

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Public University of Navarre

Electric, Electronical and Communications Engineering Department

**OPTICAL FIBER SENSORS
BASED ON THIN FILMS WITH
METALLIC NANOPARTICLES**

PhD dissertation by

María Elena Martínez Hernández

Advisors:

Dr. Javier Goicoechea Fernández

Prof. Francisco Javier Arregui San Martín

Pamplona, May 2022



Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Universidad Pública de Navarra

Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Comunicación

**SENSORES DE FIBRA ÓPTICA
BASADOS EN PELÍCULAS DELGADAS CON
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Memoria de la tesis redactada por

María Elena Martínez Hernández

Directores de tesis:

Dr. Javier Goicoechea Fernández

Prof. Francisco Javier Arregui San Martín

Pamplona, May 2022

Tesis doctoral

Sensores de fibra óptica basados en películas delgadas con nanopartículas metálicas.

Autora: María Elena Martínez Hernández

Directores: Dr. Javier Goicoechea Fernández
Prof. Francisco Javier Arregui San Martín

Tribunal nombrado para juzgar la Tesis Doctoral:

Presidente: _____

Secretario: _____

Vocal: _____

Revisores externos:

Acuerda otorgar la calificación de:

En Pamplona, a ____ de _____ de 20__

*A mi familia
y amigos*

ACKNOWLEDGEMENTS

The development of this work has been possible thanks to the Public University of Navarre (UPNA) and by the sponsoring of the Spanish Agencia Estatal de Investigación (AEI) and the European Regional Development Fund (ERDF) under the Projects TEC2016-79367-C2-2-R and PID2019-106070RB-I00.

A special thanks to the research group of Professor Christophe Caucheteur at the University of Mons (UMONS), Belgium, where a research stay was made.

AGRADECIMIENTOS

Estas son, quizás, las líneas que más difíciles se me han hecho escribir. Tal vez porque se me hace imposible transmitir todo el amor y cariño que siento por esas personas que me han impulsado a llegar hasta aquí. Nunca voy a olvidar esa sonrisa que tenían mis padres aquel 27 de enero de 2018 (cuando me despidieron en el aeropuerto), gracias a eso es que me dieron el coraje de “tirar pa’lante”, los amo mucho. Así comenzó mi nueva vida, dejando atrás a mi país y con el corazón arrugado por la familia y amigos que se quedaron. A todos ellos también les doy las gracias porque nunca me permitieron renunciar.

Ahora estoy en mi segundo hogar (Pamplona) y aquí conocí personas maravillosas que me han motivado cada día a querer quedarme. Abián, mil gracias, porque fuiste tú de alguna manera quien hizo posible que yo estuviera aquí, moviendo cielo y tierra para que entrara al grupo de sensores. Gracias por eso y por siempre sacar tiempo del que no tienes para escucharme. Patxi y Goico, más que mis tutores han sido mi apoyo, gracias por enseñarme tanto, por su paciencia, por ver resultados positivos donde yo no los veía y sobre todo por ese corazón inmenso que tienen los dos y cuidar de mí. A Pedro, que con ese dinamismo que le caracteriza confió en mí y me demostró que siempre se puede dar más. Aitor, gracias por siempre sacarme una sonrisa con las ocurrencias de Luken y por todo lo que me enseñaste.

A mi familia de Sensores, cuántos buenos recuerdos han marcado en mi memoria. Don Omar y Desi, que juntos somos los tres mosqueteros, hemos sido inseparables durante estos 4 años. Omar siempre aguantando mis berrinches de guajira y Desi como hermana mayor siempre cuidando de mí, batallando a mi lado en mis momentos más difíciles. Dina y Melanys, esas eternas tertulias que teníamos y que nos hacían olvidar que los experimentos iban mal, compañeras de baile y de risas. Mis compis de despacho (Diego, Ignacio, JJ, Aritz), que me hacían sentir como la reina del lugar, gracias chicos, por todo el apoyo que me dieron y por ser mis fieles escuderos y darme fuerzas para salir del bache. A Pablito (como cariñosamente siempre lo llamé) y a Tania, ¿cuándo nos vamos de fiesta? Tampoco olvidaré la primera caña que bebí, siempre me tomaré una contigo Nerea, que me diste el valor para querer conocer el mundo. Agradecer especialmente a Kontxi, Asier, Xabi, Frank y a Carlitos, porque verles trabajar me recordó la ilusión con la que empecé el doctorado, gracias por eso y también por los buenos momentos musicales que compartimos en el laboratorio. Gracias también a los profes Nacho, Jesús, Carlos, Ignacio y César, por los buenos consejos y motivación. No puedo olvidar a Santi, David y a Miguel, porque mi día mejoraba siempre que ustedes trataban de sacarme una sonrisa.

Tampoco puedo olvidarme de esos amigos que son familia: Inma, Blanca y Silvia, mis tres hadas madrinas, que aparecieron en momentos muy duros de mi estancia en Pamplona y ya están conmigo para siempre. Mil gracias también a Dayan, Juanjo y Osmary, por aguantarme en la convivencia y por hacer que nuestro piso fuese un hogar.

A los amigos que hice en Bélgica: Mariline, Véronique, Juan, Behnaz, Tiago, Linette, Sepehr, Fourier, Anne-Carole, Connie, Gabi (mi empanada). Nunca pensé que al final iba a querer volver a Mons y todo es gracias a ustedes, los echo de menos a todos.

Aquí cierro una etapa importante de mi vida, la cual recordaré con mucho cariño. Ahora toca seguir luchando por más.

ABSTRACT

The study of the nanoassembly of metallic nanoparticles on optical fiber has contributed to the development of sensors with greater sensitivity and efficiency. The applications that can be obtained in this field may vary depending on certain parameters such as the type of metallic nanoparticle, synthesis route, set-up or nanoassembly technique. This thesis focuses on the synthesis of metallic gold (AuNPs) and silver (AgNPs) nanoparticles and their subsequent nanoassembly in thin films using Layer-by-Layer Embedding (LbL-E) technique and the In-Situ synthesis (ISS) process, for the development of fiber optic sensors. This work is divided into three blocks. The first focuses on using the LbL-E technique to develop fiber optic plasmonic sensors for the detection of chemical parameters. Secondly, the ISS technique has been used as an alternative for fabricating a new humidity sensor device based on a Fabry-Perot interferometric cavity at the end of an optical fiber. Finally, the effects on the sensitivity of Tilted Fiber Bragg Gratings to the external refractive index when using both techniques (ISS and LbL-E) for the nanoassembly of AuNPs are compared.

RESUMEN

El estudio del nanoensamblado de nanopartículas metálicas sobre fibra óptica ha contribuido al desarrollo de sensores con mayor sensibilidad y eficiencia. Las aplicaciones que se pueden obtener en este campo pueden variar en función de ciertos parámetros como el tipo de nanopartícula metálica, ruta de síntesis, set-up o técnica de nanoensamblado. Esta tesis se centra en la síntesis de nanopartículas metálicas de oro (AuNPs) y plata (AgNPs) y su posterior nanoensamblado en películas delgadas usando las técnicas Layer-by-Layer Embedding (LbL-E) y el proceso de In-Situ Synthesis (ISS), para el desarrollo de sensores de fibra óptica. Este trabajo se encuentra dividido en tres bloques, el primero se centra en el uso de la técnica LbL-E para el desarrollo de sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de parámetros químicos. En segundo lugar, la técnica ISS se ha utilizado como alternativa para la fabricación de un nuevo dispositivo sensor de humedad basado en una cavidad interferométrica de Fabry-Perot en punta de una fibra óptica. Por último, se compara los efectos sobre la sensibilidad de los Tilted Fiber Bragg Grating (TFBG) al índice de refracción externo al utilizar ambas técnicas (ISS y LbL-E) para el nanoensamblaje de AuNPs.

Indice

Capítulo 1. Introducción.	3
1.1. Motivación y objetivos	3
1.2. Organización	6
Bibliografía.....	8
Capítulo 2. Utilización de nanopartículas metálicas para la fabricación de sensores ópticos.	11
2.1 Características de las nanopartículas metálicas.....	11
2.2 Obtención de nanopartículas metálicas y sus aplicaciones.	12
2.2.1 Síntesis de AuNPs y AgNPs.....	14
2.2.2 Nanopartículas metálicas en dispersión como método analítico.....	15
2.2.3 Sensores plasmónicos de fibra óptica.	20
2.3 Técnicas para la funcionalización de nanopartículas metálicas sobre fibra óptica para la obtención de sensores plasmónicos.	24
2.3.1 Recubrimientos de MNPs en FO mediante quimisorción.	26
2.3.2 Recubrimientos de nanopartículas metálicas mediante la técnica Layer-by-Layer.	33
2.4 Conclusiones.....	41
Bibliografía.....	42
Capítulo 3. Desarrollo de sensores plasmónicos de fibra óptica mediante la técnica de Layer-by-Layer Embedding (LbL-E) para la detección de parámetros químicos.....	54
Parte 1. Sensor plasmónico de fibra óptica para la detección de Hg^{2+}	55
3.1 Introducción.....	55
3.2 Principio de detección.	56
3.3 Estudio preliminar en dispersión.....	57
3.3.1 Síntesis de AuNPs.....	57
3.3.2 Preparación de las muestras de Hg.	57
3.3.3 Caracterización del fenómeno de amalgama en dispersión.....	58
3.4 Fabricación del sensor de fibra óptica.....	59
3.4.1 Estudio preliminar sobre sustrato de vidrio para la deposición de AuNPs.	60
3.4.2 Obtención de LSPR-AuNPs sobre fibra óptica.....	65
3.5 Detección de Hg.....	67
3.6 Regeneración del sensor.	72
3.7 Prueba de selectividad.	73
Parte II. Sensor plasmónico multiparámetro de fibra óptica para la detección de Hg^{2+} y H_2O_2	75
3.8 Introducción.....	75

3.9 Deposición de AuNPs y AgNPs en la FO mediante LbL-E.....	76
3.9.1 Síntesis de AgNPs.....	77
3.9.2 Comparación de AuNPs y AgNPs en dispersión.....	77
3.9.3 Estudio preliminar sobre sustrato de vidrio para la deposición de AuNPs y AgNPs.	78
3.9.4. Deposición de AuNPs y AgNPs sobre fibra óptica.....	82
3.9.5 Obtención de un sensor multifuncional de fibra óptica.....	84
3.10 Conclusiones.....	91
Bibliografía.....	92
Capítulo 4. Desarrollo de sensores Fabry-Perot de fibra óptica mediante la técnica <i>In Situ Synthesis</i> (ISS).....	99
4.1 Introducción.....	100
4.2 Estudio de la respuesta de interferómetros Fabry-Perot con el uso de recubrimientos poliméricos de PAH y PAA.....	102
4.3 Estudio de películas poliméricas LbL con AuNPs depositadas mediante In Situ Synthesis en sustratos de vidrio.....	108
4.4 Estudio de películas poliméricas LbL con AuNPs depositadas mediante In Situ Synthesis en punta de fibra óptica.....	112
4.5 Caracterización del sensor de fibra óptica para medidas de humedad relativa.	117
4.6 Efecto del incremento del número de ciclos de cargado y reducción (L/R).....	120
4.7 Conclusiones.....	122
Bibliografía.....	124
Capítulo 5. Estudio comparativo entre las técnicas LbL-E e ISS para la deposición de Nanopartículas de Oro sobre redes de Bragg inclinadas (TFBG).	129
5.1 Introducción.....	130
5.2 Características e inscripción de las TFBGs sobre fibra óptica.....	131
5.3 Respuesta óptica de TFBG ante la deposición de AuNPs mediante la técnica LbL-E.	134
5.4 Respuesta óptica de TFBG ante la deposición de AuNPs mediante la técnica ISS.	139
5.5 Comparación de la respuesta del sensor TFBG con AuNPs depositadas con las técnicas LbL-E e ISS frente a cambios en el índice de refracción externo.....	143
5.6 Conclusiones.....	145
Bibliografía.....	147
Chapter 6. Conclusions and future lines of research.....	151
Apéndice I. Contribuciones científicas.....	154
Glosario	155

Capítulo 1. Introducción.

1.1. Motivación y objetivos

El estudio de las nanopartículas metálicas se ha convertido en un campo prometedor, entre las mismas sobresalen las nanopartículas de metales nobles tales como el oro (Au) y la plata (Ag), las cuales han llamado la atención debido a sus propiedades ópticas dependientes del tamaño, forma, estructura, encapsulación y montaje [1], [2].

Para comprender mejor este fenómeno primero sería necesario destacar el uso de este tipo de metales nobles en películas delgadas metálicas, que hace posible apreciar la Resonancia de Plasmón Superficial (SPR), donde se aprovecha el acoplamiento de cierta radiación electromagnética incidente a un polaritón de onda superficial a lo largo de una interfaz dieléctrico-metálica. Este acoplamiento resonante ocurre bajo ciertas condiciones ópticas estrictas que incluyen la permitividad del dieléctrico y el metal, la longitud de onda incidente, el ángulo y la polarización. Dicho fenómeno es extremadamente sensible a ligeras variaciones de las propiedades ópticas de los medios, si hay algún cambio en el medio externo en el rango de varias decenas de nanómetros desde la superficie, la condición de resonancia se ve afectada y produce una señal de detección. Sin embargo, si esta resonancia ocurriera en una nanopartícula metálica en lugar de una película delgada continua de metal, la resonancia plasmónica quedaría confinada dentro de la nanopartícula, lo que daría como resultado una oscilación colectiva de los electrones, produciéndose el fenómeno de Resonancia de Plasmón de Superficie Localizada (LSPR), el cual se encuentra concentrado en el entorno de la nanopartícula, provocando una intensa banda de absorción óptica que depende mucho de los cambios en las propiedades ópticas del medio dieléctrico en el rango de unos pocos nanómetros de distancia de la superficie de la nanopartícula [3].

Este tipo de fenómeno hace que las nanopartículas metálicas sean atractivas para su uso en muchos campos como plataforma para detección ultrasensible biomolecular, etiquetado de proteínas y células, así como en diversos campos como la energía, los medicamentos y la nutrición [4].

Los estudios con este tipo de nanopartículas metálicas se vienen desarrollando desde hace años [5], [6], y el interés en su investigación permanece vigente debido a las nuevas aplicaciones que continúan surgiendo. En la actualidad, la mayoría de las aplicaciones con nanopartículas

metálicas se basan en su utilidad como indicadores colorimétricos en soluciones acuosas, principalmente debido a que sus coeficientes de extinción son de varios órdenes de magnitud superiores a los de los colorantes orgánicos, y se aprovecha el mecanismo de cambio de color que se produce debido, entre otros mecanismos, a la transición de las nanopartículas de la dispersión a la agregación [7]. En definitiva, se utilizan dichas nanopartículas metálicas en dispersión acuosa como método analítico en el que dichas dispersiones son analizadas mediante un espectrofotómetro. Debido a que este proceso de medida requiere de pasos a veces difícilmente automatizables y que resulta complejo de realizar en tiempo real, parece necesario investigar otras herramientas que permitan explotar al máximo las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas.

Una solución a lo anterior podría ser el uso de la fibra óptica como una plataforma para la detección, debido a las cualidades específicas que proporciona como son su alta sensibilidad, buena precisión, menor pérdida de datos, tamaño en miniatura, bajo costo, técnica de fabricación fácil, inmunidad a la interferencia electromagnética y capacidad de detección remota [8]. Por tal motivo, la deposición de nanopartículas metálicas sobre la fibra óptica puede abrir las puertas a un mecanismo de sensado altamente eficiente que haga posible detección de parámetros químicos, físicos y biológicos, monitorización ambiental, seguimiento de calidad de aguas, pruebas de seguridad alimentaria, detección de gases, detección de drogas o también diagnósticos médicos [9].

Sin embargo, para lograr la deposición de este tipo de materiales sobre la fibra óptica es necesario el estudio de la combinación de técnicas de fabricación tradicionales con herramientas de micro y nanofabricación más actuales, ya que se debe utilizar la técnica de recubrimiento específica que optimice el rendimiento del sensor en términos de sensibilidad, tiempo de respuesta y estabilidad [10].

En la mayoría de los casos la elección de la técnica de deposición se basa en la sencillez y reproducibilidad. Solo por mencionar algunas de ellas, en los últimos años se han reportado resultados significativos con el uso de técnicas como la de autoensamblado Layer-by-Layer (LbL) [11]–[13], evaporación térmica [14], [15], deposición química de vapor (CVD) [16], [17] o sputtering [18], [19], entre otras. Se debe tener en cuenta que muchas de ellas pueden generar ciertos inconvenientes, como es en el caso de la técnica de pulverización, la cual brinda poca uniformidad en el método de recubrimiento [20], o por citar otra de las más usadas como el

sputtering, técnica con la cual resulta compleja la deposición de la película metálica sobre toda la superficie cilíndrica de la fibra óptica. Evidentemente cada una de las técnicas presenta ventajas y limitaciones. [21], [22], y los criterios de selección de las mismas dependerán del tipo de sensor a fabricar.

Uno de los mayores retos es poder controlar la deposición de este tipo de materiales sobre la fibra óptica, por lo que es de especial interés encontrar rutas de fabricación que ofrezcan nuevos resultados en el campo de los sensores de fibra óptica con recubrimientos de nanopartículas metálicas, para esto también es necesario que los métodos que se utilicen sean de bajo costo, versátiles y de fácil implementación.

Dicho reto ha encaminado esta tesis doctoral en la aplicación de rutas de síntesis húmeda a base de agua como métodos de obtención de las nanopartículas metálicas, estudiando y explorando las técnicas Layer-by-Layer Embedding (LbL-E) e In Situ Synthesis (ISS) como métodos de deposición de dichas nanopartículas metálicas sobre fibra óptica. Aunque es importante destacar que ambas técnicas no son desconocidas, sí que se han registrado pocas evidencias de su uso sobre fibra óptica en la literatura y se dispone de muy pocos estudios previos [23]–[25].

Teniendo en cuenta lo anterior se han estudiado diferentes aplicaciones que se podrían obtener con los recubrimientos de nanopartículas metálicas sobre fibra óptica con la variación de algunos parámetros como: tipo de fibra óptica, nanopartículas metálicas (Au y Ag), técnica de deposición y configuración del set-up.

En definitiva, se han aprovechado las propiedades ópticas ya sean de absorción óptica, dispersión o plasmónicas que ofrecen este tipo de nanopartículas metálicas con el objetivo de desarrollar sensores altamente sensibles y reversibles para permitir la detección de ciertos parámetros físico químicos. También resulta imprescindible realizar un estudio comparativo entre ambas técnicas, las cuales han sido aplicadas para la deposición de las nanopartículas metálicas sobre fibras ópticas multimodo, bien en configuraciones ópticas de transmisión o de reflexión. Una vez estudiados estos recubrimientos con nanopartículas metálicas en fibras ópticas multimodo convencionales, también se aplicaron sobre estructuras de fibra óptica más complejas tales como las Tilted Fiber Bragg Gratings (TFBG) con el objetivo de estudiar su respuesta óptica y así poder optimizar la sensibilidad de las TFBGs ante cambios de índices de refracción externos.

1.2. Organización

Esta tesis está organizada de la siguiente manera. En primer lugar, en el **Capítulo 2** se presenta una revisión del estado del arte de los sensores basados en nanopartículas metálicas. Este capítulo repasa los propósitos principales del uso de nanopartículas metálicas para la detección de diferentes parámetros. También se muestran los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas y las técnicas de deposición sobre fibra óptica más utilizados.

El **Capítulo 3** se centra en el uso de dos tipos de nanopartículas metálicas (nanopartículas de oro y plata) para la detección de parámetros químicos. Para una mejor comprensión del capítulo, este se dividió en dos partes. La **primera parte** se centró en el uso de nanopartículas de oro para el desarrollo de un sensor de fibra óptica plasmónico para la detección de Hg^{2+} , mientras que en la **segunda parte** se utilizaron nanopartículas de oro y plata para el desarrollo de un sensor de fibra óptica para la detección de mercurio (II) (Hg^{2+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). En este capítulo 3 se estudia la síntesis de nanopartículas de oro y plata en función del control de ciertos parámetros como el agente encapsulante y reductor, además el capítulo se enfocó en la incorporación de estas nanopartículas metálicas en películas delgadas utilizando la técnica de nanoensamblado LbL-E y un montaje óptico en transmisión como punto de partida.

En el **Capítulo 4** se propone un nuevo método para ajustar la respuesta interferométrica de sensores de fibra óptica en reflexión del tipo Fabry-Perot. Usando la técnica ISS, es posible sintetizar nanopartículas de oro dentro de una película delgada polimérica preexistente ya depositada en el extremo de una fibra óptica. Esta técnica de post-proceso podría ajustar la respuesta óptica del dispositivo. La respuesta espectral del sensor a las variaciones de humedad relativa (HR) se estudiará como prueba de concepto.

Finalmente, en el **Capítulo 5** se compararán las dos técnicas de deposición antes mencionadas en el rango de longitudes de onda del infrarrojo cercano y en tiempo real gracias a las TFBGs. La primera técnica de recubrimiento estudiada es el LbL-E, donde las capas nanométricas de polímero-AuNPs se inmovilizan sucesivamente en la superficie de la TFBG. La segunda técnica de recubrimiento estudiada es el método ISS, en el que las AuNPs se sintetizan directamente dentro de una matriz polimérica. Estas técnicas se compararán experimentalmente para evaluar sus diferentes rendimientos de transmisión espectral. Además, también se estudiarán los efectos introducidos en la sensibilidad de la TFBG al índice de refracción externo.

A continuación, se presenta en la Figura 1.1 una gráfica resumen de la organización de esta tesis, teniendo como referencias las dos técnicas de nanoensamblado utilizadas.

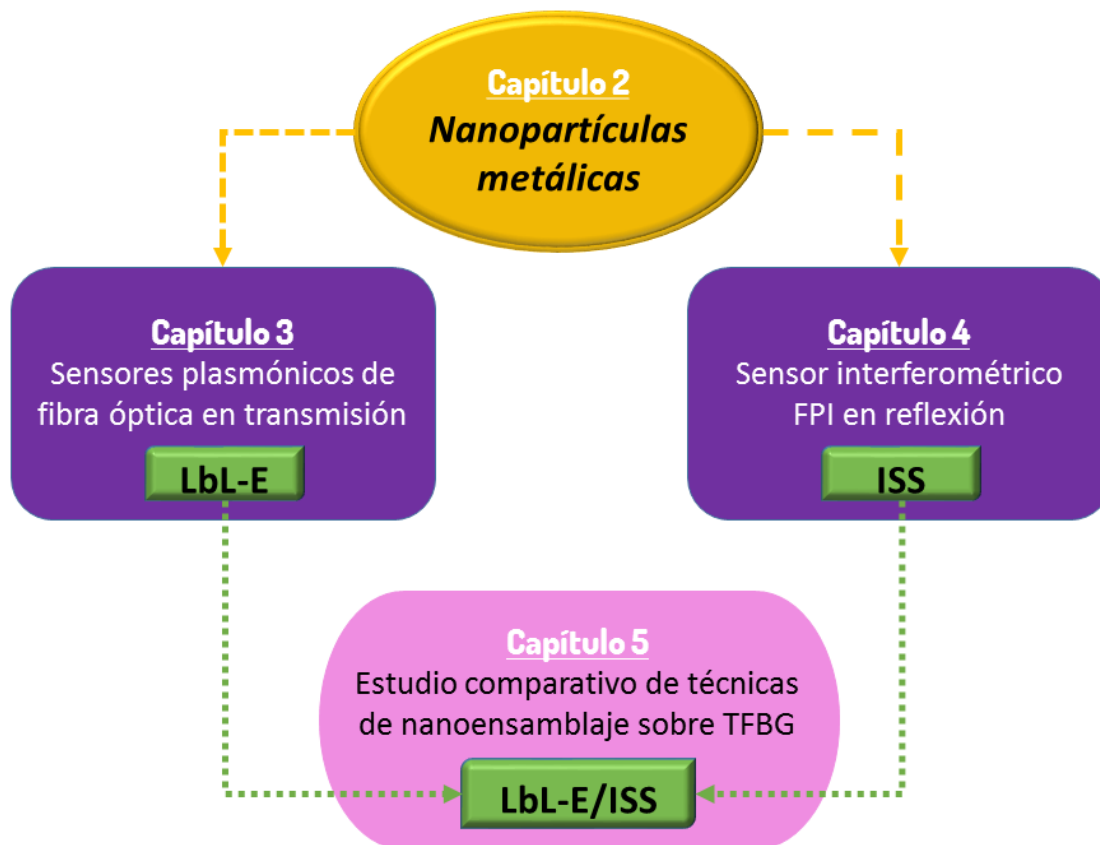


Figura 1.1 Esquema de los temas que se abordarán en la presente memoria.

Bibliografía

- [1] E. A. Coronado, E. R. Encina, and F. D. Stefani, "Optical properties of metallic nanoparticles: Manipulating light, heat and forces at the nanoscale," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4042–4059, 2011.
- [2] H. Tu, T. Sun, and K. T. Grattan, "SPR-Based Optical Fiber Sensors Using Gold–Silver Alloy Particles as the Active Sensing Material," *IEEE Sens. J.*, vol. 13, no. 6, pp. 2192–2199, 2013.
- [3] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes*, vol. 105, no. 4. 2005.
- [4] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer, and M. G. Kalaskar, "Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 53, no. July, p. 101174, 2019.
- [5] B. Fasla Macromolecula, "Heatin Partic," *J. Bi*, pp. 49–54, 2011.
- [6] M. Gh, M. Films, R. Metals, C. M. Films-cause, and S. Form, "Index slip.," vol. 203, pp. 385–420, 1904.
- [7] R. Mohammadzadeh Kakhki and M. Rakhshanipour, "Application of nanoparticle modified with crown ether in colorimetric determinations," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 8, pp. 3096–3107, 2019.
- [8] M. Chauhan and V. K. Singh, *Fiber optic plasmonic sensors based on theoretical analysis: A review*, vol. 53, no. 7. Springer US, 2021.
- [9] A. K. Sharma, A. K. Pandey, and B. Kaur, "A Review of advancements (2007–2017) in plasmonics-based optical fiber sensors," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 43, no. April, pp. 20–34, 2018.
- [10] D. Pawar and S. N. Kale, "A review on nanomaterial-modified optical fiber sensors for gases, vapors and ions," *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 4, 2019.
- [11] F. Tian, J. Kanka, S. A. Sukhishvili, and H. Du, "Photonic crystal fiber for layer-by-layer assembly and measurements of polyelectrolyte thin films," *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 20, p. 4299, 2012.

- [12] J. Goicoechea, C. R. Zamarreño, I. R. Matías, and F. J. Arregui, "Optical fiber pH sensors based on layer-by-layer electrostatic self-assembled Neutral Red," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 132, no. 1, pp. 305–311, 2008.
- [13] J. J. Richardson, M. Björnmalm, and F. Caruso, "Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms," *Science (80-.)*, vol. 348, no. 6233, 2015.
- [14] C. W. Hollars and R. C. Dunn, "Evaluation of thermal evaporation conditions used in coating aluminum on near-field fiber-optic probes," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 69, no. 4, pp. 1747–1752, 1998.
- [15] C. Weber, U. Schulz, C. Mühlig, N. Kaiser, and A. Tünnermann, "Investigation of vacuum deposited hybrid coatings of protic organic UV absorbers embedded in a silica matrix used for the UV protection of Polycarbonate glazing," *Opt. Mater. Express*, vol. 6, no. 11, p. 3638, 2016.
- [16] M. O. K. Arimi and V. A. A. Hmadi, "Graphene-based side-polished optical fiber amplifier," vol. 55, no. 36, 2016.
- [17] A. Dhar *et al.*, "Characterization of porous core layer for controlling rare earth incorporation in optical fiber," *Opt. Express*, vol. 14, no. 20, p. 9006, 2006.
- [18] C. Caucheteur, M. Loyez, Á. González-Vila, and R. Wattiez, "Evaluation of gold layer configuration for plasmonic fiber grating biosensors," *Opt. Express*, vol. 26, no. 18, p. 24154, 2018.
- [19] J. Ascorbe, J. M. Corres, F. J. Arregui, and I. R. Matias, "Humidity sensor based on bragg gratings developed on the end facet of an optical fiber by sputtering of one single material," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 5, pp. 212–219, 2017.
- [20] C. Chu, X. Hu, H. Yan, and Y. Sun, "Surface functionalization of nanostructured Cu/Ag-deposited polypropylene fiber by magnetron sputtering," *E-Polymers*, vol. 21, no. 1, pp. 140–150, 2021.
- [21] M. jie Yin, B. Gu, Q. F. An, C. Yang, Y. L. Guan, and K. T. Yong, "Recent development of fiber-optic chemical sensors and biosensors: Mechanisms, materials, micro/nano-fabrications and applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 376, pp. 348–392, 2018.
- [22] C. Elosua *et al.*, "Micro and nanostructured materials for the development of optical fibre sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 10, 2017.

[23] Goicoechea, Rivero, Sada, and Arregui, "Self-Referenced Optical Fiber Sensor for Hydrogen Peroxide Detection based on LSPR of Metallic Nanoparticles in Layer-by-Layer Films," *Sensors*, vol. 19, no. 18, p. 3872, 2019.

[24] S. Srivastava and N. A. Kotov, "Layer-by-layer (LBL) assembly with semiconductor nanoparticles and nanowires," *Semicond. Nanocrystal Quantum Dots Synth. Assem. Spectrosc. Appl.*, vol. 41, no. 12, pp. 197–216, 2008.

[25] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "A Lossy Mode Resonance optical sensor using silver nanoparticles-loaded films for monitoring human breathing," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 187, pp. 40–44, 2013.

Capítulo 2. Utilización de nanopartículas metálicas para la fabricación de sensores ópticos.

2.1 Características de las nanopartículas metálicas.

En los últimos años se ha prestado especial interés al estudio de materiales en escala nanométrica. Aunque nuestra percepción general es que los materiales pueden tener propiedades físicas constantes independientemente de su tamaño en el rango dimensional en que habitualmente trabajamos, se ha descubierto que a nanoescala pueden presentar diferentes propiedades [1]. Tal es el caso de las nanopartículas metálicas (MNPs), que se ha demostrado que poseen interesantes propiedades físico, químicas y ópticas [2], [3], lo que posibilita su aplicación en diversas áreas como la electrónica, biotecnología, cosmética, entre otras, pero sobre todo se ha ampliado su investigación en el campo de la óptica, fotónica y sensores a nanoescala debido a la obtención de fenómenos ópticos de especial interés.

Por ejemplo, cuando la luz interactúa con electrones libres dentro de nanopartículas conductoras que tienen un tamaño inferior a la longitud de onda incidente produce oscilaciones de plasmón coherentes localizadas [4] con una frecuencia resonante, lo que se conoce como resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR) [5], y depende en gran medida de la composición, el tamaño, la geometría, el entorno dieléctrico y la distancia de separación partícula-partícula de las nanopartículas.

Este fenómeno consiste en el acoplamiento de la energía fotónica de esas longitudes de onda resonantes en movimientos de las cargas eléctricas (corrientes) en las nanopartículas, disipándose esta energía acoplada, y creando una banda de absorción óptica intensa (Figura 2.1). Esta absorción colectiva de ondas de luz de nanopartículas produce un color a partir de la dispersión de las misma [6], además, la ubicación de este pico resonante en la región visible o infrarroja depende de múltiples factores como la forma, tamaño, estado de agregación, distribución o interacción de las MNPs [7], [8].

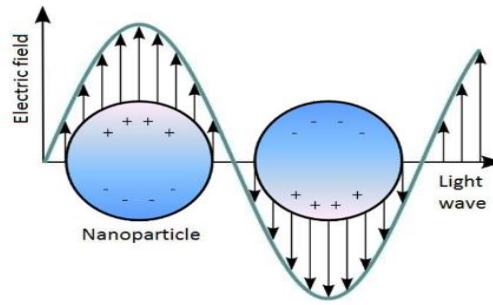


Figura 2.1 Esquema LSPR donde los electrones en las nanopartículas metálicas se encuentran en resonancia debido a los fuertes acoplamientos de la luz incidente. (Figura utilizada con los permisos de [9])

Las MNPs presentan gran flexibilidad, ya que es posible controlar su composición, estructura, tamaño, forma y propiedades ópticas durante su síntesis [10]. Además, el estudio del fenómeno LSPR que ellas generan, puede ser utilizado para detecciones biológicas y químicas mediante la transducción de cambios en el índice de refracción local mediante una medición de desplazamiento de longitud de onda, así como en la medición de cambios de intensidad en la banda de absorción. Las resonancias LSPR ofrecen ventajas adicionales como puede ser la sintonización de longitud de onda, volúmenes de detección más pequeños e instrumentación de menor costo [11], por estos motivos resulta muy tentador su uso como una herramienta de detección.

2.2 Obtención de nanopartículas metálicas y sus aplicaciones.

Es importante conocer que las MNPs presentan una alta estabilidad y un buen grado de dispersión, lo cual puede ser controlado según el método de fabricación, entre los cuales podemos encontrar métodos químicos, físicos, de deposición por vapor, reducción fotoquímica, entre otros [5]. Según la bibliografía, estas técnicas de síntesis de MNPs pueden ser clasificadas en dos grupos: “top-down” y “bottom-up” [12]. A continuación, se presentan algunas de las características de estas dos aproximaciones para la síntesis de MNPs.

“Top-Down”:

- Implica la producción de nanopartículas a partir de materiales de tamaño macro.
- Incluye métodos de síntesis físicos, con aproximaciones típicamente orientadas a ir haciendo más pequeñas las figuras que se crean (técnicas litográficas, etc.).
- Implica la producción de nanopartículas a partir de materiales de tamaño macro [12].
- Presenta la desventaja de que no se obtienen partículas uniformes de tamaños muy pequeños.

- Solo se pueden fabricar nanopartículas en dos dimensiones como por ejemplo prismas triangulares o discos, cuando se trata de partículas tridimensionales como pueden ser las esferas, se debe emplear otro tipo de técnicas [13].

“Bottom-up”:

- Implica la creación de nanopartículas a partir de átomos o distintos compuestos que actúan como precursores.
- Incluye métodos de síntesis biológicos y químicos.
- Es posible obtener partículas uniformes de diferentes formas y estructuras.

En la Figura 2.2 se puede ver de forma resumida, los métodos de producción de MNPs más utilizados [14] correspondientes a cada uno de los grupos mencionados anteriormente.

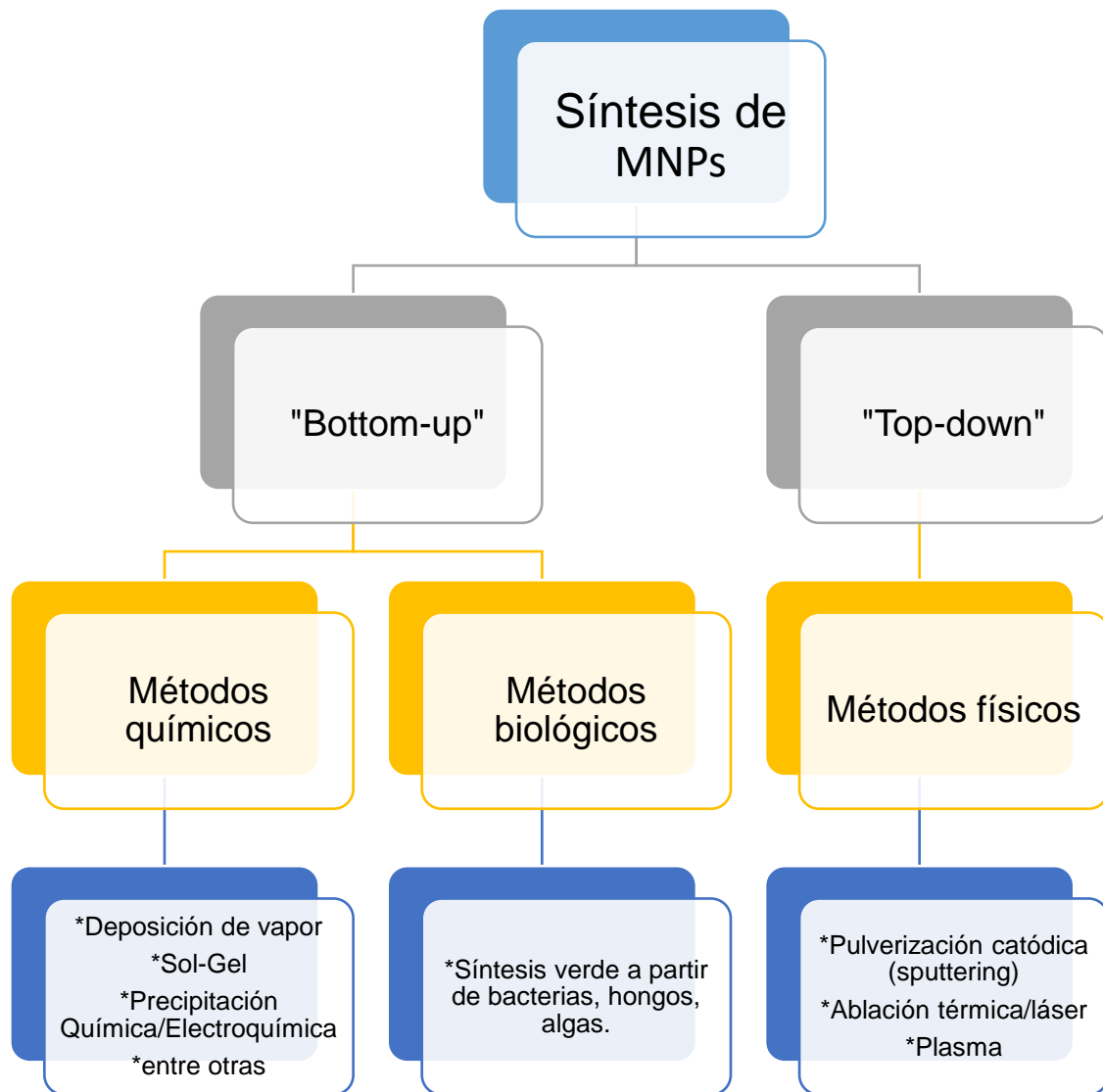


Figura 2.2 Métodos más utilizados en la producción de nanopartículas metálicas.

De los métodos mencionados en la Figura 2.2, generalmente los métodos químicos son los menos costosos y no requieren equipos o instrumentos tan específicos como en el caso de los métodos físicos [15]. Durante la síntesis de las MNPs sería un gran inconveniente su agregación, ya que generalmente se persigue la obtención de nanopartículas dispersas y no conglomerados de ellas. Por ejemplo, muchos métodos químicos de vía húmeda ofrecen la ventaja de la utilización de agentes estabilizadores que se conjugan con la superficie de la partícula y permite así facilitar la dispersión de las nanopartículas en suspensión y evitar su agregación [16].

En los últimos años, las nanopartículas de oro y plata han ganado una atención significativa debido a sus interesantes propiedades que les permite ser utilizadas en distintos campos de investigación. En los siguientes subapartados se hace referencia a la síntesis de las mismas por métodos químicos y sus posibles aplicaciones.

2.2.1 Síntesis de AuNPs y AgNPs.

El estudio de las nanopartículas de oro y plata se han intensificado en los últimos años debido a sus diversas aplicaciones en áreas como sensores biológicos y de gas, administración de fármacos y agentes antimicrobianos, así como en la biodetección, imágenes de diagnóstico y técnicas terapéuticas [17].

En el caso de las AuNPs, estas han sido utilizadas frecuentemente en los campos biomédico y biotecnológico, en radioterapia, etiquetado de detección biomolecular de proteínas, biosensores y actividad antimicrobiana [18]. Para lograr la síntesis de AuNPs primero es importante reducir el ión Au^{3+} a Au metálico. Para lograrlo se utilizan diferentes agentes reductores como el ácido cítrico y el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente aglutinante entre otros [19], [20]. Luego es importante el uso de un agente estabilizador, el cual es crucial para gestionar el crecimiento de AuNPs en términos de tamaño y forma geométrica. Los agentes estabilizadores más utilizados son ligandos de azufre o fósforo, pero también se emplean polímeros [21]. Las AuNPs pueden diferir en tamaño, forma y estructura [22]. En solución estas suelen ser color rojo vino muy vivo gracias a la intensa banda de absorción LSPR, que típicamente suele estar en el rango de los 500 nm.

Anteriormente se mencionó el uso de polímeros como agente estabilizador para las AuNPs. No se debería pasar por alto el importante papel que estos desempeñan en la síntesis de AuNPs, ya que pueden ser utilizados como espaciadores para la inmovilización de ligandos, lo cual permitirá

modificaciones en la superficie de las AuNPs. Los recubrimientos de polímero iónico también se utilizan debido a su capacidad para mejorar las interacciones electrostáticas repulsivas y mejorar la estabilidad coloidal de las superficies de AuNPs debido a sus cargas altamente abundantes. Además, un gran número de grupos funcionales reactivos contenidos en polímeros neutros y polielectrolitos después de su inmovilización proporciona muchos sitios reactivos en las superficies de AuNPs para una mayor funcionalización [23].

Las AgNPs también presentan propiedades ópticas, eléctricas y térmicas que las hacen imprescindibles en la industria con aplicaciones electrónicas, la catálisis y la fotónica. También se han empleado en sensores químicos, biológicos, en materiales biomédicos [24] y en biomarcadores [25]. Además, presentan características antimicrobianas de amplio espectro contra hongos, virus y bacterias [26].

Para la síntesis de AgNPs la reducción química también es el método más utilizado, el cual depende de un agente reductor como lo pueden ser el etilenglicol, glucosa, borohidruro de sodio (NaBH_4), entre otros, y también de un agente estabilizante como los son el oleato de sodio, polivinilpirrolidona (PVP), acetato de polivinilo, entre otros. Sin embargo, la forma y el tamaño de las AgNPs sintetizadas químicamente dependen de los componentes de la reacción así como del ajuste de ciertos parámetros de la reacción como la temperatura y el pH [27].

Sin dudas, la síntesis de estas MNPs por métodos químicos se considera simple, de bajo costo y de alto rendimiento, lo que lo hace muy útil en el campo de los sensores que utilizan la espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS) o la fluorescencia con una variedad de objetivos detectados como iones metálicos, productos químicos y objetivos biomoleculares [28]. Para comprender mejor las ventajas que brindan algunas MNPs como material de sensado, en el siguiente subapartado se hace referencia a algunas de sus aplicaciones en la detección de algunos elementos de interés.

2.2.2 Nanopartículas metálicas en dispersión como método analítico.

El uso de nanopartículas metálicas en dispersión como método analítico ha contribuido al reconocimiento y cuantificación de una amplia variedad de moléculas en muestras complejas debido a su simplicidad, rapidez y costo [29]. Su aplicación como sensor colorimétrico ha sido posible gracias a la sensibilidad que presentan para el reconocimiento selectivo y sensible de medicamentos, biomoléculas, plaguicidas y especies inorgánicas en un volumen reducido de

muestras [30]. Cabe destacar que entre la amplia variedad de MNPs estudiadas, el uso de AuNPs y AgNPs han destacado como marcadores colorimétricos prometedores para la identificación instantánea del nivel de trazas de analitos, que mostraron un cambio de color instantáneo capaz de observarse a simple vista [31].

El objetivo de esta sección es realizar una recopilación de algunas de las investigaciones más destacadas que utilizan este tipo método analítico, lo cual permitirá una mejor comprensión de las estrategias de detección en que se basan este tipo de marcadores colorimétricos que utilizan MNPs: la interacción específica de los analitos diana con ligandos de superficie de las MNPs así como el cambio significativo en la banda LSPR y su cambio de color (región visible 390-750 nm) [32]. Los trabajos referenciados se centran en el uso de las AuNPs y las AgNPs, ya que este tipo de MNPs presentan interacciones específicas entre las superficies de las nanopartículas y los analitos diana, lo que se conoce como mecanismo de agregación selectiva. Esto hace posible el reconocimiento selectivo de varias especies moleculares [33].

En la bibliografía se pueden encontrar múltiples aplicaciones para este tipo de MNPs como sensores, los cuales pueden basar su método de detección en los métodos colorimétricos o bien basarse en el fenómeno LSPR, entre otros. En el caso de los colorimétricos se podría decir que juegan un papel importante porque son rentables, fáciles de operar, rápidos y accesibles para las pruebas in situ. En el caso de los que se basan en el fenómeno LSPR, es importante destacar que estos generan señales visualmente reconocibles, son bastante simples y fáciles de usar.

Este tipo de sensores han desempeñado un papel importante en la detección de metales pesados, agentes químicos, tóxicos, aniones, etc. En el caso de las AuNPs, su comportamiento colorimétrico está relacionado en gran medida con el tamaño de partícula, la forma, la geometría, el índice de refracción del medio, la distancia entre partículas y el estado de agregación en solución. Cualquier cambio en estos parámetros cambia la frecuencia de resonancia de la resonancia plasmónica (Figura 2.3), afectando el color (longitud de onda) y la intensidad de la banda plasmónica [34].

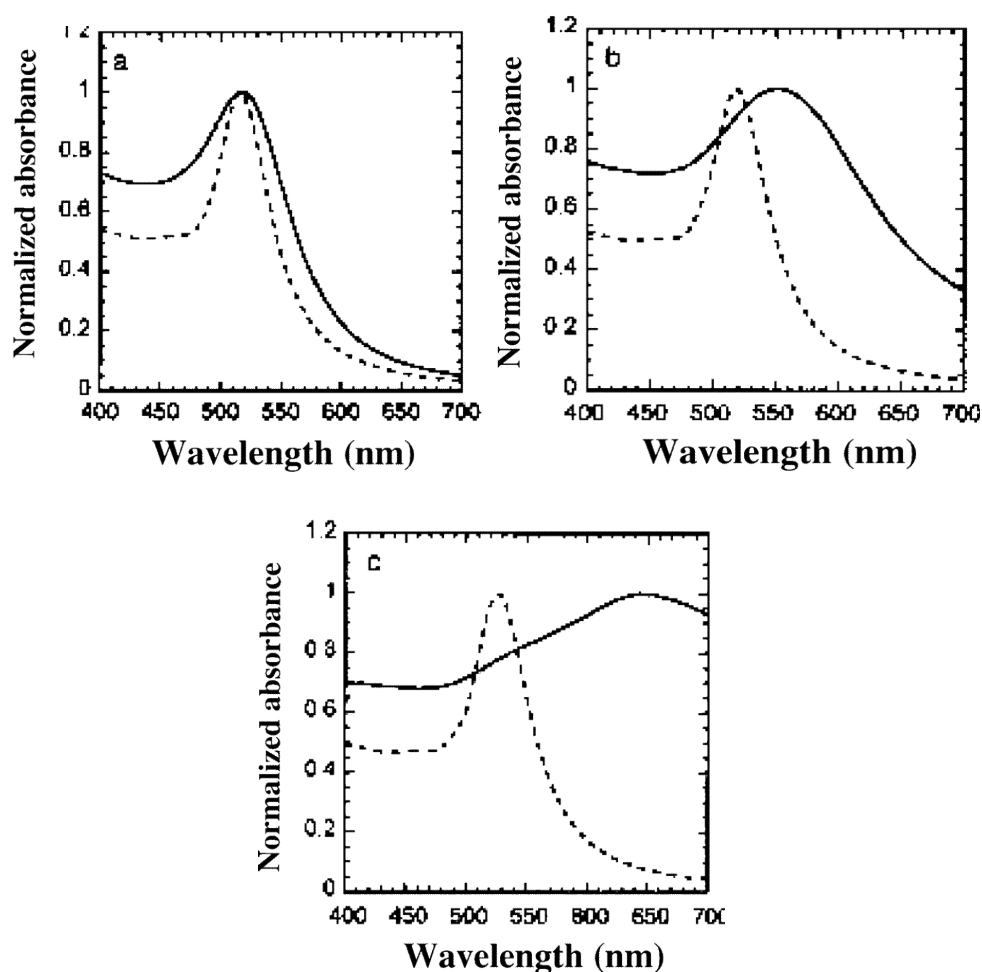


Figura 2.3 Espectros de absorción óptica de AuNPs con 8,3 nm de diámetro dispersos en (a) agua, (b) etanol y (c) cloroformo. Las líneas discontinuas representan los valores calculados a partir de la ecuación de Mie. Las líneas continuas representan los datos experimentales. (Figura utilizada con los permisos de [35])

Gracias a que las AuNPs pueden cambiar de color bajo condiciones de agregación y dispersión, es posible utilizarlas para aplicaciones en sensores ópticos colorimétricos. Algunas investigaciones han demostrado que ciertos analitos son capaces de inducir la agregación de las AuNPs [36]–[38] provocando cambios visibles de color (Figura 2.4).

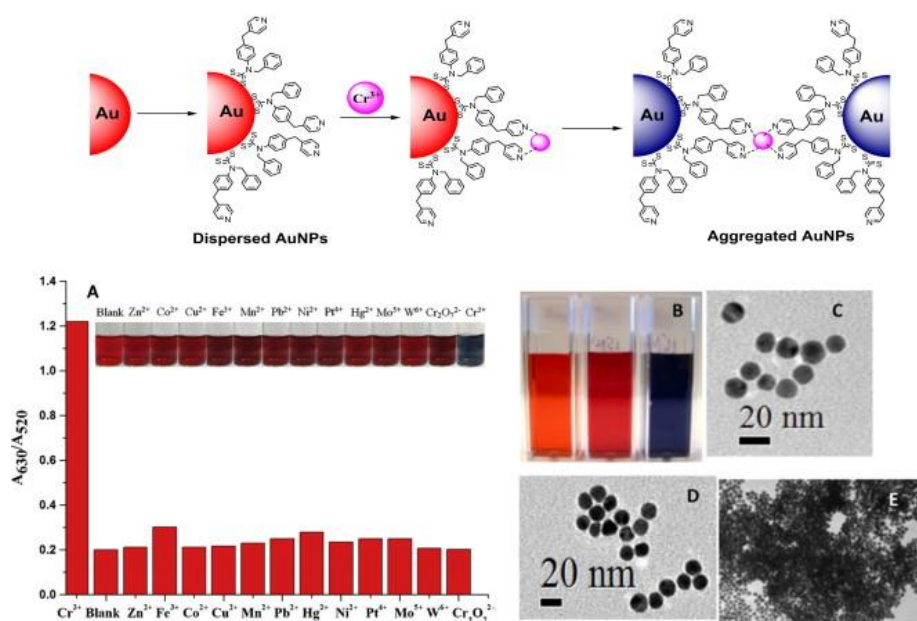


Figura 2.4 Cambio colorimétrico de AuNPs en dispersión ante la presencia de iones de cromo provocando la agregación de las AuNPs. (Figura utilizada con los permisos de [39])

El estudio de este fenómeno ha abierto las posibilidades para la detección de ciertos contaminantes medioambientales, una problemática de primer orden en los últimos años. Han sido muy interesantes los resultados obtenidos en varias investigaciones, por ejemplo, con el uso de las AuNPs se ha demostrado que es posible obtener una detección colorimétrica altamente selectiva de iones mercurio Hg^{2+} en un medio acuoso. Para ello se han basado en distintas rutas químicas, como puede ser la funcionalización de las AuNPs con un ligando específico para la interacción selectiva con iones Hg^{2+} [40]–[42], o por la propiedad de formar aleaciones de tipo amalgama que ofrece el mercurio (Hg) que lo hace alterar colorimétricamente las AuNPs utilizando otros elementos que permite reducir los iones Hg^{2+} a Hg metálico, siendo posible detectarlo a concentraciones considerables [43].

El uso de las AuNPs se ha extendido para el reconocimiento de otros iones metálicos de especial interés. En la tabla 2.1 se encuentran registradas algunas investigaciones que usan este tipo de método analítico. Es importante destacar que, aunque todas utilizan las AuNPs, estas se encuentran modificadas con ligandos orgánicos o biológicos que son capaces de coordinarse con analitos de interés y así desencadenar la agregación de MNPs en conjuntos más grandes.

