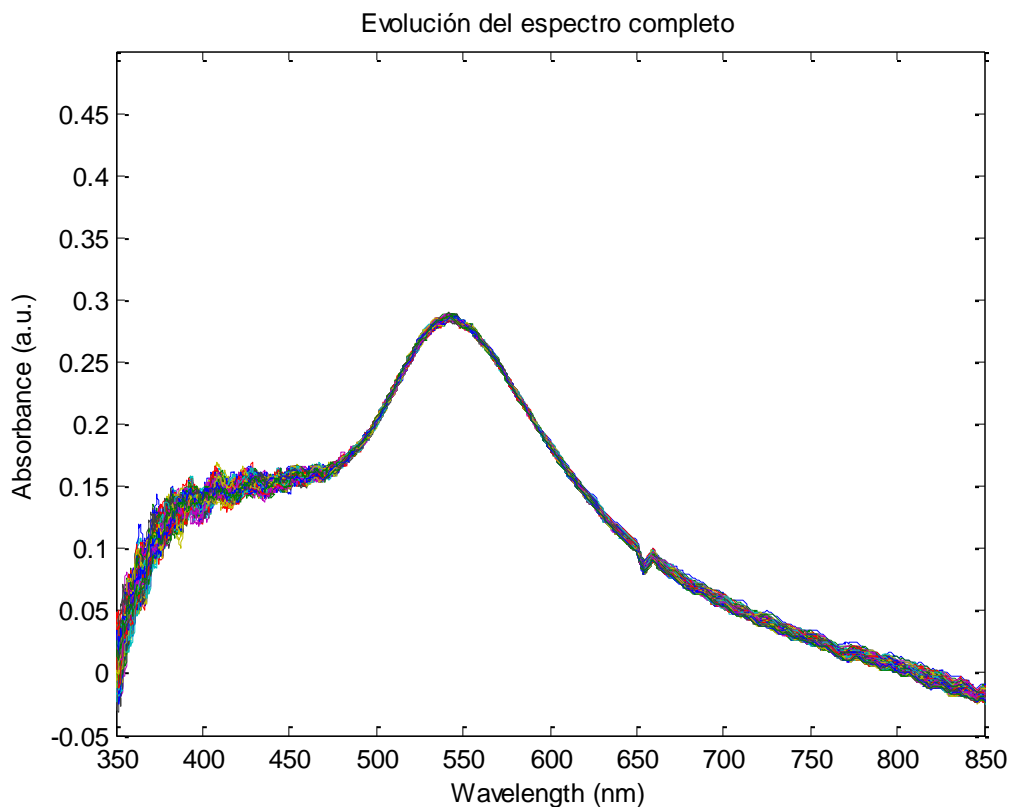


Figura 4.2.1.3.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 5000 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

A continuación se detalla la figura del espectro correspondiente para la creación de 6 capas de recubrimiento LbL con nanopartículas de Oro (PAH/PAA-AuNPs), grabando su absorbancia tras cada capa. Fue algo que se registró durante la creación de todos los recubrimientos correspondientes a cada elaboración de recubrimientos LBL, que no se volverá a mostrar para no alargar el contenido del proyecto con consideraciones sin demasiada relevancia. Se pone ahora como ejemplo para dar una idea del registro parcial de los recubrimientos LbL como método para su control progresivo.

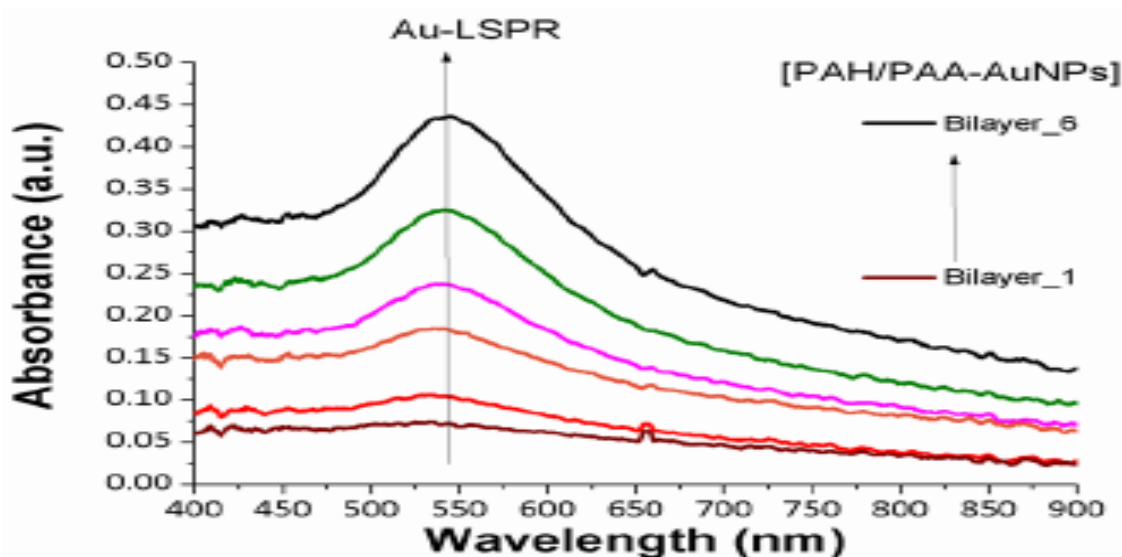


Figura 4.2.1.3.2.: Evolución del espectro de absorbancia grabado tras la implementación de cada una de las capas de recubrimiento.

Para este caso, también se ha decidido mostrar, por ser el de mayor concentración de H_2O_2 , el espectro inicial original obtenido tras la realización de las 6 capas LbL respecto del obtenido tras sumergir la fibra 10 minutos en una concentración de 5000 ppm de H_2O_2 .

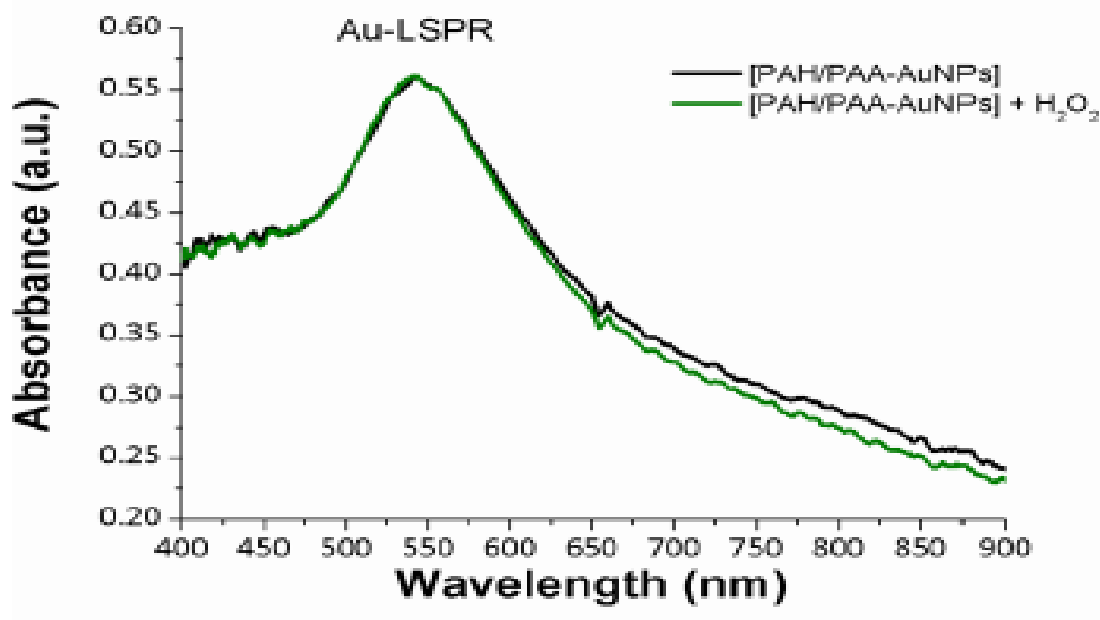


Figura 4.2.1.3.3.: Comparativa del espectro de absorbancia grabado tras la implementación de las 6 capas de recubrimiento respecto al obtenido tras los 10 minutos de inmersión de la fibra en 5000 ppm de H_2O_2 .

Se observa la estabilidad del recubrimiento con las Au-NPs sometido a una inmersión de 10 minutos en una muy alta concentración de H_2O_2 (5000 ppm), dado que su espectro de absorbancia se mantiene prácticamente invariante respecto del obtenido al finalizar el recubrimiento LbL.

Este hecho hace que las previsiones sean optimistas de cara a lograr el objetivo del proyecto. Por ello, se continúa con la experimentación sobre las bases detalladas en próximos apartados.

4.2.2. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AgNPs)

4.2.2.1. Concentración 1000 ppm H_2O_2

Se realiza un recubrimiento LbL de 9 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina (PAH/PAA-AgNPs)₉, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos, y posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 1000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta alta concentración, el espectro del valor de absorbancia muestra de manera clara que el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, disminuye rápidamente en cuestión de pocos segundos. Se acaba difuminando completamente al cabo de los 10 minutos.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

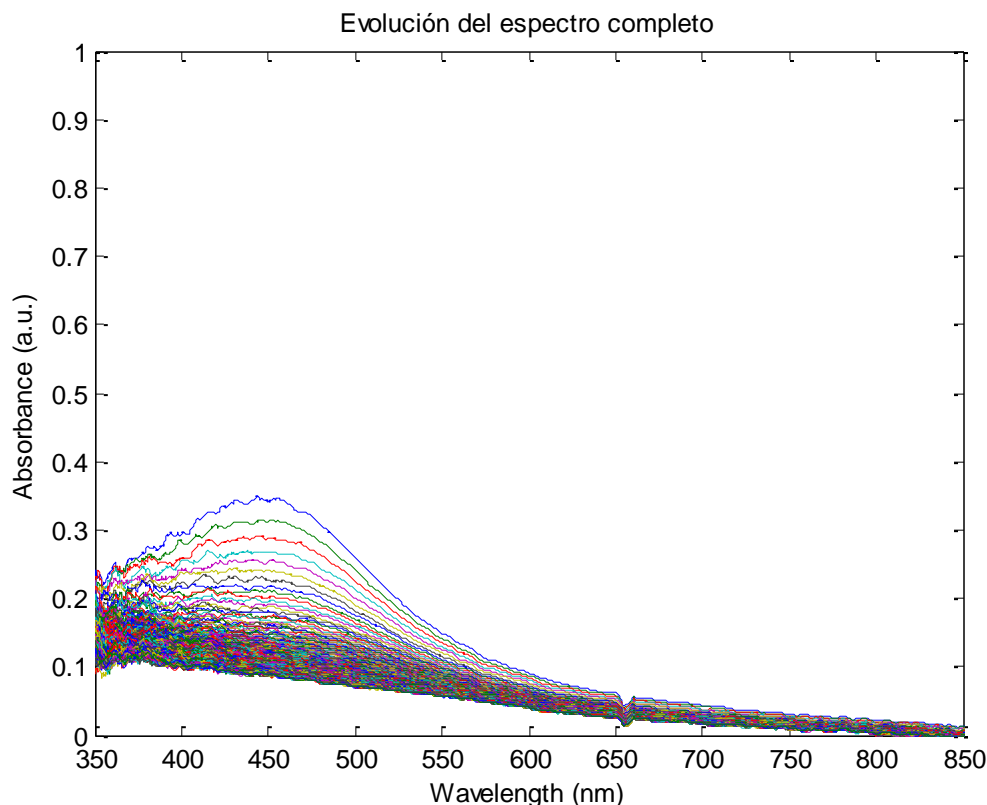


Figura 4.2.2.1.1.: Evolución del espectro de absorción desde el instante inicial de la inmersión en 1000 ppm de H₂O₂ hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la rápida caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al veloz proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una alta concentración (1000 ppm) de H₂O₂.

Se debe tener en cuenta que si hubiera habido una fluctuación del nivel de luz emitida por la fuente durante el proceso de grabación, no podría determinarse de manera precisa el nivel de la concentración ni el valor del espectro de absorción, ya que las Ag-NPs no son capaces de crear una referencia estable.

Sí que agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H₂O₂, se vea una caída completa del pico LSPR de las Ag-NPs al cabo de los 10 minutos del experimento, tal y como se había visto en los procesos llevados a cabo sobre portas de vidrio.

4.2.2.2. Concentración 100 ppm H_2O_2

Se realiza un recubrimiento LbL de 6 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina (PAH/PAA-AgNPs)₆, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos, y posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 100 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de nivel medio, el espectro del valor de absorbancia muestra de manera clara que el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, disminuye de forma progresiva, presentando un nivel considerable de caída al cabo de pocas decenas de segundos. Se acaba reduciendo en torno a 0'2 el valor de absorbancia al cabo de los 10 minutos, distinguiéndose todavía de manera nítida el pico LSPR de las Ag-NPs en torno a 435 nm..

