



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ELETRÔNICA E SISTEMAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

RAPHAEL DE MEDEIROS SOUTO MAIOR BALTAR

**ESTRATÉGIAS DE OPTIMIZAÇÃO DE SISTEMA DE SENSORIAMENTO  
PLASMÔNICO COLORIMÉTRICO: EXPLORANDO NANOCASCAS METÁLICAS  
E ADAPTAÇÃO CROMÁTICA**

Recife

2023

RAPHAEL DE MEDEIROS SOUTO MAIOR BALTAR

**ESTRATÉGIAS DE OPTIMIZAÇÃO DE SISTEMA DE SENSORIAMENTO  
PLASMÔNICO COLORIMÉTRICO: EXPLORANDO NANOCASCAS METÁLICAS  
E ADAPTAÇÃO CROMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica.

**Área de Concentração:** Fotônica.

**Orientador:** Prof. Dr. Renato Evangelista de Araujo.

Recife  
2023

Catálogo na fonte:  
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4/1502

B197e Baltar, Raphael de Medeiros Souto Maior.  
Estratégias de otimização de sistema de sensoriamento plasmônico colorimétrico: explorando nanocascas metálicas e adaptação cromática. / Raphael de Medeiros Souto Maior Baltar. – 2023.  
125 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Renato Evangelista de Araujo.  
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Recife, 2023.  
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia elétrica. 2. Colorimetria. 3. Nanopartículas. 4. Sensor óptico.  
I. Araujo, Renato Evangelista de (orientador). II. Título.

621.3 CDD (22. ed.)

UFPE  
BCTG/2024-19

RAPHAEL DE MEDEIROS SOUTO MAIOR BALTAR

**ESTRATÉGIAS DE OPTIMIZAÇÃO DE SISTEMA DE SENSORIAMENTO  
PLASMÔNICO COLORIMÉTRICO: EXPLORANDO NANOCASCAS METÁLICAS  
E ADAPTAÇÃO CROMÁTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na área de concentração em Fotônica.

Aprovada em: 20/12/2023

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Renato Evangelista de Araujo  
(Orientador e Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho  
(Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Anderson Monteiro Amaral  
(Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Emery Cleiton Cabral Correia Lins  
(Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. João Marcelo Xavier Natário Teixeira  
(Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

*Dedico este trabalho ao pai de um engenheiro.*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu amado, Senhor e Salvador Jesus Cristo, pelo amor eterno e inexplicável, por me criar e fazer de mim quem sou, por me resgatar de mim mesmo e me fazer filho do Deus altíssimo, que sustenta com o poder de sua palavra todo o universo, das galáxias às nanopartículas.

À minha amada esposa Diana, pelo suporte inestimável para garantir que eu pudesse me dedicar a este trabalho, pelos ensinamentos diretos e indiretos em todas as áreas da vida, pela família construída, pela partilha das alegrias e tristezas, pelo amor verdadeiro, por ser a Mãe de meus filhos (as), por ser o principal instrumento de Deus em minha vida e pela decisão diária de somar sua vida à minha, tornando-nos um.

À minha amada filha Sofia, meu presente de Deus, pela ajuda com os gráficos, pela paciência, por me ensinar tanto sobre a vida, por vivenciar a graça e o amor de Deus através de você.

À minha amada mãe Ângela, pelo amor e dedicação, pelo lar que me foi proporcionado, por ter sido sua prioridade desde que nasci e por tudo o que suportou para o meu bem.

Ao meu amado pai Aureliano, pelo amor, pelo suor e lágrimas dedicados para minha educação. Por ser meu exemplo de pai, presente, carinhoso e dedicado.

Ao meu orientador Renato, por plantar em mim o encanto pela ciência desde cedo em minha vida, pela amizade, pelo conhecimento e visão compartilhados, pelo tratamento de igual respeito a todos os seus orientandos.

Aos amigos de laboratório Sajid, Túlio, Olavo e Caio por toda ajuda e companheirismo.

Aos docentes e servidores do PPGEE. Em especial ao coordenador Juliano e à Andrea pela atenção e profissionalismo.

Aos professores da banca examinadora que mesmo com tão pouco tempo de interação, muito ensinaram.

## RESUMO

Sensores colorimétricos que operam com base na ressonância plasmônica de superfície localizada têm ganhado destaque tanto na academia quanto na indústria, sendo aplicados em diversas áreas, incluindo medicina, biologia e química. O uso de sensores colorimétricos está limitado ao desenvolvimento de plataformas sensoras de alta sensibilidade, à dependência inerente às fontes de iluminação e ao sistema de leitura, que garantam a robustez do sensoriamento. A presente tese de Doutorado, teve como objetivo avaliar o uso de adaptação cromática e nanocascas metálicas (núcleo de SiO<sub>2</sub> e cascas de prata e ouro) para o estabelecimento de sistema colorimétrico de sensoriamento. Aqui considera-se o sistema de monitoramento composto de plataforma sensora (nanocascas) e sistema de leitura colorimétrica. Foi estabelecido um procedimento de otimização da sensibilidade colorimétrica da nanoplataforma sensora considerando a influência das propriedades geométricas das nanocascas, de diferentes fontes de iluminação e a utilização de diversos espaços de cores. A Teoria de Mie foi explorada na análise da resposta espectral das nanopartículas. O sistema de leitura colorimétrica concebido utilizou um Procedimento autorreferenciado de processamento de imagem, baseado em adaptação cromática. A implementação de técnicas de adaptação cromática foi empregada como estratégia para aprimorar a robustez das medições colorimétricas em diferentes condições de iluminação. Foram identificadas as plataformas sensoras de maior sensibilidade colorimétrica e que atenderam ao critério de linearidade estabelecido. A nanocasca de ouro com raio de 10 nm e espessura da casca de 5 nm apresentou maior sensibilidade colorimétrica ( $4,7 \text{ RIU}^{-1}$ ) para o componente de cor H (Espaço de cor HSV) e iluminante LED-B4, A plataforma baseada na nanocasca de prata com raio de 20 nm e espessura da casca de 5 nm alcançou máxima sensibilidade colorimétrica ( $5,57 \text{ RIU}^{-1}$ ) para o componente de cor Saturação (Espaço de cor IHSV) e iluminante FL12. A técnica de adaptação cromática aplicada “XYZ Scaling” reduziu a distância de cor média em até 96% entre as imagens da plataforma sensora sob diferentes iluminantes. Os resultados representam uma contribuição significativa no aumento da sensibilidade de nanosensores plasmônicos e da confiabilidade de medições colorimétricas diante das variações inerentes às fontes de iluminação. Em resumo, pode-se identificar como contribuições inovadoras desta Tese: 1. Identificação de NC de ouro de maior sensibilidade espectral na literatura para estruturas esféricas; 2. Desenvolvimento de metodologia e identificação das NC de ouro e prata de maior sensibilidade colorimétrica considerando a influência dos iluminantes padrão e espaços de cor;

3. Desenvolvimento de metodologia de colorimetria para sensoriamento colorimétrico autorreferenciada baseada em adaptação cromática; 4. Estabelecimento de novo índice para cálculo de distância de cor em sensores colorimétricos otimizados.

