



Bruna Luise Bandeira Carvalho Bezerra

Avaliação Computacional de Sensores Ópticos Baseados na
Espectroscopia de Plásmons de Superfície Localizada em
Nanopartículas Metálicas: Considerações Sobre a
Sensibilidade e o Fator de Qualidade

**João Pessoa – PB
Maio de 2025**



Bruna Luise Bandeira Carvalho Bezerra

Avaliação Computacional de Sensores Ópticos Baseados na Espectroscopia de Plásmons de Superfície Localizada em Nanopartículas Metálicas: Considerações Sobre a Sensibilidade e o Fator de Qualidade

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

Área de Concentração: Eletromagnetismo Aplicado

Rossana Moreno Santa Cruz, Dra.

Orientadora

Cleumar da Silva Moreira, Dr.

Coorientador

Antonio Marcus Nogueira Lima, Dr.

Coorientador

João Pessoa – PB, Maio de 2025

©Bruna Luise Bandeira Carvalho Bezerra – brunabbezerra1@gmail.com

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

B574a Bezerra, Bruna Luise Bandeira Carvalho.

Avaliação computacional de sensores ópticos baseados na espectroscopia de plásmons de superfície localizada em nanopartículas metálicas : considerações sobre a sensibilidade e o fator de qualidade / Bruna Luise Bandeira Carvalho Bezerra. - 2025.

70 f. : il.

Dissertação (Mestrado – Engenharia Elétrica) – Instituto Federal de Educação da Paraíba / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE), 2025.

Orientação : Prof^ª Dra. Rossana Moreno Santa Cruz.

1. Sensores ópticos. 2. Ressonância de plásmons de superfície localizada (LSPR). 3. Nanopartículas metálicas de ouro. 4. Sensibilidade. 5. Fator de qualidade. I. Título.

CDU 621.382:620.3(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA PARAÍBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Bruna Luise Bandeira Carvalho Bezerra

AVALIAÇÃO COMPUTACIONAL DE SENSORES ÓPTICOS BASEADOS NA ESPECTROSCOPIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE LOCALIZADA EM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: CONSIDERAÇÕES SOBRE A SENSIBILIDADE E O FATOR DE QUALIDADE

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica, pelo Programa de Pós- Graduação em Engenharia Elétrica do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB - Campus João Pessoa.

APROVADO em 09 de maio de 2025.

Membros da Banca Examinadora:

Dra. Rossana Moreno Santa Cruz

IFPB

Dr. Cleumar da Silva Moreira

IFPR

Dr. Antônio Marcus Nogueira Lima

UFCG

Dr. Alfredo Gomes Neto

IFPB

Dr. Arthur Aprígio de Melo

UFCG

Documento assinado eletronicamente por:

- **Rossana Moreno Santa Cruz**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 09/05/2025 16:19:30.
- **Alfredo Gomes Neto**, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 09/05/2025 18:13:21.
- **Arthur Aprígio de Melo**, PROFESSOR DE ENSINO SUPERIOR NA ÁREA DE ORIENTAÇÃO EDUCACIONAL, em 21/05/2025 09:22:55.
- **Cleumar da Silva Moreira**, PROFESSOR DE ENSINO SUPERIOR NA ÁREA DE ORIENTAÇÃO EDUCACIONAL, em 21/05/2025 10:11:27.
- **Antônio Marcus Nogueira Lima** PROFESSOR DE ENSINO SUPERIOR NA ÁREA DE ORIENTAÇÃO EDUCACIONAL, em 26/05/2025 11:40:02.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 08/05/2025. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifpb.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código 710833
Verificador: 015c60876e
Código de Autenticação:



Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe, JOÃO PESSOA / PB, CEP 58015-435
<http://ifpb.edu.br> - (83) 3612-1200

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer a Deus por me dar forças em toda a minha vida para alcançar todos os meus objetivos, pelas coragens nos momentos difíceis e pela paz nos momentos de dúvida.

Ao meu marido Raphael, pela paciência, incentivo diário e por estar ao meu lado mesmo quando a rotina apertava. Sua presença foi meu alívio e escape nos momentos mais desafiadores.

Aos meus pais, pelo amor incondicional, exemplo de perseverança e pelo apoio e compreensão sempre presente, que me acompanha desde o início desta jornada.

Aos meus familiares por toda torcida, pelas palavras de incentivo e pela compreensão diante das ausências.

À minha orientadora Rossana Moreno pela confiança, dedicação e orientação cuidadosa. Obrigada por acreditar no meu potencial e por conduzir este trabalho com tanto zelo e profissionalismo.

Aos meus coorientadores Cleumar Moreira e Antônio Marcus, por suas contribuições valiosas, sugestões técnicas e pelo olhar que enriqueceram ainda mais esta pesquisa.

Ao Arthur, pela disponibilidade, paciência e apoio prático nos experimentos e por contribuir com generosidade para a construção deste trabalho.

A cada um dos meus amigos por todo carinho, amizade e momentos especiais.

Aos colegas de mestrado que caminharam comigo e me ajudaram durante esses anos.

Resumo

Este trabalho propõe a análise computacional de sensores ópticos que utilizam o fenômeno da Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*), com ênfase no estudo das propriedades ópticas de nanopartículas metálicas de ouro com diferentes dimensões. É realizada uma investigação numérica para obter a contribuição dos coeficientes de espalhamento, extinção e absorção, em função da dimensão (raio) da nanopartícula. Além disso, como as nanopartículas são sensíveis à variação do índice de refração do meio onde elas estão inseridas, este trabalho objetiva obter um modelo teórico que aponte os valores de sua permissividade elétrica relativa e efetiva, sendo esta última uma constante que considere as nanopartículas e o meio como uma única solução, indicando, ainda, a fração de volume das nanopartículas metálicas presentes na solução. Para as simulações realizadas, considera-se que o sensor LSPR opera no modo de interrogação espectral (WIM, do inglês *Wavelength Interrogation Mode*). Os resultados obtidos são discutidos e comparados com os existentes na literatura, em termos de parâmetros como sensibilidade, largura total à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) e pico da curva de absorvância de um sensor LSPR. Inicialmente, foi analisada a influência do raio da nanopartícula observando-se variações na sensibilidade entre 960 e 1080 nm/RIU, com fatores de qualidade variando entre 22 e 32, a depender do índice de refração do meio. Em seguida, foi considerada a influência da fração de volume na configuração do meio efetivo para partículas de 20 e 50 nm. Embora as alterações nas curvas de reflectância tenham sido sutis, valores mais elevados de fração de volume ($f_v = 0,14$) intensificaram a interação plasmônica e apresentaram sensibilidade média de 900 nm/RIU e fator de qualidade variando entre 22 e 25,5. Esses achados reforçam o papel das simulações teóricas na previsão e otimização do desempenho óptico de sensores LSPR, contribuindo para o avanço no desenvolvimento de dispositivos compactos, sensíveis e ajustáveis às diferentes aplicações.

Palavras-Chave: Sensores ópticos, Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (LSPR), Nanopartículas Metálicas de Ouro, Sensibilidade, Fator de Qualidade.

Abstract

This work proposes a computational analysis of optical sensors that utilize the phenomenon of Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR), with emphasis on the optical properties of gold metallic nanoparticles with different dimensions. A numerical investigation is carried out to evaluate the contribution of scattering, extinction, and absorption coefficients as a function of the nanoparticle radius. Furthermore, since the nanoparticles are sensitive to changes in the refractive index of the surrounding medium, this study aims to develop a theoretical model to determine their relative and effective dielectric permittivity—the latter being a constant that considers both the nanoparticles and the surrounding medium as a unified solution, also indicating the volume fraction of metallic nanoparticles present in the system. Simulations consider that the LSPR sensor operates in Wavelength Interrogation Mode (WIM). The results are discussed and compared with data available in the literature, in terms of parameters such as sensitivity, full width at half maximum (FWHM), and absorbance peak of the LSPR sensor. Initially, the influence of nanoparticle radius was analyzed, showing sensitivity variations between 960 and 1080 nm/RIU, with quality factors ranging from 22 to 32, depending on the refractive index of the medium. Subsequently, the influence of the volume fraction in the effective medium configuration was evaluated for 20 and 50 nm particles. Although the reflectance curve variations were subtle, higher volume fractions ($fv = 0.14$) enhanced the plasmonic interaction, yielding an average sensitivity of 900 nm/RIU and quality factors ranging from 22 to 25.5. These findings reinforce the role of theoretical simulations in predicting and optimizing the optical performance of LSPR sensors, contributing to the advancement of compact, sensitive, and tunable devices for applications such as biomedical diagnostics and environmental monitoring.

Keywords: *Optical sensors; Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR); Gold Metallic Nanoparticles; Sensitivity; Quality Factor.*

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Diagrama esquemático dos plásmons de superfície localizados..... | 27 |
| Figura 2: Nanopartículas de ouro em diferentes concentrações..... | 31 |
| Figura 3: Seção transversal de absorção, espalhamento e extinção para nanopartículas de ouro com raio de (a) 10 nm, (b) 25 nm e (c) 50 nm, em função do comprimento de onda no analito ar..... | 33 |
| Figura 4: Seção transversal de absorção, espalhamento e extinção para nanopartículas de ouro com raio de (a) 10 nm, (b) 25 nm e (c) 50 nm, em função do comprimento de onda no analito água..... | 34 |
| Figura 5: Curva de absorbância normalizada para nanopartículas de ouro com raio de (a) 10 nm, (b) 25 nm e (c) 50 nm, em função do comprimento de onda no analito ar e água..... | 35 |
| Figura 6: Modelo de curva espectral de um sensor SPR..... | 44 |
| Figura 7: Etapas de preparação para análise espectrofotométrica..... | 47 |
| Figura 8: Espectrofotômetro Femto 800XI..... | 48 |
| Figura 9: Espectros de absorbância das nanopartículas de ouro dispersas em diferentes soluções: PBS 1x, PBS 5x, PBS 10x, H ₂ O deionizada e nanopartículas de ouro..... | 48 |
| Figura 10: Tendência dos valores medidos de absorbância para diferentes meios..... | 49 |
| Figura 11: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica ϵ_{np} das nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 1 (ϵ_{np}^B)..... | 50 |
| Figura 12: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica ϵ_{np} das nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 2 (ϵ_{np}^S)..... | 50 |
| Figura 13: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica ϵ_{np} das nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 3 (ϵ_{np}^{JC})..... | 51 |
| Figura 14: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica efetiva ϵ_{eff} com nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 1 (ϵ_{eff}^B)..... | 52 |
| Figura 15: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica efetiva ϵ_{eff} com nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 2 (ϵ_{eff}^S)..... | 52 |

| | |
|--|----|
| Figura 16: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica efetiva ϵ_{eff} com nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 3 ($\epsilon_{\text{eff}}^{\text{JC}}$)..... | 53 |
| Figura 17: Curvas de absorvância obtidas pelas equações de Mie considerando os métodos de Battie e Scaffardi e Johnson e Christy, respectivamente..... | 54 |
| Figura 18: Estrutura multicamada adotada para as condições simuladas da (a) camada uniforme e da (b) distribuição aleatória de nanopartículas em um meio..... | 55 |
| Figura 19: Curvas de reflectância considerando a camada uniforme de nanopartículas de raios (a) 10, (b) 25, (c) 30 e (d) 50 nm. | 57 |
| Figura 20: Curvas de reflectância considerando a fração de volume no meio envolvente de nanopartículas de raios (a) 10, (b) 25, (c) 30 e (d) 50 nm..... | 58 |
| Figura 21: Variação da sensibilidade considerando o meio efetivo e a variação dos raios das nanopartículas..... | 59 |
| Figura 22: Fator de qualidade para considerando meio efetivo e a variação dos raios das nanopartículas..... | 60 |
| Figura 23: Curvas de reflectância considerando um meio efetivo, a solução com nanopartículas de 20 nm e fração de volume variando entre (a) 0,11, (b) 0,12, (c) 0,13 e (d) 0,14..... | 61 |
| Figura 24: Curvas de reflectância considerando um meio efetivo, a solução com nanopartículas de 50 nm e fração de volume variando entre (a) 0,11, (b) 0,12, (c) 0,13 e (d) 0,14..... | 62 |
| Figura 25: Variação da sensibilidade das curvas LSPR de 20 nm para diferentes frações de volumes..... | 63 |
| Figura 26: Fator de qualidade das curvas LSPR de 20 nm para diferentes frações de volumes..... | 64 |
| Figura 27: Variação da sensibilidade das curvas LSPR de 50 nm para diferentes frações de volumes..... | 65 |
| Figura 28: Fator de qualidade das curvas LSPR de 25 nm para diferentes frações de volumes..... | 65 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Diferentes geometrias de nanopartículas metálicas utilizadas em sensores LSPR quanto à sensibilidade e faixa de índice de refração..... | 21 |
| Tabela 2: Referências com modelos de acoplamento e modos de operação..... | 25 |
| Tabela 3: Valores de pico de absorbância normalizada para nanopartículas de ouro em diferentes meios. | 36 |
| Tabela 4: Parâmetros considerados no cálculo da permissividade elétrica..... | 43 |
| Tabela 5: Comprimento de onda de ressonância obtido pela permissividade elétrica calculado em função do raio da nanopartícula pelos três métodos discutidos..... | 55 |
| Tabela 6: Substâncias com índice de refração entre 1,33 e 1,35 e suas aplicações em sensores LSPR..... | 56 |

Lista de Acrônimos e Siglas

| | |
|-------|--|
| AIM | <i>Angular Interrogation Mode</i> |
| ATR | <i>Attenuated Total Reflection</i> |
| ELISA | <i>Enzyme-Linked Immunosorbent Assay</i> |
| EMT | <i>Effective Medium Theory</i> |
| f_v | Fração de Volume |
| FWHM | <i>Full Width at Half Maximum</i> |
| LASER | <i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> |
| LSPR | <i>Localized Surface Plasmon Resonance</i> |
| NP | Nanopartículas |
| OPS | Onda de Plásmons de Superfície |
| PBS | <i>Phosphate Buffered Saline</i> |
| PCR | <i>Polymerase Chain Reaction</i> |
| PSL | Plásmons Superfície Localizada |
| Q_f | Fator de Qualidade |
| RIU | <i>Refractive Index Unit</i> |
| S_n | Sensibilidade |
| SPR | <i>Surface Plasmon Resonance</i> |
| TM | Transversal Magnético |
| UFMG | Universidade Federal de Campina Grande |
| WIM | <i>Wavelegth Interrogation Mode</i> |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 14 |
| 1.1. Objetivos | 18 |
| 1.1.1. Objetivo Geral | 18 |
| 1.1.2. Objetivos Específicos | 18 |
| 1.2. Organização do Trabalho | 19 |
| 2. Trabalhos Relacionados | 20 |
| 2.1. Nanopartículas Metálicas em Sensores Ópticos Plasmônicos | 20 |
| 2.2. Modelagens Computacionais em LSPR | 22 |
| 3. Fundamentação Teórica | 24 |
| 3.1. Ressonância de Plásmons de Superfície em Sensores Ópticos | 24 |
| 3.2. Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada | 26 |
| 3.3. Nanopartículas de Ouro | 30 |
| 3.4. Síntese das Nanopartículas de Ouro | 37 |
| 3.5. Permissividade Elétrica Efetiva | 38 |
| 4. Materiais e Métodos | 40 |
| 4.1. Análise Computacional | 40 |
| 4.2. Métodos para o Cálculo da Permissividade Elétrica | 40 |
| 4.3. Parâmetros de Desempenho do Sensor LSPR | 43 |
| 5. Resultados e Discussões | 46 |
| 5.1. Análise Computacional da Permissividade Elétrica | 49 |
| 5.2. Análise Computacional da Resposta Sensora LSPR | 55 |
| 6. Conclusão | 67 |
| Trabalhos Publicados | 68 |
| Referências Bibliográficas | 69 |

1. Introdução

As aplicações dos sensores ópticos em áreas médicas e industriais estão recebendo cada vez mais notoriedade nas pesquisas [1]-[3]. Estes sensores, enquanto dispositivos analíticos, podem ser utilizados para detecção de um analito (amostra), que combina um componente biológico com um detector, obtendo resultados significativos na sua utilização. O biossensor é composto por dois elementos principais: o biorreceptor, responsável por reconhecer especificamente a substância de interesse e onde ocorre a reação bioquímica, e o transdutor, que converte essa interação em um sinal mensurável, geralmente óptico, elétrico ou eletroquímico, permitindo a detecção e quantificação do analito.

O sensoriamento utilizando a técnica de ressonância de plásmons de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*) pertence ao grupo de dispositivos sensores ópticos, e eles medem as mudanças no índice de refração, ocasionando a detecção de uma substância. Para a ocorrência do fenômeno SPR, é necessário que o dispositivo seja composto por um substrato óptico (fibra, prisma, grade de difração, entre outros), um material condutor (geralmente um filme fino metálico ou nanopartículas metálicas) e um dielétrico (camada contendo a amostra (analito) a ser analisada). Os elétrons livres do filme fino metálico sofrem oscilações, gerando uma onda evanescente, ocasionando o fenômeno. O material condutor deve ser um metal nobre, a fonte luminosa deve apresentar polarização paralela, gerando ondas p-polarizadas (Modo Transversal Magnético, TM) e as ligações químicas formadas do tipo covalentes.

As principais vantagens dos sensores SPR em relação aos outros sensores ópticos e eletroquímicos seriam a utilização do filme metálico em contato com a superfície de detecção, uma maior sensibilidade, portabilidade e custo reduzido [1]-[3]. Na caracterização do biossensor, eles apresentam interações biomoleculares através dos bioelementos na sua detecção, permitindo análises mais precisas e confiáveis. Além do fato de serem descartáveis e não utilizarem marcadores.

Outra maneira de se estudar o fenômeno plasmônico é utilizando as nanopartículas (NP) metálicas, tecnologia que permite ainda mais a miniaturização desses dispositivos, que compartilham o mesmo princípio de funcionamento. Visto isso, são considerados os estudos de como é dimensionado o sensor agora que serão usadas nanopartículas nele. A Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (LSPR, do inglês *Localized Surface*

Plasmon Resonance) permite a análise de substâncias biológicas cada vez menores, trabalhando com nanopartículas de dimensões entre 1 e 100 nanômetros. De acordo com uma revisão publicada na revista Química Nova, o número de publicações relacionadas ao efeito LSPR aumentou consideravelmente, com destaque para o fato de que, há 13 anos, 80% dessas publicações já estavam relacionadas à aplicação em biossensores [4].

As ondas de Plásmons de Superfície Localizada (PSL) são caracterizadas pela interação da luz com as nanopartículas, sendo estas com dimensões inferiores ao comprimento de onda da luz incidente [5]-[7]. Além disso, quando as nanopartículas que formam um campo elétrico estão próximas umas das outras ou se ligam, o campo elétrico é significativamente aumentado [8]. Em caso das nanopartículas esféricas, devido ao seu formato, a superfície opera com uma força sobre os elétrons, ocasionando o aumento do campo dentro e fora da partícula, resultando na chamada ressonância de plásmons de superfície localizada [9].

Assim como o SPR, o material condutor das NP deve ser um metal nobre (ouro, prata e cobre, por exemplo), sendo o ouro o mais comumente visto na literatura, pelo fato de ser um dos metais mais quimicamente inertes, e é extremamente resistente à corrosão e oxidação em condições normais, o que o torna ideal para muitas aplicações, incluindo o uso em dispositivos sensíveis, como sensores LSPR. Esta estabilidade é uma das razões pelas quais o ouro é frequentemente preferido em comparação com outros metais, como a prata, que pode sofrer oxidação mais facilmente.

As NP podem apresentar geometrias e tamanhos distintos que afetam diretamente suas propriedades e aplicações, além da faixa de detecção no espectro eletromagnético no instante da ressonância. O tamanho das NP limita a resolução espacial e espectral, enquanto que sua forma permite uma melhor ou pior detecção da sensibilidade do sinal LSPR. No entanto, a coloração do metal depende de ambos, tanto do tamanho quanto da forma. O ouro, por exemplo, em estado volumoso, apresenta coloração dourada, mudando para laranja e tons de vermelho, dependendo do tamanho e da forma da nanopartícula [10].

Em sensores ópticos LSPR, a interação da luz com as nanopartículas metálicas do sensor resulta em dois fenômenos principais: absorção e espalhamento da radiação. A absorção ocorre quando a energia incidente excita os elétrons livres na superfície da nanopartícula, gerando oscilações coletivas conhecidas como plásmons de superfície. Parte dessa energia é dissipada na forma de calor. O espalhamento, por sua vez, ocorre quando a luz incidente é redirecionada devido à interação com as nanopartículas,

modificando o padrão de intensidade luminosa detectado. A combinação desses efeitos permite o monitoramento de variações no índice de refração do meio, que alteram a frequência de ressonância e, conseqüentemente, a resposta óptica do sensor.

Diante disso, utilizando a fibra óptica ou prisma juntamente com as NP, pode-se obter sensores de tamanho compacto, imunes a ruídos e altamente confiáveis para serem aplicados na área médica, por exemplo, na detecção de vírus [8], [11] e também no setor químico [12]. Portanto, essas pesquisas apresentam um marco muito importante para o campo da nanotecnologia e desenvolvimento humano.

