



Talita Brito da Silva

Caracterização de Nanopartículas Metálicas para a Construção de Sensores Ópticos

João Pessoa - PB

Março de 2019



Talita Brito da Silva

Caracterização de Nanopartículas Metálicas para a Construção de Sensores Ópticos

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

João Pessoa - PB, Março de 2019
©Talita Brito da Silva - talitabrito7@gmail.com

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

S586c Silva, Talita Brito da.
Caracterização de nanopartículas metálicas para a construção de sensores ópticos / Talita Brito da Silva. – 2019.
52 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Instituto Federal da Paraíba – IFPB / Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2019.

Orientadora: Prof.^a Rossana Moreno Santa Cruz
Coorientador: Cleumar da Silva Moreira

1. Nanopartículas. 2. Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada. 3. Sensor. 4. fibra óptica. I. Título.

CDU 620.3:537.635

Ivanise Andrade M. de Almeida
Bibliotecária-Documentalista
CRB-15/0096

Talita Brito da Silva

Caracterização de Nanopartículas Metálicas para a Construção de Sensores Ópticos

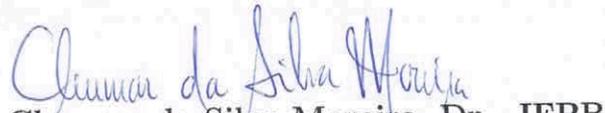
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Instituto Federal da Paraíba, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências no Domínio da Engenharia Elétrica.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 07/03/2019.

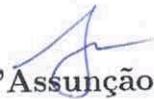
BANCA EXAMINADORA


Rossana Moreno Santa Cruz, Dra - IFPB

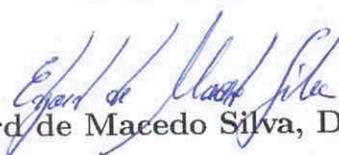
Orientadora


Cleumar da Silva Moreira, Dr - IFPB

Co-orientador


Adaildo Gomes D'Assunção Júnior, Dr - IFPB

Examinador 1


Edgard de Macedo Silva, Dr - IFPB

Examinador 2

João Pessoa - PB

Março de 2019

RESUMO

Em busca de soluções mais rápidas na área de sensoriamento, as nanopartículas vêm ganhando espaço, juntamente com o fenômeno da Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (LSPR, do inglês, *Localized Surface Plasmon Resonance*). O fenômeno LSPR é um dos efeitos obtidos com a interação entre a radiação eletromagnética proveniente de uma fonte luminosa e nanopartículas de metais nobres, mais comumente observado quando utilizada a faixa de luz visível do espectro eletromagnético. Por outro lado, as fibras ópticas possuem características específicas, tais como, imunidade a interferências eletromagnéticas, tamanho e peso reduzidos, que favorecem à obtenção de um sensor simples e de baixo custo. Este trabalho consiste na caracterização de nanopartículas metálicas para que, em trabalhos futuros, seja possível a construção de um sensor baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada utilizando fibra óptica. As análises numéricas realizadas neste trabalho têm como objetivo principal caracterizar o desempenho das nanopartículas quanto à forma, tamanho, material e meio circundante (analito). As nanopartículas são sensíveis à variação do índice de refração dos meios onde são imersas. Desta forma, uma comparação entre nanopartículas de ouro e prata é realizada, a fim de fornecer o tamanho, forma e material mais adequados a uma possível construção de um sensor óptico LSPR.

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

ABSTRACT

Searching for faster solutions in the area of sensing, metal nanoparticles have been gaining space, along with the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) phenomenon. LSPR is one of the effects obtained with the interaction between electromagnetic radiation and nanoparticles of noble metals, most commonly observed when using light radiation in the visible region of the electromagnetic spectrum. On the other hand, optical fibers have specific characteristics such as electromagnetic immunity, size and weight, which favors a simple and portable sensor. This work consists in the characterization of metallic nanoparticles so that, in future works, it is possible to construct an optical sensor based on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). The numerical analysis accomplished in this work have as the main objective to characterize the performance of the nanoparticles with respect to their shape, size, material and surrounding medium (analyte). The nanoparticles are sensitive to the variation of the refractive index of the media where they are immersed. In this way, a comparison between gold and silver nanoparticles is performed in order to provide the most suitable particle size, shape and material for a possible construction of an LSPR optical sensor.

Keywords: *Nanoparticles, Localized Surface Plasmon Resonance, Sensor, Optical Fiber.*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação esquemática do funcionamento de um biossensor.	15
Figura 2.2 – Esquema da ressonância de plásmons de superfície localizada em nanopartículas metálicas.	18
Figura 2.3 – Método de fotodeposição das nanopartículas metálicas.	22
Figura 2.4 – Setup experimental para medições do índice de refração.	23
Figura 3.1 – Deposição das NP de ouro na extremidade da fibra óptica utilizando um laser pulsado.	25
Figura 3.2 – Sensor com NPs de ouro depositadas na extremidade da fibra óptica.	25
Figura 3.3 – Análise de rugosidade para constatar a agregação das NPs na fibra óptica.	26
Figura 3.4 – Verificação da incidência da luz do laser na região sensora, (a) luminosidade proveniente da fonte luminosa, (b) solução das NP de ouro onde a extremidade da fibra óptica está imersa.	27
Figura 3.5 – Plataforma para realização dos testes experimentais.	28
Figura 4.1 – Seção transversal de espalhamento (C_{sca}), absorção (C_{abs}) e extinção (C_{ext}), representando o espalhamento na superfície da NP em função do comprimento de onda. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm de ouro, (b) 50 nm de ouro e (c) 100 nm de ouro, tendo apenas o ar sobre as esferas.	29
Figura 4.2 – Seção transversal de espalhamento (C_{sca}), absorção (C_{abs}) e extinção (C_{ext}), representando o espalhamento na superfície da NP como função do comprimento de onda. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm de ouro, (b) 50 nm de ouro e (c) 100 nm de ouro, estando as NP imersas em água.	30
Figura 4.3 – Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}). Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para nanopartículas com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de ouro, estando as NP imersas em ar.	31
Figura 4.4 – Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}). Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de ouro, estando as NP imersas em água.	33
Figura 4.5 – Comportamento da absorção pelas nanopartículas de ouro variando o índice de refração em 1,3; 1,32; 1,34; 1,36; 1,38 e 1,4, para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de ouro.	34
Figura 4.6 – Curva da linearidade dos picos do comprimento de onda RPSL variando o índice de refração de 1,3 à 1,4 para nanopartículas de ouro de 20 nm, 50 nm e 100 nm.	35

Figura 4.7 – Comportamento do diâmetro das NPs de Ouro com relação às seções transversais (C_{sca} , C_{abs} , C_{ext}). A excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.	36
Figura 4.8 – Comportamento do diâmetro das NP de ouro com relação às seções transversais (C_{sca} , C_{abs} , C_{ext}). A excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 685 nm.	36
Figura 4.9 – Eficiência de absorção para NPs de ouro variando o diâmetro.	37
Figura 4.10–Distribuição do campo disperso para NP de ouro com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm, sendo o analito o ar e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.	39
Figura 4.11–Distribuição do campo disperso para NP de ouro de diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm, sendo o analito a água e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.	40
Figura 4.12–Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}) para NP de prata. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de prata, estando as NP imersas em ar.	41
Figura 4.13–Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}) para NP de prata. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de prata, estando as NP imersas em água.	43
Figura 4.14–Comportamento da eficiência de absorção das nanopartículas de prata, variando o índice de refração em 1,3; 1,32; 1,34; 1,36; 1,38 e 1,4, para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c)100 nm de prata.	45
Figura 4.15–Curva de linearidade do pico do comprimento de onda da curva RPSL variando o índice de refração de 1,3 a 1,4 para nanopartículas de prata de 20 nm, 50 nm e 100 nm de diâmetro.	46
Figura 4.16–Distribuição do campo disperso para NP de prata com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm, sendo o analito o ar e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.	47
Figura 4.17–Distribuição do campo disperso para NP de prata com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c)100 nm, sendo o analito a água e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de ouro apresentadas na Figura 4.3.	32
Tabela 4.2 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de ouro apresentadas na Figura 4.4.	33
Tabela 4.3 – Valores da sensibilidade para as nanopartículas de ouro de 20 nm, 50 nm e 100 nm.	34
Tabela 4.4 – Valores de pico dos comprimentos de onda para cada diâmetro da NP de ouro da Figura 4.9.	38
Tabela 4.5 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de prata apresentadas na Figura 4.12.	42
Tabela 4.6 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de prata apresentadas na Figura 4.13.	44
Tabela 4.7 – Valores da sensibilidade para as nanopartículas de 20 nm, 50 nm e 100 nm de diâmetro.	45

LISTA DE SIGLAS

FOM	Figura de Mérito
IAPWS	<i>International Association for the Properties of Water and Steam</i>
IFPB	Instituto Federal da Paraíba
LABIO	Laboratório Integrado de Biomateriais
LED	<i>Light Emitting Diode</i>
LNMIS	Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores
LSPR	<i>Localized Surface Plasmon Resonance</i>
NANOS	Laboratório de Nanotecnologia
NP	Nanopartícula
PMMA	Polimetil-Metacrilato
PS	Plásmon de Superfície
PSL	Plásmons de Superfície Localizada
PSP	Plásmons de Superfície Propagante
RPS	Ressonância de Plásmons de Superfície
RPSL	Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada
TDLI	<i>Tailoring Decorations by Laser Irradiation</i>
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFU	Universidade Federal de Uberlândia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
2	NANOTECNOLOGIA E BIOTECNOLOGIA	14
2.1	NANOBIOSENSORES	14
2.2	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	15
2.3	RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE LOCALIZADA	17
2.4	MÉTODO DE FOTODEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E PLATA- FORMA PARA REALIZAÇÃO DE TESTES EXPERIMENTAIS	21
3	METODOLOGIA	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS NP DE OURO	29
4.2	ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS NP DE PRATA	40
5	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Em 1959, já se iniciavam as discussões sobre a nanotecnologia e a manipulação dos átomos e moléculas invisíveis ao olho humano [1]. Porém, foi a partir do ano 2000 que as pesquisas alcançaram vários avanços, passando a serem desenvolvidas em várias partes do mundo. A partir daí, os sensores também foram analisados do ponto de vista nanométrico, chamados de nanossensores. Os nanossensores foram definidos como dispositivos que reconhecem fenômenos biológicos em escala molecular, com características de alta afinidade e especificidade, além de transduzirem os sinais em respostas quantificáveis [2].

A Ressonância de Plásmons de Superfície (RPS) pode ser empregada em dois tipos de plásmons de superfície, os plásmons de superfície propagante (PSP) e os plásmons de superfície localizada (PSL). Ambas as estruturas de plásmons de superfície são associadas à oscilação coletiva de elétrons condutores na superfície do metal. O que difere esses dois tipos de plásmons de superfície é que os PSP acontecem em uma superfície planar entre o dielétrico e o metal e os PSL acontecem em estruturas metálicas com dimensões nanométricas [3].

O fenômeno da Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada (RPSL) é baseado em nanotecnologia e é considerado uma das ferramentas mais poderosas nos campos de biotecnologia e sensoriamento, podendo detectar análises biológicas e químicas, aplicações biomédicas, entre outras. Juntamente com as fibras ópticas, os nanossensores permitem obter respostas rápidas, detecção em tempo real, alta sensibilidade com uma gama de vantagens, não apresentam interferência eletromagnética, possuir tamanho reduzido, ter fabricação simples, apresentar passividade química, flexibilidade na fabricação, baixo custo e ser de fácil instrumentação [2], [4], [5], [6], [7], [8]. Além disso, não dependem do ângulo de incidência da luz nas nanopartículas (NP), apresentam fácil imobilização das moléculas na superfície do sensor, um tempo de resposta menor, e um menor tamanho de pixel [9], [10]. Devido a todas essas vantagens, cresce a utilização das NP no lugar do filme fino metálico.

O fenômeno RPSL ocorre pela interação da luz com as NP de metais nobres depositadas sobre um substrato dielétrico, uma fibra óptica, por exemplo. A interação dos fótons com os elétrons do metal gera uma onda de plásmons de superfície e, quando possível, é detectado um valor mínimo da intensidade de luz refletida, acontecendo, assim, a RPSL.

As NP metálicas apresentam ótimas propriedades ópticas e resposta sensorial melhor que os filmes finos ou estruturas similares. Especificamente, as NP de ouro são bastante utilizadas por sua facilidade de síntese e modificação da superfície, possuem propriedades ópticas sintonizáveis e boa biocompatibilidade para ambientes clínicos. As NP de prata são também utilizadas mas apresentam o problema da oxidação. As NP de ouro e prata apresentam características ópticas específicas na região visível do comprimento de onda (380 - 750 nm).

Os dispositivos sensores obtidos com a técnica RPSL são sensíveis às variações dos

índices de refração, monitoradas pelas variações no espectro de extinção. O comprimento de onda de pico e a largura da curva RPSL dependem da composição, do tamanho, da forma, do ambiente dielétrico, além de depender do índice de refração do meio circundante e do material. Os sensores RPSL têm tamanho compacto, imunidade eletromagnética e portabilidade.

Existem muitos métodos para imobilizar as NP na fibra óptica, tais como: a litografia com feixes elétricos [8]; o método de deposição térmica ou *sputtering*, seguido por aquecimento ou deposição química [9]; o TDLI (*Tailoring Decorations by Laser Irradiation*) [4]; a deposição camada por camada [7], [11], dentre outros. Neste trabalho, o método utilizado será a fotodeposição [8] com as NP depositadas na extremidade de uma fibra óptica multimodo convencional.

Os nanossensores estão sendo pesquisados e utilizados principalmente na área biomédica, em diagnósticos clínicos (usados em testes de rotinas, atendimento domiciliar), em terapias em nível celular e molecular [12], [13], [14] e no tratamento de câncer [12], [15]. Os nanossensores também podem ser voltados à aplicações industriais, por exemplo, para a determinação da salinidade da água, para o controle de alimentos na indústria alimentícia [5] e como sensores químicos, como detectores de pH, de metais pesados [11] e uso em pesticidas.

Com base em todas as características apresentadas, este trabalho propõe a caracterização de nanopartículas metálicas para possível construção de um sensor RPSL utilizando uma fibra óptica multimodo polimérica, na qual, as NP de ouro serão depositadas em uma das extremidades, possibilitando a fabricação de um sensor pequeno e portátil, que pode ser transportado para lugares de difícil acesso.

O trabalho está dividido em 5 Capítulos. No Capítulo 1, tem-se a introdução e os objetivos do trabalho. O Capítulo 2 apresenta um embasamento teórico acerca dos conceitos utilizados neste trabalho, trazendo as definições de Nanotecnologia e Nanobiotecnologia. Na seção 2.1, são definidos os nanobiossensores, na seção 2.2, é apresentada uma abordagem sobre as principais características das nanopartículas metálicas, na seção 2.3, é descrita a teoria da Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada e na seção 2.4 são apresentados os métodos para deposição das NP e a plataforma para realização de testes experimentais. O Capítulo 3 tem-se a metodologia utilizada, a caracterização do biossensor, as nanopartículas utilizadas para deposição das NP na fibra óptica. O capítulo 4, apresenta a análise dos resultados preliminares, obtidos com os testes realizados utilizando o *software* baseado em elementos finitos. Por fim, no Capítulo 4, são feitas considerações sobre o trabalho e apresentadas propostas de continuidade da pesquisa.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a caracterização das nanopartículas metálicas para construção de sensor óptico baseado na Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada utilizando NP de Ouro colocadas em uma das extremidades da fibra óptica (substrato óptico), por meio do método de fotodeposição.

1.1.2 Objetivos Específicos

A fim de se atingir o objetivo geral estabelecido, os objetivos específicos traçados para este trabalho são:

- Analisar computacionalmente as nanopartículas metálicas utilizando *software* baseado em elementos finitos, com o intuito de investigar e definir os parâmetros do sensor;
- Realizar testes experimentais, realizar a deposição das nanopartículas à fibra óptica;
- Caracterizar os parâmetros quanto à estrutura do sensor;
- Definir os melhores resultados obtidos nas análises realizadas;
- Delimitar os parâmetros das nanopartículas para a construção do sensor.