**Palavras-chave:** colorimetria; nanopartículas; sensor óptico.

## ABSTRACT

Colorimetric sensors operating based on localized surface plasmon resonance have gained prominence in both academia and industry, finding applications across various fields, including medicine, biology, and chemistry. The use of colorimetric sensors is constrained by the development of highly sensitive sensor platforms, inherent dependence on illumination sources, and the reading system to ensure sensing robustness. This doctoral thesis aimed to assess the use of chromatic adaptation and metallic nanoshells (SiO<sub>2</sub> core and silver and gold shells) for establishing a colorimetric sensing system. The monitoring system considered here comprises a sensor platform (nanoshells) and a colorimetric reading system. An optimization procedure for the colorimetric sensitivity of the nanosensor platform was established, considering the influence of the geometric properties of the nanoshells, different illumination sources, and the use of various color spaces. Mie Theory was employed to analyze the spectral response of the nanoparticles. The designed colorimetric reading system utilized a self-referenced image processing procedure based on chromatic adaptation. Chromatic adaptation techniques were implemented to enhance the robustness of colorimetric measurements under different lighting conditions. Sensor platforms with the highest colorimetric sensitivity meeting the established linearity criterion were identified. The gold nanoshell with a 10 nm radius and a 5 nm shell thickness exhibited the highest colorimetric sensitivity ( $4.7 \text{ RIU}^{-1}$ ) for the H component (HSV color space) and LED-B4 illuminant. The platform based on a silver nanoshell with a 20 nm radius and a 5 nm shell thickness achieved maximum colorimetric sensitivity ( $5.57 \text{ RIU}^{-1}$ ) for the Saturation component (IHSV color space) and FL12 illuminant. The applied chromatic adaptation technique, "XYZ Scaling," reduced the average color distance by up to 96% between images of the sensor platform under different illuminants. These results represent a significant contribution to increasing the sensitivity of plasmonic nanosensors and the reliability of colorimetric measurements in the face of inherent variations in illumination sources. In summary, the innovative contributions of this thesis can be identified as follows: 1. Identification of gold nanoshells with higher spectral sensitivity in the literature for spherical structures; 2. Development of a methodology and identification of gold and silver nanoshells with higher colorimetric sensitivity considering the influence of standard illuminants and color spaces; 3. Development of a colorimetry methodology for self-referenced colorimetric sensing based on chromatic adaptation; 4. Establishment of a new index for calculating color distance in optimized colorimetric sensors.

**Keywords:** colorimetry; nanoparticles, optical sensor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Taça de Licurgo iluminada a partir de a) luz ambiente exterior (cor esverdeada do efeito de reflexão das NP de prata e b) iluminada do interior (cor avermelhada do efeito de transmissão das NP de ouro).....	22
Figura 2 – Efeito da variação da geometria das NP em vitrais de igrejas medievais.....	23
Figura 3 – Comportamento do LSPR induzido pelo campo Eletromagnético (EM). ....	24
Figura 4 – Função dielétrica complexa de nanopartículas de ouro (a), (b) e prata (c), (d) com raios variando de 5 nm a 50 nm. ....	35
Figura 5 – Representação de nanopartícula em região de campo elétrico estático (aproximação quase-estática).....	36
Figura 6 – Modos de campo elétrico normalizados para uma nanopartícula de SiO <sub>2</sub> -Ag core-shell. (a) Dipolar ( $n = 1$ ), (b) quadrupolar ( $n = 2$ ) e (c) sextupolar ( $n = 3$ ) iluminada por uma onda plana polarizada em $x$ que se propaga ao longo de $+z$ e ajustada para atingir eficiência de espalhamento $Q_{scat} = 1000$ .....	38
Figura 7 – Deslocamento do pico do LSPR e FWHM a partir da variação de índice de refração do meio de $nd_1$ para $nd_2$ . ....	41
Figura 8 – Classificação da radiação eletromagnética com espectro visível ampliado. ....	43
Figura 9 – Funções de correspondência de cores CIE 1931 para o 2º observador.....	45
Figura 10 – Diagrama de cromaticidade do sistema de coordenadas CIE $xy$ . ....	47
Figura 11 – Espaços de cores e sentidos de conversão entre os espaços de cores. ....	48
Figura 12 – A radiância refletida $E_r\lambda$ detectada por um observador e processada na sensação de cor é oriunda da interação do iluminante $I\lambda$ com a reflectância espectral do objeto $R\lambda$ .....	49
Figura 13 – Fluxograma da metodologia de otimização de sensores plasmônicos colorimétricos (Subsistema 1). ....	60
Figura 14 – Distribuição espectral de relativa dos iluminantes D65, FL2, LED-V2 e LED-B4.....	64
Figura 15 – Representação do sistema de autorreferenciamento com região de interesse e de referência com seus respectivos componentes de cores. ....	66
Figura 16 – Fluxograma do procedimento autorreferenciado para sensoriamento colorimétrico adaptação cromática (Subsistema 2). ....	67

Figura 17 – Seções transversais de extinção, absorção e espalhamento para (a) NC de ouro (50 nm de raio e 35 nm de espessura de casca) (b) NC de prata (35 nm de raio e 20 nm de espessura de casca) em um meio com RI de 1,33. ....	71
Figura 18 – Análise espectral do NC de ouro: (a) comprimento de onda de pico do LSPR (RI = 1,33), (b) sensibilidade $\eta b$ e (c) Figura de mérito FoM, considerando valores de RI variando de 1,33 a 1,43. ....	71
Figura 19 – Análise espectral do NC de prata: (a) comprimento de onda de pico do LSPR (Índice de refração do meio de 1,33), (b) sensibilidade espectral $\eta b$ e (c) Figura de mérito FoM, considerando valores de RI variando de 1,33 a 1,43. ....	73
Figura 20 – Sensibilidade colorimétrica da NC de Au em relação à variação do raio (10 nm a 50 nm) e espessura (5 nm a 35 nm) para os espaços de cor sRGB, rgb, HSV e CIE LAB sob o iluminante D65 e faixa RI de 1,33 a 1,43. ....	75
Figura 21 – Sensibilidade colorimétrica da NC de prata em relação à variação de raio e espessura, dos espaços de cor sRGB, rgb, HSV e CIE LAB para o iluminante D65 e faixa RI de 1,33 a 1,43. ....	77
Figura 22 – Análise de sensoriamento molecular com a espessura da camada adsorvente variando de 0,5 nm a 10 nm para a) desvio espectral LSPR e b) variação de intensidade do H para NC de ouro e prata. ....	79
Figura 23 – Paleta cromática da plataforma sensora obtida a partir do coloide com NC de ouro, com 10 nm de raio e 5 nm de espessura da casca submetido ao iluminante D65 e RI variando de 1,33 a 1,43. ....	80
Figura 24 – Paleta cromática da plataforma sensora em um coloide contendo NC de prata, com 30 nm de raio e uma casca de 10 nm, sob iluminação do tipo D65, variando o índice de refração de 1.33 a 1.43. ....	81
Figura 25 – Paletas cromáticas da plataforma sensora de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) sob os iluminantes a) LED-B4, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5. ....	83
Figura 26 – Paletas cromáticas da plataforma sensora de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) transformadas aplicando a técnica de XYZ Scaling para o iluminante alvo LED-B4 sob os iluminantes de origem a) LED-B4, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5. ....	84