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

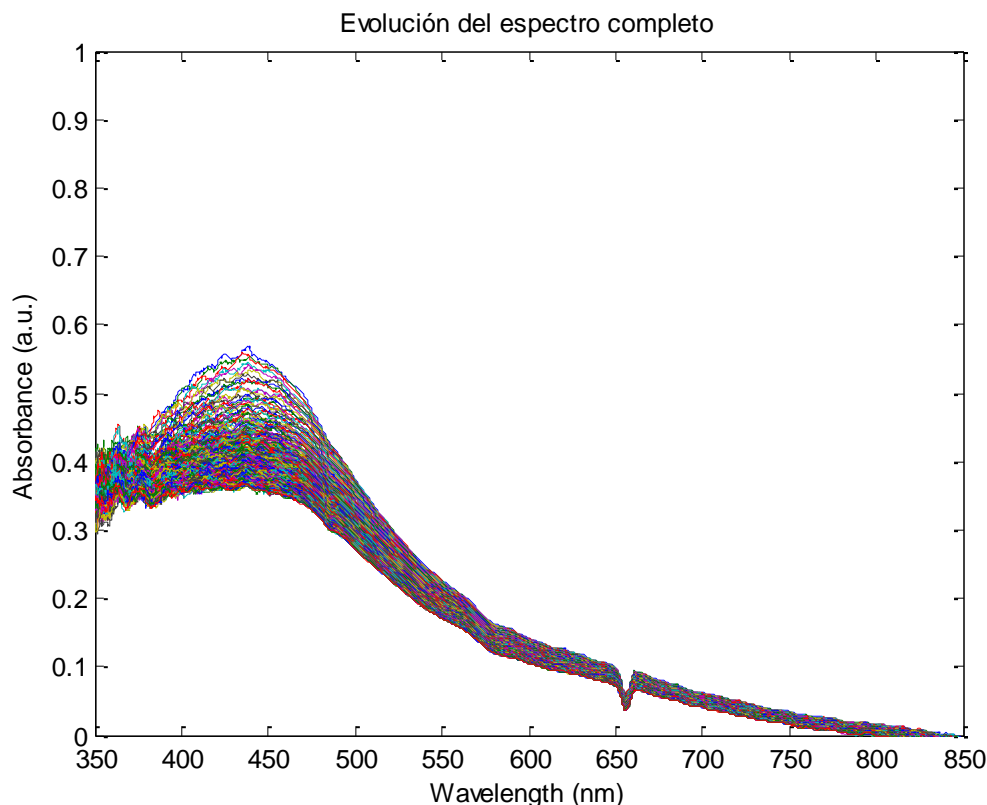


Figura 4.2.2.2.1.: Evolución del espectro de absorción desde el instante inicial de la inmersión en 100 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la caída bastante más moderada del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración media (100 ppm) de H_2O_2 .

Se debe tener en cuenta que si hubiera habido una fluctuación del nivel de luz emitida por la fuente durante el proceso de grabación, no podría determinarse de manera precisa el nivel de la concentración ni el valor del espectro de absorción, ya que las Ag-NPs no son capaces de crear una referencia estable.

Sí que proporciona una sensación satisfactoria el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una caída bastante más moderada del pico LSPR de las Ag-NPs, observándose todavía dicho pico al cabo de los 10 minutos del experimento.

Un buen número de artículos científicos basan las mediciones en concentraciones de H_2O_2 , comprendidas entre 30 ppm y 60 ppm, por lo que el hecho citado en el

párrafo anterior sirve para reforzar las ideas sobre la consistencia del proyecto y su posible realización de manera exitosa.

4.2.2.3. Concentración 10 ppm H₂O₂

Se realiza un recubrimiento LbL de 7 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina (PAH/PAA-AgNPs)₇, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos, y posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 10 ppm de H₂O₂ durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de nivel bajo, el espectro del valor de absorbancia muestra de manera clara que el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, disminuye lentamente, presentando un nivel intermedio de caída al cabo de unos pocos minutos. Se acaba reduciendo en torno a 0'1 el valor de absorbancia al cabo de los 10 minutos, distinguiéndose de manera muy nítida el pico LSPR de las Ag-NPs en torno a 435 nm..

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

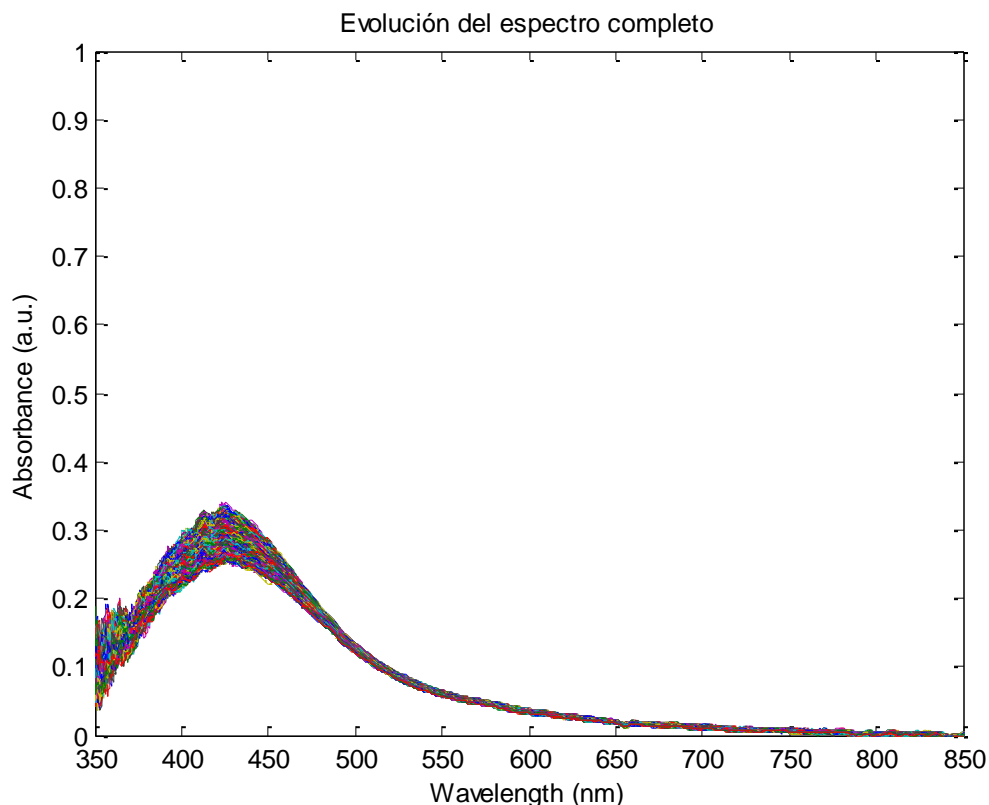


Figura 4.2.2.3.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 10 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa una lenta caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración baja (10 ppm) de H_2O_2 .

Se debe tener en cuenta que si hubiera habido una fluctuación del nivel de luz emitida por la fuente durante el proceso de grabación, no podría determinarse de manera precisa el nivel de la concentración ni el valor del espectro de absorbancia, ya que las Ag-NPs no son capaces de crear una referencia estable.

Sí que resulta satisfactorio el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una lenta caída del pico LSPR de las Ag-NPs, observándose con gran nitidez dicho pico al cabo de los 10 minutos del experimento.

Gracias al hecho de la correcta visualización del lento proceso de caída del pico LSPR con la concentración de 10 ppm de H_2O_2 , se mantiene la esperanza de lograr un sensor

fiable para conseguir observar en tiempo real el proceso de oxidación de las Ag-NPs con bajas concentraciones, además de medias y altas. Se tiene en cuenta que ya se ha conseguido visualizar con acierto el proceso con bajas concentraciones de H_2O_2 , por debajo de los valores típicos de entre 30 y 60 ppm que contemplan buena parte de los artículos científicos sobre sensores basados en Peróxido de Hidrógeno, tal y como se ha citado anteriormente.

4.2.2.4. Concentración 1 ppm H_2O_2

Se realiza un recubrimiento LbL de 6 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina (PAH/PAA-AgNPs)₆, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos, y posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 1 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 5 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de nivel muy bajo, al observar el espectro del valor de absorbancia se nota de manera clara que el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, se mantiene prácticamente estable al igual que todo el conjunto de la figura del espectro de absorbancia durante los 10 minutos.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 5 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

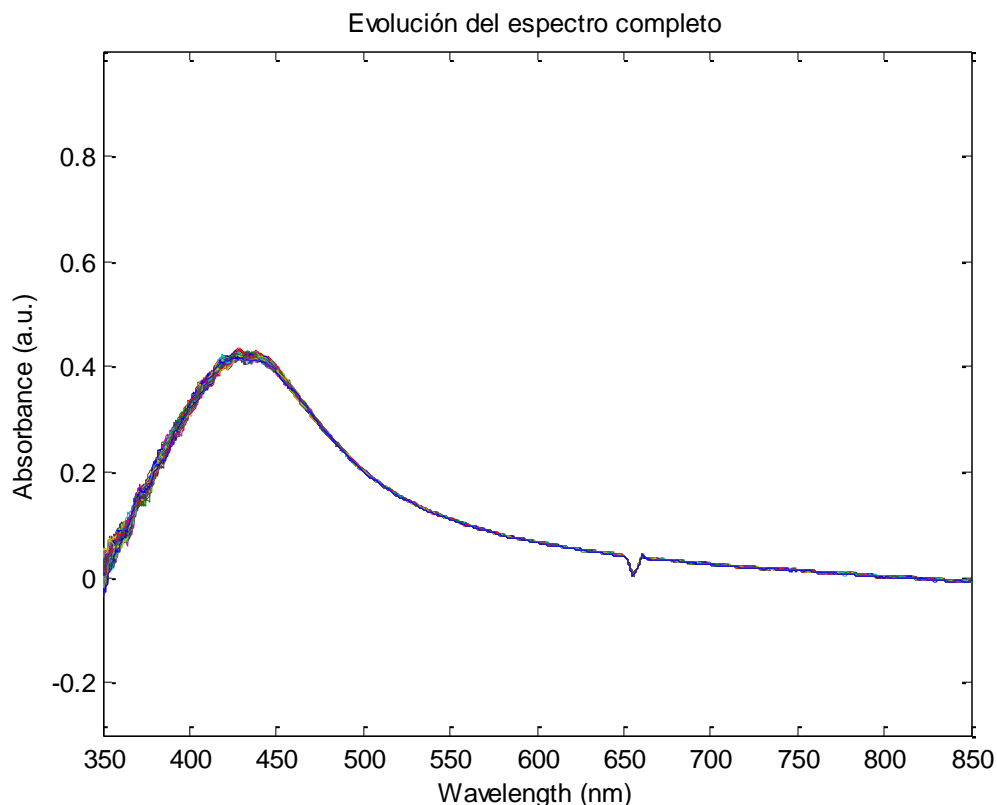


Figura 4.2.2.4.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 10 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa una lentísima caída del pico LSPR de las Ag-NPs, prácticamente inapreciable debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración muy baja (1 ppm) de H_2O_2 .

Se debe tener en cuenta que si hubiera habido una fluctuación del nivel de luz emitida por la fuente durante el proceso de grabación, no podría determinarse de manera precisa el nivel de la concentración ni el valor del espectro de absorbancia, ya que las Ag-NPs no son capaces de crear una referencia estable.

Sí que resulta satisfactorio el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una el pico LSPR de las Ag-NPs, observándose perfectamente dicho pico al cabo de los 10 minutos del experimento y siendo casi idéntico al obtenido en el instante inicial de la grabación de las distintas mediciones.

Gracias al hecho de la correcta visualización del lentísimo proceso de caída del pico LSPR (casi inapreciable) con la concentración de 1 ppm de H_2O_2 , se mantiene la esperanza de lograr un sensor fiable para conseguir observar en tiempo real el proceso de oxidación de las Ag-NPs con muy bajas concentraciones, además de bajas, medias y altas. Se tiene en cuenta que ya se ha conseguido visualizar con acierto el proceso con bajas concentraciones de H_2O_2 , lo que supone un primer éxito.

En realidad el proceso de grabación para la concentración de 1 ppm de H_2O_2 duró 55 minutos, con intervalos de grabación de 5 segundos. Pero se ha acotado en la parte anterior a los 10 primeros minutos para que el tiempo de medida coincida con el empleado para el resto de concentraciones de H_2O_2 para Ag-NPs. En la siguiente imagen se muestra el espectro grabado a lo largo de los 55 minutos.