Metal Ion	Modified Ligand	Signal (Absorption)	LOD	Ref.
Ag^+	Peptide	550-700nm	7.4 nM	[44]
Pb^{2+}	Glutathione	550-700nm	13 nM	[45]
Ba^{2+}	11-Mercaptoundecylphosphonic acid	530/625nm	43.27 μ M	[46]
Al^{3+}	11-Mercaptoundecanoic acid	520/650nm	0.57 μ M	[47]
Cr^{6+}	Citrate	530/750nm	0.4 nM	[48]
Cr^{3+}	Mecaptosuccinic acid	520/650nm	0.04 μ M	[49]
Ce^{3+}	Biomolecules	540/570nm	35 ppm	[49]

Tabla 2.1 Sensores de iones metálicos mediante coordinación AuNPs-ligando basados en agregación [50].

Por otro lado, también tenemos las AgNPs, que en presencia de un analito en el sistema coloidal de AgNPs da como resultado la disminución de la distancia entre las nanopartículas. En consecuencia, se aumenta la agregación entre partículas y se observa un cambio en el LSPR de las AgNPs. Mediante una calibración adecuada, la concentración de iones metálicos presentes en la muestra se puede cuantificar utilizando técnicas espectrofotométricas o colorimétricas [51]. Teniendo en cuenta este fenómeno, las AgNPs también han sido empleadas exitosamente en la detección de otros iones metálicos de especial interés (Tabla 2.2).

Metal Ion	Modified Ligand	Signal (Absorption)	LOD	Ref.
Mn^{2+}	Cysteic acid	400/735nm	5 nM	[52]
Cd^{2+}	Chalcone carboxylic acid	396/522nm	0.13 μ M	[53]
Zn^{2+}	Label-free	390/635nm	0.36 μ M	[54]
Cr^{3+}	Cytosine triphosphate	390/510nm	6.25 μ M	[55]

Tabla 2.2 Sensores de iones metálicos mediante coordinación AgNPs-ligando basados en agregación [50].

Los sensores colorimétricos han mostrado un gran potencial para la detección de iones metálicos, aniones, tintes orgánicos, pesticidas y otros contaminantes tóxicos debido a su fácil fabricación y detección a simple vista [56]. Sin embargo, los sensores de este tipo pueden tener límites de detección bajos, además de que muchos de ellos requieren de técnicas de medición más complejas como elipsometría [57], reflectometría SPR [58] o involucran reacciones biológicas, como las basadas en aptámeros de reconocimiento [59] que aumenta la complejidad de los sensores y su costo. Es por tal motivo que se ha extendido el estudio de las MNPs en otro

tipo de sensores que sean capaces de ofrecer características más interesantes, así como límites de detección más bajos. Entre éstos podemos encontrar los sensores plasmónicos de fibra óptica, los cuales pueden llegar a ser un mecanismo de detección altamente eficiente y proporcionar una alta sensibilidad.

Es importante comprender qué hace que la fibra óptica sea un medio tan atractivo para combinar con las nanopartículas metálicas y cómo su uso puede superar los métodos analíticos con MNPs en dispersión.

2.2.3 Sensores plasmónicos de fibra óptica.

A lo largo de todo el capítulo hemos mencionado el uso del fenómeno LSPR como una forma de detección con amplias ventajas. Existen diferentes plataformas para excitar el LSPR, entre las que se encuentran el prisma de reflexión interna total de la configuración de Kretschmann y Otto. Sin embargo, esta configuración presenta algunos inconvenientes como la utilización de equipos ópticos complejos y voluminosos y con mediciones no remotas, de ahí la necesidad de utilizar nuevas plataformas de detección con capacidades de miniaturización y detección remota [60]. Una propuesta muy interesante es el uso de la fibra óptica (FO) para excitar el LSPR cuando el núcleo de la fibra está recubierto por materiales con capacidad para presentar resonancias plasmónicas, ya que además de que la FO es capaz de guiar la onda de luz, esta puede interactuar con el entorno exterior, lo que provoca la variación de las señales ópticas, por lo tanto, las fibras ópticas también se han utilizado como componentes de detección. Los sensores de FO basados en LSPR ofrecen una serie de ventajas como su alta sensibilidad, inmunidad a interferencias electromagnéticas, detección remota y resistencia en medios hostiles [61].

Para comprender el principio de funcionamiento de este tipo de sensores, primero es importante analizar la estructura de una fibra óptica. Estas, no son más que un núcleo típicamente de sílice (vidrio) adecuadamente dopado para tener un alto índice de refracción, rodeado por materiales de revestimiento con un menor índice de refracción. Esta estructura asegura que la onda electromagnética que se propaga pueda quedar confinada dentro del núcleo de la fibra sin apenas fugas. Son utilizadas comúnmente como un medio para transmitir luz, la cual se mantiene en el núcleo debido al fenómeno de reflexión interna total que causa que la fibra actúe como una guía de ondas. Las fibras que permiten muchos caminos de propagación o modos transversales se llaman fibras multimodo (MMF), mientras que aquellas que permiten solo un modo se llaman fibras monomodo (SMF). En la Figura 2.5 se representa la propagación

de la luz a través de las fibras SMF y MMF. En el caso de la FO monomodo, el núcleo tiene típicamente un diámetro de 8-12 μm y un diámetro total de $\sim 125 \mu\text{m}$, mientras que la MMF tiene un diámetro de núcleo entre 50-200 μm y un diámetro total que varía de 125 a 400 μm y la luz es propagada a lo largo de muchos caminos (multimodos). En una fibra monomodo de diámetro uniforme, sus características geométricas en relación con la longitud de onda para la que es diseñada hace que la luz solo se pueda propagar en un único modo [62]. Con esta estructura la luz que se propaga a través de la FO es casi totalmente insensible a variaciones de las características del medio externo, lo cual hace que las fibras SMF sin ninguna modificación, no sean tan interesantes para el desarrollo de sensores de fibra óptica como otras estructuras que se tratarán a continuación.

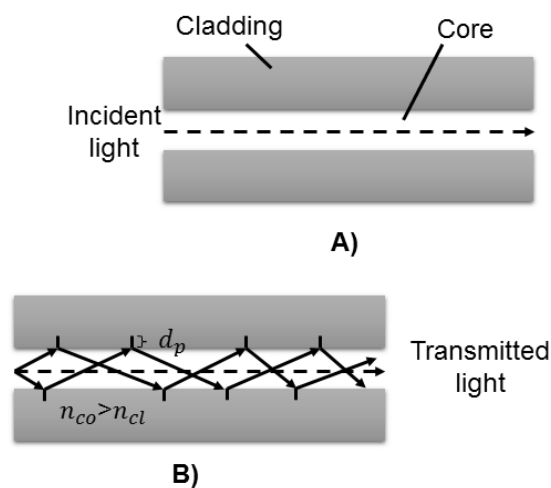


Figura 2.5 Representación esquemática de la propagación de la luz a través de una fibra **A)** monomodo **B)** multimodo.

En el caso de las fibras ópticas multimodo, sus mayores diámetros de núcleo permiten la propagación de la luz en varios modos de propagación. Estos diámetros permiten además una mayor facilidad para acoplar luz, permitiendo capturar señales ópticas con mayor intensidad que en sus equivalentes SMF, lo que es muy ventajoso en el campo de los sensores de fibra óptica, que habitualmente manejan señales muy débiles. Además, es frecuente encontrar fibras ópticas MMF comerciales que emplean materiales diversos para su cladding, como por ejemplo, polímeros, abriendo la posibilidad a su modificación de forma sencilla.

Consecuentemente, para aplicaciones de detección, en la mayor parte de los casos, es necesario modificar la estructura de la FO, en este caso retirando parte del revestimiento, de forma tal que la luz guiada por la fibra óptica puede interactuar con el medio externo y, por

tanto, la luz guiada puede incorporar información acerca de cambios en la magnitud del campo evanescente debido al cambio en el entorno de la fibra.

Para lograr la excitación del LSPR en MNPs es necesario el acoplamiento de campo cercano en el extremo o la pared lateral de las fibras ópticas. En la Figura 2.6 se representan las distintas modificaciones realizadas a la FO con el objetivo de obtener nuevas plataformas que permitan la interacción de la luz con las MNPs.

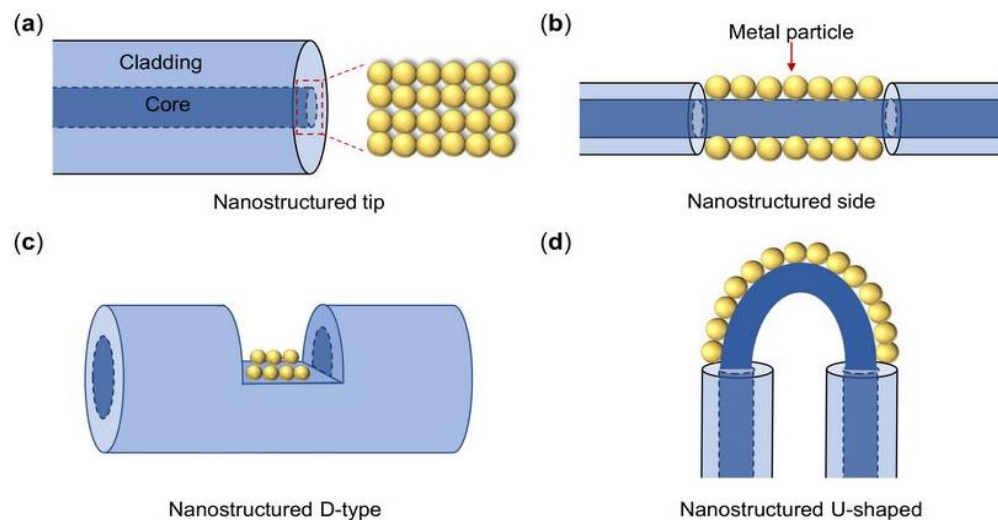


Figura 2.6 Estructuras más utilizadas para sensores de fibra-LSPR **a)** nanoestructuras plasmónicas en punta de fibra **b)** Pared lateral de la fibra **c)** Fibra tipo D **d)** Fibra en forma de U. (Figura utilizada con los permisos de [61])

Como se puede observar en todas las configuraciones de la Figura 2.6 el diseño de este tipo de sensores plasmónicos implica la eliminación de una pequeña parte del revestimiento (cladding) de la FO y la posterior deposición de las nanopartículas metálicas sobre el núcleo que queda expuesto. De estos ejemplos los más utilizados en la construcción de sensores de FO tipo LSPR son las configuraciones con recubrimientos plasmónicos en las paredes laterales del núcleo de la FO y en punta de fibra. En el primer caso (Fig. 2.6.b) la luz ingresa a través de uno de los extremos de la FO, se propaga a través de la zona sensible intermedia (donde se encuentran depositadas las nanopartículas metálicas) y la luz transmitida se recibe en el otro extremo. El fragmento de fibra óptica al que se le ha retirado el cladding y se le ha nanoensamblado las nanopartículas metálicas, se expone al medio de interés en el que está presente el analito (por ejemplo, una solución de muestra). Cualquier variación en la solución de muestra provocará cambios en el espectro de la luz transmitida, lo que se puede correlacionar con la presencia del analito en la muestra. En el segundo (Fig. 2.6.a) caso se retira el cladding de uno de los extremos de la FO

cortada perpendicularmente y donde se depositan las MNPs, luego es sumergido en el analito donde la luz se propaga y se refleja en el extremo de la FO.

El uso de los sensores plasmónicos de FO han contribuido a la mejora de la sensibilidad en la detección química, medición de propiedades físicas y detección biológica y biomédica [63]. Por citar algunos ejemplos, se han reportado el uso de este tipo de sensores para detecciones químicas en la medición de cambios de pH [64], [65], mediante la conversión de las propiedades químicas de la disolución en propiedades ópticas. También se ha reportado su uso en la detección de vapores de compuestos orgánicos volátiles [66] y de iones de metales pesados [67]–[70], este último ejemplo es de vital importancia por las repercusiones que tienen para el medio ambiente. En cuanto a la medición de propiedades físicas, se han investigado sensores plasmónicos de fibra óptica para la medición de propiedades físicas como la temperatura [71], [72], con mejoras adicionales en sensibilidad y precisión. También se han aplicado este tipo de sensores en investigaciones biológicas y biomédicas, los cuales son capaces de adquirir valiosa información con pequeñas concentraciones y de una forma muy específica, tal es el caso de su aplicación en el diagnóstico biomédico in vitro de enfermedades específicas como el cáncer de próstata [73], [74] o cáncer gástrico [75]. Sin duda este tipo de sensores en aplicaciones biomédicas han evidenciado una alta selectividad y se ha demostrado que detectan concentraciones ultrabajas, llegando incluso a límites de detección (LOD) del orden de los attomoles (10^{-18} moles/litro) [76]. Además, más allá de las ventajas tradicionales que ofrece el uso de la FO (pequeño tamaño, biocompatibles, posibilidad de multiplexar señales, etc.), también es posible hacer medidas de alta sensibilidad en casi cualquier medio.

No obstante, como se menciona a inicios de la sección 2.2 uno de los retos más importantes a tener en cuenta con el uso de las MNPs es que presenten cierta estabilidad. Se ha explicado anteriormente cómo se podría lograr según los métodos de fabricación empleados (químicos, físicos, de deposición por vapor, reducción fotoquímica, entre otros). Sin embargo, al usar la FO como plataforma para excitar las MNPs es importante que se analice los métodos existentes para lograr su nanoensamblado sobre la FO. En la siguiente sección se resumen los enfoques principales para crear estructuras de detección plasmónicas en la FO.

2.3 Técnicas para la funcionalización de nanopartículas metálicas sobre fibra óptica para la obtención de sensores plasmónicos.

Es necesario el estudio de las distintas técnicas existentes que permiten la incorporación de micro y nanoestructuras metálicas en una FO, las cuales permitirían que las interacciones plasmónicas puedan usarse para aplicaciones de detección. Estas técnicas se pueden resumir en los dos grupos ya mencionados al inicio del capítulo que aquí se personalizarán en su uso en fibra óptica: el enfoque de arriba-hacia-abajo (*top-down*) y el de abajo-hacia-arriba (*bottom-up*). A continuación, se mencionarán algunas características de los dos grupos que permitirán diferenciarlos [77]:

Top-down: Las micro y nanoestructuras metálicas se crean utilizando técnicas litográficas y algunas otras herramientas de microfabricación para esculpir las microestructuras metálicas a partir de películas delgadas de oro (Au) o plata (Ag). La mayoría de los métodos de fabricación *Top-down* necesitan generalmente sustratos planos, algo que no encajaría con sustratos como la fibra óptica. Además, también presentan altos costos en cuanto a las técnicas de fabricación necesarias.

Bottom-up: Las micro y nanoestructuras metálicas se crean previamente y se inmovilizan sobre la superficie de la fibra óptica. Es un proceso aditivo en el que se utilizan especies atómicas o moleculares individuales para crear grupos autoensamblados con las conformaciones deseadas. Es importante destacar que presentan bajos costos de producción, lo que es una ventaja para la producción en grandes cantidades, además, la tecnología de fabricación se puede optimizar para la aplicación en FO.

En la Figura 2.7 se puede ver las principales técnicas de fabricación que se emplean en cada uno de los grupos mencionados. Solo por destacar algunas de las más utilizadas se podría mencionar, en el caso de las *top-down*, técnicas como la litografía por haz de electrones (EBL), el *Focused Ion Beam Milling* (FIB) y otras técnicas litográficas avanzadas, las cuales son utilizadas para el diseño de estructuras ordenadas en punta de fibra óptica. El uso de estas técnicas tan novedosas ha potenciado los llamados "laboratorio en fibra", que esencialmente contempla la integración de materiales altamente funcionalizados a nano y microescala dentro de una sola fibra óptica [78].

En el caso de las *bottom-up*, se puede lograr una distribución no organizada de las nanopartículas metálicas utilizando diferentes metodologías de química húmeda, entre las que

se podría destacar la técnica de quimisorción directa de las nanopartículas sobre la superficie de la fibra óptica [79], [80]. Este tipo de técnica representa una opción simple y rápida para el nanoensamblaje de nanopartículas metálicas sobre fibra óptica.

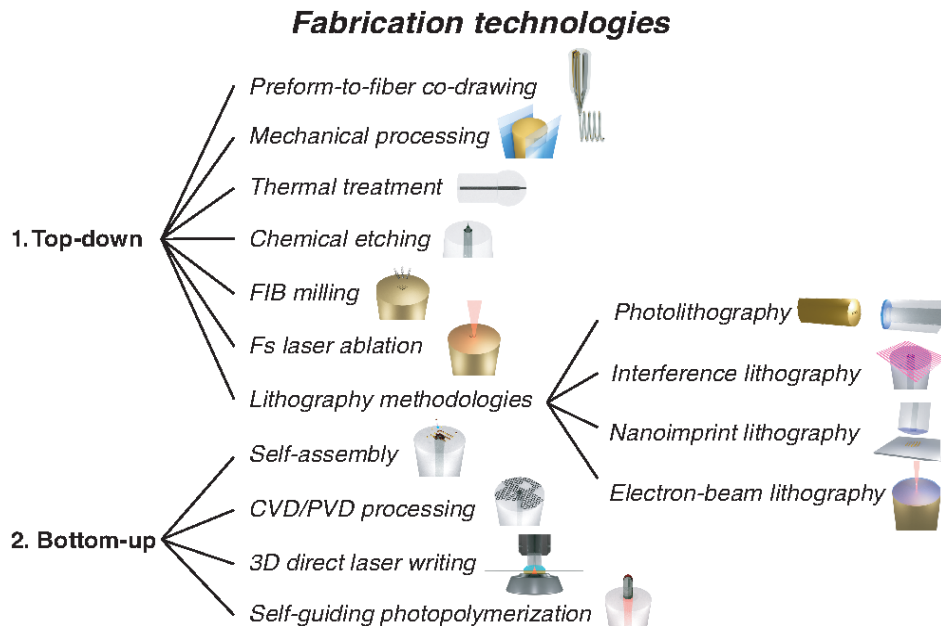


Figura 2.7 Diferentes tecnologías empleadas para la incorporación de micro y nanoestructuras metálicas en la FO divididas en dos grupos: 1.Top-down 2.Bottom-up.(Figura utilizada con los permisos de [77]).

Teniendo en cuenta los altos costos que trae consigo el uso las técnicas del grupo *top-down* para la deposición de nanoestructuras metálicas en FO como lo complejo del proceso de deposición debido a la forma de la fibra, resulta interesante explorar las deposiciones mediante los métodos de *bottom-up*. Este enfoque parte de nanopartículas metálicas inmovilizadas en el sensor de FO, que pueden mostrar bandas de absorción plasmónicas. En la mayoría de los casos se puede lograr una distribución no organizada de las MNPs utilizando diferentes metodologías de química húmeda.

A continuación, se resumirán las aplicaciones y ventajas que trae consigo la funcionalización de MNPs en FO mediante algunas de las técnicas del grupo *bottom-up*. Estas se presentarán en dos subsecciones. La primera estará enfocada en la activación química de la superficie de la FO con grupos funcionales específicos que pueden unirse de manera efectiva a las MNPs de una amplia variedad de morfologías. En la segunda subsección, la técnica de nanoensamblaje Layer-by-Layer se presenta como una técnica prometedora e interesante para inmovilizar MNPs en una estructura polielectrolítica.

2.3.1 Recubrimientos de MNPs en FO mediante quimisorción.

La quimisorción directa de las nanopartículas sobre la superficie de la FO es una de las técnicas más sencillas de funcionalización de la FO. Para lograrlo la ruta más utilizada es la silanización de la superficie de la FO con silanos bifuncionales. Para esto es necesario los siguientes pasos:

1. El núcleo de la FO (configuraciones comentadas en 2.2.3) se sumerge en una solución piraña en una proporción de 3:1 (H_2SO_4 y H_2O_2) con el objetivo de hidrolizar la superficie del núcleo de FO, haciendo posible la generación de sitios adicionales de SiOH en la superficie exterior de la fibra para permitir una mayor unión química.
2. Posteriormente, la superficie de fibra óptica hidrolizada se expone a silicatos modificados orgánicamente (ORMOSIL) específicos, como aminosilanos o mercaptosilanos. Estos ORMOSILs se utilizan para crear monocapas autoensambladas sobre la superficie de la FO, que se utiliza para unir las MNPs con la forma deseada mediante la interacción química de grupos funcionales específicos como mercapto (-SH) o amina ($-NH_2$) de la organosilanos correspondientes.

Gracias a este tipo de funcionalización se puede obtener una integración muy robusta de MNPs sobre la FO [79], [80], lo que a su vez permite utilizar el fenómeno LSPR (asociado a las MNPs) como método de detección. Con el objetivo de demostrar las ventajas que tiene la funcionalización de las MNPs mediante quimisorción, se citarán algunas investigaciones representativas en la detección de parámetros físicos, químicos y biológicos.

Sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de parámetros físicos:

Los refractómetros son una herramienta muy poderosa en el campo de los dispositivos de detección porque pueden usarse para una medición directa del índice de refracción del medio circundante o incluso pueden usarse combinados con un recubrimiento sensible cuyo índice de refracción depende en un parámetro específico. El uso de refractómetros de fibra óptica basados en resonancia puede aprovechar las propiedades intrínsecas asociadas con la fibra óptica, así como la ventaja de la técnica de detección de longitud de onda asociada con el fenómeno de resonancia del LSPR de las nanopartículas metálicas. Un ejemplo claro se puede encontrar en [81] donde se presenta el desarrollo de una FO de plástico doblada en U basada en la inmovilización de nanoflores de oro (denotadas como AuNF) para medir los cambios del índice

de refracción. Los resultados experimentales han corroborado que el sensor LSPR de fibra óptica (FO-LSPR) ha mostrado una mejora de 8 veces en la sensibilidad del índice de refracción en comparación con el sensor sin AuNF. Otro enfoque interesante para la detección de cambios en el índice de refracción también se presenta en [82]. En esta investigación, se realiza la inmovilización de nanoestrellas de oro (GNS) de cinco ramificaciones, en la parte del núcleo (Figura 2.8), que exhibe tres resonancias superficiales localizadas (LSPR1, LSPR2 y LSPR3). Dos de estas bandas LSPR han presentado una dependencia de la longitud de onda en función de las variaciones del índice de refracción del medio circundante, siendo la sensibilidad para LSPR3 (580 nm/RIU) mayor que LSPR2 (175 nm/RIU).

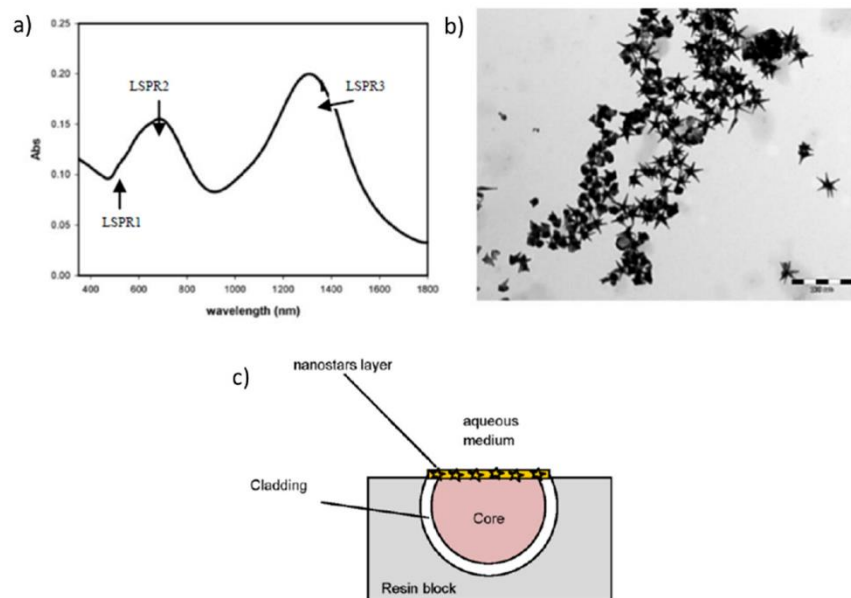


Figura 2.8 (a) Espectro de absorción UV-Vis-NIR de las nanoestrellas de oro sintetizadas (GNS) con las tres bandas de absorción características de resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR); (b) imagen TEM del GNS de cinco ramas; (c) Aspecto en detalle de la FO-LSPR. (Figura utilizada con los permisos de [82])

También se pueden encontrar investigaciones que hacen uso de AgNPs, en [83] se presenta un estudio comparativo basado en la inmovilización de AgNPs con diferentes formas, como triangular y esférica, sobre sensores de fibra en forma de U. Los resultados han indicado que las AgNPs triangulares han mostrado la mayor sensibilidad (1116,8 nm/RIU) en comparación con las AgNPs esféricas (342,7 nm/RIU). En otros trabajos se simula mediante estudios teóricos la influencia en el índice de refracción resultante de dos parámetros de entrada como son el espesor de capa y el tamaño de partícula de diferentes tipos de MNPs (oro, plata, cobre, platino) [84], [85].

Sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de parámetros químicos:

Dentro de los sensores químicos, un campo de investigación interesante en el que se han presentado sensores plasmónicos de fibra óptica es su uso para la detección y cuantificación de metales pesados, porque son dañinos para el cuerpo humano y el medio ambiente. Un claro ejemplo se presenta en [86] donde se ha desarrollado un biosensor basado en fibra óptica funcionalizado con anticuerpos monoclonales que utiliza el efecto LSPR para evaluar la concentración de iones de plomo (Pb^{2+}). Como se observa en la Figura 2.9, se ha registrado un cambio del 12,2% en la absorción óptica para detectar de 10 a 100 ppb de complejo Pb(II)-EDTA, mostrando un LOD de 0,27 ppb. Además, un aspecto importante a destacar es que el biosensor conserva el 92,7% de su actividad original, dando resultados reproducibles tras su almacenamiento en solución de trehalosa deshidratada a 4°C durante 35 días. Esta misma solución se utiliza en [87] para retener la actividad correspondiente durante un largo periodo de tiempo, aunque en este trabajo se presenta un biosensor de fibra óptica para la detección de cadmio. En este trabajo, el biosensor LSPR resultante se fabricó utilizando fitoquelatinas (PC) en AuNPs, y los resultados experimentales mostraron un LOD de 0,16 ppb.

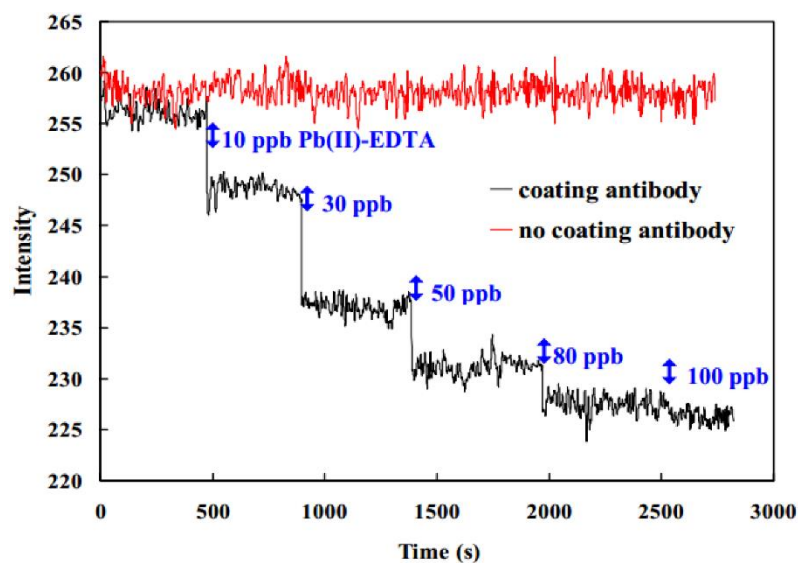


Figura 2.9 Diferencia en la señal de respuesta en el rango de 10-100 ppb por dos sensores de FO con recubrimiento de anticuerpos (línea negra) y sin recubrimiento de anticuerpos (línea roja). (Figura utilizada con los permisos de [86])

Otro trabajo interesante basado en sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de metales pesados se presenta en [88]. En este trabajo se han funcionalizado con éxito AuNPs con ácido mercapto-undecanoico (MUA), mostrando una sensibilidad de 0,28 nm/mM y un LOD de

65 ppm para iones de plomo. Además, también se ha observado una respuesta similar para la detección de iones de cadmio.

Finalmente, un aspecto a remarcar es que, entre todos los metales pesados conocidos, los iones de mercurio pueden ingresar fácilmente al cuerpo humano a través de la piel, los tejidos respiratorios o incluso gastrointestinales, por lo que su detección es de gran interés debido a que en exceso puede dañar el cerebro o sistema nervioso. De acuerdo con esto, en [89] se presenta un enfoque interesante en el que se fabrica un sensor de FO para la detección de iones de mercurio mediante el uso de AgNPs recubiertas de glucosa. En este trabajo se ha obtenido un LOD de 2 ppb, aunque este límite se ha mejorado en [90] utilizando AuNPs recubiertas con quitosano, obteniendo 0,1 ppb en agua del grifo y 0,2 ppb en muestras de pescado y vegetales marinos con una sensibilidad cruzada insignificante hacia otros iones metálicos.

Sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de parámetros biológicos:

Otro aspecto a destacar es el uso de sensores plasmónicos de FO para detecciones bio, los cuales pueden considerarse como una alternativa muy prometedora en comparación con los métodos tradicionales para la detección de biomoléculas, mostrando importantes avances en el diagnóstico clínico [91], [92].

Esto es posible porque en las MNPs se pueden inmovilizar enzimas o anticuerpos para la detección de objetivos específicos. La Figura 2.10 muestra la inmovilización de AgNPs con una funcionalización adicional para obtener un enfoque de biodetección para monitorear las interacciones antígeno-anticuerpo [93]. La configuración óptica, así como la morfología y las propiedades ópticas de las AgNPs se observan en la Figura 2.11, mientras que los resultados de la biodetección para IgG antihumana se presentan en la Figura 2.12.

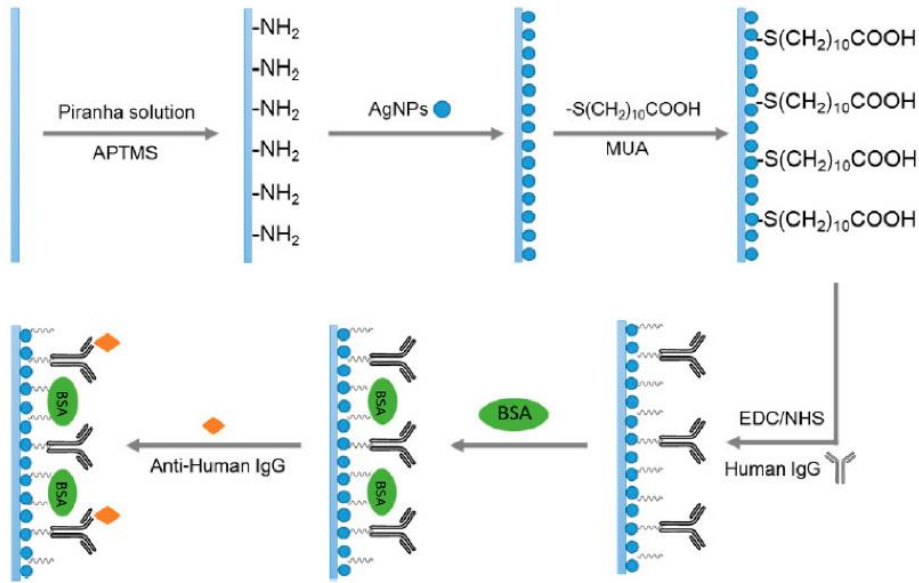


Figura 2.10 Representación del proceso de funcionalización de los AgNPs para aplicaciones de biodetección.
(Figura utilizada con los permisos de [93])

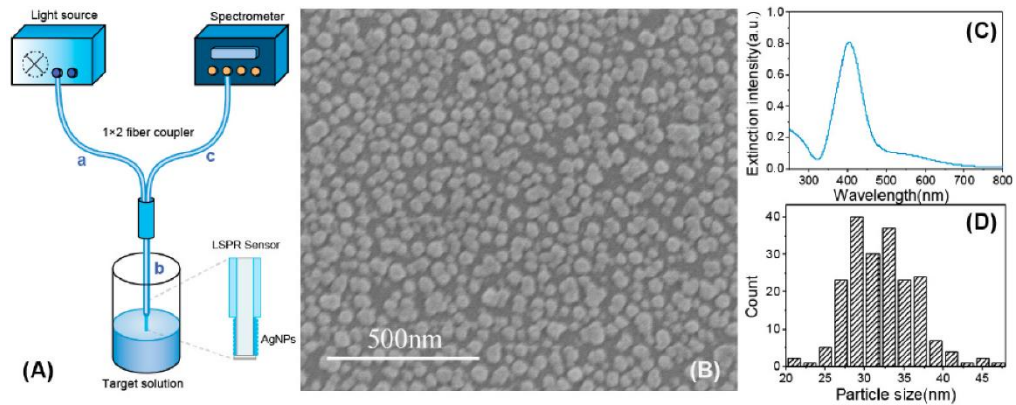


Figura 2.11 (A) Configuración en reflexión (B) imagen SEM de las AgNPs sintetizadas utilizadas para la biodetección LSPR (C) espectros UV-Vis de soluciones AgNPs (D) Histograma con la distribución del tamaño de partículas de AgNPs. (Figura utilizada con los permisos de [93])

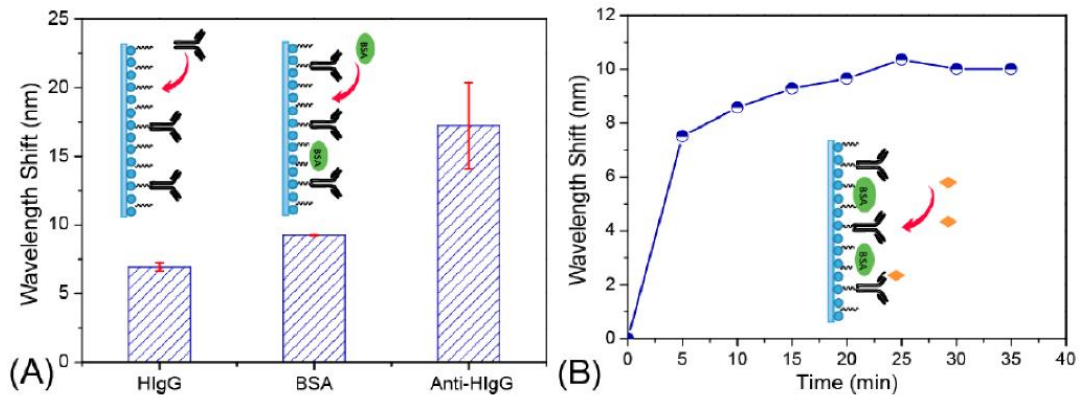


Figura 2.12 (A) Espectros de cambio de LSPR después de diferentes etapas de modificación de la superficie **(B)** Cambios de longitud de onda máxima de LSPR durante el proceso de inmovilización de IgG antihumana en la superficie del sensor basada en AgNPs. (Figura utilizada con los permisos de [93])

En [94] se presenta un enfoque basado en la co-inmovilización de la enzima glutamato deshidrogenasa y la coenzima nicotamida adenina nucleótido en AuNPs para la detección de un aminoácido específico, como el glutamato, que desempeña funciones importantes en la formación de sinapsis, el aprendizaje y la memoria. Los resultados experimentales indican que el biosensor resultante ha presentado un LOD de 0,36 mM con una sensibilidad de 0,0048 AU/mM, mostrando una buena selectividad por el analito de interés. Se puede encontrar un enfoque similar en [95] donde se presenta un biosensor altamente sensible para la detección de taurina mediante la inmovilización de la enzima taurina dioxigenasa sobre las AuNPs. En este caso, el biosensor LSPR ha presentado un límite superior de detección de 53 μ M con una sensibilidad de 0,0190 AU/mM, respectivamente. Además, el biosensor LSPR es altamente selectivo para la taurina porque se ha observado un cambio mínimo en la absorbancia relacionada con el LSPR con otros agentes interferentes (creatinina, lactato o glutamato). En [96] se presenta un sensor de fibra óptica basado en LSPR para la detección de triacilglicéridos mediante la inmovilización de la enzima lipasa en AgNPs, que muestra una sensibilidad de 28,5 nm/mM con una buena selectividad, estabilidad y reproducibilidad. Otro trabajo interesante se puede encontrar en [97] donde se ha fabricado un biosensor LSPR para la detección de la reacción antígeno-anticuerpo de interferón-gamma (IFN- γ) mediante la inmovilización de AuNPs en el extremo de una FO, mostrando una LOD de 2 pg/mL. Este mismo biosensor también ha sido utilizado para la detección de un antígeno prostático específico (PSA), presentando un LOD para PSA inferior a 1 pg/mL.

Se podrían citar muchas otras investigaciones que saben aprovechar las ventajas que ofrecen este tipo de sensores, sin embargo, a modo de resumen en la tabla 2.3 se presentan algunos ejemplos representativos que han empleado la quimisorción para la funcionalizado las MNPs en FO.

Tipo de MNPs	Estructura óptica	Objetivo	Mecanismo de sentido	Sensibilidad/LOD	Ref.
Nanoflores de oro (AuNF)	FO de plástico doblada en U sin revestimiento	Índice de refracción	Intensidad LSPR	[5.57 $\Delta A_{560\text{nm}} / \Delta \text{RIU}$]/-	[81]
Nanoestrellas de oro (GNS)	FO con parte del cladding eliminado	Índice de refracción	LSPR desplazamiento en longitud de onda	[175 nm/RIU (LSPR2) and 580 nm/RIU (LSPR3)]/-	[82]
Nanoesferas de oro y nanorods de oro	Configuración en reflexión	Índice de refracción para la detección de IgG humana	LSPR desplazamiento en longitud de onda	[914 nm/RIU (GNSs) and 601 nm/RIU (GNRs)]/-	[82]
AgNPs triangulares y esféricas	FO de plástico doblada en U sin revestimiento	Índice de refracción	LSPR desplazamiento en longitud de onda	[1116.8 nm/RIU (triangle NPs) and 342.7 nm/RIU (spherical NPs)]/-	[83]
AuNPs	Fibra tipo D	Índice de refracción	LSPR desplazamiento en longitud de onda	[3074.34 nm/RIU]/-	[98]
AuNPs	Configuración en reflexión	Iones de plomo	Absorción LSPR	-/0.27 ppb	[86]
AuNPs	Configuración en reflexión	Iones de cadmio	Absorción LSPR	0.16 ppb/ 1.24 ppb ⁻¹	[87]
Glucosa recubierta de AgNPs	FO de plástico doblada en U sin revestimiento	Iones de mercurio	Absorción LSPR	-/2 ppb	[89]
Chitosan recubierta de AuNPs	FO de plástico doblada en U sin revestimiento	Iones de mercurio	Absorción LSPR	-/0.1–0.2 ppb	[90]
Nanorods de Au (AuNRs)	Configuración en reflexión	Ochratoxin A	LSPR desplazamiento en longitud de onda	-/12 pM	[99]

AuNPs	FO con parte del cladding eliminado	Glutamato	Absorción LSPR	[0.0048 AU/mM]/ 0.36 mM	[94]
AuNPs	FO con parte del cladding eliminado	Taurina	Absorción LSPR	[0.0190 AU/mM]/ 53 μ M	[95]
AgNPs	FO con parte del cladding eliminado	Triglicérido	LSPR desplazamiento en longitud de onda	[28.5 nm/mM]/ 0.016 mM	[96]

Tabla 2.3 Resumen de los diferentes sensores de FO-LSPR con su correspondiente estructura óptica, objetivo de estudio, mecanismo de detección, rango de longitud de onda y sensibilidad correspondiente.

2.3.2 Recubrimientos de nanopartículas metálicas mediante la técnica Layer-by-Layer.

En esta sección se presentan los resultados más relevantes mediante el uso del ensamblaje Layer-by-Layer sobre FO. Esta técnica resulta muy interesante debido a que ofrece gran facilidad de deposición sobre toda la superficie de la FO y su gran precisión en el espesor resultante [100]. La base de esta técnica de nanodeposición está relacionada con la atracción electrostática entre polielectrolitos acuosos de carga opuesta (denominados policationes y polianiones), que pueden superponerse a nivel molecular [101]–[103]. Para el crecimiento de películas multicapa, la adsorción ocurre como resultado de alternar el proceso de inmersión de un sustrato sólido (por ejemplo, cuarzo y vidrios hidrofílicos o hidrofóbicos, fibra óptica) en una solución de polielectrolito catiónico y aniónico [104] y el exceso de polielectrolito débilmente adsorbido se lava en agua ultrapura (Figura 2.13).

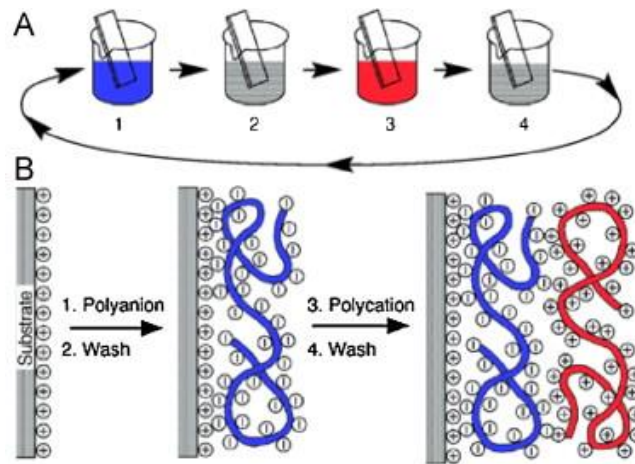


Figura 2.13 A) Esquema de deposición de polielectrolitos mediante la técnica LbL en sustratos de vidrio. Los pasos 1 y 3 representan la adsorción de un polianión y un polication, respectivamente, y los pasos 2 y 4 son pasos de lavado en agua ultrapura. **B)** Representación molecular simplificada de los dos primeros pasos de adsorción, que representa la deposición de películas a partir de un sustrato cargado positivamente. (Figura utilizada con los permisos de [104]).

Estos polielectrolitos se pueden emplear como una estructura molde de polielectrolito para la deposición de nanopartículas metálicas o incluso se pueden usar como agentes de encapsulación durante la fabricación de películas delgadas [105], [106]. El uso de la técnica LbL para la incorporación de nanopartículas metálicas a la FO resulta de gran interés para la obtención de nuevos sensores de FO. En la literatura se pueden encontrar varios trabajos relacionados con la incorporación de AgNPs o AuNPs con una morfología bien definida mediante el uso de diferentes polielectrolitos. En la Figura 2.14 se muestra un ejemplo representativo en el que se utiliza poli(ácido acrílico) (PAA) como agente protector de las nanopartículas de plata (PAA-AgNPs) y oro (PAA-AuNPs), y la presencia de estas nanopartículas en las películas LbL pueden ser perfectamente visible a simple vista [107]. El uso de este tipo de polímeros como agente protector de las nanopartículas metálicas para su posterior nanodeposición sobre fibra óptica, se conoce como *Layer-by-Layer Embedding*, debido a que las nanopartículas metálicas utilizadas se encuentran encapsuladas por el agente protector, en este caso el polímero PAA.

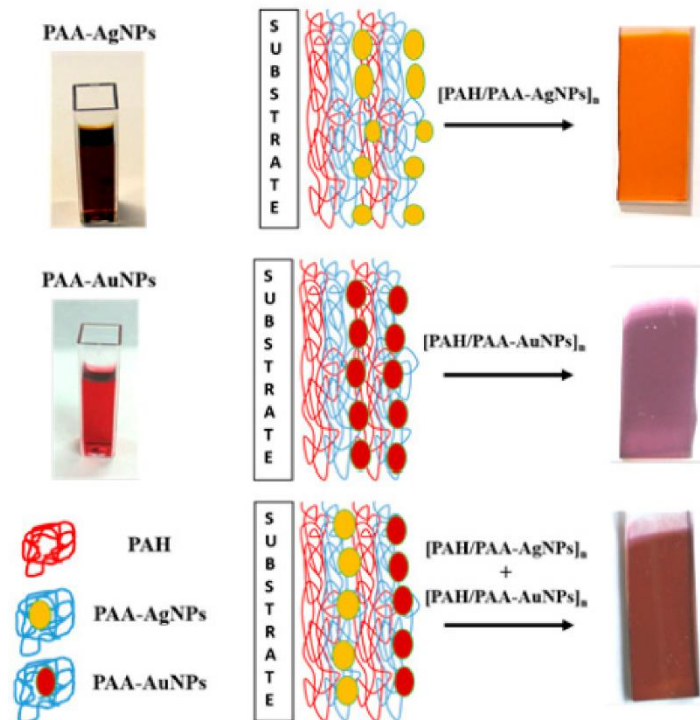


Figura 2.14 Aspecto de las nanopartículas de plata (PAA-AgNPs) y nanopartículas de oro (PAA-AuNPs) en dispersión y un resumen esquemático para su incorporación en películas LbL. (Figura utilizada con los permisos de [107]).

A continuación, se citarán investigaciones que han funcionalizado MNPs sobre la FO mediante Layer-by-Layer, obteniendo resultados destacados en la medición de parámetros físicos, químicos y biológicos.

Sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de parámetros físicos:

El uso de la tecnología de fibra óptica para el monitoreo de la Humedad Relativa (HR) ha ido en continuo aumento en los procesos industriales y de control ambiental. Se han reportado varios trabajos basados en la inmovilización de AgNPs usando el ensamblaje Layer-by-Layer para este propósito [108]–[110]. Como las MNPs se sumergen en una estructura multicapa de polielectrolito (PEM), un cambio en la respuesta óptica se asocia con un fenómeno de hinchamiento/deshinchamiento derivado de esta estructura PEM, mostrando un cambio en su estado de agregación y el índice de refracción del entorno. Además, el uso de AgNPs ha mostrado una ventaja adicional porque el crecimiento de microorganismos o incluso bacterias puede prevenirse debido a las propiedades intrínsecas de las AgNPs cuando las regiones sensibles se exponen a un ambiente de alta humedad [111].

Un aspecto interesante asociado al ensamblaje LbL es su versatilidad, haciendo posible la incorporación de diferentes tipos de MNPs a la estructura multicapa del polielectrolito. De acuerdo con esto, en [112] se presenta un sensor plasmónico de FO recubierto de nanoesferas de oro para la medición del índice de refracción. Un aumento en el tamaño y densidad de las nanopartículas permite una mejor sensibilidad, estando alrededor de 2016.224 nm/RIU.

En otros trabajos, el ensamblaje Layer-by-Layer se ha utilizado como una capa de soporte eficaz para una mayor inmovilización de las MNPs en la estructura del polielectrolito. En [113], se sintetizaron coloides de nanovarillas de oro y se fijaron en una estructura de polielectrolito en la pared lateral de una fibra óptica. El sensor LSPR resultante muestra una sensibilidad de 468 nm/RIU, cuando el recubrimiento sensible se sumerge en soluciones de sacarosa con índices de refracción variables desde 1,33 hasta 1,3749, respectivamente. Además, se observa un desplazamiento hacia el rojo de la banda LSPR cuando aumenta la concentración de soluciones de sacarosa, mientras que se observa un desplazamiento hacia el azul cuando disminuye la concentración de soluciones de sacarosa.

Sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de parámetros químicos:

Los sensores plasmónicos de fibra óptica se pueden emplear para la detección de compuestos orgánicos volátiles (COV) o sustancias químicas que pueden ser peligrosas para la salud humana. En este sentido en [114], se presenta un enfoque interesante para la detección de acetona, donde se ha observado un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de resonancia con una reversibilidad total a la acetona que está directamente asociado con un aumento en el índice de refracción local inducido por la adsorción de acetona en el recubrimiento sensible.

La detección analítica de peróxido de hidrógeno es un factor clave en el campo de la biodetección porque se considera un importante indicador de varias enfermedades como el Parkinson, el Alzheimer, el asma o el cáncer de mama, entre otras. De acuerdo con esto, el uso de recubrimientos sensibles sobre FO se puede utilizar como una tecnología eficiente para su detección. Un trabajo representativo se presenta en [107] donde se propone un sensor de plasmónico de FO con AgNPs y AuNPs inmovilizadas. En la Figura 2.15, se puede apreciar la diferencia de sensibilidad de ambas bandas de LSPR, donde prácticamente se mantiene la misma absorbancia máxima para AuNPs, mientras que la absorbancia máxima para AgNPs disminuye en

una magnitud alta cuando la concentración de analito se incrementa continuamente (de 1 a 1000 ppm). La novedad de este trabajo es que la señal LSPR asociada a las AuNPs puede utilizarse como referencia estable para obtener un estimador de medida diferencial notablemente más robusto que las típicas medidas basadas en intensidad.

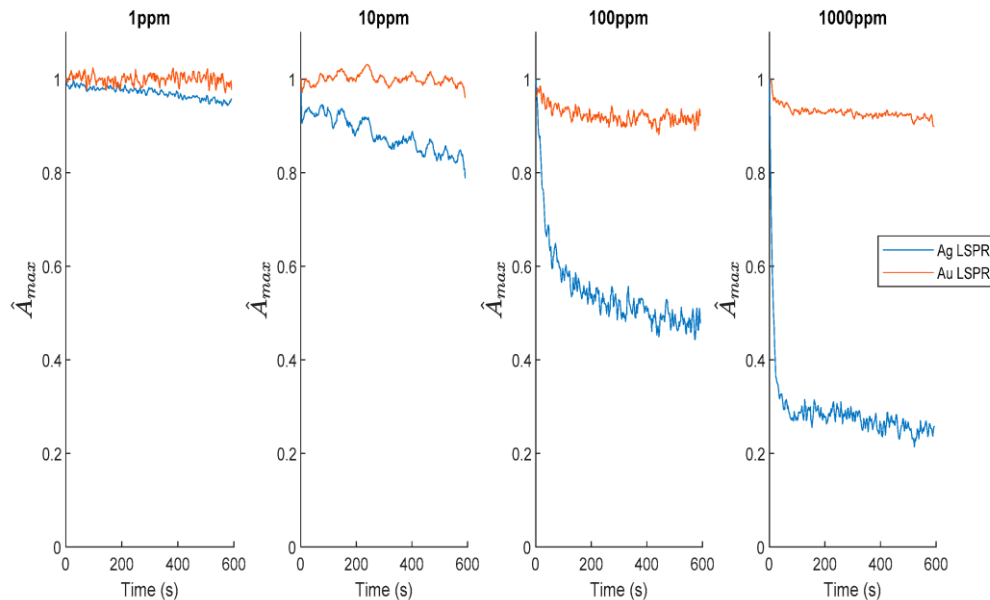


Figura 2.15 Evolución de los espectros LSPR normalizados para diferentes concentraciones del analito (H_2O_2) desde 1 hasta 100 ppm. (Figura utilizada con los permisos de [107]).

Sensores plasmónicos de fibra óptica para la detección de parámetros biológicos:

El uso de la señal de detección de LSPR en películas LbL también se puede extrapolar como una herramienta poderosa en aplicaciones de detección de proteínas mediante el uso de diferentes configuraciones de FO. Un enfoque interesante se encuentra en [115], donde se presenta un sensor de proteína altamente sensible basado en FO cónica modificada con AuNPs. La base de la metodología de detección está relacionada con los cambios en el índice de refracción de la estructura del polielectrolito por la unión de la estreptavidina (SV) a la biotina, mostrando un LOD de 271 pM. Sin embargo, en [116] se recubre el extremo de la FO y se ha utilizado la configuración en reflexión para la detección del par bioconjugado biotina-estreptavidina, mostrando una sensibilidad de alrededor de 800 pg/mm^2 .

Como se comentó anteriormente, la estructura multicapa de polielectrolito capa por capa también se puede emplear como una matriz eficiente para un ensamblaje posterior de las MNPs [117]. Los resultados experimentales indican que el sensor plasmónico de FO muestra una buena

sensibilidad al índice de refracción y también se utiliza para realizar un seguimiento en tiempo real y sin etiquetas de la interacción biomolecular de la ribonucleasa y la concanavalina A.