Figura 27 – Paletas cromáticas da plataforma sensora com NC de prata (raio de 20 nm e espessura de 5 nm) sob os iluminantes a) FL12, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5.....	84
Figura 28 – Paletas cromáticas da plataforma sensora com NC de prata (raio de 20 nm e espessura de 5 nm) transformadas aplicando a técnica de XYZ Scaling para o iluminante alvo FL12 sob os iluminantes de origem a) FL12, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5. ....	85
Figura 29 – Valores de $\Delta E_{2000}$ entre imagens originais (iluminantes: LED-B4, D65, A, FL2, FL8, LED-B5) e transformadas para LED-B4, utilizando o método XYZ Scaling. NC de ouro (raio 10 nm, espessura 5 nm) em meio com índice de refração 1,36.....	86
Figura 30 – Valores de $\Delta E_{2000}$ entre imagens originais (iluminantes: FL12, D65, A, FL2, FL8, LED-B5) e transformadas para FL12, utilizando o método XYZ Scaling. NC de prata (raio 20 nm, espessura 5 nm) em meio com RI de 1,36. ....	87
Figura 31 – Índice $\Delta E_{Sel}$ proposto, derivado das paletas cromáticas da NC de ouro, com raio de 10 nm e espessura de 5 nm para a) imagens originais (iluminantes LED-B4, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5), b) imagens transformadas pelo método XYZ Scaling para o iluminante alvo LED-B5.....	89
Figura 32 – Índice $\Delta E_{Sel}$ proposto, derivado das paletas cromáticas da NC de prata, com raio de 20 nm e espessura de 5 nm para a) imagens originais (iluminantes FL12, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5), b) imagens transformadas pelo método XYZ Scaling para o iluminante alvo FL12. ....	90
Figura 33 – O modelo RGB representado como um cubo: Os vértices são coloridos de acordo com a cor RGB correspondente à sua posição dentro do sistema de coordenadas. ....	105
Figura 34 – Comparação de gama dos espaços de cores CIE RGB, sRGB e Adobe RGB (1998) em um diagrama de cromaticidade CIE x, y. Os números nas bordas da curva denotam comprimentos de onda da luz em nm. ....	106
Figura 35 – Representação biconal do espaço de cores HSL.....	108
Figura 36 – O espaço de cores HSV representado como um cone. ....	109
Figura 37 – Fotografias da paleta cromática da plataforma sensora para a NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) exposta aos iluminantes: a) LED-B5, b) A, c) D65, d) LED-B2, e) LED-V2.....	121

- Figura 38 – Fotografias da paleta cromática da plataforma sensora para a NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) transformadas para o iluminante alvo LED-B5 a partir dos iluminantes de origem: a) D65, b) A, c) LED-B2, d) LED-V2, e) LED-B5..... 121
- Figura 39 – Comparação dos valores de  $\Delta E_{2000}$  entre as imagens originais e as imagens transformadas para uma nanoplataformas com NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) com índice de refração do meio de 1.36..... 122
- Figura 40 – Índice  $\Delta E_{sel}$  proposto derivado das paletas cromáticas da NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) para a) imagens originais (iluminantes LED-B4, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5), e imagens transformadas pelo método XYZ Scaling para o iluminante alvo b) LED-B5, c) D65 e d) A. .... 124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Matrizes de transformação de métodos de adaptação cromática.....	54
Tabela 2 – Parâmetros avaliados para otimização de sensores plasmônicos colorimétricos. ....	61
Tabela 3 – Parâmetros da NC (raio $r$ e espessura da casca $t$ ) e colorimétricos (iluminante e parâmetro de cor) das plataformas sensoras com NC de ouro de maior sensibilidade colorimétrica. Comprimento de onda de pico do LSPR e $R2$ da plataforma. ....	75
Tabela 4 – Parâmetros da NC (raio $r$ e espessura da casca $t$ ) e colorimétricos (iluminante e parâmetro de cor) das plataformas sensoras com NC de prata de maior sensibilidade colorimétrica. Comprimento de onda de pico do LSPR e $R2$ da plataforma. ....	78
Tabela 5 – $\Delta E2000$ entre as imagens originais e transformadas para o iluminante LED-B4 para $RI = 1,36$ para a NC de ouro (raio de 10 nm, espessura de 5 nm) utilizando o método de adaptação cromática XYZ Scaling.....	87
Tabela 6 – Estatística dos resultados obtidos no cálculo de $\Delta E2000$ nas imagens originais e transformadas para $RI = 1,36$ para a NC de prata (raio de 30 nm, espessura de 10 nm).....	88
Tabela 7 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de prata, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados. ....	114
Tabela 8 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de ouro, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados. ....	116
Tabela 9 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de ouro, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados. ....	118
Tabela 10 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de ouro, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados. ....	119

Tabela 11 – Resumo dos resultados obtidos no cálculo de $\Delta E_{2000}$ nas imagens originais e transformadas para $RI = 1.36$ para a NC de prata (raio de 30 nm, espessura de 10 nm). .....	123
--	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ag	Prata
Au	Ouro
CAM	Modelos de Aparência de Cores
CAT	Transformações de Adaptação Cromática
CCT	Temperatura de Cor Correlacionada
CIE	Commision Internationale de l'Eclariage
CMF	Função de Correspondência de Cores
CS	Espaço de cor
Cu	Cobre
DNA	Ácido desoxirribonucleico
ELISA	Ensaio Imunoenzimático Ligado a Enzimas
EM	Eletromagnético
LSPR	Ressonância de Plasmon de Superfície Localizada
NC	Nanocasca
NP	Nanopartícula
RI	Índice de Refração
RIU	Por unidade de índice de refração
RNA	Ácido ribonucleico
SAM	Monocamada Automontada
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SPR	Ressonância de Plasmon de Superfície
SVH	Sistema de Visão Humana

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\vec{E}_0$	Vetor campo elétrico incidente
$\vec{J}_f$	Densidade de corrente livre
$\vec{E}_i$	Campo elétrico interno
$\vec{B}$	Vetor densidade de fluxo magnético
$\vec{D}$	Vetor densidade de fluxo elétrico
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico
$\vec{H}$	Vetor campo magnético
$L_{eff}$	Livre caminho médio efetivo
$\vec{M}$	Vetor magnetização
$m_e$	Massa do elétron
$\vec{p}$	Vetor polarização elétrica do material
$v_f$	Velocidade de fermi
$\epsilon_0$	Permissividade do vácuo
$\epsilon_i$	Parte imaginária da permissividade do material
$\epsilon_m$	Permissividade do meio
$\epsilon_r$	Parte real da função dielétrica
$\epsilon_r$	Parte real da permissividade do material
$\mu_0$	Permeabilidade do vácuo
$\rho_f$	Densidade de cargas livre
$\omega_p$	Frequência de plasma
$E_r$	Distribuição de potência espectral
$R^2$	Coefficiente de determinação
$l_d$	Comprimento de decaimento do campo EM
$n_{eff}$	Índice de refração efetivo
$\eta_c$	Sensibilidade colorimétrica
$\eta_b$	Sensibilidade espectral
$A$	Eficiência de espalhamento na superfície da np
$e$	Carga elementar do elétron
FWHM	Largura Total à Meia Altura