Neste trabalho, é apresentada uma análise teórica, aliada ao uso de simulações computacionais, para o estudo de nanopartículas metálicas aplicadas em biossensores ópticos baseados em LSPR. São investigadas as propriedades ópticas de NP de ouro com diferentes diâmetros e frações de volume, visando compreender seu impacto sobre parâmetros como sensibilidade espectral, fator de qualidade e resposta em função do índice de refração do meio.

A partir das curvas simuladas de absorvância, obtidas por meio dos coeficientes de extinção, espalhamento e absorção, busca-se identificar as melhores configurações estruturais para otimização do desempenho sensorial. Tais resultados servem de base para a construção de um possível protótipo e para a viabilização de um dispositivo portátil com aplicação biomédica e ambiental.

Embora a literatura apresente avanços notáveis no desenvolvimento de sensores SPR e LSPR, observa-se uma lacuna significativa no que se refere ao aprofundamento em modelagens teóricas e análises numéricas. Em [8], por exemplo, ao revisar os avanços em sensores LSPR para detecção viral, são destacadas aplicações e configurações de dispositivos, mas não se discute a influência das propriedades físico-químicas das nanopartículas sob a ótica de simulações teóricas. Da mesma forma em [11], propuseram um sensor SPR com nanopartículas de ouro de grande diâmetro para detecção ultrasensível da proteína N do SARS-CoV-2, com excelente desempenho experimental. No entanto, o estudo se limita à caracterização empírica, sem abordar a modelagem óptica das nanopartículas ou a análise espectral por métodos computacionais.

Diante disso, o presente trabalho propõe auxiliar o desenvolvimento com uma abordagem computacional que permita não apenas prever o comportamento óptico das nanopartículas em diferentes condições, mas também otimizar o projeto de sensores LSPR com base em parâmetros controláveis. Esta contribuição visa ampliar o

entendimento fundamental dos mecanismos ópticos envolvidos e oferecer subsídios práticos para a aplicação em dispositivos reais.

A nanotecnologia tem revolucionado diversas áreas da ciência, proporcionando avanços significativos em materiais, medicina e sensores ópticos. Entre essas aplicações, os pesquisadores demonstraram novas aplicações que fazem uso de nanopartículas em sensores LSPR. Em [14], desenvolveram um biossensor óptico em escala nanométrica capaz de detectar biomarcadores da doença de Alzheimer a partir de amostras clínicas e sintéticas, evidenciando o potencial diagnóstico dessa tecnologia. Já em outro estudo [15], os autores destacam o uso de nanopartículas dispersas em solução, arranjos confinados em superfície e nanopartículas isoladas como plataformas versáteis para sensoriamento biológico.

Essa técnica vem se destacando devido à sua alta sensibilidade na detecção de pequenas variações no índice de refração do meio. O princípio tem sido amplamente utilizado na identificação de biomoléculas, detecção de agentes patogênicos e monitoramento ambiental.

Além disso, sensores LSPR oferecem vantagens como resposta rápida, alta seletividade e simplicidade operacional, sendo uma alternativa promissora a métodos tradicionais, como ELISA (do inglês, *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*) e PCR (do inglês, *Polymerase Chain Reaction*), que são mais complexos e demorados.

Diante disso, foi realizado um estudo e propor uma estratégia para validar as possibilidades de utilização das nanopartículas para construção e melhor desempenho de um sensor óptico LSPR

Nos últimos anos, dispositivos de sensoriamento estão cada vez mais presentes na vida do ser humano. Além disso, a detecção de doenças em seu estágio inicial pode proporcionar um tratamento mais eficaz. Durante a pandemia da COVID-19, por exemplo, houve um avanço significativo no desenvolvimento de técnicas de detecção rápida, evidenciando a importância de tecnologias de monitoramento eficiente e em tempo real. Nesse contexto, a investigação de nanopartículas metálicas e suas propriedades ópticas torna-se essencial para aprimorar a performance desses sensores.

Visto isso, o avanço dos sensores que fazem uso da técnica SPR minimizam os resultados falsos positivos e falsos negativos que prevalecem nas técnicas de detecção já existentes. Além disso, resultados precoces de biomarcadores para doenças, por exemplo, Alzheimer [14] e câncer [16] e detecção de glicose [17], auxiliam nos diagnósticos

médicos. No caso da qualidade de alimentos, um biossensor foi capaz de detectar de detectar formalina em uma solução líquida [18].

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo analisar o comportamento óptico de nanopartículas metálicas em diferentes frações de volume, considerando suas aplicações em biossensores baseados em LSPR. Para isso, foram investigadas nanopartículas de ouro com diâmetros de 20 nm e 50 nm, avaliando a influência do índice de refração do meio na reflectância, na sensibilidade e no fator de qualidade nesses sensores.

1.1.2. Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo principal deste trabalho, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos para a sua realização:

- Realizar uma pesquisa bibliográfica para compreender os conceitos básicos e encontrar a contribuição necessária para a metodologia do trabalho;
- Estudar os sensores ópticos LSPR, inclusive podendo utilizar softwares de simulação computacional, para modificar/especificar seus parâmetros, entendendo o efeito dos diferentes parâmetros no desempenho do sensor;
- Estudar as propriedades ópticas das nanopartículas em função do seu raio;
- Investigar os fenômenos de absorção, espalhamento e extinção, em função do raio da nanopartícula;
- Calcular a permissividade elétrica de forma geral e efetiva da solução na qual estão inseridas as nanopartículas;
- Determinar os mínimos de reflectância para nanopartículas de 20 nm e 50 nm em diferentes frações de volume e índices de refração do meio;
- Comparar o deslocamento espectral das nanopartículas analisadas e avaliar seu impacto na sensibilidade do sensor;
- Calcular e interpretar o fator de qualidade (Q_f) para cada configuração de nanopartícula, relacionando-o à seletividade do sensor;

- Verificar a influência da fração de volume na resposta óptica do sistema, identificando tendências e padrões no comportamento espectral;
- Variar o índice de refração da solução;
- Mostrar os critérios de desempenho utilizados na análise do sensor.

1.2. Organização do Trabalho

Este trabalho está estruturado em 6 capítulos, conforme a seguir:

- Capítulo 1: apresenta o contexto e a motivação da pesquisa, destacando a relevância dos sensores ópticos baseados em LSPR e das nanopartículas de ouro. Também define os objetivos gerais e específicos, e expõe a justificativa do estudo.
- Capítulo 2: revisa a literatura científica recente sobre sensores LSPR, com ênfase nas aplicações de nanopartículas metálicas e nas abordagens teóricas e computacionais que embasam a modelagem óptica desses dispositivos.
- Capítulo 3: discute os conceitos físicos e matemáticos essenciais para a compreensão do fenômeno da ressonância de plásmons de superfície localizada, abordando tópicos como permissividade elétrica, permissividade elétrica efetiva, equações de Mie, teorias dielétricas e influência das propriedades geométricas das nanopartículas.
- Capítulo 4: descreve os procedimentos adotados na análise computacional, detalha os métodos utilizados para o cálculo da permissividade elétrica e apresenta os parâmetros empregados nas simulações numéricas realizadas em MATLAB.
- Capítulo 5: apresenta os resultados obtidos nas simulações computacionais e nos experimentos realizados, analisando o comportamento espectral das nanopartículas de ouro em diferentes cenários. Discute o impacto do raio, da fração de volume e do meio dielétrico sobre o desempenho dos sensores.
- Capítulo 6: sintetiza as principais contribuições da pesquisa, destacando os avanços obtidos por meio da modelagem computacional proposta, e propõe direções para trabalhos futuros.
- **Referências:** são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para realização deste trabalho.

2. Trabalhos Relacionados

O presente capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os principais trabalhos científicos relacionados ao desenvolvimento e aplicação de sensores ópticos baseados em LSPR. A revisão concentra-se em pesquisas recentes que envolvem o uso de nanopartículas metálicas, abordagens experimentais e teóricas, bem como modelagens computacionais aplicadas ao comportamento óptico dessas estruturas.

2.1. Nanopartículas Metálicas em Sensores Ópticos Plasmônicos

O estudo dos plásmons de superfície teve início na primeira metade do século XX, com base nos avanços da teoria do eletromagnetismo. Em 1908, Gustav Mie desenvolveu a teoria clássica da dispersão da luz por partículas esféricas metálicas, que mais tarde seria essencial para descrever o comportamento óptico de nanopartículas metálicas. No entanto, o conceito de plásmons de superfície (oscilações coletivas dos elétrons livres localizados na interface entre um metal e um dielétrico) começou a ganhar maior destaque a partir da década de 1950, com os trabalhos de Ritchie, que introduziu a ideia de excitação de plásmons de superfície em filmes metálicos finos. Nos anos 1970, Kretschmann e Raether propuseram uma configuração experimental para excitar plásmons de superfície em interfaces metal-dielétrico usando prismas, o que consolidou a base para a técnica SPR aplicada a sensores ópticos.

Com os avanços da nanotecnologia, a partir dos anos 1990, surgiu o conceito de LSPR, focado em estruturas metálicas nanométricas. Nesse regime, a ressonância ocorre de forma confinada em nanopartículas, permitindo a miniaturização de dispositivos e o aumento da sensibilidade de detecção em biossensores. Atualmente, os plásmons de superfície constituem um campo multidisciplinar que integra física, química, ciência dos materiais e engenharia [1], [3], [5], [7], [9].

As nanopartículas metálicas desempenham um papel fundamental no desempenho dos sensores ópticos baseados em LSPR, devido às suas propriedades ópticas únicas que possibilitam o confinamento e a amplificação dos campos eletromagnéticos na superfície das partículas e suas dimensões em escala nanométrica entre 1 e 100 nm. Os metais nobres como ouro, prata, cobre e alumínio são amplamente explorados na literatura por apresentarem características como alta condutividade elétrica, estabilidade química e forte resposta plasmônica no espectro visível e infravermelho próximo [19].

Além do material, a morfologia das nanopartículas metálicas influencia diretamente na intensidade e na posição do afundamento da curva de ressonância plasmônica. Formatos esféricos tendem a produzir afundamento das curvas de ressonância mais definidos e estreitos, favorecendo a seletividade do sensor, enquanto geometrias assimétricas, como nanopartículas triangulares ou em bastonete, podem proporcionar múltiplos modos de ressonância e maior sensibilidade a mudanças no meio circundante [19], [20].

Visando ilustrar as distintas estratégias investigativas da literatura recente, a Tabela 1 reúne estudos representativos sobre sensores ópticos baseados em LSPR com nanopartículas metálicas. São apresentados aspectos como o formato das nanopartículas, os valores de sensibilidade (nm/RIU) e a faixa de índice de refração analisada.

Tabela 1: Diferentes geometrias de nanopartículas metálicas utilizadas em sensores LSPR quanto à sensibilidade e faixa de índice de refração.

| Referência | Tipo de geometria | Sensibilidade (nm/RIU) | Faixa de índice de refração |
|------------|--|------------------------|-----------------------------|
| [21] | Nanoesfera de ouro | 51 | 1,333 – 1,403 |
| [22] | Nanoesferas de prata | 356 | 1,00 – 1,45 |
| [23] | Formatos variados | 47,9 – 311,7 | 1,33 – 1,40 |
| [24] | Nanoesferas de ITO | 6240 | 1,30 – 1,38 |
| [25] | Nanoesfera de ouro sólida Nanoconcha de núcleo-casca de sílica-ouro | 66 385 | 1,33 – 1,49 |
| [26] | Nanoesfera de ouro e prata | NA | 1,00 – 1,50 |
| [27] | Nanoesferas de ouro | 50 – 1,72 | 1,33 – 1,46 |

Fonte: Elaborado pela autora.

A análise desses trabalhos evidencia a multiplicidade de configurações experimentais e materiais empregados, refletindo diretamente na performance dos sensores. A tabela permite visualizar como variáveis estruturais, geometria e composição das nanopartículas influenciam a sensibilidade.

2.2. Modelagens Computacionais em LSPR

A simulação do comportamento óptico das nanopartículas metálicas é uma ferramenta poderosa para o projeto e otimização de sensores. Métodos baseados na Teoria de Mie e no modelo de Fresnel têm sido amplamente empregados para prever a posição dos picos de absorbância e o impacto de parâmetros como raio, forma e fração de volume das partículas [28], [29].

Entretanto, muitos desses estudos abordam apenas parcialmente os efeitos de confinamento eletrônico, as variações na permissividade elétrica e o impacto do meio efetivo sobre o comportamento óptico das nanopartículas. A ausência de análises detalhadas que considerem múltiplos métodos de cálculo da função dielétrica representa uma limitação importante, especialmente em pesquisas que visam a construção de sensores mais precisos. Simulações que integrem diferentes abordagens para o cálculo da permissividade elétrica, levando em conta a interação com o meio envolvente, são essenciais para obter resultados mais representativos. No entanto, ainda são poucos os estudos que promovem essa integração.

Diante do exposto, a presente dissertação busca contribuir por meio de uma abordagem computacional, investigando como o raio das nanopartículas, a fração de volume e o índice de refração do meio ao redor influenciam a resposta óptica de sensores baseados em LSPR. O trabalho destaca-se pela utilização combinada de modelos teóricos clássicos e simulações numéricas em MATLAB, além da comparação entre diferentes métodos de cálculo da permissividade elétrica.

Esta análise integrada permite uma avaliação do desempenho do sensor em diferentes cenários operacionais, proporcionando *insights* valiosos para a seleção de parâmetros estruturais ideais. A proposta visa, assim, oferecer subsídios científicos sólidos para a concepção de sensores ópticos mais precisos e ajustáveis a diferentes aplicações, contribuindo de forma significativa para o avanço do estado da arte na área de biossensores plasmônicos.

Neste capítulo, a revisão dos trabalhos relacionados evidenciou a diversidade de geometrias, materiais e estratégias utilizadas no desenvolvimento de sensores ópticos baseados em LSPR, além das distintas abordagens de modelagem teórica e computacional. Foram identificadas contribuições significativas na literatura,

especialmente relacionadas ao desenvolvimento de sensores LSPR com diferentes índices de refração e à aplicação de modelagens computacionais para prever o desempenho espectral desses dispositivos. Diante disso, o Capítulo 3 apresenta a Fundamentação Teórica que sustenta esta pesquisa, aprofundando os conceitos físicos da ressonância de plásmons de superfície.

3. Fundamentação Teórica

Neste capítulo, apresentam-se os princípios de funcionamento e os fundamentos teóricos essenciais para a compreensão do fenômeno LSPR, servindo como base para o desenvolvimento da presente pesquisa e para o alcance dos objetivos propostos.

3.1. Ressonância de Plásmons de Superfície em Sensores Ópticos

Os plásmons de superfície são oscilações coerentes de elétrons livres nas fronteiras entre um metal e um dielétrico, excitados por uma fonte luminosa p-polarizada, que se propagam ao longo do filme metálico, resultando em uma onda evanescente que cai exponencialmente, caracterizando a ressonância de plásmons de superfície. Contudo, para que a onda de plásmons de superfície (OPS) entre em ressonância com a radiação incidente, é necessário que ambas tenham vetores de onda de igual magnitude. Uma vez que o vetor de propagação da OPS é superior ao da onda incidente, não ocorre excitação da OPS mediante o contato direto destas ondas eletromagnéticas [30].

As variações na concentração de determinados compostos na amostra podem influenciar o índice de refração do meio, o que, por sua vez, afeta a interação com a superfície metálica e a resposta óptica do sensor, devido às interações moleculares na superfície do metal, ocorrendo a detecção e a formação da OPS, cujo efeito é transmitido para o receptor. Como esta alteração é perceptível pelo detector, é possível ter um monitoramento em tempo real.

O aumento do número de onda da luz incidente pode ser obtido por reflexão total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*), que pode ser realizada por um dispositivo de acoplamento. As estruturas de acoplamento nas análises teóricas e experimentais são acopladores de prismas, fibra óptica e difração em grades metálicas periódicas [31], [32] sendo o prisma e a fibra mais comumente encontrados na literatura. Para os prismas, a configuração de Kretschmann é vantajosa devido à sua geometria de construção, sem a necessidade de espaço entre o prisma e o metal. A luz incidente passa através do prisma e é refletida na base fazendo contato com o metal depositado [33]. Já nas fibras, a luz passa por uma de suas extremidades e a região sensora pode estar no meio do seu comprimento ou na outra extremidade.

Nas análises sobre o efeito SPR, basicamente dois modos de operação são mais utilizados nas pesquisas. O modo de interrogação angular (AIM, do inglês *Angular Interrogation Mode*), onde a fonte de luz é monocromática, ou seja, tem um comprimento de onda fixo e para ele é variado o ângulo de incidência da fonte, que mostra como resultado a curva SPR, e o modo de interrogação espectral (WIM, do inglês *Wavelength Interrogation Mode*), com ângulo de incidência definido, e a utilização de uma fonte de luz branca, que contém as várias componentes da luz, ou seja, as variações dos comprimentos de onda.

Para o efeito LSPR, tanto no acoplamento em prisma como em fibra óptica, é possível utilizar as nanopartículas na região sensora para se obter resultados. Na Tabela 2 é apresentada uma relação de algumas referências encontradas na literatura com ambos os modelos, de acoplamento e modos de operação, sendo o WIM de curvas de absorvância e refletância mais utilizado na obtenção desses resultados.

Tabela 2: Referências com modelos de acoplamento e modos de operação.

| Referência | Acoplamento | Modo Operação |
|------------|--------------|---------------|
| [11] | Prisma | AIM |
| [12] | Fibra Óptica | WIM |
| [34] | Fibra Óptica | WIM |
| [35] | Fibra Óptica | WIM |
| [36] | Fibra Óptica | WIM |
| [37] | Fibra Óptica | WIM |
| [38] | Fibra Óptica | WIM |
| [39] | Prisma | WIM |
| [40] | Prisma | WIM |

Fonte: Elaborado pela autora.

Visto isso, para cada sensor proposto nos estudos, há uma variação nos seus parâmetros físicos, ou seja, ainda não existe um padrão significativo para seguir na sua construção. A validação de cada um ocorre com o melhor resultado obtido naquela análise escolhida para melhorar a sensibilidade do dispositivo.

3.2. Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada

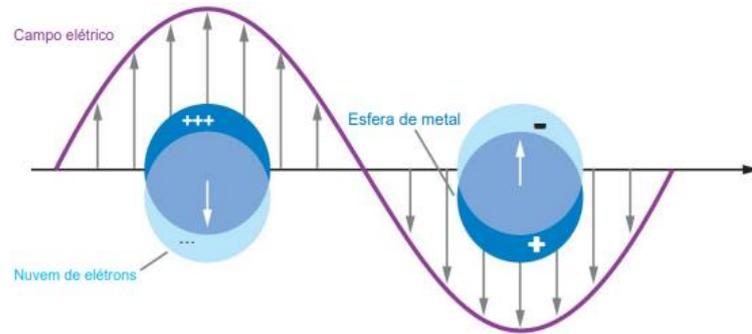
O efeito LSPR surgiu como uma forma de aprimorar o sensoriamento e os estudos na área da nanotecnologia. Sua utilização foi primordial para o desenvolvimento de sensores mais sensíveis que trabalham com a detecção de substâncias biológicas cada vez menores. Além disso, o LSPR apresenta maior sensibilidade ao índice de refração no local ao redor das nanoestruturas e, portanto, a capacidade de detectar monocamadas ou ligação molecular [12].

A tecnologia LSPR utiliza nanoestruturas metálicas, como nanorods, nanopartículas, nanoilhas, nanoshells e outros, para produzir OPS. A sensibilidade superior avaliada pelas alterações do índice de refração e ligação molecular é alcançada devido a campos plasmônicos ampliados na nanoestrutura. Com o LSPR, o desenho geométrico e a forma das nanoestruturas metálicas permitem uma melhoria da resolução espacial que, por sua vez, permite o desenvolvimento de biossensores colorimétricos. Ensaios colorimétricos permitem avanços no campo da detecção a olho nu. Como exige apenas uma fonte de luz e plataforma de detecção na configuração, é vantajoso para a miniaturização [39].

A fonte luminosa interage com as nanopartículas e a junção de um campo elétrico sobre as NP resulta no deslocamento dos elétrons no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente. Este deslocamento das cargas promove a indução de um dipolo elétrico na NP. O dipolo induzido promove o aparecimento de um campo elétrico restaurador na partícula, o qual tem a função de restaurar o equilíbrio dado pela distorção das cargas. Esta força restauradora e a indução do dipolo, quando acopladas, geram a ressonância plasmônica [41]. Como elas estão muito próximas, as reações tendem a se espalhar para as NP vizinhas e o campo elétrico é aumentado.

A Figura 1 mostra o diagrama esquemático da interação do campo elétrico com as nanopartículas.

Figura 1: Diagrama esquemático dos plásmons de superfície localizados.



Fonte: Adaptada de [42].