En [118] las AuNPs con forma esférica y tamaño variable (48 ± 6 nm y 23 ± 2 nm, respectivamente) se autoensamblan con éxito en una estructura de polielectrolito previamente fabricada, como se observa en las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) de la Figura 2.16. Las AuNPs ensambladas se dispersan uniformemente en la película LbL sin mostrar ningún agregado. Además, la respuesta de los sensores a diferentes concentraciones de soluciones de sacarosa se presenta en la Figura 2.17. En ambos casos, se observó un desplazamiento hacia el rojo de la banda LSPR y las intensidades máximas de transmisión se redujeron cuando la concentración de sacarosa se redujo.

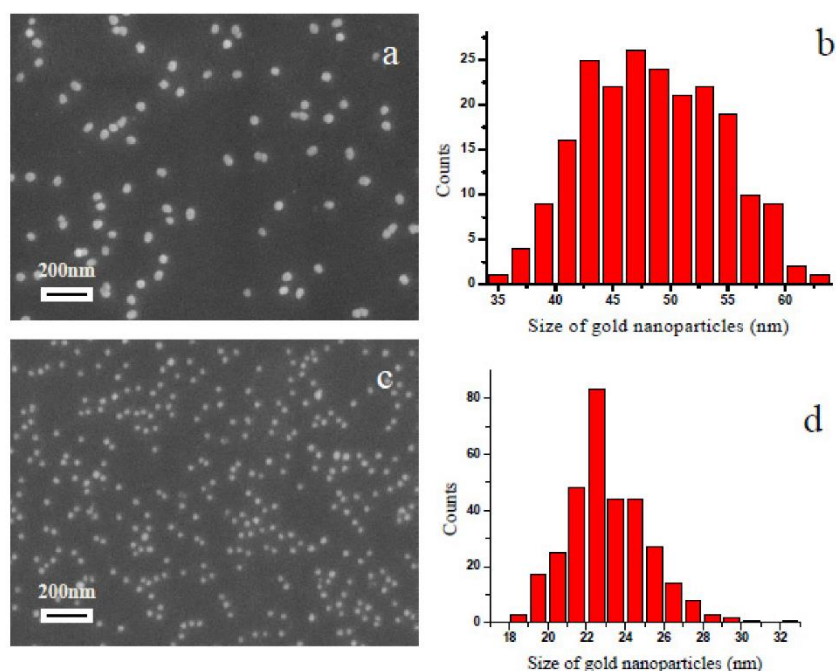


Figura 2.16 (a) y (c) Imágenes SEM de las AuNPs ensambladas en películas LbL; (b) y (d) Distribución del tamaño de las AuNPs sintetizadas. (Figura utilizada con los permisos de [118]).

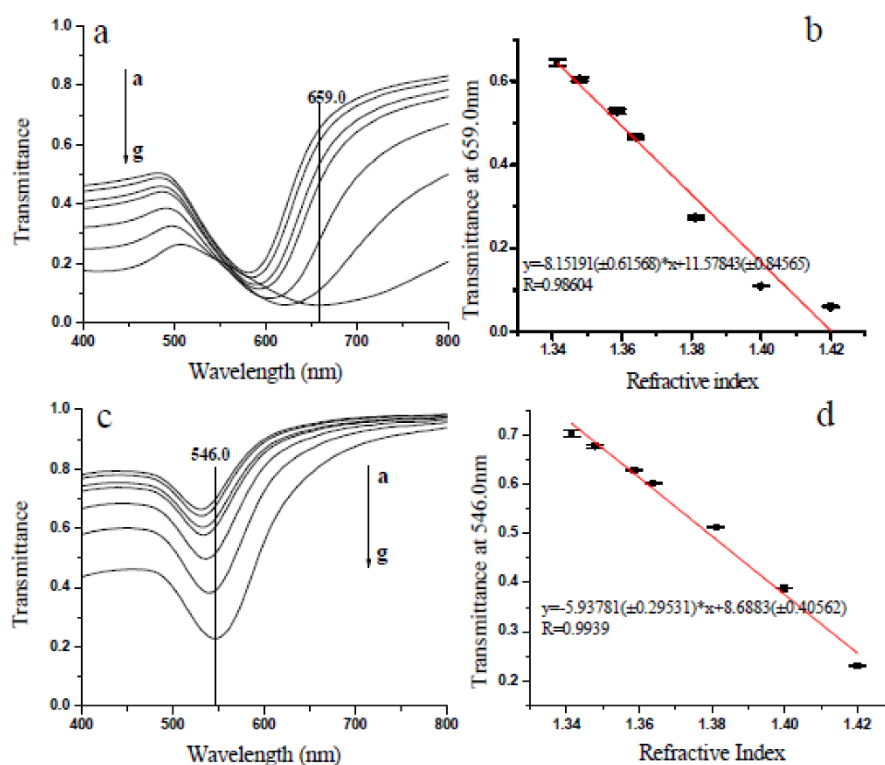


Figura 2.17 (a) y (c) Espectros de transmisión a concentraciones variables de sacarosa mediante el uso de películas de AuNPs de 48 nm y 23 nm; (b) Transmisión a 659,07 nm de AuNPs de 48 nm en función del valor del índice de refracción; (d) Transmisión a 546,0 nm de AuNPs de 23 nm en función del valor del índice de refracción. (Figura utilizada con los permisos de [118]).

A continuación, se presenta una tabla resumen de las investigaciones más destacadas que utilizan el ensamblaje de AuNPs mediante LbL sobre la FO.

Tipo de MNPs	Estructura óptica	Objetivo	Mecanismo de sensado	Sensibilidad/LOD	Ref.
Nanoesferas de plata	FO con parte del cladding eliminado	Humedad relativa	Intensidad LSPR	No reportado	[110]
Nanoesferas de oro	Configuración en reflexión	Índice de refracción	LSPR desplazamiento en longitud de onda	[2016.224 nm/RIU]/-	[112]
Nanorods de oro	FO con parte del cladding eliminado	Índice de refracción	LSPR desplazamiento en longitud de onda	[468 nm/RIU]/-	[113]
AuNPs	FO con parte del cladding eliminado	Hg^{2+}	LSPR desplazamiento	[0.51 nm/ μ M]/-	[119]

			en longitud de onda		
AuNPs	Configuración en reflexión	Acetona	LSPR desplazamiento en longitud de onda	No reportado	[114]
Nanoesferas (AgNPs + AuNPs)	FO con parte del cladding eliminado	Peróxido de hidrógeno	LSPR Intensidad	-/2.7 ppm	[107]
AuNPs	Configuración en reflexión	Estreptavidina	LSPR desplazamiento en longitud de onda	$3.88 \text{ (ng/mm}^2\text{)}^{-1}/0.86 \text{ pg/mm}^2$	[120]
Nanoestructuras de oro huecas	FO de plástico doblada en U sin revestimiento	E. Coli	Absorción LSPR	No reportado	[121]
AuNPs	FO con parte del cladding eliminado	Concanavalina A	LSPR Intensidad	No reportado	[117]
AuNPs	FO con parte del cladding eliminado	Cabra anti-conejo IgG	LSPR Intensidad	-/11.1 ng/mL	[118]

Tabla 2.4 Resumen de los diferentes sensores plasmónicos de FO con su correspondiente estructura óptica, objetivo de estudio, mecanismo de detección, rango de longitud de onda y sensibilidad correspondiente.

La complejidad de la estructura de la FO ha hecho necesario el estudio de diferentes técnicas que permitan combinarla con nanoestructuras metálicas. Con el uso del proceso de nanofabricación LbL es posible la presencia de interacciones plasmónicas que pueden utilizarse como una herramienta muy sensible para la detección de parámetros específicos en sectores estratégicos como el químico, físico o biológico. Los enfoques se basaron en la inmovilización de nanopartículas metálicas previamente sintetizadas sobre las fibras ópticas, resultando enfoques simples y de alto rendimiento, obteniendo recubrimientos sensibles para aplicaciones de sensores de fibra óptica. La técnica LbL brinda la oportunidad de crear nanoensamblajes de compuestos completamente nuevos con propiedades ajustables, también se ha demostrado que las propiedades de los nanorrecubrimientos LbL se pueden ajustar simplemente controlando las condiciones experimentales, como la temperatura, la concentración, la fuerza iónica, las

moléculas bifuncionales, etc. [105], lo que hace que la técnica LbL sea una técnica atractiva para la fabricación de nuevos sensores de fibra óptica.

2.4 Conclusiones

El empleo de nanopartículas metálicas ha sido de especial interés en los últimos años en el campo de los sensores. Debido a las diferentes rutas existentes para la síntesis de las mismas, es posible obtenerlas de distintos tipos (AuNPs, AgNPs) y formas (nanoesferas, nanovarillas, nanoflores, nanoestrellas o nanojaulas), lo cual posibilita su uso en varias aplicaciones. A lo largo de este capítulo se ha explicado las características de las nanopartículas metálicas y los fenómenos ópticos asociados a ellas que las hacen tan interesantes como material de sensado. Uno de los mayores retos tecnológicos es evolucionar de los métodos analíticos clásicos en dispersión acuosa a dispositivos sensores en los que están incorporadas estas nanopartículas metálicas. Se hace especial énfasis en el uso de la fibra óptica como plataforma para excitar las nanopartículas metálicas por las atractivas ventajas que ofrece en el desarrollo de dispositivos sensores altamente eficiente y con una alta sensibilidad.

Esto permite abrir una nueva línea de investigación llena de cientos de posibilidades, ya que no sólo el tipo o forma de nanopartícula metálica influirá en las posibles aplicaciones, sino también la técnica de nanoensamblado. Además, la configuración de fibra óptica utilizada, también constituye un parámetro a tener en cuenta para la obtención de nuevos sensores y es por ello que en los próximos capítulos de esta tesis doctoral se intentarán abordar parte de estos retos.

Bibliografía

- [1] K. N. Thakkar, S. S. Mhatre, and R. Y. Parikh, "Biological synthesis of metallic nanoparticles," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 6, no. 2, pp. 257–262, 2010.
- [2] C. Drake, S. Deshpande, D. Bera, and S. Seal, "Metallic nanostructured materials based sensors," *Int. Mater. Rev.*, vol. 52, no. 5, pp. 289–316, 2007.
- [3] J. T. Lue, "A review of characterization and physical property studies of metallic nanoparticles," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 62, no. 9–10, pp. 1599–1612, 2001.
- [4] E. Petryayeva and U. J. Krull, "Localized surface plasmon resonance: Nanostructures, bioassays and biosensing-A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 706, no. 1, pp. 8–24, 2011.
- [5] K. Khurana and N. Jaggi, "Localized Surface Plasmonic Properties of Au and Ag Nanoparticles for Sensors: a Review," *Plasmonics*, vol. 16, no. 4, pp. 981–999, 2021.
- [6] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," *Nature*, vol. 424, no. 6950, pp. 824–830, 2003.
- [7] M. E. Martínez-Hernández, P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Trends in the implementation of advanced plasmonic materials in optical fiber sensors (2010–2020)," *Chemosensors*, vol. 9, no. 4, 2021.
- [8] P. J. Rivero, M. Hernaez, J. Goicoechea, I. R. Matías, and F. J. Arregui, "A comparative study in the sensitivity of optical fiber refractometers based on the incorporation of gold nanoparticles into layer-by-layer films," *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.*, vol. 8, no. 2, pp. 822–841, 2015.
- [9] J. L. Hammond, N. Bhalla, S. D. Rafiee, and P. Estrela, "Localized surface plasmon resonance as a biosensing platform for developing countries," *Biosensors*, vol. 4, no. 2, pp. 172–188, 2014.
- [10] V. Kumar, P. Guleria, V. Kumar, and S. K. Yadav, "Gold nanoparticle exposure induces growth and yield enhancement in *Arabidopsis thaliana*," *Sci. Total Environ.*, vol. 461–462, pp. 462–468, 2013.
- [11] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 267–297, 2007.

[12] K. H. Huynh *et al.*, "Synthesis, properties, and biological applications of metallic alloy nanoparticles," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 21, no. 14, pp. 1–29, 2020.

[13] E. E. Ing, M. Ver, and S. A. F. Lugar, "Dispositivos s P Plasmónicos Nanoestructurados," 2019.

[14] A. J. Shnoudeh *et al.*, *Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles*. Elsevier Inc., 2019.

[15] B. Domenech, J. Bastos-Arrieta, A. Alonso, J. Macanas, M. Munoz, and D. N., "Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials," *Ion Exch. Technol.*, 2012.

[16] J. Chen, H. Javaheri, B. A. C. Sulaiman, and Y. Dahman, *Synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. Elsevier Inc., 2016.

[17] A. Majdalawieh, M. C. Kanan, O. El-Kadri, and S. M. Kanan, "Recent advances in gold and silver nanoparticles: Synthesis and applications," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 7, pp. 4757–4780, 2014.

[18] S. He, Z. Guo, Y. Zhang, S. Zhang, J. Wang, and N. Gu, "Biosynthesis of gold nanoparticles using the bacteria *Rhodospseudomonas capsulata*," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 18, pp. 3984–3987, 2007.

[19] W. Guo, Y. Pi, H. Song, W. Tang, and J. Sun, "Layer-by-layer assembled gold nanoparticles modified anode and its application in microbial fuel cells," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 415, pp. 105–111, 2012.

[20] P. Zhao, N. Li, and D. Astruc, "State of the art in gold nanoparticle synthesis," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 3–4, pp. 638–665, 2013.

[21] I. Ielo *et al.*, "Synthesis, chemical–physical characterization, and biomedical applications of functional gold nanoparticles: A review," *Molecules*, vol. 26, no. 19, 2021.

[22] Y. Sun, B. T. Mayers, and Y. Xia, "Template-Engaged Replacement Reaction: A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors," *Nano Lett.*, vol. 2, no. 5, pp. 481–485, 2002.

[23] S. Liu and M. Lämmerhofer, "Functionalized gold nanoparticles for sample preparation: A review," *Electrophoresis*, vol. 40, no. 18–19, pp. 2438–2461, 2019.

[24] N. T. K. Thanh and L. A. W. Green, "Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications," *Nano Today*, vol. 5, no. 3, pp. 213–230, 2010.

[25] Y. Bu and S. Lee, "Influence of dopamine concentration and surface coverage of Au shell on the optical properties of Au, Ag, and Ag coreAu shell nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 3923–3931, 2012.

[26] S. Jana and T. Pal, "Synthesis, characterization and catalytic application of silver nanoshell coated functionalized polystyrene beads," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 6, pp. 2151–2156, 2007.

[27] D. D. Evanoff and G. Chumanov, "Size-controlled synthesis of nanoparticles. 2. Measurement of extinction, scattering, and absorption cross sections," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 37, pp. 13957–13962, 2004.

[28] L. Chen, J. M. Chabu, and Y. Liu, "Bimetallic AgM (M = Pt, Pd, Au) nanostructures: Synthesis and applications for surface-enhanced Raman scattering," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 13, pp. 4391–4399, 2013.

[29] M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, and N. Wu, "Nanostructured sensors for detection of heavy metals: A review," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 7, pp. 713–723, 2013.

[30] V. K. K. Upadhyayula, "Functionalized gold nanoparticle supported sensory mechanisms applied in detection of chemical and biological threat agents: A review," *Anal. Chim. Acta*, vol. 715, pp. 1–18, 2012.

[31] V. N. Mehta, M. A. Kumar, and S. K. Kailasa, "Colorimetric detection of copper in water samples using dopamine dithiocarbamate-functionalized Au nanoparticles," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 12, pp. 4414–4420, 2013.

[32] V. N. Mehta, J. N. Solanki, and S. K. Kailasa, "Selective visual detection of Pb(II) ion via gold nanoparticles coated with a dithiocarbamate-modified 4'-aminobenzo-18-crown-6," *Microchim. Acta*, vol. 181, no. 15–16, pp. 1905–1915, 2014.

[33] S. K. Kailasa, T. J. Park, and J. R. Koduru, *Metal nanoparticles-based colorimetric methods for drug analyses*. Elsevier Inc., 2019.

[34] W. Chansuvarn, T. Tuntulani, and A. Imyim, "Colorimetric detection of mercury(II) based on gold nanoparticles, fluorescent gold nanoclusters and other gold-based nanomaterials," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 65, pp. 83–96, 2015.

[35] M. C. Daniel and D. Astruc, "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 293–346, 2004.

[36] J. Soongsong, J. Lertsri, and J. Jakmunee, "A facile colorimetric aptasensor for low-cost chlorpyrifos detection utilizing gold nanoparticle aggregation induced by polyethyleneimine," *Analyst*, vol. 146, no. 15, pp. 4848–4857, 2021.

[37] A. Hyder *et al.*, "Identification of heavy metal ions from aqueous environment through gold, Silver and Copper Nanoparticles: An excellent colorimetric approach," *Environ. Res.*, vol. 205, no. August 2021, p. 112475, 2022.

[38] D. Zhu, B. Liu, and G. Wei, "Two-dimensional material-based colorimetric biosensors: A review," *Biosensors*, vol. 11, no. 8, 2021.

[39] E. Oliveira *et al.*, "Revisiting the use of gold and silver functionalised nanoparticles as colorimetric and fluorometric chemosensors for metal ions," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 212, pp. 297–328, 2015.

[40] Y. Li, P. Wu, H. Xu, Z. Zhang, and X. Zhong, "Highly selective and sensitive visualizable detection of Hg²⁺ based on anti-aggregation of gold nanoparticles," *Talanta*, vol. 84, no. 2, pp. 508–512, 2011.

[41] N. Ding *et al.*, "A simple colorimetric sensor based on anti-aggregation of gold nanoparticles for Hg²⁺ detection," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 395, pp. 161–167, 2012.

[42] Z. Wang, J. Heon Lee, and Y. Lu, "Highly sensitive 'turn-on' fluorescent sensor for Hg²⁺ in aqueous solution based on structure-switching DNA," *Chem. Commun.*, no. 45, pp. 6005–6007, 2008.

[43] V. V. Kumar and S. P. Anthony, "Highly selective colorimetric sensing of Hg²⁺ ions by label free AuNPs in aqueous medium across wide pH range," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 225, pp. 413–419, 2016.

[44] X. Li, Z. Wu, X. Zhou, and J. Hu, "Colorimetric response of peptide modified gold nanoparticles: An original assay for ultrasensitive silver detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 92, no. August 2016, pp. 496–501, 2017.

[45] Y. Yu, Y. Hong, P. Gao, and M. K. Nazeeruddin, "Glutathione Modified Gold Nanoparticles for Sensitive Colorimetric Detection of Pb²⁺ Ions in Rainwater Polluted by Leaking Perovskite Solar Cells," *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 24, pp. 12316–12322, 2016.

[46] B. A. García Grajeda *et al.*, "Selective and colorimetric detection of Ba²⁺ ions in aqueous solutions using 11-mercaptoundecylphosphonic acid functionalized gold nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 50, pp. 31611–31618, 2017.

[47] R. Zhu *et al.*, "A colorimetric probe for the detection of aluminum ions based on 11-mercaptoundecanoic acid functionalized gold nanoparticles," *Anal. Methods*, vol. 8, no. 39, pp. 7232–7236, 2016.

[48] R. Kanagaraj, Y. S. Nam, S. J. Pai, S. S. Han, and K. B. Lee, "Highly selective and sensitive detection of Cr⁶⁺ ions using size-specific label-free gold nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 251, pp. 683–691, 2017.

[49] Y. Yu, Y. Hong, Y. Wang, X. Sun, and B. Liu, "Mecaptosuccinic acid modified gold nanoparticles as colorimetric sensor for fast detection and simultaneous identification of Cr³⁺," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 239, pp. 865–873, 2017.

[50] J. Zeng, W. Duan, M. Li, and Y. Xue, *Plasmonic Metallic Nanostructures as Colorimetric Probes for Environmental Pollutants*. Elsevier Inc., 2018.

[51] A. Amirjani and D. F. Haghshenas, "Ag nanostructures as the surface plasmon resonance (SPR)-based sensors: A mechanistic study with an emphasis on heavy metallic ions detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 273, no. November 2017, pp. 1768–1779, 2018.

[52] Y. X. Qi, Z. bei Qu, Q. X. Wang, M. Zhang, and G. Shi, "Nanomolar sensitive colorimetric assay for Mn²⁺ using cysteic acid-capped silver nanoparticles and theoretical investigation of its sensing mechanism," *Anal. Chim. Acta*, vol. 980, pp. 65–71, 2017.

[53] Y. Dong, Y. Liu, D. Lu, F. Zheng, P. Fang, and H. Zhang, "Unpredictable adsorption and visible light induced decolorization of nano rutile for the treatment of crystal violet," *Solid State Sci.*, vol. 66, pp. 1–6, 2017.

[54] S. Lee, Y. S. Nam, H. J. Lee, Y. Lee, and K. B. Lee, "Highly selective colorimetric detection of Zn(II) ions using label-free silver nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 237, pp. 643–651, 2016.

[55] L. Zhan, T. Yang, S. J. Zhen, and C. Z. Huang, "Cytosine triphosphate-capped silver nanoparticles as a platform for visual and colorimetric determination of mercury(II) and chromium(III)," *Microchim. Acta*, vol. 184, no. 9, pp. 3171–3178, 2017.

[56] B. Liu, J. Zhuang, and G. Wei, "Recent advances in the design of colorimetric sensors for environmental monitoring," *Environ. Sci. Nano*, vol. 7, no. 8, pp. 2195–2213, 2020.

[57] A. Paulauskas, A. Selskis, V. Bukauskas, V. Vaicikauskas, A. Ramanavicius, and Z. Balevicius, "Real time study of amalgam formation and mercury adsorption on thin gold film by total internal reflection ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 298–303, 2018.

[58] M. Vasjari, Y. M. Shirshov, A. V. Samoylov, and V. M. Mirsky, "SPR investigation of mercury reduction and oxidation on thin gold electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 605, no. 1, pp. 73–76, 2007.

[59] H. Abu-Ali, A. Nabok, and T. J. Smith, "Development of novel and highly specific ssDNA-aptamer-based electrochemical biosensor for rapid detection of mercury (II) and lead (II) ions in water," *Chemosensors*, vol. 7, no. 2, 2019.

[60] C. Liu, J. Lü, W. Liu, F. Wang, and P. K. Chu, "Overview of refractive index sensors comprising photonic crystal fibers based on the surface plasmon resonance effect [Invited]," *Chinese Opt. Lett.*, vol. 19, no. 10, p. 102202, 2021.

[61] Q. Duan, Y. Liu, S. Chang, H. Chen, and J. H. Chen, "Surface plasmonic sensors: Sensing mechanism and recent applications," *Sensors*, vol. 21, no. 16, pp. 1–30, 2021.

[62] S. Bhandari, V. V. Agrawal, and A. M. Birader, "Fiber optics based surface plasmon resonance for label-free optical sensing," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 55, no. 5, pp. 349–362, 2017.

[63] S. Lee, H. Song, H. Ahn, S. Kim, J. ryul Choi, and K. Kim, "Fiber-optic localized surface plasmon resonance sensors based on nanomaterials," *Sensors (Switzerland)*, vol. 21, no. 3, pp. 1–22, 2021.

- [64] L. Scherino *et al.*, "A time-efficient dip coating technique for the deposition of microgels onto the optical fiber tip," *Fibers*, vol. 6, no. 4, pp. 1–12, 2018.
- [65] R. Saikia, M. Buragohain, P. Datta, P. Nath, and K. Barua, "Fiber-optic pH sensor based on SPR of silver nanostructured film," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1147, pp. 249–255, 2009.
- [66] D. Paul, S. Dutta, D. Saha, and R. Biswas, "LSPR based Ultra-sensitive low cost U-bent optical fiber for volatile liquid sensing," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 250, pp. 198–207, 2017.
- [67] R. Tabassum and B. D. Gupta, "Fiber optic manganese ions sensor using SPR and nanocomposite of ZnO-polypyrrole," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 220, pp. 903–909, 2015.
- [68] Y. nan Zhang, Y. Sun, L. Cai, Y. Gao, and Y. Cai, "Optical fiber sensors for measurement of heavy metal ion concentration: A review," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 158, p. 107742, 2020.
- [69] A. M. Shrivastav and B. D. Gupta, "Ion-imprinted nanoparticles for the concurrent estimation of Pb(II) and Cu(II) ions over a two channel surface plasmon resonance-based fiber optic platform," *J. Biomed. Opt.*, vol. 23, no. 01, p. 1, 2018.
- [70] S. JIA, C. BIAN, J. H. TONG, J. Z. SUN, and S. H. XIA, "A Fiber-optic Sensor Based on Plasmon Coupling Effects in Gold Nanoparticles Core-satellites Nanostructure for Determination of Mercury Ions (II)," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 6, pp. 785–790, 2017.
- [71] P. R. Ohodnicki *et al.*, "Plasmonic nanocomposite thin film enabled fiber optic sensors for simultaneous gas and temperature sensing at extreme temperatures," *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 9030–9039, 2013.
- [72] S. K. Srivastava and B. D. Gupta, "Resonance-Based Fiber Optic Temperature Sensor," *America (NY).*, vol. 27, no. 7, pp. 1743–1749, 2010.
- [73] J. Hernández and I. M. Thompson, "Prostate-specific antigen: A review of the validation of the most commonly used cancer biomarker," *Cancer*, vol. 101, no. 5, pp. 894–904, 2004.
- [74] A. K. Bryant *et al.*, "Three-month posttreatment prostate-specific antigen level as a biomarker of treatment response in patients with intermediate-risk or high-risk prostate cancer treated with androgen deprivation therapy and radiotherapy," *Cancer*, vol. 124, no. 14, pp. 2939–2947, 2018.

[75] B. Sciacca and T. M. Monro, "Dip biosensor based on localized surface plasmon resonance at the tip of an optical fiber," *Langmuir*, vol. 30, no. 3, pp. 946–954, 2014.

[76] T. Allsop and R. Neal, "A review: Evolution and diversity of optical fibre plasmonic sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 22, 2019.

[77] Y. Xiong and F. Xu, "Multifunctional integration on optical fiber tips: challenges and opportunities," *Adv. Photonics*, vol. 2, no. 06, pp. 1–24, 2020.

[78] A. Ricciardi, M. Consales, G. Quero, A. Crescitelli, E. Esposito, and A. Cusano, "Versatile Optical Fiber Nanoprobes: From Plasmonic Biosensors to Polarization-Sensitive Devices," *ACS Photonics*, vol. 1, no. 1, pp. 69–78, 2014.

[79] P. Vaiano *et al.*, "Lab on Fiber Technology for biological sensing applications," *Laser Photonics Rev.*, vol. 10, no. 6, pp. 922–961, 2016.

[80] M. Pisco and A. Cusano, "Lab-On-Fiber Technology: A Roadmap toward Multifunctional Plug and Play Platforms," *Sensors*, vol. 20, no. 17, p. 4705, Aug. 2020.

[81] N. Nath and A. Chilkoti, "Label-free biosensing by surface plasmon resonance of nanoparticles on glass: Optimization of nanoparticle size," *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 18, pp. 5370–5378, 2004.

[82] N. Cennamo *et al.*, "Localized surface plasmon resonance with five-branched gold nanostars in a plastic optical fiber for bio-chemical sensor implementation," *Sensors (Switzerland)*, vol. 13, no. 11, pp. 14676–14686, 2013.

[83] J. Cao, M. H. Tu, T. Sun, and K. T. V. Grattan, "Wavelength-based localized surface plasmon resonance optical fiber biosensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 181, pp. 611–619, 2013.

[84] M. H. Tu, T. Sun, and K. T. V. Grattan, "LSPR optical fibre sensors based on hollow gold nanostructures," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 191, pp. 37–44, 2014.

[85] H. Song, H. Zhang, Z. Sun, Z. Ren, X. Yang, and Q. Wang, "Triangular silver nanoparticle U-bent fiber sensor based on localized surface plasmon resonance," *AIP Adv.*, vol. 9, no. 8, 2019.

[86] T.-J. Lin and M.-F. Chung, "Using monoclonal antibody to determine lead ions with a localized surface plasmon resonance fiber-optic biosensor," *Sensors*, vol. 8, no. 1, pp. 582–593, 2008.

[87] T. J. Lin and M. F. Chung, "Detection of cadmium by a fiber-optic biosensor based on localized surface plasmon resonance," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 5, pp. 1213–1218, 2009.

[88] P. Dhara *et al.*, "Optical fiber-based heavy metal detection using the localized surface plasmon resonance technique," *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 19, pp. 8720–8726, 2019.

[89] G. M. Shukla, N. Punjabi, T. Kundu, and S. Mukherji, "Optimization of Plasmonic U-Shaped Optical Fiber Sensor for Mercury Ions Detection Using Glucose Capped Silver Nanoparticles," *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 9, pp. 3224–3231, 2019.

[90] K. Sadani, P. Nag, and S. Mukherji, "LSPR based optical fiber sensor with chitosan capped gold nanoparticles on BSA for trace detection of Hg (II) in water, soil and food samples," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 134, no. March, pp. 90–96, 2019.

[91] Y. E. Monfared, "Overview of recent advances in the design of plasmonic fiber-optic biosensors," *Biosensors*, vol. 10, no. 7, 2020.

[92] A. K. Sharma and C. Marques, "Design and performance perspectives on fiber optic sensors with plasmonic nanostructures and gratings: A review," *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 17, pp. 7168–7178, 2019.

[93] J. Chen *et al.*, "Optimization and application of reflective LSPR optical fiber biosensors based on silver nanoparticles," *Sensors (Switzerland)*, vol. 15, no. 6, pp. 12205–12217, 2015.

[94] P. Sharma, V. Semwal, and B. D. Gupta, "Highly sensitive and selective localized surface plasmon resonance biosensor for detecting glutamate realized on optical fiber substrate using gold nanoparticles," *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, vol. 37, no. July, p. 100730, 2019.

[95] P. Sharma, V. Semwal, and B. D. Gupta, "A highly selective LSPR biosensor for the detection of taurine realized on optical fiber substrate and gold nanoparticles," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 52, 2019.

[96] A. Baliyan, S. P. Usha, B. D. Gupta, R. Gupta, and E. K. Sharma, "Localized surface plasmon resonance-based fiber-optic sensor for the detection of triacylglycerides using silver nanoparticles," *J. Biomed. Opt.*, vol. 22, no. 10, p. 1, 2017.

[97] H.-H. Jeong, N. Erdene, J.-H. Park, D.-H. Jeong, H.-Y. Lee, and S.-K. Lee, "Real-time label-free immunoassay of interferon-gamma and prostate-specific antigen using a Fiber-Optic

Localized Surface Plasmon Resonance sensor," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 39, no. 1, pp. 346–351, 2013.

[98] L.-Y. Niu, Q. Wang, J.-Y. Jing, and W.-M. Zhao, "Sensitivity enhanced D-type large-core fiber SPR sensor based on Gold nanoparticle/Au film co-modification," *Opt. Commun.*, vol. 450, pp. 287–295, 2019.

[99] B. Lee, J. H. Park, J. Y. Byun, J. H. Kim, and M. G. Kim, "An optical fiber-based LSPR aptasensor for simple and rapid in-situ detection of ochratoxin A," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 102, no. November 2017, pp. 504–509, 2018.

[100] D. G. "Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites," *Science (80-)*, vol. 277, no. August, p. 1232, 1997.

[101] S. S. Shiratori and M. F. Rubner, "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes," *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, pp. 4213–4219, 2000.

[102] D. Yoo, S. S. Shiratori, and M. F. Rubner, "Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes," *Macromolecules*, vol. 31, no. 13, pp. 4309–4318, 1998.

[103] G. Decher, Y. Lvov, and J. Schmitt, "Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films," *Thin Solid Films*, vol. 244, no. 1–2, pp. 772–777, 1994.

[104] R. M. Iost and F. N. Crespilho, "Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–10, 2012.

[105] P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Layer-by-layer nano-assembly: A powerful tool for optical fiber sensing applications," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 3, 2019.

[106] P. J. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, and F. J. Arregui, "Effect of both protective and reducing agents in the synthesis of multicolor silver nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2013.

[107] Goicoechea, Rivero, Sada, and Arregui, "Self-Referenced Optical Fiber Sensor for Hydrogen Peroxide Detection based on LSPR of Metallic Nanoparticles in Layer-by-Layer Films," *Sensors*, vol. 19, no. 18, p. 3872, 2019.

[108] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "A Lossy Mode Resonance optical sensor using silver nanoparticles-loaded films for monitoring human breathing," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 187, pp. 40–44, 2013.

[109] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Optical fiber humidity sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 173, pp. 244–249, 2012.

[110] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, F. J. Arregui, and I. R. Matías, "Humidity sensor based on silver nanoparticles embedded in a polymeric coating," *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.*, vol. 5, no. 1, pp. 71–83, 2012.

[111] A. Urrutia, P. J. Rivero, L. Ruete, J. Goicoechea, I. R. Matías, and F. J. Arregui, "Single-stage in situ synthesis of silver nanoparticles in antibacterial self-assembled overlays," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 290, no. 9, pp. 785–792, 2012.

[112] S. Jia, C. Bian, J. Sun, and S. Xia, "Gold nanospheres-coated Lspr fiber sensor with high ri sensitivity by a rapid fabricating method," *NEMS 2018 - 13th Annu. IEEE Int. Conf. Nano/Micro Eng. Mol. Syst.*, pp. 523–526, 2018.

[113] L. Li, Y. Liang, L. Xie, M. Lu, and W. Peng, "Optical fiber surface plasmon resonance sensor with surface modified gold nanorods for biochemical detection," in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2014, vol. 9277.

[114] L. Liu, C. He, S. P. Morgan, R. Correia, and S. Korposh, "A fiber-optic localized surface plasmon resonance (LSPR) sensor anchored with metal organic framework (HKUST-1) film for acetone sensing," in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2019, vol. 11199.

[115] M. Wan, P. Luo, J. Jin, J. Xing, Z. Wang, and S. T. C. Wong, "Fabrication of localized surface plasmon resonance fiber probes using ionic self-assembled gold nanoparticles," *Sensors*, vol. 10, no. 7, pp. 6477–6487, 2010.

[116] R. Bharadwaj, S. Mukherji, and S. Mukherji, "Probing the Localized Surface Plasmon Field of a Gold Nanoparticle-Based Fibre Optic Biosensor," *Plasmonics*, vol. 11, no. 3, pp. 753–761, 2016.

[117] Y. Shao, S. Xu, X. Zheng, Y. Wang, and W. Xu, "Optical fiber LSPR biosensor prepared by gold nanoparticle assembly on polyelectrolyte multilayer," *Sensors*, vol. 10, no. 4, pp. 3585–3596, 2010.

[118] L. L. Liu *et al.*, "Highly sensitive label-free antibody detection using a long period fibre grating sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 271, no. May, pp. 24–32, 2018.

[119] P. Aunps and C. S. P. A. A. Bilayers, "applied sciences Hg 2 + Optical Fiber Sensor Based on LSPR with," 2020.

[120] L. Li, Z. Liu, S. Chen, J. Guang, and W. Peng, "Gold nano sphere based fiber optic LSPR probe for biosensing measurement," in *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 2016, vol. 10027.

[121] L. Li, X. Zhang, Y. Liang, J. Guang, and W. Peng, "Dual-channel fiber surface plasmon resonance biological sensor based on a hybrid interrogation of intensity and wavelength modulation," *J. Biomed. Opt.*, vol. 21, no. 12, p. 127001, 2016.

Capítulo 3. Desarrollo de sensores plasmónicos de fibra óptica mediante la técnica de Layer-by-Layer Embedding (LbL-E) para la detección de parámetros químicos

En este capítulo se describe el desarrollo de dos sensores plasmónicos de fibra óptica, donde la deposición de las nanopartículas metálicas se realizó mediante Layer-by-Layer Embedding (LbL-E). El objetivo de estos sensores es la detección de parámetros químicos como los iones de mercurio Hg^{2+} y el peróxido de hidrógeno H_2O_2 , por tal motivo se ha dividido el capítulo en dos partes para su mejor comprensión.

Parte 1. Sensor plasmónico de fibra óptica para la detección de Hg^{2+} .

3.1 Introducción¹

La presencia de mercurio (Hg) en el medio ambiente es un problema de especial interés para los investigadores de hoy en día. Aunque el mercurio es de gran utilidad para procesos como la extracción de oro o la producción de termómetros, baterías e interruptores eléctricos, su presencia incontrolada en el medio ambiente es un peligro para la salud humana [1]. Es un elemento altamente tóxico que causa daño al ADN, peroxidación de lípidos y oxidación de proteínas, además, también se asocia con enfermedades cardiovasculares [2]. Actualmente importantes organizaciones internacionales como la Unión Europea y la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA), han prestado especial interés hacia distintos agentes que provocan daños al medio ambiente, entre los cuales se encuentra el mercurio [3]. Estas organizaciones se han marcado como principal objetivo mejorar la determinación de la exposición humana al mercurio mediante el control de su presencia en el medio ambiente y los alimentos [4], [5]. Para ello han regulado cualquier tipo de fuente de agua y acuífero, así como algunos productos alimenticios específicos que deben ser monitorizados y controlados con el fin de garantizar que tienen niveles admisibles de una serie de contaminantes peligrosos [6].

Para lograr la detección de este tipo de contaminantes se requiere de pruebas analíticas, que en la mayor parte de los casos hace que las medidas sean costosas y complejas. Esto ha motivado a los investigadores en la búsqueda de métodos más sencillos, eficientes y precisos para detectar el mercurio, donde el mayor desafío es obtener resultados rápidos, rentables y accesibles, y tal vez con equipos portátiles que permitan realizar medidas de campo. Los enfoques clásicos incluyen el seguimiento de reacciones electroquímicas, utilizando técnicas galvanostáticas,

¹ Parte de los resultados presentados en este capítulo se incluyen en la siguiente publicación “ Hg^{2+} Optical Fiber Sensor Based on LSPR Generated by Gold Nanoparticles Embedded in LBL Nano-Assembled Coatings” *Sensors* 2019, 19(22), 4906; <https://doi.org/10.3390/s19224906>. También se ha empleado la nomenclatura de técnicas y compuestos en lengua inglesa para que sea más fácil su localización en la literatura.

medición de impedancia o electroquimioluminiscencia, entre otros [1]–[3]. Sin embargo, la mayoría sufre algunos problemas de reproducibilidad, estabilidad entre otras limitaciones [4].

3.2 Principio de detección.

El uso de nanopartículas de oro como material sensible ofrece interesantes ventajas para aplicaciones de detección óptica [5], debido a su estabilidad, compatibilidad con el medio acuoso, fácil funcionalización [7] y sus propiedades ópticas. Como ya se ha comentado en el Capítulo 2, cuando las AuNPs interactúan con la luz, se produce el fenómeno LSPR, que se puede utilizar como señal de detección [6], [8]–[10]. Este fenómeno ocurre gracias a la transferencia de energía de la luz incidente a ciertos modos de oscilación colectiva de electrones libres dentro de las nanopartículas que crea una banda de absorción óptica intensa. La ubicación de este pico resonante en la región visible o infrarroja depende de múltiples factores como la forma, el tamaño, estado de agregación, distribución o interacción de las nanopartículas [9]. Las consecuencias de excitar los LSPR son la absorción selectiva de ciertas longitudes de onda de excitación y la generación de campos electromagnéticos (EM) localmente mejorados o amplificados en la superficie de las nanopartículas, además su condición de resonancia es muy sensible a las variaciones del índice de refracción del medio circundante cercano y a la química superficial de las nanopartículas [11]. Teniendo en cuenta esto, varias investigaciones basan sus mecanismos de detección en la variación de la intensidad de absorbancia óptica de las bandas LSPR [12]–[14] de las AuNPs simplemente debido a su interacción superficial con los iones de mercurio.

Otra característica interesante de las AuNPs es que por su forma y distribución son capaces de generar cambios en el LSPR provocando desplazamientos en longitud de onda [11], esta característica constituye una ventaja para la detección de mercurio debido al fenómeno de amalgama entre el oro y el mercurio, el cual es capaz de modificar la forma de las AuNPs, causando importantes desplazamientos en longitud de onda del LSPR. Estos cambios ocurren debido a la modificación química de las nanopartículas cerca de su superficie (formación de amalgama de Au-Hg) que a su vez modifican su tamaño y forma efectivos alterando la condición resonante LSPR [15]–[17].

3.3 Estudio preliminar en dispersión.

Es importante comprender que el fenómeno de amalgama entre el Hg y las AuNPs ocurre exclusivamente cuando se dispone de Hg en su estado de mercurio metálico, Hg^0 [18], [19]. Para ello se realizó un estudio preliminar con el objetivo de caracterizar el efecto del Hg sobre las AuNPs en dispersión, pero antes fue preciso la obtención de las AuNPs y las muestras de Hg.

El estudio de este fenómeno puede ser interesante para comprender las ventajas que tendría el uso de las AuNPs como material sensor para la detección de iones de mercurio.

3.3.1 Síntesis de AuNPs.

Existen otros trabajos que describen diferentes rutas de síntesis para nanopartículas metálicas de diversas morfologías [20]–[23]. En este caso, para la síntesis de AuNPs se utilizó una ruta de reducción química en soluciones a base de agua en las que la solución de poly (acrylic acid) (PAA) 35wt% actúa como estabilizador [20]. Las nanopartículas de oro se preparan añadiendo 20 ml de Gold (III) chloride trihydrate ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) (5 mM) a 120 ml de PAA (10 mM). Esta solución se agita durante 2 h y posteriormente se añade 1 ml de solución recién preparada de Borane dimethylamine complex (DMAB) (0,1 M) que hace función de agente reductor y se deja agitando la reacción durante toda la noche. Todas las operaciones se realizaron en condiciones ambientales.

Los espectros de absorción de las dispersiones de nanopartículas sintetizadas se caracterizaron utilizando el espectrofotómetro Jasco V-630. Los espectros de absorción de UV-VIS de las dispersiones de PAA-AuNPs mostraron una banda de absorción LSPR centrada a 540 nm. Se ha utilizado microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar la morfología de las AuNPs, resultando en partículas de forma esférica, con un diámetro que van de 10 a 20 nm [20].

3.3.2 Preparación de las muestras de Hg.

Las muestras de Hg analizadas se prepararon utilizando un tampón fosfato (PB), el cual le brinda ciertas características de estabilidad a las disoluciones como es el caso del pH, el cual se mantuvo estable (pH=7,6). Se utilizó el *Mercury (II) chloride* ($HgCl_2$) para preparar las diferentes concentraciones, las cuales deben estar en su forma metálica (Hg^0) para interactuar con las AuNPs, en consecuencia, antes de exponer las disoluciones a los iones de mercurio, es necesario reducir Hg^{2+} a Hg^0 usando *Borane dimethylamine complex* (DMAB) a una concentración de 0,1 M como agente reductor. Las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente y fueron

agitadas en todo momento utilizando agitadores orbitales, los cuales nos ayudan a prescindir de los imanes que se emplean en los típicos agitadores magnéticos y de esta manera disminuimos las posibilidades de contaminar la muestras por un mal uso de los imanes. También es importante destacar que para cada prueba realizada las muestras se prepararon en el mismo día, evitando cualquier posibilidad de degradación de las mismas por el paso del tiempo.

3.3.3 Caracterización del fenómeno de amalgama en dispersión.

Las muestras en dispersión se analizaron, manteniendo constante el volumen y concentración de soluciones de AuNPs, para diferentes concentraciones de Hg^{2+} . Los espectros UV-VIS de las dispersiones mostraron un dramático cambio de longitud de onda de resonancia LSPR claramente apreciable a simple vista con un cambio de color tal y como se puede apreciar en la Figura 3.1.

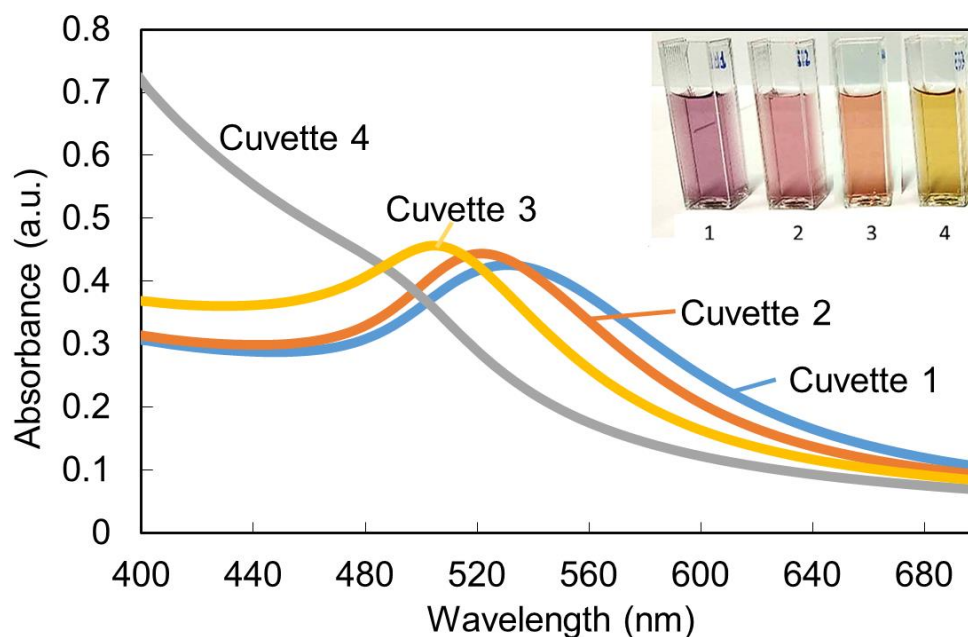


Figura 3.1 Cambio de la longitud de onda de las resonancias plasmónicas superficiales localizadas (LSPR) de PAA-AuNP en dispersión con diferentes concentraciones de Hg. *Cuvette 1*: preparada solo con AuNPs. *Cuvette 2*: PAA-AuNPs + DMAB. *Cuvette 3*: PAA-AuNPs + DMAB y mercurio (2,7 ppb). *Cuvette 4*: PAA-AuNPs + DMAB y mercurio (27 ppb). En el recuadro superior de la derecha fotos reales de las 4 muestras.

En dicha Figura 3.1 se muestran los espectros UV-VIS para cada una de las muestras analizadas. En el caso de la cubeta 1 que contiene solo PAA-AuNPs en dispersión está presenta un color violeta-rojizo. El espectro muestra el LSPR típico con una banda de atenuación centrada en 540 nm que es consistente con las rutas de síntesis disponibles en la literatura. Dado que es necesario reducir los iones de mercurio a su forma metálica para apreciar el fenómeno de amalgama, se

preparó una segunda cubeta igual a la cubeta 1, excepto que se le agregaron 200 μL de DMAB (0,1 M). Aquí se observa un ligero desplazamiento al azul de la longitud de onda de resonancia LSPR de 8 nm, que se mantuvo estable en el tiempo. Esta variación de LSPR probablemente se deba a la modificación de las características de las moléculas de polianión PAA debido a la interacción con el DMAB. Para concentraciones de mercurio más bajas, como 2,7 ppb (cubeta 3), el desplazamiento también se produce, pero en menor medida, unos 18 nm con respecto a la cubeta 2 que es la referencia óptica sin mercurio. Cuando se agregaron 300 μL de Hg (10^{-3} M) a la dispersión manteniendo la misma concentración y volumen de PAA-AuNPs y solución de DMAB, se obtuvo un desplazamiento de 27 ppb (cubeta 4) y la resonancia LSPR experimentó un desplazamiento hacia el azul más fuerte, casi desapareciendo, obteniendo un color amarillento claro.

Estos resultados experimentales han servido para demostrar los efectos que producen los iones de mercurio sobre las AuNPs, en presencia de un agente reductor. Sin embargo, esta técnica analítica tiene lugar en dispersión, lo que trae consigo ciertas desventajas como la necesidad de utilizar equipamiento de laboratorio costoso y la realización de las pruebas en un medio muy controlado, lo que dificultaría el uso de esta técnica en aplicaciones de campo.

En sustitución de estos métodos analíticos, es posible utilizar como plataforma de detección a la fibra óptica sobre la que se encuentren las MNPs de modo que se pueda excitar la resonancia LSPR y registrar continuamente su evolución. Los sensores de FO basados en LSPR unen a las características de la detección basadas en LSPR a las ventajas típicas de los sensores de FO, tales como su pequeño tamaño, la inmunidad a interferencias electromagnéticas, detección remota y resistencia en medios hostiles. La obtención de una plataforma de medida de la concentración de mercurio basada en una estructura sensora de fibra óptica, podría hacer posible la detección de este parámetro medioambiental tan crítico incluso en aplicaciones de campo.

En el siguiente apartado se abordará detalladamente todo el proceso de deposición de AuNPs sobre la FO, teniendo en cuenta pruebas previas realizadas sobre sustratos de vidrio mediante Layer-by-Layer, aportando interesantes ventajas y resultados.

3.4 Fabricación del sensor de fibra óptica.

Uno de los principales problemas de los métodos analíticos basados en el uso de MNPs en dispersión, como se comenta en el apartado anterior, es la limitación que supone su uso para

casos más prácticos, debido a que requieren de técnicas de medición adicionales y con equipamiento costoso, que la mayor parte de las veces requiere de una toma de muestras y de un posterior análisis de éstas en un laboratorio, de ahí que resulte muy interesante explorar el uso de los sensores de FO tratando de conseguir una técnica analítica de alta precisión con las ventajas de la FO.

En este apartado se explicará detenidamente todos los pasos necesarios para la deposición de las AuNPs sobre la fibra óptica con el objetivo de obtener un sensor LSPR. Es muy importante tener en cuenta las ventajas que nos ofrece este tipo de sensores, pues como ya se ha explicado anteriormente, la característica LSPR de las AuNPs es muy sensible al índice de refracción del medio circundante. Gracias a esta propiedad, muchas investigaciones se enfocan en sensores de este tipo para la detección de biomoléculas. Cuando se agregan biomoléculas o analito a una solución, su índice de refracción cambia ligeramente y este cambio característico provoca un cambio apreciable en las características de la resonancia LSPR de las AuNPs. Además, el uso de la fibra óptica presenta ciertas ventajas como alta sensibilidad, respuesta rápida, detección rápida y alta reproducibilidad [24].

3.4.1 Estudio preliminar sobre sustrato de vidrio para la deposición de AuNPs.

Según trabajos previos es conocido que con el uso de la técnica LbL-E es posible la deposición de polielectrolitos con cargas opuestas sobre sustratos de vidrio [25]–[28] y en este caso las AuNPs se encuentran dispersas en el polímero polianiónico PAA, por lo que se decidió emplear esta técnica para la fabricación del sensor. Con el objetivo de optimizar el proceso de deposición, se realizó un estudio previo sobre sustratos de vidrio para encontrar las condiciones óptimas que pudieran permitir la deposición de las AuNPs sobre la fibra óptica.

Como poliacación para la deposición por LbL-E se utilizó el polímero poly (allylamine hydrochloride) (PAH) ($M_w \sim 15.000$) y como polianión las PAA-AuNPs. Se estudiaron las deposiciones por LbL-E con las disoluciones a distintos pH (4, 7 y 9) y con distintos números de bicapas. Para ajustar los valores de pH se utilizaron soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl) a distintas concentraciones. Cada muestra fue analizada en el espectrofotómetro Jasco V-630. Todos los sustratos fueron sumergidos previamente en una disolución de hidróxido de potasio (KOH) (1 M) durante 15 minutos, con el fin de activar la superficie negativamente y así la primera capa polimérica de PAH quede mejor adherida. En la Figura 3.2 se aprecia un esquema de cómo se realizó la técnica LbL-E, teniendo en cuenta que

entre cada polímero es necesario realizar un lavado con agua ultrapura a la cual se le ajustó el pH al mismo valor que los polímeros. También se especifican los tiempos de inmersión en cada disolución. Para el caso del agua ultrapura se realizan múltiples inmersiones con el objetivo de eliminar todos los polielectrolitos que no están bien sujetos.