$I$	Intensidade do campo elétrico
$n$	Densidade de elétrons livres
$V$	Volume da nanoestrutura
$\gamma$	Parâmetro de amortecimento
$\Delta E$	Diferença de cor
$\mu$	Permeabilidade
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$\omega$	Frequência angular temporal
$FoM$	Figura de Mérito
$R$	Refletância espectral do objeto
$S$	Área de superfície da nanopartícula
$c$	Velocidade da luz no vácuo
$n$	Índice de refração
$\lambda$	Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>21</b>
1.1	MOTIVAÇÃO.....	27
1.2	OBJETIVOS E METAS.....	29
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	30
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>31</b>
2.1	PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOESTRUTURAS.....	31
2.1.1	Teoria eletromagnética .....	31
2.1.2	Funções dielétricas de nanopartículas metálicas.....	33
2.1.3	Aproximação quase-estática.....	36
2.1.4	Teoria de Mie.....	37
2.1.5	Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR).....	39
2.1.6	Sensores espectroscópicos baseados em LSPR.....	40
2.2	COLORIMETRIA.....	42
2.2.1	A visão humana .....	43
2.2.2	Tristímulus CIE XYZ .....	44
2.2.3	Modelos e espaços de cores .....	46
2.2.4	Modelo de formação da cor .....	48
2.2.5	Iluminantes padrão da CIE.....	50
2.2.6	Adaptação cromática .....	51
2.3	SENSORES LSPR EM COLORIMETRIA .....	54
2.3.1	Diferença de Cor $\Delta E$ .....	55
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>59</b>
3.1	OTIMIZAÇÃO DE SENSORES PLASMÔNICOS COLORIMÉTRICOS (SUBSISTEMA 1) .....	60
3.1.1	Análise de nanopartículas para sensoriamento por espectroscopia .....	63
3.1.2	Análise da influência dos iluminantes em sensores colorimétricos.....	63
3.1.3	Análise da influência dos espaços de cores em sensores colorimétricos.....	64
3.1.4	Análise de sensibilidade colorimétrica .....	65

3.2	PROCEDIMENTO AUTORREFERENCIADO PARA SENSORIAMENTO COLORIMETRICO (SUBSISTEMA 2).....	65
3.2.1	<b>Diferença de cor seletiva .....</b>	<b>68</b>
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>70</b>
4.1	AVALIAÇÃO DE PLATAFORMAS SENSORAS BASEADOS EM ESPECTROSCOPIA ÓPTICA .....	70
4.2	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ILUMINANTE E ESPAÇO DE COR EM SENSORES COLORIMÉTRICOS.....	74
4.2.1	<b>Nanocasca de ouro.....</b>	<b>74</b>
4.2.2	<b>Nanocasca de prata .....</b>	<b>77</b>
4.3	AVALIAÇÃO DO SENSORIAMENTO MOLECULAR.....	78
4.4	PALETA CROMÁTICA DA PLATAFORMA SENSORA.....	80
4.5	AVALIAÇÃO DA ADAPTAÇÃO CROMÁTICA.....	81
4.5.1	<b>Paletas cromáticas das plataformas sensoras (imagens originais).....</b>	<b>82</b>
4.5.2	<b>Avaliação de desempenho da adaptação cromática usando a métrica <math>\Delta E_{2000}</math></b>	<b>85</b>
4.5.3	<b>Avaliação da Diferença de Cor Seletiva proposta <math>\Delta E_{sel}</math> .....</b>	<b>88</b>
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>92</b>
5.1	TRABALHOS FUTUROS.....	94
5.2	PRODUÇÃO ACADÊMICA RELACIONADA À TESE .....	95
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>96</b>
	<b>APÊNDICE A – MODELOS E ESPAÇOS DE COR.....</b>	<b>104</b>
	<b>APÊNDICE B – SENSIBILIDADES COLORIMÉTRICAS PARA NC DE PRATA.....</b>	<b>114</b>
	<b>APÊNDICE C – SENSIBILIDADES COLORIMÉTRICAS PARA NC DE OURO .....</b>	<b>116</b>
	<b>APÊNDICE D – RESULTADOS DOS MÉTODOS DE ADAPTAÇÃO CROMÁTICA.....</b>	<b>118</b>
	<b>APÊNDICE E – EXPERIMENTO PRÁTICO PRELIMINAR.....</b>	<b>120</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O físico americano e ganhador do Prêmio Nobel Richard Feynman introduziu o conceito de nanotecnologia em 1959. Feynman apresentou uma palestra intitulada “There's Plenty of Room at the Bottom” durante a reunião anual da American Physical Society no California Institute of Technology (Caltech). Nesta palestra, Feynman propôs a seguinte hipótese: “Por que não podemos escrever os 24 volumes inteiros da Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete?”. Em seguida, descreveu conceito de usar máquinas para construir máquinas menores até o nível molecular (FEYNMAN, 1960). As hipóteses de Feynman foram comprovadas e, por essas razões, ele é considerado o pai da nanotecnologia moderna. Após quinze anos, Norio Taniguchi, um cientista japonês foi o primeiro a usar e definir o termo “nanotecnologia” em 1974 como: “a nanotecnologia consiste principalmente no processamento de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula” (TANIGUCHI, 1974).

No entanto, nanopartículas (NP) foram inadvertidamente empregadas pelo homem desde o século IV d.C., apresentando uma das fascinantes aplicações de nanotecnologia no contexto do mundo antigo. A taça Licurgo, da coleção do Museu Britânico, representa uma das realizações mais notáveis da antiga indústria do vidro da civilização romana (Figura 1). É o mais antigo exemplo de vidro dicróico. O vidro dicróico apresenta-se com diferentes colorações em determinadas condições de iluminação, tendo um tom esverdeado opaco à luz refletida pelo vidro, e uma cor vermelho-púrpura translúcida à luz transmitida através do vidro. Análises de raios-X revelaram a presença de ligas de prata-ouro (Ag-Au), com uma proporção de Ag:Au de cerca de 7:3, contendo adicionalmente cerca de 10% de cobre (Cu) disperso em uma matriz de vidro (FREESTONE, 2007; WAGNER, 2000). O dicróismo observado (presença de duas cores distintas) é associado à existência de nanopartículas com diâmetro variando entre 50 e 100 nm. As nanopartículas de ouro de menor tamanho exibem uma tonalidade vermelha devido à absorção de luz em torno de 520 nm, enquanto a coloração vermelho-púrpura resulta da absorção pelas partículas de maior dimensão. Por outro lado, a coloração verde refletida é atribuída ao espalhamento da luz causado por dispersões coloidais de nanopartículas de prata com tamanho superior a 40 nm.