2 NANOTECNOLOGIA E BIOTECNOLOGIA

Nanotecnologia é um campo da ciência aplicada ao controle e manipulação da matéria em escala nanométrica (nanomateriais), com tamanho inferior a um micrômetro (1 a 100 nm). Partículas com essas dimensões apresentam uma grande área superficial por unidade de volume [16]. Enquanto nanobiotecnologia é uma área da nanotecnologia que aplica ferramentas resultantes da integração das ciências físicas, engenharia molecular, biologia, biotecnologia e química. Essa tecnologia permite obter dispositivos cada vez menores para análises bioquímicas e diagnósticos moleculares com melhorias na resposta e na precisão dos resultados, possibilitando detectar e manipular parâmetros bioquímicos e moleculares por meio de dispositivos em nanoescala, como *biochips* e nanobiossensores [1].

2.1 NANOBIOSENSORES

Os nanobiossensores são dispositivos em nanoescala que convertem sinais biológicos, oriundos de vírus, bactérias ou de distúrbios genéticos, em sinais processáveis. Essas reações bioquímicas incorporadas aos elementos de reconhecimento (ácidos nucleicos, organelas ou células, enzimas isoladas, tecidos e anticorpos) são capazes de produzir sinais, que podem ser elétricos, térmicos ou ópticos, associados a um sistema de transdução que converte o sinal elétrico entre os elementos de reconhecimento, tornando, assim, o analito (ou amostra sob análise) detectável e mensurável [1]. O sistema de um biossensor é composto por um biorreceptor, que é o elemento de reconhecimento onde ocorre a reação bioquímica ou a ligação da amostra com o analito, e por um transdutor, que recebe o sinal produzido entre o biorreceptor e a amostra, quantificando e gerando o resultado final.

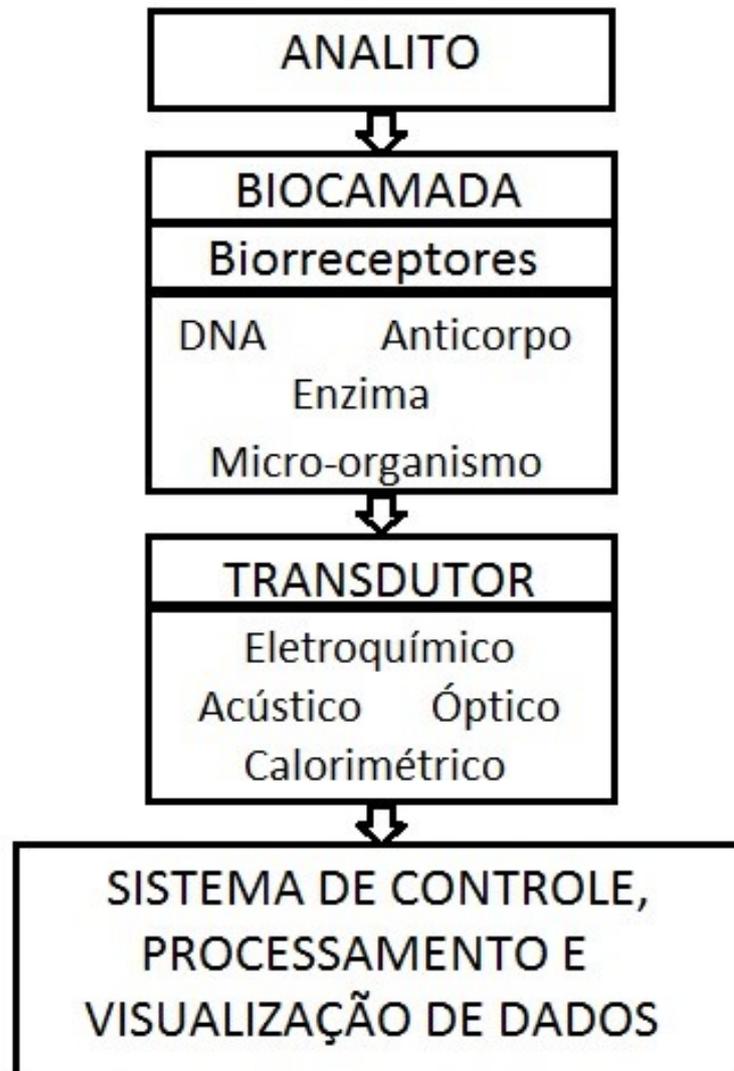
De acordo com o diagrama de blocos do funcionamento de um biossensor apresentado na Figura 2.1, o analito, ao entrar em contato com o biorreceptor, produz uma mudança físico-química que pode ser identificada por um transdutor elétrico. O sinal elétrico resultante é adquirido e processado. O sistema de aquisição, processamento e visualização dos dados informa ao usuário se o analito foi ou não detectado e também informa a quantidade de analito (meio circundante colocado em contato com o sensor) na amostra. O transdutor pode ser categorizado como eletroquímico, piezoelétrico, termométrico e óptico [5], [17]. As NP plasmônicas atuam como transdutores pois convertem pequenas variações no índice de refração local em deslocamentos espectrais [18].

Os biossensores ópticos apresentam as seguintes características: alta sensibilidade, durabilidade, resposta rápida, fácil operação, facilidade de transporte, miniaturização, capacidade de realizar múltiplas análises e baixo custo [1], [19] devido às ferramentas analíticas com aplicações nas diversas áreas citadas na seção 1.3.

São utilizados vários métodos ópticos de detecção em sensores, como fluorescência,

luminescência, espalhamento, absorção, reflectância, interferometria, espectroscopia de modos guiados, espalhamento Raman e Ressonância de Plásmons de Superfície [5], [20].

Figura 2.1 – Representação esquemática do funcionamento de um biossensor.



Fonte: Adaptado de [17].

2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As nanopartículas metálicas podem ser fabricadas por métodos químicos ou físicos, baseando-se na mudança de estado da matéria volumosa para um estado em tamanho nanométrico (da ordem de 1 nm e 100 nm). Possuem grande quantidade de átomos na superfície e na camada mais externa, isto é, mais próxima da superfície. Essa redução de tamanho pode causar alterações nas propriedades eletrônicas modificando suas propriedades ópticas [16], [21].

As NP podem apresentar várias morfologias e composições, como: esféricas, cilíndricas, estrelas, discos, pirâmides e núcleo-casca [16], [22]. O formato depende da aplicação onde será

utilizada a NP [16], [21] e, de acordo com o formato, pode-se melhorar a sensibilidade e a confiabilidade do nanossensor [18].

O método químico de fabricação das NP de Ouro parte da redução usando citratos ou hidróxido de sódio. Existe também o método de duas fases e métodos mais complexos, como, por exemplo, a redução de aminas. Já o método físico baseia-se em processos físico-químicos, como fotoquímica, sonoquímica, radiólise ou termólise. Outros métodos estão sendo desenvolvidos, cada um com suas vantagens e desvantagens [23].

A forma e o tamanho das NP afetam diretamente a resposta do sinal RPSL, comprovando que os sensores são sensíveis às variações das características das NP, o que resulta em diferentes comprimentos de onda de ressonância para a ocorrência do fenômeno RPS [23]. O tamanho das NP limita a resolução espacial e espectral, enquanto que sua forma permite uma melhor ou pior detecção da sensibilidade do sinal RPSL. Já 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 NP [24].

Dentre as variações de forma, as *nanorods* oferecem uma maior sensibilidade às mudanças dos índices de refração do que as nanoesferas. O sinal RPSL longitudinal para uma *nanorod* mostrou ter uma sensibilidade seis vezes maior. Neste caso, para as NP não esféricas, é aplicável a Teoria de Gans, que é uma extensão da Teoria de Mie, que é o desenvolvimento matemático utilizado para as nanopartículas esféricas [2].

As NP de Ouro podem ser aplicadas no controle de poluição, em processos químicos e no desenvolvimento de células de combustíveis. Sua alta biocompatibilidade e natureza inerte permitem aplicação em nanobiotecnologia, nanomedicina e nanobiotecnologia, como entrega de remédios (*drug delivery*) a células cancerígenas, imagem celular, biorrecognition e terapia fototérmica [22]. As NP de ouro podem ser aplicadas também com a técnica RPSL em diagnósticos e no tratamento de câncer.

As NP de prata, por possuírem ação bactericida, são utilizadas em embalagens de alimentos e podem ser aplicadas em biossensores de afinidade em nanoescala, juntamente com a técnica RPSL [25], [26]. A prata exhibe as bandas mais fortes e nítidas entre todos os metais. Além disso, dependendo do metal utilizado e do tamanho da NP, a solução coloidal apresenta cores diferentes para cada situação.

As NP desses dois metais nobres, ouro e prata, exibem o fenômeno RPSL na região visível do espectro [26]. No entanto, dependendo da aplicação, o comprimento de onda de ressonância apresentado pelo sensor RPSL pode estar na faixa da região visível ou no infravermelho próximo [27].

2.3 RESSONÂNCIA DE PLÁSMONS DE SUPERFÍCIE LOCALIZADA

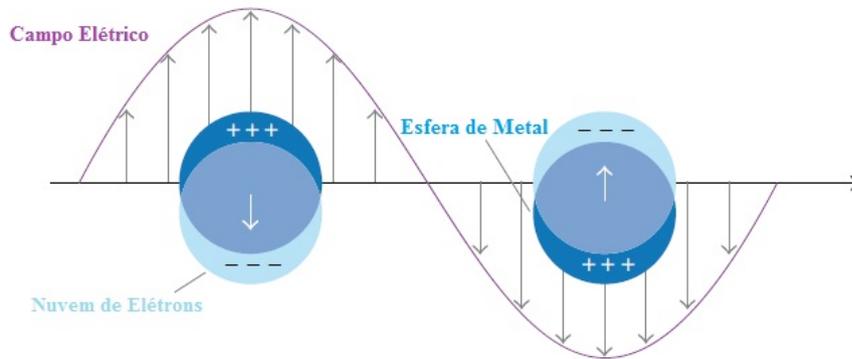
Plásmons são oscilações coletivas de elétrons livres com relação aos íons positivos fixos em um metal. Existe oscilação porque os metais possuem íons positivos que formam a rede cristalina e os elétrons da banda de condução podem mover-se facilmente [21]. Ocorre reflexão quando a frequência da luz está abaixo da frequência do plásmon, porque o campo elétrico da luz está bloqueado pelos elétrons no metal. Ocorre a transmitância quando a frequência da luz está acima da frequência do plásmon, porque a luz não pode ser bloqueada pelos elétrons. Então, para as nanoestruturas, a iluminação é caracterizada pela seção transversal do espalhamento, absorção e extinção.

Os Plásmons de Superfície (PS) são confinados na superfície dos metais e interagem fortemente com a luz, resultando em polarizações. Isto ocorre em um meio material com a parte imaginária da constante dielétrica pequena e positiva e a parte real da constante dielétrica grande. Os PS são excitados opticamente e a luz pode ser acoplada na propagação de PS. As oscilações dos campos elétricos da onda plana incidente excita os PS. Em sensores, os PS podem ser de dois tipos. Um deles é o PSP (Plásmon de Superfície Propagante), caracterizado por uma superfície planar entre o dielétrico e o metal, e a RPSL é caracterizada por estruturas que apresentam dimensões nanométricas e essas dimensões são inferiores ao comprimento de onda [3], [28].

Os PS confinados na nanoestrutura são chamados de Plásmons de Superfície Localizados (PSL) e são oscilações coletivas de elétrons em nanopartículas metálicas, excitados pela luz incidente [2]. Quando as partículas estão expostas à fonte luminosa, o campo elétrico induz uma oscilação coletiva dos elétrons livres do metal, ocorrendo, assim, a separação das cargas presentes na rede iônica devido à repulsão de Coulomb. Surge uma oscilação do dipolo na direção do campo elétrico da luz, conforme mostrado na Figura 2.2 [27], [29]. Os PSLs melhoram o campo elétrico próximo da superfície das NP. O campo elétrico externo faz os plásmons oscilarem uniformemente por todo o volume da NP. O deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos positivos da rede cristalina gera uma densidade de carga na superfície. Devido a essa densidade de carga, a oscilação coerente dos elétrons é chamada de Ressonância de Plásmons de Superfície Localizada [21]. As oscilações coletivas são maximizadas no comprimento de onda ressonante que ocorre na região do comprimento de onda visível para as NP dos metais nobres, como Prata, Ouro e Cobre, que apresentam grande banda RPS nessa região [2], [29].

A Teoria de Mie está relacionada com a solução do espalhamento e absorção das esferas metálicas. O coeficiente de extinção é resultante do espalhamento e da absorção, sendo a resposta espectral dependente do tamanho e da forma da nanopartícula e da constante dielétrica do meio [6]. Para a Teoria de Mie ser válida, algumas condições tem que ser consideradas: a distância entre as partículas deve ser maior que o comprimento de onda da luz incidente, o tamanho das partículas devem ser menor que o comprimento de onda da luz incidente e a constante dielétrica

Figura 2.2 – Esquema da ressonância de plásmons de superfície localizada em nanopartículas metálicas.



Fonte: Adaptado de [2].

do meio deve ser conhecida [21].

A Teoria de Mie é válida para nanopartículas esféricas desenvolvida a partir das equações de Maxwell. Baseia-se na expansão dos campos eletromagnéticos externos e internos e nos harmônicos esféricos vetoriais, com a determinação dos coeficientes de expansão através das condições de contorno. A seção transversal de extinção (C_{ext}) pode ser determinada por [3]:

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (2.1)$$

E, A seção transversal de espalhamento (C_{sca}):

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) ((a_n^2) + (b_n^2)), \quad (2.2)$$

na qual, λ é o comprimento de onda, a_n e b_n são os coeficientes de espalhamento dependentes da função Riccati-Bessel:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (2.3)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (2.4)$$

em que, $\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho)$ e $\xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$. As funções de Bessel esféricas são, $j_n(\rho)$ e $h_n^{(1)}(\rho)$; m é o índice de refração relativo da partícula ($m = n_{particula} / n_{meio}$) e x é o fator de tamanho ($x = kr$, k é o número de onda e r é o raio da partícula). Portanto, os coeficientes de espalhamento dependem do tamanho da partícula, do índice de refração da partícula e do meio e comprimento da onda de radiação incidente.

Considerando que o diâmetro da partícula é muito menor que o comprimento de onda ($d \ll \lambda$) da luz incidente, assume-se que o campo incidente é constante na vizinhança da partícula. Assim, a seção transversal de extinção será [3]:

$$C_{ext} = \frac{8\pi^2}{\lambda} R^3 \text{Im} \frac{(\epsilon_p(\lambda) - \epsilon_m)}{(\epsilon_p(\lambda) + 2\epsilon_m)}, \quad (2.5)$$

na qual, ϵ_p é a permissividade da partícula e ϵ_m é a permissividade do meio. Partindo da aproximação eletrostática, a Equação (2.5) pode ser reescrita como [3], [27], [29]:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2}, \quad (2.6)$$

em que, λ é o comprimento de onda da luz incidente, R é o raio da partícula e C_{ext} é a seção transversal do coeficiente de extinção e é igual à soma dos coeficientes de absorção (C_{abs}) e espalhamento (C_{sca}), como segue:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (2.7)$$

Isso quer dizer que, quando a luz interage com as NP, existe uma contribuição da radiação absorvida (C_{abs}) e da radiação espalhada (C_{sca}) pela NP. Determina-se extinção como a atenuação da onda propagante no meio onde estão inseridas as NP [24]. Quando a energia do fóton é dissipada, indica que houve a absorção da luz. Quando a energia do fóton causa oscilações dos elétrons na matéria, os fótons são emitidos na forma de luz espalhada, na mesma frequência da luz incidente ou em frequência deslocada, havendo, assim, o espalhamento da luz [29].