A ressonância em NP é caracterizada pela absorção e espalhamento (a junção dos dois efeitos resulta no coeficiente de extinção da onda ressonante) nas seções transversais e seus resultados podem ser ajustados ao longo do espectro eletromagnético alterando características como tamanho, forma da nanopartícula e da constante do dielétrico. No processo de absorção, a nanopartícula absorve uma parte da radiação vinda da fonte de luz e o espalhamento desvia essa radiação para outra orientação.

As descobertas de Maxwell para o eletromagnetismo permitiram que, em 1908, Mie desenvolvesse uma teoria em relação a nanopartículas esféricas e descrevesse a interação da onda eletromagnética com uma esfera condutora. As soluções das equações baseiam-se na expansão dos campos eletromagnéticos externos e internos e nos harmônicos esféricos vetoriais, com a determinação dos coeficientes de extinção e de espalhamento [6], [41], [42], chamadas seções de choque. As seções transversais são expressas por:

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (1)$$

$$C_{esp} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n + 1) ((a_n^2) + (b_n^2)) \quad (2)$$

Sendo a seção transversal de absorção dada por:

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{esp} \quad (3)$$

O espalhamento refere-se à redistribuição direcional da radiação incidente ao interagir com as nanopartículas, sem alteração de frequência. Ele depende fortemente do tamanho da nanopartícula e é mais pronunciado em partículas maiores. Já a absorbância é uma medida experimental derivada da intensidade de luz transmitida pela amostra, geralmente obtida por espectrofotometria. Está relacionada diretamente à quantidade de luz absorvida pela amostra e, em sistemas LSPR, depende do comprimento de onda da luz e da natureza das nanopartículas. A extinção óptica refere-se à soma dos efeitos de absorção e espalhamento.

Nas Equações (1) e (2), λ é o comprimento de onda e a_n e b_n são os coeficientes de espalhamento dependentes das funções cilíndricas de primeira (ψ_n) e segunda ordem (ξ_n) de Riccati-Bessel [41], onde é mostrada a dependência do tamanho da partícula.

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx) \psi'_n(x) - \psi_n(x) \psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx) \xi'_n(x) - \xi_n(x) \psi'_n(mx)} \quad (4)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx) \psi'_n(x) - m\psi_n(x) \psi'_n(mx)}{\psi_n(mx) \xi'_n(x) - m\xi_n(x) \psi'_n(mx)} \quad (5)$$

Em que, m corresponde ao índice de refração relativo da partícula ($m = \frac{n_{particula}}{n_{meio}}$) e x é o produto entre o vetor de onda da luz incidente e o raio da partícula ($x = |\vec{k}|r$).

Na aproximação eletrostática do espalhamento, assume-se que a partícula é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente e, portanto, o campo incidente pode ser considerado constante na vizinhança da partícula [6]. Utilizando essa teoria, Mie obteve a expressão descrita na Equação (6):

$$C_{ext} = \frac{8\pi^2}{\lambda} r^3 Im \frac{(\epsilon_p(\lambda) - \epsilon_m)}{(\epsilon_p(\lambda) - 2\epsilon_m)} \quad (6)$$

Sendo, ϵ_p a permissividade da partícula e ϵ_m a permissividade do meio envolvente.

A Equação (6) considera que o raio da partícula é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente ($R \ll \lambda$) e que o campo é o mesmo na vizinhança da partícula. Partindo da aproximação quase estática, uma vez que o campo elétrico da onda eletromagnética incidente é considerado como sendo estático sobre a nanopartícula num determinado período, a Equação (7) é descrita como [41], [43]:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_{m1}^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \quad (7)$$

Na qual, ϵ_{m1} é a constante dielétrica do meio circundante e $\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_i$ em que, ϵ_r e ϵ_i são as partes real e imaginária, respectivamente, da constante dielétrica do metal.

A ressonância acontece quando $\epsilon_r = -2\epsilon_{m1}$.

Também a constante dielétrica do meio ϵ_{m1} pode ser relacionada com o seu índice de refração pela Equação (8):

$$\epsilon_{m1} = n_m^2 \quad (8)$$

Dessa forma, é possível notar que a condição depende diretamente do tamanho da NP, do meio em que ela está inserida e do metal utilizado, conseqüentemente dos seus índices de refração. Todos esses parâmetros influenciam no comprimento de onda do afundamento do espectro eletromagnético em que ocorrerá o fenômeno. Quando a luz interage com o material, alguns fótons são absorvidos, espalhados e transmitidos pelas NP.

Para mostrar a dependência da formulação para a função dielétrica pelas contribuições do efeito do tamanho das NP, o modelo do elétron livre de Drude (ϵ_D) é considerado nos sensores baseados em LSPR, no cálculo da permissividade elétrica, como mostrado na Equação (9) [41]:

$$\epsilon_D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (9)$$

Sendo ω a frequência angular, $\omega_p = \sqrt{\frac{\pi N e^2}{m}}$ a frequência plasmônica com N número de elétrons, m a massa efetiva dos elétrons na relação ω_p e γ a constante de amortecimento.

A constante de amortecimento é calculada a partir das vibrações dos elétrons e as colisões (contribuições de *bulk*) em função da velocidade de Fermi (V_F) que se relaciona com o raio (R) da nanopartícula e A é a constante de espalhamento do campo, como o visto na Equação (10) [41]:

$$\gamma(r) = \gamma_0 + A \frac{V_F}{R} \quad (10)$$

A função dielétrica referente aos elétrons que absorvem energia para transitar entre as bandas de energia (interbandas) é proporcionada pelos saltos quânticos realizados por estes elétrons, que migram de estados ocupados para estados vazios separados por um nível energético (*gap*). Já a função dielétrica das transições intrabandas está associada aos elétrons em bandas semipreenchidas [41]. A percepção dessa abordagem na função dielétrica se relaciona diretamente com o efeito do tamanho da nanopartícula.

3.3. Nanopartículas de Ouro

As nanopartículas metálicas estão no centro das pesquisas a respeito de nanobiossensores e elas apresentam características e propriedades ópticas específicas que acarretam grande eficiência em diversas aplicações no campo da detecção. Seu tamanho em nanoescala (1 a 100 nm) possibilita o desenvolvimento de dispositivos portáteis no âmbito da nanotecnologia.

Embora as nanopartículas de ouro sejam preferidas devido à sua superior estabilidade química e biocompatibilidade, outros materiais, como prata, cobre e alumínio, também apresentam possibilidades promissoras. Por exemplo, a prata oferece maior sensibilidade devido a ressonâncias mais acentuadas no espectro visível, mas enfrenta desafios relacionados à oxidação. O cobre surge como uma alternativa mais econômica, enquanto o alumínio mostra potencial para aplicações em uma faixa óptica mais ampla. No entanto, esses materiais exigem soluções personalizadas para resolver questões como degradação e eficiência de ressonância, abrindo novas possibilidades para o desenvolvimento futuro de sensores LSPR.

A forma das NP também influencia fortemente a intensidade e a largura do afundamento da curva de ressonância. Nanopartículas com formatos assimétricos, como triangulares ou cúbicas, podem gerar múltiplos afundamento da curva de ressonância, enquanto formatos esferoidais tendem a produzir afundamentos mais nítidos e definidos. Uma maior simetria geralmente resulta em uma intensidade de LSPR mais forte, enquanto nanopartículas com arestas ou nitidez acentuada podem exibir *redshifts* mais pronunciados devido à separação de cargas aumentada [44].

Diante disso, as NP de ouro apresentam colorações diferentes dependendo do seu tamanho e formato, impactando no espectro de absorbância e comprimento de onda de ressonância [45]. Por causa disso, pode apresentar coloração diferente da cor habitual (dourado), como vermelho, roxo, verde e até mesmo azul, como apresentado na Figura 2.

Uma mudança de forma, um aumento nas arestas ou nitidez de uma NP resulta em um desvio para o vermelho dos espectros de extinção devido a um aumento na separação de cargas, enquanto o aumento da simetria resulta em aumentos da intensidade do fenômeno LSPR [46].

Figura 2: Nanopartículas de ouro em diferentes concentrações.



Fonte: Adaptado de [45].

Portanto, qualquer mudança na morfologia da NP de ouro é sensível na interface metal-dielétrico, mudando o índice de refração do meio envolvente, fazendo com que o fenômeno LSPR possa ocorrer na faixa da região visível ou no infravermelho próximo do espectro eletromagnético.

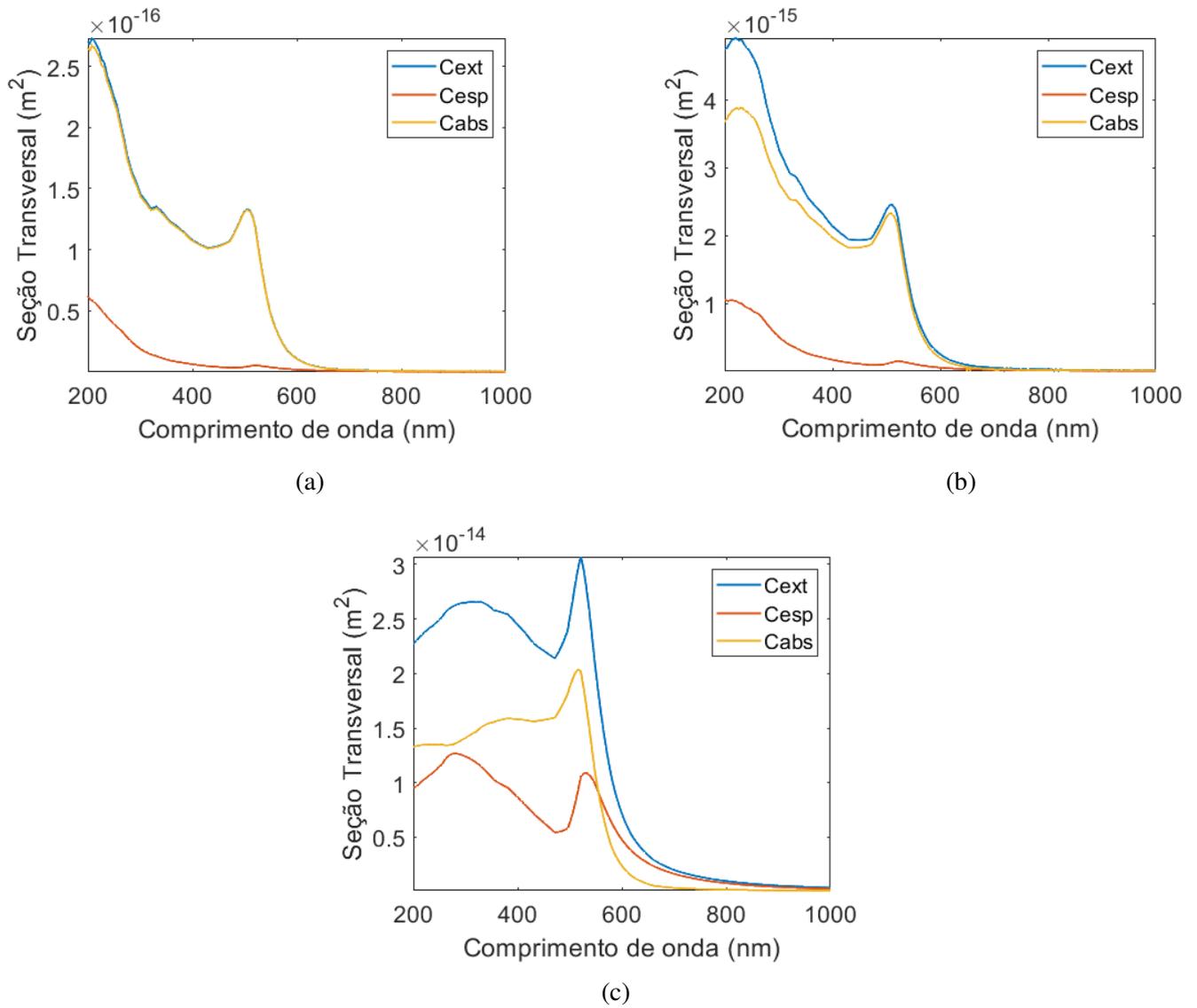
Logo, as nanopartículas que não são esféricas exibem múltiplos afundamentos deslocados para o vermelho e para essas NP não esféricas, é aplicada a Teoria de Richard Gans [45], desenvolvida a partir da Teoria de Mie.

O tamanho das nanopartículas também desempenha um papel crucial. Em nanopartículas de ouro com diâmetro em torno de 20 nm, por exemplo, a extinção é dominada pela absorção. Com o aumento do tamanho da nanopartícula, o espalhamento óptico (C_{esp}) torna-se mais significativo em relação à absorção (C_{abs}), o que altera o comportamento óptico da partícula. De acordo com a Teoria de Mie, a relação entre os coeficientes C_{ext} , C_{esp} e C_{abs} é fortemente dependente do raio da nanopartícula e do comprimento de onda incidente. Para NP menores ($R < 20$ nm), a absorção predomina ($C_{abs} \gg C_{esp}$), enquanto para NP maiores ($R > 40$ nm), o espalhamento se torna relevante ($C_{abs} \approx C_{esp}$) [46].

Além disso, conforme o tamanho das nanopartículas aumenta, há um deslocamento do afundamento de ressonância plasmônica para comprimentos de onda maiores. A variação da permissividade da partícula em função do raio causa esse deslocamento, em que é descrito pelo modelo de Drude-Sommerfeld, onde a frequência de plasma (ω_p) e a resposta dielétrica complexa variam conforme o tamanho e a forma das NP metálicas [48]. Este efeito é particularmente relevante para os sensores baseados em LSPR, pois, em nanopartículas maiores, aumenta a sensibilidade a pequenas variações no índice de refração do meio circundante, tornando-a mais susceptível a mudanças ambientais.

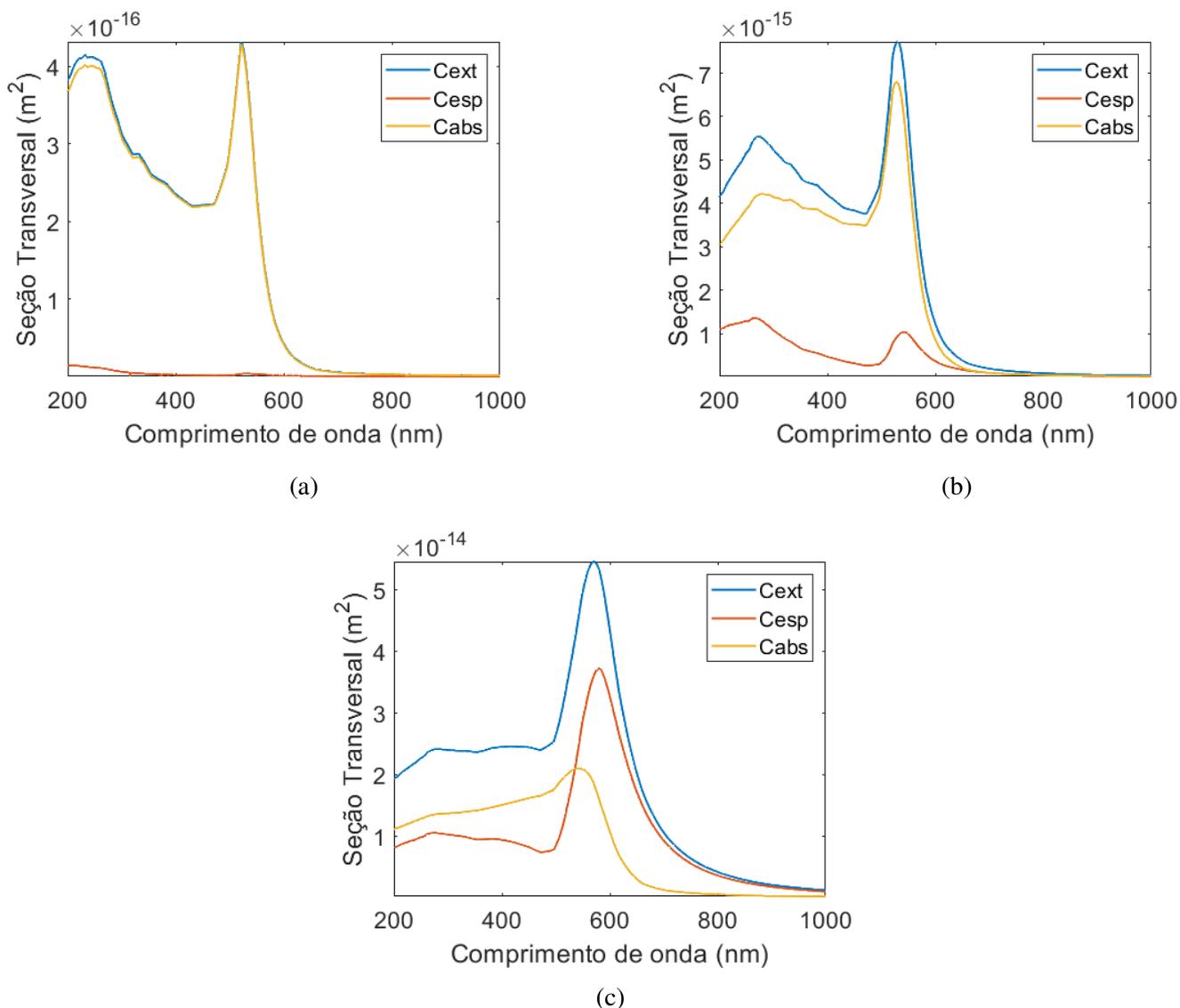
Através da simulação computacional utilizando o *software* MiePlot, foram obtidas as soluções para as equações de Mie para NP de ouro com os raios variando entre 10 nm, 25 nm e 50 nm. A análise é realizada considerando os analitos: ar ($n = 1,00$) e água ($n = 1,33$), com a luz incidente sobre as partículas sendo considerada uma onda plana, como ilustrado nas Figuras 3 e 4.

Figura 3: Seção transversal de absorção, espalhamento e extinção para nanopartículas de ouro com raio de (a) 10 nm, (b) 25 nm e (c) 50 nm, em função do comprimento de onda, no analito ar.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4: Seção transversal de absorção, espalhamento e extinção para nanopartículas de ouro com raio de (a) 10 nm, (b) 25 nm e (c) 50 nm, em função do comprimento de onda, no analito água.



Fonte: Elaborado pela autora.

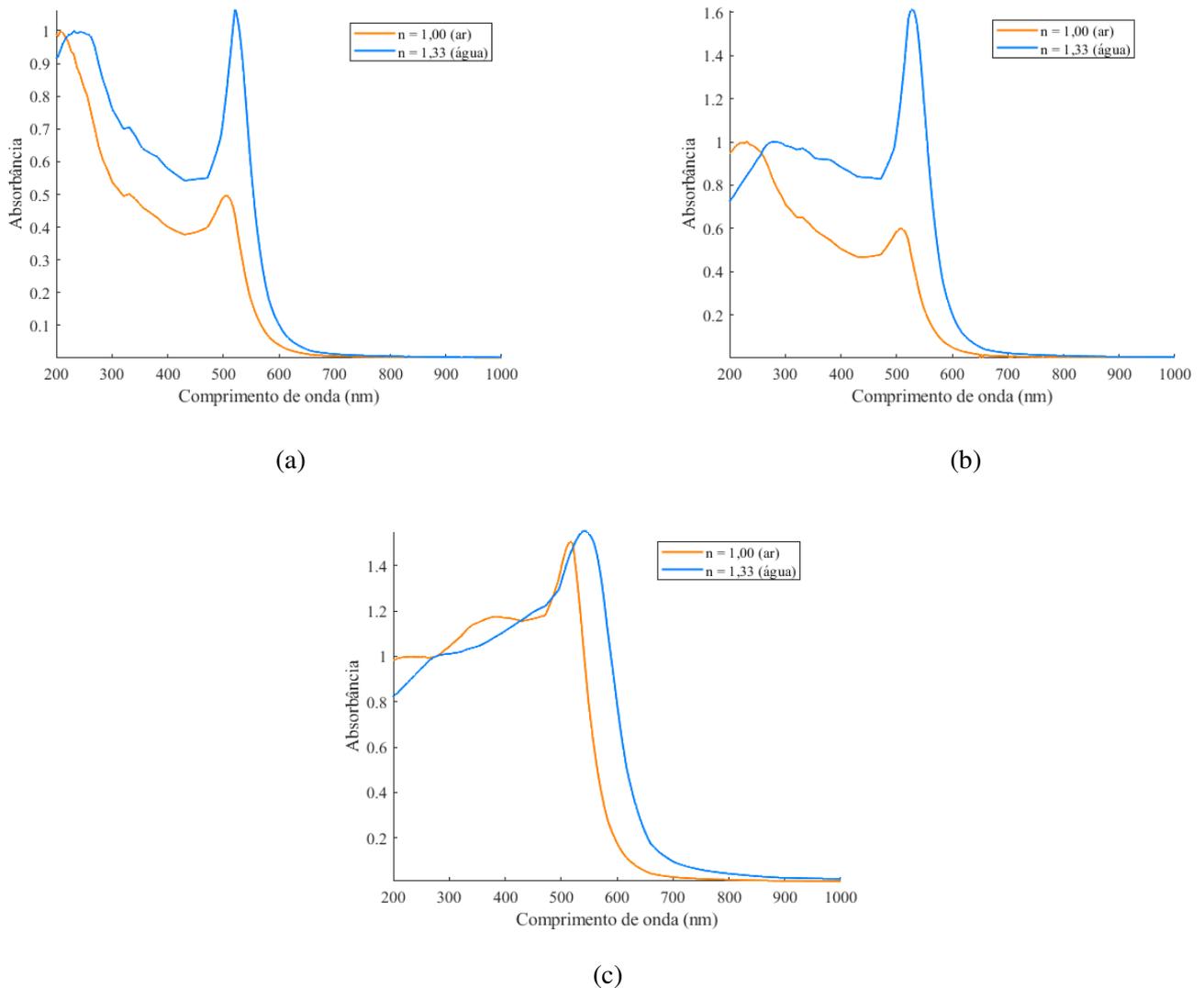
Os resultados vistos das diferenças das dimensões podem auxiliar na escolha da nanopartícula dependendo da aplicação esperada. As NP maiores resultam em uma largura de banda maior, fazendo com que o pico de absorbância desloque para a direita, devido à não-polarização homogênea e à excitação de modos de alta ordem [10]. Os valores da amplitude das curvas aumentam com o aumento do índice de refração.