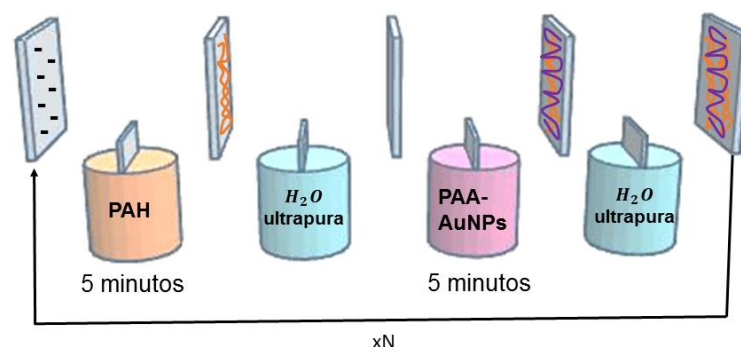


Figura 3.2 Uso de la técnica LbL-E para la deposición de AuNPs sobre sustrato de vidrio. Al finalizar el recorrido se le llama Bicapa y en este caso N representa el número de bicapas que se deposita.

Se conoce que debido a que los polielectrolitos que se emplean en este trabajo son polielectrolitos débiles, el pH de las disoluciones en las que se lleva a cabo el LbL tiene un gran impacto en el espesor de los recubrimientos que se obtienen [29].

Esto es debido a que en este tipo de polielectrolitos, a diferencia de los fuertes, su grado de ionización depende en gran medida del pH del medio en el que se encuentran y consecuentemente influye en el espesor de cada bicapa. Según Shiratori y Rubner, cuando ambos polielectrolitos, aniónico (PAA) y catiónico (PAH) están bastante ionizados (pH 6-7.5) dan lugar a recubrimientos muy delgados, muy inferiores a 1 nm por bicapa. Sin embargo, cuando uno de ellos se encontraba bastante poco ionizado, su densidad de carga baja, afectando a la disposición y tamaño aparente de las cadenas poliméricas, dando lugar a recubrimientos sensiblemente más gruesos y rugosos. Estos resultados de espesor en función del pH para recubrimientos LbL de PAH/PAA [29] se muestran en la Figura 3.3.

Es necesario destacar que en este trabajo experimental, aunque se espera un comportamiento similar al descrito en [29], las circunstancias son bastante diferentes, ya que se está produciendo el autoensamblado de recubrimientos cargados de nanopartículas mediante LbL-E, y esto puede hacer que los resultados difieran del planteamiento inicial en el que sólo se estudiaron los recubrimientos LbL sin ninguna carga. Es esperable que el pH influya en la cantidad y distancia entre las AuNPs [28] presentes en el recubrimiento final.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos cuando la deposición se realizó para diferentes pH de las soluciones polielectrolíticas, en concreto a pH 4, 7 y 9. Se escogieron estos valores debido a que corresponden con tres regiones muy distintas:

- pH4, en el que el PAH se encuentra totalmente ionizado y el PAA muy poco ionizado.
- pH7, en el que ambos polielectrolitos PAH y PAA se encuentran ionizados aproximadamente al 50% y previsiblemente den capas muy delgadas.
- pH9, en el que el PAH se encuentra poco ionizado mientras que el PAA se encuentra casi totalmente ionizado, volviendo a proporcionar capas bastante más gruesas.

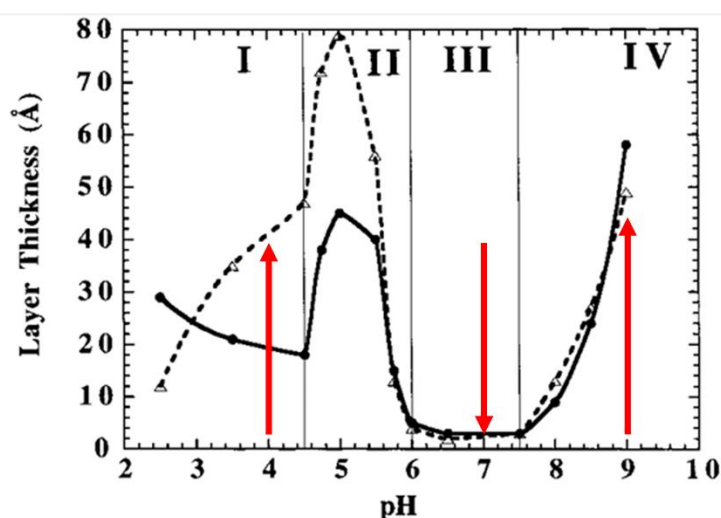


Figura 3.3 Evolución del espesor por bicapa para la pareja de polielectrolitos débiles PAH y PAA dependiendo del pH de las disoluciones de partida. En la figura se han señalado los puntos que se han escogido para la fabricación de recubrimientos en este capítulo; pH 4, 7, y 9. (Figura utilizada con los permisos de [29])

En la Figura 3.4 se observan los espectros LSPR para las deposiciones realizadas para (PAH/PAA-AuNPs)@pH=4 con 10, 20, 30 y 40 bicapas. El pico LSPR se encuentra centrado en los 540 nm y a medida que se aumentan el número de bicapas va aumentando los valores de absorbancia y a su vez se intensifica el color violeta en los sustratos.

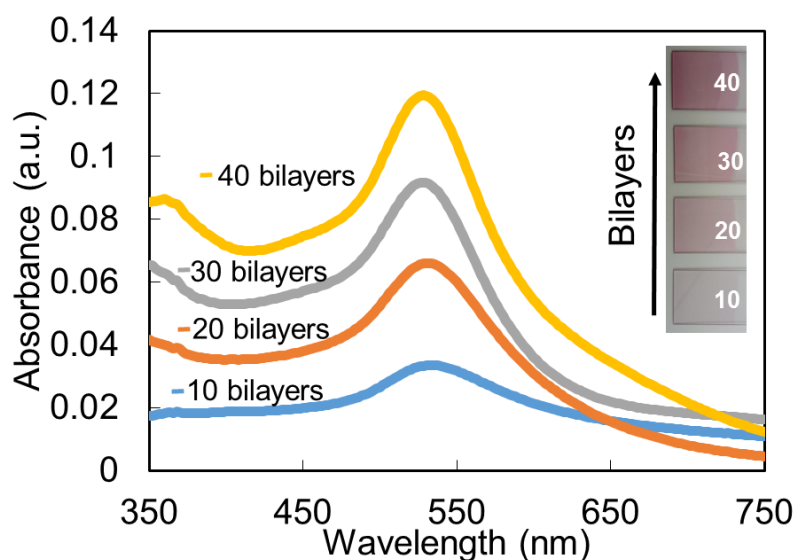


Figura 3.4 Espectros de absorción LSPR para distintos sustratos de vidrios con deposiciones de (PAH/PAA-AuNPs)@pH=4 a distintas bicapas.

En la Figura 3.5 se observan los espectros LSPR para las deposiciones realizadas para (PAH/PAA-AuNPs)@pH=7 con 10, 20, 30 y 40 bicapas. El pico LSPR se encuentra centrado en los 540 nm, sin embargo, en este caso los valores de absorbancia son menores respecto a las deposiciones con pH=4 y los sustratos presentan un color violeta mucho más débil, no obstante, se puede ver claramente que las AuNPs se han depositado debido al espectro LSPR que se registró durante las mediciones.

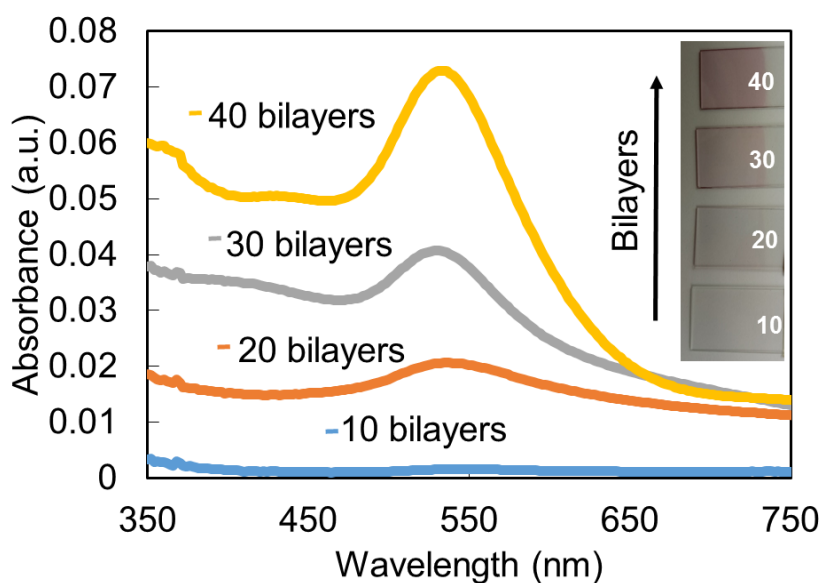


Figura 3.5 Espectros de absorción LSPR para distintos sustratos de vidrios con deposiciones de (PAH/PAA-AuNPs)@pH=7 a distintas bicapas.

Por último en la Figura 3.6 se tiene la respuesta espectral (PAH/PAA-AuNPs)@pH=9 con 10, 20, 30 y 40 bicapas. Una vez más el pico LSPR se encuentra centrado en los 540 nm y en esta ocasión los valores de absorción son mucho mayores con respecto a las deposiciones anteriores, lo que se evidencia a su vez en el color violeta intenso en los sustratos.

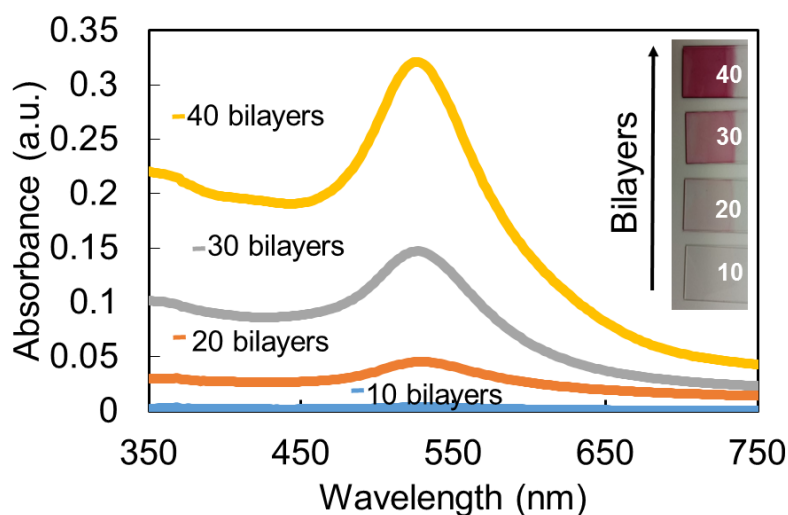


Figura 3.6 Espectros de absorción LSPR para distintos sustratos de vidrios con deposiciones de (PAH/PAA-AuNPs)@pH=9 a distintas bicapas.

Las pruebas realizadas sobre sustrato de vidrio han demostrado la efectividad de la técnica LbL-E para la deposición de AuNPs en el seno de recubrimientos LbL.

Hasta ahora se ha demostrado que es posible utilizar la técnica LbL-E para crear recubrimientos delgados de polielectrolitos que incorporan nanopartículas de oro y se ha comprobado cómo el pH influye en su espesor y cantidad de nanopartículas, aún es necesario trasladar estos resultados a un dispositivo de fibra óptica funcional. Es necesario aclarar que aunque la adaptación de los recubrimientos a los sustratos de fibra óptica puede ser sencilla, lo que se persigue en un sensor de FO es maximizar la interacción de las nanopartículas con la luz guiada por la fibra, así que en la siguiente sección se tratará de buscar las condiciones más favorables para obtener un sensor de FO basado en la interacción LSPR de nanopartículas de oro, que no tienen necesariamente que corresponder con las condiciones aparentemente mejores en los recubrimientos estudiados en sustrato de vidrio.

3.4.2 Obtención de LSPR-AuNPs sobre fibra óptica.

El objetivo de esta sección es registrar a través de una fibra óptica la característica de absorción LSPR de las nanopartículas de oro presentes en los recubrimientos LbL-E. Tal y como se muestra en la Figura 3.7, la topología para el sensor de fibra óptica seleccionada para esta sección es la de un sensor en transmisión, con fibra MMF a la que se le retira el cladding de un segmento en el que se construye el recubrimiento (PAH/PAA-AuNPs)_N. Esta topología es la que se escoge debido a que se busca registrar la interacción del campo evanescente de la FO directamente con las AuNPs, evitando cualquier otro fenómeno que pudiera estar presente en otro tipo de topología, como pudiera ser el caso de la interferometría óptica que pudiera darse en montajes en reflexión, tal y como se estudiará en el Capítulo 4.

De entre las condiciones experimentales que se ensayaron en la sección 3.4.1 sobre sustrato de vidrio, la única que contribuyó de forma eficiente a la interacción de las AuNPs con la luz guiada por la FO fue la realizada a pH7. Esto puede parecer contraintuitivo, ya que los recubrimientos realizados a pH4 y pH 9 mostraban mayores niveles de absorción óptica en transmisión, mayor espesor y mayor cantidad de nanopartículas. Sin embargo, estos recubrimientos no mostraron apenas ninguna absorción relevante cuando fueron ensayados sobre las fibras ópticas en el montaje de transmisión. Esto es coherente con la experiencia de otros trabajos realizados en este mismo grupo de investigación [30]–[32].

De esta manera los recubrimientos que resultaron efectivos para registrar esta interacción con las resonancias LSPR de las AuNPs fueron (PAH/PAA-AuNPs)_N@pH=7 donde N es el número de bicapas. Es necesario optimizar el número de bicapas de cada recubrimiento ya que demasiadas capas podrían contribuir a registrar pérdidas ópticas demasiado grandes (con la consecuente pérdida de señal), y muy pocas capas no garantizarían una absorción suficiente. Por este motivo el número de bicapas se monitoriza una por una y se detuvieron las deposiciones LbL-E en el momento de obtener un espectro de absorción LSPR bien definido.

Los sensores de fibra óptica se fabricaron a partir de fibras ópticas multimodo de 200 μm de diámetro del núcleo con revestimiento polimérico, 0,39 NA (THORLABS FT 200EMT). La región activa del sensor de transmisión se realizó mediante el retirado mecánico del revestimiento de acrilato de un segmento de aproximadamente 2 cm de fibra óptica. Esta remoción se realizó con la ayuda de unas gotas de acetona seca y una cuchilla, exponiendo el núcleo desnudo de la fibra óptica en toda su sección cilíndrica. Posteriormente, este segmento de fibra óptica fue sumergido

durante 5 min en solución piraña (4:1- $H_2SO_4:H_2O_2$) para eliminar la acetona que pudiera quedar. En los extremos de la fibra óptica se colocaron conectores SMA temporales (THORLABS BFT1). La fibra óptica fue excitada por uno de los extremos con una fuente halógena blanca y en el otro extremo con un espectrómetro CCD (HR4000-UV Ocean Optics) se registra su respuesta óptica (Figura 3.7).

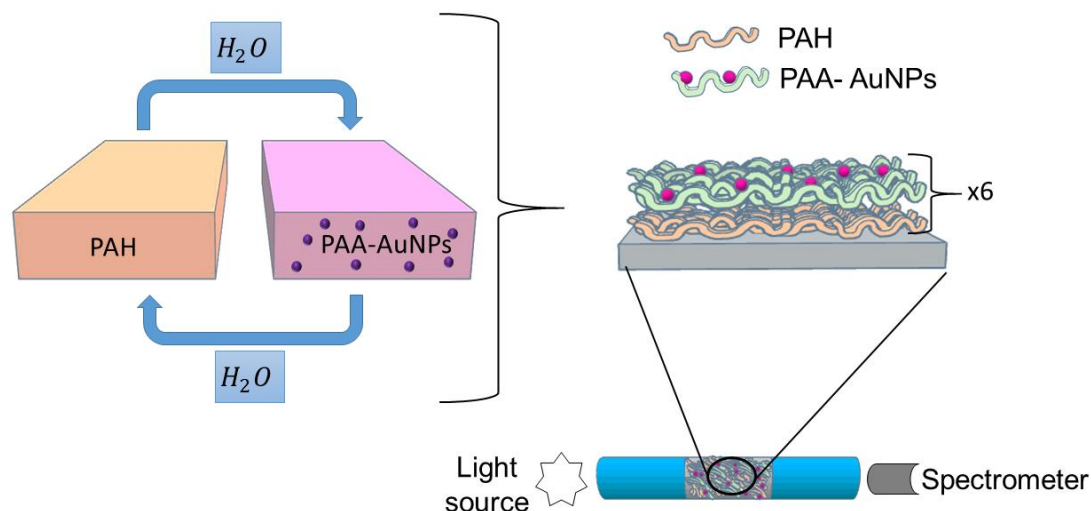


Figura 3.7 Representación esquemática de la fabricación de películas de LbL-E sobre fibra óptica mediante el uso de PAH como policación y PAA-AuNPs como polianión.

La absorbancia del recubrimiento (PAH/PAA + AuNPs)_N sobre la fibra óptica se registró durante el proceso LbL-E. Con cada incremento de bicapa, el espectro de absorbancia muestra un aumento de la intensidad alrededor de la longitud de onda de 540 nm, lo que sugiere un crecimiento homogéneo del recubrimiento LbL-E. Usando solo seis bicapas fue posible obtener una banda de absorción LSPR bien definida.

En la Figura 3.8 se muestra la absorbancia de las películas LbL-E (PAH/PAA-AuNPs)_N. Los espectros de absorción confirman la existencia de una banda de absorción centrada en 540 nm, que corresponde a la LSPR de las AuNPs. Esto demuestra que las bandas de absorción de los recubrimientos coinciden con la dispersión de AuNPs inicialmente sintetizada por reducción química observada en la Figura 3.1 (cubeta 1) y depositadas en sustrato a pH=7 (Figura 3.5).

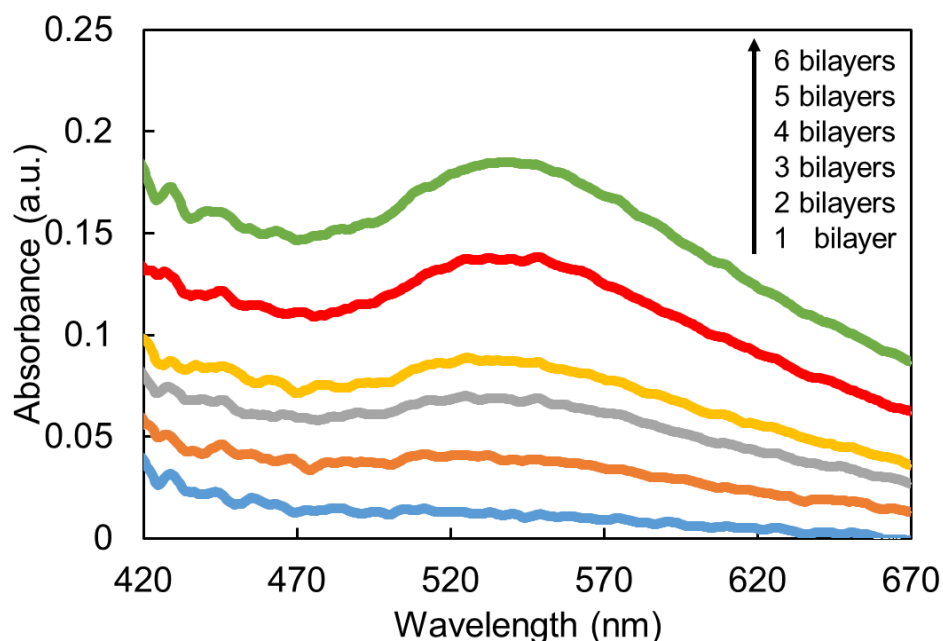


Figura 3.8 Espectros de absorción LSPR para cada bicapa de (PAH / PAA + AuNPs) depositada en fibra óptica de 200 μm de núcleo.

Como se ha comentado anteriormente se ha optimizado experimentalmente el número de bicapas que se empleó para la fabricación de los sensores. Al incrementar el número de bicapas por encima de 6, se comenzaron a registrar problemas de pérdidas excesivas, lo que podía provocar un descenso del nivel de señal-ruido en el sensor, dificultando la medida. Otro efecto potencialmente indeseable de tener una cantidad excesiva de AuNPs presentes en el recubrimiento es que esto podría contribuir a insensibilizar el dispositivo de detección, ya que muchas nanopartículas podrían estar presentes en el recubrimiento y contribuir a adsorber analito, sin contribuir a un cambio significativo de la respuesta óptica del sensor, por ejemplo por estar en capas muy alejadas que no interactúan mucho con el campo evanescente de la FO. Por eso se ha tratado de mantener la cantidad de AuNPs al mínimo para obtener una señal de absorción LSPR útil. Por este motivo se consideró óptima la configuración con 6 bicapas obtenidas a pH7, denotado a partir de ahora $(\text{PAH/PAA-AuNPs})_6@pH=7$.

3.5 Detección de Hg

Una vez caracterizado el sensor y determinado las características óptimas para su fabricación, se decidió pasar a la parte experimental para la detección de Hg. Es importante destacar que para cada muestra de Hg analizada se utilizó un sensor nuevo, partiendo de que se tiene controlado la reproducibilidad en su construcción.

Inicialmente se sumergió el sensor en una solución Buffer PB + DMAB durante 1 hora con el fin de tener una línea de base estable para la etapa posterior de detección de mercurio. En esta etapa se registró un pequeño desplazamiento de la longitud de onda de resonancia LSPR (aproximadamente 5 nm) y después de unos pocos minutos permaneció estable. Posteriormente el sensor se sumergió en una muestra de mercurio de 20 ppb y se registró una variación de la absorción con respecto a la condición de la línea de base. Además, para la concentración de 20 ppb de Hg se detecta un cambio en la longitud de onda de la resonancia LSPR de 15 nm con respecto a la disolución Buffer PB + DMAB (Figura 3.9).

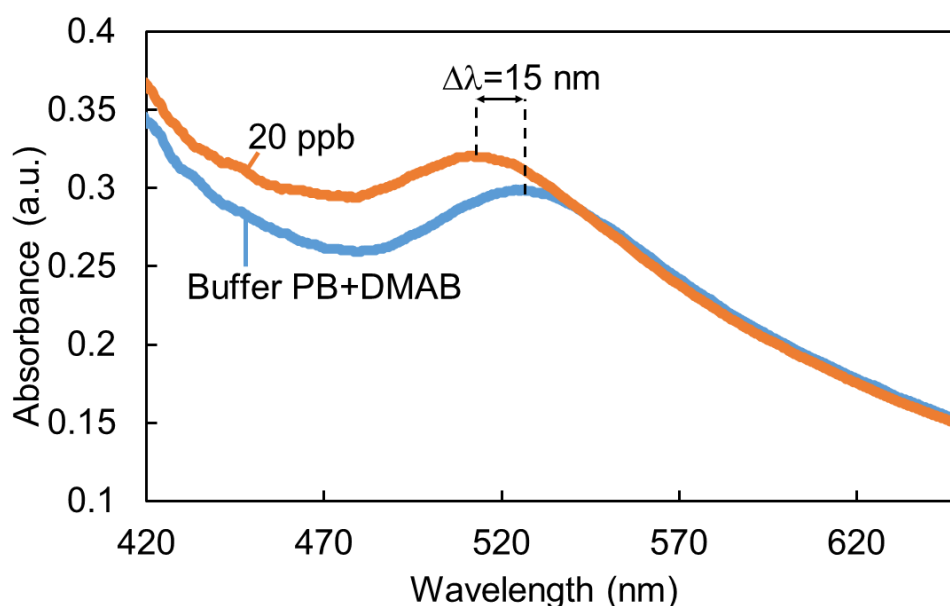


Figura 3.9 Desplazamiento en longitud de onda del LSPR para 20ppb de concentración de Hg.

Como consecuencia de este desplazamiento se decidió analizar otras concentraciones de Hg (20, 10, 8, 4, 2 y 1ppb). A pesar de que para la concentración más alta analizada (20 ppb) el cambio en longitud de onda de la banda LSPR fue fácilmente visible en unos pocos segundos, lo mismo no ocurre para concentraciones más bajas que mostraron cinéticas más lentas, por tanto, el resto de sensores mostraron un tiempo de estabilización de casi 3000 s (del 10% al 90%). En consecuencia, todos los sensores se sumergieron en cada solución de mercurio durante 50 min. En todos los casos las bandas LSPR experimentaron un cambio hacia el azul cuando se expusieron al mercurio. El cambio absoluto de longitud de onda aumenta con la concentración de mercurio; para 2 ppb de solución de mercurio, el LSPR máximo tuvo un cambio de longitud de onda de 16 nm y para 1 ppb fue de 1,11 nm (Figura 3.10).

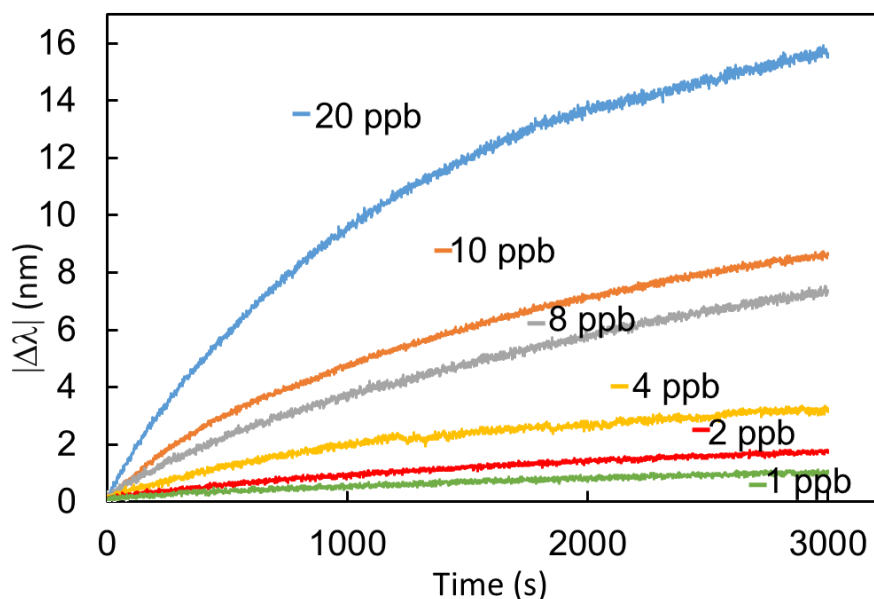


Figura 3.10 Respuesta dinámica de los sensores a diferentes concentraciones de Hg, que van desde 20 ppb a 1 ppb.

El desplazamiento absoluto de la longitud de onda aumenta con la concentración de mercurio; para 20 ppb de solución de mercurio, el cambio máximo de longitud de onda del LSPR es de 16 nm y para 1 ppb es de 1,11 nm. Esta respuesta basada en la longitud de onda se puede ver en la Figura 3.11, donde se muestra la variación máxima en la longitud de onda $|\Delta\lambda_{max}|$ para cada concentración de mercurio y la respuesta aproximadamente lineal registrada.

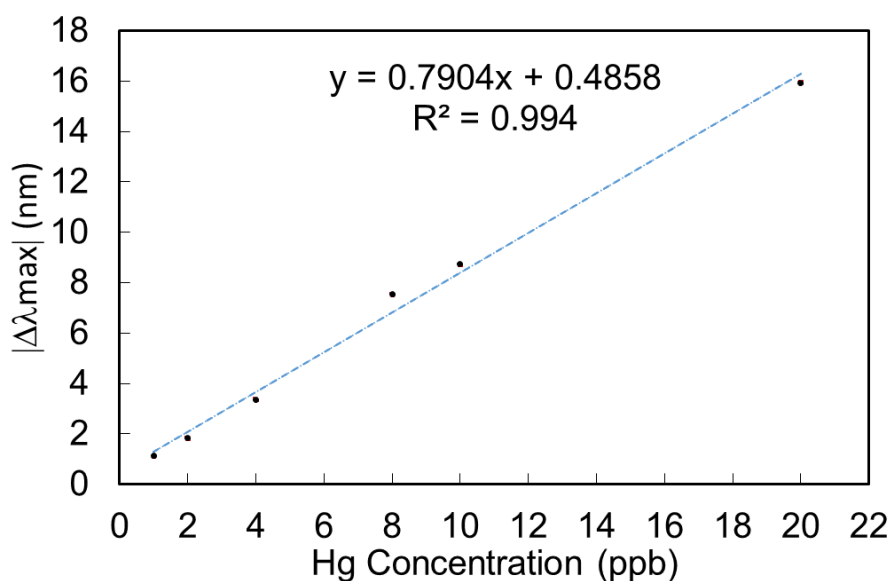


Figura 3.11 Variación máxima de longitud de onda $|\Delta\lambda_{max}|$ para cada concentración de mercurio (1, 2, 4, 8, 10 y 20 ppb) después de 3000 s.

A partir de la adquisición continua de datos de la línea base durante la inmersión en Buffer PB + DMAB, es posible calcular la desviación estándar (σ). El límite de detección (LOD) del sensor se puede estimar en 3σ , es decir 0,147 nm, que equivale a 0,7 ppb, que está por debajo del límite de detección de 2 ppb establecido por la EPA de EE. UU. y 1 ppb para la UE [18], [19].

Los resultados presentados hasta ahora son lo suficientemente precisos como para proporcionar mediciones confiables de muestras acuosas sin ningún otro agente químico o biológico, y podrían realizarse en campo. Sin embargo, los sensores todavía necesitan mediciones de tiempo relativamente largo. Para superar esto, se propone una técnica de medición para obtener mediciones más rápidas. En este sentido, los valores de las pendientes de cada curva dinámica podrían utilizarse como parámetro de estimación rápida. En la Figura 3.12 las líneas rectas correspondientes a la pendiente de la respuesta del sensor que se obtiene por un ajuste lineal de los primeros 500 segundos (aproximadamente 8 minutos) se trazan para cada concentración de Hg.

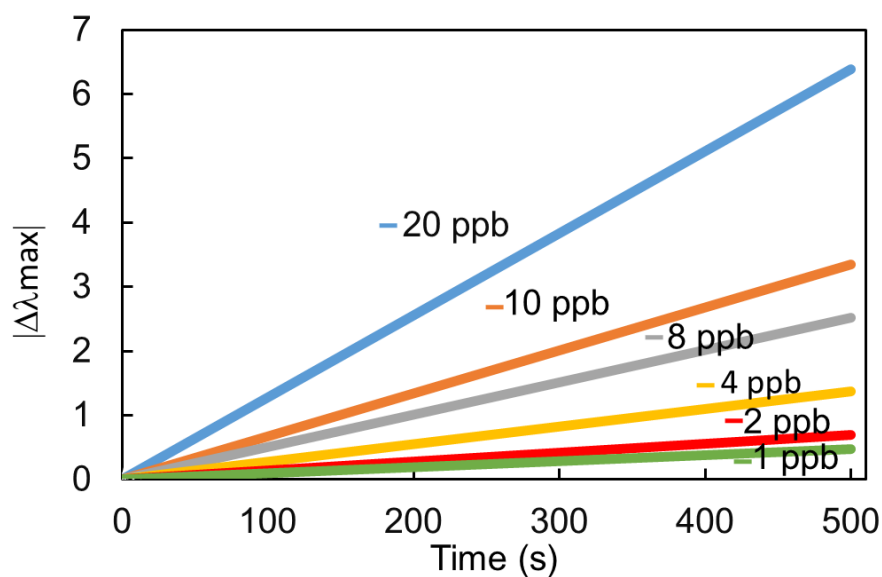


Figura 3.12 Estimación rápida de la respuesta del sensor de fibra óptica utilizando la línea recta correspondiente a la pendiente del ajuste lineal de las muestras en los primeros 500 s. La concentración de Hg se ha variado de 1 a 20 ppb.

Como se puede observar en la Figura 3.13 A), el valor de la pendiente aumenta con el aumento de la concentración de mercurio, obteniendo una respuesta lineal.

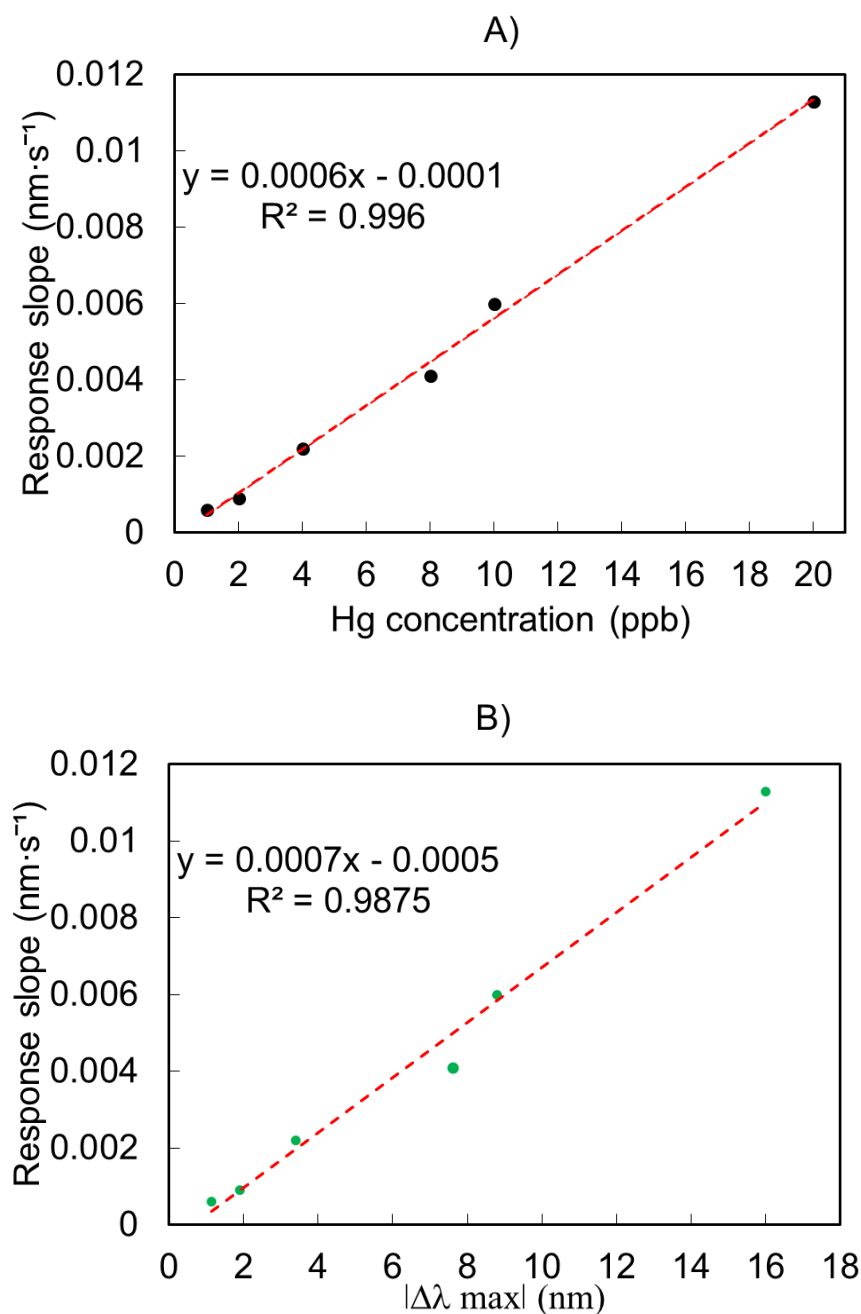


Figura 3.13 A) Pendientes del ajuste lineal de los primeros 500 s frente a la concentración de mercurio. **B)** Correlación entre la medición de mercurio utilizando el cambio absoluto de longitud de onda del LSPR y la estimación rápida de la pendiente.

En la Figura 3.13 B) se muestra la alta correlación entre el valor absoluto del cambio de longitud de onda después de 3000 segundos y la pendiente de cada curva. Estos resultados permiten estimar el comportamiento del sensor en diferentes concentraciones de mercurio de una manera más rápida (500 segundos).

3.6 Regeneración del sensor.

Uno de los principales retos de esta investigación sería lograr la reutilización de un único sensor de fibra óptica para múltiples mediciones de Hg. Se sabe que el ácido nítrico forma complejos altamente inestables con Hg^{2+} y favorece la separación de mercurio a partir de nanopartículas de oro [23].

Teniendo en cuenta esto, se preparó una solución regeneradora que contiene HNO_3 . Esta solución se preparó añadiendo gota a gota HNO_3 a 5ml de PB (pH 7,6) hasta reducir el pH a 4,6 y a una temperatura constante de 55°C. Posteriormente se sumergió en esta solución durante 1 h, un sensor que ya había sido expuesto a una concentración de 20ppb de Hg. En ese tiempo se observó un desplazamiento del LSPR en longitud de onda hacia el rojo, hasta obtener nuevamente el LSPR en su posición inicial. Después de la regeneración, el sensor se sometió a un nuevo ensayo, mediante su inmersión nuevamente en una segunda disolución de Hg de 20 ppb. En la Figura 3.14, se comparan las dos mediciones realizadas con el mismo sensor antes y después de su regeneración. Se representan diferentes muestras de mercurio (20 ppb). La primera medida corresponde al sensor recién fabricado que se sumergió en una primera muestra de mercurio (20 ppb). Después de reaccionar al mercurio fue sumergido en la solución regeneradora que permitió al sensor recuperar las condiciones iniciales, por lo que se volvió a sumergir en una nueva muestra de mercurio (20 ppb), obteniendo así la segunda curva, obteniendo una dinámica de cambio y un cambio de longitud de onda muy similar al de la primera medición.

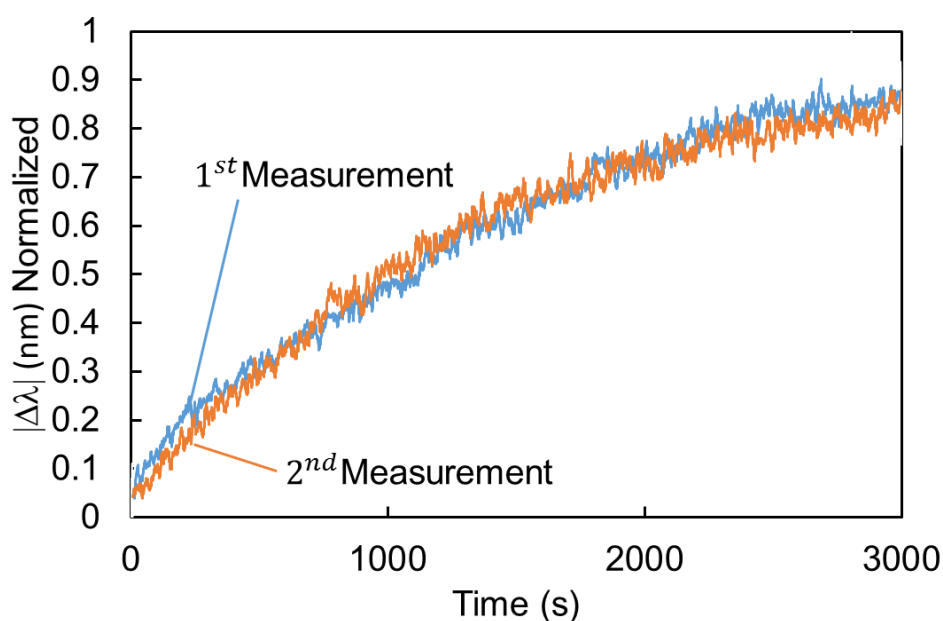


Figura 3.14 Regeneración del sensor de fibra óptica. Repetitividad del sensor por debajo de 20 ppb de Hg después de su regeneración en una solución diluida de ácido nítrico. El cambio de longitud de onda final es muy similar en ambos casos, y la pendiente de respuesta es aún más estable.

Estos resultados demuestran que es posible reutilizar el sensor, lo cual es uno de los principales retos que se busca en este tipo de aplicaciones con el fin de obtener dispositivos sensores que puedan tener una aplicación práctica real.

3.7 Prueba de selectividad.

Con el fin de comprobar la selectividad que presenta el sensor ante el Hg, se expuso a otros iones de metales pesados (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) a la concentración más alta analizada (20 ppb) por solo 5 minutos. Todas las soluciones se prepararon utilizando el mismo protocolo que en las pruebas de mercurio. En la Figura 3.15 se puede analizar la respuesta en cambio de longitud de onda que mostró el sensor después de su inmersión en las diferentes soluciones de iones metálicos.

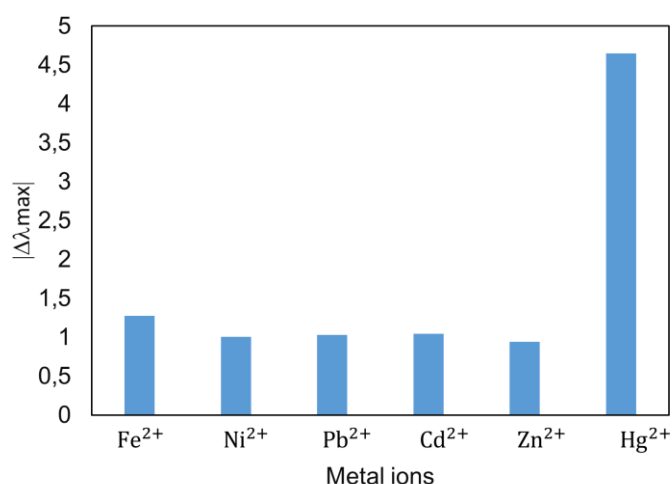


Figura 3.15 Análisis de selectividad frente a los iones pesados más habituales. Las medidas fueron realizadas utilizando el mismo proceso de preparación de muestras y con la misma concentración (20 ppb).

El sensor mostró una respuesta a la presencia de mercurio en comparación con los otros iones metálicos casi un 400% más alto que el segundo contaminante cruzado más reactivo (en este caso el hierro). Los iones metálicos analizados tienen límites de detección permitidos en agua superiores a los del mercurio [33], por ejemplo, Ni (15 ppb), Fe (6,2 ppb) entre otros. Por lo tanto, en muestras habituales, el sensor propuesto en esta tesis doctoral sería más selectivo al mercurio que a otros iones metálicos.

Un aspecto que podría plantearse como futura línea de trabajo sería el estudio del comportamiento del sensor en muestras reales de acuíferos, aspecto que abarca más allá del objetivo de la presente tesis doctoral. Lo que aquí se ha presentado puede ser una aproximación posible para la fabricación de sensores de mercurio basados en FO.

Otras investigaciones han reportado el uso de AuNPs sobre FO para la detección de Hg^{2+} , sin embargo, algunas tienen como objetivo monitorizar las variaciones de intensidad del espectro LSPR [13], [34], mientras que otras monitorizan los desplazamientos en longitud de onda del espectro LSPR [10], [35] pero tienen la peculiaridad de que las AuNPs en sí no son el material sensor, sino que se utilizan como medio para funcionalizar otros compuestos que interactúen con los iones de mercurio, lo cual hace que el proceso de fabricación del sensor sea más complejo. La propuesta que se presenta en esta primera parte del capítulo 3 resulta novedosa no solo por su aplicación para el medición de Hg^{2+} , sino que también se emplea la ya conocida técnica LbL-E para el nanoensamblado de AuNPs sobre la FO actuando como material sensor sin necesidad de utilizar otros elementos.

Una de las ventajas que ofrece el LbL-E como técnica Bottom-up es que es posible ajustar las propiedades de los recubrimientos sensores cambiando las condiciones en las que son fabricados. En este sentido, resulta de especial interés evaluar la posibilidad de síntesis de AuNPs y AgNPs empleando polielectrolitos débiles como agentes estabilizantes para su posterior incorporación simultánea en un mismo recubrimiento sensor. El uso de estas MNPs es de especial interés por las amplias aplicaciones que ofrecen como se ha citado anteriormente en el Capítulo 2. Por tal motivo, sería interesante la deposición de ambas MNPs sobre la FO mediante LbL-E, y de esta forma aprovechar las ventajas que presentan cada una de ellas como elementos de sensado. En la segunda parte de este capítulo se estudia por primera vez la fabricación de un sensor plasmónico de fibra óptica generado por AuNPs y AgNPs presentes en un mismo recubrimiento sensor.

Parte II. Sensor plasmónico multiparámetro de fibra óptica para la detección de Hg^{2+} y H_2O_2 .

3.8 Introducción²

Uno de los aportes más importantes de esta investigación, ha sido el control de la deposición de AuNPs sobre fibra óptica gracias a estudios previos realizados en dispersión y posteriormente la optimización de los parámetros necesarios para el nanoensamblaje mediante LbL-E. Todo esto culminó en la fabricación de un sensor plasmónico de FO capaz de detectar concentraciones de mercurio en el orden de los ppb.

Sin embargo, tal y como se ha comentado resulta muy interesante el estudio del nanoensamblaje de otro tipo de nanopartículas metálicas como la plata de forma simultánea a las de oro, lo que puede abrir la puerta a recubrimientos sensibles a más de un parámetro de medida, o a sensores autorreferenciados. Actualmente, las nanopartículas de plata son las más utilizadas debido a su amplia actividad antimicrobiana [36], también se han reportado otros estudios donde se ha tenido en cuenta sus propiedades plasmónicas para aplicaciones físicas, químicas y biológicas [37]–[39].

En esta segunda parte de la tesis se estudiará la posibilidad de depositar dos tipos de nanopartículas metálicas (AuNPs y AgNPs) mediante LbL-E sobre la misma FO, con el objetivo de obtener dos señales de sensado LSPR diferentes. En particular se han seleccionado dos analitos con los que se cuenta con cierta experiencia previa con cada tipo de nanopartícula, de modo que esta parte experimental pueda servir como prueba de concepto de un único recubrimiento plasmónico sensible a más de un parámetro de medida: para la detección tanto de mercurio como de peróxido de hidrógeno en medio acuoso, respectivamente.

² Parte de los resultados presentados en este capítulo se incluyen en la siguiente publicación “Self-Referenced Optical Fiber Sensor Based on LSPR Generated by Gold and Silver Nanoparticles Embedded in Layer-by-Layer Nanostructured Coatings” *Chemosensors* 2022, 10(2), 77; <https://doi.org/10.3390/chemosensors10020077>. También se ha empleado la nomenclatura de técnicas y compuestos en lengua inglesa para que sea más fácil su localización en la literatura.

Ya se ha mencionado en la primera parte de este capítulo la importancia que implica la detección de Hg^{2+} , sin embargo, sería importante argumentar de que la detección de H_2O_2 es de especial interés debido a que también es una sustancia nociva y tóxica, que afecta a los campos psicológicos, patológicos y ambientales [40]. Se considera como una fuente de enfermedades del sistema nervioso central en el cuerpo humano [41]. Además, el H_2O_2 tiene una mayor concentración en el aire y el agua, siendo el principal motivo para desarrollar nuevas estrategias de medición en estos medios [42]. Al igual que la detección de mercurio, hasta ahora se han logrado varios métodos de detección de H_2O_2 que van desde sensores electroquímicos [43], [44], sensores colorimétricos [45]–[47] o sensores ópticos [48], [49]. Sin embargo, nunca antes se había estudiado la deposición de estas dos nanopartículas metálicas sobre una FO para la detección de dos elementos diferentes.

3.9 Deposición de AuNPs y AgNPs en la FO mediante LbL-E.

En las secciones anteriores se han mostrado las ventajas que puede brindar el uso de la técnica LbL-E sobre la FO para la deposición de MNPs. Como ya es conocido, la base de esta técnica de nanodeposición está relacionada con la atracción electrostática entre polielectrolitos acuosos de carga opuesta, estos polielectrolitos se pueden utilizar como agentes encapsulantes durante la fabricación de las películas delgadas [50], [51]. Tal es el caso del PAA, el cual se ha usado como agente encapsulante de las AuNPs en este capítulo, aunque también se conoce que ha sido utilizado como agente encapsulante de las AgNPs [52]–[54], que a su vez han sido depositadas en la FO mostrando espectros UV-Vis que corroboran la presencia de la absorción LSPR-AgNPs ubicada a 430 nm [20]. El PAA es capaz de producir aniones poliacrilatos (PA^-) con grupos carboxilato descoordinados que pueden unirse a cationes metálicos como la plata (sales de Ag^+), formando agrupaciones de carga intermedia [55], [56]. Debido a esto, el PAA puede controlar y estabilizar las AgNPs como racimos a lo largo de las cadenas poliméricas con una alta estabilidad en el tiempo.

Hasta ahora la ruta para la obtención de AuNPs empleada ha sido mediante reducción química, utilizando al PAA y al DMAB con concentraciones constantes y reguladas. Algo muy similar se ha reportado para la síntesis de AgNPs, donde las concentraciones del agente encapsulante (PAA) y el agente reductor (DMAB) juegan un papel primordial [57]. Teniendo en cuenta esto se ha estudiado al PAH como otra opción de agente encapsulante para la reducción de AgNPs, lo cual

nos brindaría la ventaja de tener ambas MNPs (AuNPs y AgNPs) dispersas en polielectrolitos de carga opuesta para su posterior deposición en la FO.

3.9.1 Síntesis de AgNPs.

Para la síntesis de AgNPs, primero se mezclaron y agitaron las soluciones acuosas de $AgNO_3$ (20 mL, 10 mM) y PAH (120 mL, 10 mM), este último actúa como agente estabilizador. Posteriormente se añadió una solución acuosa del agente reductor DMAB (5 mL, 10 mM) a la solución inicial y la mezcla se agitó durante 24h a temperatura ambiente. Finalmente, se obtuvo un cambio de color de incoloro transparente a amarillo, lo que indicó que la síntesis de AgNPs fue exitosa, gracias al control de las concentraciones de PAH y DMAB.

3.9.2 Comparación de AuNPs y AgNPs en dispersión.

Con el objetivo de llevar a cabo la síntesis tanto de AuNPs como de AgNPs, cada uno de los procesos de síntesis se ha realizado por separado en su correspondiente solución de polielectrolito. Esto nos brindaría la ventaja de poder utilizar la técnica de deposición LbL-E para la incorporación de ambas nanopartículas a la fibra óptica. Para la dispersión de AgNPs, se ha elegido un polielectrolito de carga positiva débil, como es el PAH. Por el contrario, se ha seleccionado un polielectrolito de carga negativa débil para el caso de los AuNPs, como es el PAA, dando lugar a soluciones PAH-AgNPs y PAA-AuNPs. Al igual que en la primera parte de este capítulo (ver sección 3.4.2), se empleó un pH7 para todas las disoluciones.

La Figura 3.16 muestra los espectros de Absorción UV-VIS de las dispersiones acuosas con cada tipo de nanopartícula. Se pueden observar claramente los picos plasmónicos correspondientes para cada disolución. El pico de PAH-AgNPs está centrado a 400 nm, que corresponde a la longitud de onda de resonancia plasmónica típica de las nanopartículas de plata. El pico de PAA-AuNPs también tiene la longitud de onda de resonancia plasmónica habitual de las nanopartículas de oro, alrededor de 530 nm.