A partir das seções transversais C_{ext} , C_{abs} , C_{sca} , é possível obter a eficiência de extinção (Q_{ext}), a eficiência de absorção (Q_{abs}) e a eficiência de espalhamento (Q_{sca}), respectivamente, pela divisão da área transversal da nanopartícula (πR^2) [30], [31]. Assim,

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi R^2}. \quad (2.8)$$

Pela Equação (2.2), ϵ é a constante dielétrica complexa do metal, com uma parte real, (ϵ_r), que determina a posição RPS, e uma parte imaginária, (ϵ_i), que determina a largura de banda, conforme a Equação (2.6):

$$\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_i. \quad (2.9)$$

Por fim, ϵ_m é a constante dielétrica do meio, que pode ser relacionada com seu índice de refração de acordo com a Equação (2.10):

$$\epsilon_m = n_m^2. \quad (2.10)$$

O modelo de Drude é utilizado para comprovar a dependência do comprimento de onda de pico da RPSL com a função dielétrica do meio circundante [2], [8]. Os sensores baseados em RPSL fundamentalmente detectam deslocamentos dos espectros pelas mudanças no índice de refração em torno do ambiente dielétrico [2], o que pode ser calculado pela Equação (2.11):

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.11)$$

em que, ω_p é a frequência do plásmon, ω é a frequência angular de radiação e γ é o parâmetro de amortecimento do metal volumoso. Nas regiões do visível e infravermelho próximo, quando $\gamma \ll \omega_p$, a Equação (2.11) é simplificada para:

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.12)$$

A condição de ressonância, $\epsilon_r = -2 \epsilon_m$, ocorre quando a constante dielétrica imaginária for desprezível. Sendo a condição de ressonância válida, o campo será amplificado na mesma condição de ressonância [21], logo:

$$\omega_{max} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + 1}}, \quad (2.13)$$

na qual, ω_{max} é a frequência de pico do fenômeno RPSL. Substituindo a frequência pelo comprimento de onda, por meio da relação $\omega = 2\pi c/\lambda$, e a constante dielétrica por $\epsilon_m = n^2$, obtém-se, por meio da Equação (2.13):

$$\lambda_{max} = \lambda_p \sqrt{2n_m^2 + 1}, \quad (2.14)$$

em que, λ_{max} é o comprimento de onda de pico para o fenômeno RPSL e λ_p é o comprimento de onda do plásmon do metal em estado volumoso.

A sensibilidade (S) do sensor RPSL é expressa em nanômetros por unidades de índice de refração (nm/UIR) e é definida pelas alterações no comprimento de onda de pico por unidades de índice de refração, o que leva a um deslocamento no valor de pico [3]. Assim, a sensibilidade

(S) é calculada por:

$$S = \Delta\lambda / \Delta n. \quad (2.15)$$

Em geral, a sensibilidade é função da variação do tamanho da NP [3], [7]. Cao [27] também verificou que aumentando a área da região sensora aumenta a sensibilidade ao índice de refração; além disso, áreas sensoras maiores que 2 cm dificultam a preparação do sensor, podendo acarretar dificuldades no manuseio e até danos. A figura de mérito (FOM) pode ser definida:

$$FOM = S/\omega, \quad (2.16)$$

na qual, S é a sensibilidade e ω é o comprimento de pico de extinção. A FOM depende da parte imaginária da permissividade do metal e determina o desempenho do sensor [3]. O deslocamento do comprimento de onda é analisado pela espectroscopia UV-visível [20].

Existem diferentes parâmetros a serem analisados no projeto e construção de um sensor RPSL com fibra óptica. Por exemplo, pode-se variar o tipo da fibra, o local na fibra onde será a região sensora (em formato de U, na região central da fibra ou na extremidade da fibra), o método de deposição das NP (estas podem variar na forma, tamanho e tipo de metal) no substrato.

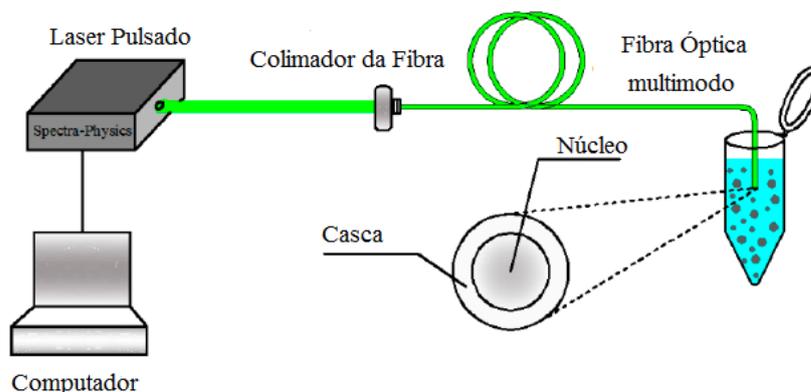
2.4 MÉTODO DE FOTODEPOSIÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS E PLATAFORMA PARA REALIZAÇÃO DE TESTES EXPERIMENTAIS

A Figura 2.3 ilustra o método da fotodeposição das nanopartículas metálicas sobre uma fibra óptica. Observa-se que entre o laser pulsado e a fibra óptica multimodo existe um colimador de fibra óptica para acoplar a fibra que tem o sensor na sua extremidade com a fibra que serve para transmitir o sinal da fonte luminosa.

Um dos problemas enfrentados na hora da imobilização das NP na fibra é a formação de aglomerados de NP [6]. A potência do laser influencia no tamanho e na quantidade de NP que se aglomeram na fibra óptica. A variação do tamanho das NP está relacionada ao fenômeno RPSL, entre a luz do laser pulsado e as NP, devido às forças de absorção dos fótons do laser pelos elétrons da nanopartícula. Então, a absorção resulta no aquecimento da NP, ocasionando redução ou aumento do tamanho da partícula e variações morfológicas.

Foi constatado em alguns trabalhos que o controle dos tamanhos das NPs pode ser feito pela intensidade da energia do laser [8], [32], [33], [34] e pelo tempo de exposição à fonte luminosa [31], [35]. O processo de irradiação da fibra óptica pelo laser pulsado produz uma solução coloidal com coloração característica do metal, o que depende do tamanho e da forma

Figura 2.3 – Método de fotodeposição das nanopartículas metálicas.



Fonte: Adaptado de [8].

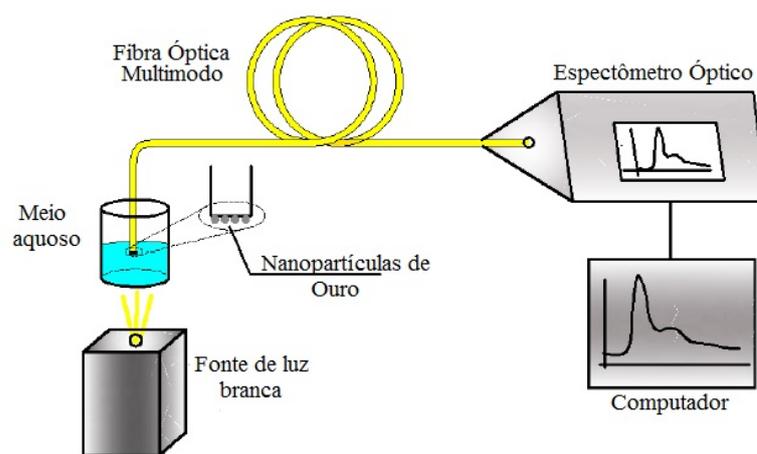
das NP [34]. As NPs exibem uma temperatura de fusão que está relacionada ao tamanho da partícula, devido à relação superfície-volume. O tempo de incidência da fonte luminosa na solução que contém as NP ocasiona a redução ou fragmentação do tamanho da NP. A redução do tamanho da partícula ocorre quando a temperatura ultrapassa o ponto de ebulição do ouro volumoso. Quando a irradiação dos pulsos de laser é da ordem de picossegundos, é considerada mais eficiente para a redução das partículas de Ouro [31].

O método da fotodeposição tem pontos em comum com o método TDLI (*Tailoring Deposition for Laser Irradiation* [6]. Ambos fazem uso da irradiação do laser pulsado, diferindo-se pelo método de deposição das NP. Como mencionado anteriormente, o método da fotodeposição utiliza os pulsos do laser para a adesão das partículas à estrutura [8], [34]. Já no método TDLI, é necessário um protocolo para haver essa deposição por imersão em meios aquosos [4], [6], que pode durar várias horas [23].

A montagem experimental está ilustrada na Figura 2.4 e consiste em uma fonte de luz branca, que pode ser uma lâmpada de tungstênio ou um LED de luz branca; uma solução aquosa onde será imerso o sensor para determinação do deslocamento da curva de absorvância/transmitância e um espectrômetro que é utilizado para receber os dados da absorção ou transmissão do espectro. O espectrômetro é conectado ao computador para receber o espectro da absorvância refletida, ou seja, a quantidade de luz absorvida pela amostra. Esse monitoramento acontece em tempo real quando o sensor é imerso no meio aquoso a ser analisado [23], [24]. Antes, são capturados os dados ou a curva de referência, geralmente, em relação ao ar (sem analito).

Em [3], diz-se que, ao utilizar as NP suspensas em solução, pode-se variar alguns parâmetros para atingir a extinção desejada, por exemplo, a concentração das NP.

Figura 2.4 – Setup experimental para medições do índice de refração.



Fonte: Adaptado de [8] .

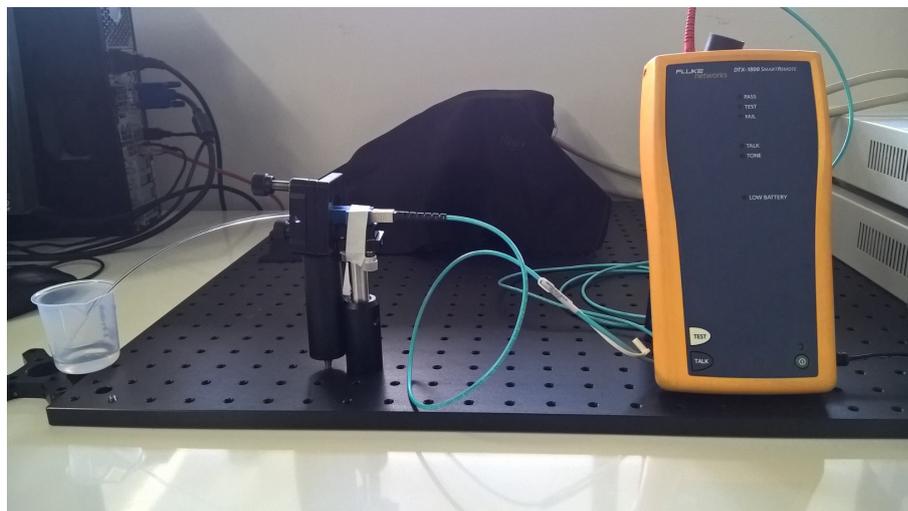
3 METODOLOGIA

A primeira parte deste trabalho consistiu em uma análise computacional do comportamento das NP, o que será apresentado nos próximos capítulos. Existe uma plataforma onde é possível gerar as curvas das seções transversais de espalhamento, absorção e extinção utilizando a Teoria de Mie, fornecendo informações como dimensões e material constituinte das NP, além do meio circundante. O mesmo resultado pode ser obtido com o *software* COMSOL Multiphysics. Além das soluções das seções transversais, é possível obter a distribuição do campo disperso para as NP, o padrão de campo distante e as perdas por aquecimento, variando tamanhos e materiais constituintes da NP e o material sobre a NP (analito). Enquanto para o fenômeno RPS os filmes finos utilizados são de metais nobres, como ouro, prata e cobre e até mesmo alguns materiais inorgânicos como grafeno, para o fenômeno RPSL, é mais comum na literatura o uso de metais como ouro e prata. Por isso, a análise computacional realizada neste trabalho se concentrará nas nanopartículas de ouro e prata.

A segunda parte deste trabalho consiste na tentativa de deposição das NP na fibra óptica e a montagem de uma plataforma de testes. Dentre as várias formas constatadas na literatura para a deposição das NPs metálicas, decidiu-se utilizar o método de fotodeposição. A região sensora será confeccionada em uma das pontas (extremidades) da fibra óptica com dimensão máxima de até 2 cm, onde será removida a casca da fibra. A fibra apresenta 2 mm de diâmetro total, sendo o núcleo de PMMA (polimetil-metacrilato), com dimensão de 1,96 mm de diâmetro, e a casca da fibra sendo composta por um polímero fluorinado. Uma solução química desenvolvida no Laboratório de Fibras Ópticas do IFPB (Instituto Federal da Paraíba) será utilizada para a remoção da casca dessa fibra [36]. É necessária a remoção da casca (revestimento externo) da fibra óptica para que ocorra a interação da luz com os elétrons do elemento metálico que serão depositados nessa região. Neste caso, as NP irão agregar-se ao núcleo, pelo método de fotodeposição. Depois de agregadas ao sensor, varia-se o meio aquoso com índices de refração diferentes para analisar o deslocamento do comprimento de onda de pico. A fibra óptica é utilizada como substrato, devido as suas importantes características, como imunidade a interferências eletromagnéticas, flexibilidade e monitoramento em tempo real. O método de fotodeposição é necessário para que haja agregação das NP no substrato pela incidência da fonte luminosa (laser pulsado). As NP são inseridas em uma solução aquosa e recebem a incidência do laser pulsado na fibra óptica, estando a extremidade da fibra óptica também imersa na solução para que haja a deposição das NP.

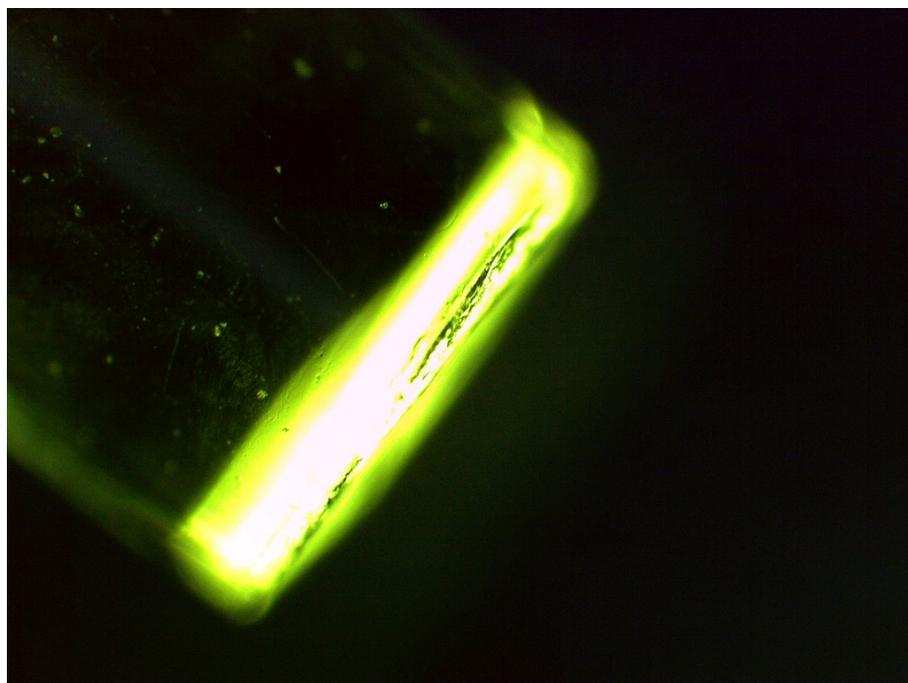
A configuração montada no Laboratório de Fibra Óptica do IFPB consiste em um equipamento DTX-1800 da Fluke Networks que tem o laser pulsado de 650 nm, a fibra óptica sem a casca na sua extremidade (a remoção da casca ocorreu em cerca de 2,0 cm de comprimento a partir da extremidade) e um recipiente com água destilada, onde foram imersas as NP de Ouro, conforme mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Deposição das NP de ouro na extremidade da fibra óptica utilizando um laser pulsado.



Posteriormente, foi utilizado um microscópio óptico para verificar como ocorreu a propagação da luz na extremidade da fibra óptica. A imagem obtida é apresentada na Figura [3.2](#), a região verde da ponta da fibra indica a região onde as NP podem se agregar.

Figura 3.2 – Sensor com NPs de ouro depositadas na extremidade da fibra óptica.