Figura 1 – Taça de Licurgo iluminada a partir de a) luz ambiente exterior (cor esverdeada do efeito de reflexão das NP de prata e b) iluminada do interior (cor avermelhada do efeito de transmissão das NP de ouro).

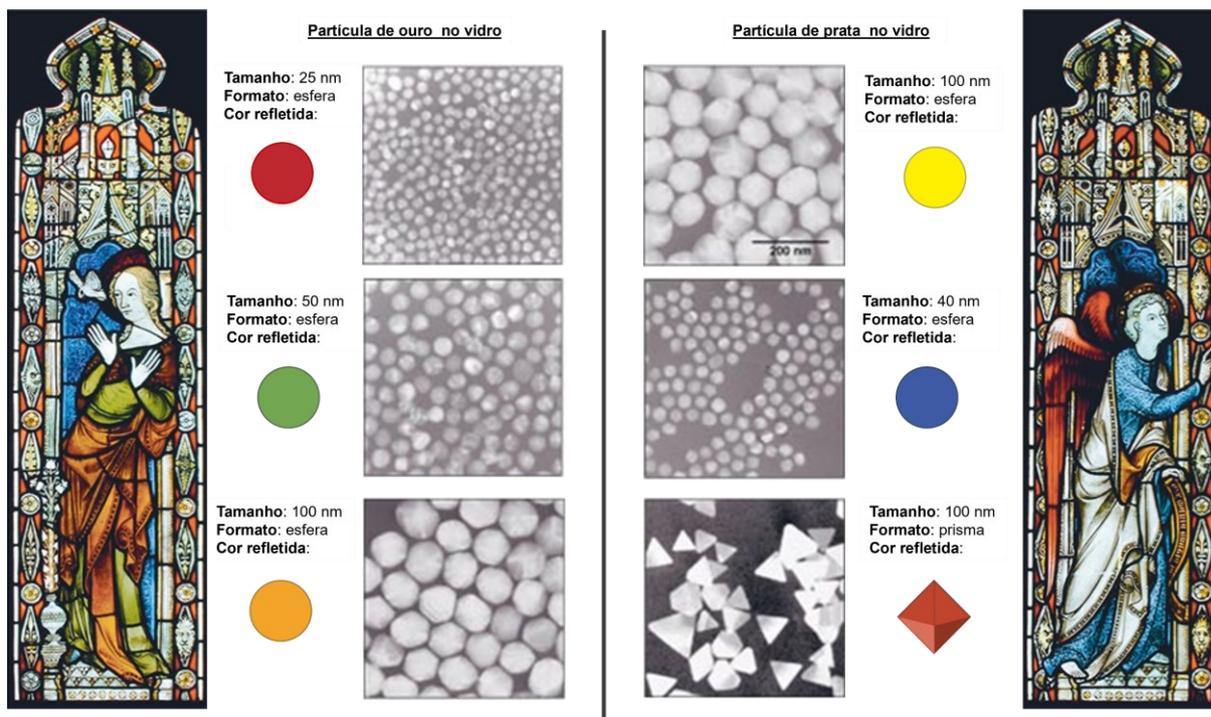


Fonte: Obtido de (FREESTONE, 2007).

Um efeito semelhante é observado nos vitrais das igrejas medievais, ostentando cores vermelhas e amarelas vibrantes resultantes da integração de nanopartículas de ouro (Au) e prata (Ag) no próprio vidro. A Figura 2 exemplifica esse efeito intrigante, demonstrando a influência de nanopartículas com distintos tamanhos na composição visual dos vitrais (THE NEW YORK TIMES, 2005).

Em 1857, Michael Faraday foi um dos precursores cientistas a investigar a interação da luz com nanopartículas. Seu trabalho focou na preparação e nas avaliações das propriedades ópticas e eletrônicas de suspensões coloidais metálicas. Dentre outros resultados, Faraday demonstrou como coloide de nanopartículas de ouro (AuNP) apresenta colorações distintas sob certas condições de iluminação (FARADAY, 1857). Em 1871, Lord Rayleigh contribuiu significativamente ao campo, desenvolvendo a teoria do espalhamento de Rayleigh, que descreve o espalhamento de luz por partículas muito menores que o comprimento de onda da luz incidente, uma situação comum em nanopartículas (RAYLEIGH, 1871). Posteriormente, em 1908, Gustav Mie explicou os fundamentos do espalhamento e absorção de uma onda eletromagnética plana por uma esfera homogênea, encontrando uma solução rigorosa ao aplicar a teoria eletromagnética (MIE, 1908). Esses avanços marcaram o início do entendimento científico abrangente sobre o comportamento óptico das nanopartículas.

Figura 2 – Efeito da variação da geometria das NP em vitrais de igrejas medievais.



Fonte: Adaptado de (THE NEW YORK TIMES, 2005).

Durante as últimas décadas, as aplicações da nanotecnologia em muitas áreas relacionadas à biologia, como diagnóstico, entrega de medicamentos e imagens moleculares, estão sendo intensamente pesquisadas. Notavelmente, uma extensa variedade de produtos médicos contendo nanomateriais estão atualmente no mercado. Exemplos de “nanofármacos” incluem nanomateriais para entrega de drogas e medicina regenerativa, bem como nanopartículas com atividades antibacterianas ou nanoestruturas funcionais usadas para detecção de biomarcadores como nanobiochips, nanoeletrodos ou nanobiosensores (KINNEAR, 2017; WEISSIG, 2014).

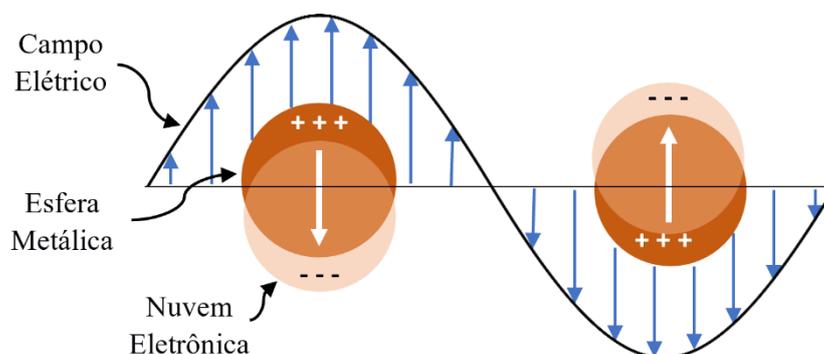
Integrando com grande relevância a área de pesquisa da nanotecnologia está o tema da Nanoplasmônica. Este tema estuda a interação da radiação eletromagnética com nanoestruturas metálicas que produz o fenômeno conhecido como Ressonância Plasmon de Superfície Localizada (do inglês Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR).

A LSPR é atribuída a um fenômeno óptico provocado na interação luz-partícula quando o tamanho da partícula é menor que o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz incidente (BOHREN, 1983). A interação luz-NP faz com que os elétrons livres da nanoestrutura metálica oscilem coerentemente com o campo elétrico como mostrado na Figura 3 (JAIN, 2007). O espectro LSPR é dependente da forma, tamanho, material da nanopartícula e, também, do índice de

refração do meio dielétrico circundante. Desta forma é possível ajustar e sintonizar as propriedades ópticas para diversas aplicações, desde dispositivos sensores até técnicas de imagem avançadas (HAES, 2004).