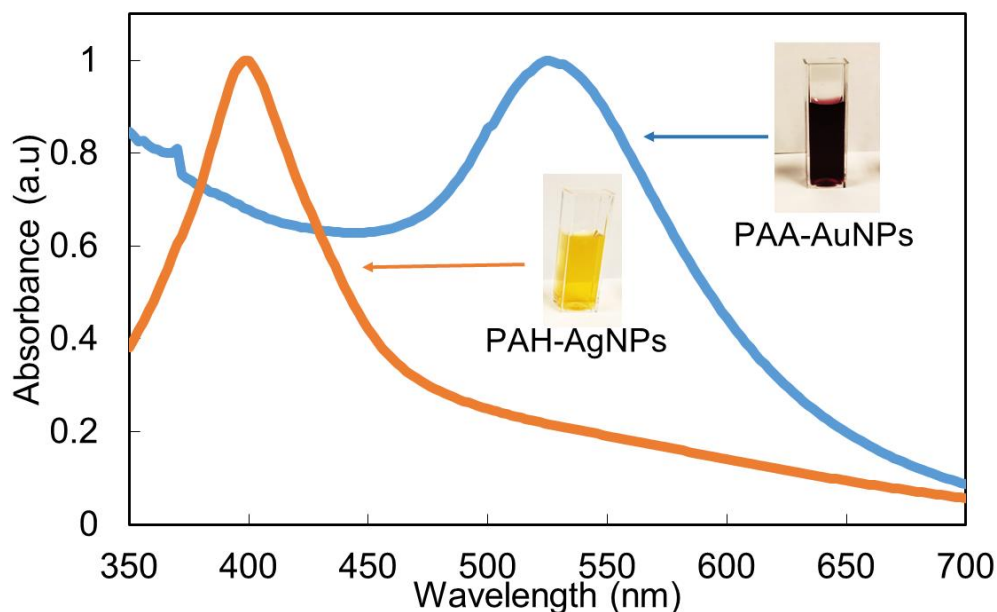


Figura 3.16 Espectros UV-Vis de ambas soluciones en dispersión: PAH-AgNPs y PAA-AuNPs para pH7.

En la primera parte de este capítulo ya se había comprobado que era posible la obtención de AuNPs con el uso del polímero PAA como agente encapsulante, sin embargo, ahora se ha demostrado que el polímero PAH también es capaz de cumplir esta función para la síntesis de AgNPs. Cumpliendo con los mismos pasos que se desarrollaron en la primera parte, se llevó a cabo el estudio previo de la deposición de AuNPs y AgNPs por separado en sustratos de vidrio y también, por primera vez, se realizó la deposición de ambas en el mismo sustrato. Este estudio previo es necesario para poder evaluar la viabilidad de la obtención de recubrimientos con ambos tipos de nanopartículas, antes de tratar de fabricar los recubrimientos sobre sustratos de FO para obtener los dispositivos sensores.

3.9.3 Estudio preliminar sobre sustrato de vidrio para la deposición de AuNPs y AgNPs.

Es de especial interés analizar si es posible depositar en el mismo sustrato AgNPs y AuNPs. Para ello se decidió analizar el crecimiento de ambas nanopartículas en sustratos de vidrio, y luego, en caso de éxito este mismo procedimiento se podría extrapolar a fibra óptica con el objetivo de disponer de un nuevo dispositivo de detección química. Siguiendo el mismo método experimental que en la sección 3.4.1 los pH analizados fueron 4, 7 y 9; y los resultados esperados serían la obtención de dos espectros de absorción LSPR correspondientes a las AuNPs y las AgNPs. En la Figura 3.17 se observan los espectros LSPR para las deposiciones realizadas para (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)@pH=4 con 10, 20 y 30 bicapas.

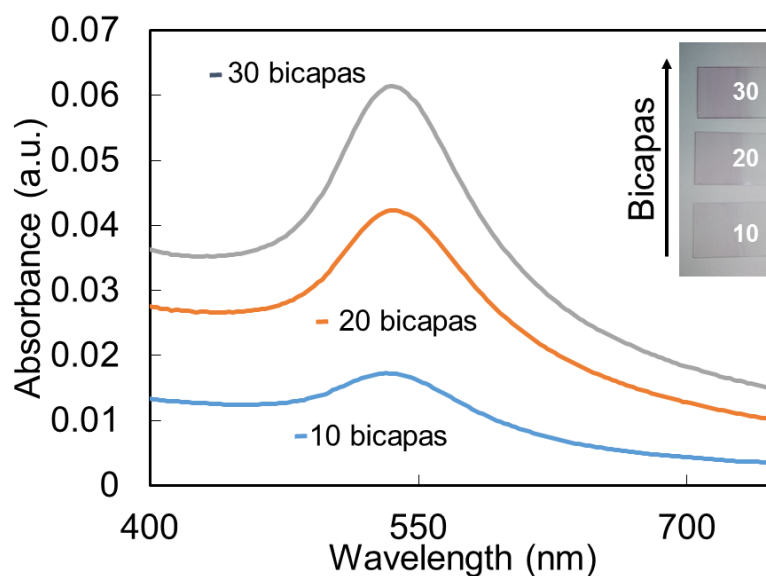


Figura 3.17 Espectros de absorción LSPR para distintos sustratos de vidrios con deposiciones de (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)@pH=4 con 10, 20 y 30 bicapas.

En este caso solo se obtuvo como resultado el pico LSPR correspondientes a las AuNPs, localizado en los 530 nm y a medida que se aumentan el número de bicapas van aumentado los valores de absorbancia y a su vez se intensifica el color violeta en los sustratos, sin embargo, no se aprecia la presencia de las AgNPs.

En la Figura 3.18 se observan los espectros LSPR para las deposiciones realizadas para (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)@pH=7 con 10, 20 y 30 bicapas. En este caso se obtuvieron los dos picos LSPR correspondientes a las AgNPs (a 420 nm) y las AuNPs (536 nm). Aunque no se obtuvieron colores visibles a simple vista sobre los sustratos las medidas de absorción sí demuestran que ambas nanopartículas se han depositado. Otro aspecto a destacar es que también se observa una ondulación en el espectro de absorción de la película en torno a los 650 nm que puede estar asociada a una agregación longitudinal de las nanopartículas metálicas [58] en la estructura multicapa, aunque esta protuberancia es más suave a medida que aumenta el espesor de los recubrimientos. Es necesario destacar que, al igual que pasaba en la sección 3.4.1, el nivel de absorbancia observado es muy pequeño, debido a las condiciones de pH en las que se lleva a cabo el procedimiento LbL-E, que proporciona capas muy delgadas.

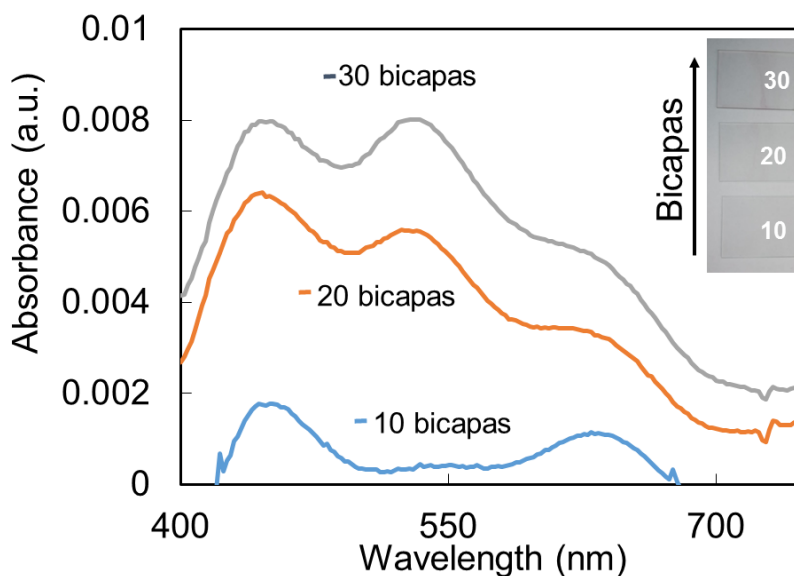


Figura 3.18 Espectros de absorción LSPR para distintos sustratos de vidrios con deposiciones de (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)@pH=7 con 10, 20 y 30 bicapas.

Por último en la Figura 3.19 se tiene la respuesta espectral (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)@pH=9 con 10, 20 y 30 bicapas. Una vez más el pico LSPR de las AuNPs se encuentra centrado en los 536 nm y en esta ocasión los valores de absorción son mucho mayores con respecto a las deposiciones anteriores, lo que se evidencia a su vez en el color violeta intenso en los sustratos, sin embargo, no se logró una clara deposición de las AgNPs.

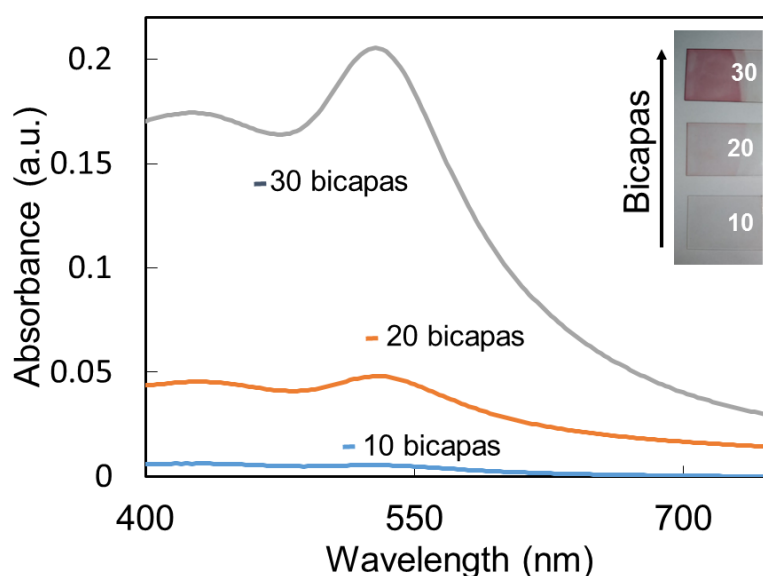
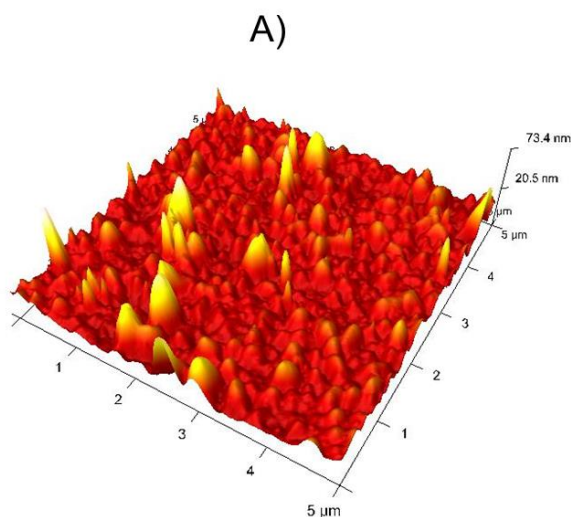


Figura 3.19 Espectros de absorción LSPR para distintos sustratos de vidrios con deposiciones de (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)@pH=9 con 10, 20 y 30 bicapas.

Según los resultados anteriores los mejores resultados se obtuvieron con las deposiciones a pH 7, ya que, a pesar de los niveles tan bajos de absorción, fue posible depositar las AgNPs y AuNPs sobre sustrato de vidrio a la vez. Además, tal y como se pudo observar en la sección 3.4.2, las condiciones de pH7 son las que mejores resultados dieron al implementar los recubrimientos sobre los sustratos de FO, así que se seleccionó este pH para la fabricación de los siguientes recubrimientos. En la Figura 3.20 A) se muestra la imagen 3D, obtenida mediante el microscopio de fuerza atómica (AFM), donde se aprecia la incorporación de las nanopartículas de diferentes tamaños a las películas LBL, también se analizó el comportamiento del espesor promedio del recubrimiento, el cual se incrementa gradualmente hasta un valor aproximado de 100 nm (Figura 3.20 B). Las imágenes AFM revelan la nanorrugosidad de la película LbL (9 nm rms), lo cual es consistente con trabajos previos [59], [60] donde las membranas PAH-PAA LbL muestran una nanoporosidad que permite una interacción efectiva entre las nanopartículas y los analitos de detección. Finalmente, se obtienen bandas de absorción LSPR más anchas en la película de inclusión LbL resultante en comparación con las dispersiones coloidales (ver Figura 3.15) debido a la aglomeración de las nanopartículas metálicas en el recubrimiento nanoestructurado [59]–[61].



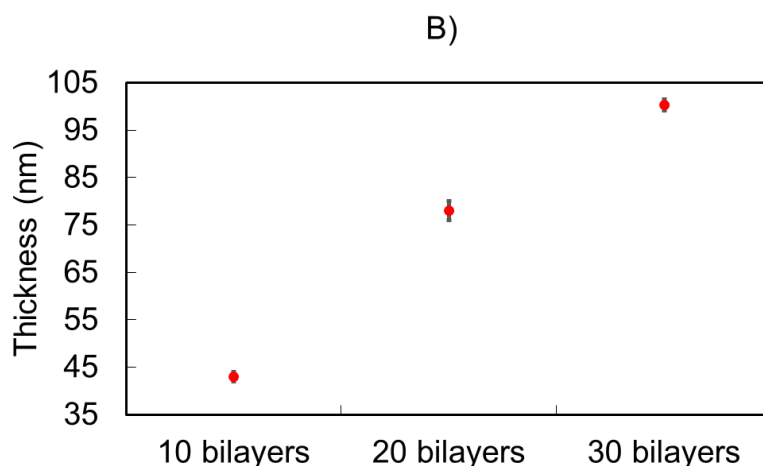


Figura 3.20 A) Imagen AFM 3D para la muestra de sustrato de vidrio correspondiente a 30 bicapas y pH 7. **B)** Incremento de espesor en función del número de bicapas.

El estudio realizado sobre sustrato de vidrio permite optimizar los parámetros necesarios para la posterior deposición de AuNPs y AgNPs sobre fibra óptica, teniendo en cuenta que el pH7 será el utilizado durante la fabricación de los sensores.

3.9.4. Deposición de AuNPs y AgNPs sobre fibra óptica.

Una vez que se ha comprobado la presencia de ambos picos LSPR en los sustratos de vidrio, el siguiente paso se basa en la deposición de esta misma película delgada sobre fibra óptica utilizando la técnica LbL-E (ver Figura 3.21) bajo las mismas condiciones y con el mismo material óptico empleado en el subapartado 3.4.2, solo que en esta ocasión la deposición será de (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)_N

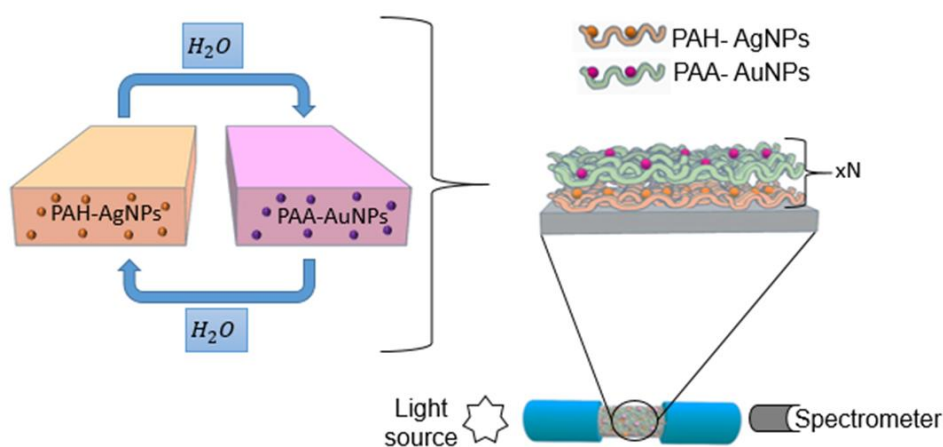


Figura 3.20 Representación esquemática para la fabricación de películas de LbL-E mediante el uso de PAH-AgNPs como policitación y PAA-AuNPs como polianión.

En la Figura 3.21 A), se puede observar el proceso de deposición de cada bicapa sobre FO. Al igual que se hizo en secciones previas, se depositaron tantas bicapas como fuese necesario hasta obtener los espectros LSPR de las AuNPs y AgNPs. En total fueron 7 bicapas y fue posible apreciar el LSPR de los AgNPs (centrados a 420 nm) y AuNPs (centrados a 540 nm). En la Figura 3.21 B) es posible observar la banda de absorción para LSPR-AgNPs y LSPR-AuNPs depositadas en la FO después de 7 bicapas, las cuales se separan una de otra en aproximadamente 120 nm.

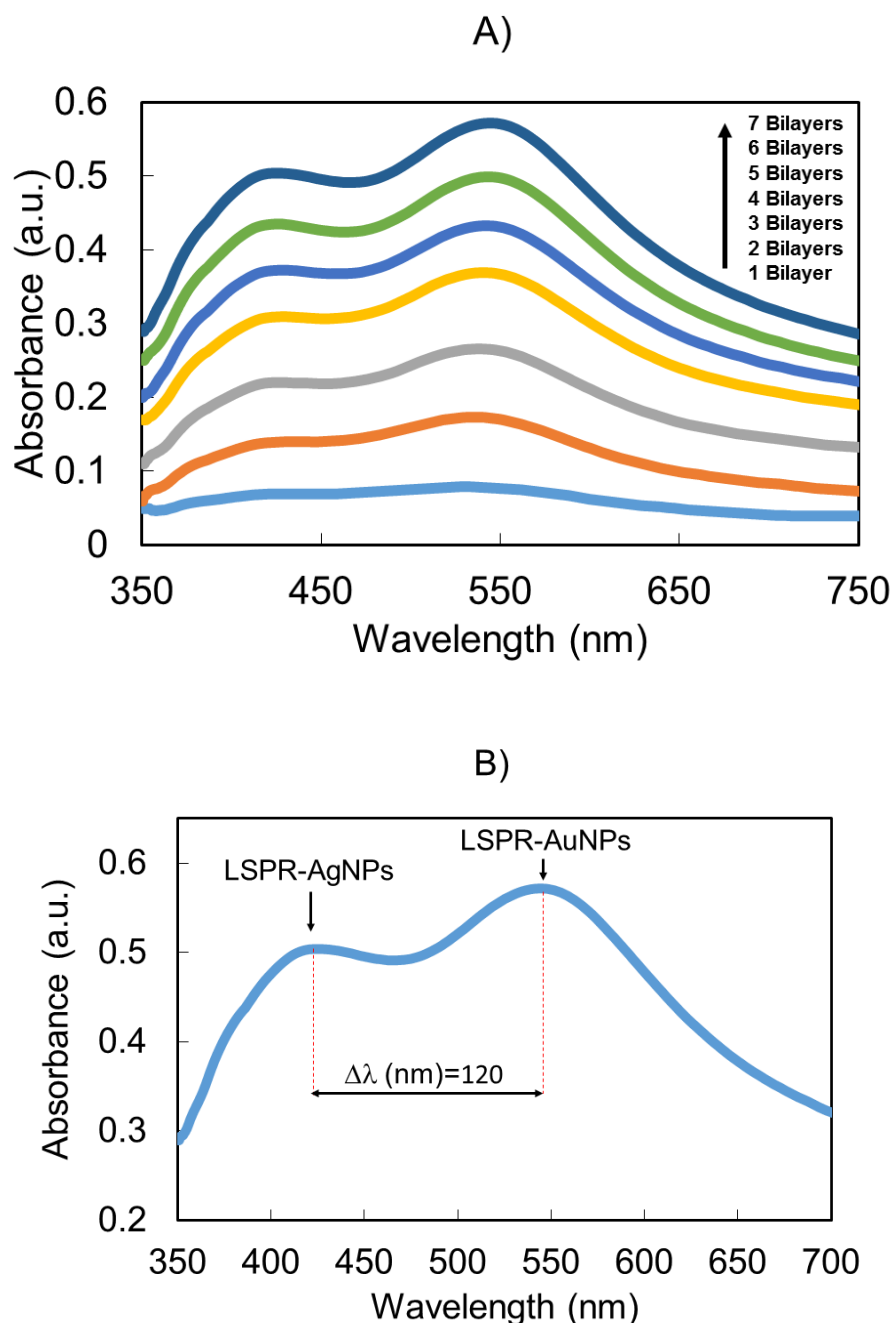


Figura 3.21 A) Espectro UV-Vis de la construcción de recubrimientos LbL sobre fibra óptica de (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs) a pH7 **B)** Resultado final de (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs) para 7 bicapas.

Una vez que se logró depositar AuNPs y AgNPs sobre una misma fibra óptica, obteniendo la respuesta LSPR de ambas nanopartículas metálicas, es necesario estudiar la capacidad que tendría de comportarse como un sensor multifuncional de fibra óptica.

3.9.5 Obtención de un sensor multifuncional de fibra óptica.

Es importante resaltar que es la primera vez que se reporta la deposición de AuNPs y AgNPs a la vez sobre fibra óptica empleando la técnica LbL-E y obteniendo los dos picos LSPR bien definidos. Con estos resultados es posible abrir paso a la creación de un sensor multifuncional capaz de detectar distintos contaminantes medioambientales. Para ellos se decidió fabricar nuevos sensores, los cuales serán expuestos a distintas concentraciones de Hg^{2+} y H_2O_2 .

En el subapartado 3.2 se ha explicado el principio de detección en el que nos basamos para establecer una relación de sensado entre las AuNPs y el mercurio. En el caso del H_2O_2 , el fenómeno de detección se basa en las características corrosivas que tiene este reactivo. Se conoce por estudios anteriores que el H_2O_2 es capaz de inducir una caída en la intensidad de la banda de absorción LSPR de las AgNPs. La sustancia tóxica a detectar es la encargada de oxidar los AgNPs en cuanto entran en contacto, produciendo iones de plata (Ag^+), induciendo así el descenso deseado de este pico plasmónico [20]. Por el contrario, el H_2O_2 no influye en el estado morfológico o químico de las AuNPs. Para comprobarlo se sumerge el sensor en distintas concentraciones de Hg y como se aprecia en la Figura 3.22 A), para una concentración de Hg de 50 ppm solo el pico LSPR-AuNPs experimenta cambios en longitud de onda, desplazándose unos 23 nm hacia la izquierda en un tiempo de 1 h, mientras que para el pico LSPR-AgNPs apenas se observan cambios que demuestren que ha sido afectado por la solución de Hg.

Posteriormente se analizaron otras concentraciones de Hg (50, 25, 1 y 0,1 ppm) a las que sólo sigue respondiendo el LSPR-AuNPs (Figura 3.22 B). Sin embargo, es importante mencionar que en este caso no es posible detectar concentraciones más bajas de Hg como se hizo anteriormente con el sensor del apartado 3.5. Esto puede ser debido a que en este sensor tenemos un empaquetado de AuNPs y AgNPs en la misma fibra óptica, lo que dificulta la interacción de las AuNPs con concentraciones de Hg más bajas.

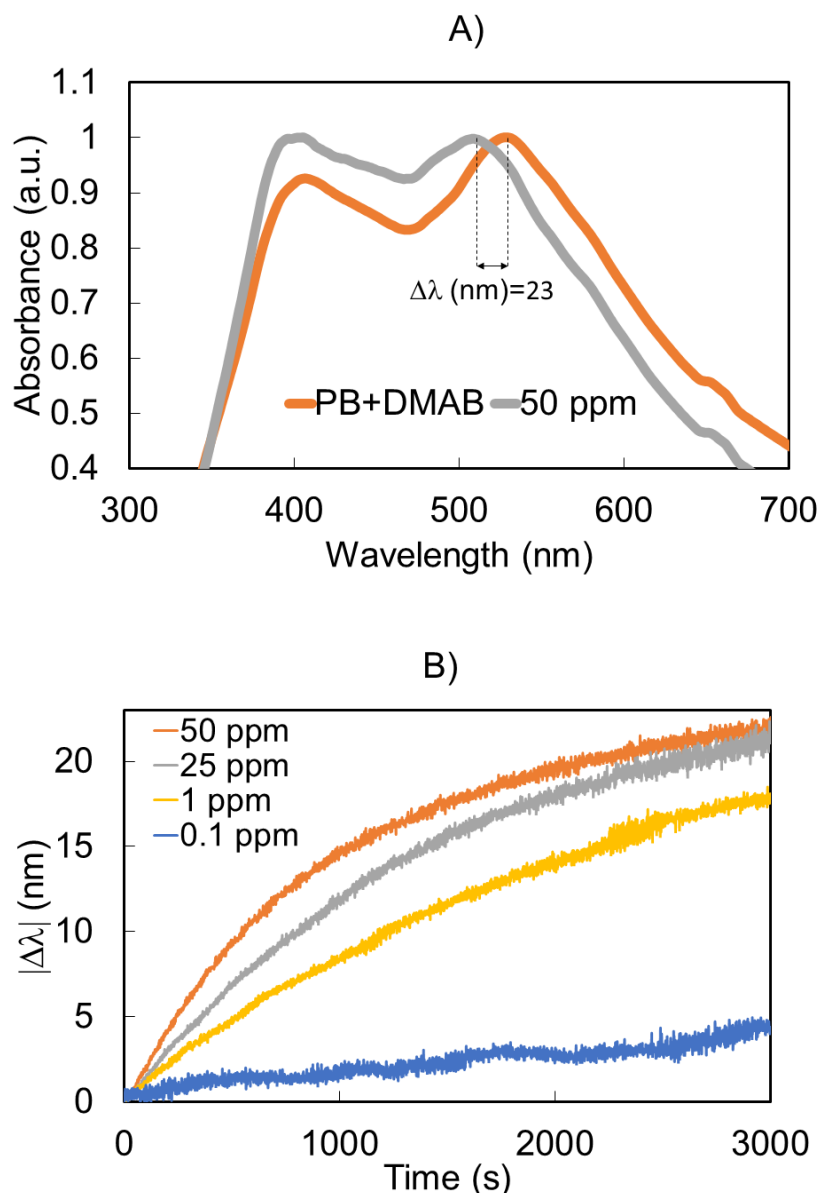


Figura 3.22 A) Desplazamiento de la longitud de onda de las bandas de absorción LSPR-AuNPs para 50 ppm de concentración de mercurio. **B)** Respuesta dinámica de los sensores de fibra óptica considerando exclusivamente los LSPR -AuNPs a diferentes concentraciones de Hg, que van desde 50 ppm a 0,1 ppm, respectivamente.

Para tener una mejor apreciación del cambio de longitud de onda relacionado con los LSPR-AuNPs se analizó la respuesta transitoria UV-Vis del sensor en la Figura 3.23. Los máximos de LSPR-AgNPs muestran una buena estabilidad de longitud de onda con una variación de solo 3,1 nm, en comparación con los 20,2 nm del pico de LSPR-AuNPs LSPR (Figura 3.23 C). Se puede suponer que el límite de detección (LOD) de este sensor es de 0,1 ppm, ya que no se ha observado un cambio significativo de LSPR-AuNPS para concentraciones más bajas de Hg^{2+} .

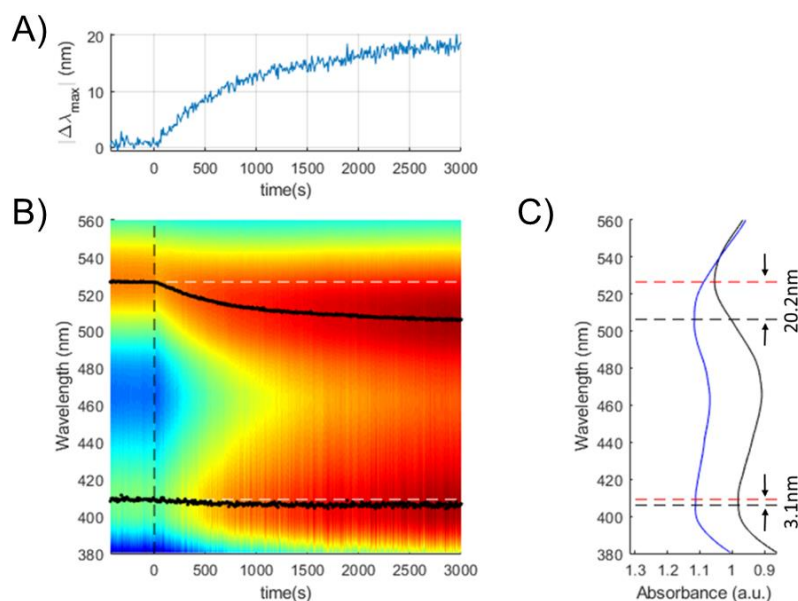


Figura 3.23 Respuesta transitoria de un sensor de fibra óptica (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)₇ para $[Hg^{2+}] = 1$ ppm: **A)** Variación de LSPR-AuNPs con respecto al máximo respecto a la referencia de LSPR-AgNPs. **B)** Mapa de calor de la evolución de los espectros UV-Vis durante el experimento. Las longitudes de onda iniciales de los picos LSPR de AuNPs y AgNPs están marcadas con líneas discontinuas blancas. **C)** Respuesta espectral inicial y final del sensor de fibra óptica.

También se estudió la selectividad del sensor ante otros iones de metales pesados (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}). El sensor se expuso a una concentración de 50 ppm de cada uno de estos metales pesados durante 15 minutos y todas las soluciones se prepararon utilizando el mismo protocolo que en las pruebas de mercurio anteriores (PB + DMAB, pH 7,6). En la Figura 3.24 A) se puede observar cómo en tan sólo 15 minutos el LSPR-AuNPs presenta mayor afinidad por los iones de Hg con un desplazamiento de longitud de onda de 13,88 nm. El Fe^{2+} fue el segundo metal pesado con mayor respuesta pero con solo un cambio de longitud de onda de 2,27 nm. Estos resultados demuestran la alta selectividad del LSPR-AuNPs al mercurio. En el caso de LSPR-AgNPs en la Figura 3.24 B) se puede ver que la máxima variación que experimentó para Hg^{2+} fue de 3,77 nm siendo a su vez el ión metálico ante el que más reaccionó.

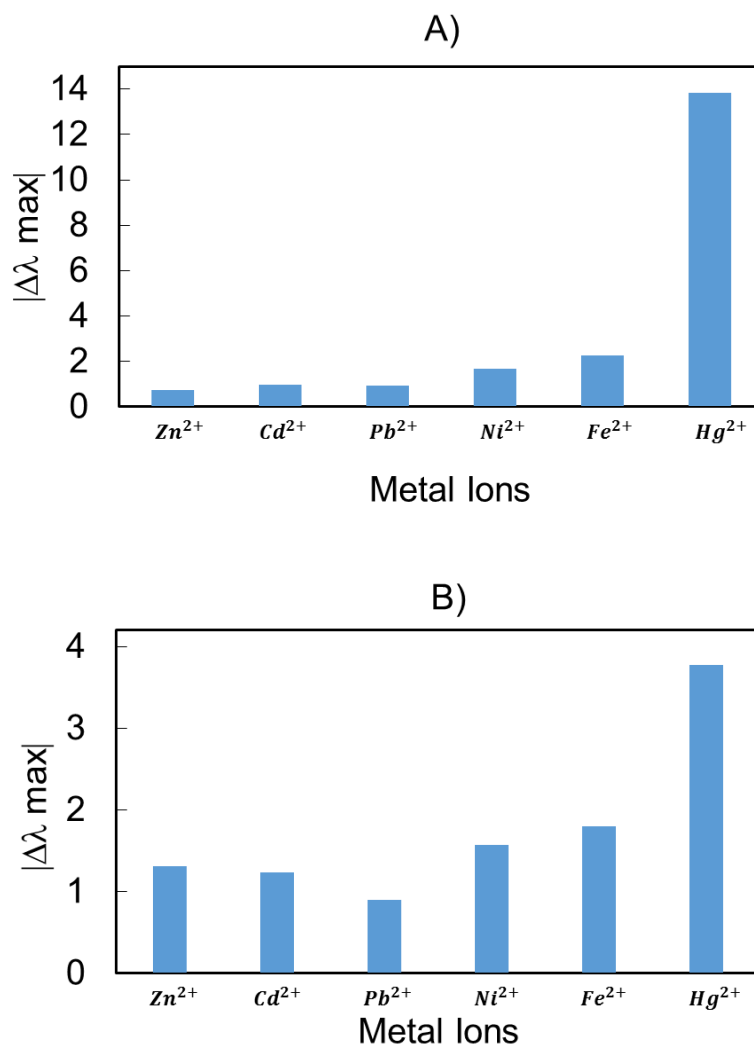


Figura 3.24 Prueba de selectividad frente a otros metales pesados habituales para una concentración de 50 ppm durante 15 minutos. **A)** Respuesta del LSPR-AuNPs. **B)** Respuesta del LSPR-AgNPs.

Los resultados experimentales anteriores han mostrado claramente una sensibilidad específica a la banda LSPR asociada con las AuNPs, mientras que la banda LSPR de las AgNPs permaneció inalterada en longitud de onda (señal de referencia), lo cual se puede ver en la Figura 3.25 A. A continuación, se analiza el cambio en el comportamiento plasmónico de las AgNPs cuando la región sensible se expone al H_2O_2 .

Trabajos previos han demostrado que este analito induce a una degradación en las LSPR-AgNPs debido a la correspondiente oxidación de nanopartículas de plata a iones de plata (Ag^+) [20]. Más específicamente, la degradación de las AgNPs resultantes, que es inducida por la descomposición catalítica del H_2O_2 , provoca un cambio considerable en la intensidad de la banda de absorción LSPR dependiendo de la concentración de H_2O_2 , haciendo posible una determinación cuantitativa de este analito [62], [63].

Se fabricaron nuevos sensores de fibra óptica utilizando el mismo protocolo, aunque en este caso se utilizó para la detección de H_2O_2 . La fibra óptica se sumergió en la solución tampón de PB durante 1 h para tener una línea de base estable para el H_2O_2 . Posteriormente, la región sensible de la película del sensor de fibra óptica se ha sumergido en una concentración inicial de H_2O_2 de 10 ppb. Los resultados experimentales se presentan en la Figura 3.25 B, donde se puede observar claramente que el LSPR-AgNPs han mostrado una reducción de absorbancia de 0,16a.u (absorption units), mientras que las LPSR-AuNPs han mostrado un comportamiento significativamente más estable, lo que permite su uso como señal de referencia.

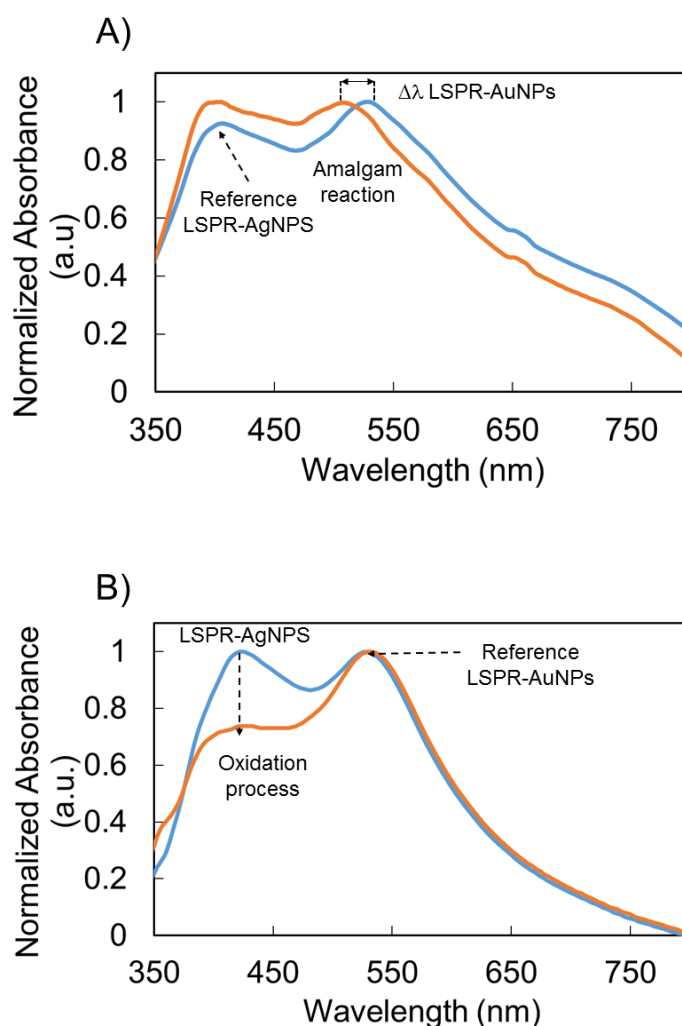


Figura 3.25 Gráfico comparativo basado en el mecanismo de detección del sensor de fibra óptica LSPR dual para detección de **A)** mercurio y detección de **B)** peróxido de hidrógeno, siendo una de las señales de detección LSPR inalterada en posición de longitud de onda. El gráfico azul corresponde a la inmersión en tampón fosfato y el gráfico naranja corresponde a una concentración de 50 ppm para Hg^{2+} y 10 ppb para H_2O_2 , respectivamente.

Todos los sensores fabricados para las mediciones H_2O_2 mostraron una señal óptica estable en todos los medios tamponados acuosos, y sus respuestas ópticas pueden atribuirse completamente a la concentración de H_2O_2 . La Figura 3.26 muestra la respuesta transitoria de un sensor de fibra óptica (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)₇ cuando se expone a una concentración de H_2O_2 de 3 ppb. La sensibilidad del sensor de fibra óptica al analito H_2O_2 es mayor en comparación con trabajos previos [15], en los que el rango de detección es del orden de las ppb. Se observa un aumento en la reducción de la absorbancia relacionada con el pico LSPR-AgNPs cuando la concentración de H_2O_2 aumenta gradualmente, lo cual está en concordancia con la literatura porque una mayor concentración de H_2O_2 en el tampón provoca una mayor tasa de oxidación de las nanopartículas de plata inmovilizadas en la estructura multicapa LbL.

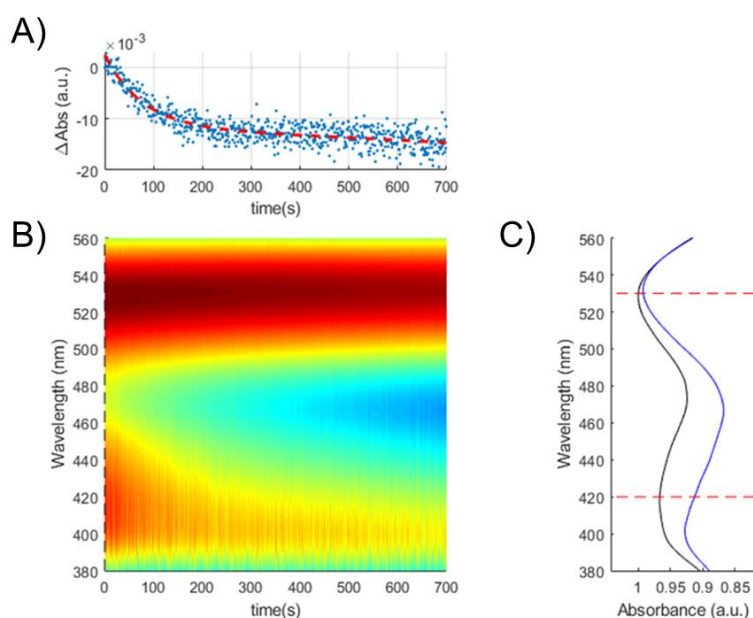


Figura 3.26 Respuesta transitoria de un sensor de fibra óptica (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)₇ para $[H_2O_2] = 3$ ppb: **A)** Variación de la absorbancia del LSPR-AgNPs con el máximo respecto a la referencia de LSPR-AuNPs. **B)** Mapa de calor de la evolución de los espectros UV-Vis durante el experimento. **C)** Respuesta espectral inicial y final del sensor de fibra óptica.

Finalmente, la región sensible se ha sumergido en cinco concentraciones diferentes (0,1 , 1 , 3 , 5 y 10 ppb) para apreciar la tendencia decreciente de la intensidad de la absorbancia correspondiente al pico plasmónico de AgNPs. La figura 3.27 muestra la variación máxima de absorbancia (ΔAbs) para cada concentración de H_2O_2 , que muestra un ajuste logarítmico.

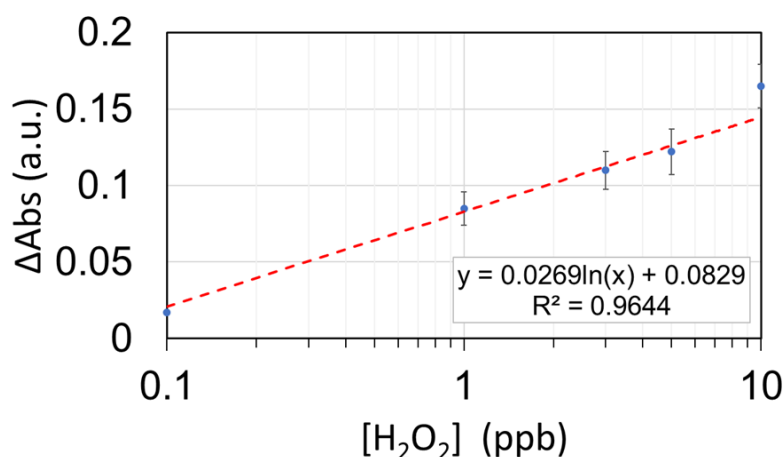


Figura 3.27 Curva de calibración del sensor de fibra óptica (PAH-AgNPs/PAA-AuNPs)₇ hacia H_2O_2 . El sensor ha sido probado para 0,1, 1, 3, 5 y 10 ppb.

La respuesta del sensor se registró para las siguientes concentraciones: 0,1, 1, 3, 5 y 10 ppb. Más allá de una concentración de 10 ppb, el sensor muestra algunos signos de saturación que reducen significativamente su sensibilidad. Se registró la desviación estándar de cada medición y mostró un comportamiento estable, el cual estuvo alrededor de 0.015 a.u. tanto para la línea base como para las mediciones. Utilizando el criterio de 3σ por encima de la línea de base, podemos determinar un límite de detección (LOD) teórico de 0,24 ppb de H_2O_2 . Por tanto, el rango útil para esta configuración sería de 2,4 a 10 ppb de H_2O_2 .

Se han incorporado con éxito nanopartículas de plata y oro en películas delgadas nanoestructuradas mediante la técnica LbL. Los polielectrolitos cargados se utilizan como una herramienta versátil para la síntesis de nanopartículas de plata (PAH-AgNPs) y nanopartículas de oro (PAA-AuNPs) en la estructura multicapa en el rango nanométrico (corroborado por análisis AFM). Se realizó un estudio inicial en sustratos de vidrio para corroborar la presencia de ambas nanopartículas metálicas en películas LbL con sus correspondientes propiedades ópticas. El siguiente paso fue realizar más inmobilizaciones en fibras ópticas para la detección química. En este sentido, se han evaluado dos contaminantes ambientales diferentes (Hg^{2+} y H_2O_2) en función de la respuesta LSPR. En ambos casos, el uso de una señal autorreferenciada proporcionó una robustez en el mecanismo de detección, que fue diferente para cada analito de estudio. En el caso de las LSPR-AuNPs, este pico de absorción ha experimentado un cambio de longitud de onda en presencia de diferentes concentraciones de Hg^{2+} , mientras que las LSPR-AgNPs solo han experimentado variaciones para concentraciones variables de H_2O_2 con una disminución en la magnitud de la absorbancia. Este estudio presenta un nuevo sensor de fibra óptica

multifuncional para la detección de Hg^{2+} y H_2O_2 y es una propuesta de interés para futuras aplicaciones ambientales.

3.10 Conclusiones

El uso de nanopartículas metálicas asociado a los sensores de fibra óptica es de gran interés en la búsqueda de nuevas aplicaciones sensores. Por otro lado, el empleo de la técnica LbL-E se ha demostrado experimentalmente como una herramienta útil para la deposición de estas nanopartículas sobre fibra óptica.

La fabricación de sensores de fibra óptica con AuNPs y AgNPs posibilita la detección de contaminantes como el Hg^{2+} y el H_2O_2 , los cuales causan daños irreparables al medio ambiente y a la salud humana. Las pruebas realizadas demuestran que podemos estar ante sensores altamente sensibles y reversibles, como es el caso del sensor fabricado exclusivamente con AuNPs. Por otro lado, también se ha buscado la novedad en el hecho de presentar un sensor multiparamétrico fabricado con AuNPs y AgNPs capaz de reaccionar de forma selectiva tanto a la presencia de Hg^{2+} como de H_2O_2 .

A lo largo de este capítulo, las nanopartículas metálicas de Au y Ag han sido el centro de atención. Se ha demostrado que debido a sus propiedades plasmónicas es posible desarrollar sensores basados en sus resonancias LSPR sin necesidad de estar funcionalizadas con otros elementos para comportarse como material sensor. En este caso se puede afirmar que en cuanto a límites de detección los mejores resultados se obtuvieron con la AuNPs. Teniendo en cuenta que el principal objetivo de esta tesis es el estudio de sensores de fibra óptica basados en nanopartículas metálicas, sería de especial interés estudiar el comportamiento que tendrían las AuNPs en otras configuraciones de FO más convenientes para la realización de medidas sencillas, especialmente en montajes en reflexión, y utilizando otras técnicas de deposición de las nanopartículas metálicas dentro de los recubrimientos.

Bibliografía

- [1] Y. Zou *et al.*, "Improved sensitivity and reproducibility in electrochemical detection of trace mercury (II) by bromide ion & electrochemical oxidation," *Talanta*, vol. 203, no. May, pp. 186–193, 2019.
- [2] J. Gong, T. Zhou, D. Song, and L. Zhang, "Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury(II)," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 150, no. 2, pp. 491–497, 2010.
- [3] M. A. Deshmukh, R. Celiesiute, A. Ramanaviciene, M. D. Shirsat, and A. Ramanavicius, "EDTA_PANI/SWCNTs nanocomposite modified electrode for electrochemical determination of copper (II), lead (II) and mercury (II) ions," *Electrochim. Acta*, vol. 259, pp. 930–938, 2018.
- [4] B. K. Bansod, T. Kumar, R. Thakur, S. Rana, and I. Singh, "A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 94, no. January, pp. 443–455, 2017.
- [5] S. Y. Tan, S. C. Lee, T. Okazaki, H. Kuramitz, and F. Abd-Rahman, "Detection of mercury (II) ions in water by polyelectrolyte–gold nanoparticles coated long period fiber grating sensor," *Opt. Commun.*, vol. 419, no. March, pp. 18–24, 2018.
- [6] S. K. Srivastava, V. Arora, S. Sapra, and B. D. Gupta, "Localized Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic U-Shaped Biosensor for the Detection of Blood Glucose," *Plasmonics*, vol. 7, no. 2, pp. 261–268, 2012.
- [7] E. Priyadarshini and N. Pradhan, "Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 238, pp. 888–902, 2017.
- [8] M. Rycenga *et al.*, "Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3669–3712, 2011.
- [9] P. J. Rivero, M. Hernaez, J. Goicoechea, I. R. Matías, and F. J. Arregui, "A comparative study in the sensitivity of optical fiber refractometers based on the incorporation of gold nanoparticles into layer-by-layer films," *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.*, vol. 8, no. 2, pp. 822–841, 2015.
- [10] S. Jia, C. Bian, J. Sun, J. Tong, and S. Xia, "A wavelength-modulated localized surface plasmon resonance (LSPR) optical fiber sensor for sensitive detection of mercury(II) ion by gold nanoparticles-DNA conjugates," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 114, no. May, pp. 15–21, 2018.

[11] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 24, pp. 5599–5611, 2001.

[12] G. M. Shukla, N. Punjabi, T. Kundu, and S. Mukherji, "Optimization of Plasmonic U-shaped Optical Fiber Sensor for Mercury Ions Detection using Glucose Capped Silver Nanoparticles," *IEEE Sens. J.*, vol. 19, no. 9, pp. 1–1, 2019.

[13] K. Sadani, P. Nag, and S. Mukherji, "LSPR based optical fiber sensor with chitosan capped gold nanoparticles on BSA for trace detection of Hg (II) in water, soil and food samples," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 134, no. March, pp. 90–96, 2019.

[14] V. V. R. Sai, T. Kundu, and S. Mukherji, "Novel U-bent fiber optic probe for localized surface plasmon resonance based biosensor," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 24, no. 9, pp. 2804–2809, 2009.

[15] C. Schopf, A. Martín, M. Schmidt, and D. Iacopino, "Investigation of Au-Hg amalgam formation on substrate-immobilized individual Au nanorods," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 34, pp. 8865–8872, 2015.

[16] C. Schopf, A. Martín, and D. Iacopino, "Plasmonic detection of mercury via amalgam formation on surface-immobilized single Au nanorods," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 60–67, 2017.

[17] N. Wang *et al.*, "Influence of diffusion and deposition processes on the electrochemical formation of gold amalgam," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 573, no. April, pp. 165–169, 2019.

[18] USEPA, "National Recommended Water Quality Criteria. United States Environmental Protection Agency. Office of Water, Office of Science and Technology (4304T)," vol. 1.

[19] European Commission, "Council Directive 98/83/EC, Ammended by EC 2015/1787 of 6 October 2015," vol. 31, no. November 1998, pp. 1–32, 1998.

[20] Goicoechea, Rivero, Sada, and Arregui, "Self-Referenced Optical Fiber Sensor for Hydrogen Peroxide Detection based on LSPR of Metallic Nanoparticles in Layer-by-Layer Films," *Sensors*, vol. 19, no. 18, p. 3872, 2019.

[21] G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, and B. Struth, "Layer-by-layer assembled multicomposite films," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 32–39, 1998.

[22] D. G, "Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites," *Science* (80-.), vol. 277, no. August, p. 1232, 1997.

[23] Y. Baba, K. Ohe, Y. Kawasaki, and S. D. Kolev, "Adsorption of mercury(II) from hydrochloric acid solutions on glycidylmethacrylate-divinylbenzene microspheres containing amino groups," *React. Funct. Polym.*, vol. 66, no. 10, pp. 1158–1164, 2006.

[24] V. A. Dhumale, R. K. Gangwar, and N. Pande, "Importance of gold nanoparticles for detection of toxic heavy metal ions and vital role in biomedical applications," *Mater. Res. Innov.*, vol. 25, no. 6, pp. 354–362, 2021.

[25] R. C. Hensel *et al.*, "Controlled Incorporation of Silver Nanoparticles into Layer-by-Layer Polymer Films for Reusable Electronic Tongues," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, no. 12, pp. 14231–14240, 2021.

[26] L. F. de Lima, C. C. Maciel, A. L. Ferreira, R. J. G. Rubira, C. J. L. Constantino, and M. Ferreira, "An investigation of the synergistic effect between magnetite nanoparticles and polypyrrole in nanostructured layer-by-layer films," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 5, 2021.

[27] L. Xu, Y. Zhang, L. Feng, X. Li, Y. Cui, and Q. An, "Active Basal Plane Catalytic Activity via Interfacial Engineering for a Finely Tunable Conducting Polymer/MoS₂Hydrogen Evolution Reaction Multilayer Structure," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 1, pp. 734–744, 2021.

[28] W. Yuan, G. M. Weng, J. Lipton, C. M. Li, P. R. Van Tassel, and A. D. Taylor, "Weak polyelectrolyte-based multilayers via layer-by-layer assembly: Approaches, properties, and applications," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 282, 2020.

[29] S. S. Shiratori and M. F. Rubner, "pH-dependent thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes," *Macromolecules*, vol. 33, no. 11, pp. 4213–4219, 2000.

[30] G. Ingeniería and T. F. De Grado, "Uso de nanopartículas de oro de distintas formas y tamaños para su implementación en recubrimientos para sensores de fibra óptica .," 2016.

[31] G. Ingeniería, T. F. De Grado, A. Samuel, S. Oreja, D. Javier, and G. Fdez, "Estudio del uso de nanopartículas de oro y plata para el desarrollo de un sensor de fibra óptica de H₂O₂," 2019.

[32] I. Otazu Palacios, "Recubrimiento de nanopartículas de oro en un sensor de fibra óptica," 2017.

[33] T. Wang, D. H. Kang, Y. J. Yu, J. H. Gu, and L. R. Yang, "Determination of macro and trace elements in rare earth magnesium cast iron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry," *Yejin Fenxi/Metallurgical Anal.*, vol. 32, no. 5, pp. 66–69, 2012.

[34] N. Misra, V. Kumar, N. K. Goel, and L. Varshney, "Radiation synthesized poly(n-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized-gold nanoparticles as LSPR-based optical sensor for mercury ions estimation," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 17, no. 7, pp. 1–9, 2015.