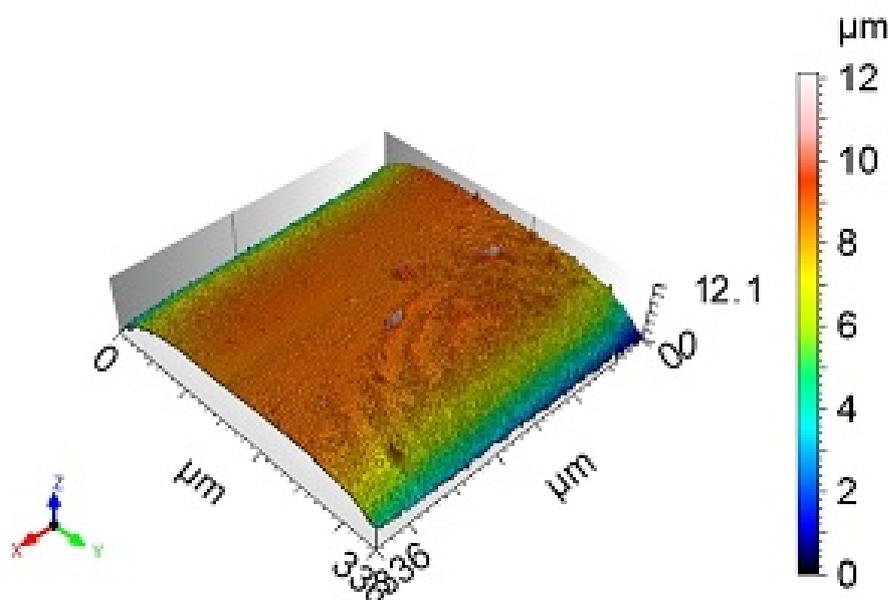


As nanopartículas metálicas de Ouro utilizadas foram adquiridas por meio de uma parceria com o NANOS (Laboratório de Nanobiotecnologia) da UFU (Universidade Federal de Uberlândia), produzidas na própria Instituição, no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) pelos professores do Instituto de Física, Dr. Noélio Oliveira Dantas e Dra. Annielle Christine Almeida Silva. O procedimento realizado para a síntese das NPs metálicas é baseado na síntese de CdSe (Seleneto de Cádmio). O processo de síntese de CdSe

inicia com a redução de selênio metálico ao adicionar o redutor borohidreto de sódio. O segundo passo é colocar uma solução aquosa com íons de cádmio e estabilizante 1-tioglycerol. A partir daí, ocorre a formação de nanocristais de CdSe e a mudança de cor da solução. Foram utilizadas duas metodologias no processo de síntese: uma em função da temperatura e outra em relação à concentração de 1-tioglycerol [37]. Para a formação das NP de ouro, é utilizada uma solução contendo cloreto de ouro (Sigma-Aldrich) que é misturada em outra solução contendo borohidreto de sódio e 1-thioglycerol, à temperatura ambiente e atmosfera inerte. O pH final da solução foi regulado para 10.

Também foi utilizado o Perfilômetro presente no LABIO (Laboratório Integrado de Biomateriais) da UFPB (Universidade Federal da Paraíba), para verificar se de fato houve a deposição e a agregação das NP na fibra óptica, como pode ser observado na Figura 3.3. Como as NP apresentam diâmetro entre 8 nm e 15 nm e a menor divisão da escala apresentada na Figura 3.3 é de 10 m, não se pode afirmar que as NP estão agregadas utilizando esse equipamento.

Figura 3.3 – Análise de rugosidade para constatar a agregação das NPs na fibra óptica.

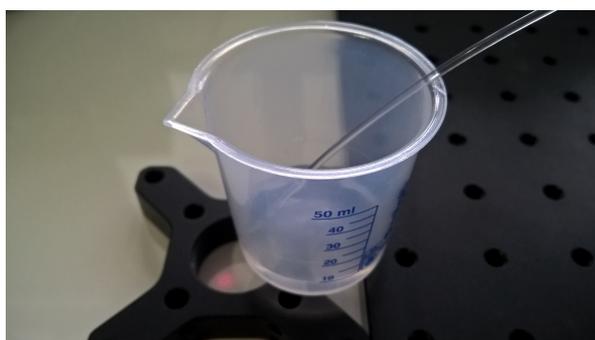


A região sensora consiste na região onde a luz proveniente da fonte luminosa está incidindo de forma pulsada, isto é, onde haverá a agregação das NP devido ao aquecimento da solução que contém as NP. Foi visto na literatura que o tempo de incidência do laser na fibra e a intensidade da energia do laser são fundamentais para que ocorra essa agregação das NP na fibra óptica. O laser pulsado utilizado apresenta picos de potência que variam de $0,01 \mu\text{W}$ à $105,3 \mu\text{W}$ e 650 nm de comprimento de onda.

Primeiramente, observou-se a incidência da luz na fibra por 4 minutos e depois, por mais 10 minutos, totalizando 14 minutos. O tempo entre cada pulso era menor que 1 segundo. Na Figura 3.4 (a) pode-se ver a luz vermelha do laser iluminando a mesa e, na Figura 3.4 (b), tem-se a solução de água destilada com as NPs onde a fibra está imersa, a ponta da fibra

está circulada para melhor visualização. A primeira solução foi preparada com 10 ml de água destilada adicionando 0,03 ml da solução de NP de ouro diluídas em água. Nas deposições seguintes de NP, foram utilizadas 1,0 ml da solução de NP de ouro diluídas em água, para que haja uma maior quantidade de NP aderidas ao sensor. E a quantidade de água destilada foi diminuída para 9 ml. Existe também a possibilidade de preparar essa solução com etanol, como mencionado em [8].

Figura 3.4 – Verificação da incidência da luz do laser na região sensora, (a) luminosidade proveniente da fonte luminosa, (b) solução das NP de ouro onde a extremidade da fibra óptica está imersa.



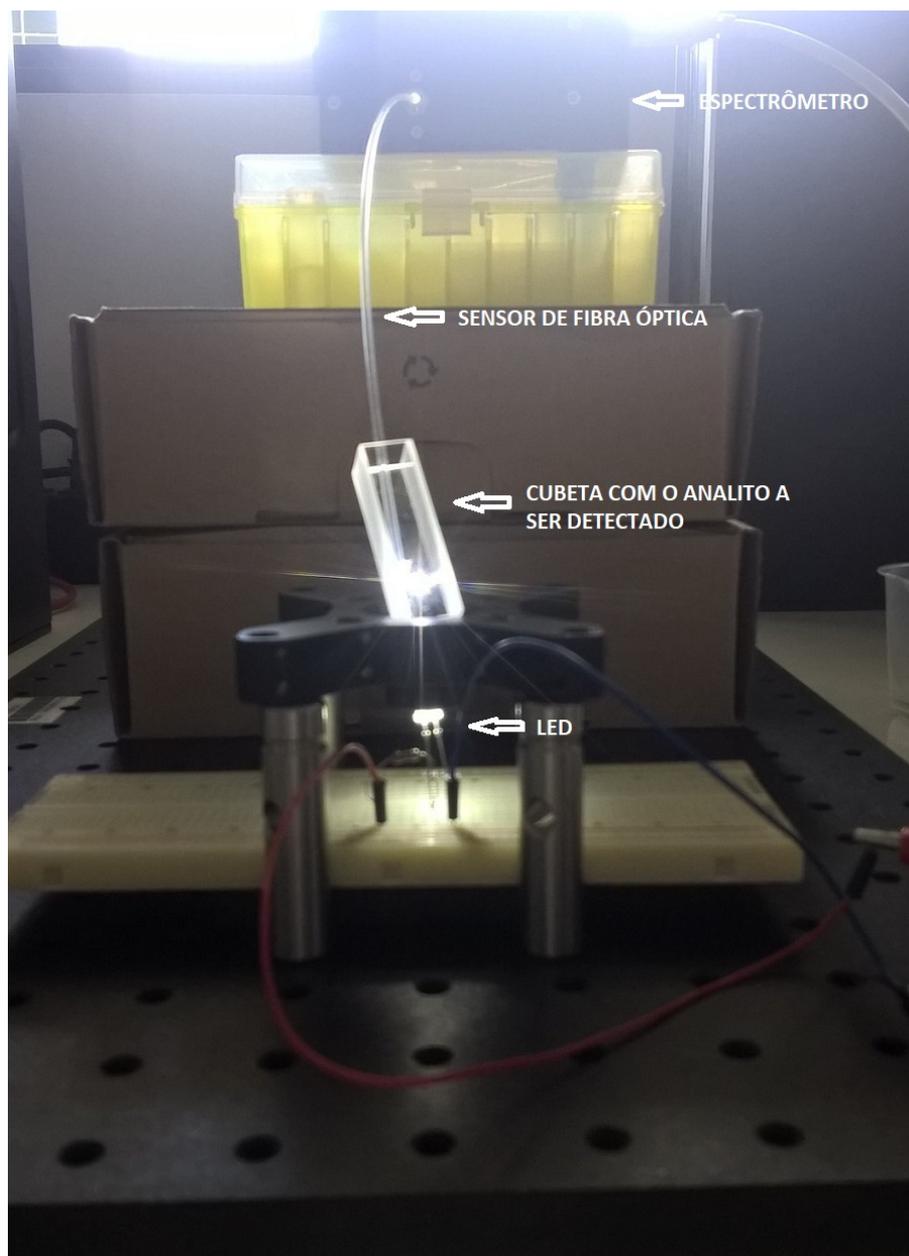
(a)



(b)

A configuração utilizada para a realização dos testes depois que as NP foram agregadas à fibra óptica é mostrada na Figura 3.5. A configuração é composta por um LED, uma cubeta onde se encontra a água (analito) e o sensor de fibra óptica com as NP depositadas na sua extremidade está inserido dentro da cubeta para que entre em contato com o analito. Além disso, um espectrômetro, modelo *LRI da Aseq Instruments*, recebe o sinal que se propaga dentro da fibra óptica.

Figura 3.5 – Plataforma para realização dos testes experimentais.



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS NP DE OURO

Por meio da análise computacional, as soluções da equação de Mie (C_{sca} , C_{abs} , C_{ext}) foram obtidas de acordo com [38], variando o diâmetro (d) da partícula de Ouro para 20 nm, 50 nm e 100 nm, utilizando dois analitos: ar com $n = 1,00$ (Figura 4.1) e água, com $n = 1,32$ (índice de refração baseado nos dados da IAPWS (*International Association for the Properties of Water and Steam*)) (Figura 4.2), ambos à temperatura de 28 °C. Foi determinado também que a luz incidente na partícula é proveniente de uma onda plana. As seções transversais representam as probabilidades de espalhamento, absorção e extinção.

Figura 4.1 – Seção transversal de espalhamento (C_{sca}), absorção (C_{abs}) e extinção (C_{ext}), representando o espalhamento na superfície da NP em função do comprimento de onda. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm de ouro, (b) 50 nm de ouro e (c) 100 nm de ouro, tendo apenas o ar sobre as esferas.

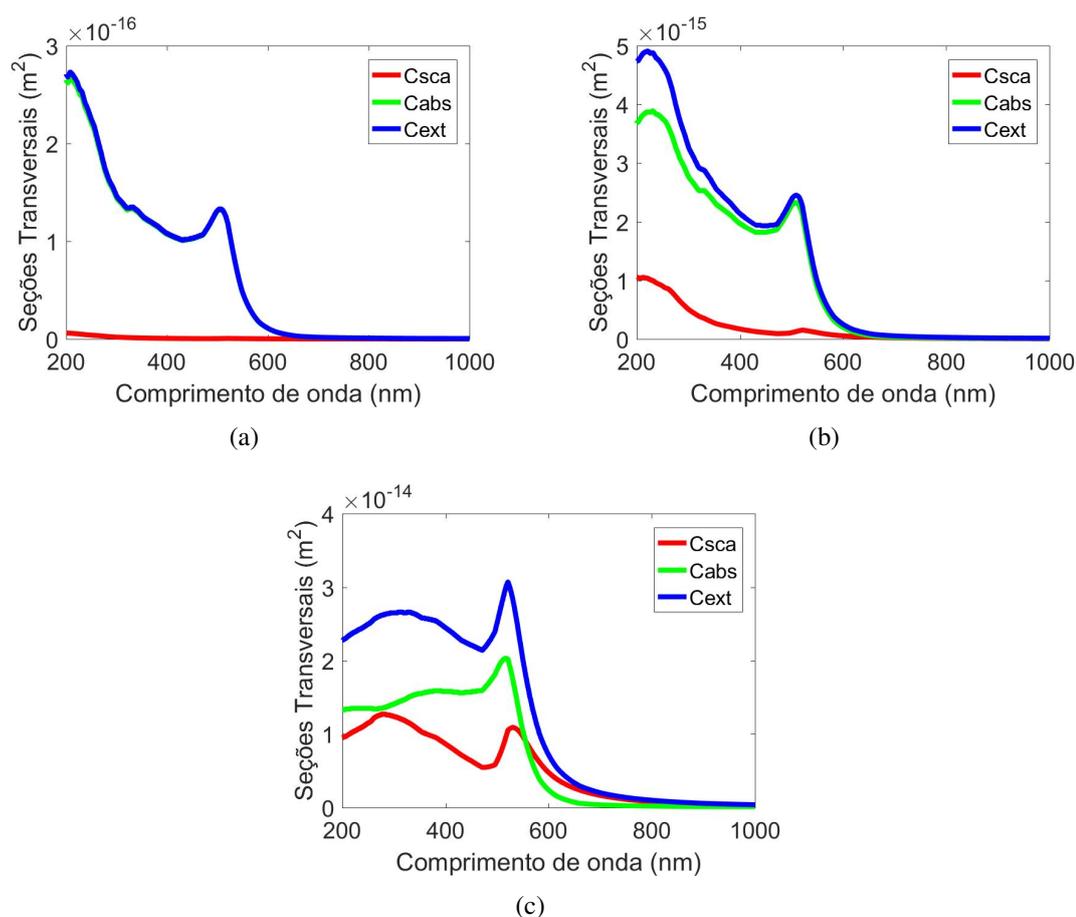
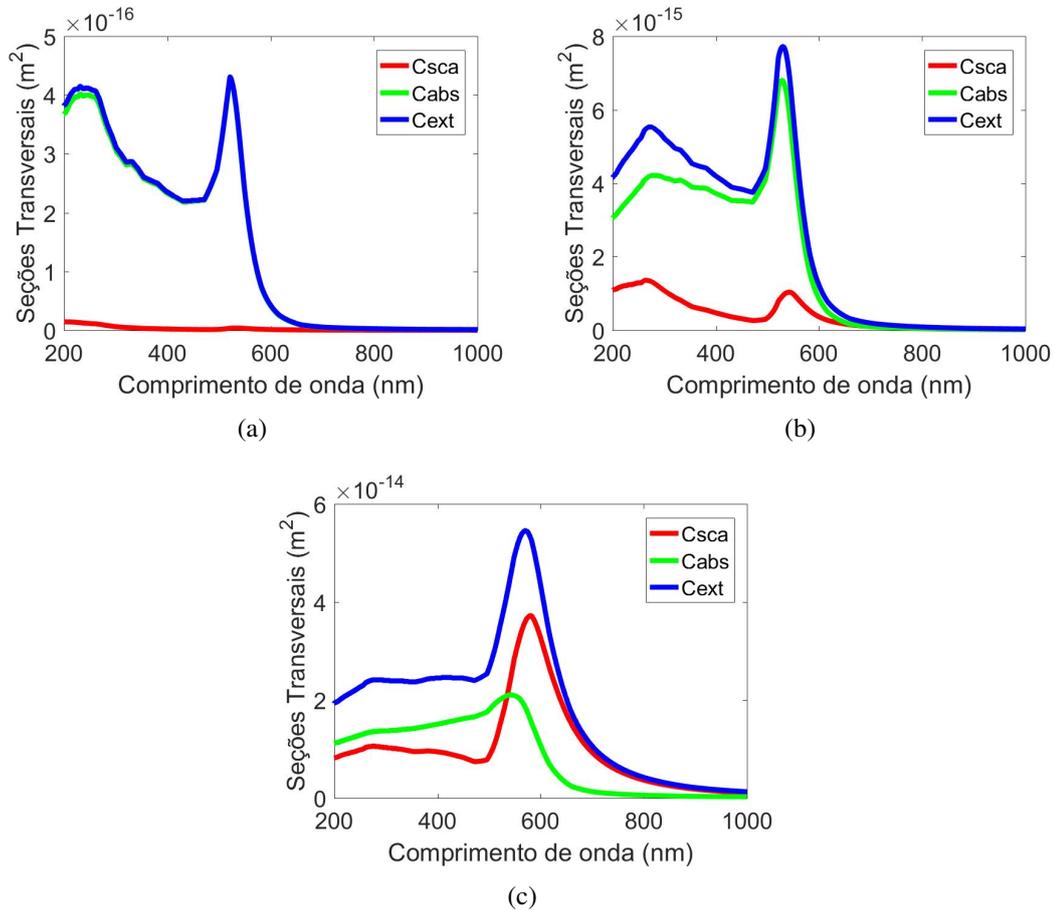


Figura 4.2 – Seção transversal de espalhamento (C_{sca}), absorção (C_{abs}) e extinção (C_{ext}), representando o espalhamento na superfície da NP como função do comprimento de onda. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm de ouro, (b) 50 nm de ouro e (c) 100 nm de ouro, estando as NP imersas em água.