Em princípio, o fenômeno LSPR pode ser obtido em qualquer metal que atenda à condição de Frohlich:  $\epsilon_r = -2\epsilon_m$  (PETRYAYEVA, 2011), onde  $\epsilon_r$  é a parte real da função dielétrica complexa da nanopartícula e  $\epsilon_m$  é a permissividade do meio não absorvente circundante à NP. Embora a diversidade de materiais prospectados nas mais variadas aplicações LSPR tenha crescido nas últimas décadas, o ouro e prata persistem em suas posições como os metais mais utilizados, com valores dielétricos reais negativos, em aplicações LSPR (FAROOQ, 2019).

Figura 3 – Comportamento do LSPR induzido pelo campo Eletromagnético (EM).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nanocascas (NC) são consideradas como tendo um núcleo dielétrico coberto por uma fina camada metálica. O forte acoplamento entre as cargas na região interna e externa da casca metálica é responsável pelo aumento observado da extinção óptica das nanopartículas. Combinado com suas excelentes propriedades optoeletrônicas, NC de ouro ou prata exibem excelentes propriedades eletroquímicas, alta condutividade elétrica e estabilidade (LEE, 2006).

Sensores baseados no fenômeno de ressonância plasmônica de superfície localizada têm despertado crescente interesse na academia e na indústria. Os sensores plasmônicos são encontrados em uma ampla variedade de aplicações médicas, biológicas e químicas. Em geral, os sensores LSPR se baseiam na identificação de alterações espectroscópicas das propriedades ópticas da plataforma plasmônica (transmitância ou refletância), que é induzida pela modificação do índice de refração do ambiente (IR) ou pela imobilização de moléculas alvo na superfície do sensor.

Vários exemplos de sensores e biossensores plasmônicos foram descritos na literatura, revelando que as plataformas baseadas em NP esféricas como NPs-base apresentam alta sensibilidade (FAROOQ, 2018). Ao explorar nanoesferas de prata aderidas em uma lâmina de vidro e funcionalizadas com anticorpos monoclonais anti-Candida, Farooq et. al. demonstrou a identificação do antígeno de Candida Albicans (FAROOQ, 2018). O sensoriamento molecular LSPR, baseado em nanoesferas de ouro também foi utilizado para o diagnóstico de dengue na fase aguda da infecção (CAMARA, 2013), (FAROOQ, 2022). Além disso, com base na análise de otimização de partículas de núcleo-casca de 40 nm SiO<sub>2</sub> / 5 nm Au, Farooq et al. mostraram que valores de alta sensibilidade podem ser alcançados com nanocascas esféricas (FAROOQ, 2019). Em particular, nanoplataformas baseadas em nanocascas SiO<sub>2</sub>/Au podem atingir valores de sensibilidade cerca de 4 vezes maiores que nanoesferas maciças de Au, indicando que nanocascas são adequados como ponto de partida para o desenvolvimento de sensores nanoestruturados de alto desempenho. O pico LSPR de nanocascas de ouro pode ser ajustado de vermelho para infravermelho alterando a espessura da casca ou o raio núcleo. Além disso, a nanocasca de prata permite o estabelecimento de picos plasmônicos no espectro visível.

Os sistemas de sensoriamento colorimétrico representam uma abordagem abrangente para a detecção e análise de variações espectrais associadas a informações de cor. Esses sistemas são essencialmente compostos por duas partes principais: a plataforma sensora e o sistema ou modo de leitura. A plataforma sensora refere-se à estrutura física que incorpora as nanoestruturas responsáveis por gerar respostas colorimétricas específicas diante de mudanças nas condições ambientais ou na presença de substâncias-alvo. Por sua vez, o sistema ou modo de leitura engloba os métodos e instrumentos utilizados para interpretar e quantificar as mudanças de cor geradas pela plataforma sensora.

Sensores colorimétricos também exploram o efeito de aglomeração de nanopartículas (NPs) em coloides, utilizando-o como fundamento para identificar alterações no ambiente. Khani et al. destacaram um ensaio colorimétrico simples e sensível para a detecção visual de íons de mercúrio em água. Esse método baseia-se na reação catalisada por nanopartículas de ouro, proporcionando uma abordagem eficaz (KHANI, 2022). Por sua vez, Bastami et al. apresentaram uma inovadora e acessível técnica colorimétrica utilizando nanopartículas revestidas com citrato de prata como quimiossensor para a detecção visual de morfina. A abordagem de detecção óptica desenvolvida baseou-se na agregação de NPs Au e Ag após exposição à morfina, o que levou a uma evidente variação de cor de amarelo claro a marrom (BASTAMI, 2022). Bakhori et. al. apresentou uma abordagem para a detecção e diagnóstico a

olho nu ultrasensível e acessível da tuberculose utilizando o ensaio imunoenzimático (ELISA) plasmônico via interação anticorpo-antígeno (BAKHORI, 2018). Mais recentemente, Moitra et. al. relataram o desenvolvimento de um ensaio colorimétrico baseado em nanoesferas de ouro que poderia ser usado para diagnosticar casos positivos de COVID-19 dentro de 10 minutos das amostras de RNA isoladas. As AuNPs aglomeram-se seletivamente na presença de sua sequência de RNA alvo do SARS-CoV-2 e demonstram uma mudança em sua ressonância plasmônica de superfície, resultando em uma detecção visual “a olho nu” do vírus causador do COVID-19, SARS-CoV-2, sem a exigência de qualquer técnica instrumental sofisticada (MOITRA, 2020).

Os sensores colorimétricos LSPR podem explorar estratégias de detecção de "agregação" ou "não agregação" (MAURIZ, 2020). Em geral, as plataformas baseadas em soluções que usam a abordagem de agregação de NP apresentam alta sensibilidade para identificação química ou molecular. A agregação de NP induz mudanças significativas no pico LSPR da plataforma coloidal, que podem ser identificadas a olho nu. Embora essa característica seja inegavelmente atrativa, a instabilidade inerente a esses sistemas pode restringir o uso das plataformas baseadas em solução. A aglomeração de NPs, suscetível a diversas alterações ambientais, compromete a consistência e confiabilidade dos resultados obtidos.

Uma alternativa que se revela mais robusta é a utilização de plataformas baseadas em NP ancoradas em substratos. Essas plataformas, ao contrário das coloidais, proporcionam maior estabilidade ao sistema, minimizando a influência de variações ambientais nas propriedades das nanopartículas. Essa ancoragem mais sólida promove uma maior resistência contra os efeitos adversos de alterações no ambiente. No entanto, é crucial observar que, apesar da estabilidade aprimorada, as variações espectrais nas plataformas baseadas em NPs em substrato geralmente se apresentam em uma escala menor em comparação com as induzidas pela aglomeração.