[35] S. JIA, C. BIAN, J. H. TONG, J. Z. SUN, and S. H. XIA, "A Fiber-optic Sensor Based on Plasmon Coupling Effects in Gold Nanoparticles Core-satellites Nanostructure for Determination of Mercury Ions (II)," *Chinese J. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 6, pp. 785–790, 2017.

[36] D. C. Lekha *et al.*, "Review on Silver Nanoparticle Synthesis Method, Antibacterial Activity, Drug Delivery Vehicles, and Toxicity Pathways: Recent Advances and Future Aspects," *J. Nanomater.*, vol. 2021, 2021.

[37] A. Tambe, S. Kumbhaj, D. M. Phase, P. K. Sen, and P. Sen, "Fiber optic localized surface plasmon resonance sensor for detection of chromium ion impurity in water," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2224, no. May, 2020.

[38] N. Agrawal, B. Zhang, C. Saha, C. Kumar, B. K. Kaushik, and S. Kumar, "Development of dopamine sensor using silver nanoparticles and peg-functionalized tapered optical fiber structure," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 67, no. 6, pp. 1542–1547, 2020.

[39] H. Manoharan, D. Kc, and V. V. R. Sai, "Controlled In Situ Seed-Mediated Growth of Gold and Silver Nanoparticles on an Optical Fiber Platform for Plasmonic Sensing Applications," *Plasmonics*, vol. 15, no. 1, pp. 51–60, 2020.

[40] N. H. Al-Hardan, M. A. A. Hamid, R. Shamsudin, N. K. Othman, and L. Kar Keng, "Amperometric non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on aligned zinc oxide nanorods," *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 7, 2016.

[41] Y. Luo, H. Liu, Q. Rui, and Y. Tian, "Detection of extracellular H₂O₂ released from human liver cancer cells based on TiO₂ nanoneedles with enhanced electron transfer of cytochrome c," *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 8, pp. 3035–3041, 2009.

[42] J. Mao *et al.*, "Chemistry of hydrogen oxide radicals (HOx) in the Arctic troposphere in spring," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 13, pp. 5823–5838, 2010.

[43] C. A. Martínez-Huitle and E. Brillas, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 87, no. 3–4, pp. 105–145, 2009.

[44] W. Chen, S. Cai, Q. Q. Ren, W. Wen, and Y. Di Zhao, "Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: A review," *Analyst*, vol. 137, no. 1, pp. 49–58, 2012.

[45] O. Erel, "A new automated colorimetric method for measuring total oxidant status," *Clin. Biochem.*, vol. 38, no. 12, pp. 1103–1111, 2005.

[46] S. Chen, X. Hai, X. W. Chen, and J. H. Wang, "In Situ growth of silver nanoparticles on graphene quantum dots for ultrasensitive colorimetric detection of H₂O₂ and glucose," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 13, pp. 6689–6694, 2014.

[47] Y. Chen, Q. Zhong, Y. Wang, C. Yuan, X. Qin, and Y. Xu, "Colorimetric detection of hydrogen peroxide and glucose by exploiting the peroxidase-like activity of papain," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 29, pp. 16566–16570, 2019.

[48] C. K. Tagad, S. R. Dugasani, R. Aiyer, S. Park, A. Kulkarni, and S. Sabharwal, "Green synthesis of silver nanoparticles and their application for the development of optical fiber based hydrogen peroxide sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 183, pp. 144–149, 2013.

[49] A. Lobnik and M. Ajlakovi, "Sol-gel based optical sensor for continuous determination of dissolved hydrogen peroxide," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 74, no. 1–3, pp. 194–199, 2001.

[50] P. J. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, and F. J. Arregui, "Effect of both protective and reducing agents in the synthesis of multicolor silver nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2013.

[51] P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Layer-by-layer nano-assembly: A powerful tool for optical fiber sensing applications," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 3, 2019.

[52] R. Ma, T. Sasaki, and Y. Bando, "Layer-by-layer assembled multilayer films of titanate nanotubes, Ag- or Au-loaded nanotubes, and nanotubes/nanosheets with polycations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 33, pp. 10382–10388, 2004.

[53] Y. Liu, Y. Wang, and R. O. Claus, "Layer-by-layer ionic self-assembly of Au colloids into multilayer thin-films with bulk metal conductivity," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 298, no. 4–6, pp. 315–319, 1998.

[54] P. J. Rivero, J. Goicoechea, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "A comparative study of two different approaches for the incorporation of silver nanoparticles into layer-by-layer films," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2014.

[55] Y. Wang *et al.*, "Controlled synthesis of water-dispersible faceted crystalline copper nanoparticles and their catalytic properties," *Chemistry - A European Journal*, vol. 16, no. 35, pp. 10735–10743, 2010.

[56] K. Huber, T. Witte, J. Hollmann, and S. Keuker-Baumann, "Controlled formation of Ag nanoparticles by means of long-chain sodium polyacrylates in dilute solution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 5, pp. 1089–1094, 2007.

[57] P. J. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, and F. J. Arregui, "Effect of both protective and reducing agents in the synthesis of multicolor silver nanoparticles," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2013.

[58] L. Dongning, Y. Jilin, F. Chen, and T. Yifeng, "Label-free detection of hemoglobin using GSH-AuAg NPs as fluorescent probe by dual quenching mechanism," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 355, no. December 2021, p. 131291, 2021.

[59] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Optical fiber humidity sensors based on Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) and Lossy-mode resonance (LMR) in overlays loaded with silver nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 173, pp. 244–249, 2012.

[60] P. Sanchez, C. R. Zamarreño, M. Hernaez, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Optical fiber refractometers based on Lossy Mode Resonances by means of SnO₂ sputtered coatings," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 202, pp. 154–159, 2014.

[61] P. J. Rivero, J. Goicoechea, M. Hernaez, A. B. Socorro, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Optical fiber resonance-based pH sensors using gold nanoparticles into polymeric layer-by-layer coatings," *Microsyst. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1821–1829, 2016.

[62] T. Endo, Y. Yanagida, and T. Hatsuzawa, "Quantitative determination of hydrogen peroxide using polymer coated Ag nanoparticles," *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, vol. 41, no. 9, pp. 1045–1053, 2008.

[63] P. Vasileva, B. Donkova, I. Karadjova, and C. Dushkin, "Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon resonance-based sensor of hydrogen peroxide," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 382, no. 1–3, pp. 203–210, 2011.

Capítulo 4. Desarrollo de sensores Fabry-Perot de fibra óptica mediante la técnica *In Situ Synthesis* (ISS)

En este capítulo se estudia la técnica In Situ Synthesis como una nueva variante de deposición de AuNPs sobre fibra óptica. Tras un estudio preliminar sobre portaobjetos de vidrio también se analiza la respuesta de las AuNPs sobre punta de fibra óptica, dando lugar a cavidades interferométricas de tipo Fabry-Perot. En este capítulo se investiga cómo afectan a los espectros en reflexión en la región visible e infrarroja cercana al aumento de número de ciclos de cargado y reducción de oro. Además, se explorará la posible mejora del contraste óptico (visibilidad del interferómetro). También se estudiará este dispositivo bajo diferentes condiciones de humedad relativa para su aplicación como sensor

4.1 Introducción³

Entre los diferentes tipos de sensores de fibra óptica, los más asequibles tecnológicamente hablando son aquellos basados en cambios en la intensidad luminosa. Este enfoque tiene muchas ventajas, incluido el bajo costo, un uso sencillo y flexibilidad [1], [2], sin embargo, presentan algunos inconvenientes, como ciertos problemas de estabilidad que se pueden manifestar, a veces relacionados con variaciones en la intensidad de las fuentes de luz, que hacen necesario el uso de sistemas de referencia adicionales [3]. Alternativamente, los sensores de fibra óptica basados en detección de longitud de onda usan cambios en la respuesta espectral como su principio de detección [4]. Aunque pueden ser más complejos y requieren instrumentación óptica más sofisticada, se consideran más robustos que los basados en intensidad [5] en la medida en que sus respuestas no dependen tanto de la estabilidad de las fuentes de luz o de perturbaciones externas que puedan falsear la señal. De los dispositivos más utilizados dentro de los basados en detección de longitud de onda se encuentran las redes de Bragg (FBG), las redes inclinadas de Bragg (TFBG), las redes de período largo (LPG) o los interferómetros. Hay trabajos previos que estudian el uso de interferómetros Fabry-Perot formados mediante la construcción de películas delgadas en punta de fibra óptica [6]. Este es un enfoque relativamente sencillo que tiene muchas ventajas como sensor óptico. Para este tipo de aplicaciones, los sensores interferométricos basados en longitudes de onda pueden leerse con una precisión extremadamente alta y, además, son inmunes a las inestabilidades que afectan a los sensores basados en cambios de intensidad [7].

Las cavidades interferométricas de Fabry-Perot es un fenómeno que ha sido utilizado anteriormente para aplicaciones de detección de gases, cambios índice de refracción, iones de metales pesados, también como sensor de pH, entre otros [8]–[14]. Los sensores FPI pueden basar su mecanismo de sensado en dos aproximaciones principales, una de ellas es el uso de los polímeros como matriz que incorpora los elementos sensibles tales como materiales

³ Parte de los resultados presentados en este capítulo se incluyen en la siguiente publicación “In Situ Synthesis of Gold Nanoparticles in Layer-by-Layer Polymeric Coatings for the Fabrication of Optical Fiber Sensors” *Polymers* 2022, 14(4), 776; <https://doi.org/10.3390/polym14040776>. También se ha empleado la nomenclatura de técnicas y compuestos en lengua inglesa para que sea más fácil su localización en la literatura.

luminiscentes, nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos metálicos y otros elementos [15]–[18]. Otra aproximación es el uso del propio polímero como único elemento sensible, que puede provocar cambios en la reflexión óptica [19]. Desafortunadamente, por regla general, en este segundo caso las cavidades FPI muestran un bajo contraste óptico, o baja visibilidad del interferómetro, debido a que los recubrimientos poliméricos suelen tener un índice de refracción relativamente similar al de la fibra. Por tales motivos, la incorporación de AuNPs a este tipo de recubrimiento polimérico puede aportar resultados interesantes en la mejora de la visibilidad de la respuesta óptica de las cavidades nano-FPI.

Adicionalmente, en el capítulo anterior se estudió la deposición de nanopartículas metálicas (Au, Ag) en fibra óptica mediante la técnica de Layer-by-Layer Embedding. Este enfoque representa una opción rápida para obtener la interacción plasmónica necesaria en el mecanismo de detección de los dispositivos sensores creados. En concreto, con este método las nanopartículas metálicas son previamente sintetizadas, incorporadas en un polímero que actúa como estabilizador (PAA-AuNP) que a su vez se depositaba de forma alternativa intercalando capas poliméricas [PAH/PAA-AuNP]_n. En dicho capítulo 3 además se estudió la deposición de las nanopartículas en una configuración óptica en transmisión, con películas delgadas que recubren la fibra longitudinalmente.

Por otro lado, el empleo de las nanopartículas metálicas, principalmente AuNPs, tiene mucho interés en los llamados Lab-on-Fiber o Lab-on-Tips [20], una nueva generación de sensores que esencialmente prevé la integración de materiales altamente funcionalizados a nano y microescala en punta de fibra óptica [21], [22]. Gracias a la incorporación de materiales plasmónicos se abre un nuevo camino a la fabricación de sensores más eficientes y competitivos.

Por todo lo descrito en los anteriores párrafos, de forma complementaria a lo estudiado en el capítulo 3, en este capítulo 4 se estudia la respuesta óptica experimental que se puede observar al depositar únicamente el material polimérico sobre punta de la fibra óptica, en la que se incorporan posteriormente AuNPs mediante la técnica de In Situ Synthesis.

Se ha asumido desde el principio que la respuesta espectral óptica obtenida se debe a la formación de un FPI principalmente. Con el fin de corroborar también dicha hipótesis, se ha considerado interesante analizar mediante un modelo teórico de un FPI la respuesta que se obtendría mediante su simulación por software. En concreto, se han asumido modelos teóricos y datos de estudios anteriores [23]. Por tales motivos, a medida que se vayan presentado los

resultados experimentales estos se contrastarán con los resultados teóricos que se obtuvieron previamente para corroborar si coinciden con un modelo de dispositivo tipo FPI.

4.2 Estudio de la respuesta de interferómetros Fabry-Perot con el uso de recubrimientos poliméricos de PAH y PAA.

En esta sección se estudia la deposición en la punta de una fibra óptica de los materiales poliméricos con los que previamente ya se ha trabajado en el capítulo 3, PAH y PAA, con el objetivo de analizar su respuesta óptica. Se fabricó el recubrimiento polimérico usando la técnica LbL mediante la deposición de polielectrolitos cargados de manera opuesta, PAH (10 mM, carga positiva) y PAA (10 mM, carga negativa), respectivamente (Figura 4.1-Step A). Las fibras ópticas utilizadas fueron proporcionadas por TELNET, cuyas características son fibras de sílice revestidas de plástico de 62,5/125 μm de diámetro de núcleo y revestimiento (FC/PC-FC /PC). La estructura del sensor se basó en el extremo de corte perpendicular de la fibra óptica en una configuración de reflexión. Antes de comenzar el proceso de deposición, el extremo de la fibra óptica se sumergió en KOH (1 M) durante media hora para lograr la carga electrostática de la superficie del sustrato. Después, la fibra óptica se sumergió en cada solución polimérica durante 5 minutos. Después de cada paso de adsorción de polielectrolitos, es necesario enjuagar el conjunto en agua ultrapura con el mismo pH de los polielectrolitos [24], [25]. Todas las soluciones se ajustaron a pH4.

Los polielectrolitos utilizados (PAH y PAA), son polielectrolitos débiles que alteran su disposición espacial de cadenas dependiendo de su grado de ionización. En la medida en que varíe el número de grupos funcionales cargados, las cadenas poliméricas pueden tener diferentes formas (más enrolladas o planas) debido a las interacciones electrostáticas dentro de la molécula del polímero [26].

Es importante destacar que aunque en la literatura consultada [27] se conoce que al utilizar medios y altos valores de pH (7-9), mayores serán los valores de absorción de las bandas LSPR al depositar las nanopartículas metálicas en el siguiente paso. Sin embargo, las condiciones experimentales óptimas son diferentes para la técnica ISS, en este caso, en la medida en que se sintetizan más las nanopartículas, es más interesante realizar los depósitos de los polímeros por LbL a un pH de 4 [28], [29] debido a que el crecimiento del espesor de las bicapas produce recubrimientos LbL estables con PAH y PAA [26].

El montaje experimental necesario para este estudio consiste en la excitación del sensor desde uno de los conectores con una fuente blanca halógena (TAKHI-Pyroistech), mientras que el otro conector recoge la respuesta óptica en la región visible e infrarroja mediante el uso de una fibra bifurcada conectada a un espectrómetro CCD (HR4000-UV Ocean Optics) y un espectrómetro NIR-Quest (Ocean Insight) como se puede apreciar en la Figura 4.1.

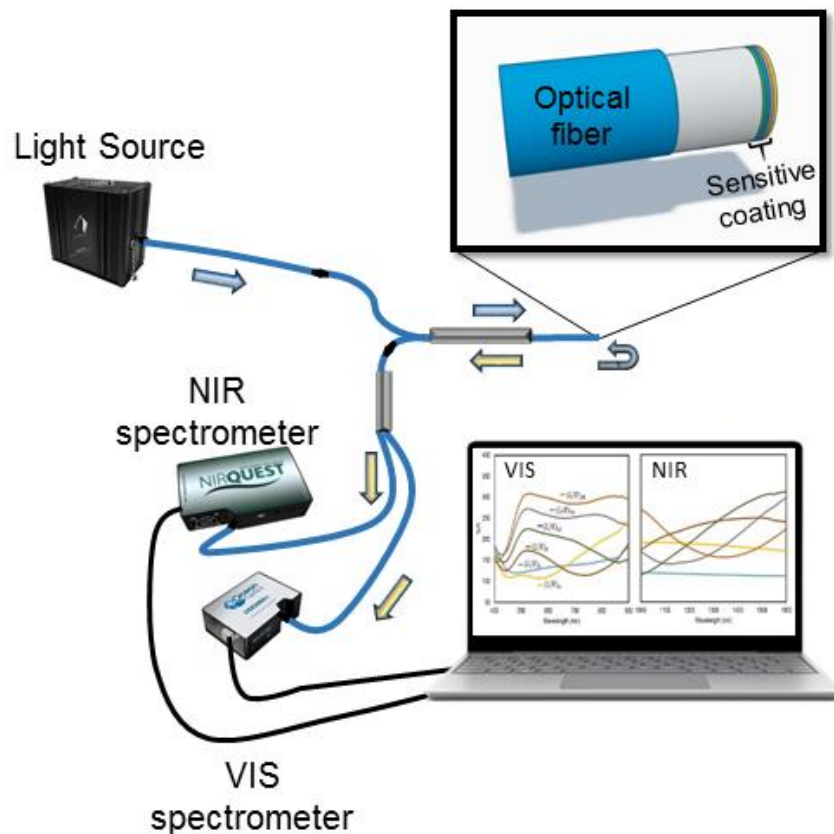


Figura 4.1 Montaje óptico en el VIS y el NIR para analizar la respuesta óptica en reflexión.

Con el montaje experimental de la Figura 4.1 se analizó la respuesta óptica en reflexión del dispositivo durante la construcción de la matriz polimérica de PAH/PAA mediante LbL, resultados que se muestran en la Figura 4.2. Se puede observar que con tan solo 15 bicapas de PAH/PAA ya se obtiene una respuesta espectral oscilatoria que puede ser debido a la formación de un FPI. La hipótesis de la obtención de una respuesta interferométrica, aun utilizando fuentes de luz blanca halógena de baja coherencia, se puede justificar debido a las pequeñas dimensiones del FPI, por debajo de la longitud de coherencia de la fuente de luz incandescente [26]. Si la hipótesis de formación de la cavidad interferométrica es cierta, cualquier variación de las características físicas u ópticas de la película delgada polimérica introducirá cambios también en la respuesta

óptica en la cavidad FPI, abriendo la puerta al desarrollo de sensores de fibra óptica. Sin embargo, si solo se usan películas delgadas poliméricas se obtendrá una respuesta interferométrica con un bajo contraste (visibilidad) como se observa en la Figura 4.2 B) debido a que los índices de refracción de la película polimérica y de la fibra óptica son similares.

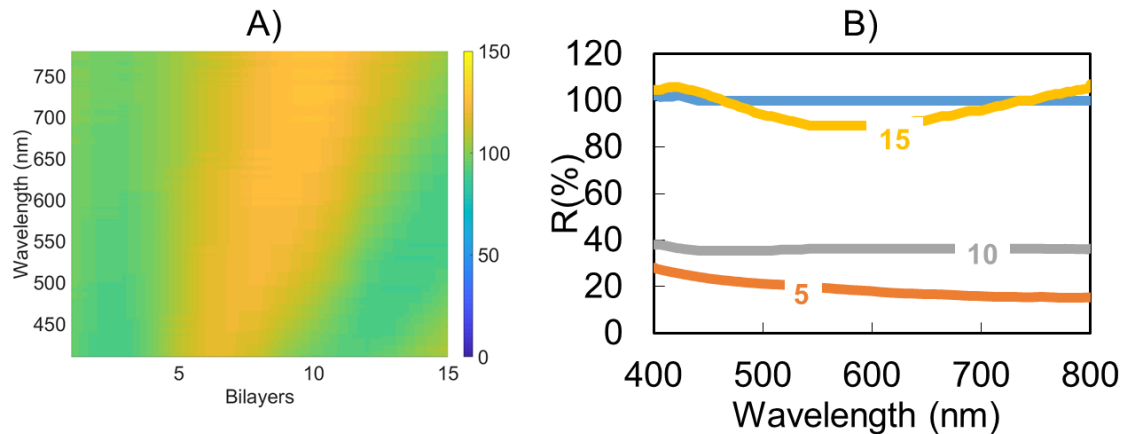


Figura 4.2 A) Evolución de la respuesta espectral de la luz reflejada en la construcción de la película delgada LbL de $(\text{PAH/PAA})_{15}$, monitorizada capa a capa. **B)** Respuestas espectrales obtenidas en 4 situaciones específicas de la deposición en 0, 4, 10, y 15 bicapas.

En este punto del trabajo se muestran las primeras características espectrales del dispositivo en reflexión. Tal y como se ha comentado anteriormente se empleará un modelo teórico de dispositivo tipo FPI para comparar su comportamiento con el de los datos experimentales y así validar los resultados y las conclusiones que podemos extraer de ellos. Como es sabido, cuando la luz se encuentra con un cambio de medio de propagación, se produce su refracción (cambio de velocidad y dirección de propagación en el nuevo medio) y en cierta medida algo de reflexión (parte de la energía se refleja y permanece en el medio material original). Así que un cambio de medio material actúa en parte como un espejo parcial, reflejando cierta cantidad de la luz incidente. Cuando se disponen dos espejos parciales uno enfrente del otro, y su separación se mantiene dentro del rango de la longitud de coherencia de la luz incidente, se produce un fenómeno de interferencia dentro de la cavidad, entre la luz que consigue propagarse hacia el segundo espejo, y la luz que se refleja hacia atrás desde el segundo espejo (Figura 4.3). Esto es lo que se conoce comúnmente como interferómetro Fabry-Perot. Esta topología interferométrica está ampliamente estudiada y su análisis puede ser encontrado en la bibliografía [30]–[32].

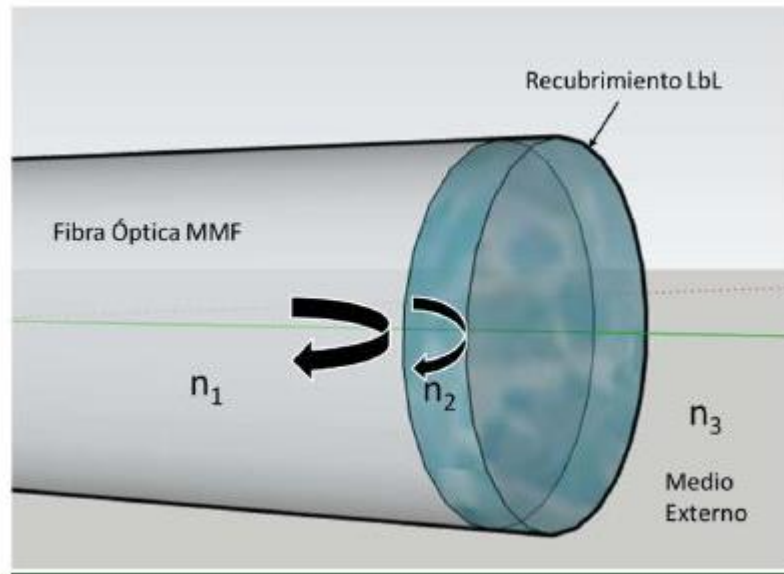


Figura 4.3 Esquema representativo de un dispositivo tipo FPI.

En el caso de un recubrimiento delgado en la punta de una fibra óptica cortada perpendicularmente, las dos transiciones de medio óptico; fibra-recubrimiento y recubrimiento-medio externo pueden constituir un FPI siempre que el espesor de la cavidad sea menor que la longitud de coherencia de la luz que excita el dispositivo. En este caso, al ser el recubrimiento muy delgado, de unos pocos cientos de nanómetros, es posible observar fenómenos de interferencia casi con cualquier fuente de luz, incluso las de muy baja coherencia, como la luz blanca obtenida a partir de lámparas halógenas (longitud de coherencia en torno a un micrómetro) [26].

Así, en el caso de una cavidad FPI en punta de fibra óptica es posible realizar algunas simplificaciones para obtener una versión reducida de la reflectividad de la cavidad FPI. Es posible asumir sin mucho error para el análisis que la luz incide de forma normal a la superficie de la cavidad, lo que permite escribir la siguiente ecuación para la reflectividad del FPI [33].

$$R_{FPI} = \frac{I_R}{I_0} = \frac{R_1 + R_2 \cdot (1 - A_1)^2 \cdot e^{-\alpha 4d} - 2 \cdot \sqrt{R_1 \cdot R_2} \cdot (1 - A_1)^2 \cdot e^{-\alpha 2d} \cdot \cos \phi}{1 + R_1 \cdot R_2 \cdot e^{-\alpha 4d} - 2 \cdot \sqrt{R_1 \cdot R_2} \cdot e^{-\alpha 2d} \cdot \cos \phi} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde A_1 representa la absorción óptica del primer espejo de la cavidad, α el coeficiente de atenuación propia del material del recubrimiento, y R_1 y R_2 son las reflectividades de las dos interfases del sistema, expresadas en las ecuaciones siguientes:

$$R_1 = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \text{ (Ecuación 2)}$$

$$R_2 = \frac{(n_1 - n_3)^2}{(n_1 + n_3)^2} \text{ (Ecuación 3)}$$

Y por último ϕ la fase de ida y vuelta (round trip phase):

$$\phi = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_2 \cdot d}{\lambda} \text{ (Ecuación 4)}$$

En el caso del FPI de fibra óptica en el que se centra este estudio se puede asumir que la primera interfaz fibra-recubrimiento no tiene apenas absorción óptica ($A_1 \approx 0$) ya que el espejo parcial está constituido por la simple diferencia entre índices de refracción de los medios materiales n_1 y n_2 . Por lo tanto, la reflectividad de la cavidad se puede calcular mediante la Ecuación 5.

$$R_{FPI} = \frac{I_R}{I_0} = \frac{R_1 + R_2 \cdot e^{-\alpha_4 d} - 2 \cdot \sqrt{R_1 \cdot R_2} \cdot e^{-\alpha_2 d} \cdot \cos \phi}{1 + R_1 \cdot R_2 \cdot e^{-\alpha_4 d} - 2 \cdot \sqrt{R_1 \cdot R_2} \cdot e^{-\alpha_2 d} \cdot \cos \phi} \text{ (Ecuación 5)}$$

De esta manera se realizó un ajuste entre los resultados experimentales de la monitorización de la reflectividad durante la construcción de la película inicial (PAH/PAA) $_n$ @pH4, donde n es el número de bicapas, que se fue incrementando desde 0 (punta de la fibra desnuda) hasta un total de 15 bicapas. En la Figura 4.4 se puede ver la comparación de la simulación realizada con los resultados experimentales, y donde se puede observar un buen ajuste del modelo teórico respecto de los resultados registrados en el laboratorio.

Para la elaboración de las simulaciones se tuvo en cuenta un espesor promedio por bicapa de 15 nm, alcanzando el recubrimiento de 15 bicapas un total aproximado de unos 200 nm. Estos datos son coherentes con lo que se esperaba a partir de las medidas experimentales, y teniendo en cuenta que estas medidas se realizaron con el FPI sumergido en agua o en disoluciones acuosas, lo que proporciona espesores mayores que en seco, debido a la naturaleza de hidrogel de este tipo de recubrimientos poliméricos PAH/PAA.

En la Figura 4.4 se puede apreciar cómo la característica espectral de la luz reflejada debido de la película delgada LbL de (PAH/PAA)₁₅ coinciden tanto para el modelo teórico de un FPI (Figura 4.4 Izquierda) como experimentalmente (Figura 4.4 Derecha), lo que corrobora la hipótesis de la formación de un FPI en punta de fibra.

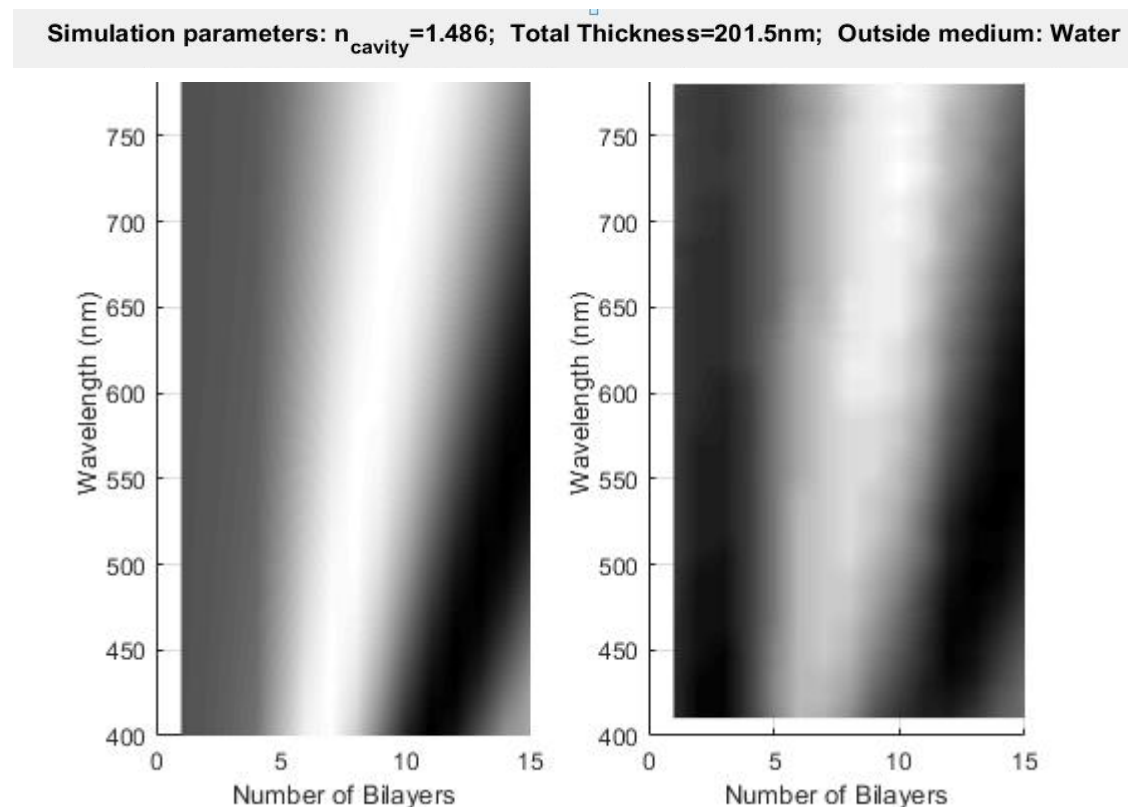


Figura 4.4 Evolución de la característica espectral de la luz reflejada de la película delgada LbL de (PAH/PAA)₁₅.

Izquierda: Resultados teóricos del modelo de una cavidad interferométrica FPI. **Derecha:** Resultados experimentales. Se pueden ver los parámetros de la simulación en la parte superior de la figura.

Ante estos resultados positivos, en una fase posterior se estudiará la respuesta de dicho FPI con la incorporación de AuNPs al recubrimiento polimérico, para ver si la respuesta óptica registrada sigue lo establecido por el modelo del FPI incluso con las nanopartículas en el recubrimiento. Como se explicará con mayor detalle en la siguiente sección, la incorporación de las nanopartículas a los recubrimientos LbL es posible porque ciertos compuestos poliméricos, pueden utilizarse como medio de síntesis de nanopartículas dentro de la matriz polimérica mediante tratamientos térmicos [34] o reducción química [35].

4.3 Estudio de películas poliméricas LbL con AuNPs depositadas mediante In Situ Synthesis en sustratos de vidrio.

Como se ha tratado en el Capítulo 3, la incorporación de AuNPs a sustratos de vidrio o a la fibra óptica se ha realizado principalmente incorporando nanopartículas sintetizadas previamente con un polímero en solución que hace de agente protector. Posteriormente, se van depositando de forma sucesiva los polímeros que ya incluyen estas AuNPs mediante la técnica LbL, lo que se conoce como LbL-E. Sin embargo, se ha reportado en otras investigaciones la incorporación posterior de nanopartículas metálicas a una matriz polimérica ya previamente depositada [36]–[38], esto trae como ventaja la oportunidad única de modificar de forma gradual la respuesta óptica de la matriz poliméricas según se van sintetizando dichas nanopartículas dentro de la misma.

Con el objetivo de caracterizar la deposición de AuNPs mediante ISS, se realizaron los recubrimientos sobre sustratos de vidrio, para así optimizar el proceso de fabricación antes de proceder a la deposición en fibra óptica. El procedimiento depende de dos pasos los cuales se nombran como Paso A y Paso B para una mejor comprensión:

Paso A- Deposición de la matriz polimérica (PAH/PAA).

En este primer paso se fabricó un recubrimiento polimérico utilizando la técnica de ensamblaje LbL sumergiendo los sustratos en una secuencia de soluciones de polielectrolitos con carga opuesta (Figura 4.5)

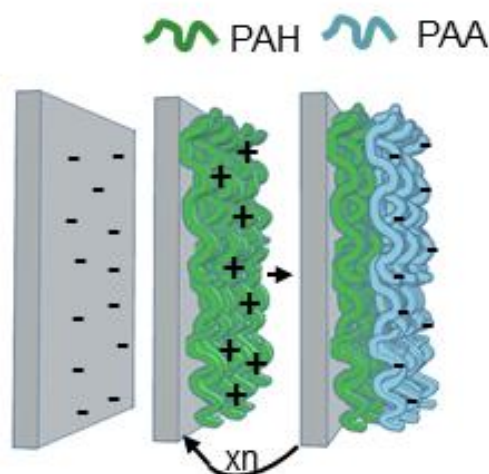
Step A) (PAH/PAA)_n @pH4 LbL film

Figura 4.5 Ilustración esquemática de la deposición de una matriz polimérica de (PAH/PAA)_n mediante LbL en el extremo de una fibra óptica multimodo de 125/62,5 μm .

Paso B- Posteriormente se realizaron diferentes ciclos de cargado (L) de la disolución de ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y reducción (R) con la disolución de DMAB para así formar las AuNPs.

Una vez obtenida la matriz polimérica en el paso A, se sumergió el sustrato en una disolución acuosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5 mM) a temperatura ambiente durante 5 min, se retiró y enjuagó con agua ultrapura. Posteriormente, los cationes de oro cargados (L) en el recubrimiento polimérico LbL se redujeron (R) sumergiendo nuevamente el sustrato en una disolución de DMAB (0.1 M) a temperatura ambiente durante 5 min y enjuagando con agua ultrapura. Este agente reductor (DMAB) hace posible la reducción química in situ de los cationes de oro Au^{3+} a nanopartículas de oro Au^0 [39]. Este proceso se puede repetir según se desee, teniendo en cuenta que cada ciclo se denomina ciclo de carga/reducción (L/R) (ver Figura 4.6).

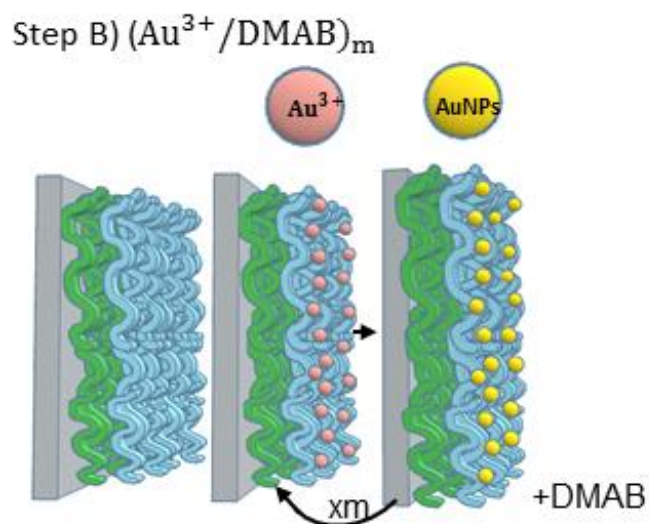
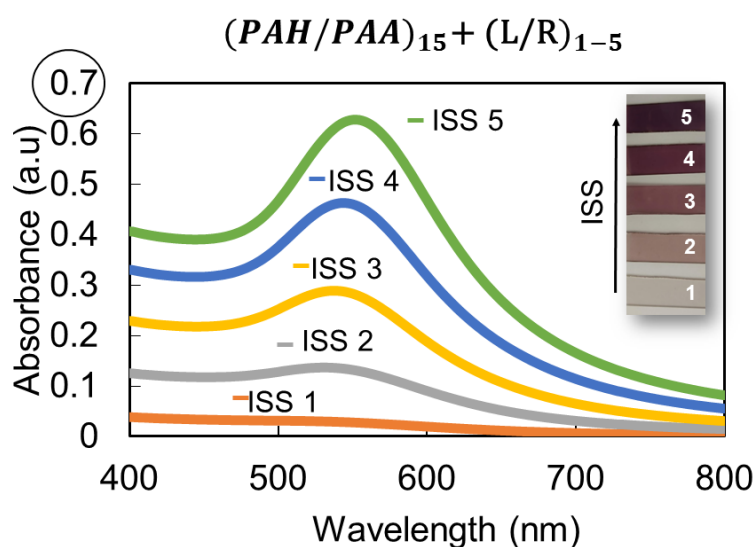


Figura 4.6 Ilustración esquemática de la deposición de la matriz polimérica de (PAH/PAA) en la que posteriormente se incorporarán AuNPs mediante la técnica ISS.

Con el objetivo de analizar el comportamiento que tienen las AuNPs al ser depositadas en matrices poliméricas con distintos números de bicapas. En la Figura 4.7 se muestran los espectros UV-Vis en función del espesor del recubrimiento (15 y 25 bicapas), que se denotan como $(PAH/PAA)_{15}$ y $(PAH/PAA)_{25}$, utilizando para ambos el mismo número de ciclos de cargado y reducción (L/R), desde $(L/R)_1$ hasta $(L/R)_5$.



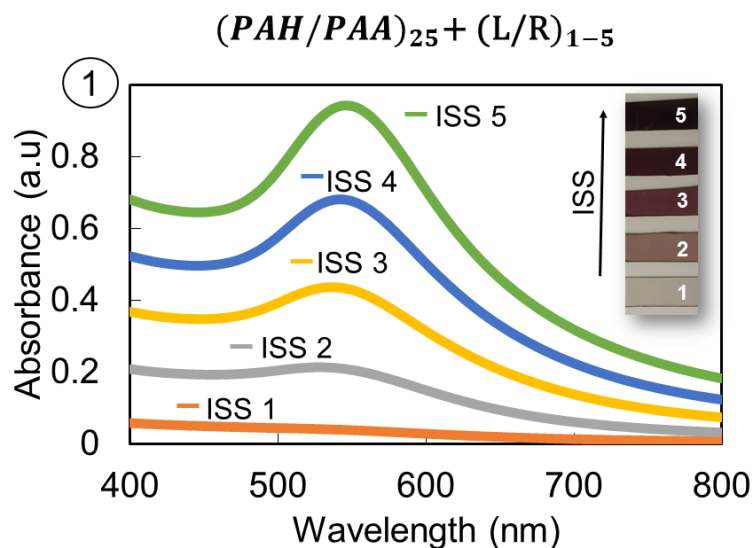


Figura 4.7 Espectros de absorción para distintos sustratos de vidrios con diferentes números de bicapas LBL de (PAH/PAA), 15 y 25 y también para distintos ciclos de (L/R), de 1 a 5. En el recuadro interno también pueden observarse fotografías reales de los portaobjetos de vidrio.

En los recuadros internos de la Figura 4.7 se puede observar que, bien sea 15 o 25 el número de bicapas, al aumentar el número de ciclos de (L/R) se detecta a simple vista un claro incremento de la coloración morada en las películas LbL. Esto es una clara constatación experimental de la formación de AuNP en la matriz polimérica mediante ISS. Los resultados obtenidos demuestran también cómo el número de bicapas de (PAH/PAA), afecta directamente a los valores máximos de absorbancia obtenidos en el pico de Au-LSPR para el mismo número de ciclos de (L/R), en concreto, los valores de absorbancia de $(PAH/PAA)_{25}$ son más altos que los de $(PAH/PAA)_{15}$. En cualquier caso, los ciclos (L/R) evidencian los mismos resultados: un pico LSPR bien definido y con una coloración morada apreciable obtenida sobre el sustrato de vidrio, independientemente del número de bicapas de (PAH/PAA) depositadas previamente. Además, es apreciable que después de cada ciclo (L/R) se ha producido un aumento en la banda de absorción con el correspondiente desplazamiento al rojo del pico LSPR-AuNPs, lo cual se puede asociar a la agregación de las nanopartículas metálicas. Según esto, el pico LSPR se centró en 528 nm para $(L/R)_2$, mostrando un desplazamiento de longitud de onda del pico LSPR hasta 552 nm para $(L/R)_5$. Dado que los resultados son similares tanto para 15 como para 25 bicapas de PAH/PAA, para optimizar el proceso de fabricación, se recomienda que todos los experimentos posteriores utilicen recubrimientos poliméricos de 15 bicapas.

4.4 Estudio de películas poliméricas LbL con AuNPs depositadas mediante In Situ Synthesis en punta de fibra óptica.

Una vez que las películas se han caracterizado en sustratos de vidrio, se fabrican recubrimientos LbL+L/R en el extremo de la fibra óptica cortada perpendicularmente y se estudia su reflectividad. En este caso, la cara terminal de la fibra óptica es la región sensible donde se deposita la película polimérica LbL y, posteriormente, se sintetizan las AuNPs mediante la técnica ISS. Se aplicó el mismo proceso utilizado en la Sección 4.3 a la región sensible para depositar $(\text{PAH/PAA})_{15} + (\text{L/R})_m$ ($m = 1, 2, 3, 4$) y se registró la respuesta óptica.

En la Figura 4.8 se muestra la evolución de los espectros con cada ciclo (L/R), también se aprecia la interacción entre dos fenómenos, primero, la formación de un pico de reflexión en 580 nm debido a la incorporación de AuNPs y segundo el desplazamiento hacia al rojo de la respuesta interferométrica con una mejora en el contraste de la respuesta óptica de las nano-cavidades FPI. En la bibliografía se pueden encontrar estudios previos de respuestas de reflectividad en extremos de fibra óptica decorados con AuNPs mediante otras técnicas de deposición tales PVD o CVD [40], donde se asume que la respuesta óptica se debe tanto a una respuesta interferométrica de la película delgada (FPI) como a la absorción óptica LSPR de las AuNPs [41]. En los resultados que se muestran en la figura 4.8, es posible observar que, con cada ciclo L/R, la reflectividad de alrededor de 560–580 nm aumentaba considerablemente, en comparación con la película delgada polimérica LbL original. En el primer ciclo L/R, se puede observar una ligera desviación en la curva de reflectividad alrededor de 740 nm, lo que sugiere un máximo interferométrico de luz y una reflexión mínima de alrededor de 540 nm. En el $(\text{L/R})_2$, mientras que el LSPR no es apreciable, el valor mínimo de reflexión se desplaza hacia el rojo a 560 nm, mientras que el máximo va más allá del alcance del espectrómetro (800 nm). En los ciclos L/R 3 y 4, la reflectividad mínima local continúa su cambio a 690 nm y 720 nm, respectivamente, y se pueden observar ambos fenómenos, el de AuNPs-LSPR así como el de FPI al mismo tiempo.

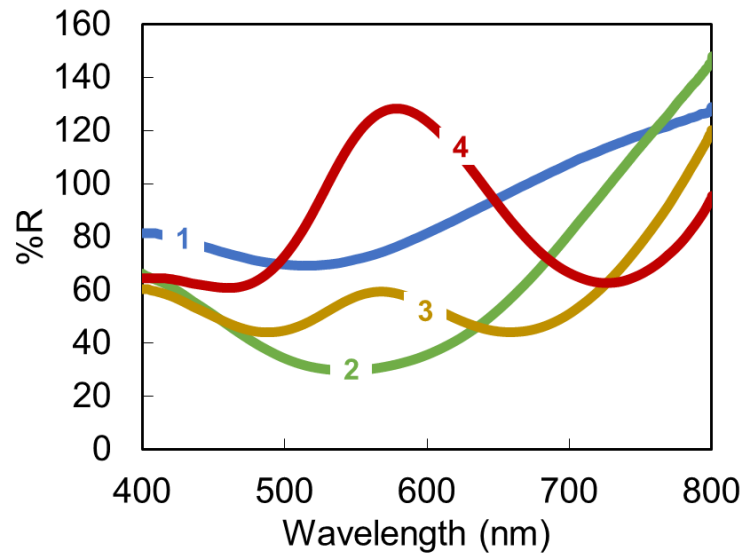


Figura 4.8 ISS de AuNPs en películas LbL de 1 a 4 ciclos de (L/R).

Finalmente, en la Figura 4.9 es posible apreciar la mejora del contraste de la señal interferométrica (mejora de la visibilidad) con el uso de AuNPs por ISS en comparación con el recubrimiento polimérico inicial. En este caso, después de $(L/R)_4$ ciclos, el contraste interferométrico se multiplicó por cuatro con respecto al revestimiento polimérico simple, del 16,8 % al 70 % ΔR y el pico central LSPR se ubicó a 577 nm.

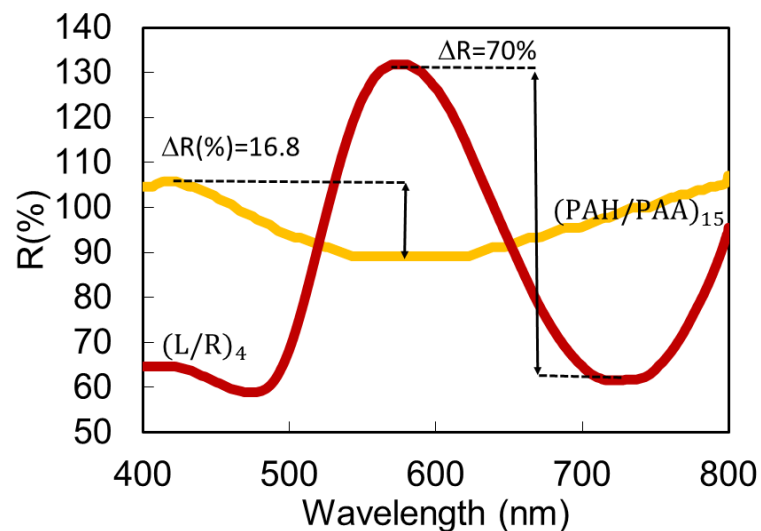


Figura 4.9 Comparación entre LbL $(PAH/PAA)_{15}$ y $(PAH/PAA)_{15} + (L/R)_4$

Para corroborar que lo observado puede ser debido, en efecto, a una suma de los 2 fenómenos ópticos citados, esto es, la respuesta espectral de un FPI y la aparición de LSPR inducidos por AuNPs se ha profundizado en el modelo teórico del FPI empleado en la sección 4.2 incorporando ciertas variaciones en las condiciones ópticas del recubrimiento. .

El objetivo es comprobar si la respuesta óptica obtenida experimentalmente al sintetizar progresivamente AuNPs en el recubrimiento LbL (número de ciclos L/R) tiene respaldo en lo que predice el modelo teórico del interferómetro. No se busca, por tanto, una simulación exhaustiva que arroje un ajuste perfecto, sino simplemente comprobar si se puede observar el mismo tipo de evolución espectral de la reflectividad al incrementar la cantidad de nanopartículas presentes en el recubrimiento LbL. A modo de simplificación se ha asumido que una vez que el recubrimiento LbL ha sido creado y se somete a ciclos de cargado y reducción mediante la técnica ISS, su espesor no cambia, sino que simplemente al sintetizar las nanopartículas dentro de él, el único efecto es la modificación del índice de refracción efectivo del material de la cavidad FPI. Se es consciente de que en la realidad, a medida que se realicen ciclos L/R, el espesor promedio cambie también, pero esta simplificación sirve como primera aproximación.

Así que se ha tomado como referencia la caracterización del índice de refracción de una capa de AuNPs publicado en [42], distinguiendo entre la parte real del índice de refracción y su parte imaginaria. A continuación, se ha realizado una interpolación lineal entre el índice de refracción inicial del recubrimiento LbL, que dio buenos resultados en la sección 4.2 asumiendo un cierto incremento del porcentaje de AuNPs presentes en el recubrimiento, tal y como se puede ver en la Figura 4.10. Estos valores se han ajustado para obtener una característica similar a la experimental.

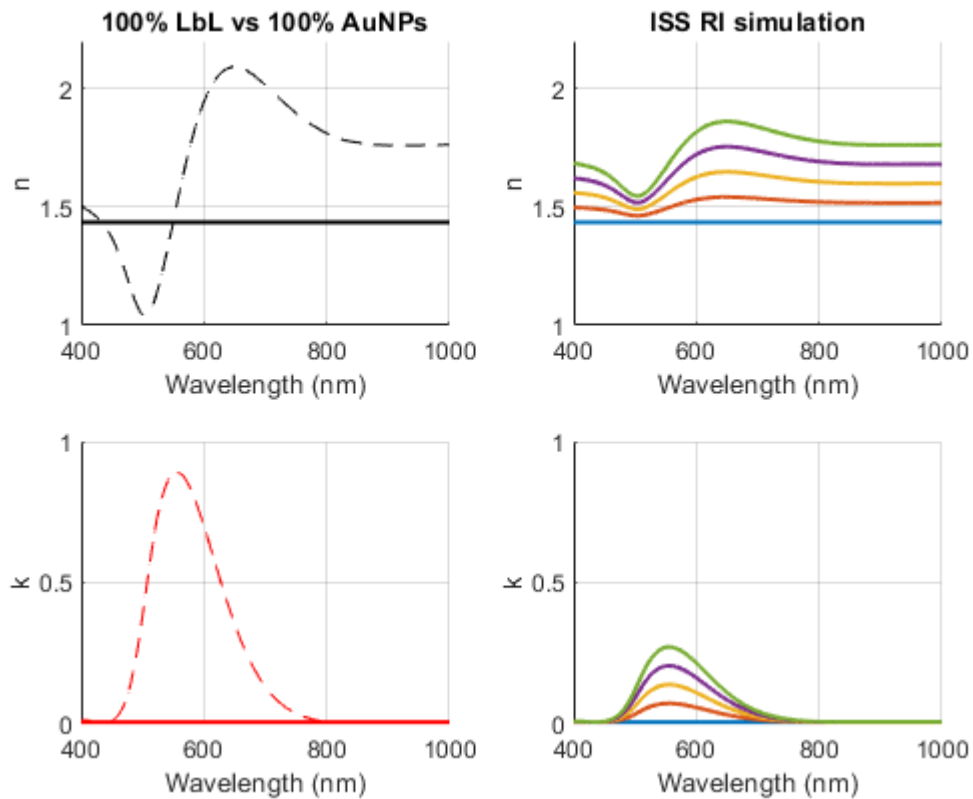


Figura 4.10 Parte real e imaginaria del índice de refracción empleadas para la simulación del comportamiento de la cavidad FPI, al incrementar el número de ciclos L/R.

En la Figura 4.10 se muestra en la columna de la izquierda la parte real e imaginaria del índice de refracción del recubrimiento LbL que mostró buenos resultados en la sección 4.2 (con línea sólida), comparado con el índice de refracción con el valor de referencia de un recubrimiento 100% compuesto por AuNPs tomado de la bibliografía [42]. En la columna de la derecha se muestra los valores de índice de refracción (Derecha, superior: parte real, Derecha, inferior: Parte imaginaria) de las condiciones hipotéticas que tendría un recubrimiento incrementando progresivamente el índice de refracción. Esto emularía la realidad física del proceso ISS, atribuyendo todo el cambio en la respuesta espectral a la variación de índice de refracción efectivo del recubrimiento.

De esta forma, al realizar de nuevo la simulación de la reflectividad de la cavidad FPI para cada una de estas distribuciones crecientes del índice de refracción, cada vez más parecidas al de las nanopartículas en sí, se podrá ver si se compara con la evolución de los espectros obtenidos experimentalmente. Los resultados de las simulaciones se muestran en la Figura 4.11.