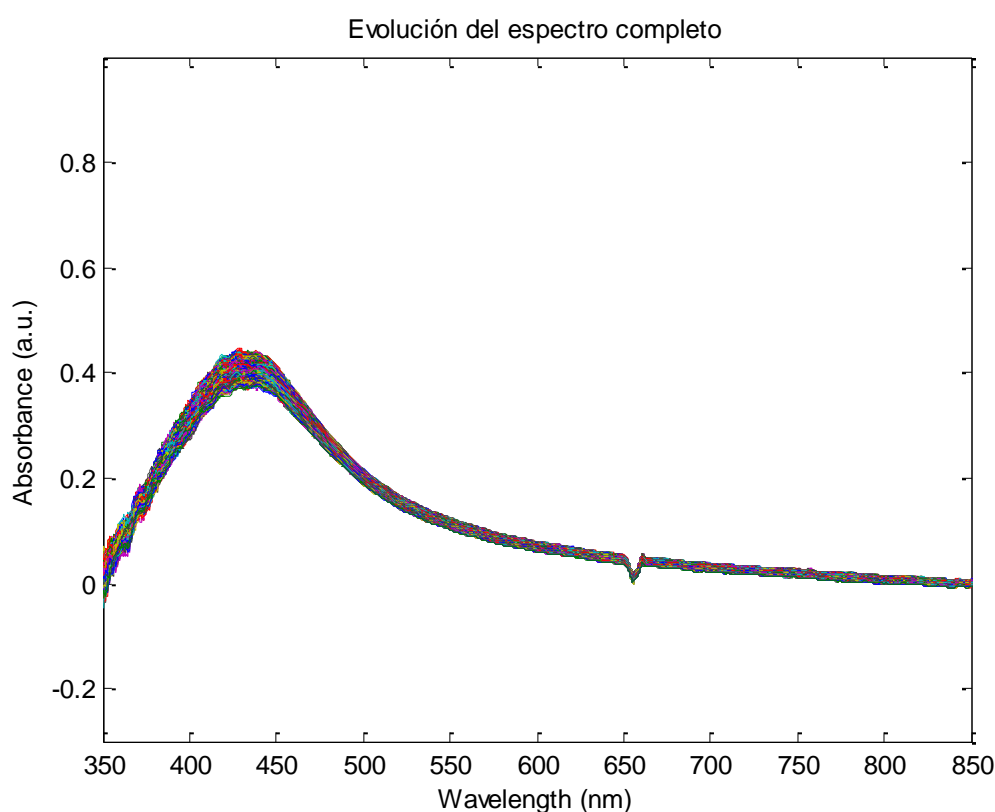


Figura 4.2.2.4.2.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 10 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 55 minutos de grabación.

Se observa que a pesar del aumento de tiempo del estudio, el pico LSPR correspondiente a las Ag-NPs se mantiene muy estable en torno a 435 nm y que la caída es pequeña y el conjunto del espectro se mantiene en valores muy cercanos a los

iniciales. No se produce ningún comportamiento extraño por alargar el tiempo de medición.

4.2.2.5. Importante prueba que resume los resultados para distintas concentraciones de H_2O_2

Se lleva a cabo un recubrimiento LbL de 7 capas de disolución con nanopartículas de Plata, que se denominará (PAH/PAA-AgNPs)₇, sumergiendo para cada capa (también denominada bicapa en castellano o bilayer en inglés por bañarse en PAH y PAA-AgNPs para lograr cada capa de recubrimiento) la fibra en PAA-AgNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres, se guarda el espectro obtenido tras la realización de cada capa de LbL. Es algo que se ha realizado para cada uno de los experimentos realizados, pero que se omite en la mayoría de casos, por no alargar en exceso el resumen del proyecto.

Se distingue muy claramente que la intensidad de banda de absorción LSPR se va incrementando con cada capa, a medida que el espesor del recubrimiento aumenta, gracias a la incrustación de una alta cantidad de Ag-NPs. La banda de absorción asociada al fenómeno LSPR de las Ag-NPs se puede observar muy nítida en torno a los 435 nm de longitud de onda.

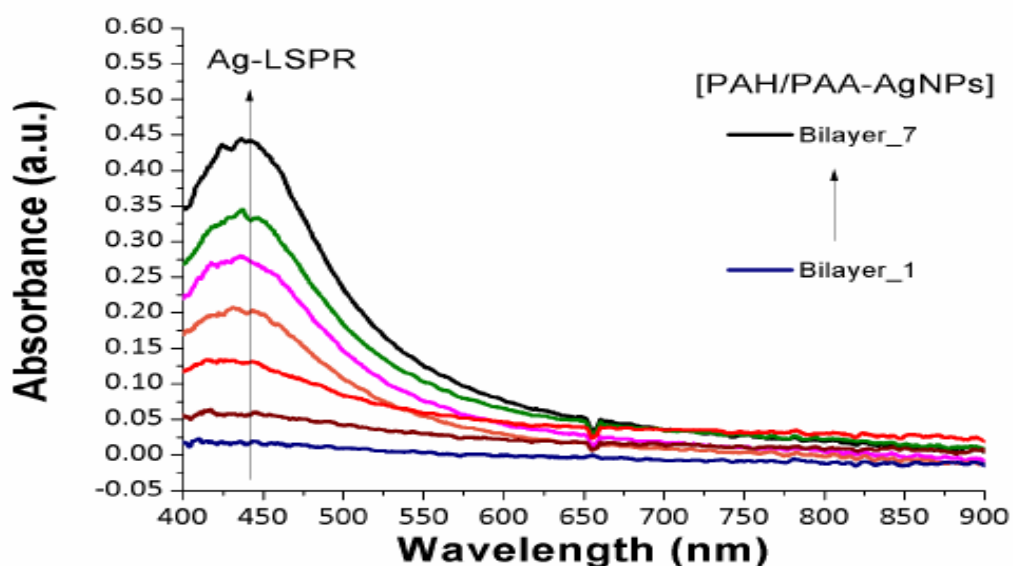


Figura 4.2.2.5.1.: Espectro UV-Vis durante la fabricación de películas LbL basadas en la inmovilización de las nanopartículas metálicas de Plata (Ag-NPs). Las curvas representan el espectro al final de la realización de cada capa desde la primera (Bilayer 1) hasta la última (Bilayer 7).

Una vez que se ha confirmado que las Ag-NPs se han depositado en el núcleo desnudo de la fibra óptica, el siguiente paso ha sido analizar la correspondiente sensibilidad del dispositivo asociado a la variación de la banda de absorción LSPR mientras la región sensitiva (núcleo de la fibra óptica al que se ha aplicado la técnica LbL) es sumergida en cuatro concentraciones diferentes de Peróxido de Hidrógeno (1000 ppm, 100 ppm, 10 ppm y 1 ppm, respectivamente).

Los resultados se muestran a continuación (Figura 4.2.2.5.2.), donde una variación de la máxima absorbancia normalizada a 435 nm relacionada con la banda de absorción LSPR se monitoriza para un período de tiempo previamente fijado, que será de 10 minutos (600 segundos), para cada una de las concentraciones analizadas.

Se puede observar que la resistencia de la absorbancia de la banda de absorción LSPR muestra una alta reducción en su intensidad máxima conforme la concentración se va incrementando, siendo más significativa para la concentración más alta de las analizadas, que es la correspondiente a 1000 ppm de H₂O₂. Este efecto es atribuido a la descomposición catalítica del Peróxido de Hidrógeno que provoca una degradación de las PAA-AgNPs con la oxidación correspondiente de las nanopartículas de Plata a iones de Plata (Ag⁺), y como resultado la intensidad de la banda de absorción LSPR se reduce de manera drástica [29-33].

Otro aspecto interesante es que después de la inmersión de la región sensitiva (núcleo cubierto con LbL) para la concentración más alta (1000 ppm) no se observan variaciones de longitud de onda significativas en la banda LSPR, sugiriendo que no hay cambio en el estado de agregación de las Ag-NPs, significando que los polielectrolitos del recubrimiento LbL están encapsulando perfectamente las nanopartículas resultantes.

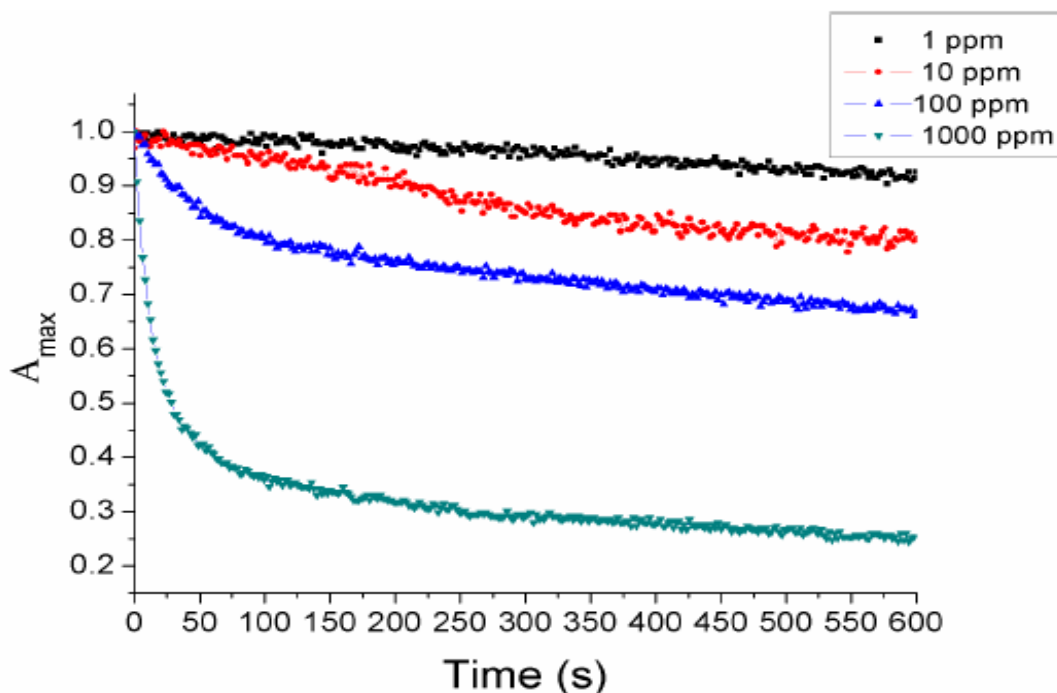


Figura 4.2.2.5.2.: Evolución de la máxima absorbancia normalizada a 435 nm relacionada con la banda de absorción LSPR de las Ag-NPs cuando la región sensible está sumergida en diferentes concentraciones de Peróxido de Hidrógeno de 1 ppm (negro), 10 ppm (rojo), 100 ppm (azul) y 1000 ppm (verde), respectivamente.

4.2.3. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AuNPs) + (PAH/PAA-AgNPs)

4.2.3.1. Concentración 1000 ppm H₂O₂

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 7 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará (PAH/PAA-AuNPs)₇, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 3 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina (PAH/PAA-AgNPs)₃, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AgNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado (PAH/PAA-AuNPs)₇+(PAH/PAA-AgNPs)₃, o también llamado (AuLbL)₇+(AgLbL)₃.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 1000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta alta concentración, el espectro del valor de absorbancia muestra de manera clara que el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, disminuye rápidamente en cuestión de pocos segundos. Se acaba difuminando completamente al cabo de los 10 minutos.

Por el contrario, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, se distingue claramente a pesar de haber bajado su valor de absorbancia en aproximadamente 0,3 unidades.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

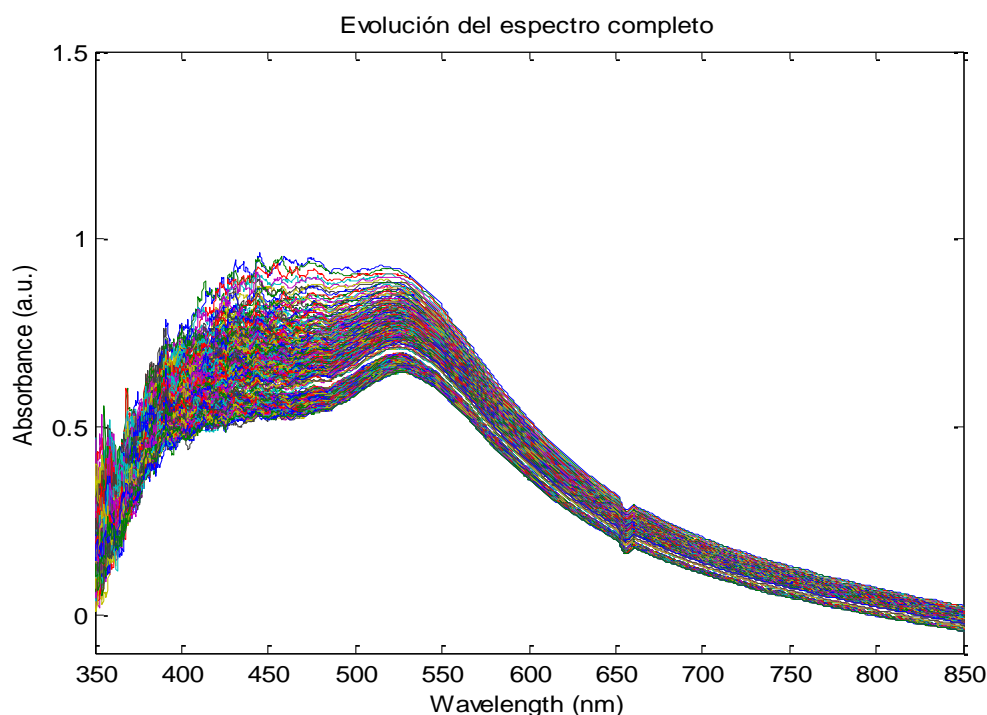


Figura 4.2.3.1.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 1000 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la rápida caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al veloz proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una alta concentración (1000 ppm) de H_2O_2 .