Ao realizar uma análise comparativa dessas curvas, reforça-se a importância do meio dielétrico na otimização de sensores baseados em LSPR, uma vez que pequenas mudanças no ambiente podem afetar significativamente a resposta óptica das

nanopartículas. Esses resultados demonstram que a escolha do meio circundante deve ser cuidadosamente considerada ao projetar dispositivos para aplicações biomédicas ou industriais.

É possível comparar o coeficiente de absorvância a partir da normalização pelo ponto de máximo das seções transversais para nanopartículas de ouro com raios de 10 nm, 25 nm e 50 nm, considerando os meios dielétricos ar e água, respectivamente. A normalização das curvas permite uma análise comparativa mais clara do impacto do meio circundante na resposta óptica das nanopartículas.

Figura 5: Curva de absorvância normalizada para nanopartículas de ouro com raio de (a) 10 nm, (b) 25 nm e (c) 50 nm, em função do comprimento de onda, no analito ar e água.



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se um deslocamento do pico de absorvância para comprimentos de onda maiores quando as nanopartículas estão imersas em água, em comparação com o ar. Esse *redshift* ocorre devido ao aumento do índice de refração do meio circundante, que altera as condições da ressonância plasmônica de superfície localizada. Além disso, no meio aquoso, os picos de absorvância apresentam maior intensidade em relação aos obtidos no ar, uma vez que o meio dielétrico de maior índice de refração promove uma interação mais forte entre a luz e as nanopartículas, aumentando a eficiência da absorção óptica [49].

Analisando as Figuras 5, em ambos os meios, nanopartículas maiores (50 nm) apresentam picos de absorvância mais deslocados para regiões do espectro visível-infravermelho próximo, em comparação com nanopartículas menores (10 nm e 25 nm). Esse comportamento está de acordo com a Teoria de Mie, que prevê que nanopartículas maiores apresentam maior contribuição do espalhamento e deslocamento da ressonância plasmônica. Dessa forma, os resultados evidenciam que tanto o meio circundante quanto o tamanho das nanopartículas influenciam diretamente a posição e a intensidade da ressonância plasmônica, aspecto fundamental para o desenvolvimento de sensores ópticos baseados em nanopartículas de ouro, uma vez que pequenas variações no índice de refração do ambiente podem resultar em mudanças significativas na resposta óptica.

A Tabela 3 sintetiza os valores estimados para os picos de absorvância normalizada, facilitando a visualização das tendências observadas nas curvas apresentadas anteriormente.

Tabela 3: Valores de pico de absorvância normalizada para nanopartículas de ouro em diferentes meios.

| Raio (nm) | Pico comprimento de onda no ar (nm) | Absorvância em ar | Pico comprimento de onda na água (nm) | Absorvância em água |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|---------------------|
| 10 | 525 | 0,95 | 535 | 1,00 |
| 25 | 535 | 1,00 | 545 | 1,50 |
| 50 | 560 | 1,40 | 570 | 1,60 |

Fonte: Elaborado pela autora.

Esses valores demonstram quantitativamente o *redshift* causado pelo meio dielétrico e o aumento da absorbância com o tamanho das nanopartículas, reforçando sua relevância para aplicações ópticas sensíveis ao índice de refração.

A análise quantitativa dos valores da Tabela 3 confirma a tendência esperada: quanto maior a nanopartícula, mais deslocado para comprimentos de onda maiores será o pico de absorção. Essa característica é essencial para aplicações práticas, pois permite escolher o tamanho ideal das nanopartículas conforme a necessidade do sensor. No caso da detecção biomolecular, onde pequenas mudanças no índice de refração do meio podem impactar a sensibilidade do sensor. Ambos os tamanhos apresentam o mesmo deslocamento em nm para variação do meio.

3.4. Síntese das Nanopartículas de Ouro

Na fabricação das NP de ouro, podem ser utilizados dois métodos principais: o químico e físico, sendo os mais comuns irradiação [51], ablação por laser, processo termolítico e processo fotoquímico, e químico, utilizando agentes redutores convencionais, como citrato de sódio no método de Turkevich ou borohidreto de sódio ($NaBH_4$), nos métodos de Brust e de Martin [52]-[54].

Outra forma para a síntese de NP de ouro faz uso de tecnologia de fluido supercrítico, substância que apresenta pressão e temperatura acima de seu ponto crítico não havendo distinção entre as fases do material [55].

No método de fabricação químico, mais comumente encontrado na literatura, foi verificada a obtenção de nanopartículas em nanocristais com controle de tamanhos, entre 1 e 3 nm, ocorrendo sob temperatura ambiente. Essa síntese foi realizada com $HAuCl_4$ (ácido tetracloroáurico) distribuído em um sistema bifásico de água e tolueno, em que a passivação das nanopartículas acontece devido a formação de ligações covalentes entre a superfície do ouro e alcanotóis [55].

O citrato de sódio também utilizado faz a redução química de sais metálicos para a obtenção de nanopartículas de ouro. Verificou-se que a estabilidade eletrostática que surge durante a síntese e o crescimento das NP de ouro faz com que haja definição do tamanho e da forma da nanopartícula fazendo com que coexistam em tamanhos diferentes em uma mesma solução [55], [56], variando seu diâmetro dependendo da concentração do citrato.

Utilizando técnicas ambientais, para redução de agentes químicos e custos, a obtenção dessas nanopartículas pode ser feita por meio da biossíntese usando materiais naturais das plantas (química verde), microrganismos, biomoléculas e até a utilização do extrato de limão para substituir o citrato de sódio na redução de íons Au (III) [57].

Utilizando princípios da química verde e aproveitando as propriedades dos flavonóides presentes no chá verde, é possível sintetizar nanopartículas. Inicialmente, dissolve-se 0,01 mol de ácido cloroáurico (HAuCl_4) em água deionizada. Depois, adiciona-se chá verde em diferentes concentrações à essa solução. As amostras resultantes são diluídas e submetidas a análises como espectrofotometria, teste zeta e medição do tamanho das partículas. Uma variação deste procedimento foi experimentada para avaliar seu impacto no tamanho das nanopartículas produzidas. Os métodos citados permitiram avaliar a estabilidade, dispersão e propriedades ópticas das nanopartículas antes de sua aplicação nos experimentos subsequentes [13].

Esses métodos ambientais possuem vantagens, como: redução de custos na obtenção das nanopartículas de ouro e também a possibilidade de as produzir em um pequeno intervalo de tempo para serem mais acessíveis nas aplicações envolvendo sensores LSPR.

3.5. Permissividade Elétrica Efetiva

O analito pode ser considerado como uma solução generalizada constituída pelas nanopartículas metálicas envolvidas em outro material, sendo um meio não homogêneo, mas que pode ser visto como um sistema composto, ou seja, a junção das duas permissividades encontradas no analito. Portanto, os estudos que possibilitam a concepção dos sensores baseados na tecnologia LSPR se baseiam na Teoria do Meio Efetivo (EMT, do inglês *Effective Medium Theory*) de Maxwell-Garnett (MG). A função dielétrica complexa do meio composto não pode ser extraída diretamente da teoria de Mie. Desse modo, a teoria de MG é usada para descrever as propriedades ópticas das nanopartículas metálicas incorporadas em um meio envolvente [13], [59].

Nesta teoria, duas particularidades devem ser observadas para o entendimento:

- As nanopartículas dispostas no composto estão distantes umas das outras ao ponto de a interação entre elas ser desprezível (dipolos elétricos independentes);
- As partículas devem ser muito menores que o comprimento de onda da luz incidente para que o campo elétrico se mantenha homogêneo nelas.

Para o cálculo da permissividade efetiva do meio, há a dependência da função dielétrica complexa das nanopartículas metálicas (ϵ_{np}), da função dielétrica da matriz (ϵ_{ev}) e da fração de volume (f) ocupado pelas nanopartículas metálicas e pode ser calculada conforme a Equação (11).

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_{ev} \frac{\epsilon_{np}(1 + 2f) + 2\epsilon_{ev}(1 - f)}{\epsilon_{ev}(1 + 2f) + \epsilon_{np}(1 - f)} \quad (11)$$

Diante disso, um fator importante é que há uma significativa variação nos valores real e imaginário da permissividade elétrica quando o meio circundante é levado em consideração. Essas alterações impactam diretamente a curva de ressonância da estrutura e, por conseguinte, afetam sua sensibilidade.

Neste capítulo, foram apresentados os fundamentos teóricos essenciais para a compreensão do fenômeno LSPR, detalhando os mecanismos de interação entre luz e nanopartículas metálicas, os modelos ópticos clássicos como as equações de Mie, bem como os parâmetros físicos que regem a resposta espectral da extinção, espalhamento e absorção. Também se discutiu a influência da forma, do tamanho e do meio dielétrico sobre a eficiência da ressonância, além da métodos para a síntese de nanoesferas de ouro. Por fim, introduziu-se a noção de permissividade elétrica efetiva com base na Teoria do Meio Efetivo, essencial para descrever o comportamento óptico de soluções contendo nanopartículas. O Capítulo 4 descreve os procedimentos adotados na pesquisa, com destaque para a metodologia computacional utilizada.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão mostrados a análise computacional e os métodos de cálculo para as curvas de absorvência utilizados para o entendimento do problema.

4.1. Análise Computacional

Neste trabalho, foi realizado um estudo numérico para investigar o comportamento da ressonância de plásmons de superfície localizada utilizando o modelo de multicamadas de Fresnel. Inicialmente, serão calculados os valores da permissividade elétrica das nanopartículas, a partir dos métodos citados na próxima seção e com esses valores, será considerado o meio em que essas partículas estão inseridas, encontrando o valor da permissividade efetiva (meio+nanopartículas) a ser empregada nos cálculos seguintes. Assim, será possível calcular a curva de ressonância por meio da absorvência.

Considerando as nanopartículas, as simulações serão realizadas utilizando o *software* MATLAB, que permite a implementação de rotinas numéricas personalizadas, incluindo métodos como os elementos finitos para modelagem óptica, quando aplicável. É utilizado para gerar as curvas de absorção, espalhamento e extinção, fornecendo ao programa informações como dimensões, o meio envolvente e o material metálico das NP, além de permitir a obtenção da distribuição de campo presente nelas.

Para verificar os resultados das simulações para o sensor proposto, além do aprofundamento da curva, parâmetros como sensibilidade (S_n) e largura total à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) podem ser avaliados para testar a confiabilidade do mesmo.

4.2. Métodos para o Cálculo da Permissividade Elétrica

A permissividade elétrica é uma propriedade essencial dos materiais que indica como eles respondem quando estão sob a ação de um campo elétrico — ou seja, reflete a forma como interagem com a luz. No caso dos metais nobres, como o ouro, essa resposta varia bastante com a frequência (ou o comprimento de onda λ), especialmente nas regiões do visível e infravermelho próximo, onde acontecem os fenômenos plasmônicos. Por isso, as propriedades ópticas dos materiais, representadas pelo seu índice de refração (n), estão

intimamente ligadas à resposta elétrica, que depende diretamente da permissividade elétrica (ϵ) [55].

Com relação às nanopartículas metálicas, como as de ouro, essa propriedade se torna ainda mais importante, pois é ela que define como essas partículas interagem com a luz e influenciam efeitos como a ressonância de plásmons de superfície localizada (LSPR).

A ϵ varia significativamente com o tamanho das nanopartículas. Isso ocorre pois quando as suas dimensões ficam abaixo do caminho livre médio dos elétrons de condução, a dependência com o tamanho torna-se um fator essencial e precisa ser incorporada nos cálculos das propriedades ópticas.

Em estruturas muito pequenas, com diâmetro inferior a 10 nm, efeitos de superfície tornam-se predominantes, alterando os valores de ϵ . Por outro lado, nanopartículas maiores apresentam maior contribuição do espalhamento da luz. Essas variações também são influenciadas pelo meio circundante das nanopartículas. A permissividade efetiva do sistema, que combina as propriedades do material da nanopartícula (ϵ_{NP}) e do meio (ϵ_M), pode ser descrita pela Teoria de Maxwell-Garnett [58], sendo um fator determinante na resposta óptica do sensor.

Além disso, a permissividade elétrica é essencial nas equações de Mie, amplamente utilizadas para calcular as seções de absorção, espalhamento e extinção das nanopartículas. Esses cálculos permitem prever a posição do afundamento da curva de ressonância, a sensibilidade do sensor e o comportamento óptico geral do sistema. Dessa forma, a permissividade elétrica desempenha um papel central na caracterização e otimização de sensores baseados em LSPR, sendo um parâmetro indispensável para aplicações biomédicas e químicas.

Como mostrado na Equação (9), o efeito da alteração da permissividade em relação ao tamanho das NP é comprovado pelo modelo de elétron livre de Drude (ϵ_D).

Em [13], foi feito um estudo da permissividade elétrica em função do raio das NP de ouro a partir de três métodos: Battie et al. (Método 1) [59], Scaffardi et al. (Método 2) [60] e Johnson e Christy (Método 3) [61], já conhecidos na literatura. A função dielétrica do método 3, da qual os dados não mudam com o tamanho das partículas, também será utilizada em uma análise comparativa.

A Equação (12), desenvolvida a partir da teoria do Método 1 (ϵ_{np}^B) [13], [59], leva em conta as contribuições das transições eletrônicas de banda e intrabanda envolvendo elétrons livres. Durante seu desenvolvimento, considera-se que os efeitos de confinamento passam a influenciar a resposta óptica quando o caminho livre médio dos elétrons condutores é limitado pelas dimensões da nanopartícula.

$$\epsilon_{np}^B(\omega) = \epsilon_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma + A\frac{V_F}{R}\right)} \quad (12)$$

O modelo utilizado pelo Método 2 (ϵ_{np}^S) [60], descreve a permissividade elétrica conforme:

$$\epsilon_{np}^S(\omega) = 1 + \epsilon_{bulk} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\left(\gamma + A\frac{V_F}{R}\right)} \quad (13)$$

O Método 3 [61] tem os valores utilizados para efeito comparativo pois figuram entre as principais bases teóricas para a caracterização óptica de metais nobres. São amplamente utilizados no estudo da propagação da luz em multicamadas de filmes finos.

Essas abordagens partem de uma mesma base teórica: na descrição clássica, os efeitos de confinamento emergem quando o tamanho da nanopartícula se torna comparável ou menor que o caminho livre médio dos elétrons de condução, alterando de forma significativa sua interação com campos eletromagnéticos, sobretudo na faixa do visível e infravermelho próximo.

A partir dos métodos já estabelecidos, torna-se possível determinar a constante dielétrica do material com base em propriedades como o índice de refração e o coeficiente de absorção, assumindo a geometria esférica das nanopartículas. A Tabela 4, extraída de [13], apresenta os diferentes métodos utilizados, cada um adotando parâmetros específicos para determinar a permissividade elétrica.

Tabela 4: Parâmetros considerados no cálculo da permissividade elétrica.

| Parâmetro | Battie et al. | Scaffardi et al | Johnson e Christy |
|---|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Frequência de Plasma (ω_p) | 9,06 (eV) | 13×10^{14} (Hz) | – |
| Constante de amortecimentos dos elétrons (γ) | $1,07 \times 10^{14}$ (Hz) | $1,1 \times 10^{14}$ (Hz) | – |
| Energia de Fermi (E_F) | – | $2,3 \times 10^{24}$ (eV) | – |
| Velocidade de Fermi (V_F) | $1,4 \times 10^{-6}$ (m/s) | $1,41 \times 10^{-6}$ (m/s) | $1,41 \times 10^{-6}$ (m/s) |
| Comprimento de onda de plasma (λ_p) | 14,541 (nm) | 14,5 (nm) | 14,541 (nm) |
| Comprimento de onda de colisão (l) | – | – | 17,614 (nm) |

Fonte: Adaptado de [13].

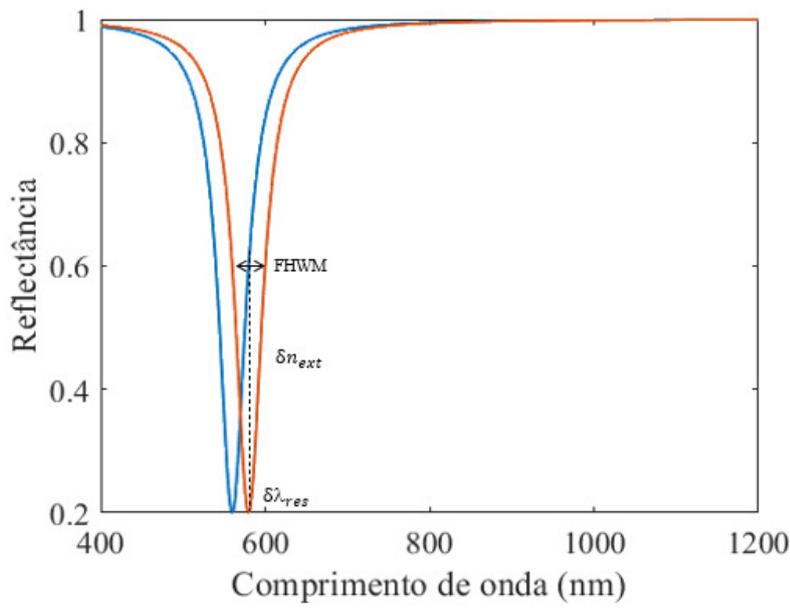
Utilizando a configuração do modelo de Kretschmann, a adição das nanopartículas em um sistema de sensoriamento SPR leva em consideração um parâmetro muito importante nas análises, que está diretamente ligado à mudança do índice de refração das nanopartículas devido a relação: $n = \sqrt{\epsilon_r}$.

4.3. Parâmetros de Desempenho do Sensor LSPR

Os sensores baseados em LSPR são amplamente utilizados para a detecção de pequenas variações no índice de refração do meio, sendo aplicados em diversas áreas, como biomedicina, monitoramento ambiental e indústria alimentícia. O desempenho desses sensores depende de vários parâmetros fundamentais, que influenciam sua sensibilidade, resolução e precisão. Esta seção aborda alguns parâmetros que determinam a eficiência de um sensor LSPR, bem como suas implicações na detecção de analitos, são eles: largura total à meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*), Sensibilidade (S_n) e Fator de Qualidade (Q_f).

Com base na Figura 6, é possível visualizar o comportamento típico de um sensor LSPR frente à alteração do meio dielétrico externo. A curva apresenta um afundamento espectral que se desloca com o aumento do índice de refração, permitindo quantificar a sensibilidade do sensor.

Figura 6: Modelo de curva espectral de um sensor SPR.



Fonte: Elaborado pela autora.

O parâmetro FWHM é utilizado para medir a largura de um afundamento espectral. Em sensores LSPR, ele representa a distância entre os dois pontos do espectro onde a intensidade da reflectância atinge 50% do valor máximo do afundamento da curva de ressonância. Em valores menores, apresentam vales espectrais mais estreitos, resultando em maior precisão na detecção de variações no índice de refração. Em contrapartida, FWHM maiores podem indicar maior dispersão óptica.

No modo de interrogação espectral, a sensibilidade do sensor é definida pela variação do comprimento de onda de ressonância ($\delta\lambda_{res}$) em relação à mudança no índice de refração do meio (δn_{ext}). Ela é expressa em nanômetros por unidade de índice de refração (nm/RIU) e pode ser calculada pela Equação (14) [62]:

$$S_n = \frac{\delta\lambda_{res}}{\delta n_{ext}} \quad (14)$$

Os sensores de alta sensibilidade são essenciais para a detecção de baixas concentrações de analitos, tornando-os mais eficazes e ideais para aplicações biomédicas e químicas.

O fator de qualidade (Q_f) em sensores SPR é uma métrica que relaciona a sensibilidade à sua largura espectral e pode ser definido como [63]:

$$Q_f = \frac{S_n}{\text{FWHM}} \quad (15)$$

A otimização do Q_f é essencial para aprimorar a resposta do sensor. O estudo [63] comparou diferentes configurações estruturais do sensor e demonstrou que a redução do FWHM leva a um aumento do Q_f , resultando em um desempenho aprimorado.