A alta subjetividade inerente à análise a olho nu limita a confiabilidade, repetibilidade e sensibilidade do método. Portanto, a aplicação de aquisição e processamento de imagens traz robustez às avaliações colorimétricas. Imagens de plataformas de sensoriamento colorimétrico podem ser obtidas com câmeras de baixo custo, como as encontradas em smartphones. Por exemplo, Wang et al. demonstraram um sensor bioquímico colorimétrico baseado no uso de nanoarrays plasmônicos e um smartphone (WANG, 2017). O sistema colorimétrico avaliou a intensidade do componente verde da imagem (no espaço de cores RGB) para medir a concentração de proteínas em amostras de urina. Toma et al. explorou uma plataforma

plasmônica colorimétrica para identificar a hibridização de DNA medindo as mudanças de ângulo de matiz no espaço de cores HSV (TOMA, 2019).

Nesse cenário, embora a utilização de smartphones se destaque como uma abordagem promissora, dada sua ampla disponibilidade e desempenho, um desafio fundamental surge ao empregar esses dispositivos em métodos colorimétricos: a sua limitada robustez (TOPPING, 2021). O ambiente real de teste geralmente é complexo e sujeito a variações, especialmente em medições realizadas *in loco*. O sinal óptico digital varia de acordo com as condições de luz ambiente, a disposição específica do dispositivo e as configurações da câmera (MATINRAD, 2020; BÖCK, 2020). Para superar esse desafio, um conjunto diversificado de pesquisas com base em equipamentos de teste colorimétrico projetados para criar condições de captura de imagem repetíveis em ambiente de iluminação controlável. Geralmente, esses equipamentos incluem uma fonte de luz própria, um smartphone, um sistema preciso de trajetória de luz e outros dispositivos (SUN, 2018; YANG, 2019; WANG, 2016). Contudo, é importante notar que essa abordagem acarreta um aumento nos custos e nos requisitos operacionais.

Um caminho alternativo mais prático consiste em aprimorar a metodologia de processamento de imagem para excluir a influência de fatores externos. Essa abordagem tem o potencial de ser de baixo custo, portátil, com resposta rápida e amigável ao usuário. Nessa direção, foram propostos métodos de análise de imagem sem a necessidade de equipamentos específicos, como subtração automática de fundo, compensação cromática e combinação de canais de cor (HAMEDPOUR, 2020; SOUZA, W., 2018).

## 1.1 MOTIVAÇÃO

A análise espectral de nanoplataformas LSPR requer o uso de recursos de instrumentação como espectrômetros, o que pode limitar o uso de sensores plasmônicos em ambientes com poucos recursos. No entanto, plataformas de detecção plasmônica também podem ser desenvolvidas para serem exploradas a olho nu, na qual a variação do pico de LSPR permite a identificação visual de alterações no índice de refração ou eventos de ligação molecular.

As propriedades ópticas das nanopartículas podem ser alteradas de modo a atender às necessidades da aplicação em estudo simplesmente modificando parâmetros das

nanoestruturas, como tamanho, forma e composição. Esta capacidade das nanopartículas oportuniza sua utilização em áreas biomédicas avançadas (EUSTIS, 2006). Somado a isso, as diversas variáveis que influenciam a sensibilidade em sensores colorimétricos abrem novos caminhos a serem trilhados no intento de explorar com máxima eficiência a plataforma sensora a ser desenvolvida.

O comportamento dos sensores plasmônicos é altamente dependente do material, tamanho e forma das partículas. Diversas geometrias de nanopartículas têm sido propostas no intuito de aumentar a eficiência das plataformas sensoras. Nanocascas dispõem de uma geometria de relevância devido à sua relativa simplicidade e simetria. Farooq et. al. estabeleceu uma abordagem de otimização e identificou a configuração de nanocascas para sensoriamento de RI e molecular de alto desempenho (FAROOQ, 2019).

Recentemente, Reinhard et al. descreveram uma metodologia para otimizar o projeto de nanoesferas para sensores colorimétricos (REINHARD, 2020). Uma análise comparativa foi realizada acerca da sensibilidade colorimétrica da nanoplataforma projetada em cinco espaços de cores diferentes. Verificou-se que nanoesferas de ouro podem levar a valores de sensibilidade colorimétrica de até  $1,4 RIU^{-1}$ , com base no espaço de cor HSV. No entanto, alguns aspectos fundamentais da colorimetria plasmônica não foram totalmente explorados em (REINHARD, 2020) como a influência da fonte de luz e a forma da nanoestrutura.

Todavia, nas diversas topologias de sensores colorimétricos encontradas na literatura, verifica-se que alguns aspectos fundamentais da colorimetria plasmônica não foram totalmente explorados. Em especial, uma investigação integrada de fatores como a influência da fonte de luz, o espaço de cores utilizado e a geometria da nanoestrutura é uma abordagem promissora na prospecção de plataformas sensoras da alta sensibilidade.

A presente Tese de Doutorado explorou nanocascas com núcleo de  $SiO_2$  e cascas metálicas como ponto de partida para exemplificar o sistema de sensoriamento óptico desenvolvido. Foram consideradas plataformas compostas de nanocascas dispersas em substrato, isoladas e sem interação com nanoestruturas vizinhas. No primeiro subsistema desenvolvido neste trabalho, a metodologia de projeto de sensores colorimétricos apresentada em (REINHARD, 2020) foi estendida de forma a explorar em conjunto a influência das propriedades geométricas da NP, do material, a influência de diferentes fontes de luz e a utilização de diversos espaços de cores maximizando a sinergia entre estes elementos.

Outra problemática abordada neste trabalho está relacionada com a relevância do uso de colorímetros portáteis para aplicações autônomas, isto é, sem uso de hardware auxiliar como fontes de iluminação próprias, baterias etc. Neste sentido, um segundo subsistema proposto nesta tese de doutorado consiste em um colorímetro autorreferenciado otimizado portátil baseado em técnicas de adaptação cromática em imagens de Smartphones.

Desta forma, nesta tese visou-se proporcionar uma solução inovadora e acessível para o diagnóstico colorimétrico, almejando atender especialmente regiões com limitado acesso a tecnologias diagnósticas avançadas. A abordagem apresentada pode ser implementada em smartphones e possibilita democratizar o acesso a procedimentos diagnósticos ao aliar a praticidade e disponibilidade dos smartphones às técnicas avançadas de colorimetria. Desta forma, este projeto visa criar uma ferramenta versátil e eficiente para a análise colorimétrica em diversos contextos.

## 1.2 OBJETIVOS E METAS

A presente Tese de Doutorado tem como objetivo avaliar o uso de adaptação cromática e nanocascas metálicas (núcleo de SiO<sub>2</sub> e cascas de prata e ouro) para o estabelecimento de sistema colorimétrico de sensoriamento. Aqui considera-se o sistema de sensoriamento composto de nanoplataforma sensora (nanocascas) e sistema de leitura colorimétrica.