Se observa que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia relativamente estable, a pesar de la caída del valor del pico de absorbancia en 535 nm, sí que se mantiene su forma.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una caída completa del pico LSPR de las Ag-NPs al cabo de los 10 minutos del experimento, tal y como se había visto en los procesos llevados a cabo sobre portas de vidrio.

Se valora de manera bastante positiva el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorbancia LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-NPs, aunque disminuya el valor de absorbancia, tras la inmersión en una alta concentración de H_2O_2 (1000 ppm).

4.2.3.2. Concentración 100 ppm H_2O_2

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 7 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará (PAH/PAA-AuNPs)₇, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 3 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina (PAH/PAA-AgNPs)₃, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AgNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado (PAH/PAA-AuNPs)₇+(PAH/PAA-AgNPs)₃, o también llamado (AuLbL)₇+(AgLbL)₃.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 100 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de nivel medio de H_2O_2 , el espectro del valor de absorbancia muestra la disminución del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, que tiene lugar de forma más moderada, resultando considerable al cabo de unas pocas decenas de segundos. Se sigue vislumbrando, aunque sólo ligeramente, al cabo de los 10 minutos.

Por el contrario, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, se distingue claramente a pesar de haber bajado su valor de absorbancia en aproximadamente 0,1 unidades.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

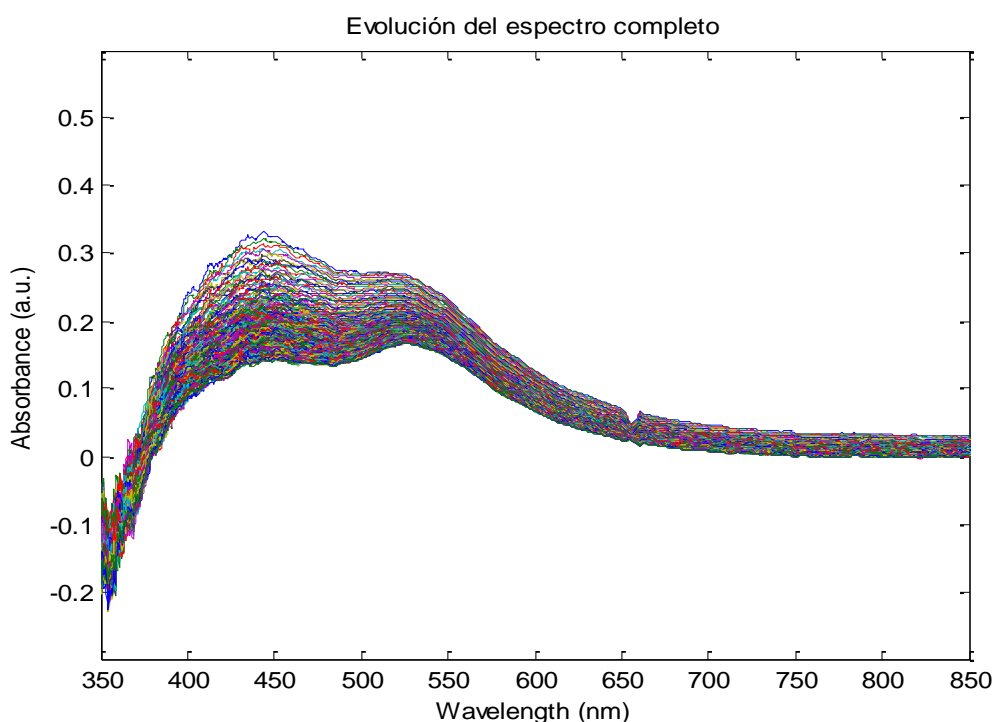


Figura 4.2.3.2.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 100 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la caída más moderada del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración de nivel medio (100 ppm) de H_2O_2 .

Se observa que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia relativamente estable, a pesar de la caída del valor del pico de absorbancia en 535 nm, sí que se mantiene su forma.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una caída del pico LSPR de las Ag-NPs, pero sigue apreciándose al cabo de los 10 minutos del experimento, aunque sea ligeramente.

Del mismo modo se valora muy positivamente el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorbancia LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-NPs, aunque disminuya algo el valor de absorbancia, tras la inmersión en una concentración considerada de nivel medio de H_2O_2 (100 ppm).

4.2.3.3. Concentración 10 ppm H_2O_2

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 9 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará $(PAH/PAA-AuNPs)_9$, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 4 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina $(PAH/PAA-AgNPs)_4$, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AgNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado $(PAH/PAA-AuNPs)_9+(PAH/PAA-AgNPs)_4$, o también llamado $(AuLbL)_9+(AgLbL)_4$.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 10 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de nivel bajo de H_2O_2 , el espectro del valor de absorbancia muestra que la disminución del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, es bastante pequeña. Se sigue vislumbrando perfectamente el pico al cabo de los 10 minutos y el valor de la absorbancia ha bajado ligeramente (menos de 0'1).

Además, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, mantiene aproximadamente su valor de absorbancia desde el comienzo de la grabación hasta transcurridos 10 minutos desde el inicio, su disminución es pequeña.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

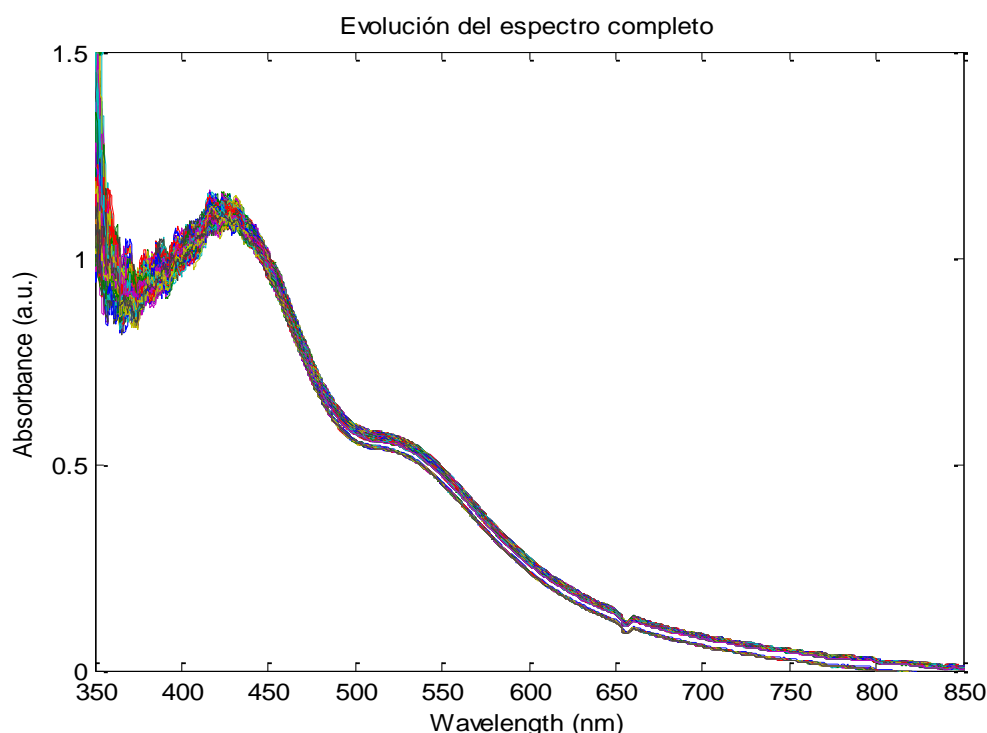


Figura 4.2.3.3.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 10 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la lentísima caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración de nivel bajo (10 ppm) de H₂O₂.

Se observa que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia relativamente estable, a pesar de su pequeña caída del valor del pico de absorbancia en 535 nm, sí que se mantiene perfectamente su forma.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H₂O₂, se vea una ligera caída del pico LSPR de las Ag-NPs, sigue apreciándose al cabo de los 10 minutos del experimento, en valores bastante cercanos a los iniciales.

Del mismo modo se valora muy positivamente el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorbancia LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-NPs, aunque disminuya de manera muy leve el valor de absorbancia, tras la inmersión en una concentración considerada de nivel bajo de H₂O₂ (10 ppm).

4.2.3.4. Concentración 1 ppm H₂O₂

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 9 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará (PAH/PAA-AuNPs)₉, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 4 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina (PAH/PAA-AgNPs)₄, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AgNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado (PAH/PAA-AuNPs)₉+(PAH/PAA-AgNPs)₄, o también llamado (AuLbL)₉+(AgLbL)₄.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 1 ppm de H₂O₂ durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de muy bajo nivel de H_2O_2 , el espectro del valor de absorbancia muestra que la disminución del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, es muy pequeña. Se sigue vislumbrando perfectamente el pico al cabo de los 10 minutos y el valor de la absorbancia ha bajado de forma muy leve. Se mantiene el espectro en valores cercanos a los iniciales.

Además, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, mantiene de manera casi perfecta su valor de absorbancia desde el comienzo de la grabación hasta transcurridos 10 minutos desde el inicio, su disminución es prácticamente inapreciable.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

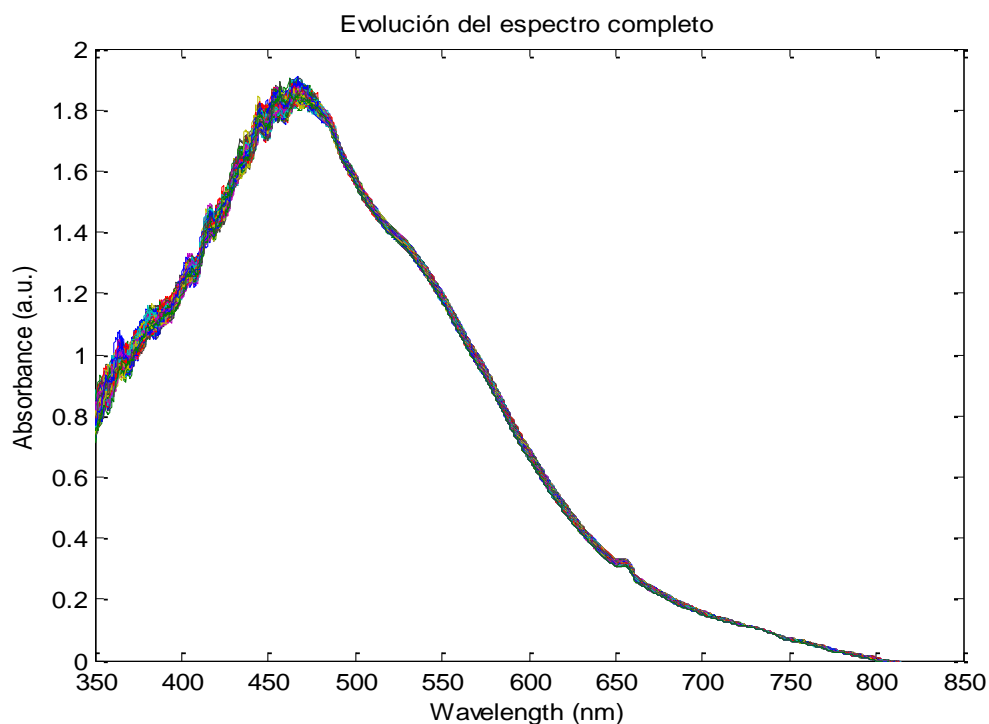


Figura 4.2.3.3.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 1 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la lentísima caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración de muy bajo nivel (1 ppm) de H_2O_2 .

Se visualiza que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia relativamente fija, manteniendo completamente estable el valor del pico de absorbancia en 535 nm.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una muy ligera caída del pico LSPR de las Ag-NPs, sigue apreciándose al cabo de los 10 minutos del experimento, en valores muy cercanos a los iniciales.

Del mismo modo se valora muy positivamente el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorbancia LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-NPs y el hecho de que aproximadamente se mantenga invariable el valor de absorbancia, tras la inmersión en una concentración considerada de muy bajo nivel de H_2O_2 (1 ppm).

También se realizó otro experimento aplicando la técnica Layer-by-Layer con un recubrimiento inicial de 7 capas de disolución con nanopartículas de Oro, que se denominará $(PAH/PAA-AuNPs)_7$, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos según lo relatado en el capítulo tres. A continuación, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 3 capas de disolución con nanopartículas de Plata, al que se denomina $(PAH/PAA-AgNPs)_3$, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AgNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado $(PAH/PAA-AuNPs)_7+(PAH/PAA-AgNPs)_3$, o también llamado $(AuLbL)_7+(AgLbL)_3$.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 1 ppm de H_2O_2 durante 2 horas (120 minutos) grabando cada 5 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de muy bajo nivel de H_2O_2 , el espectro del valor de absorbancia muestra que la disminución del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, es muy pequeña. Se sigue vislumbrando perfectamente el pico al cabo de los 120 minutos y el valor de la absorbancia ha bajado de forma muy leve. Se mantiene el espectro en valores cercanos a los iniciales.