Este capítulo apresentou a descrição da metodologia adotada nesta pesquisa, com ênfase na análise computacional conduzida por meio de simulações no MATLAB e no uso de diferentes modelos teóricos para o cálculo da permissividade elétrica das nanopartículas. Foram descritos os métodos utilizados para simular os coeficientes ópticos, bem como os critérios adotados para avaliar o desempenho dos sensores, incluindo sensibilidade, fator de qualidade e variação espectral. Com isso, o Capítulo 5 passa a apresentar e discutir os resultados obtidos, explorando as variações da resposta óptica.

5. Resultados e Discussões

Além da revisão bibliográfica sobre os métodos de síntese, tanto convencionais quanto sustentáveis, foram realizados testes experimentais com nanopartículas de ouro criadas pela química verde, utilizando infraestrutura e equipamentos disponibilizados pelo laboratório de Biossensores (eBios), na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Foi preparada uma solução tampão diluída contendo 1 ml de PBS (do inglês, *Phosphate Buffered Saline*) e 9 ml de água deionizada. A partir dessa solução, foi realizada a mistura com 4 ml do tampão diluído e 1 ml de nanopartículas de ouro previamente filtradas, totalizando 5 ml da amostra analisada. Em sequência seguindo as concentrações 5x e 10x (solução pura com maior concentração) do PBS, somente a água deionizada e as NP de ouro.

A Figura 7 registra visualmente as principais etapas do preparo, filtração e organização das amostras, enquanto a Figura 8 mostra o espectrofotômetro Femto 800 XI utilizado nas análises. A espectrofotometria tem objetivo de verificar sua absorbância e o comportamento óptico em diferentes comprimentos de onda que compreende a faixa ultravioleta ou visível (UV-VIS) [64]. As medições foram realizadas na faixa de 380 a 580 nm.

Figura 7: Etapas de preparação para análise espectrofotométrica.



(a) amostras das nanopartículas



(b) filtração das nanopartículas



(c) amostras diluídas e rotuladas preparadas para análise espectrofotométrica



(d) amostras armazenadas após medição

Fonte: Elaborado pela autora.

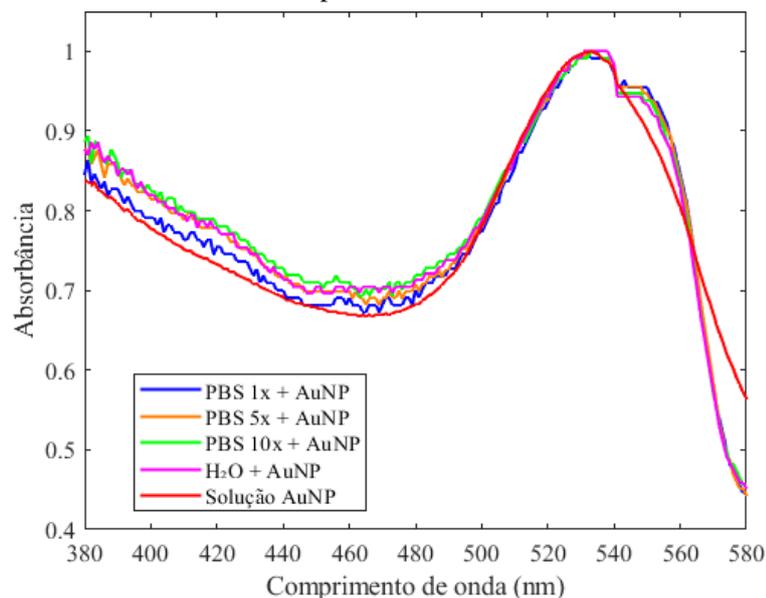
Figura 8: Espectrofotômetro Femto 800XI.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os espectros obtidos estão reunidos na Figura 9, revelando picos de absorvância entre 535 e 540 nm, característicos da presença de nanopartículas esféricas de ouro. Observam-se variações sutis na forma e intensidade das curvas, que evidenciam a influência do meio dielétrico sobre a resposta óptica das partículas. Esses resultados estão em concordância com a teoria LSPR, que destaca a sensibilidade das nanopartículas metálicas às alterações no índice de refração ao seu redor, uma propriedade essencial para aplicações em sensores ópticos.

Figura 9: Espectros de absorvância das nanopartículas de ouro dispersas em diferentes soluções: PBS 1x, PBS 5x, PBS 10x, H₂O deionizada e nanopartículas de ouro.

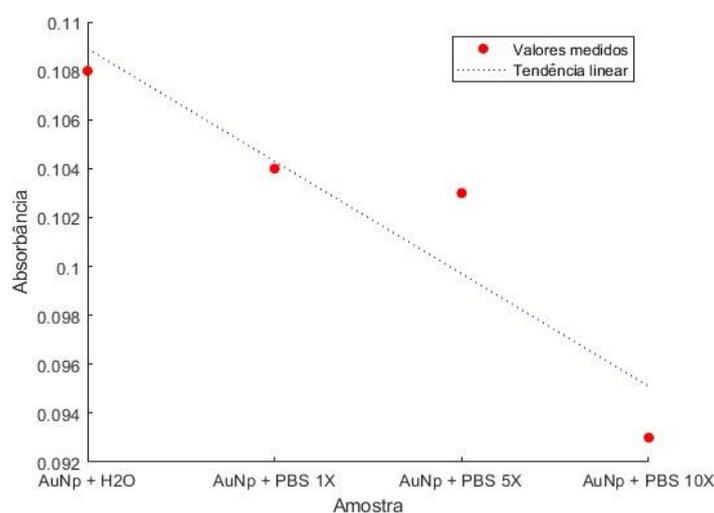


Fonte: Elaborado pela autora.

Além da construção teórica, foi introduzida uma etapa experimental complementar, na qual nanopartículas de ouro sintetizadas em laboratório foram caracterizadas por espectrofotometria UV-VIS em diferentes meios dielétricos. Os resultados obtidos na Figura 9 reforçaram, na prática, a sensibilidade óptica das NP de ouro à variação do índice de refração, validando conceitos abordados ao longo do trabalho.

A seguir, a Figura 10 apresenta os valores obtidos e a tendência observada em relação à absorvância para os diferentes meios.

Figura 10: Tendência dos valores medidos de absorvância para diferentes meios.



Fonte: Elaborado pela autora.

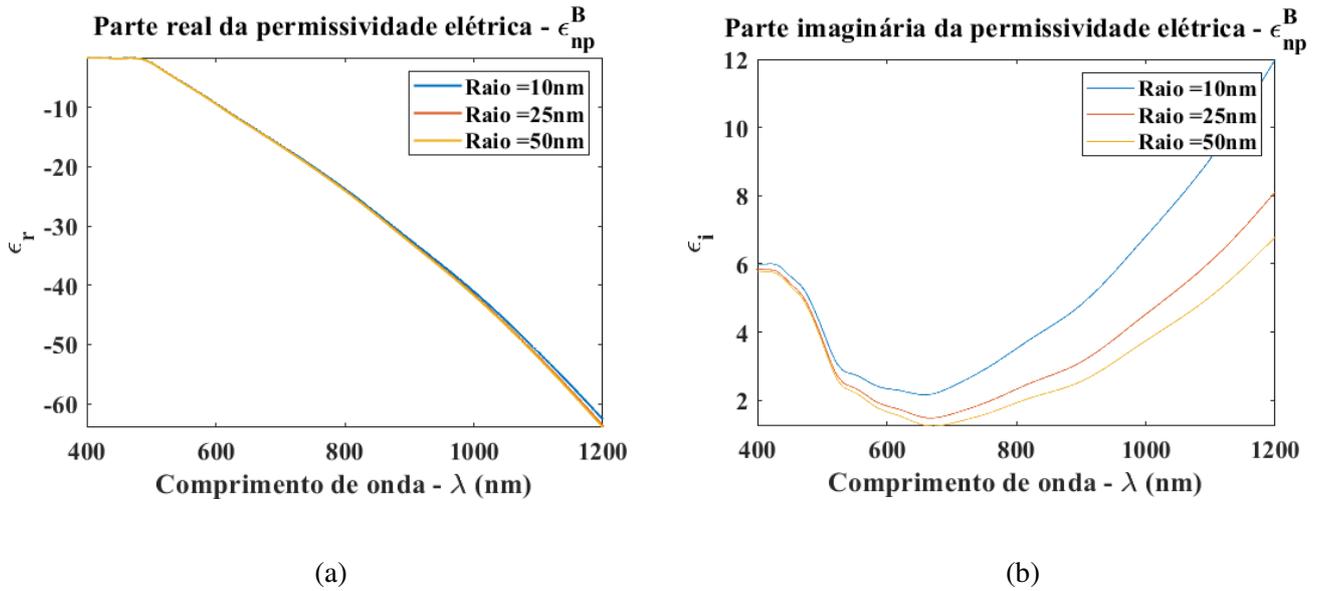
Observa-se uma tendência de redução da absorvância à medida que aumenta a concentração do tampão PBS, o que reforça a existência de uma relação entre o tipo de meio e a intensidade da resposta óptica. Esse comportamento pode estar associado a alterações na constante dielétrica do meio, que afetam diretamente a interação das nanopartículas com a radiação incidente.

5.1. Análise Computacional da Permissividade Elétrica

As curvas da permissividade foram simuladas com o raio variando na faixa nanométrica 10, 25 e 50 nm das nanopartículas em função do comprimento de onda da

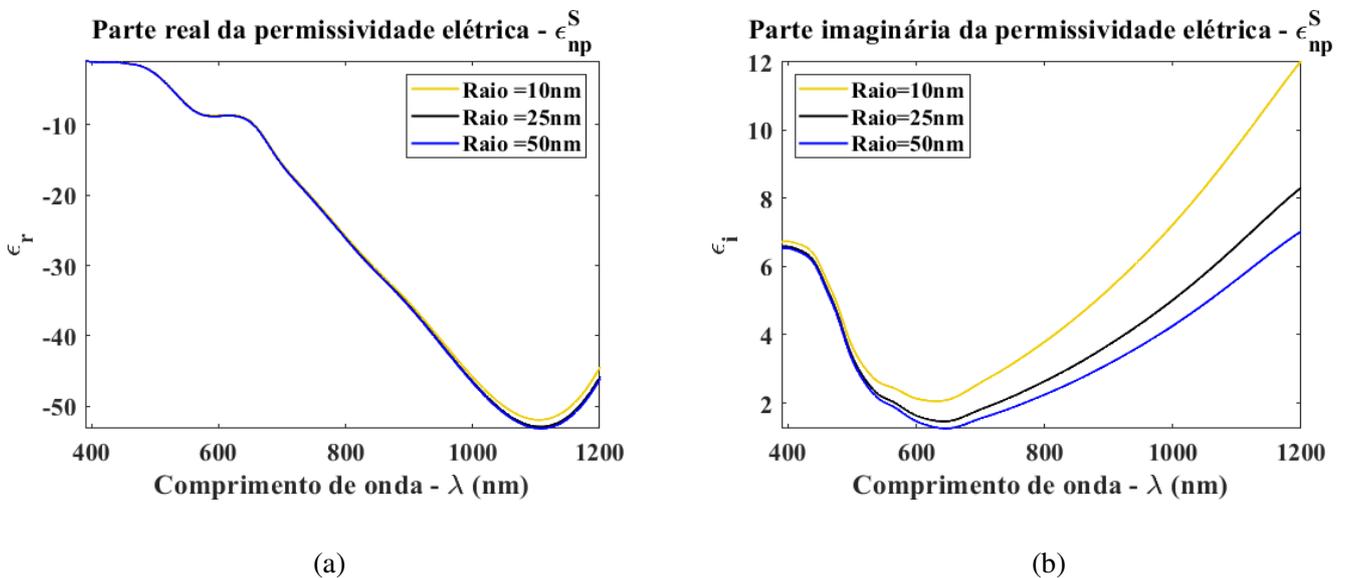
luz incidente, sendo elas imersas em um meio aquoso, neste caso, água ($n = 1,33$). Em virtude disso, é necessário calcular a permissividade elétrica para efetivação dos cálculos. Nas Figuras 11, 12 e 13, tem-se os valores reais e imaginários da permissividade considerando nanopêrfas de ouro obtidas através dos métodos 1, 2 e 3, respectivamente.

Figura 11: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica ϵ_{np} das nanopêrfas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 1 (ϵ_{np}^B).



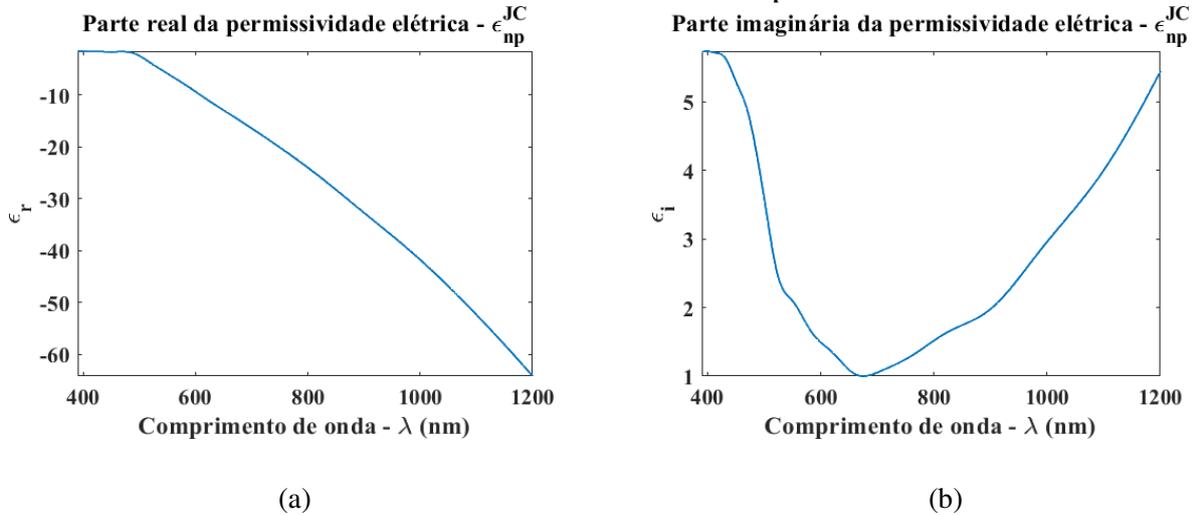
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 12: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica ϵ_{np} das nanopêrfas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 2 (ϵ_{np}^S).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 13: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica ϵ_{np} das nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 3 (ϵ_{np}^{JC}).



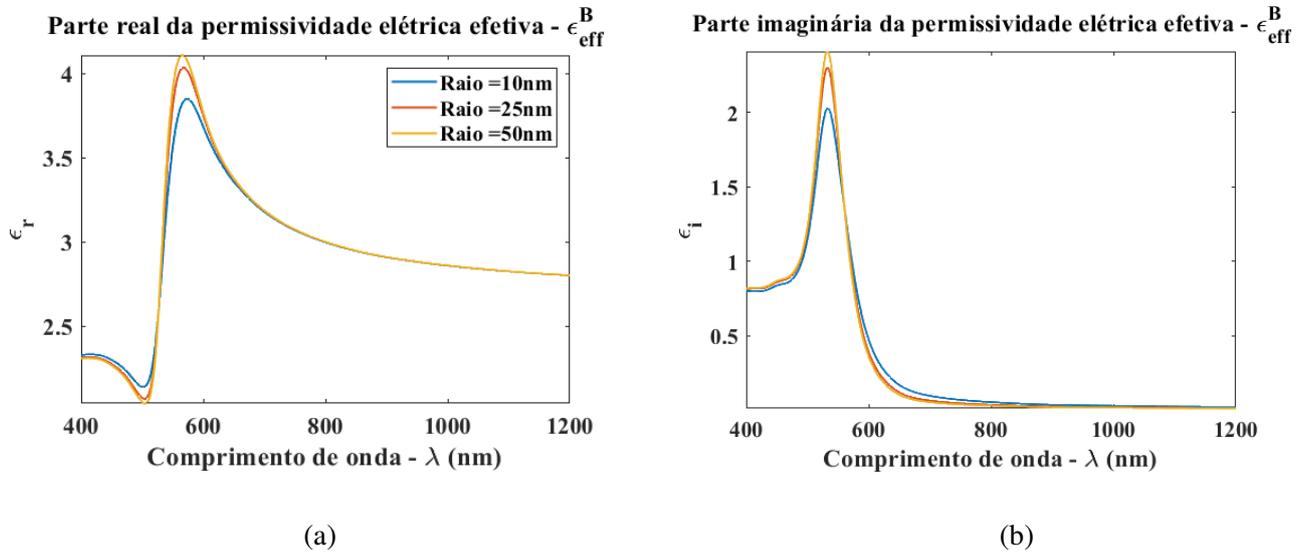
Fonte: Elaborado pela autora.

A partir das Figuras 11, 12 e 13, é possível observar o comportamento das partes real e imaginária da permissividade elétrica das nanopartículas de ouro em diferentes métodos e dimensões. As imagens (a) nas figuras mostram que a parte real da permissividade elétrica apresenta uma tendência decrescente com o aumento do comprimento de onda, independentemente do raio da nanopartícula. Por outro lado, a parte imaginária (b) revela uma variação mais significativa em relação ao comprimento de onda, especialmente para raios menores, indicando uma maior contribuição das perdas ópticas.

Os resultados ilustram que, enquanto o método 3 não demonstra sensibilidade aos diferentes tamanhos das nanopartículas, os métodos 1 e 2 apresentam valores similares de permissividade elétrica, confirmando uma boa concordância entre eles. Essas análises reforçam a relevância de considerar o impacto tanto do método utilizado quanto do tamanho das nanopartículas na otimização do desempenho dos sensores baseados em LSPR. Com isso, conclui-se que a escolha do método de cálculo e a caracterização detalhada das propriedades dielétricas das nanopartículas são cruciais para o desenvolvimento de sensores mais precisos e sensíveis, especialmente em aplicações que demandam alta resolução espectral.

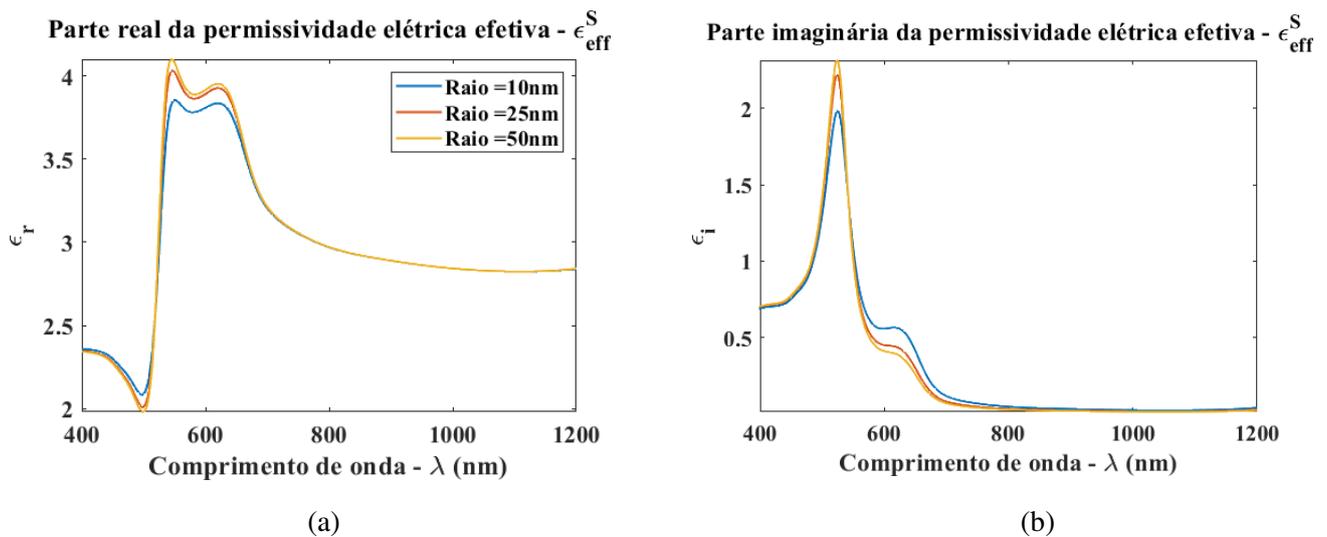
Assim, empregando os mesmos métodos 1, 2 e 3 no cálculo da permissividade efetiva, é possível notar a mudança dessa função, apresentadas nas Figuras 14, 15 e 16.

Figura 14: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica efetiva ϵ_{eff} com nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 1 (ϵ_{eff}^B).