A partir da análise da variação do tamanho da partícula, para a esfera de ouro com diâmetro de 20 nm, existe apenas contribuição da seção transversal de absorção. Através da análise numérica, foi constatado que a seção transversal de espalhamento torna-se significativa com o aumento do tamanho da partícula. As dimensões maiores das partículas ($d = 100$ nm) resultam em uma maior largura de banda, deslocando o pico RPSL para o vermelho ou para a direita, devido a não-polarização homogênea das NP e à excitação de modos de alta ordem.

Ocorre uma variação na amplitude das curvas das seções transversais com o aumento do índice de refração do analito ao passar de ar para água, e é mais evidenciado o deslocamento para o vermelho do pico das seções transversais, assim como ocorre para os picos RPS com filmes finos.

Analisando as seções transversais depois de normalizadas, como citado na Seção 2.3, a normalização pode ser dada pela Equação (2.8), com a qual são obtidas as eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}) para as NP de ouro. O tamanho das NP foi variado entre 20 nm, 50 nm e 100 nm, sendo o analito o ar, como pode ser observado na

Figura 4.3 Para a partícula de 20 nm, existe contribuição apenas da eficiência de absorção. A Tabela 4.1 indica os valores dos picos dos comprimentos de onda para cada tipo de eficiência e para cada tamanho de partícula analisado, referente às curvas apresentadas na Figura 4.3. Comprova-se, assim, que a eficiência de espalhamento apresenta um maior comprimento de onda (530,4269 nm) para a NP de 100 nm. Já no caso da eficiência de absorção, conforme foi aumentado o tamanho da NP, houve o deslocamento do comprimento de onda.

Figura 4.3 – Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}). Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para nanopartículas com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de ouro, estando as NP imersas em ar.

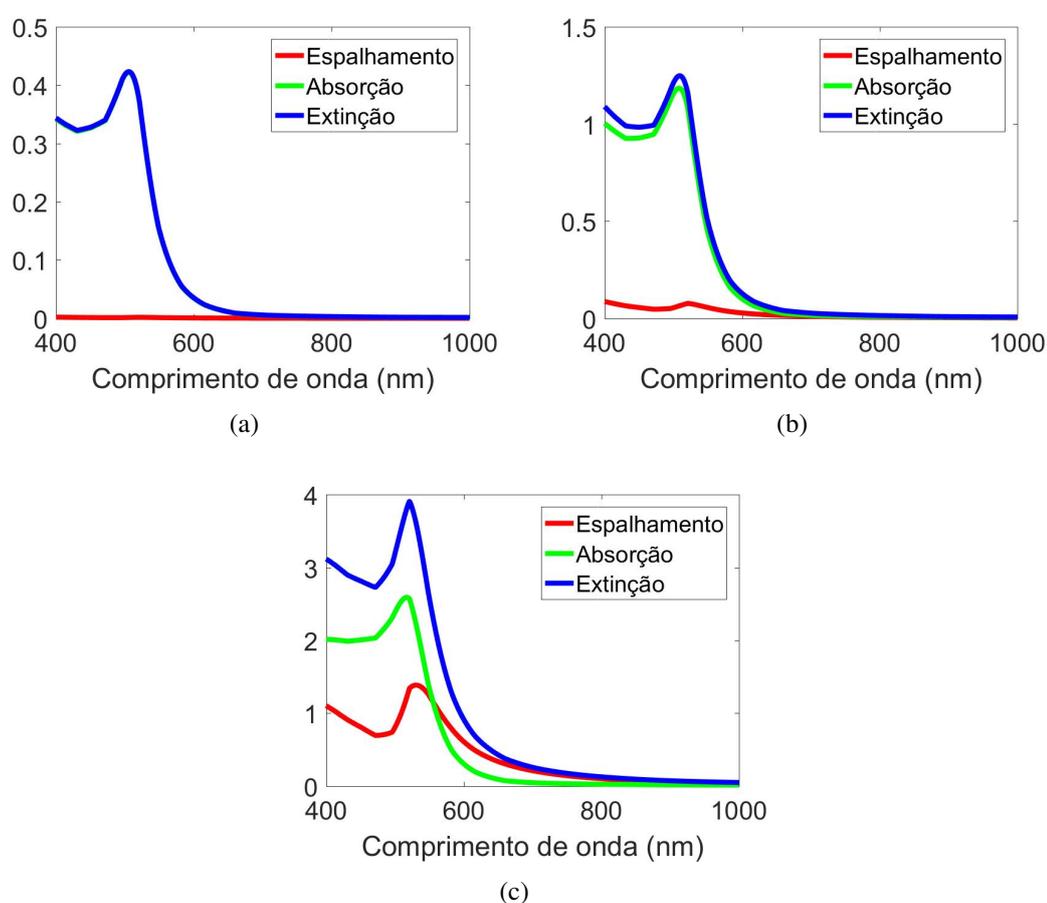


Tabela 4.1 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de ouro apresentadas na Figura 4.3.

Diâmetro da NP (nm)	Eficiência	Valor de pico da Eficiência	Valor do pico do comprimento de onda (nm)
20	Espalhamento	0,0021	400,0000
20	Absorção	0,4217	505,7462
20	Extinção	0,4231	505,7462
50	Espalhamento	0,0864	400,0000
50	Absorção	1,1843	508,0686
50	Extinção	1,2483	509,0005
100	Espalhamento	1,3850	530,4269
100	Absorção	2,5897	516,9913
100	Extinção	3,9067	520,7949

Também foram normalizadas as seções transversais para as NP de ouro, variando os diâmetros das esferas em 20 nm, 50 nm e 100 nm, sendo o analito a água, para a obtenção das eficiências de espalhamento, conforme mostrado na Figura 4.4. A Tabela 4.2 indica os valores dos picos dos comprimentos de onda para cada tipo de eficiência e para cada tamanho de partícula analisada, referente às curvas apresentadas na Figura 4.4. Diferentemente do que acontece quando o analito é o ar, para a eficiência de espalhamento, conforme ocorre o aumento do tamanho das NP, ocorre o deslocamento do comprimento de onda para o vermelho. Para a partícula de 100 nm, a maior contribuição ocorre para a eficiência de espalhamento, em relação à eficiência de absorção, confirmando, assim, como o tamanho das NP e o analito utilizado influenciam na resposta RPSL.

Figura 4.4 – Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}). Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de ouro, estando as NP imersas em água.

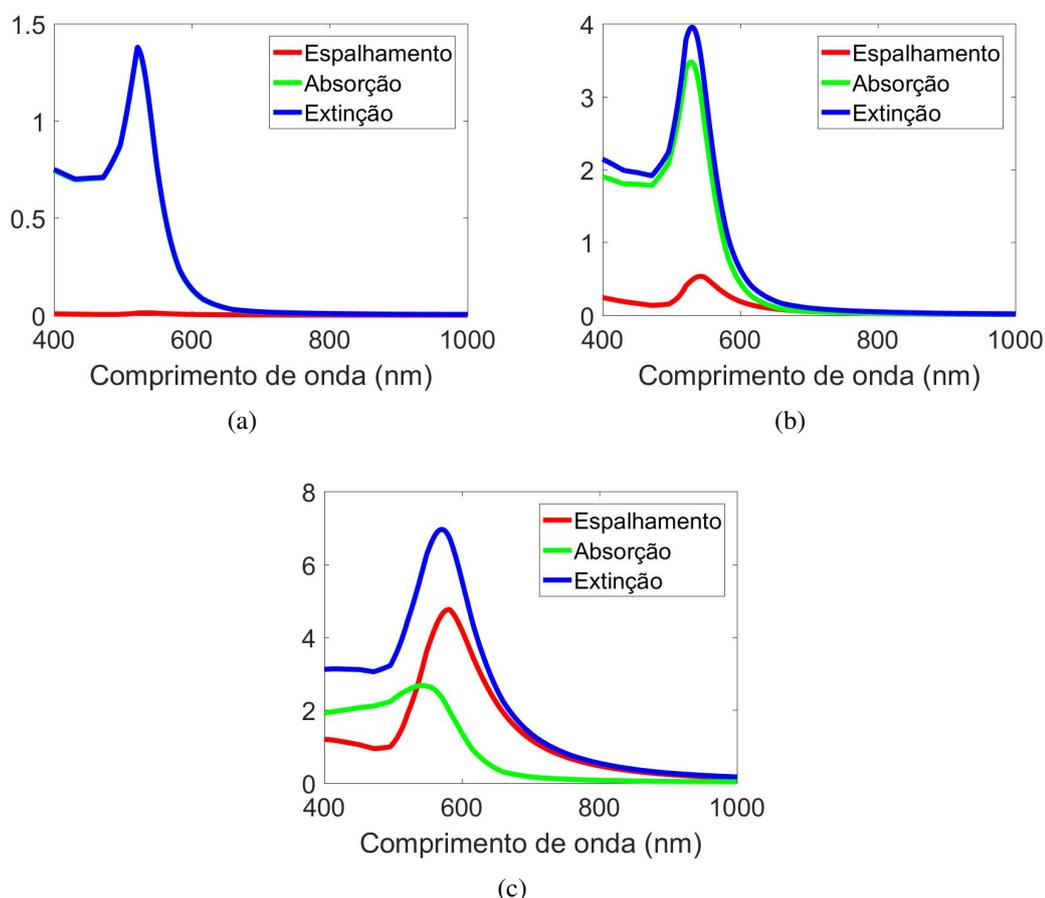


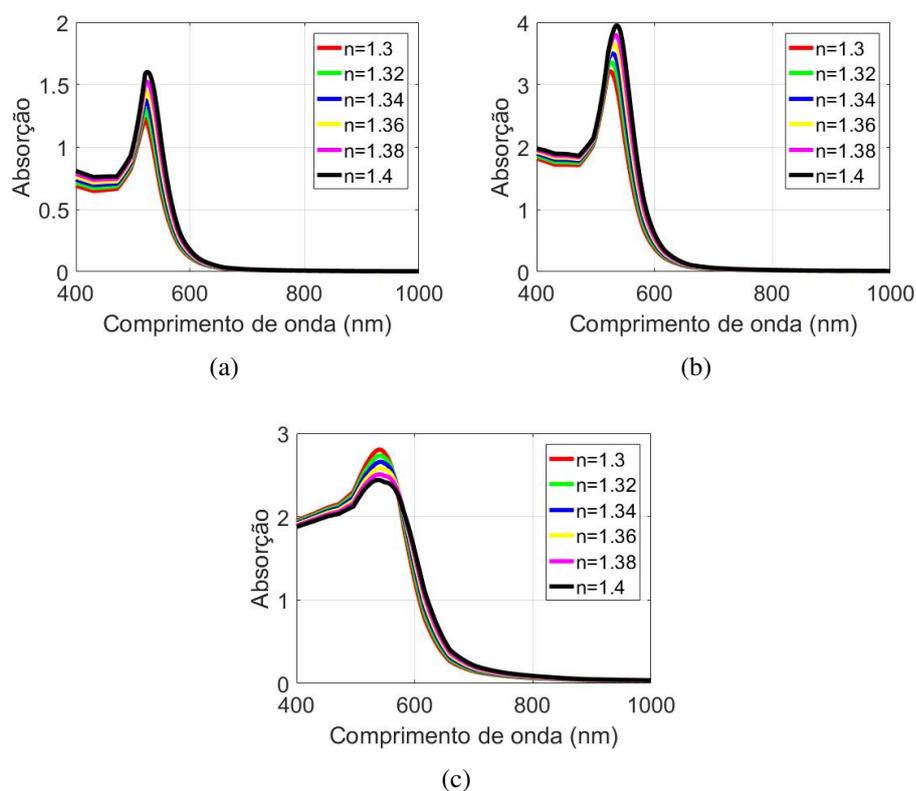
Tabela 4.2 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de ouro apresentadas na Figura 4.4.

Diâmetro da NP (nm)	Eficiência	Valor de pico da Eficiência	Valor do pico do comprimento de onda (nm)
20	Espalhamento	0,0118	532,3745
20	Absorção	1,3680	521,2723
20	Extinção	1,3789	521,2723
50	Espalhamento	0,5325	542,2207
50	Absorção	3,4738	528,4863
50	Extinção	3,9508	530,4269
100	Espalhamento	4,7603	581,3257
100	Absorção	2,6740	542,2207
100	Extinção	6,9563	570,7694

Foi analisada a eficiência de absorção para as NP de Ouro com diâmetro de 20 nm, 50 nm e 100 nm, variando o índice de refração de 1,3 à 1,4, com incremento de 0,02. Foi comprovado que ocorre o deslocamento do pico de absorção para a direita, chamado de deslocamento para o

vermelho (*redshift*), conforme se aumenta o valor do índice de refração, mostrado na Figura 4.5. Analisando as curvas, para a partícula de 100 nm, tem-se grande largura de banda e os picos do comprimento de onda não se deslocam para a direita conforme o aumento do índice de refração, como aconteceu para as NP de 20 nm e 50 nm. Esses valores de 1,3 à 1,4 foi utilizado, pois, algumas substâncias biológicas apresentam índice de refração nesse intervalo de valores.

Figura 4.5 – Comportamento da absorção pelas nanopartículas de ouro variando o índice de refração em 1,3; 1,32; 1,34; 1,36; 1,38 e 1,4, para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de ouro.



Com os valores dos picos da eficiência de absorção da Figura 4.5, correspondentes a um determinado comprimento de onda, conforme se aumenta o índice de refração, é possível obter os valores da sensibilidade (S). Pela Equação (2.15), utilizando os valores de índice de refração de 1,3 e 1,4 e seus respectivos picos de comprimento de onda, a sensibilidade, S , está definida na Tabela 4.3, para as partículas de 20 nm, 50 nm e 100 nm.

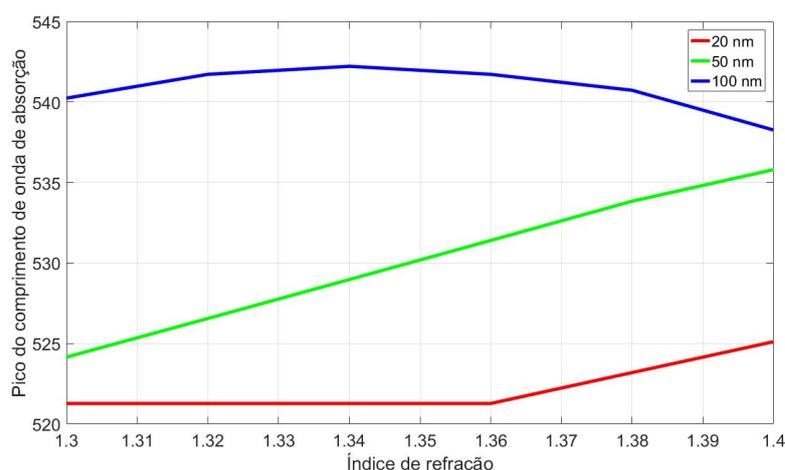
Tabela 4.3 – Valores da sensibilidade para as nanopartículas de ouro de 20 nm, 50 nm e 100 nm.

Diâmetro da NP (nm)	Sensibilidade (nm/UIR)
20	38,4
50	116,5
100	19,8

De acordo com os picos do comprimento de onda obtidos com a Figura 4.5, conforme

se varia o índice de refração, é obtida a curva linearizada (Figura 4.6) dos picos da eficiência de absorção. A partir da Figura 4.6, pode ser constatado que a partícula de 50 nm apresenta resultados mais significativos e uma melhor linearização. Com o aumento do índice de refração, aumenta-se de forma gradativa os picos do comprimento de onda. A expressão da curva linear para a partícula de 50 nm é dada por $y = 116,5x + 372,86$.