Además, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, mantiene estable su valor de absorbancia desde el comienzo de la grabación hasta transcurridos 120 minutos desde el inicio, su disminución es prácticamente inapreciable, realmente muy pequeña.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 5 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

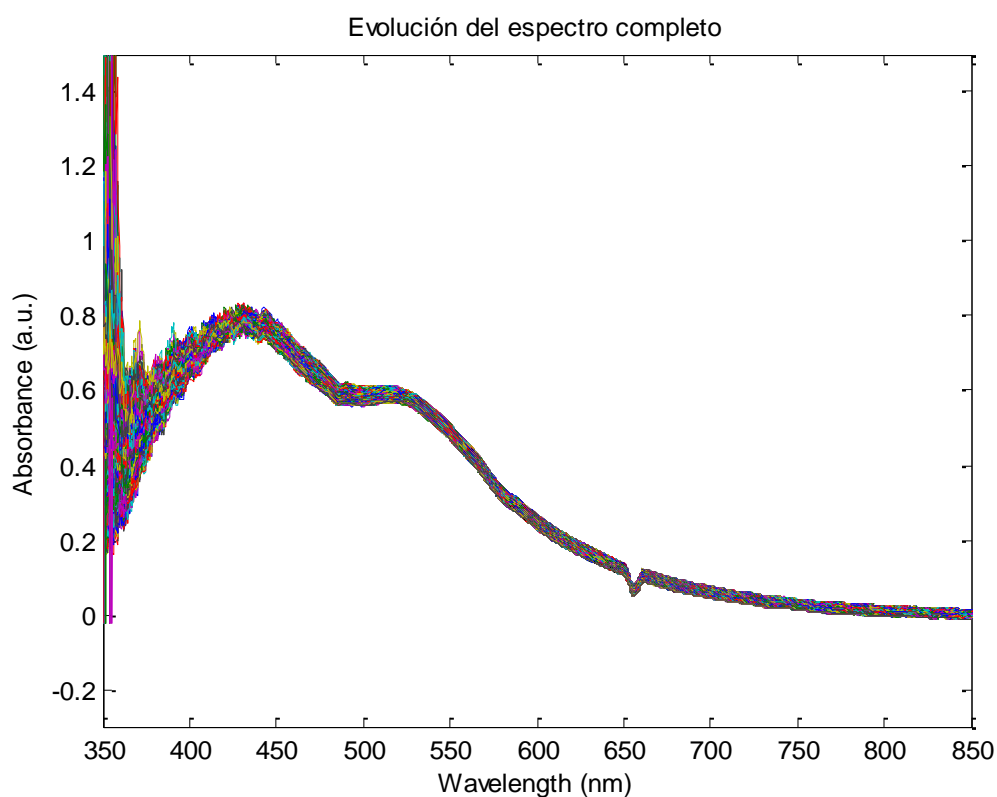


Figura 4.2.3.3.2.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 1 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 120 minutos de grabación (2 horas).

Se observa la lentísima caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración de muy bajo nivel (1 ppm) de H₂O₂.

Se visualiza que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia aproximadamente fija, manteniendo completamente estable el valor del pico de absorbancia en 535 nm.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H₂O₂, se vea una muy ligera caída del pico LSPR de las Ag-NPs, sigue apreciándose al cabo de los 120 minutos del experimento, en valores muy cercanos a los iniciales.

De igual modo se valora muy positivamente el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorbancia LSPR en 535 nm correspondiente a las Au-NPs y el hecho de que aproximadamente se mantenga invariable el valor de absorbancia, tras la inmersión en una concentración considerada de muy bajo nivel de H₂O₂ (1 ppm).

A pesar de conseguir un sensor relativamente fiable, no es el implementado como solución definitiva, puesto que se acabó consiguiendo desarrollar un dispositivo mejor, desarrollado en el siguiente apartado.

4.2.4. Recubrimiento LbL (PAH/PAA-AgNPs) + (PAH/PAA-AuNPs)

4.2.4.1. Concentración 1000 ppm H₂O₂

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 3 capas de disolución con nanopartículas de Plata, que se denominará (PAH/PAA-AgNPs)₃, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Ag-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 8 capas de disolución con nanopartículas de Oro, al que se denomina (PAH/PAA-AuNPs)₈, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un

recubrimiento LbL conjunto denominado $(\text{PAH/PAA-AgNPs})_3+(\text{PAH/PAA-AuNPs})_8$, o también llamado $(\text{AgLbL})_3+(\text{AuLbL})_8$.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 1000 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta alta concentración, el espectro del valor de absorbancia muestra de manera clara que el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, disminuye rápidamente en cuestión de pocos segundos. Se acaba difuminando casi por completo al cabo de los 10 minutos, aunque se intuye muy ligeramente su presencia.

Por el contrario, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, se distingue claramente a pesar de haber bajado su valor de absorbancia en aproximadamente 0,25 unidades.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

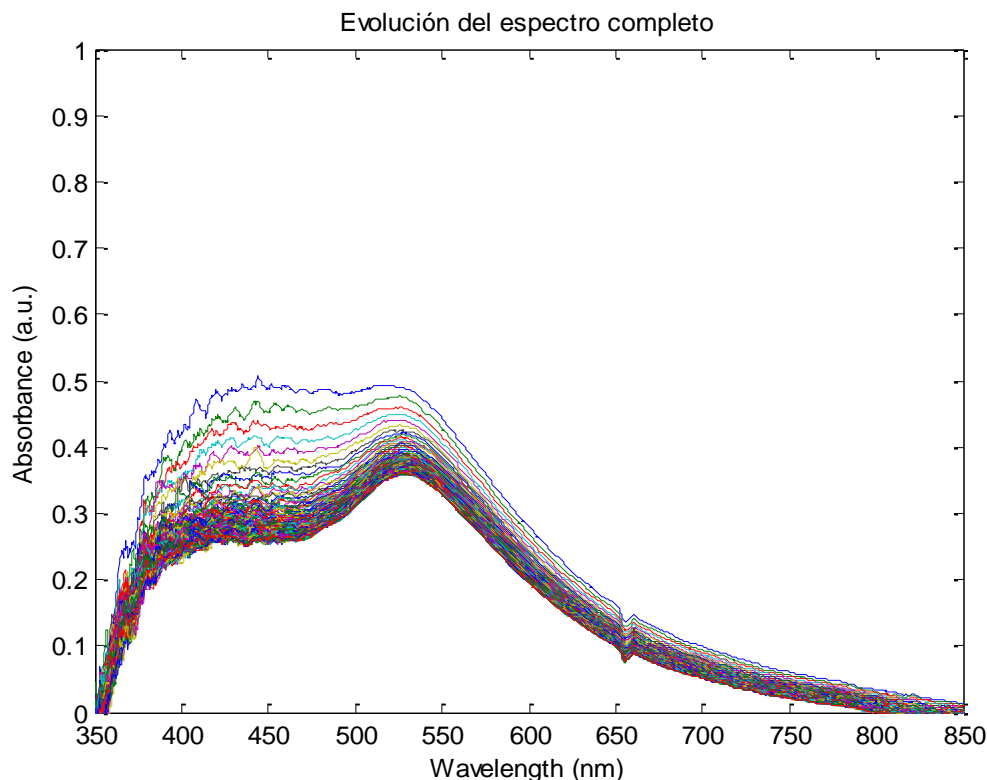


Figura 4.2.4.1.1.: Evolución del espectro de absorción desde el instante inicial de la inmersión en 1000 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la rápida caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al veloz proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una alta concentración (1000 ppm) de H_2O_2 .

Se observa que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia relativamente estable, a pesar de la caída del valor del pico de absorción en 535 nm, sí que se mantiene su forma.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una caída completa del pico LSPR de las Ag-NPs al cabo de los 10 minutos del experimento (a pesar de que se intuye levemente su presencia), tal y como se había visto en los procesos llevados a cabo sobre portas de vidrio.

Se valora de manera bastante positiva el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-

NPs, aunque disminuya el valor de absorbancia, tras la inmersión en una alta concentración de H_2O_2 (1000 ppm).

4.2.4.2. Concentración 100 ppm H_2O_2

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 3 capas de disolución con nanopartículas de Plata, que se denominará $(PAH/PAA-AgNPs)_3$, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 8 capas de disolución con nanopartículas de Oro, al que se denomina $(PAH/PAA-AuNPs)_8$, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado $(PAH/PAA-AgNPs)_3+(PAH/PAA-AuNPs)_8$, o también llamado $(AgLbL)_3+(AuLbL)_8$.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 100 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de nivel medio de H_2O_2 , el espectro del valor de absorbancia muestra la disminución del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, que tiene lugar de forma más moderada, resultando considerable al cabo de unas pocas decenas de segundos. Se sigue apreciando aunque de forma ligera, al cabo de los 10 minutos.

Por el contrario, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, se distingue claramente a pesar de haber bajado su valor de absorbancia en un valor inferior a 0,1 unidades.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

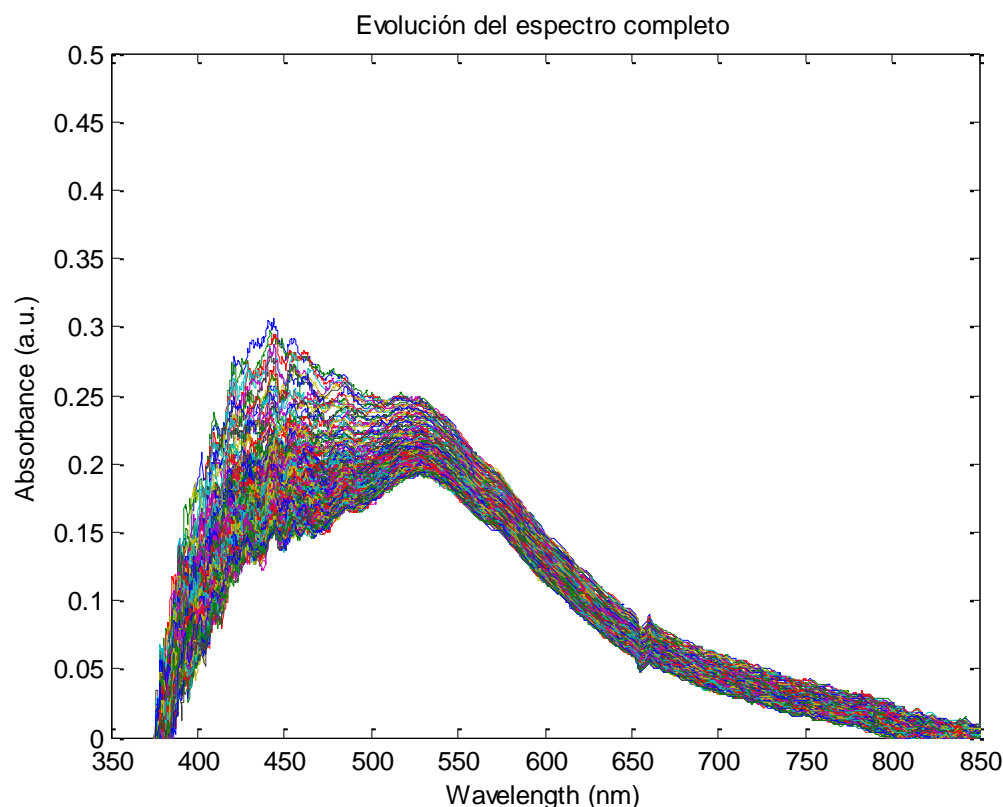


Figura 4.2.4.2.1.: Evolución del espectro de absorción desde el instante inicial de la inmersión en 100 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la caída más moderada del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración de nivel medio (100 ppm) de H_2O_2 .

Se observa que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia relativamente estable, a pesar de la caída del valor del pico de absorción en 535 nm, sí que se mantiene su forma.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una caída del pico LSPR de

las Ag-NPs, pero sigue apreciándose al cabo de los 10 minutos del experimento, aunque sea ligeramente.

Del mismo modo se valora muy positivamente el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-NPs, aunque disminuya algo el valor de absorción, tras la inmersión en una concentración considerada de nivel medio de H_2O_2 (100 ppm).

4.2.4.3. Concentración 10 ppm H_2O_2

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 7 capas de disolución con nanopartículas de Plata, que se denominará (PAH/PAA-AgNPs)₇, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 10 capas de disolución con nanopartículas de Oro, al que se denomina (PAH/PAA-AuNPs)₁₀, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado (PAH/PAA-AgNPs)₇+(PAH/PAA-AuNPs)₁₀, o también llamado (AgLbL)₇+(AuLbL)₁₀.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 10 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de nivel bajo de H_2O_2 , el espectro del valor de absorción muestra que la disminución del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, es bastante pequeña. Se sigue vislumbrando perfectamente el pico al cabo de los 10 minutos y el valor de la absorción ha bajado ligeramente (menos de 0'1).