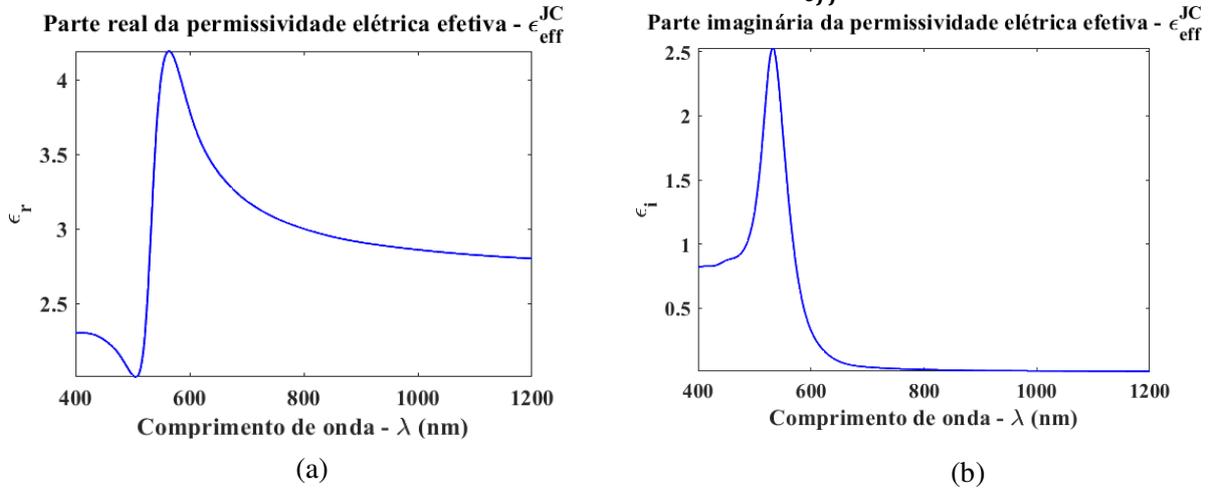
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 15: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica efetiva ϵ_{eff} com nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 2 (ϵ_{eff}^S).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16: Comportamento da parte real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica efetiva ϵ_{eff} com nanopartículas de ouro em função do raio, obtidas a partir do método 3 (ϵ_{eff}^{JC}).



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que, nos três métodos, há uma tendência geral de variação tanto na parte real quanto na imaginária da permissividade, com destaque para picos específicos em determinados comprimentos de onda. Isso ocorre pois o pico de absorbância da curva é altamente sensível ao índice de refração.

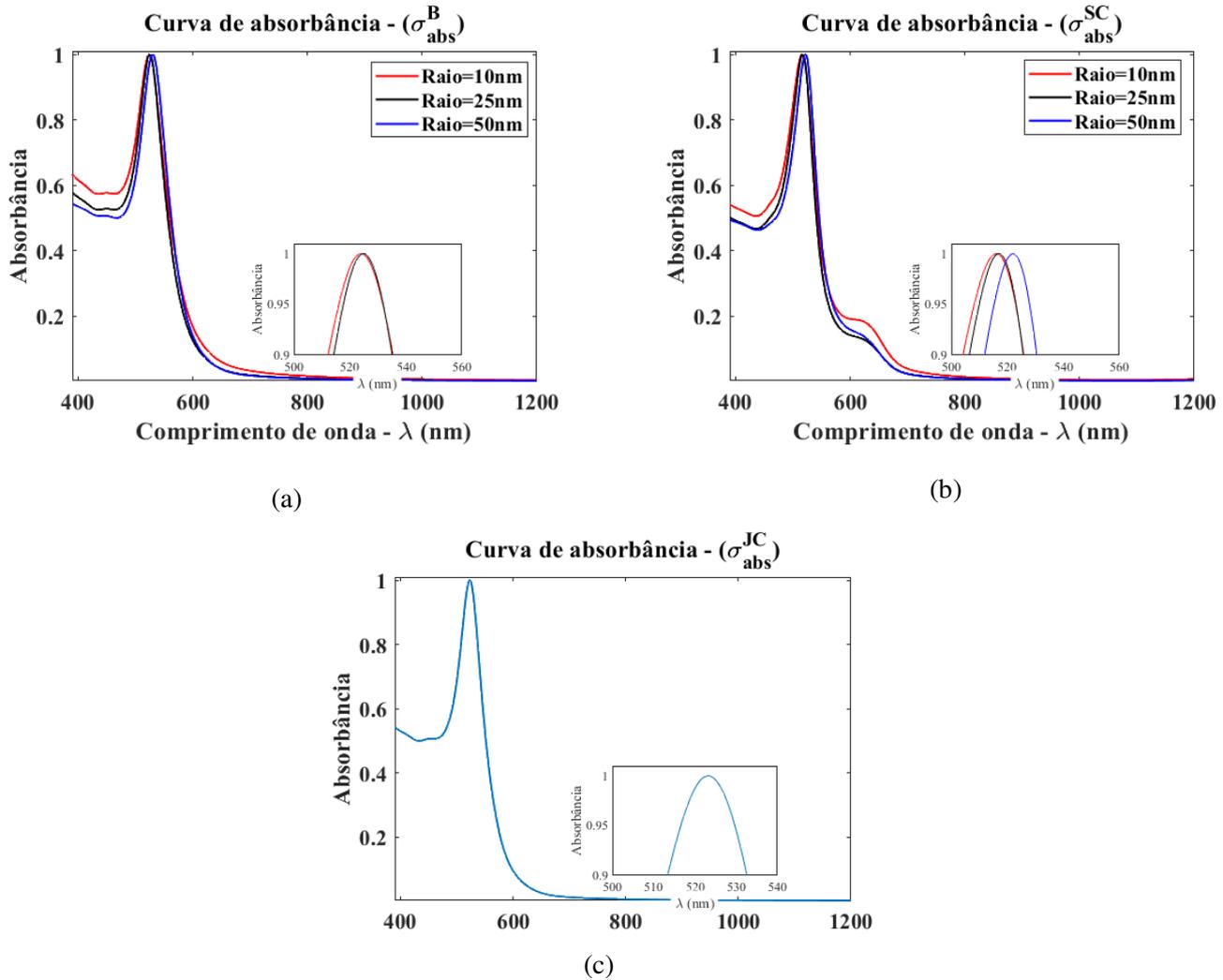
Ao considerar as nanopartículas envolvida em um ambiente aquoso, é possível incluir os valores da solução para calcular o coeficiente de absorção pela Teoria de Mie [65].

A Figura 17 apresenta as curvas de absorbância normalizadas, calculadas a partir das equações de Mie, considerando o meio aquoso ($n = 1,33$), utilizando os valores de permissividade encontrados para cada método previamente citado e variando o raio das NP. Na análise dos picos das curvas, observa-se que o comprimento de onda de absorbância muda de acordo com a variação do raio das nanopartículas. Esses dados fornecem subsídios valiosos para a escolha do método mais adequado e das dimensões ideais das nanopartículas, dependendo da aplicação pretendida em dispositivos sensoriais.

Percebe-se que, enquanto os métodos Battie e Scaffardi exibem comportamentos semelhantes, com uma leve variação no pico de absorbância entre os diferentes tamanhos de nanopartículas, o método Johnson e Christy destaca-se por apresentar picos mais definidos. Em cada ampliação das curvas, pode-se identificar a variação no comprimento

de onda de ressonância correspondente a cada tamanho de nanopartícula. O aumento do raio acarreta um pequeno deslocamento para a direita.

Figura 17: Curvas de absorvância obtidas pelas equações de Mie considerando os métodos de Battie e Scaffardi e Johnson e Christy, respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora.

Com base na análise da Tabela 5, pode-se observar que o aumento no raio da partícula provoca um deslocamento para comprimentos de onda maiores na ressonância. Esse mesmo comportamento é consistente em todos os métodos avaliados. A variação na permissividade elétrica da partícula em função do tamanho torna-se mais evidente nas curvas do coeficiente de reflexão. O intervalo dos comprimentos de onda correspondentes

à máxima absorção, em relação ao tamanho das partículas, apresenta valores muito próximos entre os métodos.

Tabela 5: Comprimento de onda de ressonância obtido pela permissividade elétrica calculado em função do raio da nanopartícula pelos três métodos discutidos.

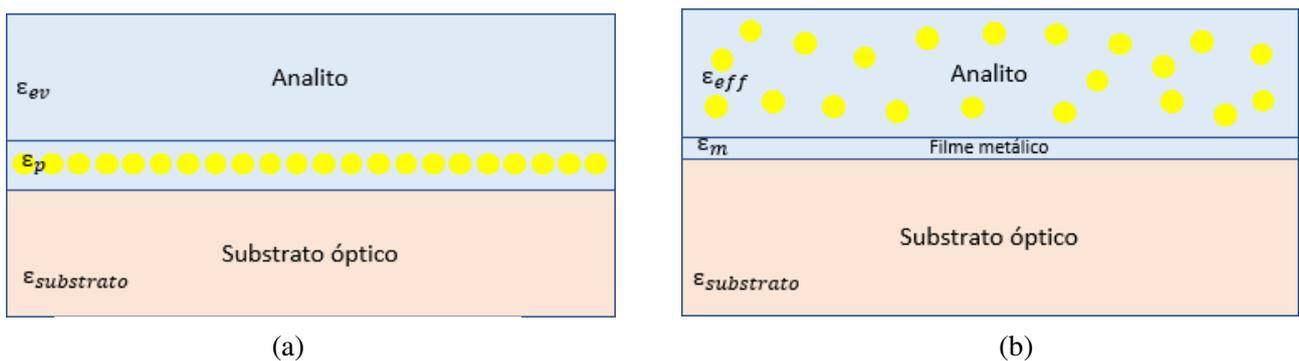
| Raio | Método 1 | Método 2 | Método 3 |
|-------|-----------|-----------|-----------|
| 10 nm | 523,80 nm | 515,70 nm | 523,80 nm |
| 25 nm | 524,60 nm | 517,30 nm | 523,80 nm |
| 50 nm | 530,30 nm | 522,20 nm | 523,80 nm |

Fonte: Elaborado pela autora.

5.2. Análise Computacional da Resposta Sensora LSPR

A partir da análise computacional para o sensor LSPR, será possível considerar duas formas de distribuição das nanopartículas: elas formando uma camada uniforme (Forma 1) ou distribuídas em uma concentração x de uma dada solução (Forma 2), sendo a primeira forma a permissividade variando somente em função do raio da nanopartícula. A Figura 18 ilustra a representação esquemática das condições simuladas.

Figura 18: Estrutura multicamada adotada para as condições simuladas da (a) camada uniforme e da (b) distribuição aleatória de nanopartículas em um meio.



Fonte: Elaborado pela autora.

As curvas SPR foram determinadas por meio das equações de Fresnel e os valores das permissividades elétricas das NP obtidos conforme o método de Battie [59], em função do raio. Sendo todas as análises realizadas com o transdutor operando no modo WIM, com um ângulo de incidência ($\theta = 68^\circ$), utilizando na estrutura multicamadas um

substrato de PMMA, um filme fino de ouro com espessura de 50 nm, depositado sobre o substrato, um feixe luminoso de intervalo espectral entre 700 a 1600 nm e considerando a variação do índice de refração do analito em meio aquoso entre 1,33 e 1,35 com passo de 0,005. Essa variação permite uma análise mais refinada observando como o sensor responde a pequenas mudanças no índice de refração. Na Tabela 6, estão alguns exemplos de substâncias que se referem aos índices de refração correspondentes e suas aplicações.

Tabela 6: Substâncias com índice de refração entre 1,33 e 1,35 e suas aplicações em sensores LSPR.

| Índice de Refração (n) | Substância | Referência | Aplicação |
|------------------------|--------------------------------|------------|---|
| 1,330 | Água | [66] | Padrão de referência em óptica e fluídos biológicos. |
| 1,335 | Soro fisiológico (NaCl 0,9%) | [67] | Sensores biomédicos para monitoramento de fluidos corporais. |
| 1,340 | Água do mar | [67] | Monitoramento ambiental de salinidade oceânica e detecção de contaminantes. |
| 1,345 | Solução aquosa de glicose (5%) | [68] | Sensores para controle de glicose em diagnósticos médicos. |
| 1,350 | Solução de sacarose (10%) | [68] | Controle de qualidade na indústria alimentícia e bebidas. |

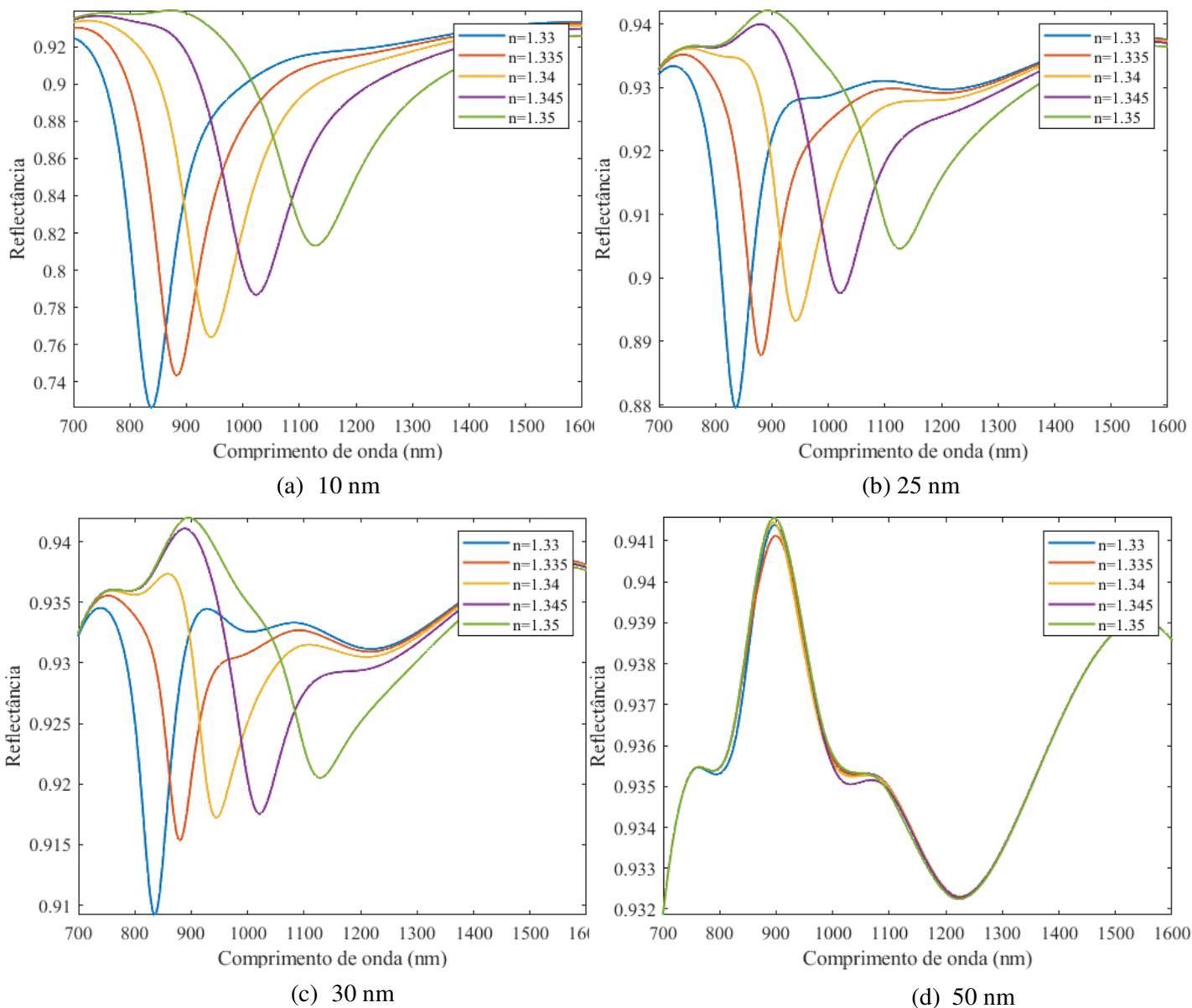
Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 19 foram consideradas esferas de raio 10, 25, 30 e 50 nm para ilustrar o comportamento da Forma 1.

Observa-se nas curvas que embora haja o deslocamento espectral conforme o índice de refração varia e os afundamento da curva de ressonância são definidos, a profundidade deles diminui à medida que o raio da partícula aumenta, se afastando do nível preferível de menor reflectividade para um sensor SPR. Em raios acima de 30 nm, a curva indica uma maior dispersão e menor precisão nos resultados.

Dessa forma, os resultados utilizando a Forma 1 não são satisfatórios para o estudo da reflectividade.

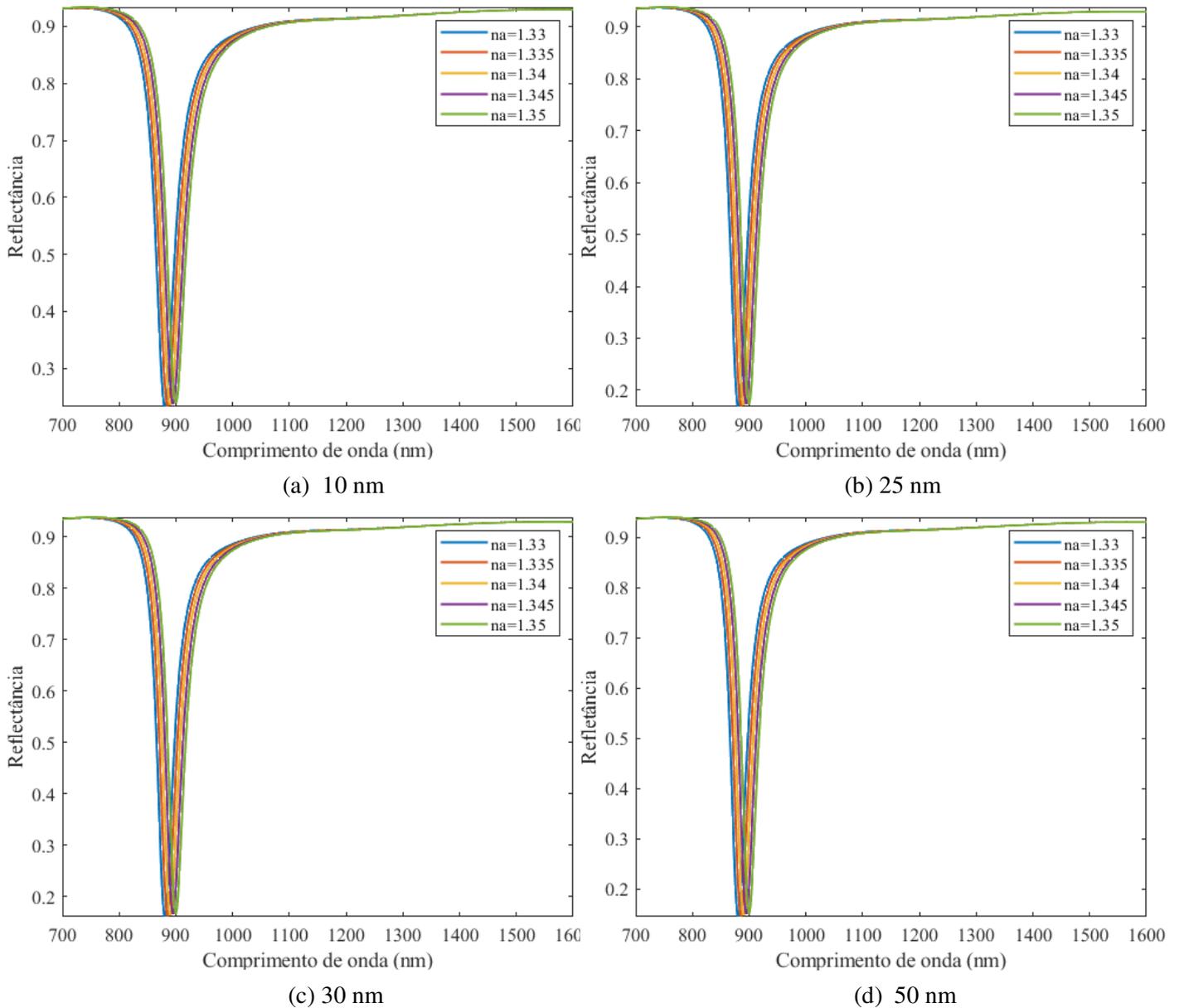
Figura 19: Curvas de reflectância considerando a camada uniforme de nanopartículas de raios (a) 10, (b) 25, (c) 30 e (d) 50 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

Já na Figura 20, as NP estão dispostas em uma fração de volume ($f_v = 0,15$) da solução junto ao meio envolvente, Forma 2. Considerando as mesmas condições anteriores, agora a permissividade não varia apenas só em função do raio da nanopartícula, mas também do índice de refração efetivo da solução. É visto um alto índice de refletividade em contrapartida da forma anterior e uma curva mais estreita, o que melhora a precisão na detecção de pequenas variações no índice de refração.