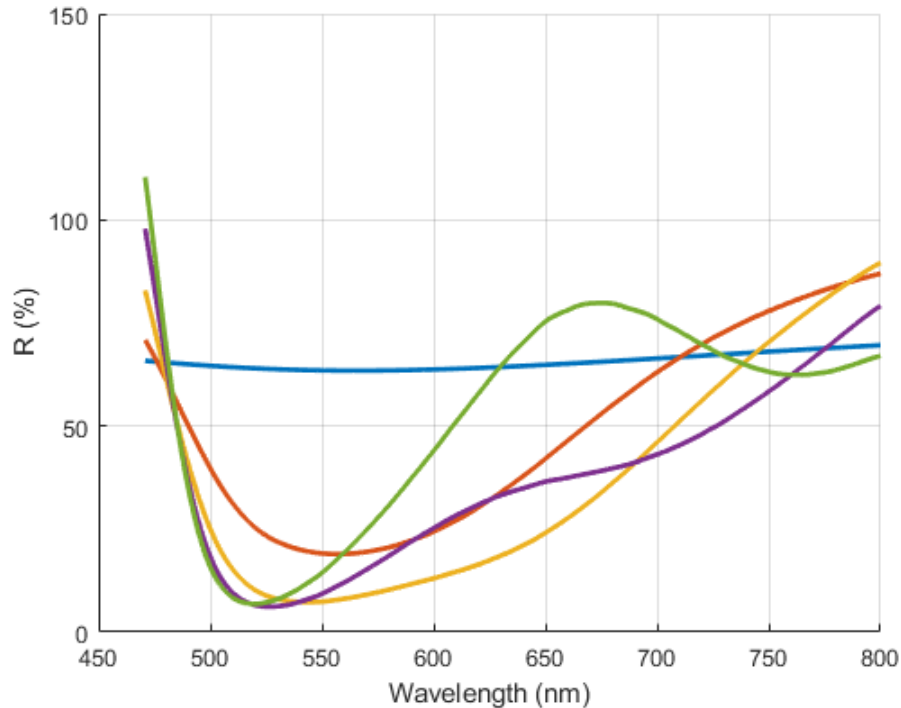


Figura 4.11 Resultados teóricos obtenidos al aplicar ciclos de L/R sobre la película polimérica de (PAH / PAA)₁₅.

Las curvas que se muestran en la Figura 4.11 evidencian cómo con el incremento de los ciclos de L/R fue mejorando el contraste de una respuesta interferométrica que cada vez es más apreciable, así como también se incrementó el valor de absorción óptica en la banda correspondiente al oro. En definitiva, se observó una evolución similar a los resultados experimentales presentados en la Figura 4.8 por lo que el modelo propuesto basado en los 2 fenómenos, FPI y LSPR, se confirman también a nivel teórico. No obstante cabe señalar que la realidad del proceso ISS es más compleja que lo que el modelo simplificado permite modelar, y un modelo más completo tendría que tener en cuenta cambios de espesor, rugosidad, y otros parámetros de relevancia.

En este apartado se ha utilizado la técnica de In Situ Síntesis como una herramienta eficiente de post-fabricación para inmovilizar AuNPs en la cavidad FPI de la punta de fibra óptica después de la fabricación de la película polimérica de (PAH/PAA), mejorando así el contraste de la respuesta óptica de las cavidades nano-FPI. Estos resultados ayudan a comprender que las AuNPs desempeñan un papel fundamental en la mejora del contraste o visibilidad de la cavidad interferométrica de los sensores FPI. Con el objetivo de estudiar si la técnica ISS puede utilizarse para optimizar el comportamiento de estos dispositivos funcionando como sensores, la nueva

estructura se caracterizó ante cambios de humedad relativa tal y como se describirá en la siguiente sección.

4.5 Caracterización del sensor de fibra óptica para medidas de humedad relativa.

Dado que el recubrimiento polimérico de PAH/PAA es sensible a la humedad [43], como prueba de concepto se decidió someter estos dispositivos, tanto los que contaban con recubrimientos puramente poliméricos PAH/PAA así como en los que se había optimizado su respuesta espectral mediante la técnica ISS, a cambios de humedad relativa (HR). Se fabricaron cinco sensores, desde $(\text{PAH/PAA})_{15} + (\text{L/R})_0$ a $(\text{PAH/PAA})_{15} + (\text{L/R})_4$, es decir polimérico puro y dispositivos con 1, 2, 3 y 4 ciclos L/R, todos ellos bajo las mismas condiciones de fabricación. Además, cada dispositivo fue expuesto a los mismos ciclos de humedad durante el mismo tiempo en una cámara climática. La temperatura en la cámara climática se fijó en 20°C durante todos los experimentos para evitar respuestas cruzadas por parámetros adicionales. El sensor con película delgada polimérica LbL simple y sin AuNP (Figura 4.12 A) muestra un cambio de reflexión del 2,86% para valores de HR del 20 al 80%, con bajo contraste y sin cambio de longitud de onda perceptible. Para los sensores con 1 y 2 ciclos de L/R, la forma espectral de la respuesta de reflectividad comenzó a cambiar, pero aun así, no se registraron cambios notables en la longitud de onda (Figura 4.12 B,C), para variaciones de HR del 20 al 80%. Con cada ciclo L/R fue apreciable una mejora del contraste de la respuesta interferométrica. Sin embargo, es solo a partir del ciclo $(\text{L/R})_3$ donde es posible observar un pico de LSPR-AuNPs reflectante claro cerca de 565 nm (Figura 4.12 D), y una respuesta espectral con picos y valles también espectralmente sensibles a los cambios de HR, así como un desplazamiento hacia el rojo con una reflexión mínima alrededor de 760 nm. Además, en la Figura 4.12 E, se muestra la respuesta de un sensor de 4 ciclos L/R que exhibe un desplazamiento hacia el rojo apreciable de 30 nm de la respuesta interferométrica al aumentar la HR del 20 al 80%. Por otro lado, un mayor número de ciclos L/R desplaza el mínimo interferométrico a longitudes de onda más allá de los límites de visualización del espectrómetro utilizado en esta configuración experimental. Por lo tanto, en este caso, los dispositivos con $(\text{L/R})_4$ mostraron la respuesta óptica óptima. Las respuestas ópticas que se muestran en la Figura 4.12 se registraron en una cámara climática utilizando ciclos repetitivos de 20–80% de HR y todas mostraron una buena repetibilidad.

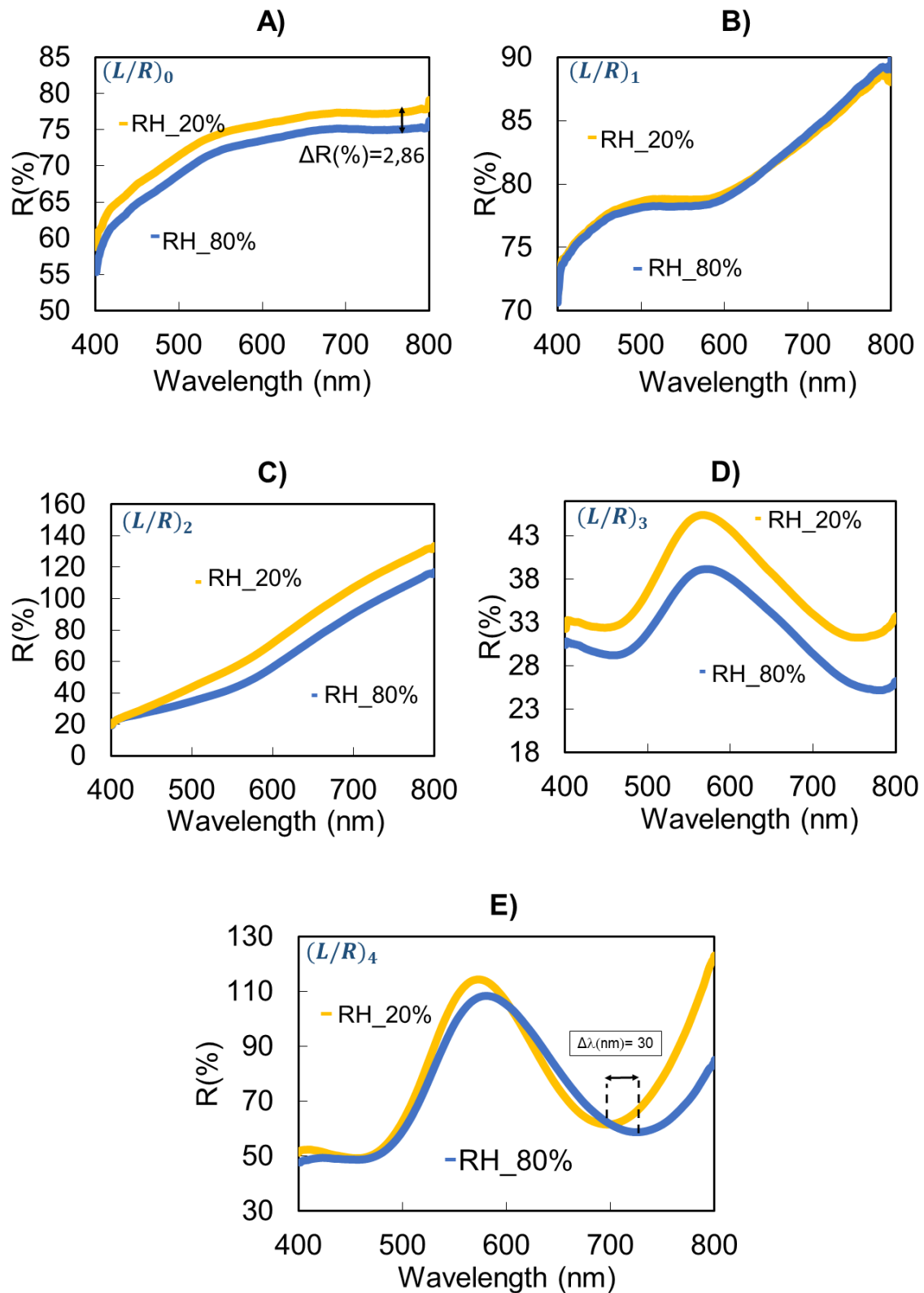
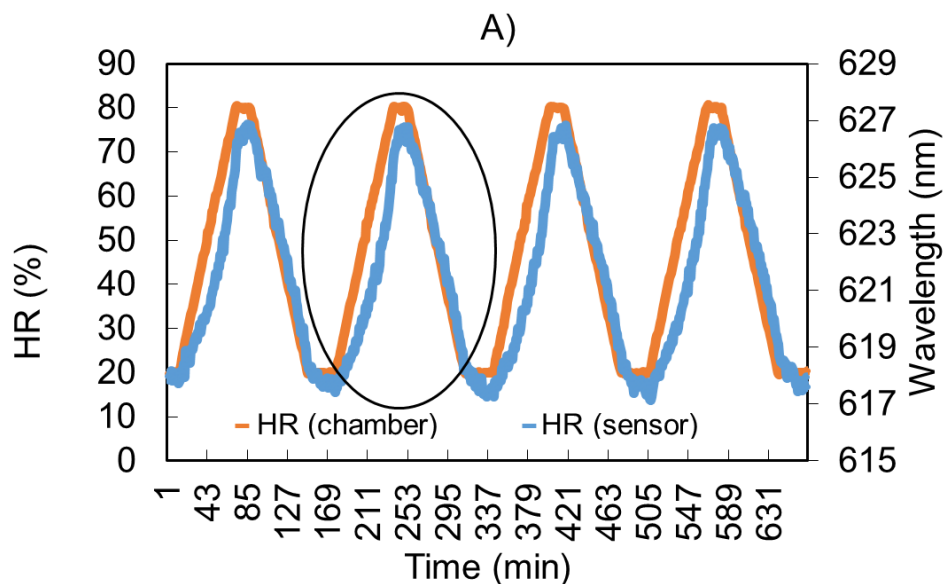


Figura 4.12 Respuesta espectral de **A)** $(\text{PAH/PAA})_{15}$ **B)** $(\text{PAH/PAA})_{15} + (L/R)_1$ **C)** $(\text{PAH/PAA})_{15} + (L/R)_2$ **D)** $(\text{PAH/PAA})_{15} + (L/R)_3$ **E)** $(\text{PAH/PAA})_{15} + (L/R)_4$ fabricados en el extremo de la fibra óptica durante los cambios de 20-80% de HR.

Para analizar con más detenimiento dicha repetibilidad y la respuesta dinámica del sensor, se examinó el desplazamiento de longitud de onda del valor mínimo de la respuesta interferométrica del sensor $[(PAH/PAA)]_{15} + [(L/R)]_4$ en la cámara climática con 4 ciclos de 20 a 80% de HR a 20°C. En la Figura 4.13 A se aprecia que la respuesta del sensor sigue la evolución de la HR dentro de la cámara climática y cada ciclo de HR 20%-80%-20% se registra como un cambio de longitud de onda de aproximadamente 9 nm en la respuesta del sensor. La respuesta muestra un comportamiento muy similar cuando se somete a cuatro ciclos de HR en una cámara climática, sin deriva significativa.

El aumento promedio de HR (Figura 4.13 B) y la caída (Figura 4.13 C) proporcionan un comportamiento repetitivo del sensor con histéresis baja. El tiempo de respuesta está limitado por la cámara climática. La ligera diferencia en las respuestas de subida y bajada se puede atribuir principalmente al uso de polielectrolitos como PAH y PAA que exhiben histéresis de hinchazón/deshinchamiento en ambientes de aire húmedo [44]. En el caso de la caída de HR (Figura 4.13 C), la respuesta de los sensores fue muy lineal.



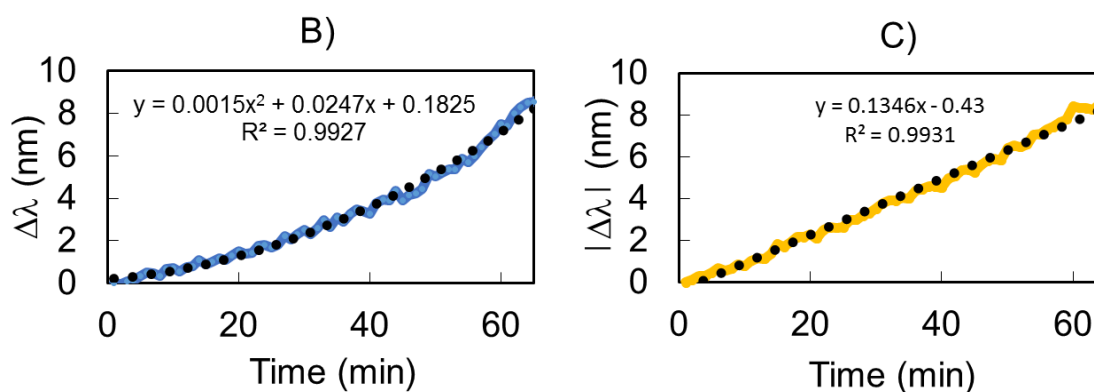


Figura 4.13 **A)** Desplazamiento de la respuesta interferométrica en longitud de onda de $(\text{PAH/PAA})_{15} + (\text{L/R})_4$ con respecto a los ciclos de HR del 20 al 80% en la cámara climática. **B)** Respuesta del segundo ciclo de HR en cámara climática en el intervalo de subida. **C)** Respuesta del segundo ciclo de HR en cámara climática en el intervalo de caída.

Se ha demostrado que la incorporación de AuNPs a la matriz polimérica ha mejorado significativamente la respuesta interferométrica ante cambios de HR, obteniendo medidas repetitivas en cuanto al número de ciclos al que sometió al sensor. Un aspecto que es importante volver a destacar es la mejora del contraste que se obtuvo en el sensor FPI con el incremento de los ciclos de (L/R), lo que habilita la detección de cambios tanto en intensidad como en longitud de onda. Hasta ahora solo se ha estudiado la respuesta interferométrica con 4 ciclos dado que el mínimo de la curva a monitorizar se desplazaba espectralmente hacia el infrarrojo, en longitudes de onda fuera de la banda de detección de los espectrómetros UV-VIS. Parece de alto interés analizar los efectos de incrementar las AuNPs presentes en la matriz polimérica.

4.6 Efecto del incremento del número de ciclos de cargado y reducción (L/R).

Uno de los objetivos de este trabajo es demostrar el uso de la técnica ISS como herramienta de post-fabricación para ajustar las propiedades ópticas de los recubrimientos de detección poliméricos. En esta sección, la cantidad de ciclos L/R en estudio se ha ampliado significativamente para estudiar si es posible extender la respuesta interferométrica apreciable del sensor a longitudes de onda en el infrarrojo cercano, NIR. La Figura 4.14 muestra los espectros de reflectividad y el cambio de la respuesta espectrométrica hacia la región infrarroja con el aumento del número de ciclos L/R.

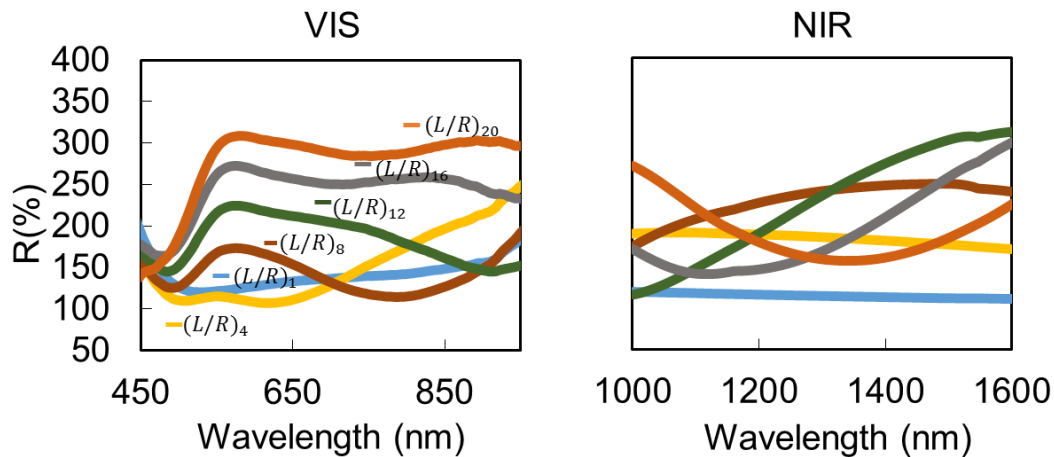


Figura 4.14 Estudio de la respuesta interferométrica del sensor en la región visible e infrarroja, aumentando los ciclos (L/R).

En la Figura 4.14 se representan diferentes respuestas del sensor, con ciclos L/R que varían de 1 a 20. Es evidente que coexisten dos fenómenos diferentes. En primer lugar, el pico de reflectividad inducido por LSPR en la banda de 550–580 nm. En segundo lugar, el comportamiento interferométrico de la película delgada LbL cargada con AuNPs. La presencia de AuNPs fue fundamental para mejorar significativamente el contraste en la respuesta óptica interferométrica. Los primeros 8 ciclos L/R demostraron la acumulación de la banda LSPR y el desplazamiento inicial del mínimo interferométrico a longitudes de onda más altas. Para este número de ciclos L/R, el siguiente máximo de interferencia y la banda LSPR de alta reflectividad aún se superponían y por ello no se distinguen. Sin embargo, a partir del ciclo 12, el siguiente máximo interferométrico se aparta de la banda LSPR, apareciendo claramente visible. El aumento de las AuNPs cargadas en la película delgada de LbL permiten desplazar la respuesta interferométrica a la región del infrarrojo cercano de forma controlada, por lo que la respuesta espectral del sensor se puede ajustar a la ventana de longitud de onda deseada. En el ciclo (L/R)₂₀, el mínimo de la respuesta interferométrica se centra en 1340 nm.

La Figura 4.15 muestra la evolución del mínimo de FPI a medida que aumentaba el número de ciclos L/R. Como se observa, existe una fuerte dependencia lineal entre el desplazamiento hacia el rojo del mínimo FPI y la cantidad de AuNPs cargadas en el recubrimiento.

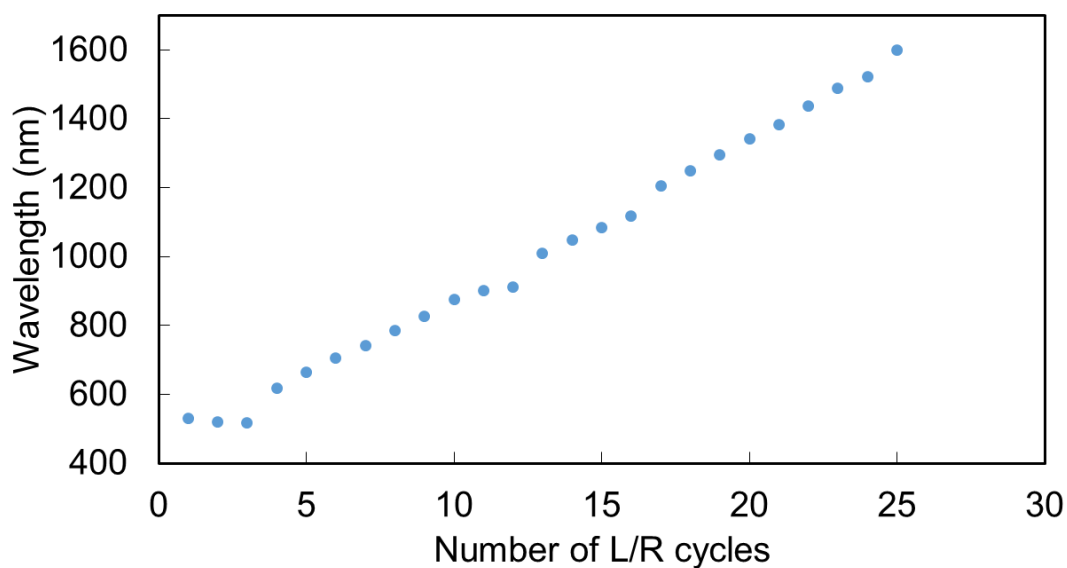


Figura 4.13 Evolución de la longitud de onda del mínimo en la curva interferométrica de los Fabry-Perot cuando el número de ciclos L/R aumenta.

Con la incorporación de AuNPs no solo se mejora el contraste de la respuesta óptica de las cavidades nano-FPI, también podemos sintonizar espectralmente esta respuesta óptica del VIS al NIR con la deposición de más ciclos de (L/R). El uso de la técnica ISS se demuestra como una poderosa herramienta para lograr el ajuste de los parámetros interferométricos, lo cual podría ser de especial interés para distintas aplicaciones sensoras.

4.7 Conclusiones.

En este capítulo se han estudiados nuevas rutas para la deposición de AuNPs sobre fibra óptica. En concreto, la técnica ISS se ha presentado como una herramienta para la incorporación de AuNPs en recubrimientos de detección poliméricos LbL fabricados previamente. En este caso, los recubrimientos en estudio se depositaron en el extremo de las fibras ópticas para fabricar cavidades nano-FPI.

La condición óptima de fabricación se estudió mediante una caracterización previa de recubrimientos poliméricos de ISS-AuNPs sobre sustratos de vidrio. Posteriormente, se probaron combinaciones de (PAH/PAA)₁₅ con diferentes ciclos de L/R sobre fibra óptica para lograr un mayor contraste óptico de la respuesta interferométrica (visibilidad) así como la sintonización espectral de dicha respuesta. Se estudió la respuesta de los dispositivos a la humedad relativa como prueba de concepto de la aplicación de la técnica ISS para mejorar las características de detección de los sensores.

Además, la técnica ISS es una poderosa técnica de post-fabricación para ajustar las propiedades ópticas de una película delgada polimérica, que es especialmente útil en recubrimientos interferométricos. Con la adición de más ciclos L/R, fue posible ajustar el valle de reflexión mínimo interferométrico desde el VIS (600 nm) al NIR (más de 1400 nm). Esto abre una nueva posibilidad para trabajar con sensores basados en longitudes de onda que son capaces de ajustar parámetros interferométricos.

Una vez más se ha demostrado la versatilidad que pueden tener el uso de las AuNPs para aplicaciones en el campo de los sensores de fibra óptica. Hasta este punto de la tesis las AuNPs se han depositado en distintas configuraciones de la FO y se han empleado distintas técnicas de nanoensamblado, lo que demuestra que dependiendo de estos parámetros se pueden obtener distintas aplicaciones y resultados. Sería interesante aplicar las técnicas hasta ahora estudiadas en otro tipo de configuración de FO que contribuya a la mejora de la sensibilidad en la medición de otros parámetros, como es el caso de las Redes de Bragg Inclinadas.

Bibliografía

- [1] C. Teng *et al.*, “Intensity-Modulated Polymer Optical Fiber-Based Refractive,” pp. 1–20, 2022.
- [2] A. G. Leal-Junior *et al.*, “Polymer optical fiber strain gauge for human-robot interaction forces assessment on an active knee orthosis,” *Opt. Fiber Technol.*, vol. 41, no. December 2017, pp. 205–211, 2018.
- [3] B. Srinivasan and D. Venkitesh, “Distributed fiber-optic sensors and their applications,” *Opt. Fiber Sensors Adv. Tech. Appl.*, pp. 309–358, 2017.
- [4] E. A. M. Alsumait, *Types and applications of sensors*, no. 8. 2017.
- [5] A. Miliou, “In-Fiber Interferometric-Based Sensors : Overview and Recent Advances,” 2021.
- [6] P. C. Beard and T. N. Mills, “Extrinsic optical-fiber ultrasound sensor using a thin polymer film as a low-finesse Fabry–Perot interferometer,” *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 4, p. 663, 1996.
- [7] L. Mosquera, D. Sáez-Rodríguez, J. L. Cruz, and M. V. Andrés, “In-fiber Fabry-Perot refractometer assisted by a long-period grating,” *Opt. Lett.*, vol. 35, no. 4, p. 613, 2010.
- [8] M. S. Cano-Velazquez and J. A. Hernandez-Cordero, “Controlled Fabrication of Polymer End-Capped Fiber Optic Sensors,” *IEEE Sens. J.*, vol. 21, no. 7, pp. 9203–9209, 2021.
- [9] M. Dai, Y. Zhao, Z. Chen, and H. Y. Fu, “Fiber Tip Temperature Sensor Based on PVA Filled Silica Tube Fabry-Perot Interferometer,” *2020 12th Int. Conf. Adv. Infocomm Technol. ICAIT 2020*, pp. 19–22, 2020.
- [10] H. Wei, M. Chen, and S. Krishnaswamy, “Three-dimensional-printed Fabry–Perot interferometer on an optical fiber tip for a gas pressure sensor,” in *Applied Optics*, 2020, vol. 59, no. 7, p. 2173.
- [11] W. Heming and S. Krishnaswamy, “Femtosecond laser fabricated Fabry-Perot sensors on optical fiber tip for acoustic sensor,” in *Proceedings Volume 10972, Health Monitoring of Structural and Biological Systems XIII*, 2019.

- [12] M. F. S. Ferreira, G. Statkiewicz-Barabach, D. Kowal, P. Mergo, W. Urbanczyk, and O. Frazão, "Fabry-Perot cavity based on polymer FBG as refractive index sensor," *Opt. Commun.*, vol. 394, pp. 37–40, Jul. 2017.
- [13] M. Yao, X. Ouyang, J. Wu, A. P. Zhang, H. Y. Tam, and P. K. A. Wai, "Optical fiber-tip sensors based on in-situ μ -printed polymer suspended-microbeams," *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 6, 2018.
- [14] Y. Zheng *et al.*, "Miniature pH Optical Fiber Sensor Based on Fabry-Perot Interferometer," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 22, no. 2, pp. 331–335, 2016.
- [15] I. Yulianti, N. M. D. Putra, Fianti, N. Akmalia, D. A. Pratiwi, and I. V. Albadiah, "Study of chitosan layer-based Fabry Perot Interferometer optical fiber sensor properties for detection of Pb^{2+} , Hg^{2+} and Ni^{2+} ," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1170, no. 1, 2019.
- [16] F. U. Hernandez *et al.*, "Characterization and Use of a Fiber Optic Sensor Based on PAH/SiO₂ Film for Humidity Sensing in Ventilator Care Equipment," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, vol. 63, no. 9, pp. 1985–1992, 2016.
- [17] C. Huang, W. Xie, M. Yang, J. Dai, and B. Zhang, "Optical Fiber Fabry-Perot Humidity Sensor Based on Porous Al₂O₃ Film," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 27, no. 20, pp. 2127–2130, 2015.
- [18] X. Guo, N. Wu, J. Zhou, C. Du, and X. Wang, "Validation of an ultrasound transducer's generation and receiving function on one single-mode fiber," *Opt. Lasers Eng.*, vol. 127, no. September 2018, 2020.
- [19] B. Adhikari and S. Majumdar, "Polymers in sensor applications," *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 29, no. 7. Elsevier Ltd, pp. 699–766, 01-Jul-2004.
- [20] M. E. Martínez-Hernández, P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Trends in the implementation of advanced plasmonic materials in optical fiber sensors (2010–2020)," *Chemosensors*, vol. 9, no. 4, 2021.
- [21] M. Rani, N. K. Sharma, and V. Sajal, "Localized surface plasmon resonance based fiber optic sensor with nanoparticles," *Opt. Commun.*, vol. 292, pp. 92–100, 2013.
- [22] K. Shah, N. K. Sharma, and V. Sajal, "Simulation of LSPR based fiber optic sensor utilizing layer of platinum nanoparticles," *Optik (Stuttg.)*, vol. 154, pp. 530–537, 2018.

- [23] J. Goicoechea, "Contribución al desarrollo de recubrimientos nanoestructurados para la fabricación de sensores," Universidad Pública de Navarra, 2008.
- [24] G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, and B. Struth, "Layer-by-layer assembled multicomposite films," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 32–39, 1998.
- [25] D. G., "Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites," *Science (80-.)*, vol. 277, no. August, p. 1232, 1997.
- [26] J. Goicoechea, C. R. Zamarreño, I. R. Matias, and F. J. Arregui, "Utilization of white light interferometry in pH sensing applications by mean of the fabrication of nanostructured cavities," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 138, no. 2, pp. 613–618, May 2009.
- [27] P. J. Rivero Fuente, "Contribution to the development of functional nanostructured coatings based on silver nanoparticles," Jul. 2014.
- [28] S. Mariani, A. Paghi, A. A. La Mattina, A. Debrassi, L. Dähne, and G. Barillaro, "Decoration of Porous Silicon with Gold Nanoparticles via Layer-by-Layer Nanoassembly for Interferometric and Hybrid Photonic/Plasmonic (Bio)sensing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 46, pp. 43731–43740, 2019.
- [29] L. H. Chen *et al.*, "Fabry-Perot fiber-optic immunosensor based on suspended layer-by-layer (chitosan/polystyrene sulfonate) membrane," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 188, pp. 185–192, 2013.
- [30] M. Rajibul Islam, M. Mahmood Ali, M. H. Lai, K. S. Lim, and H. Ahmad, "Chronology of fabry-perot interferometer fiber-optic sensors and their applications: A review," *Sensors (Switzerland)*, vol. 14, no. 4, pp. 7451–7488, 2014.
- [31] Z. Ran *et al.*, "Fiber-Optic Microstructure Sensors: A Review," *Photonic Sensors*, vol. 11, no. 2, pp. 227–261, 2021.
- [32] I. Fís, C. Edith, and D. Flores, "Diseño, Fabricación Y Caracterización De Inferferómetros Fabry-Perot De Fibra Óptica Extrínsecos Y Su Aplicación En Sistemas De Sensado De Variables Físicas," 2018.
- [33] J. G. Fernández, "Contribución al desarrollo de recubrimientos nanoestructurados para la fabricación de sensores," Universidad Pública de Navarra, 2008.

- [34] W. Fritzsche, H. Porwol, A. Wiegand, S. Bornmann, and J. M. Köhler, "In-situ formation of Ag-containing nanoparticles in thin polymer films," *Nanostructured Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 89–97, Jan. 1998.
- [35] A. Lopez Aldaba, González-Vila, M. Debliquy, M. Lopez-Amo, C. Caucheteur, and D. Lahem, "Polyaniline-coated tilted fiber Bragg gratings for pH sensing," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 254, pp. 1087–1093, Jan. 2018.
- [36] S. Porel, N. Venkatram, D. N. Rao, and T. P. Radhakrishnan, "In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and their optical limiting applications," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 6, pp. 1887–1892, 2007.
- [37] F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, and Y. Okahata, "1. Ultrathin multilayer polyelectrolyte films on gold: Construction and thickness determination," *Langmuir*, vol. 13, no. 13, pp. 3422–3426, 1997.
- [38] L. Shen, L. Rapenne, P. Chaudouet, J. Ji, and C. Picart, "In situ synthesis of gold nanoparticles in exponentially-growing layer-by-layer films," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, no. 1, pp. 56–66, 2012.
- [39] P. J. Rivero, M. Hernaez, J. Goicoechea, I. R. Matías, and F. J. Arregui, "A comparative study in the sensitivity of optical fiber refractometers based on the incorporation of gold nanoparticles into layer-by-layer films," *Int. J. Smart Sens. Intell. Syst.*, vol. 8, no. 2, pp. 822–841, 2015.
- [40] P. M. P. Gouva, H. Jang, I. C. S. Carvalho, M. Cremona, A. M. B. Braga, and M. Fokine, "Internal specular reflection from nanoparticle layers on the end face of optical fibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 10, 2011.
- [41] H. I. Muri and D. R. Hjelme, "LSPR coupling and distribution of interparticle distances between nanoparticles in hydrogel on optical fiber end face," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 12, pp. 1–19, 2017.
- [42] A. G. Al-Rubaye, A. Nabok, and A. Tsargorodskaya, "Spectroscopic ellipsometry study of gold nanostructures for LSPR bio-sensing applications," *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 12, pp. 30–35, 2017.
- [43] D. Lopez-Torres *et al.*, "Photonic crystal fiber interferometer coated with a PAH/PAA nanolayer as humidity sensor," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 242, pp. 1065–1072, 2017.

[44] K. E. Secrist and A. J. Nolte, "Humidity swelling/deswelling hysteresis in a polyelectrolyte multilayer film," *Macromolecules*, vol. 44, no. 8, pp. 2859–2865, 2011.

Capítulo 5. Estudio comparativo entre las técnicas LbL-E e ISS para la deposición de Nanopartículas de Oro sobre redes de Bragg inclinadas (TFBG).

En este capítulo se realizará una comparación de las distintas técnicas de deposición de AuNPs empleadas en los capítulos anteriores sobre fibra óptica, pero en este caso sobre redes Bragg inclinadas, “Tilted Fiber Bragg Gratings” (TFBG). Dependiendo de la técnica de nanoensamblado utilizada puede variar la respuesta óptica de las TFBGs que será monitorizada utilizando un analizador de vector óptico (OVA). La primera técnica de deposición es un ensamblaje capa por capa (LbL-E), donde las capas nanométricas de polímero y AuNPs se inmovilizan de manera sucesiva e intermitente en la superficie TFBG. El segundo es el método de síntesis in situ (ISS), en el que las AuNPs se sintetizan directamente dentro de una matriz polimérica. Además, también se estudiarán los efectos sobre la sensibilidad de los TFBG al índice de refracción externo. Estas dos técnicas se investigan como alternativas a las técnicas convencionales de deposición de películas metálicas continuas o islas metálicas. Uno de los objetivos de este capítulo es el de avanzar en la comprensión de estas matrices poliméricas complejas.

5.1 Introducción⁴

Las fibras ópticas son una herramienta útil para el desarrollo de sensores. Entre las diversas estructuras utilizadas en las fibras ópticas para la detección, las basadas en redes de difracción tales como Fiber Bragg Gratings (FBG) o Tilted Fiber Bragg Gratings (TFBG) permiten respuestas espectrales con diferentes características. De hecho, la integración de TFBG en el núcleo de una fibra óptica proporciona todas las ventajas de la tecnología de red de Bragg además de sensibilidad al índice de refracción externo [1]. En el caso de las redes Bragg de fibra (FBG), la luz del modo óptico del núcleo incide en los planos individuales de la red de difracción en ángulo recto y, para ciertas longitudes de onda, se refleja directamente hacia atrás en modos de contra-propagación del núcleo. En el caso de las TFBG, como los planos de la red de difracción están inclinados respecto al eje longitudinal del núcleo de la fibra óptica, las reflexiones se desvían de dicho eje longitudinal, consiguiendo que cada plano de la red de difracción emita luz hacia la cubierta de la fibra (cladding), lo que permite la existencia de modos de contra-propagación de cubierta (cladding) a ciertas longitudes de onda [2]. Estos modos son sensibles a los cambios del índice de refracción del medio externo (SRI) alrededor de la cubierta de la fibra. Por otro lado la resonancia del modo Bragg (modos de contrapropagación del núcleo) también está presente en TFBG y es insensible a los cambios del SRI, es decir se puede utilizar como autorreferencia espectral para monitorizar las variaciones de temperatura [3]. Debido a estas características, las TFBG pueden jugar un papel interesante para la detección de pequeños cambios en el índice de refracción del medio a monitorizar [4], [5]. Además, se sabe por investigaciones previas que la combinación de TFBG con una capa delgada de oro también puede generar resonancias de plasmón superficial (SPR) que mejoran la sensibilidad de las TFBG al SRI [6], [7]. Es por todo ello que los sensores de fibra óptica SPR basados en TFBG han resultado de gran interés en el campo de la biodetección, obteniendo resultados interesantes [8]–[10]. Además, el uso de oro también facilita la funcionalización del dispositivo con elementos de biorreconocimiento como anticuerpos o aptámeros para la detección de proteínas o virus entre otras [11]–[14].

Además de la deposición de películas delgadas y continuas de oro por métodos clásicos, como los basados en la deposición física de vapor (PVD, sputtering), también se han estudiado otras técnicas para lograr depositar nanopartículas de oro en TFBG. La diferencia con una película

⁴ A lo largo de este capítulo se ha empleado la nomenclatura de técnicas y compuestos en lengua inglesa para que sea más fácil su localización en la literatura.

delgada continua de oro es que las AuNPs pueden generar Resonancias de Plasmón Superficial Localizadas, entre otros fenómenos interesantes, lo que permite monitorizar procesos que requieren una alta sensibilidad. Es importante destacar que las propiedades morfológicas de las películas de oro inmovilizadas en fibras ópticas juegan un papel crucial para adquirir una respuesta SPR precisa y sensible [9]. Para depositar AuNPs algunos estudios han utilizado *electroless plating* (ELP) [9], deposición por evaporación química (CVD) [15], deposición monocapa mediante enlaces covalentes [16] u otros métodos bioquímicos de funcionalización de superficies [17].

Todos estos métodos mencionados incorporan las AuNPs en una monocapa justo en la superficie de revestimiento de los TFBGs. Sorprendentemente, faltan estudios que aborden la incorporación de AuNPs, no solo en una monocapa, sino formando una película delgada óptica volumétrica con un cierto espesor. En este capítulo, se propone estudiar el recubrimiento de TFBG con AuNPs incorporadas en una matriz polimérica que recubra los TFBGs. Más específicamente, se aplicarán las técnicas de deposición investigadas en los Capítulos 3 y 4, y se estudiarán por primera vez dos enfoques diferentes en el recubrimiento de TFBG con AuNPs: el nanoensamblado Layer-by-Layer Embedding que permite la construcción de estructuras multicapa con AuNPs y la síntesis in situ que hace posible la formación de AuNPs una vez que se ha depositado una matriz polimérica.

Los resultados que aquí se presentan fueron posibles gracias a la realización de una estancia de investigación en el Laboratorio del Profesor Christophe Caucheteur en la Universidad de Mons, Bélgica.

5.2 Características e inscripción de las TFBGs sobre fibra óptica.

Es necesario explicar los parámetros necesarios para la inscripción de la estructura TFBG sobre la fibra óptica, teniendo en cuenta las características propias que le aportaría.

Este tipo de estructura periódica posee una modulación periódica del índice de refracción a lo largo del eje de la fibra, sin embargo, al ser inscrita con un cierto ángulo de inclinación entre el plano de la red de difracción y la sección transversal de la fibra, ocurre la aparición de un acoplamiento modal más complejo. En consecuencia, el espectro de transmisión de TFBG posee muchos picos de resonancia, tal y como se muestra en la Figura 5.1, donde la longitud de onda de la resonancia de Bragg (λ_B) es siempre la más larga debido a que el índice efectivo del modo

guiado de un solo núcleo es el más grande. El ángulo de inclinación de los planos de la red de difracción determina cuál de los modos de cubierta se acoplará con mayor intensidad, como se muestra en la Figura 5.2. [18].

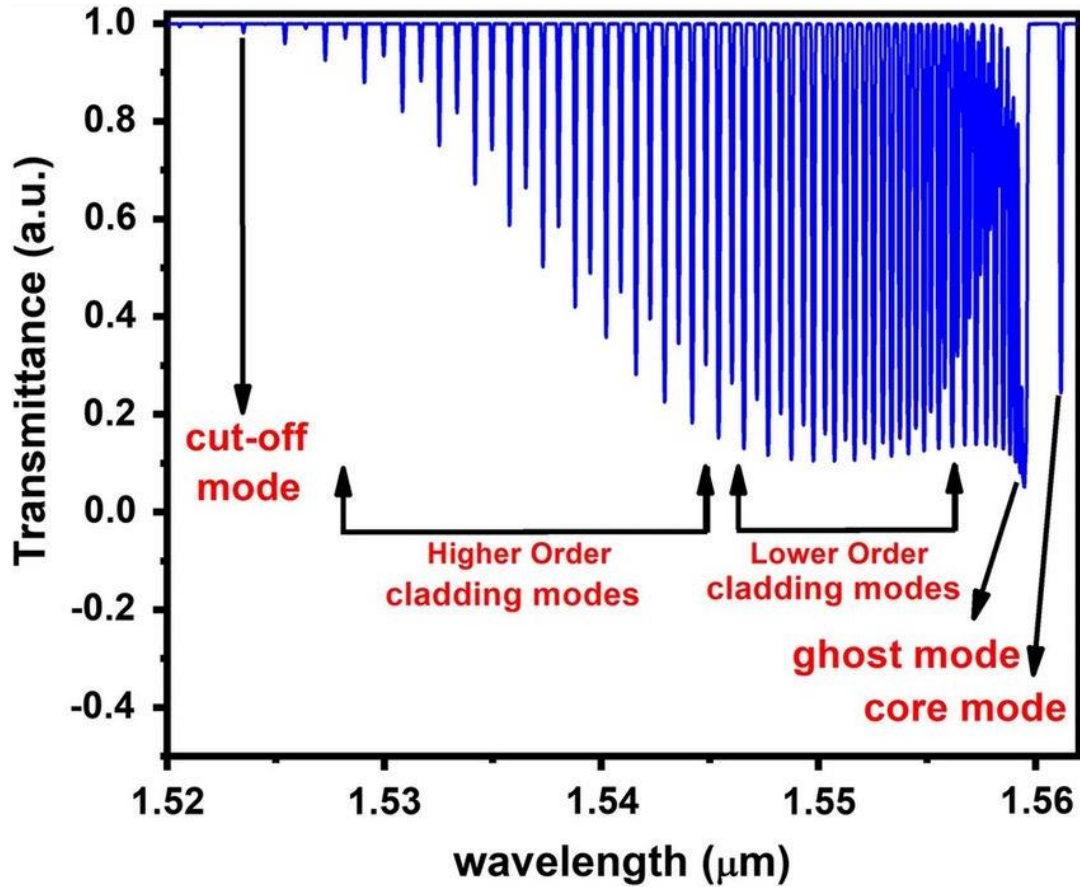
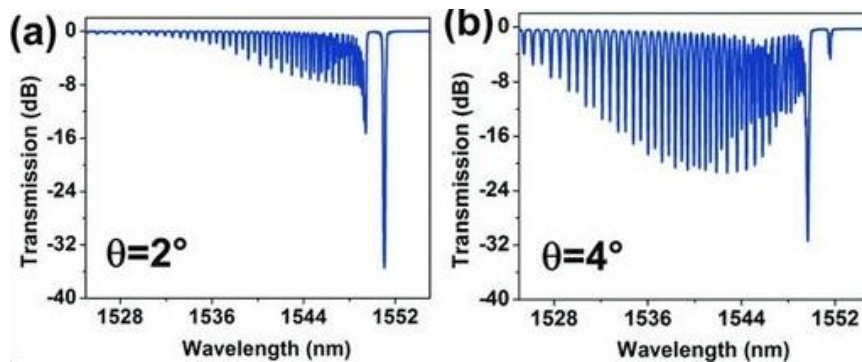


Figura 5.1 Espectros en transmisión de TFBG. (Figura utilizada con los permisos de[5])



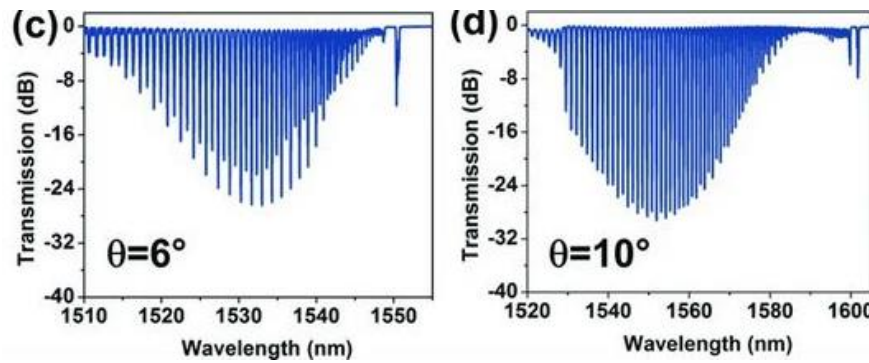


Figura 5.2 Espectros de transmisión TFBG en función del ángulo de inclinación. (Figura utilizada con los permisos de [2])

Dependiendo del ángulo de inclinación de la red de difracción TFBG, varía la longitud de onda de corte (cut-off wavelength) donde se produce una transición entre modos de cubierta en contra-propagación y modos de fuga (leaky modes) [19]–[21], fenómeno que se puede apreciar en la Figura 5.2. Es por ello que se debe prestar especial atención en los parámetros del proceso de fabricación de las TFBG sobre fibra óptica que permitan obtener resultados interesantes con el uso de las AuNPs.

Para el desarrollo de esta investigación se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros para la inscripción de las TFBGs sobre fibra óptica.

Las redes inclinadas de Bragg se fabricaron utilizando la técnica de máscara de fase. Se utilizó una máscara de fase de 1100 nm de período y un ángulo de inclinación de 8° con el sistema de fabricación NORIA (Northlab Photonics, Nacka, Suecia), que incluye un láser pulsado de excímero en el ultravioleta profundo (Coherent Excistar XS 500 Hz-Argon Fluor a 193 nm). Se ha utilizado este ángulo de 8° de inclinación porque en trabajos previos se obtuvieron interesantes resultados para aplicaciones plasmónicas [22]. La fibra utilizada fue una fibra monomodo estandar SMF-28 hidrogenada (Corning Inc., Corning, NY), una fibra óptica de sílice monomodo con un diámetro de 250 μm (incluyendo la cubierta protectora de polímero) y un núcleo de 8 μm [22]. Para la caracterización de la TFBG se utilizó un analizador de vector óptico (OVA) de CTe Luna Technologies, que es capaz de realizar una caracterización lineal total y completa de todos los parámetros de los componentes ópticos monomodo, todo con un solo escaneo de un láser sintonizable. La configuración utilizada fue en transmisión donde se conectaron dos extremos de la fibra óptica al analizador óptica Luna. Bajo las condiciones anteriores se pudo obtener el típico espectro en transmisión de una TFBG inscrita sobre fibra óptica y la cual fue sumergida en agua

ultrapura (Figura 5.3). Todas las fibras con que se utilizarán a lo largo de este capítulo se fabricaron utilizando los parámetros anteriores.

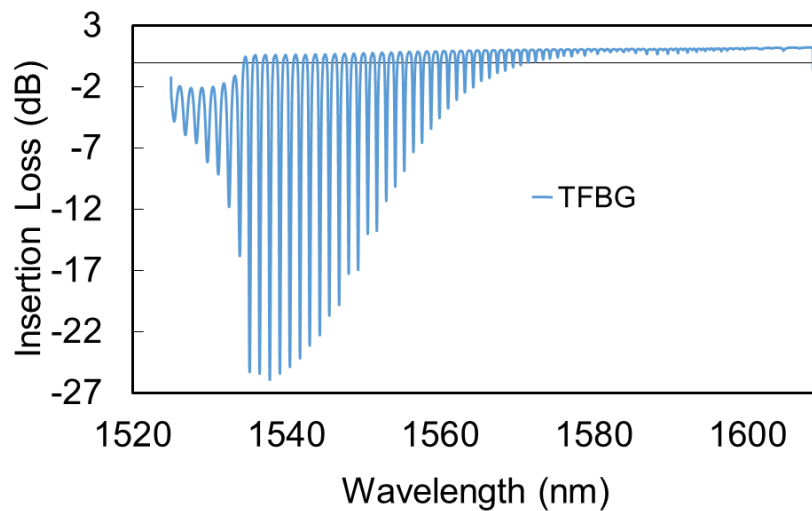


Figura 5.3 Espectro típico de transmisión de una TFBG fabricada con los parámetros indicados en esta sección.

En el campo de las TFBGs ha resultado muy interesante el uso de recubrimientos de oro para aplicaciones físicas, químicas y bioquímicas. Sin embargo, lograr controlar la deposición de películas metálicas ha sido todo un desafío, sobre todo por la forma cilíndrica de la fibra óptica [23]. Es por ello que se vio necesario investigar nuevos métodos que permitan mejorar este problema, por lo que la propuesta de aplicar técnicas de deposición de AuNPs como LbL-E e ISS podrían resultar interesantes. También es importante destacar que en la actualidad no existe evidencia en la literatura del uso de estas dos técnicas sobre TFBGs.

5.3 Respuesta óptica de TFBG ante la deposición de AuNPs mediante la técnica LbL-E.

En el Capítulo 3 de esta tesis se ha explicado cómo se realiza la síntesis de las AuNPs para su posterior uso en la técnica LbL-E. Ahora se utilizará bajo las mismas condiciones de experimentación del capítulo 3 pero en este caso sobre la TFBG.

En este caso, para la síntesis de AuNPs se utilizó una ruta de reducción química en soluciones base agua en las que el PAA actúa como estabilizador [24]. Las nanopartículas de oro se preparan añadiendo 20 ml de trihidrato de cloruro de oro (III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (5 mM) a 120 ml de solución de PAA 10 mM. Esta solución se agita durante 2 h y luego se agrega 1 ml de una solución recién preparada de complejo borano dimetilamina (DMAB) (0,1 M), que actúa como agente reductor,

y se deja la reacción en agitación durante la noche. Para cargar negativamente la superficie, el primer paso fue sumergir la TFBG en una solución de KOH (1M) durante 15 minutos. Después de eso, la TFBG se sumergió en una secuencia de soluciones. Se utilizó una primera solución de PAH como policación y una segunda solución de PAA como polianión, que contiene AuNPs sintetizadas previamente. La figura 5.4 muestra un diagrama de la técnica de ensamblaje de LbL-E sobre TFBG. También hay que tener en cuenta que después de cada inmersión en polielectrolito es necesario lavar el TFBG con agua ultrapura para eliminar todos los polielectrolitos que no estén bien adheridos [25], [26]. Todas las soluciones fueron ajustadas a pH 7 debido a que para la técnica LbL-E el uso de valores de pH neutro (6.8-7.2) permite obtener condiciones más estables para la deposición de AuNPs [27]. Los tiempos de inmersión fueron de 5 minutos para polielectrolitos y de 1 minuto para agua ultrapura. El proceso puede repetirse n veces, como se indica en la Figura 5.4, aumentando el grosor del recubrimiento LbL y la cantidad total de AuNPs adheridas al TFBG.