Además, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, mantiene aproximadamente su valor de absorbancia desde el comienzo de la grabación hasta transcurridos 10 minutos desde el inicio, su disminución es muy pequeña.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

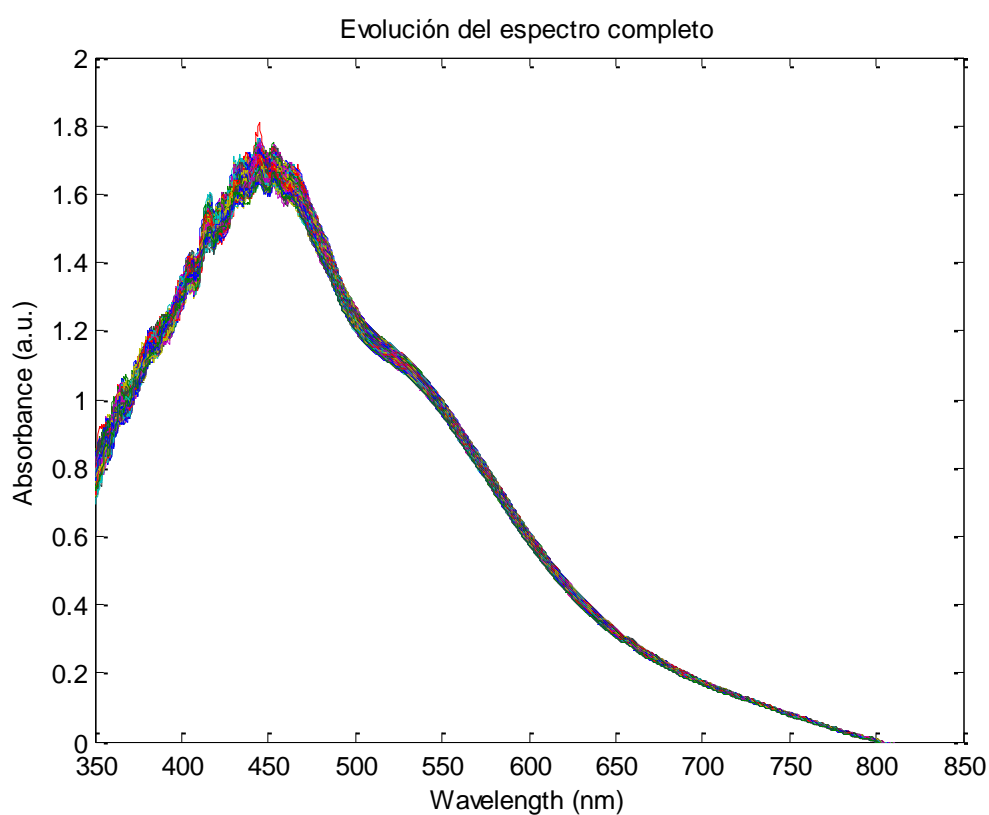


Figura 4.2.4.3.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 10 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la lentísima caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración de nivel bajo (10 ppm) de H_2O_2 .

Se observa que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia muy estable, a pesar de su pequeñísima caída del valor del pico de absorbancia en 535 nm (casi irrelevante), manteniendo perfectamente su forma.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una ligera caída del pico LSPR de las Ag-NPs, sigue apreciándose al cabo de los 10 minutos del experimento, en valores bastante cercanos a los iniciales.

Del mismo modo se valora muy positivamente el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorbancia LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-NPs, aunque disminuya de manera muy leve el valor de absorbancia (valores finales muy cercanos a los iniciales, tras la inmersión en una concentración considerada de nivel bajo de H_2O_2 (10 ppm).

4.2.4.4. Concentración 1 ppm H_2O_2

Realizando en primer lugar un recubrimiento LbL de 7 capas de disolución con nanopartículas de Plata, que se denominará (PAH/PAA-AgNPs)₇, sumergiendo para la primera capa la fibra en PAA-AgNPs durante 15 minutos para facilitar la impregnación de las Ag-NPs según lo relatado en el capítulo tres y para el resto de capas la inmersión de la fibra para cada una de ellas en PAA-AgNPs tendrá una duración de 5 minutos. Posteriormente, tras la finalización del recubrimiento LbL correspondiente a las Au-NPs, se realiza un recubrimiento LbL de 10 capas de disolución con nanopartículas de Oro, al que se denomina (PAH/PAA-AuNPs)₁₀, sumergiendo para cada capa la fibra en PAA-AuNPs durante 5 minutos de acuerdo a lo comentado en el capítulo 3, creando un recubrimiento LbL conjunto denominado (PAH/PAA-AgNPs)₇+(PAH/PAA-AuNPs)₁₀, o también llamado (AgLbL)₇+(AuLbL)₁₀.

Se obtienen 2 picos correspondientes a las bandas de absorción LSPR de las Au-NPs y de las Ag-NPs, situados en 535 nm y 435 nm respectivamente.

Posteriormente se somete la fibra a una inmersión en 1 ppm de H_2O_2 durante 10 minutos grabando cada 2 segundos su espectro.

A continuación se puede ver que para esta concentración de muy bajo nivel de H_2O_2 , el espectro del valor de absorbancia muestra que la disminución del pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Plata (Ag-NPs) en torno a 435 nm de longitud de onda, es muy pequeña. Se sigue vislumbrando perfectamente el pico al cabo de los 10 minutos y el valor de la absorbancia ha bajado de forma muy leve. Se mantiene el espectro en valores cercanos a los iniciales.

Además, el pico correspondiente a la banda de absorción LSPR de las nanopartículas de Oro (Au-NPs) en torno a 535 nm de longitud de onda, mantiene de manera casi perfecta su valor de absorbancia desde el comienzo de la grabación hasta transcurridos 10 minutos desde el inicio, su disminución es prácticamente inapreciable.

Se ha preferido mostrar la evolución temporal en tiempo real, que no haber reflejado el espectro en el instante inicial y final respectivamente, para de este modo observar las grabaciones realizadas cada 2 segundos a lo largo del proceso. Se busca con esto tener una caracterización más real del proceso.

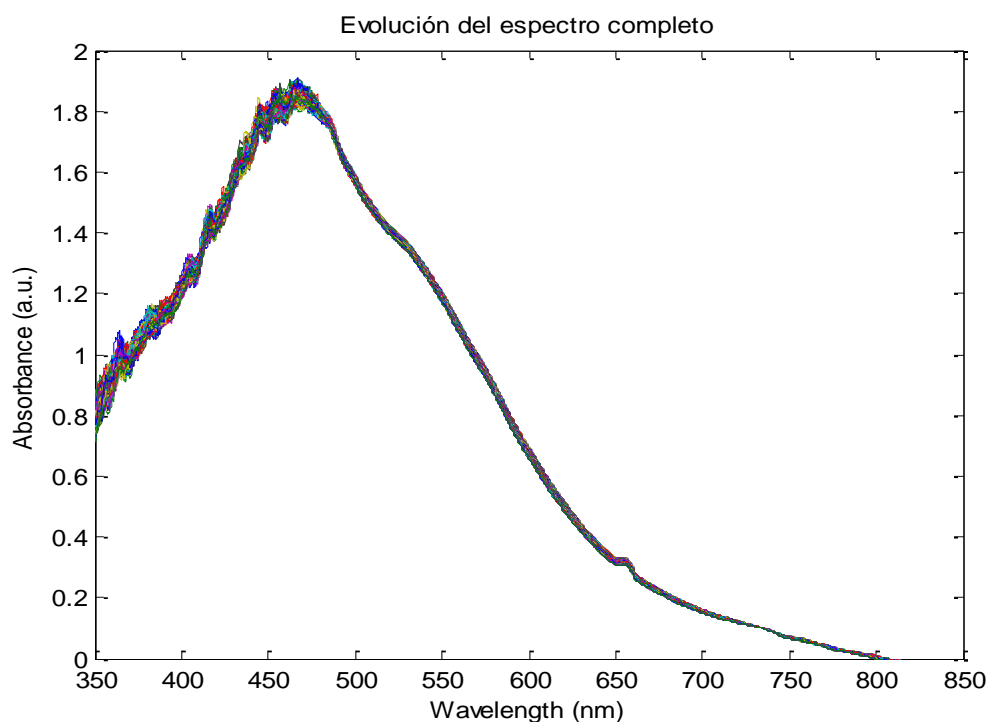


Figura 4.2.4.4.1.: Evolución del espectro de absorbancia desde el instante inicial de la inmersión en 1 ppm de H_2O_2 hasta el instante final de 10 minutos de grabación.

Se observa la lentísima caída del pico LSPR de las Ag-NPs, debida al proceso de oxidación de las mismas al entrar en contacto con una concentración de muy bajo nivel (1 ppm) de H_2O_2 .

Se visualiza que las Au-NPs han sido capaces de crear una referencia relativamente fija, manteniendo completamente estable el valor del pico de absorbancia en 535 nm.

Agrada el hecho de apreciar que al producirse esta reacción al entrar en contacto la parte que contiene el recubrimiento LbL con el H_2O_2 , se vea una muy ligera caída del pico LSPR de las Ag-NPs, sigue apreciándose al cabo de los 10 minutos del experimento, en valores muy cercanos a los iniciales.

Del mismo modo se valora muy positivamente el mantenimiento de la forma del pico correspondiente a la banda de absorbancia LSPR en 535 nm que pertenece a las Au-NPs y el hecho de que aproximadamente se mantenga invariable el valor de absorbancia, tras la inmersión en una concentración considerada de muy bajo nivel de H_2O_2 (1 ppm).

4.2.4.5. Comentario acerca de algunas pruebas muy relevantes realizadas para distintas concentraciones de H_2O_2

Con la finalidad de crear un sensor de fibra óptica más robusto, se fabricó un sensor basado en la inmovilización de ambos tipos de nanopartículas metálicas (Plata y Oro). En este caso, el número de bicapas (PAH/PAA+AgNPs) y (PAH/PAA+AuNPs) para ambos apilamientos LbL fue ajustado con el propósito de obtener una combinación que hiciera visible ambos picos LSPR (Plata y Oro) en el recubrimiento combinado.

Los apilamientos LbL con menos bicapas dan lugar a sensores de fibra óptica menos sensibles y los apilamientos con más bicapas muestran un exceso de pérdidas ópticas de los recubrimientos haciendo más difícil la monitorización de ambas bandas de absorción LSPR.

En la siguiente figura (4.2.4.5.1.) se muestra el crecimiento de las películas LbL después de una adición inicial de 3 bicapas de únicamente Ag-NPs (parte izquierda), denominadas (AgLbL)₃, y seguidamente un segundo apilamiento de 8 bicapas de Au-

NPs (parte derecha) sobre las bicapas previas de Ag-NPs, tomando el conjunto el nombre $(\text{AgLbL})_3+(\text{AuLbL})_8$, respectivamente.

La respuesta óptica experimental muestra claramente las bandas LSPR que fueron ajustadas usando perfiles Gaussianos combinados con la sustracción de la línea base LbL relacionada con la contribución de los polielectrolitos (PAH, PAA) procesados empleando Matlab®.

La figura 4.2.4.5.1. muestra la buena correspondencia entre los datos experimentales y el modelo apropiado, siendo posible apreciar la contribución aislada de las bandas de absorción para las Ag-NPs centrada en 427 nm (azul punteado) y para las Au-NPs centrada en 541 nm (rojo punteado), de forma respectiva.

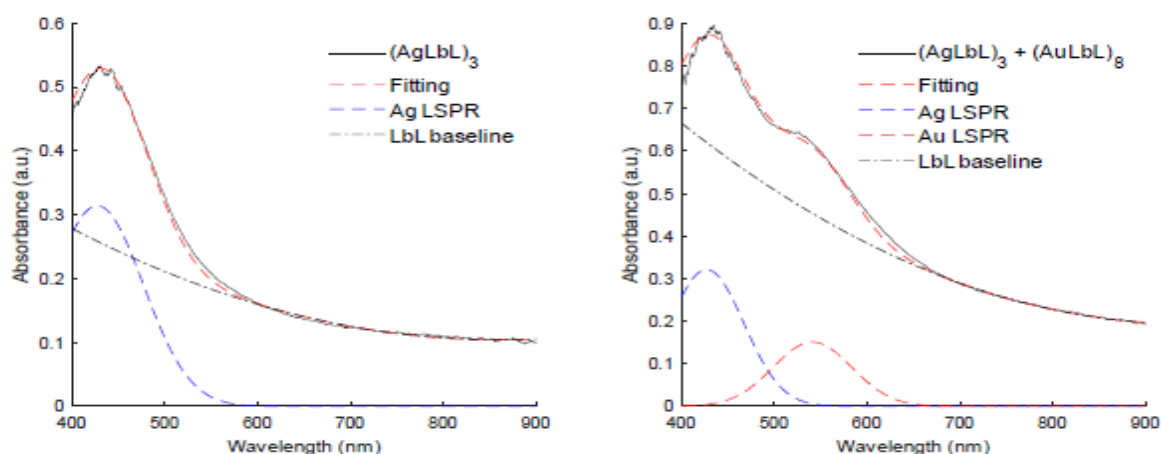


Figura 4.2.4.5.1.: Adsorción secuencial LbL del recubrimiento sensible en el núcleo de la fibra óptica.

Izquierda: Absorbancia del recubrimiento $(\text{PAH}/\text{PAA}+\text{AgNPs})_3$. Se muestra el modelado de la banda

LSPR para la Plata usando un perfil Gaussiano. **Derecha:** Absorbancia del recubrimiento

$(\text{PAH}/\text{PAA}+\text{AgNPs})_3+(\text{PAH}/\text{PAA}+\text{AuNPs})_8$. Es claramente visible la contribución LSPR de ambos apilamientos de nanopartículas metálicas.