Figura 20: Curvas de reflectância considerando a fração de volume no meio envolvente de nanopartículas de raios (a) 10, (b) 25, (c) 30 e (d) 50 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

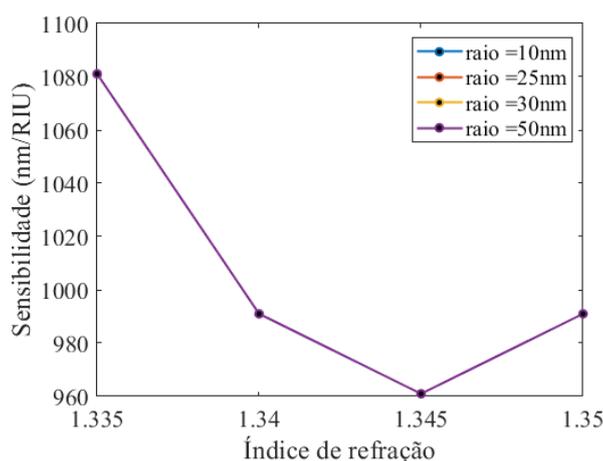
As curvas apresentam vales bem definidos, e o deslocamento espectral para a direita, com o aumento do índice de refração do meio, é perceptível, como esperado. A distribuição efetiva das nanopartículas (Forma 2) reduz a largura do afundamento da curva de ressonância, melhorando a precisão do sensor. Foi considerada a fração de volume em 0,15. O comportamento é comum independentemente do tamanho que elas foram consideradas. Dessa forma, o deslocamento do afundamento confirma a eficiência do sensor na detecção de pequenas variações no índice de refração.

A partir dos dados obtidos, é possível fazer uma análise do desempenho desses sensores, validando-os por meio de alguns parâmetros como citado na Seção 4.3. As simulações para investigar o desempenho do sensor foram realizadas utilizando o software MATLAB.

Para analisar o desempenho, com as curvas de refletividade da Figura 21 e Figura 22, foram calculados os valores da sensibilidade e fator de qualidade para o sensor LSPR.

Na Figura 21, é ilustrado o valor da sensibilidade das curvas em função do índice de refração para diferentes raios das NP de ouro. Elas seguem a mesma tendência, indicando que a relação entre sensibilidade e índice de refração é mais influenciada pelas propriedades do meio do que pelo tamanho das nanopartículas.

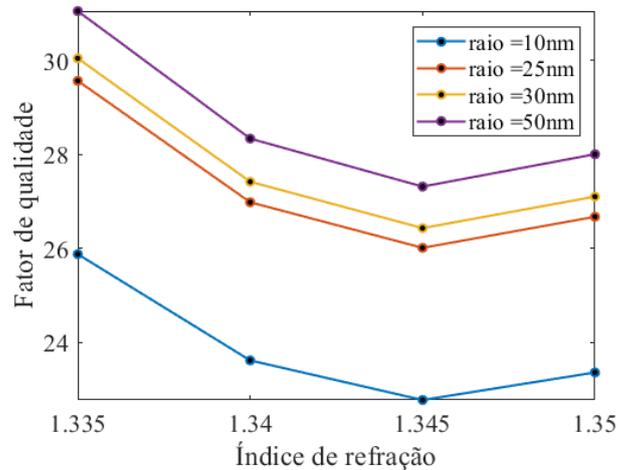
Figura 21: Variação da sensibilidade considerando o meio efetivo e a variação dos raios das nanopartículas.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 22 mostra os valores do fator de qualidade das curvas em função do índice de refração para o intervalo de raio considerados.

Figura 22: Fator de qualidade considerando o meio efetivo e a variação dos raios das nanopartículas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Como visto na Equação (13), a fração de volume do meio efetivo é considerada no cálculo da permissividade. Para investigar a sua influência na solução, foi realizada a simulação da variação da fração de volume na faixa entre 0,11 e 0,14 com o passo de 0,01. Mantendo o mesmo intervalo do índice de refração e considerando NP de 20 nm, a Figura 23 mostra o resultado de cada fração de volume.

A variação da fração de volume no cálculo da permissividade efetiva impacta diretamente o comportamento óptico do sensor LSPR, influenciando a posição do afundamento da curva de ressonância. De acordo com as imagens, conforme a f_v aumenta de 0,11 a 0,14, observa-se um *redshift*, indicando um aumento na permissividade efetiva do meio. Esse comportamento é esperado, uma vez que a introdução de mais partículas metálicas na matriz dielétrica altera a resposta óptica do sistema, conforme previsto pelos modelos de mistura efetiva, como Maxwell-Garnett [58].

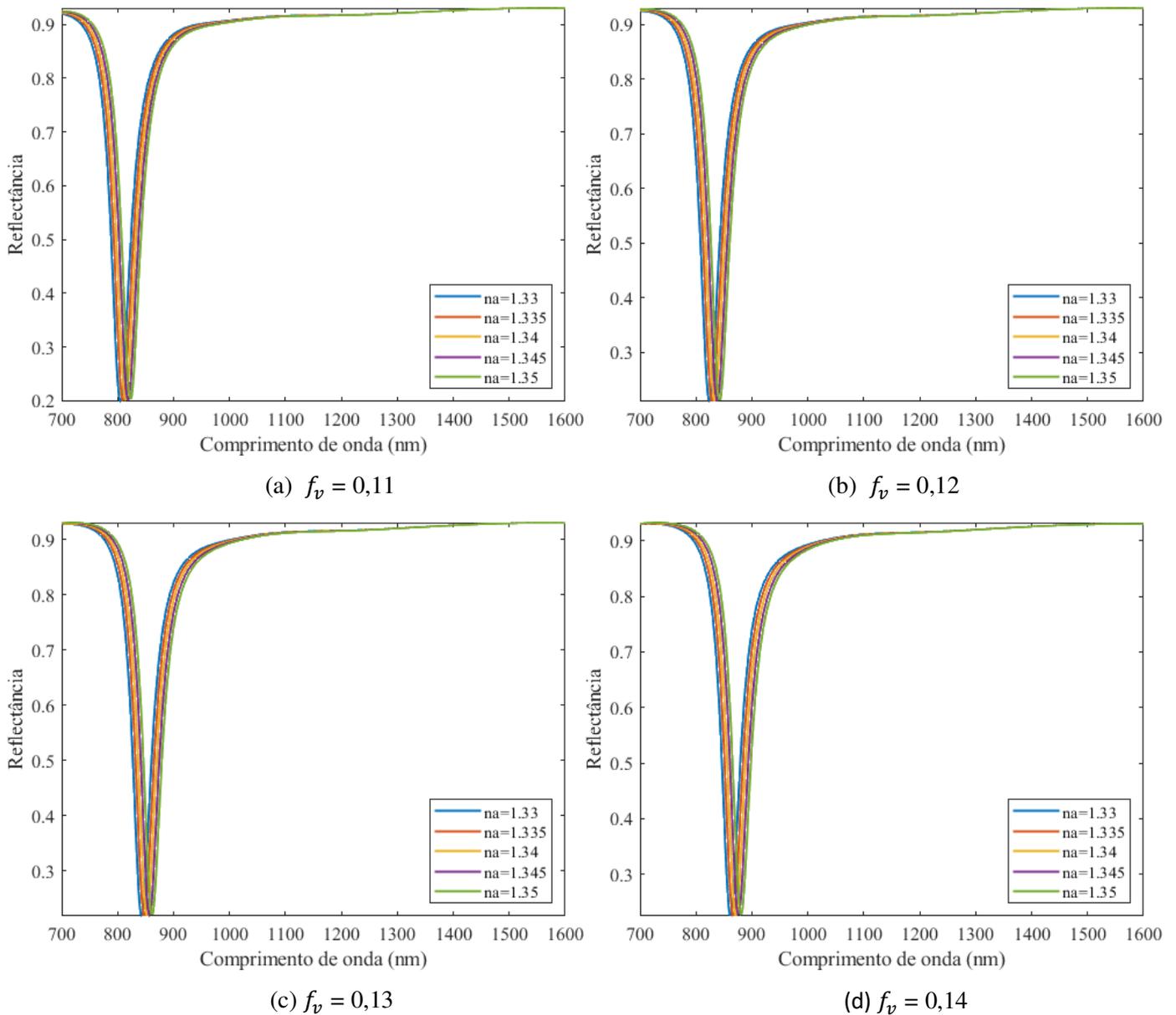
Na Figura 23, enquanto que na fração de volume de 0,11 o deslocamento ficou entre 820-830 nm, as curvas com a fração de 0,14 ficou entre 880-890 nm.

Além disso, o FWHM das curvas permanece estável, sugerindo que a precisão espectral do sensor não é comprometida pela variação da fração de volume. Essa estabilidade é um indicativo de que a configuração do sensor mantém sua seletividade e capacidade de detecção, mesmo com o aumento da concentração de nanopartículas.

Inicialmente, a análise da fração de volume foi realizada considerando nanopartículas de 20 nm (raio = 10 nm). No entanto, para ampliar a investigação sobre o

impacto do tamanho das nanopartículas no desempenho do sensor, foi realizada uma segunda análise considerando nanopartículas de 50 nm (raio = 25 nm). Essa comparação permite avaliar como o aumento do tamanho influencia na sensibilidade, no deslocamento espectral e na qualidade do sinal refletido.

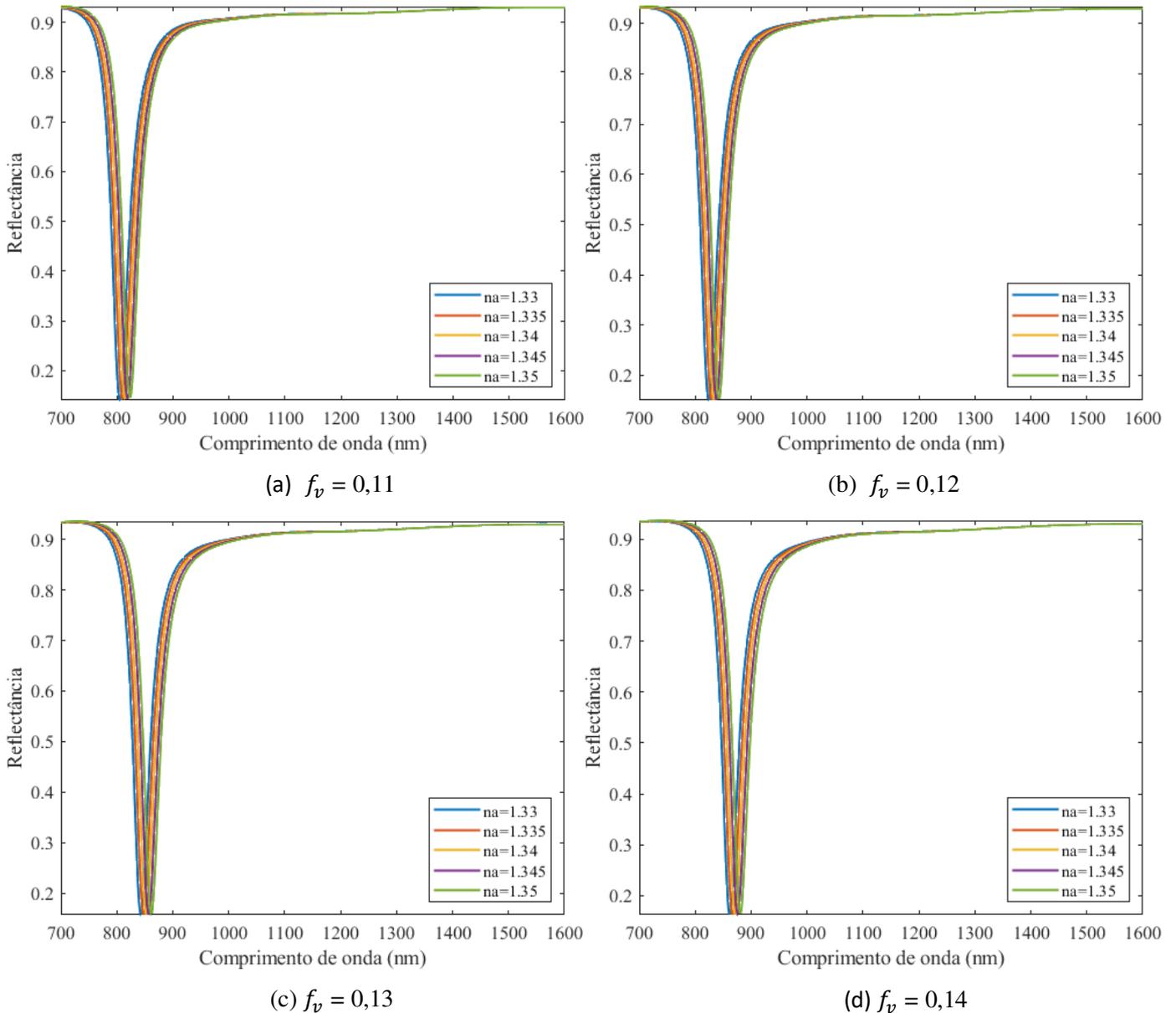
Figura 23: Curvas de reflectância considerando um meio efetivo, a solução com nanopartículas de 20 nm e fração de volume variando entre (a) 0,11, (b) 0,12, (c) 0,13 e (d) 0,14.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após a análise das nanopartículas de 20 nm, foram conduzidas simulações considerando nanopartículas de 50 nm para avaliar o impacto do aumento do tamanho na resposta do sensor. A seguir, são apresentados os resultados e suas implicações no desempenho do sensor. A Figura 24 apresenta essas novas curvas de reflectância.

Figura 24: Curvas de reflectância considerando um meio efetivo, a solução com nanopartículas de 50 nm e fração de volume variando entre (a) 0,11, (b) 0,12, (c) 0,13 e (d) 0,14.



Fonte: Elaborado pela autora.

As curvas de reflectância para as NP de 50 nm seguem o mesmo comportamento das de 20 nm, há um deslocamento espectral gradual conforme o índice de refração

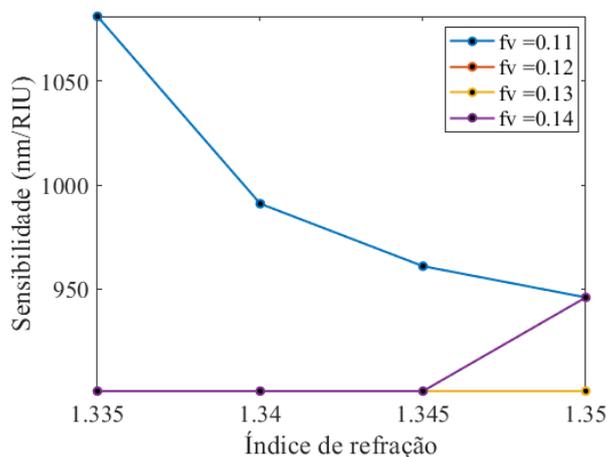
aumenta, indicando que os sensores respondem como esperado. Ademais, a profundidade dos afundamentos não sofreu alterações drásticas, o que sugere que ambos os tamanhos de nanopartículas são sensíveis às variações do meio.

Os resultados indicam que a variação da fração de volume das nanopartículas apresenta um impacto relativamente pequeno nos afundamentos das curvas de ressonância. A diferença nos comprimentos de onda observados entre diferentes frações de volume é sutil, o que sugere que, dentro da faixa analisada, essa alteração não gera mudanças significativas na curva de reflectância.

Apesar das diferentes configurações representadas nas Figuras 20, 23 e 24, observa-se que as curvas de reflectância resultantes apresentam variações visuais muito sutis, com deslocamentos mínimos nos pontos de ressonância. Porém, é confirmada pelos valores quantitativos de sensibilidade apresentados nas Figuras 21, 25 e 27, os quais evidenciam que houve, de fato, variações relevantes na resposta óptica do sensor em função da fração de volume e do tamanho das nanopartículas.

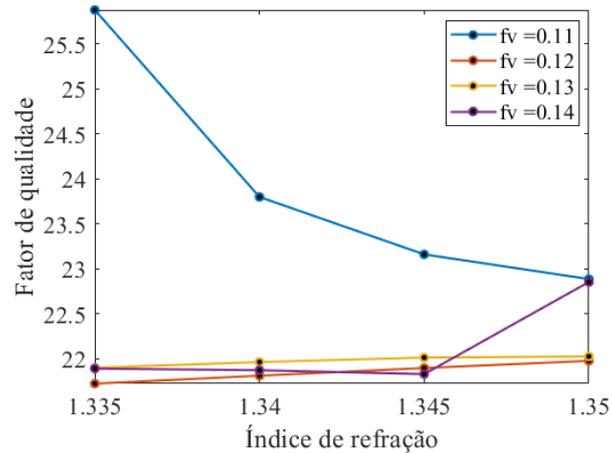
Considerando a variação da fração de volume na solução também foram calculadas a sensibilidade e fator de qualidade como mostra as Figuras 25 e 26.

Figura 25: Variação da sensibilidade das curvas LSPR de 20 nm para diferentes frações de volumes.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 26: Fator de qualidade das curvas LSPR de 20 nm para diferentes frações de volumes.



Fonte: Elaborado pela autora.

Coincidindo com a sensibilidade, o comportamento do fator de qualidade segue o mesmo comportamento. Ambos os gráficos apresentam um comportamento não linear independentemente do tamanho da partícula utilizada.

De acordo com a Figura 25, a sensibilidade atinge valores superiores com frações de volume de 0,11, para os demais resultados foram em torno de 900 nm/RIU.

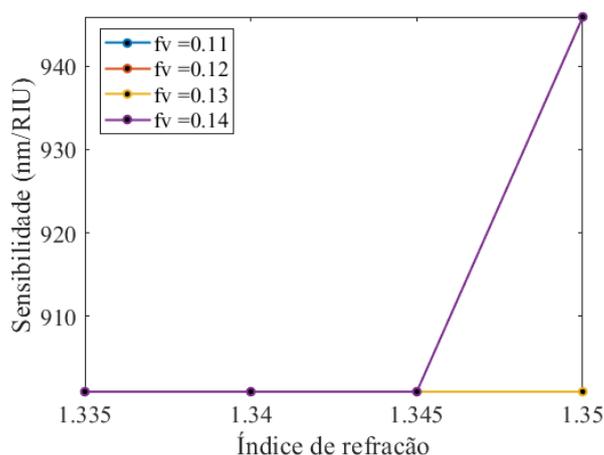
Já na Figura 26, em 0,11, o fator de qualidade inicia em um valor alto (25,5) e diminui acentuadamente até atingir um valor mínimo em $n = 1,345$, seguido por uma recuperação em $n = 1,35$. Para frações de volume maiores (0,12, 0,13 e 0,14) o Q_f mantém-se relativamente estável, variando entre 22 e 23, indicando uma menor influência do índice de refração nessas condições.

Os resultados indicam que a fração de volume impacta diretamente a resposta do sensor SPR, tanto em termos de qualidade do afundamento da curva de ressonância quanto na sensibilidade à variação do índice de refração.

Além dos resultados obtidos para partículas de 20 nm, também foi analisado o comportamento do sensor utilizando NP de 50 nm. A inclusão desses dados visa verificar se a tendência observada nas análises anteriores se mantém para tamanhos maiores e se há um impacto significativo no fator de qualidade e na sensibilidade do sensor.

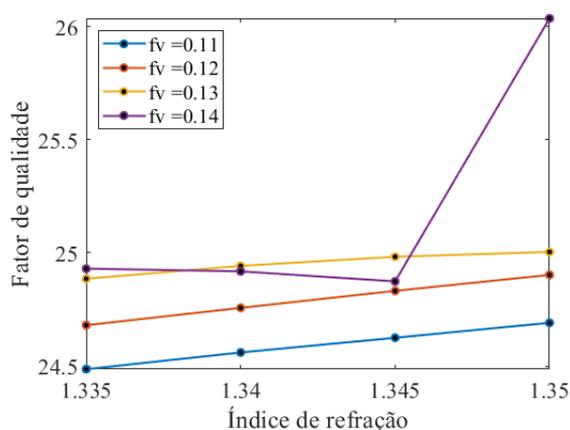
As Figuras 27 e 28 ilustram a variação da sensibilidade e o fator de qualidade para as nanopartículas de 50 nm.

Figura 27: Variação da sensibilidade das curvas LSPR de 50 nm para diferentes frações de volumes.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 28: Fator de qualidade das curvas LSPR de 50 nm para diferentes frações de volumes.



Fonte: Elaborado pela autora.

A avaliação da sensibilidade do sensor revelou que o deslocamento espectral aumentou proporcionalmente ao índice de refração do meio para ambas as dimensões de nanopartículas analisadas. No entanto, para nanopartículas de 50 nm, a resposta foi mais pronunciada em frações de volume elevadas, especialmente em $f_v = 0,14$. Esse comportamento sugere que o aumento do tamanho da nanopartícula intensifica a interação plasmônica, tornando o sensor mais responsivo às variações no meio dielétrico. Esse efeito ocorre porque nanopartículas maiores possuem um volume efetivo maior, aumentando a interação entre os elétrons livres da superfície e o meio circundante. Dessa

forma, sensores baseados em nanopartículas de 50 nm são mais adequados para aplicações que demandam alta sensibilidade em frações de volume mais baixas, como a detecção de biomarcadores em baixas concentrações ou o monitoramento ambiental de substâncias químicas em pequenas quantidades.