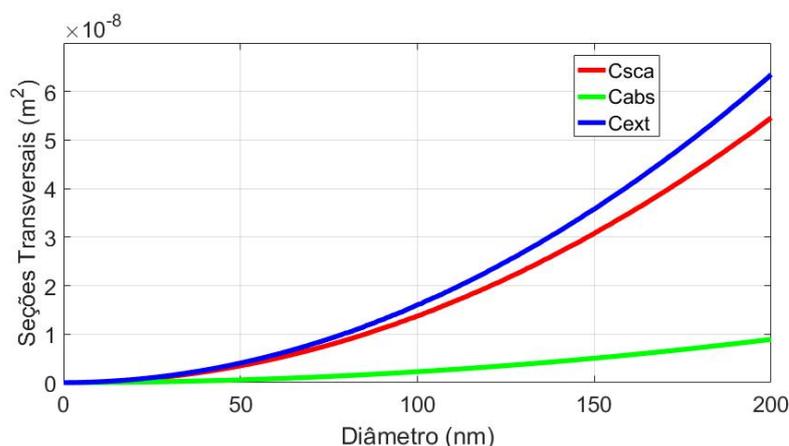
Figura 4.6 – Curva da linearidade dos picos do comprimento de onda RPSL variando o índice de refração de 1,3 à 1,4 para nanopartículas de ouro de 20 nm, 50 nm e 100 nm.



Foi investigada a relação entre as seções transversais e o diâmetro das NP de ouro, variando este entre 20 nm e 200 nm. Neste caso, foi utilizada uma fonte luminosa de 532 nm e o ar como analito. Como esperado, as amplitudes das seções transversais aumentam com o aumento do diâmetro da NP, conforme o mostrado na Figura 4.7 e constatado na literatura. Além disso, observa-se que, com o aumento do tamanho da partícula, a curva RPSL apresenta uma maior largura espectral, como foi comprovado também para a eficiência de absorção na Figura 4.5.

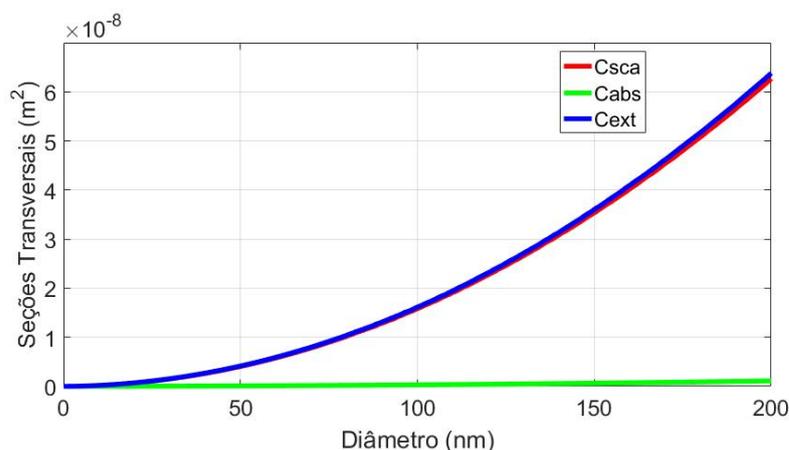
É comprovado que, para partículas grandes, maiores que 80 nm, a relação entre espalhamento e absorção aumenta consideravelmente; o espalhamento ocorre para partículas a partir de 40 nm. Já para partículas maiores que 80 nm, há também a contribuição de absorção e espalhamento [29]. Pode ser visualizado na Figura 4.3 que, para a partícula de 50 nm, a amplitude da eficiência de espalhamento saiu do zero, ou seja, a eficiência de extinção já conta com uma pequena participação do espalhamento. Para a partícula de 100 nm, há contribuição significativa do espalhamento e da absorção.

Figura 4.7 – Comportamento do diâmetro das NPs de Ouro com relação às seções transversais (C_{sca} , C_{abs} , C_{ext}). A excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.



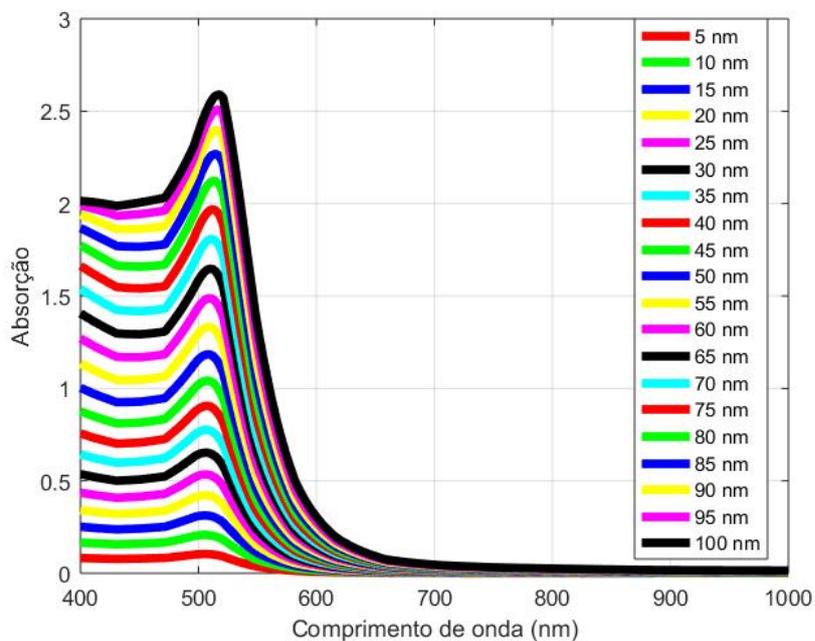
Também foi simulada a relação entre as seções transversais e o diâmetro das NP de ouro entre 20 nm e 200 nm, para uma fonte luminosa de 685 nm e ar como analito. Mais uma vez, as amplitudes das seções transversais aumentam com o aumento do diâmetro da NP, conforme mostra a Figura 4.8.

Figura 4.8 – Comportamento do diâmetro das NP de ouro com relação às seções transversais (C_{sca} , C_{abs} , C_{ext}). A excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 685 nm.



Diante das análises apresentadas e o que se encontra na literatura quanto à influência do diâmetro da partícula, a Figura 4.9 mostra o comportamento da eficiência de absorção para NP com diâmetros variando de 5 nm à 100 nm, com incrementos de 5 nm, sendo o analito o ar ($n = 1,0$). Essa análise é necessária já que as NP de ouro testadas apresentam diâmetros na ordem de 8 nm à 15 nm. Conforme se aumenta o diâmetro da NP, as curvas para a eficiência de absorção comportam-se como curvas RPSL; para as NP de 5 nm à 20 nm, as curvas são bem suaves, dificilmente se a plataforma de testes tivesse ficado pronta, seria difícil obter bom resultado.

Figura 4.9 – Eficiência de absorção para NPs de ouro variando o diâmetro.



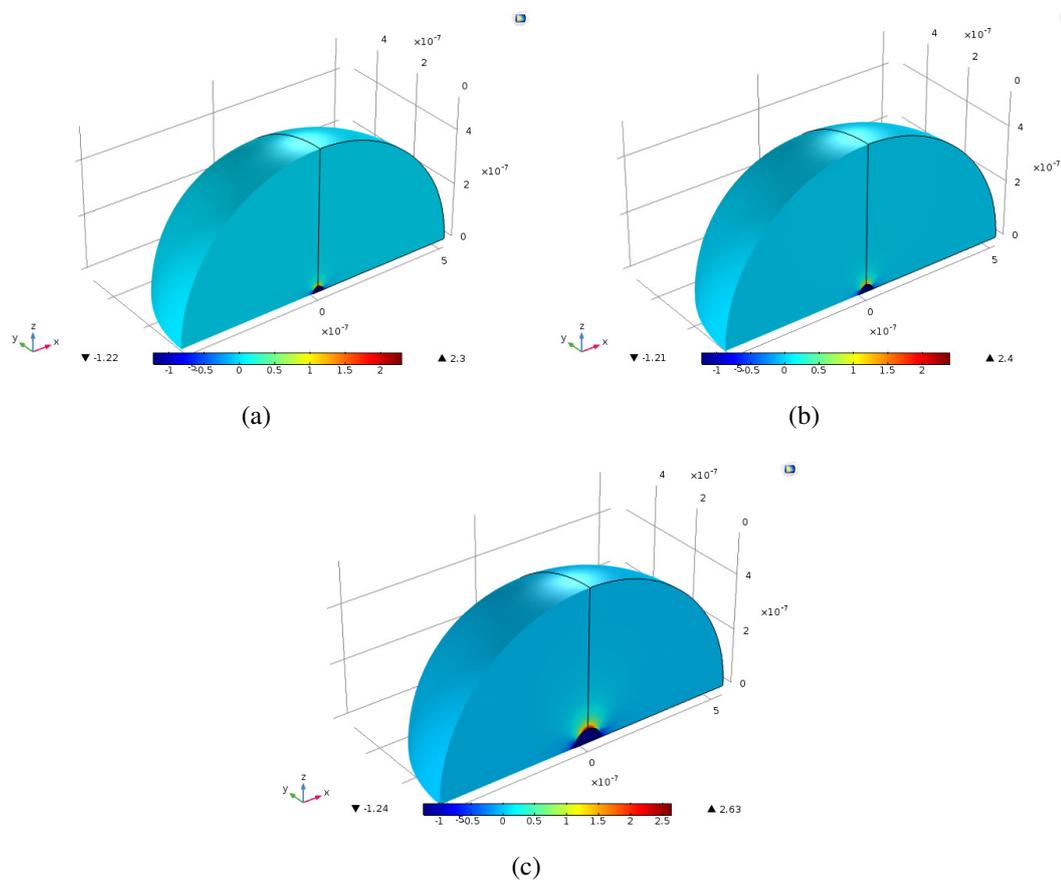
Na Tabela 4.4, os picos dos comprimentos de onda para cada diâmetro das NP são apresentados de acordo com a Figura 4.9. Variou-se o tamanho das NP de 5 nm a 100 nm ($\Delta = 95$ m) e o pico do comprimento de onda ocorreu em ($\Delta \lambda = 11.708$ nm). Para as NP de 5 nm à 15 nm, o comprimento de pico de absorção permanece no mesmo ponto ($\lambda = 505,283$ nm). É conveniente usar as NP a partir de 30 nm, tamanho em que apresentam uma curva RPSL definida.

Tabela 4.4 – Valores de pico dos comprimentos de onda para cada diâmetro da NP de ouro da Figura 4.9.

Diâmetro da NP (nm)	Comprimento de Pico de Absorção (nm)
5	505,283
10	505,283
15	505,283
20	505,746
25	505,746
30	506,21
35	506,674
40	507,138
45	507,603
50	508,069
55	508,534
60	509,467
65	510,402
70	511,338
75	512,276
80	513,215
85	514,157
90	515,100
95	516,045
100	516,991

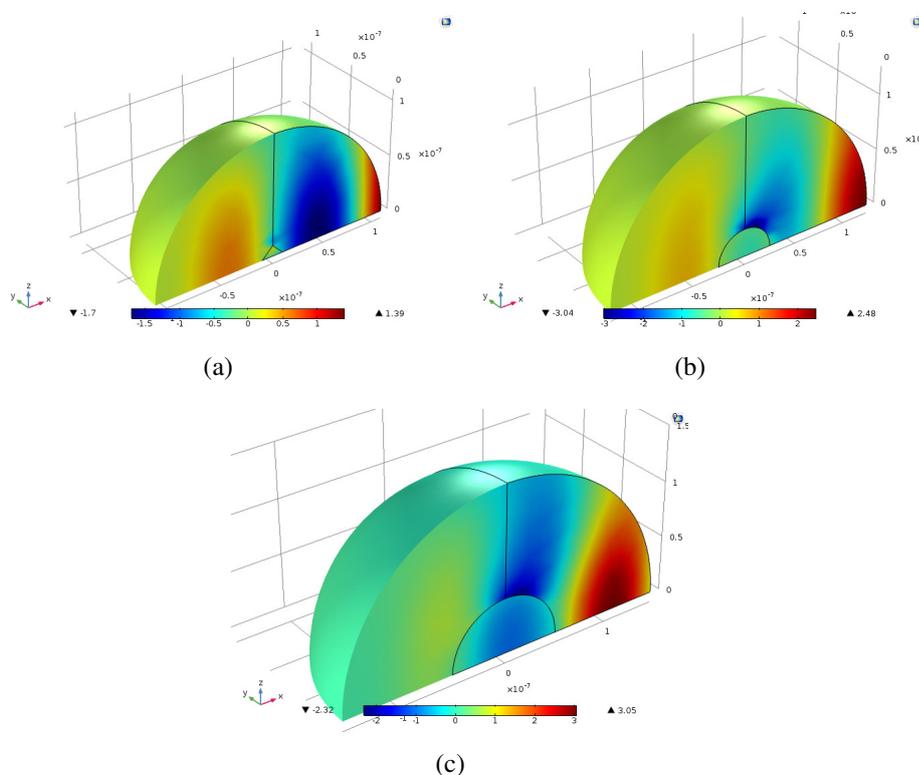
A distribuição do campo disperso (*scattering*) para partículas de ouro com diâmetros de 20 nm, 50 nm e 100 nm, contendo ar sobre si, é apresentada na Figura 4.10, obtida com o auxílio do *software* COMSOL Multiphysics [39], [40]. O aumento do campo disperso também está diretamente relacionado com o tamanho da NP: aumentando o tamanho da NP para 100 nm, é evidente o aumento do campo disperso, conforme mostrado na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Distribuição do campo disperso para NP de ouro com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm, sendo o analito o ar e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.



Já quanto à distribuição do campo disperso para NP de ouro com diâmetros de 20 nm, 50 nm e 100 nm imersas em água (Figura 4.11), verifica-se uma maior variação do campo na esfera, comparada à situação anterior (Figura 4.10, considerando-se ar como analito).

Figura 4.11 – Distribuição do campo disperso para NP de ouro de diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm, sendo o analito a água e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.

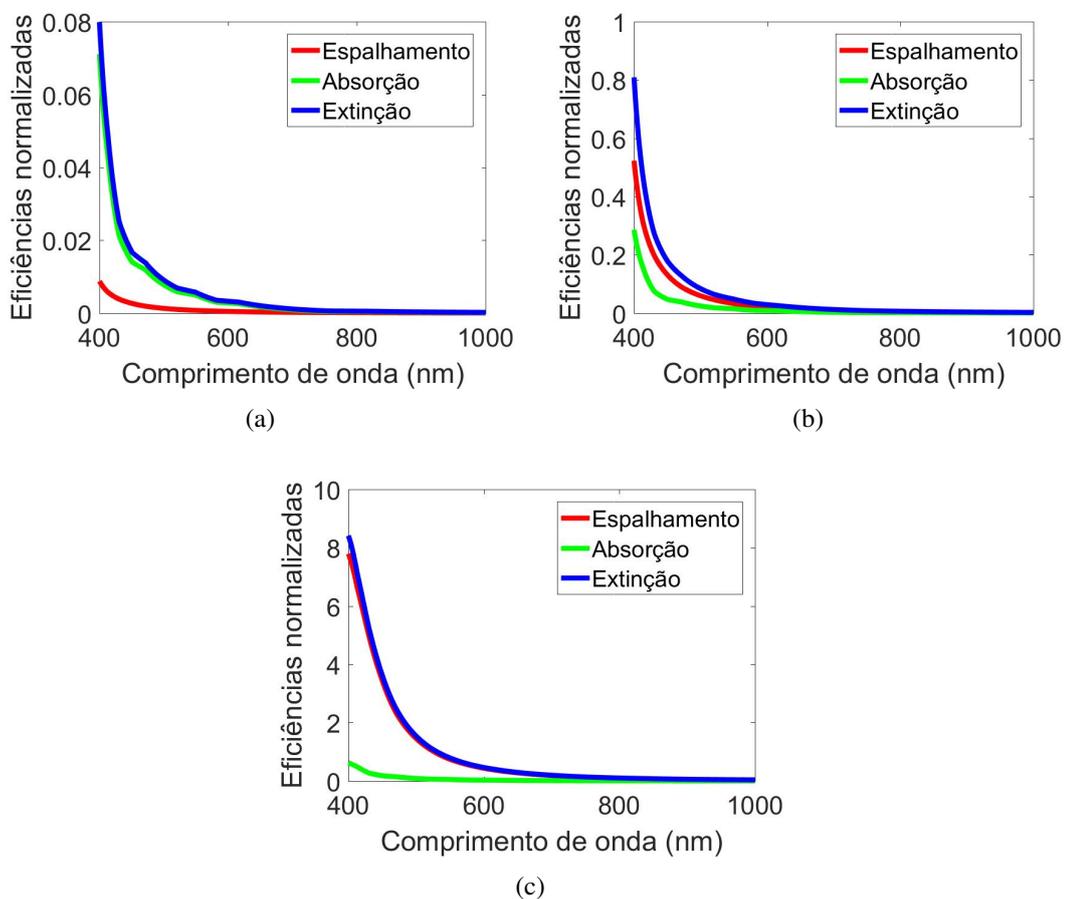


4.2 ANÁLISE COMPUTACIONAL DAS NP DE PRATA

As NP de prata são bastante utilizadas na área biomédica. Portanto, foi realizada uma análise comparativa destas com as NPs de ouro, para verificar a sensibilidade e o desempenho entre elas. Seguindo o mesmo raciocínio utilizado para as NP de ouro, foi variado o tamanho das NP de 20 nm, 50 nm e 100 nm para as eficiências normalizadas (espalhamento, absorção e extinção), como mostrado na Figura 4.12, utilizando como analito o ar. Foi constatado que, para as NP de prata, a eficiência de espalhamento tem uma predominância maior que a eficiência de absorção, para as partículas de 50 nm e 100 nm, comparadas às NP de ouro.