Una vez se confirmó la contribución de ambas bandas LSPR en las películas LbL, el siguiente paso fue analizar su reactividad correspondiente al sumergirse en distintas concentraciones de H_2O_2 (10, 100 y 1000 ppm), como se puede apreciar en la figura 4.2.4.5.2.. En esta figura, la variación de la máxima absorbancia relacionada con las bandas de absorción LSPR en función del tiempo de exposición (600 segundos) está representada para ambas bandas LSPR (Plata y Oro), la banda correspondiente al

máximo LSPR de las Ag-NPs se refleja en azul y el máximo LSPR para las Au-NPs viene en rojo.

La banda LSPR asociada a las Au-NPs se mantiene prácticamente en el mismo máximo de absorbancia para todas las concentraciones de H_2O_2 , mientras que la absorbancia mínima de las Ag-NPs se decreta en una alta magnitud al aumentar la concentración analizada.

Estos resultados experimentales muestran que la señal LSPR de las Au-NPs puede ser utilizada como una referencia estable, con el propósito de obtener un estimador de medida diferencial que sea perceptiblemente más robusto que los medidores simples típicos basados únicamente en la intensidad.

Adicionalmente, la disminución del máximo LSPR correspondiente a la Plata tiene lugar en una tasa que depende claramente de la concentración de Peróxido de Hidrógeno, de hecho para 100 ppm y 1000 ppm el tiempo de respuesta es menor de 1 minuto, mientras que para las concentraciones más bajas (1 ppm, 10 ppm) lleva más de 10 minutos. Parece que la degradación de las nanopartículas de Plata es más lenta y no ha alcanzado su máximo durante el tiempo de exposición de 10 minutos y este hecho sugiere que la sensibilidad de estos dispositivos ópticos se puede mejorar con el simple hecho de extender su tiempo de inmersión.

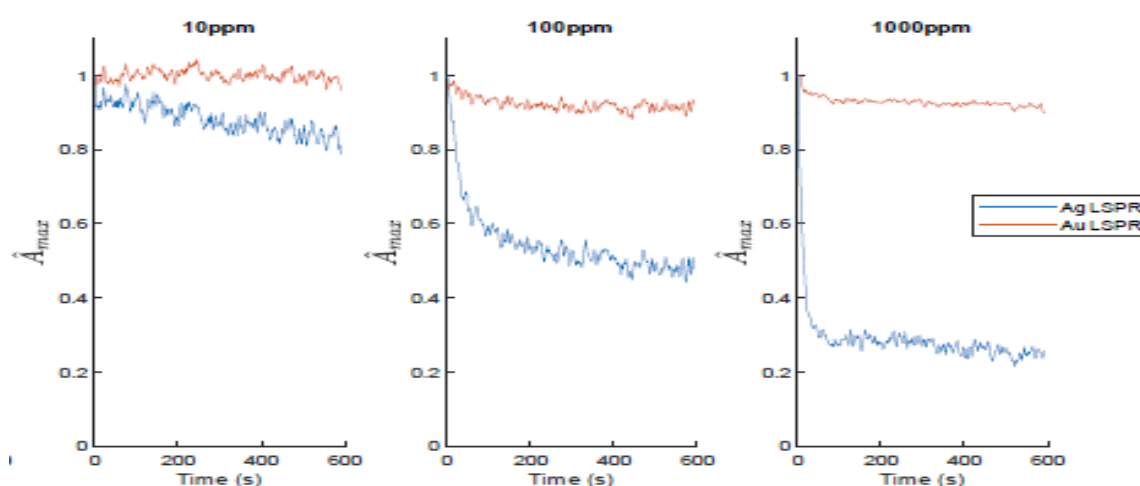


Figura 4.2.4.5.2.: Exposición secuencial de los sensores de fibra óptica a concentraciones específicas de H_2O_2 de 10 ppm (izquierda), 100 ppm (centro) y 1000 ppm (derecha), mostrando la banda LSPR de las Ag-NPs (en azul) y la banda LSPR de las Au-NPs (en rojo), respectivamente.

En este trabajo, la variable de medición propuesta es la diferencia entre los picos normalizados de las bandas de absorción LSPR de las Ag-NPs y de las Au-NPs. La naturaleza diferencial de este indicador lo hace robusto contra perturbaciones ópticas externas que afectan a la intensidad del espectro completo, y es útil para propósitos de detección de Peróxido de Hidrógeno, ya que la banda LSPR de las Au-NPs es lo suficientemente estable para ser utilizada como referencia óptica en tiempo real.

En la figura 4.2.4.5.3. Se representa la evolución del indicador seleccionado (la diferencia entre la máxima absorbancia normalizada de la banda LSPR de las Ag-NPs y de las Au-NPs, mostrando un comportamiento muy similar al del sensor anteriormente presentado basado en un recubrimiento con únicamente Ag-NPs (Figura 4.2.2.5.2.).

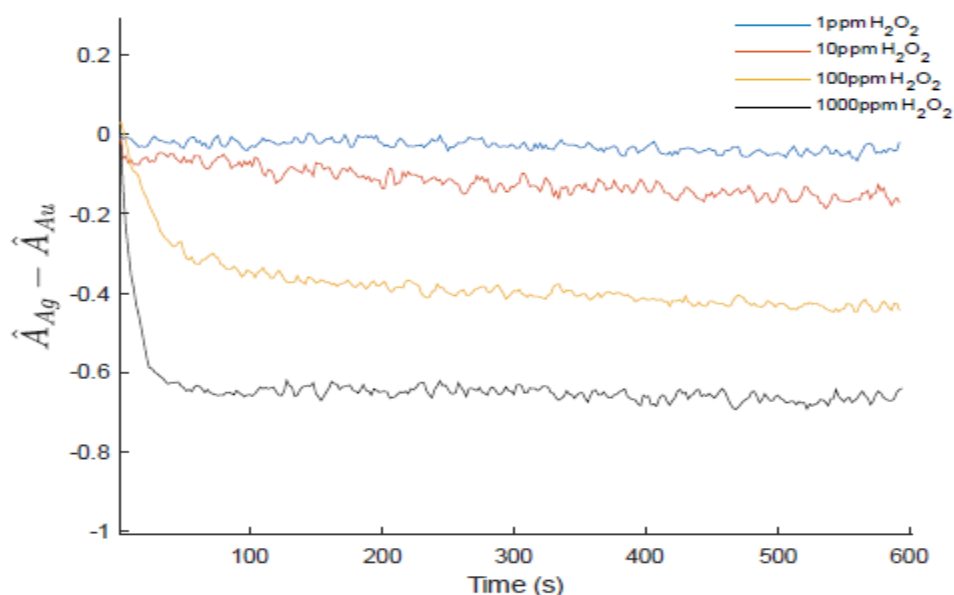


Figura 4.2.4.5.3.: Respuesta temporal de la diferencia entre la banda de absorción LSPR normalizada de las Ag-NPs y de las Au-NPs. La respuesta de este indicador es muy similar a la lectura directa de la banda LSPR máxima de las Ag-NPs mostrada en la Figura 4.2.2.5.2. para un recubrimiento sensitivo simple basado únicamente en Ag-NPs.

Las curvas de respuesta muestran una desviación estándar en magnitud de 0,0113 en unidades normalizadas, la cual proporciona un nivel de detección (LOD, no confundir con nivel de desarrollo) de 2,7 ppm, el cual es comparable al de muchos de los trabajos presentes en la bibliografía.

Sin embargo, el empleo de este indicador final autorreferenciado muestra un comportamiento muy robusto en comparación con otros enfoques.

Como se comentó previamente es muy común en este tipo de sensores de fibra óptica basados en el nivel de intensidad, que la respuesta óptica sea estudiada tomando la referencia óptica al principio del experimento. La diferencia natural del indicador propuesto ayuda a mantener la integridad de la señal incluso en situaciones difíciles, en las cuales las condiciones experimentales han sido alteradas durante las mediciones.

En la figura 4.2.4.5.4., se muestra una prueba de robustez investigando dos sensores al mismo tiempo. Durante el experimento, en un instante de tiempo (297 segundos), se ha aflojado a propósito un conector óptico para inducir una pérdida óptica (de alrededor del 30%) que simula un cambio drástico en las condiciones ópticas del experimento. En la figura 4.2.4.5.4.a) se muestra la variación de la intensidad de luz acoplada a los sensores de fibra óptica. En el gráfico mostrado en la figura 4.2.4.5.4.b), puede observarse que la respuesta óptica del sensor LbL elaborado únicamente con Ag-NPs sufre una variación significativa concediendo al final del experimento una lectura incorrecta de la concentración de Peróxido de Hidrógeno, ya que solamente se basa en la intensidad de la señal de absorbancia. En la figura 4.2.4.5.4.c), se muestra la medida diferencial disponible en el recubrimiento LbL mixto con revestimientos de Ag-NPs y Au-NPs se visualiza claramente que la información contenida en dicho indicador permanece consistente incluso durante la ocurrencia del evento relatado de un 30% de pérdida óptica al aflojar de manera premeditada los conectores ópticos, y la lectura de la concentración de Peróxido de Hidrógeno al final del experimento casi no se ve afectada por la modificación de las condiciones experimentales.

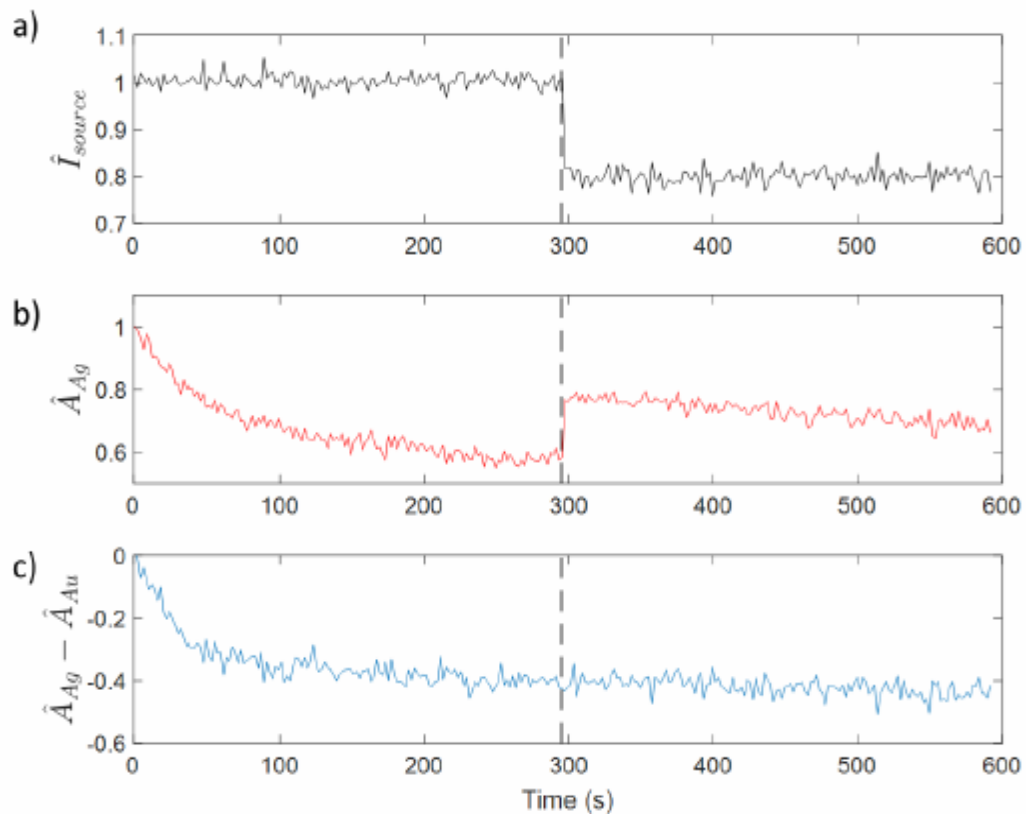


Figura 4.2.4.5.4.: a) Intensidad de luz suministrada por la fuente de luz en los sensores. En el instante correspondiente a 297 segundos (línea punteada vertical), se suelta el conector óptico a propósito con la finalidad de reducir un 30% la luz que llega desde la fuente. **b)** Respuesta del sensor AgLbL. Se ve claramente cómo la variación de la fuente afecta a la señal, proporcionando una lectura incorrecta de la concentración de H_2O_2 . **c)** Evolución del indicador diferencial del recubrimiento sensitivo de AgLbL+AuLbL. La señal se mantiene casi intacta en el caso del sensor autorreferenciado, incluso con grandes variaciones en el nivel de luz que llega desde la fuente.

Tras lo comentado, se comprueba con satisfacción que se ha logrado cumplir el objetivo inicial del proyecto. Se ha conseguido realizar con éxito la implementación de un sensor de fibra óptica autorreferenciado.