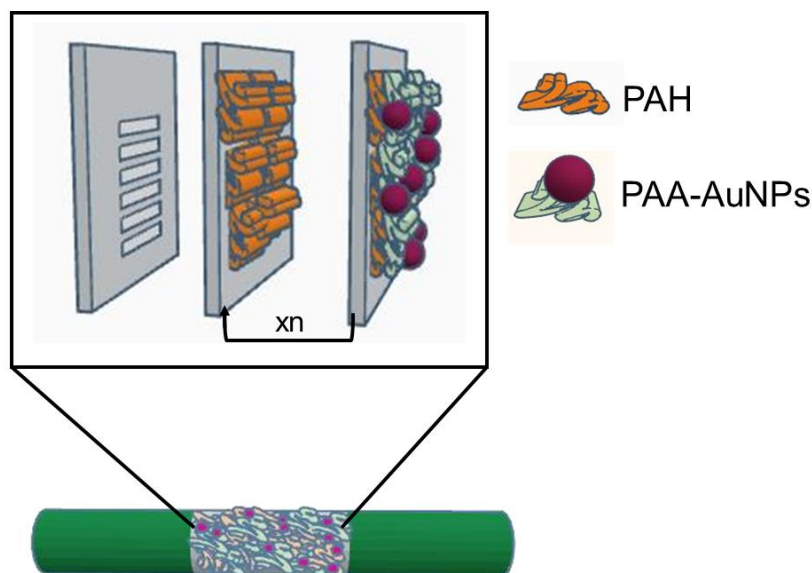


Figura 5.4 Técnica de nanoensamblaje LbL-E sobre TFBG (PAH/PAA-AuNPs) $_n$

Se realizó la inscripción de las redes inclinadas sobre varias fibras, a las cuales se les depositarán distintas bicapas de (PAH/PAA-AuNPs). En la Figura 5.5 A, es posible apreciar los cambios en la pérdida de inserción después de la deposición de 5, 10 y 15 bicapas con AuNPs incorporadas. Hay una clara atenuación de todos los modos al aumentar el número de bicapas. La Figura 5.5 B muestra una vista ampliada de la evolución óptica de uno de los modos debido a la deposición sucesiva de las 15 bicapas sobre el TFBG. Más específicamente, en este caso el modo que se muestra es el modo más sensible, cerca de la región de corte o cut-off wavelength [28], [29] que se encuentra entre 1538 y 1539,5 nm. Este modo experimenta una atenuación de pérdida de

inserción de 11,44 dB y un desplazamiento hacia al rojo de 0,278 nm entre la situación inicial, TFBG desnuda sin AuNPs, y la situación final de TFBG con 15 bicapas de AuNPs incrustadas.

Además del desplazamiento espectral y la atenuación de las pérdidas de inserción, también se observa claramente el ensanchamiento de la forma espectral de la banda de atenuación. Con el objetivo de estudiar esta respuesta óptica con más detalle y explorar si este ensanchamiento podría estar relacionado con la polarización óptica, se analizó el espectro de pérdida dependiente de la polarización, polarization dependent loss (PDL).

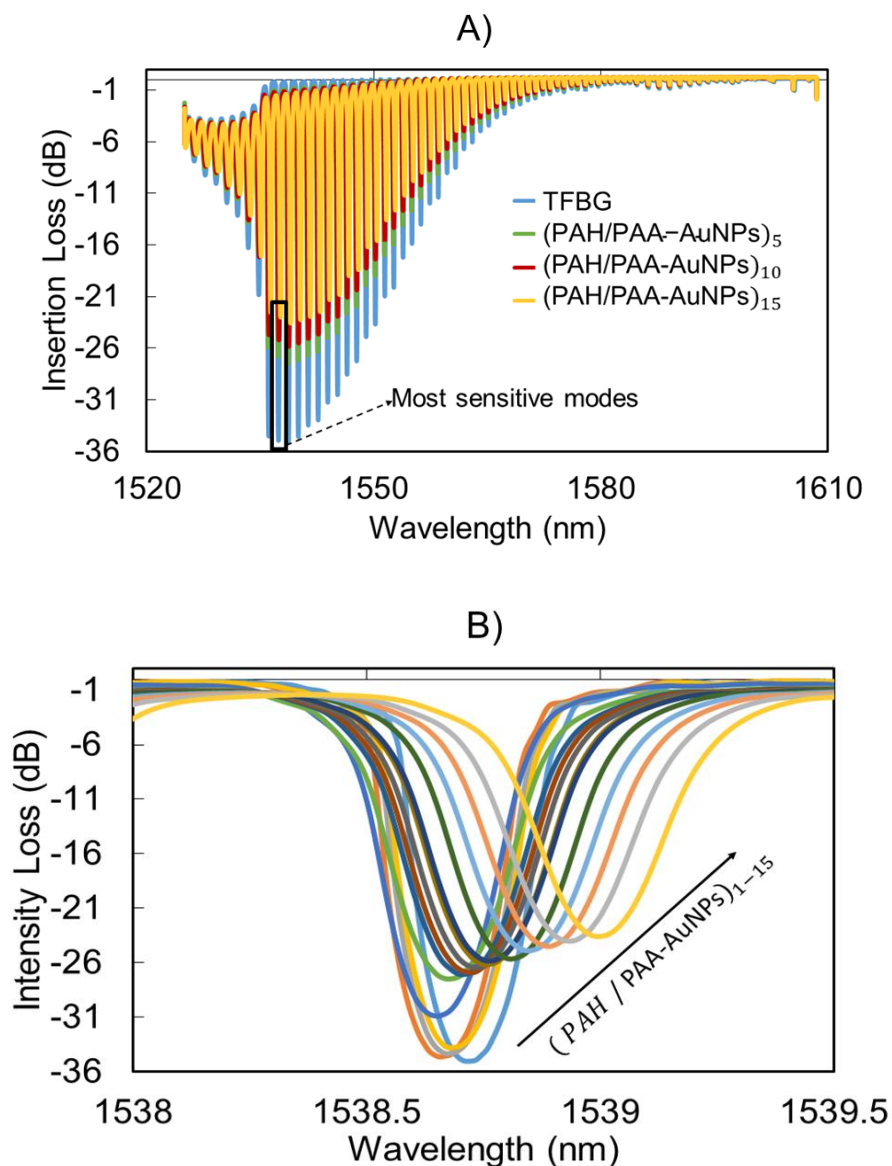


Figura 5.5 A) Diferencia entre los espectros obtenidos antes y después de la deposición de AuNPs en TFBG utilizando la técnica de ensamblaje LbL-E con (PAH/PAA-AuNPs)_{5,10,15}. **B)** Análisis del modo más sensible durante la deposición de (PAH/PAA-AuNPs)₁₋₁₅.

El espectro PDL corresponde a la diferencia pico a pico con respecto a todos los posibles estados de polarización. En otras palabras, es la relación entre la transmisión máxima y mínima del TFBG con respecto a todos los estados de polarización lo que corresponde a la diferencia absoluta entre los espectros polarizados ortogonalmente de la red de difracción [9]. Algunas investigaciones han utilizado este parámetro para generar una firma inequívoca de la resonancia SPR que se puede rastrear directamente a lo largo del tiempo [30] y también para seguir los cambios de SPR asociados con pequeños cambios en el índice de refracción del medio exterior que rodea la fibra [31].

Para medir el PDL se utilizó un Analizador de Vector Óptico LUNA y se registraron todos los datos durante la deposición de AuNPs. La Figura 5.6 representa la evolución espectral de PDL con la técnica de nanoensamblado LbL-E. En la situación inicial, los TFBGs sin revestimiento muestran una separación de los estados de polarización de los modos de cubierta en longitudes de onda superiores a la longitud de onda de corte, que se sitúa en torno a los 1538 nm. Cuando comienza la deposición de AuNPs por LbL-E y aumentan las bicapas depositadas, los modos de cubierta experimentan un desplazamiento a longitudes de onda mayores y también una atenuación en las pérdidas ópticas. Esto explica el cambio de longitud de onda, el ensanchamiento espectral y la atenuación de las pérdidas de inserción cuando aumenta el número de bicapas, también observado en la pérdida de intensidad representada en la Figura 5.5 B.

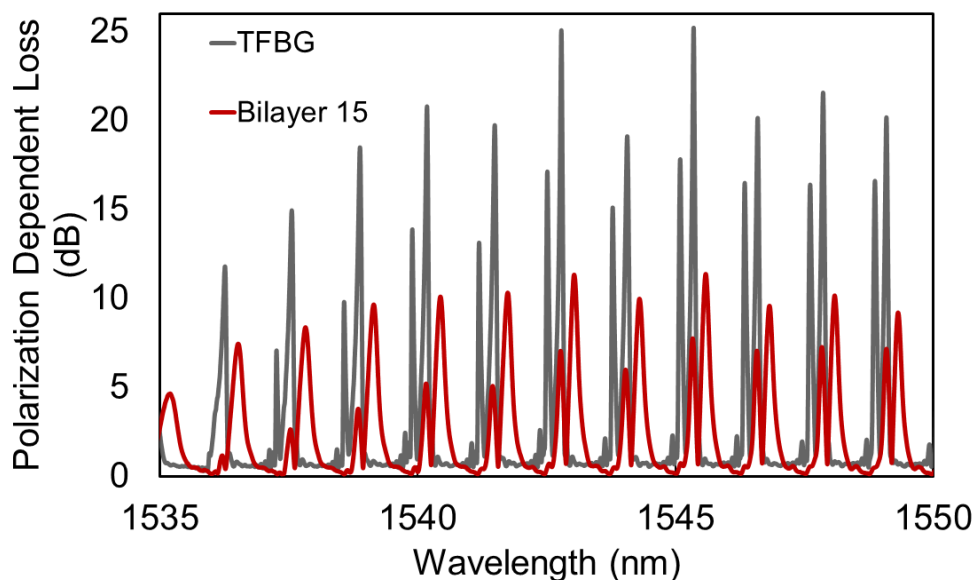
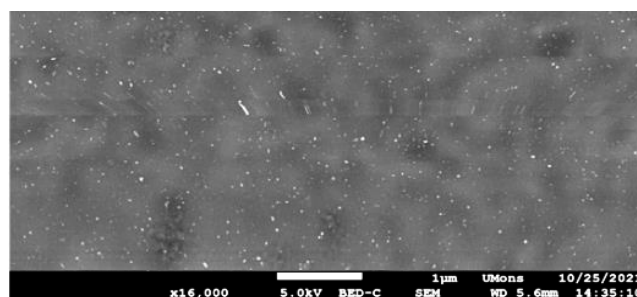


Figura 5.6 Espectros de PDL para la deposición de AuNPs en TFBG con la técnica LbL-E. Comparación entre TFBG sin AuNPs y con (PAH/PAA-AuNPs)₁₅.

Para analizar si el desplazamiento al rojo espectral que se muestra en la Figura 5.5 podría ser causado por una mayor proporción de llenado de AuNPs cuando el número de bicapas crece por medio del método LbL-E, se fabricó una película (PAH/PAA-AuNPs)₁₅ en portaobjetos de vidrio siguiendo el mismo procedimiento que con TFBG y se realizaron estudios con el microscopio electrónico de barrido (SEM). La imagen SEM se muestra en la Figura 5.7. Usando el método LbL-E, las AuNPs deberían estar bien espaciadas por medio de los polielectrolitos poliméricos que protegen las AuNPs, consulte la Figura 5.4, donde se explica que las AuNPs sintetizadas previamente se depositan paso a paso siguiendo la ruta (PAH/PAA-AuNPs)_n. En otras palabras, se espera que para los recubrimientos LbL-E, el tamaño de la nanoesfera y el factor de llenado de las AuNPs no cambien porque las AuNPs sintetizadas previamente siempre se incorporan en una proporción constante de AuNPs/polímeros. Por lo tanto, el desplazamiento hacia al rojo espectral se debe al espesor incremental del revestimiento polimérico ruta (PAH/PAA-AuNPs)_n en el TFBG.



(PAH/PAA-AuNPs)₁₅

Figura 5.7 Imágenes SEM de deposición de AuNPs sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica LbL-E con (PAH/PAA-AuNPs)₁₅

Aunque el uso de la técnica LbL-E para depositar AuNPs sobre la TFBG ha evidenciado cambios significativos en los espectros de transmisión, también se aprecia en la Figura 5.5 B de que las primeras bicapas depositadas no presentan el mismo desplazamiento ordenado hacia la derecha. En cuanto al análisis del PDL los cambios más significativos registrados fueron solo en cuanto a la atenuación de los espectros. Sería interesante comprobar si la variación del método de deposición de las AuNPs contribuiría a la obtención de otro tipo de resultados.

5.4 Respuesta óptica de TFBG ante la deposición de AuNPs mediante la técnica ISS.

Como se ha comprobado en los capítulos anteriores, el uso de distintas técnicas de deposición de AuNPs pueden modificar los resultados y a su vez pueden variar las aplicaciones en las que estas se pueden implementar. Es cierto que hasta ahora se han estudiado principalmente dos técnicas de deposición de nanopartículas metálicas y se han utilizado distintos tipos de fibra óptica y en distintas configuraciones. Sin embargo, en este capítulo se han mantenido constante ciertos parámetros como el tipo de fibra y la configuración empleada, solo se pretende variar la técnica de nanoensamblado de AuNPs, por lo tanto, es momento de darle paso al estudio de la técnica ISS para la deposición de AuNPs sobre TFBG.

Con la técnica ISS las AuNPs no están preparadas previamente como en el caso de la técnica LbL-E. En este caso las AuNPs serán sintetizadas sobre la TFBG y para ello es necesario realizarlo en dos pasos, los cuales se encuentran resumidos en la Figura 5.8. Primero (Paso 1), se fabricó un recubrimiento polimérico usando el ensamblaje LbL sumergiendo la TFBG en una secuencia de soluciones de polielectrolitos (PAH y PAA), el proceso puede repetirse n veces. Las condiciones experimentales óptimas son diferentes para la técnica ISS, en este caso es más interesante realizar la deposición de los polímeros por LbL a pH4 [32], [33] debido a que el crecimiento del espesor de las bicapas produce recubrimientos LbL estables con PAH y PAA [34]. Antes de iniciar la deposición capa por capa, la TFBG se sumergió en KOH (1 M) durante 15 minutos para lograr la carga electrostática de la superficie del sustrato. De esta forma se obtuvo un colchón polimérico capaz de absorber los cationes de oro. En este caso, 6 bicapas de PAH/PAA depositadas por LbL resultaron óptimas para la inmovilización de cationes de oro y su posterior reducción con DMAB, y permitieron una buena síntesis de AuNPs.

En segundo lugar (Paso 2), la matriz polimérica anterior obtenida por el ensamblaje LbL se sumergió en una solución acuosa de cloruro de Oro (III) trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a temperatura ambiente durante 5 min, se retiró y se enjuagó con agua ultrapura. Posteriormente, el oro cargado en el recubrimiento polimérico se redujo utilizando DMAB (0,1 M). Este agente reductor (DMAB) hace posible la reducción química in situ de los cationes de oro Au^{3+} a nanopartículas de oro Au^0 , se realizó a temperatura ambiente durante 5 min y se enjuagó con agua ultrapura. Este proceso se puede repetir como se desee (m veces), teniendo en cuenta que cada ciclo se denomina ciclo de Carga/Reducción (L/R).

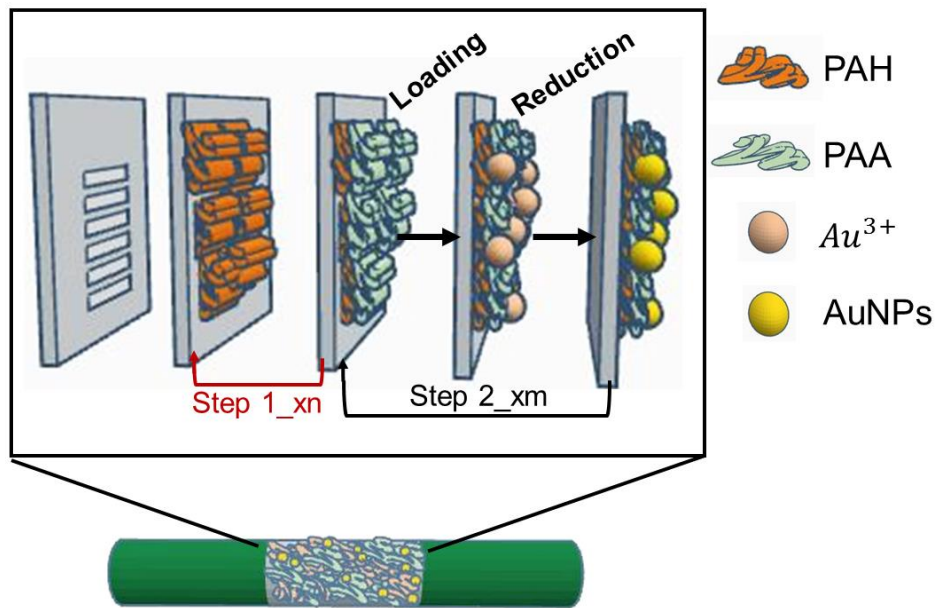


Figura 5.8 Deposición de AuNPs sobre TFBG mediante la técnica ISS.

Contando con la experiencia del estudio realizado en el capítulo 4 y con el objetivo de optimizar el proceso de nanoensamblaje, una de las TFBGs fabricadas se expuso en el primer paso al recubrimiento de la matriz polimérica de (PAH/PAA) con solo 6 bicapas y en el segundo paso a 15 ciclos de (L/R). En la Figura 5.9 A es posible apreciar primeramente a la fibra óptica únicamente con la inscripción de la red de Bragg inclinada y los cambios de pérdida de inserción que sufre después de la deposición de AuNPs con la técnica ISS con 5,10 y 15 ciclos de (L/R) así como la aparición de nuevos modos sensibles. En comparación con la Figura 5.5 (técnica LbL-E), también se obtiene un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de los modos cuando se incorporan AuNPs, esta vez aumentando los ciclos (L/R), pero en la Figura 5.9 B el modo es casi completamente atenuado. De hecho, el modo representado experimenta una atenuación de 18,95 dB y un desplazamiento al rojo de 0,678 nm entre el TFBG desnudo sin AuNPs y el TFBG recubierto con 15 ciclos (L/R) de AuNPs.

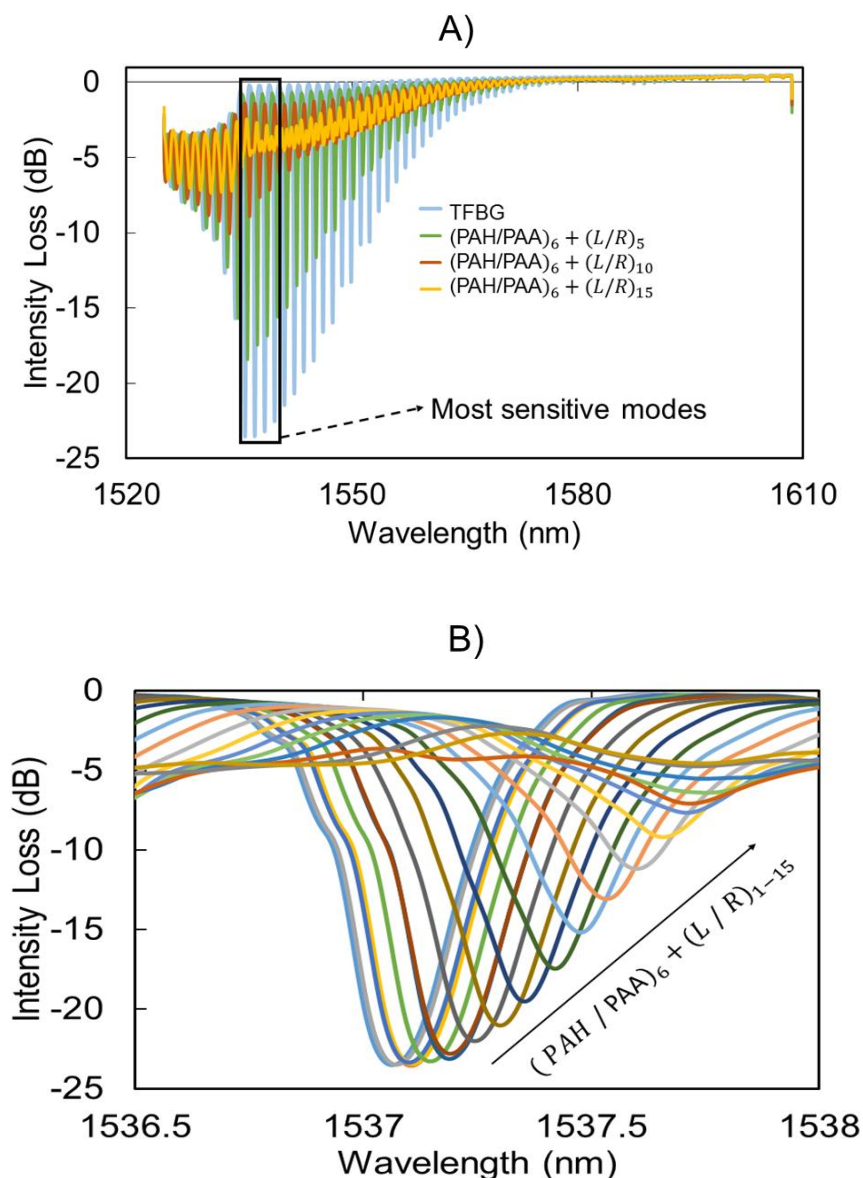


Figura 5.9 A) Diferencia entre los espectros obtenidos antes y después de la deposición de AuNPs en TFBG utilizando la técnica de ensamblaje ISS con $(\text{PAH/PAA})_6 + (L/R)_{5,10,15}$. **B)** Análisis de uno de los modos más sensible durante la deposición de $(\text{PAH/PAA})_6 + (L/R)_{1-15}$.

También se estudió la respuesta espectral de PDL para los dispositivos con recubrimientos ISS. La Figura 5.10 muestra un comportamiento diferente a los anteriores mostrados en la Figura 5.6 (con LbL-E). En este caso, los estados de pérdida de polarización en cada modo de revestimiento del TFBG no solo están desplazados hacia el rojo, sino que se hayan repartidos de forma uniforme a lo largo del espectro óptico, tal y como se observa claramente en la Figura 5.10. Este reparto uniforme de los estados de polarización puede explicar los modos de pérdida de inserción atenuados casi completos representados en las Figuras 5.9 A y 5.9 B.

Esta notable atenuación de las pérdidas de inserción de los modos de revestimiento de TFBG es muy similar a los resultados obtenidos por otras técnicas de deposición reportadas en la literatura donde el tamaño de la partícula metálica y el factor de relleno aumentan con el tiempo, como en el caso de recubrimientos por electroless plating (ELP) [9] o por deposición química de vapor CVD [15]. Más específicamente, en [15], los autores afirman que esta atenuación se debió principalmente a la dispersión de la luz producida por parte de las nanopartículas metálicas más que a la absorción de la luz por parte del metal.

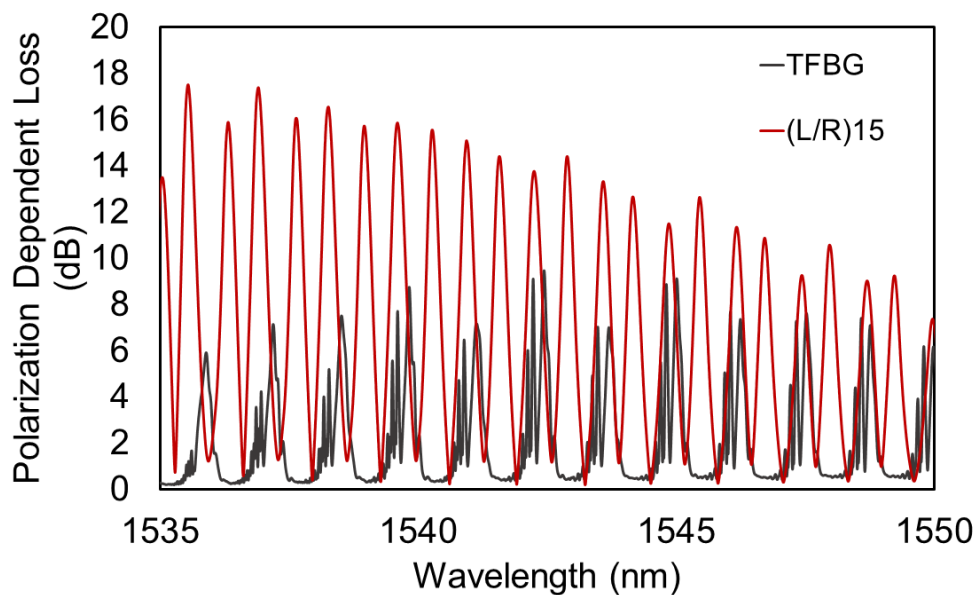
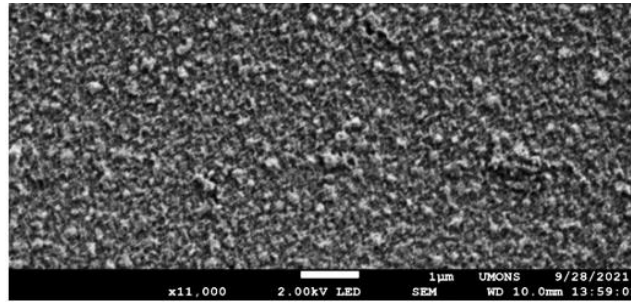


Figura 5.10 Espectros de PDL para la deposición de AuNPs en TFBG con la técnica ISS. Comparación entre TFBG sin AuNPs y con $(\text{PAH/PAA})_6 + (\text{L/R})_{15}$.

Con respecto a esta gran diferencia observada en los dispositivos recubiertos con ISS es importante remarcar que, al contrario de los recubrimientos LbL-E, con el método ISS las AuNPs se sintetizan dentro del recubrimiento polimérico, y cada ciclo L/R promueve la formación de AuNPs dentro de dicho recubrimiento y, en consecuencia, también debería promover el crecimiento de estas AuNPs en número y diámetro con ciclos L/R incrementales. Por lo tanto, el tamaño y el factor de llenado de las AuNPs deberían aumentar con los ciclos L/R. Para corroborar esto, también se tomaron imágenes SEM después de la deposición de AuNPs sobre sustratos de vidrio con la técnica ISS. Es claramente observable en la Figura 5.11 que con $(\text{L/R})_{15}$ ciclos las muestras ISS muestran cualitativamente un mayor tamaño y factor de relleno de AuNPs en comparación con los recubrimientos obtenidos con la técnica LbL-E (Figura 5.7). Esta diferencia entre estas dos técnicas podría explicar la diferente respuesta espectral observada.



$(L/R)_{15}$

Figura 5.11 Imagen SEM de deposición de AuNPs sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica ISS con $(PAH/PAA)_6+(L/R)_{15}$.

Analizando la respuesta espectral obtenida con las dos técnicas es evidente que con la técnica ISS los modos asociados a la TFBG experimentan cambios más significativos que con la técnica LbL-E. Se podría continuar el estudio aumentando el número de ciclos de (L/R) pero no llega a ser de interés al ver que con 15 ciclos los modos se atenúan casi por completo prácticamente desapareciendo. Con el objetivo de estudiar también estos 2 tipos de recubrimientos en aplicaciones de sensado, la respuesta ante cambios de índice de refracción de las TFBGs recubiertas mediante ambas técnicas, será analizada en la siguiente sección.

5.5 Comparación de la respuesta del sensor TFBG con AuNPs depositadas con las técnicas LbL-E e ISS frente a cambios en el índice de refracción externo.

Las TFBGs ya se han utilizado ampliamente en la actualidad para medir el índice de refracción circundante para muestras de submicrolitros [35], [36]. Sin embargo, utilizando las técnicas descritas anteriormente sería la primera vez que se registra en la literatura.

Para cuantificar la sensibilidad de las TFBGs con AuNPs a las variaciones de SRI, se sumergieron en soluciones acuosas con diferentes concentraciones de sacarosa para lograr diferentes índices de refracción que se monitorizaba también mediante un refractómetro digital. La sensibilidad se midió como el cambio de longitud de onda del modo TFBG, en nanómetros, con respecto a los cambios de índice de refracción, en “unidades de índice de refracción” (RIU).

En cuanto al ensamblado LbL-E, se analizaron las deposiciones de AuNPs con 5, 10 y 15 bicapas. En la Figura 5.12 se muestra el cambio de longitud de onda para valores de índice de refracción cercanos a los utilizados en experimentos biológicos, donde se utilizan soluciones acuosas. Un

aumento en el número de bicapas no se tradujo directamente en un aumento de la sensibilidad. De hecho, el dispositivo con 15 bicapas mostró la peor sensibilidad y no hubo una diferencia clara entre 5 y 10 bicapas, siendo ligeramente más sensible el TFBG con solo 5 bicapas (29,93 nm/RIU). Por lo tanto, el nanoensamblado LbL-E mostró una sensibilidad similar para diferentes espesores y se puede atribuir al ya discutido factor de llenado casi constante de las AuNPs en estos recubrimientos.

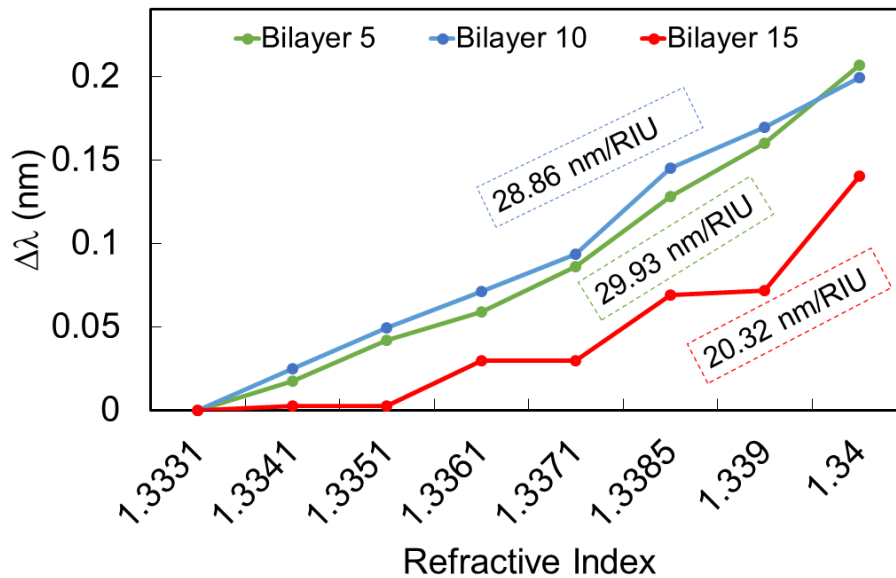


Figura 5.12 Variación de longitud de onda en función de la medición del índice de refracción para TFBG con AuNPs depositadas mediante técnica LbL-E para (PAH/PAA-AuNPs)_{5,10,15}

Para el caso del TFBG recubierto con ISS, la Figura 5.13 muestra que la sensibilidad aumenta con los ciclos (L/R). La mayor sensibilidad, una sensibilidad media de 75,85 nm/RIU, se obtuvo para (L/R)₁₅ ciclos. Es importante resaltar que, mientras que para el caso de la técnica LbL-E con el TFBG más sensible (con 5 bicapas) el cambio de longitud de onda fue de 0,206 nm, para (L/R)₁₅ ciclos el TFBG experimentó un cambio de longitud de onda de 0,523 nm para una variación del RI circundante de 1,3331 a 1,34.

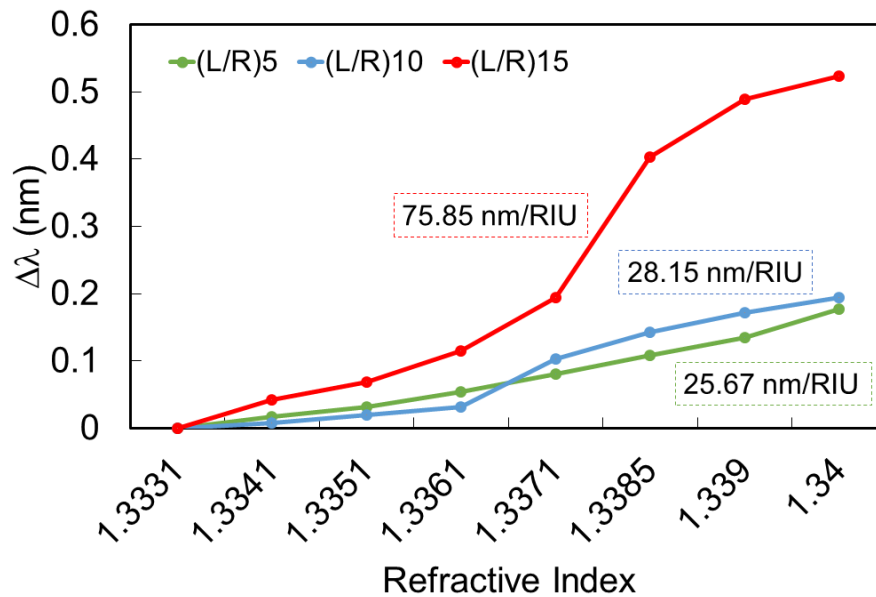


Figura 5.13 Variación de longitud de onda en función de la medición del índice de refracción para TFBG con AuNPs depositadas mediante técnica ISS para $(\text{PAH/PAA})_6 + (L/R)_{5,10,15}$.

Estos resultados evidencian que con la técnica ISS es posible mejorar la sensibilidad de los TFBG a los cambios de IR externos y ajustar los parámetros de sensibilidad con el incremento de ciclos (L/R). El valor obtenido (75,85 nm/RIU) es mayor en comparación con las técnicas alternativas de deposición de AuNPs (9,88 nm/RIU para TFBG recubiertos con AuNPs mediante electroless plating [9]).

5.6 Conclusiones

Se utilizaron dos técnicas diferentes, nanoensamblado LbL-E e ISS, para la deposición de AuNPs en TFBG, que muestran diferentes respuestas de transmisión espectral. Ambas técnicas son eficientes para la deposición de AuNPs en redes Tilted Fiber Bragg y permiten controlar el crecimiento de AuNPs dependiendo del número de bicapas o ciclos utilizados.

Ambos métodos, combinados con la funcionalización de la superficie externa de las AuNPs, podrían abrir la puerta a nuevos dispositivos de biodetección.

La versatilidad de las dos técnicas permite el ajuste de la sensibilidad al índice de refracción externo. En este caso, la mayor sensibilidad se obtuvo con la técnica ISS, que mostró una mayor proporción de llenado de AuNPs en la superficie TFBG. La técnica ISS puede ser una herramienta de post-fabricación eficiente para incorporar AuNPs en matrices poliméricas recubriendo la TFBG. La técnica LbL-E puede ser un método útil para depositar recubrimientos poliméricos de diferentes espesores manteniendo una relación de llenado constante de AuNPs.

Bibliografía

- [1] T. Guo, F. Liu, B. O. Guan, and J. Albert, "Tilted fiber grating mechanical and biochemical sensors," *Opt. Laser Technol.*, vol. 78, pp. 19–33, 2016.
- [2] J. Albert, L. Y. Shao, and C. Caucheteur, "Tilted fiber Bragg grating sensors," *Laser Photonics Rev.*, vol. 7, no. 1, pp. 83–108, 2013.
- [3] N. S. Yazd, K. Chah, C. Caucheteur, and P. Megret, "Thermal Regeneration of Tilted Bragg Gratings UV Photo-Inscribed in Hydrogen-Loaded Standard Optical Fibers," *J. Light. Technol.*, vol. 39, no. 11, pp. 3582–3590, 2021.
- [4] V. Marquez-Cruz and J. Albert, "Analysis of time-controlled electroless deposited gold films on TFBGs," *2016 Photonics North, PN 2016*, p. 5612, 2016.
- [5] Y. Singh, S. K. Raghuwanshi, O. Prakash, and P. K. Saini, "Design and development of tilted fiber Bragg grating (TFBG) chemical sensor with regression analysis of grating parameters for sensitivity optimization," *Opt. Quantum Electron.*, vol. 53, no. 11, pp. 1–14, 2021.
- [6] A. Ortega-Gomez *et al.*, "Plasmonic sensors based on tilted Bragg gratings in multicore optical fibers," *Opt. Express*, vol. 29, no. 12, p. 18469, 2021.
- [7] M. Lobry *et al.*, "Multimodal plasmonic optical fiber grating aptasensor," *Opt. Express*, vol. 28, no. 5, p. 7539, 2020.
- [8] P. S. Westbrook and T. Kremp, "Optical fiber gratings," *Encycl. Mod. Opt.*, vol. 1–5, pp. 229–241, 2018.
- [9] M. Loyez, C. Ribaut, C. Caucheteur, and R. Wattiez, "Functionalized gold electroless-plated optical fiber gratings for reliable surface biosensing," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 280, no. September 2018, pp. 54–61, 2019.
- [10] M. Lobry *et al.*, "Plasmonic fiber grating biosensors demodulated through spectral envelopes intersection," *J. Light. Technol.*, vol. 39, no. 22, pp. 7288–7295, 2021.
- [11] K. Y. P. S. Avelino *et al.*, "Nanostructured sensor platform based on organic polymer conjugated to metallic nanoparticle for the impedimetric detection of SARS-CoV-2 at various stages of viral infection," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 206, p. 114392, 2021.

[12] R. Pardehkhorrám, F. Alshawawreh, V. R. Gonçalves, N. A. Lee, R. D. Tilley, and J. J. Gooding, "Functionalized Gold Nanorod Probes: A Sophisticated Design of SERS Immunoassay for Biodetection in Complex Media," *Anal. Chem.*, vol. 93, no. 38, pp. 12954–12965, 2021.

[13] Y. Gupta and A. S. Ghrera, "Recent advances in gold nanoparticle-based lateral flow immunoassay for the detection of bacterial infection," *Arch. Microbiol.*, vol. 203, no. 7, pp. 3767–3784, 2021.

[14] "Chemistry An Asian Journal - 2020 - Yarakí - Metal Nanoparticles-Enhanced Biosensors Synthesis Design and Applications.pdf." .

[15] W. Zhou *et al.*, "Polarization-dependent properties of the cladding modes of a single mode fiber covered with gold nanoparticles," *Opt. Express*, vol. 21, no. 1, p. 245, 2013.

[16] S. Lepinay, A. Staff, A. Ianoul, and J. Albert, "Improved detection limits of protein optical fiber biosensors coated with gold nanoparticles," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 52, pp. 337–344, 2014.

[17] X. Chen *et al.*, "In-situ detection of small biomolecule interactions using a plasmonic tilted fiber grating sensor," *J. Light. Technol.*, vol. 37, no. 11, pp. 2792–2799, 2019.

[18] X. Dong, H. Zhang, B. Liu, and Y. Miao, "Tilted fiber bragg gratings: Principle and sensing applications," *Photonic Sensors*, vol. 1, no. 1, pp. 6–30, 2011.

[19] T. Erdogan and J. E. Sipe, "Tilted fiber phase gratings," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 13, no. 2, p. 296, 1996.

[20] C. Caucheteur and P. Mégret, "Demodulation technique for weakly tilted fiber Bragg grating refractometer," *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 17, no. 12, pp. 2703–2705, 2005.

[21] B. Liu *et al.*, "Localized tilted fiber Bragg gratings induced by femtosecond laser line-by-line inscription," *Opt. Lett.*, vol. 46, no. 9, p. 2204, 2021.

[22] M. Loyez *et al.*, "Rapid Detection of Circulating Breast Cancer Cells Using a Multiresonant Optical Fiber Aptasensor with Plasmonic Amplification," *ACS Sensors*, vol. 5, no. 2, pp. 454–463, 2020.

[23] W. Zhou, D. J. Mandia, M. B. E. Griffiths, S. T. Barry, and J. Albert, "Anomalous refractive index of ultrathin gold nanoparticle film coated on tilted fiber Bragg grating," *23rd Int. Conf. Opt. Fibre Sensors*, vol. 9157, no. 1, p. 91573Y, 2014.

[24] Goicoechea, Rivero, Sada, and Arregui, "Self-Referenced Optical Fiber Sensor for Hydrogen Peroxide Detection based on LSPR of Metallic Nanoparticles in Layer-by-Layer Films," *Sensors*, vol. 19, no. 18, p. 3872, 2019.

[25] G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, and B. Struth, "Layer-by-layer assembled multicomposite films," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 32–39, 1998.

[26] D. G., "Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites," *Science (80-.)*, vol. 277, no. August, p. 1232, 1997.

[27] W. Yuan and C. M. Li, "Direct modulation of localized surface plasmon coupling of au nanoparticles on solid substrates via weak polyelectrolyte-mediated layer-by-layer self assembly," *Langmuir*, vol. 25, no. 13, pp. 7578–7585, 2009.

[28] M. Loyez, J. Albert, C. Caucheteur, and R. Wattiez, "Cytokeratins biosensing using tilted fiber gratings," *Biosensors*, vol. 8, no. 3, 2018.

[29] C. F. Chan, G. Chen, A. Jafari, A. Laronche, D. J. Thomson, and J. Albert, "Optical fiber refractometer using narrowband cladding-mode resonance shifts," *Appl. Opt.*, vol. 46, no. 7, pp. 1142–1149, 2007.

[30] C. Caucheteur, Y. Shevchenko, L.-Y. Shao, M. Wuilpart, and J. Albert, "High resolution interrogation of tilted fiber grating SPR sensors from polarization properties measurement," *Opt. Express*, vol. 19, no. 2, p. 1656, 2011.

[31] A. Beliaev, C. Caucheteur, N. Ahamad, A. Ianoul, and J. Albert, "Self-optimized metal coatings for fiber plasmonics by electroless deposition," *Opt. InfoBase Conf. Pap.*, vol. 19, no. 20, pp. 481–490, 2011.

[32] S. Mariani, A. Paghi, A. A. La Mattina, A. Debrassi, L. Dähne, and G. Barillaro, "Decoration of Porous Silicon with Gold Nanoparticles via Layer-by-Layer Nanoassembly for Interferometric and Hybrid Photonic/Plasmonic (Bio)sensing," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 46, pp. 43731–43740, 2019.

[33] L. H. Chen *et al.*, “Fabry-Perot fiber-optic immunosensor based on suspended layer-by-layer (chitosan/polystyrene sulfonate) membrane,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 188, pp. 185–192, 2013.

[34] J. Goicoechea, C. R. Zamarreño, I. R. Matias, and F. J. Arregui, “Utilization of white light interferometry in pH sensing applications by mean of the fabrication of nanostructured cavities,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 138, no. 2, pp. 613–618, May 2009.

[35] Z. Zhang, T. Guo, and B. O. Guan, “Reflective fiber-optic refractometer using broadband cladding mode coupling mediated by a tilted fiber bragg grating and an in-fiber mirror,” *J. Light. Technol.*, vol. 37, no. 11, pp. 2815–2819, 2019.

[36] J. K. Sahota, N. Gupta, and D. Dhawan, “Fiber Bragg grating sensors for monitoring of physical parameters: a comprehensive review,” *Opt. Eng.*, vol. 59, no. 06, p. 1, 2020.

Chapter 6. Conclusions and future lines of research.

After the analysis of the state of the art of metallic nanoparticles in the field of optical fiber sensors in **Chapter 2**, it was observed that the combination of these two elements could be interesting due to the obtention of new sensor platforms with high sensitivity and more efficiency. The applications and performance of this kind of sensors could vary in dependence on certain parameters such as the type of metallic nanoparticle, the synthesis route, the nanoassembly technique or the chosen set-up. In fact, the main challenge to overcome in this thesis work is to deposit thin films with metallic nanoparticles onto optical fibers by using wet deposition techniques.

Therefore, **chapter 3** focuses on developing fiber optic plasmonic sensors using the Layer-by-Layer Embedding (LbL-E) technique for the detection of chemical parameters. Here, the efficiency of using the LbL-E technique for the deposition of metal nanoparticles on surfaces with complex shapes (optical fiber) was demonstrated. The chapter was divided in two parts; **the first part** focused on the deposition of gold nanoparticles on optical fiber, where it was possible to obtain a fiber optic plasmonic sensor to detect Hg^{2+} . Its sensing mechanism is based on the wavelength shift of the AuNPs LSPR, thanks to the strong chemical affinity of mercury towards gold. The gold nanoparticles were obtained by synthesis method of the PAA-capped AuNPs, using PAA as a stabilizing agent and DMAB as reducing agent. It was achieved a limit of detection of 0.7 ppb, which is lower than the standard limits recommended by the European Union (1 ppb) and US-EPA (2 ppb). This sensor also showed a low cross sensitivity towards other metal ions. It was possible to determine values in the order of ppb, which allowed this sensor to measure values below international standards for this type of contaminant. Besides, it is possible to reuse the sensor, something that reduces costs and manufacturing time. The proposed sensor could be a competitive alternative for mercury detection, a problem of global concern.

In **the second part** of chapter 3, the LbL-E technique was used to obtain a multiparameter optical fiber sensor based on LSPR generated by gold and silver nanoparticles to detect Hg^{2+} and H_2O_2 . It is essential to highlight that it is the first time that gold and silver nanoparticles have been deposited simultaneously on the same optical fiber by using the LbL-E method, which allowed obtaining the absorption bands corresponding to the AuNPs and AgNPs. In the case of LSPR-AuNPs, this absorption peak has experienced a wavelength shift in the presence of different Hg^{2+} concentrations, whereas the LSPR-AgNPs have only experienced variations for variable

H_2O_2 concentrations with a decrease in absorbance magnitude. This study introduces a new dual-parameter fiber optic sensor for the detection of Hg^{2+} and H_2O_2 and it is a proposal of interest for future environmental applications.

In **Chapter 4**, the ISS technique has been presented as a tool for the incorporation of AuNPs into previously fabricated Layer-by-Layer polymeric sensing coatings. In this case, the coatings under study were deposited at the end-face of optical fibers to fabricate nano-FPI cavities. The ISS allowed to tune the interferometric response of the nano-FPI and improve the optical contrast of the optical response of the device (visibility of the interferometer). It was necessary to study the optimal fabrication conditions through a previous characterization of the polymeric coatings and ISS-AuNPs on glass substrates. Subsequently, combinations of (PAH/PAA)₁₅ with different (L/R) cycles were tested to achieve a higher optical contrast of the interferometric response (visibility) with a 4-fold enhancement. The novelty of this research is given by the ability of the ISS technique to adjust the optical properties of a polymeric thin film. The incorporation of AuNPs with different (L/R) cycles did possible to obtain responses in the visible and infrared regions. Using this different deposition technique (ISS) allowed obtaining a new optical response with AuNPs. In this case, the response to Relative Humidity of the devices was studied as a proof of concept of the application of the ISS technique to improve the sensing characteristics of the sensors. This opens a new possibility to work with wavelength-based sensors being able to adjust the interferometric parameters.

The use of two different nanoassembly techniques made it possible to obtain different applications and results during the investigation. Therefore, the comparison between them was necessary for **chapter 5** of this thesis. For this, two different techniques, LbL-E nano-assembly and ISS, were used for AuNPs deposition on TFBGs, showing different spectral transmission responses. With both techniques, it was possible to control the growth of AuNPs on the TFBG depending on the number of bilayers or cycles used. However, when studying the effects on the sensitivity of TFBGs to the external refractive index, the best results were obtained with the ISS technique, which showed a higher proportion of AuNPs filling in the TFBG surface. The ISS technique can be an efficient post-fabrication tool to incorporate AuNPs in polymer overlays on TFBGs. The LbL-E technique can be a useful method for depositing polymeric coatings of different thicknesses keeping a constant fill ratio of AuNPs.

This thesis has opened **new lines of research** where LbL-E and ISS techniques can be used as relevant alternatives to continuous metallic films. An example would be the study of the nanoassembly of other metallic nanoparticles that provide other optical properties of interest and the use of other polymers. This could contribute to the development of sensor devices with higher sensitivity. The development of lines of research related to the field of biomedicine would also be of interest, since the external surface of the AuNPs could be functionalized with biorecognition elements such as antibodies or aptamers for the detection of proteins or viruses. This allows obtaining new biosensors that could present lower detection limits than the current ones. Additionally, a very promising line of research is the nanoassembly of AuNPs on TFBGs, since, with this type of platform, the sensitivity of the sensor can be enhanced and the available detection modalities can be multiplied.

Apéndice I. Contribuciones científicas

A. Publicaciones en revistas científicas relacionadas con esta tesis.

- [1] M. E. Martínez-Hernández, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Hg²⁺ optical fiber sensor based on LSPR generated by gold nanoparticles embedded in LBL nano-assembled coatings," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 22, 2019.
- [2] M. E. Martínez-Hernández, P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Trends in the implementation of advanced plasmonic materials in optical fiber sensors (2010–2020)," *Chemosensors*, vol. 9, no. 4, 2021.
- [3] M. E. Martínez-Hernández, X. Sandúa, P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Self-Referenced Optical Fiber Sensor Based on LSPR Generated by Gold and Silver Nanoparticles Embedded in Layer-by-Layer Nanostructured Coatings," *Chemosensors*, vol. 10, no. 2, 2022.
- [4] J. Goicoechea, P. J. Rivero, and F. J. Arregui, "In Situ Synthesis of Gold Nanoparticles in Layer-by-Layer Polymeric Coatings for the Fabrication of Optical Fiber Sensors," 2022.

B. Publicación en congresos internacionales

- [1] M. E. Martínez-Hernández, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Reusable optical fiber sensor for detection of Hg²⁺ based on LSPR," in XVI IBERNAM Workshop, 2019.
- [2] M. E. Martínez-Hernández, X. Sandua, P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "An Optical Fiber Sensor for Hg²⁺ Detection Based on the LSPR of Silver and Gold Nanoparticles Embedded in a Polymeric Matrix as an Effective Sensing Material," *Chem. Proc.*, vol. 5, no. 1, p. 73, 2021.
- [3] M. E. Martínez-Hernández, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Reusable optical fiber sensor for the detection of mercury traces based on LSPR generated by gold nanoparticles Embedded in LbL Nano-Assembled Coatings," in *Optical Fiber Sensors Conference 2020 Special Edition*, 2020.
- [4] M. E. Martínez-Hernández, J. Goicoechea, F. J. Arregui, and C. Caucheteur, "In Situ Synthesis of Gold Nanoparticles for fiber optical sensors," in *IEEE Benelux Chapter*, 2021.
- [5] A. Rodriguez-Garde, A. B. Socorro-Leranz, M. E. Martinez, J. Goicoechea, and I. R. Matias, "Dynamic Response of Gold-coated Optical Fiber Sensors Subjected to Voltage Variations," *Proc. IEEE Sensors*, vol. 2020-October, pp. 2019–2022, 2020.

C. Participación en congresos internacionales.

- [1] M. E. Martínez-Hernández, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Reusable optical fiber sensor for detection of Hg²⁺ based on LSPR," in XVI IBERNAM Workshop, 2019.
- [2] M. E. Martínez-Hernández, X. Sandua, P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "An Optical Fiber Sensor for Hg²⁺ Detection Based on the LSPR of Silver and Gold Nanoparticles Embedded in a Polymeric Matrix as an Effective Sensing Material," *Chem. Proc.*, vol. 5, no. 1, p. 73, 2021.
- [3] M. E. Martínez-Hernández, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, "Reusable optical fiber sensor for the detection of mercury traces based on LSPR generated by gold nanoparticles Embedded in LbL Nano-Assembled Coatings," in *Optical Fiber Sensors Conference 2020 Special Edition*, 2020.
- [4] M. E. Martínez-Hernández, J. Goicoechea, F. J. Arregui, and C. Caucheteur, "In Situ Synthesis of Gold Nanoparticles for fiber optical sensors," in *IEEE Benelux Chapter*, 2021.

Glosario

- **MNPs:** Nanopartículas metálicas
- **Au:** Oro
- **Ag:** Plata
- **SPR:** Resonancia de Plasmón Superficial
- **LSPR:** Resonancia de Plasmón de Superficie Localizada
- **LbL:** Layer-by-Layer
- **LbL-E:** Layer-by-Layer Embedding
- **CVD:** Deposición de vapor químico
- **ISS:** In Situ Synthesis
- **TFBG:** Tilted Fiber Bragg Gratings
- **AuNPs:** Nanopartículas de oro
- **AgNPs:** nanopartículas de plata
- **Hg²⁺:** cationes de mercurio
- **H₂O₂:** peróxido de hidrógeno
- **HR:** humedad relativa
- **FO:** Fibra óptica
- **NPs:** Nanopartículas
- **FPI:** Interferómetros Fabry-Perot