Conforme foi citado na Seção 2.2, a prata exibe as bandas mais fortes entre os metais, fazendo com que o efeito do espalhamento seja mais forte do que o efeito de absorção nessas NP. Outra característica importante das NP de prata é que para a NP de diâmetro de 50 nm, o pico das eficiências de espalhamento, absorção e extinção está na faixa de 408 nm, enquanto para as NP de ouro, o pico das eficiências está na faixa de 550 nm. Como foi verificado por [41], com relação à detecção de amônia utilizando NP de prata, o pico da eficiência de absorção está na faixa de 400 nm. Esse valor de comprimento de onda para absorção depende da forma da NP, podendo chegar até 525 nm para NP cúbica de prata, enquanto para a esférica, fica em torno de 400 nm dependendo do tamanho da partícula [42].

Figura 4.12 – Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}) para NP de prata. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de prata, estando as NP imersas em ar.



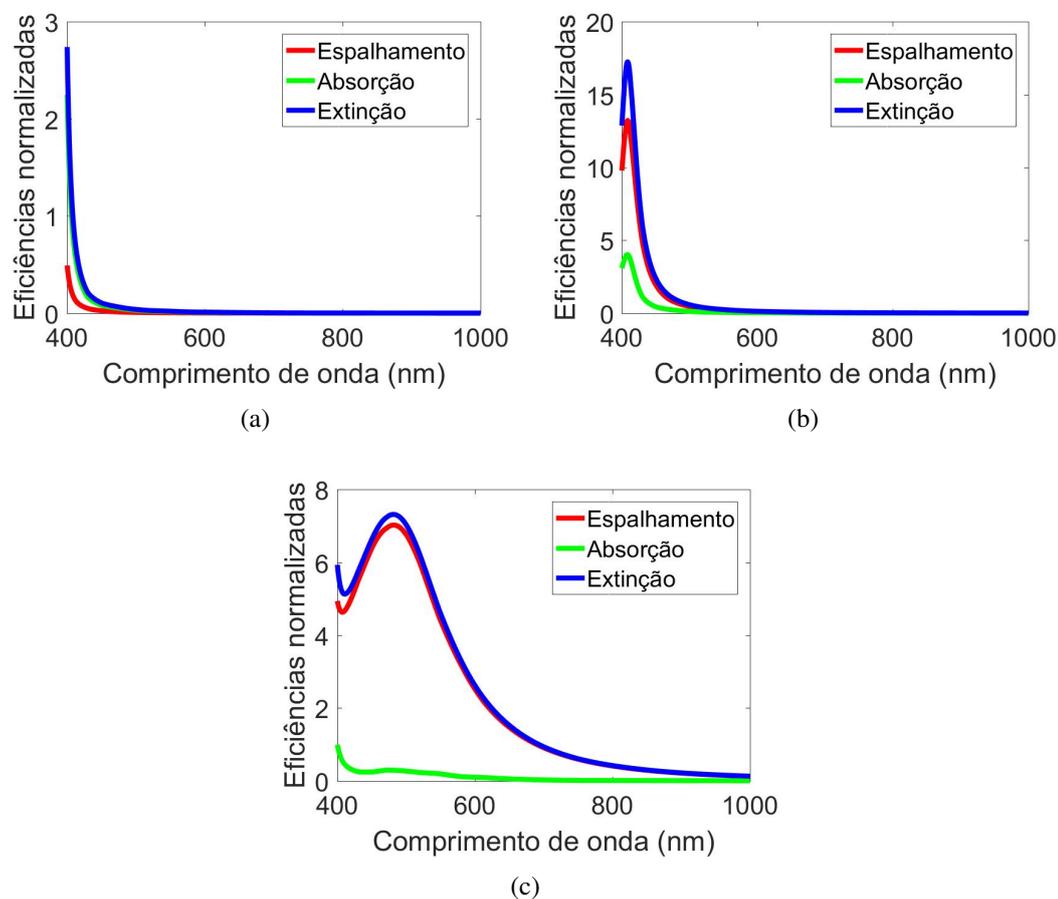
Na Tabela [4.5](#), são dados os valores dos picos das eficiências de espalhamento, absorção e extinção e o valor do pico de comprimento de onda para as NP de 20 nm, 50 nm e 100 nm, imersas em ar. Para todos os diâmetros mencionados e tipos de eficiências, os picos do comprimento de onda estão em 400 nm.

Tabela 4.5 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de prata apresentadas na Figura 4.12.

Diâmetro da NP (nm)	Eficiência	Valor de pico da eficiência	Valor do pico do comprimento de onda (nm)
20	Espalhamento	0,0088	400,0000
20	Absorção	0,0711	400,0000
20	Extinção	0,0799	400,0000
50	Espalhamento	0,5230	400,0000
50	Absorção	0,2860	400,0000
50	Extinção	0,8091	400,0000
100	Espalhamento	7,7937	400,0000
100	Absorção	0,6209	400,0000
100	Extinção	8,4146	400,0000

Assim como para as NP de prata imersas em ar, para as NP de prata imersas em água, Figura 4.13, a eficiência de espalhamento é predominante comparada à eficiência de absorção, para as NP de 50 nm e 100 nm. A diferença é que os picos do comprimento de onda se deslocaram para depois de 400 nm para as NP de 50 nm e 100 nm. Houve aumento da largura de banda com o aumento do diâmetro das partículas.

Figura 4.13 – Eficiências de espalhamento (Q_{sca}), absorção (Q_{abs}) e extinção (Q_{ext}) para NP de prata. Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria de Mie para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de prata, estando as NP imersas em água.



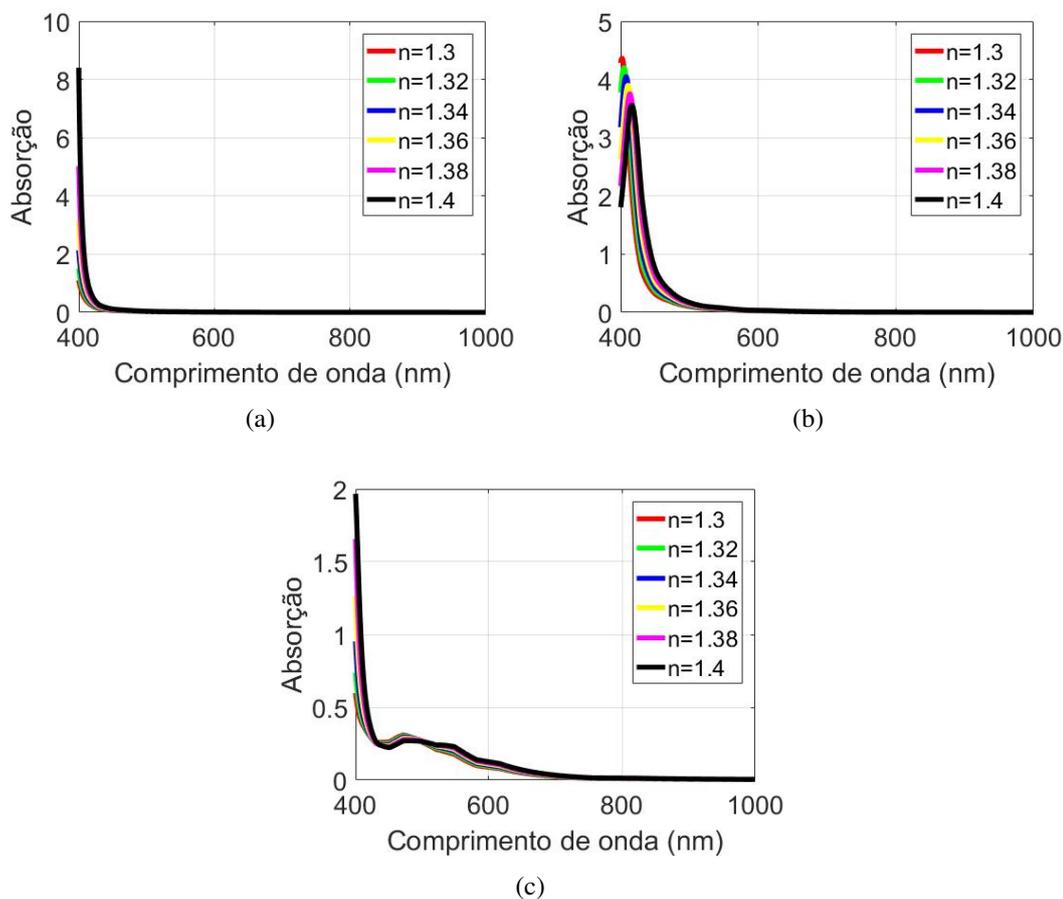
A Tabela 4.6 indica os valores dos picos dos comprimentos de onda para cada tipo de eficiência e para cada tamanho de partícula analisada, referente às curvas apresentadas na Figura 4.13. Para a eficiência de absorção, o pico do comprimento de onda aumenta de 20 nm para 50 nm e diminui para a partícula de 100 nm, mas não ultrapassa os 409 nm de comprimento de onda. Enquanto que, para a eficiência de espalhamento, conforme se aumenta o diâmetro das NP, ocorre o deslocamento do pico do comprimento de onda para o vermelho.

Tabela 4.6 – Valores de pico das eficiências normalizadas e dos comprimentos de onda para as NP de prata apresentadas na Figura 4.13.

Diâmetro da NP (nm)	Eficiência	Valor de pico da Eficiência	Valor do pico do comprimento de onda (nm)
20	Espalhamento	0,4915	400,2083
20	Absorção	2,2474	400,2083
20	Extinção	2,739	400,2083
50	Espalhamento	13,2292	408,6699
50	Absorção	4,0191	408,0127
50	Extinção	17,2481	408,6699
100	Espalhamento	6,3633	482,3548
100	Absorção	2,2206	400,2083
100	Extinção	8,5839	481,5791

Foi analisada a eficiência de absorção para as NP de prata com diâmetros de 20 nm, 50 nm e 100 nm, variando o índice de refração de 1,3 a 1,4, com incremento de 0,2. A eficiência de absorção da prata ocorre completamente diferente da eficiência de absorção do ouro. Para a NP de 50 nm, há o deslocamento para o vermelho dos picos do comprimento de onda com o aumento do índice de refração. Já para as NPs de 20 nm e 100 nm, os picos do comprimento de onda permanecem fixos em 400 nm, como pode ser visualizado na Figura 4.15.

Figura 4.14 – Comportamento da eficiência de absorção das nanopartículas de prata, variando o índice de refração em 1,3; 1,32; 1,34; 1,36; 1,38 e 1,4, para diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm de prata.



Com os valores dos picos da eficiência de absorção da Figura 4.14, é possível obter os valores da sensibilidade (S) pela Equação (2.15), utilizando os valores de índice de refração de 1,3 e 1,4 e seus respectivos picos do comprimento de onda. Os valores de sensibilidade, S , estão mostrados na Tabela 4.7, para nanopartículas de prata de diâmetros de 20 nm, 50 nm e 100 nm. A NP de prata de diâmetro de 50 nm apresenta maior sensibilidade que a NP de ouro de 100 nm de diâmetro.

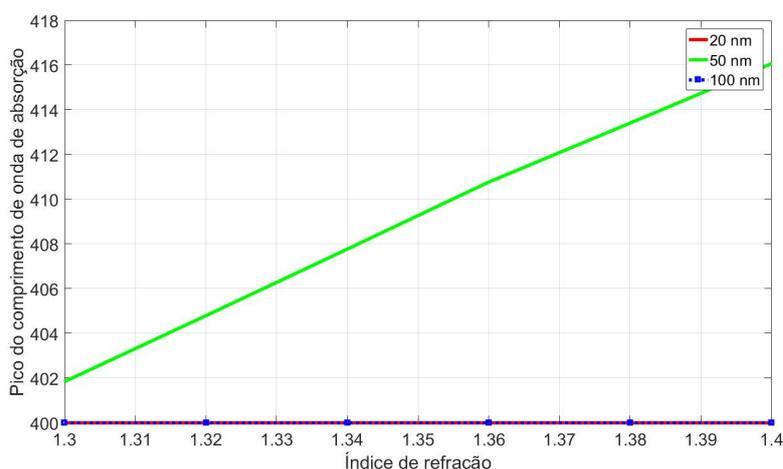
Tabela 4.7 – Valores da sensibilidade para as nanopartículas de 20 nm, 50 nm e 100 nm de diâmetro.

Diâmetro da NP (nm)	Sensibilidade (nm/UIR)
20	0
50	142,30
100	0

A partir dos dados da Figura 4.14, foram plotadas curvas lineares, mostradas na Figura 4.15, do comprimento de onda em relação ao índice de refração. Da mesma forma que ocorreu

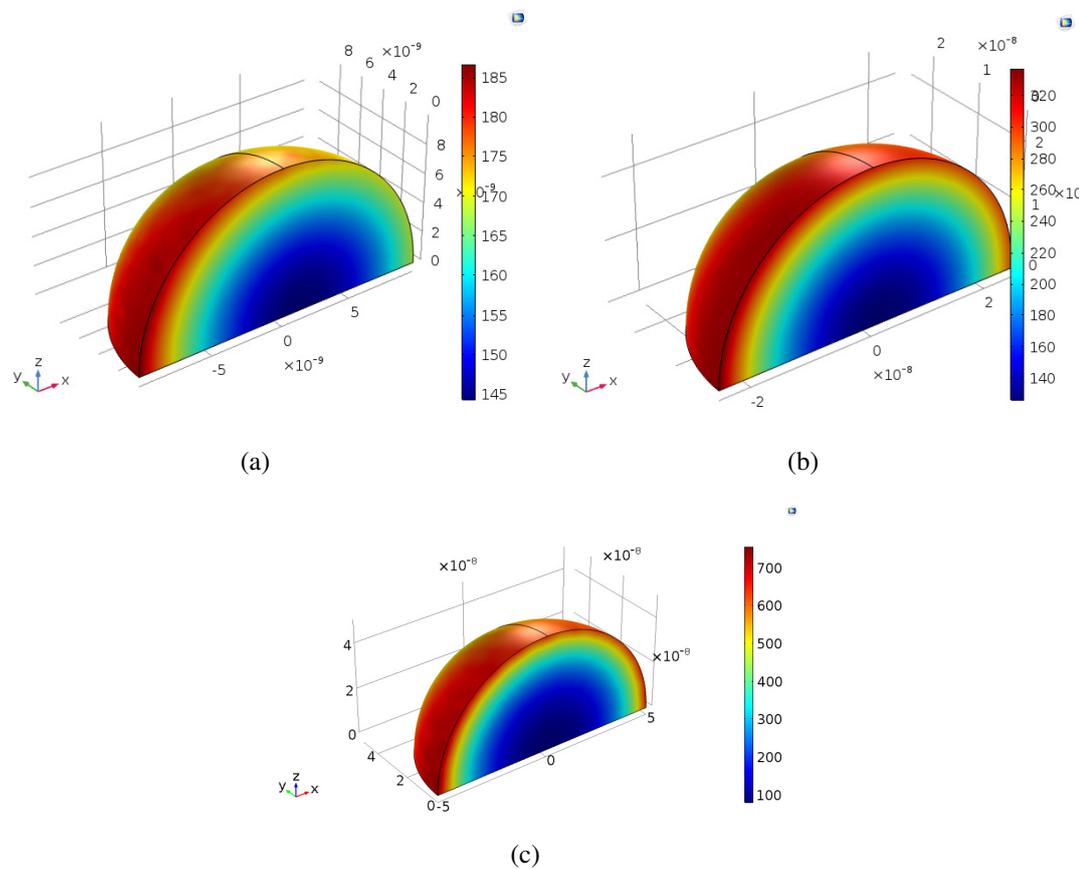
para as nanopartículas de ouro, apenas para as NP de 50 nm de prata houve o aumento dos picos do comprimento de onda conforme o aumento do índice de refração. Tanto para o ouro como para a prata, a NP de tamanho de 50 nm apresenta melhor linearização; com o aumento do índice de refração, aumenta-se de forma gradativa os picos do comprimento de onda. A expressão da curva linear para a partícula de 50 nm é dada por $y = 142,3x + 216,85$.