5. CONCLUSIONES, OTRAS CONSIDERACIONES Y LÍNEAS FUTURAS

Conclusiones:

En este trabajo, un sensor de fibra óptica simple y robusto se ha presentado para la detección de pequeñas concentraciones de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) que es un agente patológico presente en una amplia variedad de mecanismos para evaluar daños y desajustes en el organismo. El nanoensamblado Layer-by-Layer ha sido empleado como una herramienta para la elaboración de nanorecubrimientos sensibles en el núcleo de la fibra óptica debido a que esta técnica de nanofabricación hace posible la inmovilización de dos tipos diferentes de nanopartículas metálicas como son las Ag-NPs (Plata) y las Au-NPs (Oro) en las películas LbL multicapa.

La presencia de ambos tipos de nanopartículas es de gran interés para aplicaciones biosensoras porque muestra interesantes propiedades ópticas inherentes a sus bandas de absorción LSPR, mostrando una diferencia en sensibilidad reseñable para el análisis para la concentración en estudio. De acuerdo a esto, después de exponer a diferentes concentraciones de H_2O_2 , la banda LSPR asociada a las Au-NPs se mantiene estable muy cerca del mismo máximo de absorbancia para todas las concentraciones de H_2O_2 , mientras que la absorbancia máxima de las Ag-NPs se decrementa en una alta magnitud conforme la concentración de H_2O_2 se va incrementando.

Para este proyecto se propone una estimación diferencial de las respuestas de los sensores de fibra óptica que proporciona una referencia estable en tiempo real que puede ser extraída directamente a partir de la respuesta espectral del sensor de fibra óptica. Esta medición diferencial autorreferenciada muestra una extraordinaria robustez, incluso si se producen cambios experimentales bruscos durante las mediciones, lo que le hace virtualmente inmune a las fluctuaciones de la fuente de luz o a movimientos en el montaje preparado con fibra óptica.

El límite de detección (LOD) estimado es 2'7 ppm de Peróxido de Hidrógeno.

Otras consideraciones:

Para facilitar la impregnación del recubrimiento LbL en el núcleo de la fibra óptica se debe trabajar con disoluciones frescas, es decir recién elaboradas, puesto que aunque se protejan las disoluciones con nanopartículas de Plata y Oro con papel de aluminio, para que no incida sobre ellas la luz solar, en cuestión de muy pocos días (2 días a partir de la fecha de elaboración) los compuestos se degradan y es necesario aumentar considerablemente el número de capas LbL para conseguir un recubrimiento de características similares. Si con 3 capas de cada tipo de nanopartículas era suficiente para alcanzar cierto nivel de absorbancia en el pico LSPR el primer día, 2 días más tarde se necesitaban al menos 6 capas para conseguir un recubrimiento de similares características.

Además, se observó que el PH de los distintos polielectrolitos (PAH, PAA con Ag-NPs o con Au-NPs) se debía ajustar a 7.0 para conseguir una correcta impregnación del recubrimiento en la fibra óptica, no dando resultado el ajuste a PH 9.0 que se probó al comienzo. En los portas de vidrio sin embargo, era indiferente realizar el ajuste a PH 7.0 ó 9.0, puesto que se conseguía una correcta impregnación en ambos casos.

El sensor autorreferenciado desarrollado ha servido como base para la realización de un artículo de investigación completo que ha sido enviado en su versión previa, a falta de algunas modificaciones, para su posible publicación en una revista internacional con índice de impacto. Han tomado parte en su elaboración los Sres. D. Javier Goicoechea Fernández, D. Pedro José Rivero Fuente y D. Francisco Javier Arregui San Martín.

Líneas futuras:

Una vez presentado el sensor actual, se podría actualizar el estudio del mismo, consiguiendo un sensor estándar (para su elaboración en serie) con un nivel de absorbancia en sus picos determinado aplicando las capas que sean necesarias con disoluciones frescas de polielectrolitos recién elaboradas, sometiéndolas a concentraciones de Peróxido de Hidrógeno de entre por ejemplo, 3 ppm y 100 ppm incrementadas en una unidad para cada caso. Así se obtendría una representación fiel de cada concentración caracterizada de forma exacta.

También se podría insistir para tratar de conseguir un nivel de detección por debajo de 27 ppm que es el actual, por ejemplo.

Eso sin dejar de lado emplear otras técnicas en lugar de Layer-by-Layer, como pueden ser el sol-gel y el electro-spinning.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Lee, B. Review of the Present Status of Optical Fiber Sensors. *Opt. Fiber Technol.* **2003**, *9*, 57-79.
2. Wolfbeis, O. S. Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 3269-3284.
3. Tabner, B. J.; Turnbull, S.; El-Agnaf, O.; Allsop, D. Formation of hydrogen peroxide and hydroxyl radicals from A β and α -synuclein as a possible mechanism of cell death in Alzheimer's disease and Parkinson's disease. *Free Radical Bio Medicine* **2002**, *32*, pp. 1076-1083.
4. Zhao, J.; Yan, Y.; Zhu, L.; Li, X.; Li, G. An amperometric biosensor for the detection of hydrogen peroxide released from human breast cancer cells. *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, *41*, pp.815
5. Purdey, M.S., Thompson, J.G., Monro, T.M., Abell, A.D., Schartner, E.P. A Dual Sensor for pH and hydrogen peroxide using polymer-coated optical fibre tips. *Sensors* **2015**, *15*(12), pp. 31904-31913.
6. Khorami, H.A., Botero-Cadavid, J.F., Wild, P., Djilali, N. Spectroscopic detection of Hydrogen peroxide with an optical fiber probe using chemically deposited Prussian blue. *Electrochimica Acta* **2014**, *115*, pp. 416-424.
7. Hu, X., Tao, S. An optical fiber H₂O₂-sensing probe using a titanium(IV) oxyacetylacetonate immobilized nafion coating on an bent optical fiber probe. *IEEE Sensors Journal* **2011**, *11*(9), 5708163, pp. 2032-2036.
8. Zamarreno, C. R.; Matias, I. R.; Arregui, F. J. Nanofabrication Techniques Applied to the Development of Novel Optical Fiber Sensors Based on Nanostructured Coatings. *IEEE Sensors J.* **2012**, *12*, 2699-2710.
9. Zhang, X., Wu, Z., Liu, F., Fu, Q., Chen, X., Xu, J., Zhang, Z., Huang, Y., Tang, Y., Guo, T., Albert, J. Hydrogen peroxide and glucose concentration measurement using optical fiber grating sensors with corrodible plasmonic nanocoatings. *Biomedical Optics Express* **2018**, *9*(4), pp. 1735-1744.
10. Bhatia, P., Yadav, P., Gupta, B.D. Surface plasmon resonance based fiber optic hydrogen peroxide sensor using polymer embedded nanoparticles. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, *182*, pp. 330-335.
11. Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **1997**, *277*, 1232-1237.
12. Richardson, J. J.; Björnmalm, M.; Caruso, F. Technology-Driven Layer-by-Layer Assembly of Nanofilms. *Science* **2015**, 348.
13. Botero-Cadavid, J.F., Brolo, A.G., Wild, P., Djilali, N. Detection of hydrogen peroxide using an optical fiber-based sensing probe. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, *185*, pp. 166-173.
14. Del Villar, I., Matí, I.R., Arregui, F.J., Claus, R.O. ESA-based in-fiber nanocavity for hydrogen-peroxide detection. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2005**, *4*(2), pp. 187-193.
15. Del Villar, I., Matias, I.R., Arregui, F.J., Echeverría, J., Claus, R.O. Strategies for fabrication of hydrogen peroxide sensors based on electrostatic self-assembly (ESA) method. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2005**, *108*, pp. 751-757.
16. Botero-Cadavid, J.F., Wild, P., Djilali, N. Temperature response and durability characterization of an optical fiber sensor for the detection of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta* **2014**, *129*, pp. 416-424.
17. Zan, X., Su, Z. Counterions in polyelectrolyte multilayers: A vehicle for introducing functionalities. *Thin Solid Films* **2009**, *518*(1), pp. 116-119.
18. Rivero, P.J., Goicoechea, J., Arregui, F.J. Layer-by-layer nano-assembly: A powerful tool for optical fiber sensing applications. *Sensors* **2019**, *19*(3), 683.
19. Rivero, P.J., Goicoechea, J., Urrutia, A., Matias, I.R., Arregui, F.J. Multicolor layer-by-layer films using weak polyelectrolyte assisted synthesis of silver nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* **2013**, *8*(1), pp. 1-10.
20. Sepúlveda, B., Angelomé, P.C., Lechuga, L.M., Liz-Marzán, L.M. LSPR-based nanobiosensors. *Nano Today* **2009**, *4*(3), pp. 244-251.
21. Rivero, P.J., Urrutia, A., Goicoechea, J., Matias, I.R., Arregui, F.J. A Lossy Mode Resonance optical sensor using silver nanoparticles-loaded films for monitoring human breathing. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2013**, *187*, pp. 40-44.

22. Rivero, P.J., Urrutia, A., Goicoechea, J., Arregui, F.J. Optical fiber humidity sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2012**, *73*, pp. 244-249.
23. Lee, G.-J., Shin, S.-I., Oh, S.-G. Preparation of silver dendritic nanoparticles using sodium polyacrylate in aqueous solution. *Chemistry Letters* **2004**, *33(2)*, pp. 118-119.
24. Huber, K., Witte, T., Hollmann, J., Keuker-Baumann, S. Controlled formation of Ag nanoparticles by means of long-chain sodium polyacrylates in dilute solution. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129(5)*, pp. 1089-1094.
25. Rivero, P.J., Goicoechea, J., Urrutia, A., Arregui, F.J. Effect of both protective and reducing agents in the synthesis of multicolor silver nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* **2013**, *8(1)*, pp. 1-9.
26. Rivero, P.J., Goicoechea, J., Hernaez, M., Socorro, A., Matias, I.R., Arregui, F.J. Optical fiber resonance-based pH sensors using gold nanoparticles into polymeric layer-by-layer coatings. *Microsystem Technologies* **2016**, *22(7)*, pp. 1821-1829.
27. Cobley, C.M., Skrabalak, S.E., Campbell, D.J., Xia, Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications. *Plasmonics* **2009**, *4(2)*, pp. 171-179.
28. Liz-Marzán, L.M. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir* **2006**, *22(1)*, pp. 32-41.
29. Vasileva, P., Donkova, B., Karadjova, I., Dushkin, C. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *382(1-3)*, pp. 203-210.
30. Filippo, E., Serra, A., Manno, D. Poly(vinyl alcohol) capped silver nanoparticles as localized surface plasmon resonance-based hydrogen peroxide sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2009**, *138(2)*, pp. 625-630
31. Endo, T., Yanagida, Y., Hatsuzawa, T. Quantitative determination of hydrogen peroxide using polymer coated Ag nanoparticles. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation* **2008**, *41(9)*, pp. 1045-1053.
32. Endo, T., Shibata, A., Yanagida, Y., Higo, Y., Hatsuzawa, T. Localized surface plasmon resonance optical characteristics for hydrogen peroxide using polyvinylpyrrolidone coated silver nanoparticles. *Materials Letters* **2010**, *64(19)*, pp. 2105-2108.
33. Teerasong, S., Sani, M., Numawat, P., Martchoo, A., Chompoosor, A., Nacapricha, D. A silver nanoparticle thin film modified glass substrate as a colourimetric sensor for hydrogen peroxide. *Journal of Experimental Nanoscience* **2015**, *10(17)*, pp. 1327-1335.
34. Rivero, P.J., Ibañez, E., Goicoechea, J., Urrutia, A., Matias, I.R., Arregui, F.J. A self-referenced optical colorimetric sensor based on silver and gold nanoparticles for quantitative determination of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2017**, *251*, pp. 624-631.
35. D. Yang et al., "Silver doped mesoporous silica nanoparticles based electrochemical enzyme-less sensor for determination of H₂O₂ released from live cells," *Micromachines*, vol. 10, no. 4, 2019.
36. K. Yang, Z. Yan, L. Ma, Y. Du, B. Peng, and J. Feng, "A facile one-step synthesis of cuprous oxide/silver nanocomposites as efficient electrode-modifying materials for nonenzyme hydrogen peroxide sensor," *Nanomaterials*, vol. 9, no. 4, 2019.
37. X. Hu and G. Shen, "Nonenzymatic electrochemical sensor based on PdAu nanoflowers for the detection of hydrogen peroxide," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 4057–4065, 2019.
38. V. Aroutiounian et al., "Thin-film SnO₂ and ZnO detectors of hydrogen peroxide vapors," *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 7, no. 1, pp. 281–288, 2018.
39. R. Tian et al., "Fluorometric enhancement of the detection of H₂O₂ using different organic substrates and a peroxidase-mimicking polyoxometalate," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 22, pp. 12209–12217, 2019.
40. Y.-B. Hao, D. Yuan, Y.-X. Chang, W.-J. Song, and H.-S. Wang, "Fluorescent disulfide-functional coordination polymers for sensitive detection of hydrogen peroxide," *Anal. Sci.*, vol. 34, no. 12, pp. 1379–1384, 2018.
41. S. P. Usha, A. M. Shrivastav, and B. D. Gupta, "LMR based hydrogen peroxide sensor using ZnO/Ag nanostructures," in *Optics InfoBase Conference Papers*, 2016.