Por outro lado, a análise do fator de qualidade demonstrou que nanopartículas menores (20 nm) exibem afundamentos mais estreitos e bem definidos, conferindo maior seletividade ao sensor. O Q_f aumentou gradualmente com a fração de volume para ambos os tamanhos, mas de forma mais expressiva nas nanopartículas de 20 nm, indicando que sensores menores são mais eficazes em medições de alta precisão, onde a distinção entre diferentes índices de refração precisa ser bem resolvida. No entanto, o aumento abrupto do fator de qualidade para nanopartículas de 50 nm em $f_v = 0,14$ pode estar associado a efeitos de acoplamento plasmônico, onde as interações entre nanopartículas próximas ampliam a intensidade do sinal e a definição do afundamento da curva de ressonância. Esse fenômeno sugere que, sob determinadas condições, partículas maiores podem atingir uma melhoria significativa na resolução espectral, desde que a fração de volume seja otimizada para evitar perdas na nitidez do sinal.

Os resultados indicam que, para os valores de fração de volume e índice de refração analisados, as nanopartículas de 20 nm apresentaram um deslocamento espectral mais expressivo em comparação às de 50 nm. Considerando que sensores LSPR dependem da variação da posição do vale para detectar mudanças no meio dielétrico, esse comportamento sugere que, dentro desta configuração, nanopartículas menores podem ser mais eficientes para aplicações que exigem maior sensibilidade espectral. Além disso, o impacto limitado da fração de volume na reflectância reforça que o tamanho da nanopartícula desempenha um papel central na otimização do sensor. Dessa forma, para maximizar a resposta do sistema dentro dos parâmetros estudados, as nanopartículas de 20 nm mostraram-se mais vantajosas.

Neste capítulo, foram apresentados os resultados das simulações numéricas realizadas. As análises evidenciaram o impacto significativo do raio da nanopartícula e da fração de volume na posição do afundamento da curva de ressonância, sensibilidade espectral e fator de qualidade dos sensores LSPR.

6. Conclusão

Este trabalho apresentou uma análise computacional de sensores ópticos baseados na Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (LSPR), utilizando nanopartículas de ouro para aprimoramento da sensibilidade e seletividade desses dispositivos. A pesquisa foi conduzida com base em simulações numéricas, explorando a influência de diferentes fatores, como o raio das nanopartículas, a permissividade elétrica efetiva do meio e os métodos de cálculo da ressonância plasmônica.

Os resultados foram simulados computacionalmente pelo MATLAB e mostram as curvas dos coeficientes de absorção normalizadas e os comprimentos de onda de pico das nanopartículas para cada método analisado.

Além disso, os resultados obtidos demonstraram que a escolha adequada do tamanho das nanopartículas e do meio dielétrico influencia significativamente o comportamento óptico do sensor. A análise comparativa dos métodos de Battie, Scaffardi e Johnson & Christy mostrou que a permissividade elétrica das nanopartículas varia com a dimensão e pode ser ajustada para otimizar a resposta sensora. Além disso, verificou-se que sensores baseados em nanopartículas imersas no analito (meio efetivo) apresentaram melhor desempenho em termos de sensibilidade espectral e qualidade do afundamento da curva de ressonância, quando comparados à configuração de camada uniforme.

A investigação da fração de volume das nanopartículas na solução também demonstrou que pequenas variações na concentração podem impactar diretamente a posição do afundamento da curva de ressonância e, conseqüentemente, a capacidade de detecção do sensor. Esse comportamento foi evidenciado pelas curvas analisadas, onde a fração de volume de 0,14 apresentou um deslocamento espectral mais significativo, indicando que a concentração de nanopartículas deve ser cuidadosamente ajustada conforme a aplicação desejada.

A análise das curvas de sensibilidade e do fator de qualidade evidenciou que sensores contendo nanopartículas menores apresentaram vales mais estreitos e alta seletividade, tornando-os ideais para diagnósticos biomédicos de alta precisão. A análise comparativa entre nanopartículas de 20 nm e 50 nm demonstrou que, enquanto as menores apresentam melhor resolução espectral, as maiores proporcionam um aumento mais significativo na sensibilidade do sensor, especialmente em frações de volume elevadas. Essa observação sugere que a escolha do tamanho ideal deve ser baseada na

aplicação desejada: nanopartículas menores para sensores mais seletivos e nanopartículas maiores para sensores com alta resposta a variações no índice de refração.

Apesar dos avanços apresentados, algumas limitações foram identificadas. A modelagem numérica utilizada baseia-se em aproximações teóricas que podem divergir ligeiramente dos resultados experimentais. Assim, futuros estudos podem explorar a validação experimental desses sensores, bem como otimizações na escolha dos materiais e geometrias das nanopartículas para maximizar a sensibilidade e confiabilidade dos dispositivos.

Como perspectivas futuras, sugere-se a ampliação da investigação para outras configurações de nanopartículas, como *nanorods* ou *nanoshells*, que podem oferecer um controle ainda maior sobre as propriedades ópticas do sensor. Além disso, a integração dos sensores LSPR com sistemas de leitura portáteis e dispositivos microfluídicos pode permitir o desenvolvimento de biossensores de alta precisão para detecção de biomarcadores específicos, diagnóstico precoce de doenças e monitoramento de agentes poluentes no meio ambiente.

Portanto, a presente dissertação contribui para o avanço da compreensão e aplicação dos sensores baseados em LSPR, demonstrando sua relevância na nanotecnologia e no desenvolvimento de dispositivos de alta sensibilidade para diversas áreas do conhecimento. Espera-se que as descobertas aqui apresentadas possam servir de base para futuras pesquisas e inovações tecnológicas na área de sensores ópticos.

Trabalhos Publicados

B. L. S. B. Carvalho, A. A. Melo, A. M. N. Lima, R. M. S. Cruz, and C. S. Moreira. Computational Analysis of Optical Sensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance Using Gold Nanoparticles. *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*, 2025, Chemnitz, Germany.

B. L. S. B. Carvalho; R. M. S. Cruz; C. S. Moreira.; A. M. N. Lima. Análise Computacional de Sensores Ópticos Baseados na Ressonância de Plásmos de Superfície Localizada Utilizando Nanopartículas de Ouro. Mostra de Meninas Cientistas. In: V Simpósio de Pesquisa, Inovação e Pós-Graduação do IFPB, 2024, Cabedelo – PB.

Referências Bibliográficas

- [1] X. Xin, N. Zhong, Q. Liao, Y. Cen, R. Wu, and Z. Wang, High sensitivity four layer polymer fiber-optic evanescent wave sensor, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 91, pp. 623–628, May 2017.
- [2] Q. Wang, J.-Y. Jing, and B.-T. Wang, Highly sensitive SPR biosensor based on graphene oxide and staphylococcal protein a co-modified TFBG for human IgG detection, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 68, no. 9, pp. 3350–3357, Sep. 2019.
- [3] Vikas, and R K Verma. Sensitivity Enhancement of a Lossy Mode Resonance Based Tapered Fiber Optic Sensor with an Optimum Taper Profile. *Journal of Physics. D, Applied Physics* 51.41 (2018).
- [4] Santos, Jacqueline Ferreira Leite; Santos, Marcos José Leite; Thesing, Anderson; Tavares, Fabiele; Griep, Jordana; Rodrigues, Marcos Renan Flores. Ressonância de Plásmon de Superfície Localizado e Aplicação em Biossensores e Células Solares. *Química Nova*, v. 39, n. 9, p. 1098-1111, 2016.
- [5] Louis, Catherine; Pluchery, Olivier. Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology. Singapore, SG: World Scientific, 2012.
- [6] Kvasnicka, P.; Homola, J. Optical sensors based on spectroscopy of localized surface plasmons on metallic nanoparticles: sensitivity considerations. *Biointerphases, AVS*, v. 3, n. 3, p. FD4–FD11, 2008.
- [7] Jatschka, J.; Dathe, A.; Csáki, A.; Fritzsche, W.; Stranik, O. Propagating and localized surface plasmon resonance sensing a critical comparison based on measurements and theory. *Sensing and bio-sensing research, Elsevier*, v. 7, p. 62–70, 2016.
- [8] Takemura, Kenshin. Surface Plasmon Resonance (SPR)- and Localized SPR (LSPR)-Based Virus Sensing Systems: Optical Vibration of Nano- and Micro-Metallic Materials for the Development of Next-Generation Virus Detection Technology. *Biosensors (Basel)*, vol. 11, no. 8, p. 250, 2021.
- [9] Maier, Stefan Alexander. Plasmonics:fundamentals and applications. New York, NY: Springer Science & Business Media, 2007.
- [10] Silva, T. B. Caracterização de Nanopartículas Metálicas para a Construção de Sensores Ópticos, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Instituto Federal da Paraíba, 2019.
- [11] Yano, Ta., Kajisa, T., Ono, M. et al. Ultrasensitive detection of SARS-CoV-2 nucleocapsid protein using large gold nanoparticle-enhanced surface plasmon resonance. *Sci Rep* 12, 1060 (2022).
- [12] Parsoua A. Sohi, Paramjot Singh, Mojtaba Kahrizi, Localized surface plasmon resonance biosensor designed for high refractive index volatile organic compound (VOC) biomarkers detection in visible spectrum, *Optik, Volume* 257, 2022.
- [13] Rodrigues, E. P. Projeto de sensores ópticos baseados em plásmos localizados e de superfície, Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande - Campus de Campina Grande, 2022.

- [14] Haes AJ, Chang L, Klein WL, Van Duyne RP. 2005. Detection of a biomarker for Alzheimer's disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor. *J. Am. Chem. Soc.* 127:2264–71.
- [15] Haes AJ, Stuart DA, Nie SM, Van Duyne RP. 2004. Using solution-phase nanoparticles, surface-confined nanoparticle arrays and single nanoparticles as biological sensing platforms. *J. Fluoresc.* 14:355–67.
- [16] Cennamo, N.; Pesavento, M.; Lunelli, L.; Vanzetti, L.; Pederzoli, C.; Zeni, L.; Pasquardini, L. An easy way to realize spr aptasensor: A multimode plastic optical fiber platform for cancer biomarkers detection. *Talanta*, Elsevier, v. 140, p. 88–95, 2015.
- [17] M. Moznuzzaman, MR Islam e I. Khan, Efeito da variação da espessura da camada na sensibilidade: um sensor baseado em SPR para detecção de formalina, *Sens. Bio-Sensing Res*, vol. 32 de junho de 2021.
- [18] M. Moznuzzaman, MR Islam, MB Hossain e IM Mehedi, Modelagem de sensor SPR altamente aprimorado para detecção de formalina, *Resultados Phys*, vol. 16 de março de 2020.
- [19] Lee, K. S.; El-Sayed, M. A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 39, p. 19220–19225, 2006.
- [20] Garcia, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 28, p. 283001, 2011.
- [21] Lin, Hsing-Ying; Huang, Chen-Han; Cheng, Gia-Ling; Chen, Nan-Kuang; Chui, Hsiang-Chen. Tapered optical fiber sensor based on localized surface plasmon resonance. *Optics Express*, Optical Society of America, v. 20, n. 19, p. 21693–21701, 2012.
- [22] Kazuma, Emiko; Tatsuma, Tetsu. Localized surface plasmon resonance sensors based on wavelength-tunable spectral dips. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 4, p. 2397–2405, 2014.
- [23] Chen, Hsiang-Yu; Chen, Shu-Hui; WU, Chia-Hua. Local Refractive Index Sensitivity of Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 128, n. 3, p. 1355–1363, 2024.
- [24] Rani, Mahima; Sharma, Navneet K; Sajal, Vivek. Localized surface plasmon resonance based fiber optic sensor with nanoparticles. *Optics Communications*, Elsevier, v. 292, p. 92–100, 2013.
- [25] Fan, Zeng; Luo, Yi; GU, Min. Numerical Study on the Surface Plasmon Resonance Tunability of Spherical and Non-Spherical Core-Shell Dimer Nanostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 50, n. 44, p. 445103, 2017.
- [26] Bradley, Zoe; Cunningham, David; Bhalla, Nikhil. Refractive Index-Modulated LSPR Sensing in 20–120 nm Gold and Silver Nanoparticles: A Simulation Study. *ECS Sensors Plus*, [S. l.], v. 2, n. 4, p. 043402, nov. 2023.
- [27] Farooq, S.; Wali, F.; Zzell, D. M.; DE Araujo, R. E.; Rativa, D. Optimizing and Quantifying Gold Nanospheres Based on LSPR Label-Free Biosensor for Dengue Diagnosis. *Polymers (Basel)*, Basel, v. 14, n. 8, p. 1592, 14 abr. 2022.

- [28] Santos, A. M. et al. Computational investigation of plasmonic sensors based on gold nanoparticles using Mie theory and effective medium approach. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 224, p. 30–38, 2016.
- [29] Jatschka, J. et al. Label-free biosensing based on low-cost nanoplasmonic sensing plates fabricated by injection molding and thin film coating. *ACS Sensors*, v. 1, n. 9, p. 1101–1107, 2016.
- [30] Gupta, B. D.; Verma, R. K. Surface plasmon resonance-based fiber optic sensors: Principle, probe designs, and some applications. *Journal of Sensors*, v. 2009, 2009.
- [31] Iliarík, Marek; Vaisocherová, Hana; Homola, Jiří. Surface plasmon resonance biosensing. In: *Biosensors and Biodetection*. New York, NY: Humana Press, 2009. p. 65–88.
- [32] Rodrigues, Eloise dos Passos; Oliveira, Leiva Casemiro; Silva, Maria Lais; Moreira, Cleumar da Silva; LIMA, Antonio Marcus Nogueira. Surface plasmon resonance sensing characteristics of thin copper and gold films in aqueous and gaseous interfaces. *IEEE Sensors Journal*, v. 20, n. 14, p. 7701–7710, 2020.
- [33] Chen, Chen, and Junsheng Wang. "Optical Biosensors: An Exhaustive and Comprehensive Review." *Analyst (London)* 145.5 (2020): 165-628.
- [34] T. B. d. Silva, A. A. d. Melo, C. d. S. Moreira and R. M. S. Cruz, "Computational analysis of nanoparticles for the construction of nanosensors based on localized surface plasmon resonance," 2019 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), Auckland, New Zealand, 2019, pp. 1-5.
- [35] Q. Wang et al., "High Sensitivity Coreless Fiber Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Au Nano Biconical Particles," in *IEEE Sensors Journal*, vol. 22, no. 1, pp. 256-263, 1 Jan, 2022.
- [36] Toderas, Felicia; Baia, Monica; Baia, Lucian; Astilean, Simion. Controlling gold nanoparticle assemblies for efficient surface-enhanced raman scattering and localized surface plasmon resonance sensors. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 18, n. 25, p. 255702, 2007.
- [37] Xu, Ya, et al. "Ω-Shaped Fiber-Optic Probe-Based Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor for Real-Time Detection of Salmonella Typhimurium." *Analytical Chemistry (Washington)*, vol. 90, no. 22, 2018, pp. 13640–13646.
- [38] Zhang, Qiang, et al. "Fiber Surface Modification Technology for Fiber-Optic Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors." *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 12, no. 3, 2012, pp. 2729–2741.
- [39] SN Syed Nor, NS Rasanang, S. Karman, WSWK Zaman, SW Harun e H. Arof, A Review: Surface Plasmon Resonance-Based Biosensor for Early Screening of SARS-CoV2 Infection, in *IEEE Access*, vol. 10, pp. 1228-1244, 2022.
- [40] Yasin Kaya, Sencer Ayas, Ahmet Emin Topal, Hasan Guner, Aykutlu Dana, Sensitivity comparison of localized plasmon resonance structures and prism coupler, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 191, pp. 516-521, 2014.
- [41] Santos, Jacqueline Ferreira Leite et al. Localized surface plasmon resonance applied to biosensors and solar cells. *Química Nova*, v. 39, p. 1098-1111, 2016.

- [42] Willets, Katherine A.; Van Duyne, Richard P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 58, p. 267-297, 2007.
- [43] Huang, X.; EL-Sayed, M. A. Gold nanoparticles: optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of advanced research*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 13–28, 2010.
- [44] Kinnear, C., et al. (2017). Form Follows Function: Nanoparticle Shape and Its Implications for Nanomedicine. *Chemical Reviews*, 117(15), 11476-11521
- [45] Holanda, Gyselle. ConSciência (Farmácia UFRJ). Ouro, nanotecnologia e os vitrais medievais. Disponível em: <<https://conscienciaufrj.wordpress.com/2015/11/21/ouro-nanotecnologia-e-os-vitrais-medievais/>> - Acesso em 14/03/2023.
- [46] Petryayeva, Eleonora, and Ulrich J. Krull. “Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing—A Review.” *Analytica Chimica Acta*, vol. 706, no. 1, 2011, pp. 8–24.
- [47] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677.
- [48] Link, S., & El-Sayed, M. A. (1999). Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(21), 4212-4217.
- [49] Parveen, Rashida. Synthesis and optical properties of gold nanoparticles: influence of the medium. 2017. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [50] Liz-Marzán, Luis M. Nanometals: Formation and Color. *Materials Today*, v. 9, n. 3, p. 26-31, 2006.
- [51] Gachard, E.; Remita, H.; Khatouri, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Belloni, J. Radiation-induced and chemical formation of gold clusters. *New J. Chem.*, v. 22, p. 1257-1265, 1998.
- [52] Tu, M.; Sun, T.; Grattan, K. Optimization of gold-nanoparticle-based optical fibre surface plasmon resonance (spr)-based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 164, n. 1, p. 43–53, 2012.
- [53] Turkevich, John., Peter Cooper Stevenson and James Hillier. “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold.” *Discussions of The Faraday Society* 11 (1951): 55-75.
- [54] Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R.; *J. Chem. Soc Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system. Chem. Commun.* 1994, 0, 801.
- [55] Silva, A. A. Síntese e Estabilização de Nanopartículas de Ouro para fins Biotecnológicos e Cosméticos, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2018.

- [56] Hanzic, N.; Jurkin, T.; Maksimovic, A.; Gotic, M. The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 106, p. 77-82, 2015.
- [57] Coura, Mariana F. et al. How to obtain gold nanoparticles from lemon juice?. *Química Nova*, p. 533-539, 2018.
- [58] Sensores a fibra: LSPR. PUC-Rio. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/28518/28518_3.PDF>
- [59] Battie, Y; Resano-Garcia, A; Chaoui, N; Zhang, Y; Naciri, A En. Extended maxwell-garnett-mie formulation applied to size dispersion of metallic nanoparticles embedded in host liquid matrix. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 140, n. 4, p. 044705, 2014.
- [60] Scaffardi, Lucía Beatriz; Pellegri, N; Sanctis, O De; Tocho, Jorge Omar. Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 16, n. 1, p. 158, 2004.
- [61] Johnson, Peter B; Christy, R-Wjprb. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, APS, v. 6, n. 12, p. 4370, 1972.
- [62] M. Erdmanis, D. Viegas, M. Hautakorpi, S. Novotny, J. L. Santos, and H. Ludvigsen, Comprehensive numerical analysis of a surface-plasmon-resonance sensor based on an H-shaped optical fiber. *Optics Express*, vol. 19, no. 15, pp. 13980-13988, 2011.
- [63] Kumar, A.; Singh, S.; Sharma, S. Comparative Study of Different Types of Sandwiched Structures of SPR Biosensor for Sensitive Detection of ssDNA. *Photonics and Nanostructures - Elsevier*, 2022.
- [64] Dmitriev, Alexandre. *Nanoplasmonic sensors*. New York, NY: Springer Science & Business Media, 2012.
- [65] Fu Q, Sun W (2001) Mie theory for light scattering by a spherical particle in an absorbing medium. *Appl Opt* 40(9):1354–1361.
- [66] University of Toronto. Refractive Index Theory - Chemistry Online @ UTSC. 2022. Disponível em: <https://www.utscc.utoronto.ca/webapps/chemistryonline/production/refractive.php>.
- [67] Researchgate. Refractive index depending on concentration of salt in water-salt solution. 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/figure/Refractive-index-depending-on-concentration-of-salt-in-water-salt-solution-From-Fig-5_fig6_261419326.
- [68] Buffalo State. Varying Index of Refraction Using Sugar Solution in Water - Physics. 2009. Disponível em: <http://physicsed.buffalostate.edu/pubs/StudentIndepStudy/EURP09/Sugar/sugar.html>.

| | |
|---|---|
|  | INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA PARAÍBA |
| | Campus João Pessoa - Código INEP: 25096850 |
| | Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe, CEP 58015-435, João Pessoa (PB) |
| | CNPJ: 10.783.898/0002-56 - Telefone: (83) 3612.1200 |

Documento Digitalizado Ostensivo (Público)

Dissertação

| | |
|-----------------------------|---------------------|
| Assunto: | Dissertação |
| Assinado por: | Bruna Luise |
| Tipo do Documento: | Dissertação |
| Situação: | Finalizado |
| Nível de Acesso: | Ostensivo (Público) |
| Tipo do Conferência: | Cópia Simples |

Documento assinado eletronicamente por:

- **Bruna Luíse Bandeira Carvalho Bezerra, DISCENTE (20221630007) DE MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA ELÉTRICA - JOÃO PESSOA**, em 16/06/2025 18:51:57.

Este documento foi armazenado no SUAP em 16/06/2025. Para comprovar sua integridade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifpb.edu.br/verificar-documento-externo/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 1523636

Código de Autenticação: 2f23ea1de0