Figura 4.15 – Curva de linearidade do pico do comprimento de onda da curva RPSL variando o índice de refração de 1,3 a 1,4 para nanopartículas de prata de 20 nm, 50 nm e 100 nm de diâmetro.



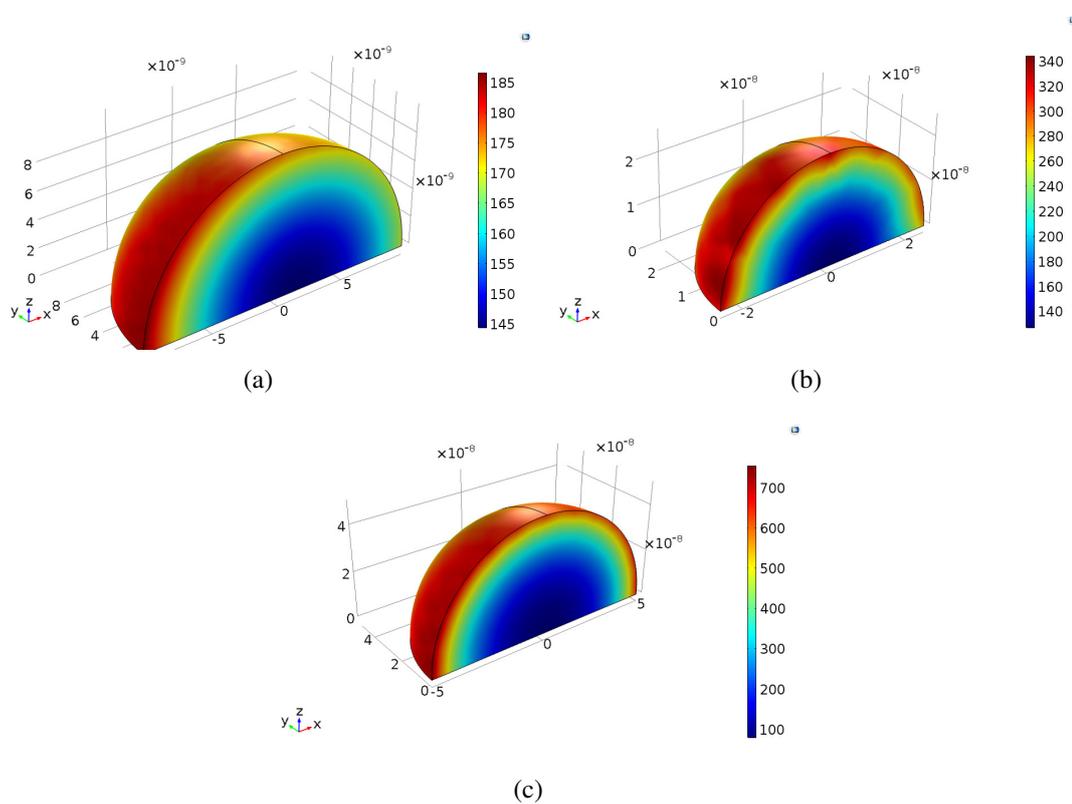
A distribuição do campo disperso (*scattering*) para as partículas de prata com diâmetro de 20 nm, 50 nm e 100 nm, contendo ar sobre si, é apresentada na Figura [4.16](#), obtida com o auxílio do *software* COMSOL Multiphysics.

Figura 4.16 – Distribuição do campo disperso para NP de prata com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm, sendo o analito o ar e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.



A distribuição do campo disperso (*scattering*) para as partículas de prata com diâmetro de 20 nm, 50 nm e 100 nm, contendo água sobre si, é apresentada na Figura [4.17](#), obtida com o auxílio do *software* COMSOL Multiphysics.

Figura 4.17 – Distribuição do campo disperso para NP de prata com diâmetros de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm, sendo o analito a água e a excitação ocorre por uma onda plana com comprimento de onda de 532 nm.



5 CONCLUSÃO

Existe a necessidade, nas mais diversas aplicações de sensores ópticos, que as medições realizadas por eles apresentem um resultado cada vez mais rápido quando, por exemplo, se alastram epidemias. Em vista de demandas como essa, o objetivo deste trabalho foi a caracterização das NPs metálicas para a construção de um sensor RPSL, que vêm se destacando em relação aos filmes finos nos termos da interação dos elétrons do metal com os fótons, para que ocorra o fenômeno de Ressonância de Plásmons de Superfície.

Baseando-se na proposta definida neste trabalho, além da análise numérica realizada, foi realizada a deposição das NP de ouro na fibra óptica, baseada no método de irradiação a laser ou fotodeposição. Com o teste de perfilometria, não se pode afirmar que as NP estão agregadas à fibra óptica após a tentativa de deposição. Para trabalhos futuros, é necessário a visualização, através de microscópios de alta resolução, da fibra óptica depois de realizado o método de fotodeposição para comprovação da adesão das NP à fibra; a construção de uma plataforma móvel para realização de testes experimentais com vários tipos de analitos.

De acordo com a análise computacional realizada neste trabalho, comprovou-se que as dimensões da NP, o analito (ar e água), além do material que as constitui são fatores determinantes para a caracterização do sensor. A variação do índice de refração varia a amplitude dos coeficientes das seções transversais e das eficiências normalizadas, deslocando os picos dos comprimentos de onda para o vermelho.

Enquanto as NPs de ouro apresentam picos de eficiências superiores a 500 nm para os diâmetros de 20 nm, 50 nm e 100 nm, as NPs de prata de diâmetro de 20 nm e 50 nm apresentam os picos das eficiências na faixa de 400 nm à 408 nm de comprimento de onda. Nestas, o efeito do espalhamento predomina sobre a absorção que, por sua vez, é predominante nas NPs de ouro. Também foi observado que as NPs compostas de ouro e prata com 50 nm de diâmetro apresentam uma melhor curva de linearização, melhor sensibilidade e largura de banda estreita, quando comparadas às partículas de 100 nm. A sensibilidade (S) para NPs de 50 nm de diâmetro de ouro foi de 116,5 nm/UIR e para NPs de 50 nm de diâmetro de prata, foi igual a 142,3 nm/UIR.

A NP de prata apresenta melhor sensibilidade que a NP de ouro, assim como acontece para os sensores com filme fino de prata. Mesmo a NP de prata apresentando melhor sensibilidade, a sua utilização fica restrita devido a sua faixa de atuação estar na ordem dos 400 nm de comprimento de onda da luz visível e apresentar o problema da oxidação. Assim, as NPs de ouro tornam-se mais utilizadas, o que é comprovado na literatura, por meio de uma vasta gama de trabalhos que utilizam as NPs de ouro e que operam com comprimentos de onda acima de 500 nm.

REFERÊNCIAS

- 1 NEVES, R. B. S. Nanotecnologia Aplicada à Indústria de Alimentos: o uso de biossensores. http://portais.ufg.br/up/67/o/semi2011_Rodrigo_Balduino_1c.pdf, 2011.
- 2 HONG, Y.; HUH, Y.-M.; YOON, D. S.; YANG, J. Nanobiosensors based on localized surface plasmon resonance for biomarker detection. **Journal of Nanomaterials**, Hindawi Publishing Corp., v. 2012, p. 111, 2012.
- 3 KVASNIČKA, 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.
- 4 SPASOPOULOS, D.; KAZIANNIS, S.; DANAKAS, S.; IKIADES, A.; KOSMIDIS, C. Lspr based optical fiber sensors treated with nanosecond laser irradiation for refractive index sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 256, p. 359–366, 2018.
- 5 NARSAIAH, K.; JHA, S. N.; BHARDWAJ, R.; SHARMA, R.; KUMAR, R. Optical biosensors for food quality and safety assurance—a review. **Journal of food science and technology**, Springer, v. 49, n. 4, p. 383–406, 2012.
- 6 SPASOPOULOS, D.; KAZIANNIS, S.; KARANTZALIS, A.; LIDORIKIS, E.; IKIADES, A.; KOSMIDIS, C. Tailored aggregate-free au nanoparticle decorations with sharp plasmonic peaks on a u-type optical fiber sensor by nanosecond laser irradiation. **Plasmonics**, Springer, v. 12, n. 3, p. 535–543, 2017.
- 7 SHAO, Y.; XU, S.; ZHENG, X.; WANG, Y.; XU, W. Optical fiber lspr biosensor prepared by gold nanoparticle assembly on polyelectrolyte multilayer. **Sensors**, Molecular Diversity Preservation International, v. 10, n. 4, p. 3585–3596, 2010.
- 8 ORTEGA-MENDOZA, J. G.; PADILLA-VIVANCO, A.; TOXQUI-QUITL, C.; ZACA-MORÁN, P.; VILLEGAS-HERNÁNDEZ, D.; CHÁVEZ, F. Optical fiber sensor based on localized surface plasmon resonance using silver nanoparticles photodeposited on the optical fiber end. **Sensors**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 10, p. 18701–18710, 2014.
- 9 CAMARA, A. Nanopartículas metálicas para sensoriamento químico a fibra óptica. **Rio de Janeiro**, 2010.
- 10 CHAU, L.-K.; LIN, Y.-F.; CHENG, S.-F.; LIN, T.-J. Fiber-optic chemical and biochemical probes based on localized surface plasmon resonance. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 113, n. 1, p. 100–105, 2006.
- 11 RIVERO, P. J.; GOICOECHEA, J.; ARREGUI, F. J. Localized surface plasmon resonance for optical fiber-sensing applications. In: **Nanoplasmonics-Fundamentals and Applications**. [S.l.]: InTech, 2017.
- 12 BOSCH, M. E.; SÁNCHEZ, A. J. R.; ROJAS, F. S.; OJEDA, C. B. Recent development in optical fiber biosensors. **Sensors**, Molecular Diversity Preservation International, v. 7, n. 6, p. 797–859, 2007.
- 13 GOWRI, A.; SAI, V. Development of lspr based u-bent plastic optical fiber sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 230, p. 536–543, 2016.

- 14 SHAH, K.; SHARMA, N. K.; SAJAL, V. Simulation of lspr based fiber optic sensor utilizing layer of platinum nanoparticles. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, Elsevier, v. 154, p. 530–537, 2018.
- 15 CAUCHETEUR, C.; MALACHOVSKA, V.; RIBAUT, C.; WATTIEZ, R. Cell sensing with near-infrared plasmonic optical fiber sensors. **Optics & Laser Technology**, Elsevier, v. 78, p. 116–121, 2016.
- 16 SILVA, A. M. d. B. Fabricação e caracterização de compósitos fotônicos contendo nanopartículas dielétricas e metálicas. Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- 17 MOREIRA, C. d. S. Projeto e realização de um biochip óptico para aplicações biológicas baseado no princípio de ressonância de plásmons de superfície. 2010.
- 18 ANKER, J. N.; HALL, W. P.; LYANDRES, O.; SHAH, N. C.; ZHAO, J.; DUYNE, R. P. V. Biosensing with plasmonic nanosensors. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 6, p. 442, 2008.
- 19 SANTIAGO, M.; SILVA, T.; MOZZINI, M.; COUTINHO, I.; MEDEIROS, E.; CRUZ, R.; MOREIRA, C. Construction aspects of a plastic optical fiber-based surface plasmon resonance biochip. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. **24th International Conference on Optical Fibre Sensors**. [S.l.], 2015. v. 9634, p. 96346E.
- 20 ZHAO, J.; ZHANG, X.; YONZON, C. R.; HAES, A. J.; DUYNE, R. P. V. Localized surface plasmon resonance biosensors. *Future Medicine*, 2006.
- 21 CARVALHO, I. C. dos S. Fabricação e caracterização óptica e morfológica de nanopartículas de ouro em substrato vítreo. 2011.
- 22 LONG, Y.-T.; JING, C. Localized surface plasmon resonance based nanobiosensors. Springer, 2014.
- 23 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.
- 24 CASANOVA, M. C. R. Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis. 2010.
- 25 LESSEUX, G. G. et al. Propriedades magnéticas e ópticas de nanopartículas. [sn], 2013.
- 26 PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing—a review. **Analytica chimica acta**, Elsevier, v. 706, n. 1, p. 8–24, 2011.
- 27 CAO, J.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 195, p. 332–351, 2014.
- 28 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.

- 29 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.
- 30 JAIN, P. K.; LEE, K. S.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. **The journal of physical chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 14, p. 7238–7248, 2006.
- 31 HASHIMOTO, S.; WERNER, D.; UWADA, T. Studies on the interaction of pulsed lasers with plasmonic gold nanoparticles toward light manipulation, heat management, and nanofabrication. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, Elsevier, v. 13, n. 1, p. 28–54, 2012.
- 32 TAKAMI, A.; KURITA, H.; KODA, S. Laser-induced size reduction of noble metal particles. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 103, n. 8, p. 1226–1232, 1999.
- 33 PYATENKO, A.; YAMAGUCHI, M.; SUZUKI, M. Mechanisms of size reduction of colloidal silver and gold nanoparticles irradiated by nd: Yag laser. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 113, n. 21, p. 9078–9085, 2009.
- 34 ORTEGA-MENDOZA, J.; HERNÁNDEZ-ÁLVAREZ, C.; PADILLA-VIVANCO, A.; TOXQUI-QUITL, C.; ZACA-MORAN, P.; CHÁVEZ, F.; GOIZ, O. Photomelting and photofragmentation of silver nanoparticles suspended in ethanol. In: INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS. **Nanophotonic Materials XII**. [S.l.], 2015. v. 9545, p. 954510.
- 35 GOLIAN, Y.; DORRANIAN, D. Effect of thickness on the optical nonlinearity of gold colloidal nanoparticles prepared by laser ablation. **Optical and Quantum Electronics**, Springer, v. 46, n. 6, p. 809–819, 2014.
- 36 SILVA, T.; SANTIAGO, M.; CRUZ, R.; MOREIRA, C. Remoção da casca de uma fibra Óptica de plástico para a construção de biosensores. Anais do X Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Elétrica, 2015.
- 37 SILVA, A. C. A. et al. Pontos quânticos semicondutores sintetizados via soluções coloidais aquosas: estudos e aplicações nanobiotecnológicas. Universidade Federal de Uberlândia, 2014.
- 38 MIEPLOT. <<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>>. "Acessado em 09 maio 2018".
- 39 OPTICAL Scattering Off a Gold Nanosphere. <<https://br.comsol.com/model/optical-scattering-off-of-a-gold-nanosphere-14697>>. "Acessado em 25 maio 2018".
- 40 DAVLETSKIN, Y. **COMSOL Practice: Finite element calculation of the optical properties of plasmonic nanoparticles**. 2016. <https://www.researchgate.net/publication/311103297_COMSOL_Practice_Finite_element_calculation_of_the_optical_properties_of_plasmonic_nanoparticles>. "Acessado em 25 maio 2018".
- 41 AMIRJANI, A.; FATMEHSARI, D. H. Colorimetric detection of ammonia using smartphones based on localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles. **Talanta**, Elsevier, v. 176, p. 242–246, 2018.

42 SILVA, J. M. Síntese de nanopartículas de prata em fluxo contínuo como fonte de substratos para análise sers (surface enhanced raman scattering). Pontifícia Universidade Católica - Rio, 2018.