As metas propostas no trabalho são:

- Modelar e simular a interação de nanocascas de ouro e prata com radiação eletromagnética;
- Avaliar o desempenho de nanosensores com nanocascas de ouro e prata em sensores baseados em espectroscopia óptica;
- Avaliação da influência dos iluminantes na performance de plataformas sensoras colorimétricas;
- Avaliação da influência dos espaços de cores na performance de plataformas sensoras colorimétricas;
- Estabelecimento de procedimento para seleção de plataformas sensoras colorimétricas de alto desempenho;

- Desenvolvimento de metodologia de otimização colorimétrica autorreferenciada baseada em adaptação cromática.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

A Tese está organizada em cinco capítulos, sendo este primeiro uma introdução que contém uma contextualização relacionada à utilização de colorimetria em sensores nanométricos.

No Capítulo 2 estabelece-se a base teórica necessária para a compreensão do estudo. Inicialmente, abordam-se as propriedades ópticas de nanoestruturas metálicas, seguidas de uma exploração de conceitos relevantes da colorimetria. A revisão bibliográfica foi conduzida de maneira narrativa, destacando os trabalhos pioneiros que lançaram as bases nesses campos, bem como as contribuições mais recentes e relevantes.

No Capítulo 3 detalham-se os procedimentos adotados para a obtenção dos resultados deste estudo. Isso inclui a descrição da metodologia empregada para analisar a influência de diferentes iluminantes e espaços de cores na sensibilidade colorimétrica. Além disso, descreve-se o procedimento desenvolvido para a seleção das plataformas sensoras colorimétricas, juntamente com a metodologia de otimização do colorímetro autorreferenciado proposto.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as devidas discussões. O capítulo é dividido em cinco seções, sendo cada uma delas referente às contribuições anteriormente propostas.

O Capítulo 5 refere-se à conclusão do trabalho, destacando os principais resultados alcançados, suas implicações no desenvolvimento de plataformas colorimétricas para nanosensores e sugestões para futuros trabalhos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo pavimenta a compreensão do trabalho desenvolvido nesta tese por meio de uma revisão da literatura dividida em duas seções. Inicialmente, é feita uma revisão dos principais conceitos da análise da interação da luz com nanopartículas, com ênfase especial naqueles que são relevantes para os sensores LSPR fundamentados na análise espectral. Na sequência, a segunda seção da revisão abrange os princípios essenciais da colorimetria formando as bases necessárias para a compreensão do trabalho desenvolvido no âmbito desta tese.

### 2.1 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE NANOESTRUTURAS

#### 2.1.1 Teoria eletromagnética

O estudo da absorção e espalhamento de campos eletromagnéticos por nanopartículas é fundamentado essencialmente pelas equações de Maxwell e pelas propriedades ópticas da matéria. As equações de Maxwell no regime temporal são dadas por:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_F, \quad (1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (3)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_F + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (4)$$

onde  $\rho_F$  é a densidade de cargas livre,  $\vec{J}_F$  a densidade de corrente livre,  $\vec{E}$  é o vetor campo elétrico e  $\vec{B}$  o vetor densidade de fluxo magnético. O vetor densidade de fluxo elétrico  $\vec{D}$  e o vetor campo magnético  $\vec{H}$  são dados a partir das relações constitutivas:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (5)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} + \vec{M}, \quad (6)$$

onde  $\vec{P}$  é o vetor polarização (momento de dipolo elétrico médio por unidade de volume),  $\vec{M}$  é o vetor magnetização (momento de dipolo magnético médio por unidade de volume),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo. Considerando ainda as relações constitutivas suplementares dadas por:

$$\vec{J}_F = \sigma \cdot \vec{E}, \quad (7)$$

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H}, \quad (8)$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E}, \quad (9)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade,  $\mu$  a permeabilidade e  $\chi$  a susceptibilidade. Neste texto serão consideradas apenas as classes de materiais cujos coeficientes  $\sigma$ ,  $\mu$  e  $\chi$  são independentes da intensidade dos campos (meios lineares), da posição (meios homogêneos) e da direção (meios isotrópicos). Todavia esses coeficientes fenomenológicos dependem da frequência.

Em determinados contextos práticos, a fonte do campo eletromagnético exibe alta coerência. Em cenários distintos, nos quais a perturbação eletromagnética não se compõe estritamente de um único harmônico, no regime linear, frequentemente é possível decompor o espectro da função temporal em componentes harmônicas, abordando-as individualmente. Após atravessar um meio linear, as propriedades da perturbação eletromagnética podem, então, ser obtidas pela superposição das componentes harmônicas do sinal. Assim, torna-se conveniente analisar o comportamento de campos eletromagnéticos harmônicos, ou seja, campos caracterizados por uma frequência angular temporal  $\omega$  (rad/s).

Nesse contexto, as equações de Maxwell no regime harmônico senoidal são representadas por fasores complexos dependentes exclusivamente das coordenadas espaciais. Desta forma, as equações de Maxwell no regime senoidal e as relações constitutivas podem ser expressas da seguinte maneira:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_F, \quad (10)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -j\omega\vec{B}, \quad (11)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (12)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_F + j\omega\vec{D}. \quad (13)$$

### 2.1.2 Funções dielétricas de nanopartículas metálicas

Embora o objeto de estudo sejam as nanopartículas metálicas, é muito importante compreender as propriedades ópticas dos metais macroscópicos (*bulk*), uma vez que essas formam a base para o entendimento das principais características ópticas dessas nanopartículas. Em 1900, apenas três anos desde a proposta de modelo atômico de Thompson (átomos compostos de partículas subatômicas de cargas negativas), Paul Drude propôs o modelo matemático que procurou elucidar o fenômeno de transporte de elétrons em metais. Drude aplicou a teoria cinética dos gases aos metais, na qual os elétrons de condução eram tratados como uma nuvem de gás e deveriam se mover em um fundo estático de íons pesados. As principais suposições adotadas foram que as interações entre os elétrons (portadores independentes) e entre os elétrons e os íons de fundo (elétrons livres/ilimitados) deveriam ser desprezadas. Na presença de um campo externo, o movimento dos elétrons deve ser oscilatório amortecido devido às colisões entre os elétrons e os íons estáticos (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Um dos importantes resultados obtidos pelo modelo de Drude foi a descrição da função dielétrica complexa ( $\epsilon(\omega)$ ), podendo ser escrita como:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - j\gamma_0)}, \quad (14)$$

onde,  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}}$  é a frequência de plasma,  $N$  é a densidade de elétrons livres,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $m_e$  é a massa do elétron. O termo de amortecimento das oscilações (frequência de colisões) ( $\gamma_0 = 2\pi \frac{v_F}{l_\infty}$ ) é proporcional à razão entre a velocidade de Fermi ( $v_F$ ) e o caminho livre médio dos elétrons ( $l_\infty$ ).

À medida que o tamanho da estrutura metálica diminui, a probabilidade de colisões dos elétrons livres com a superfície da nanopartícula aumenta. Este efeito torna-se significativo na escala nanométrica, onde o diâmetro da nanopartícula tem dimensões comparáveis ao livre caminho médio dos elétrons de condução ( $\sim 40 \text{ nm}$ ). Este aspecto leva à redução do livre caminho médio e aumento do fator de amortecimento, fazendo com que a permissividade das nanopartículas metálicas seja dependente do tamanho (ROSS; SCHATZ, 2015). Portanto, o parâmetro de amortecimento pode ser reescrito como:

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{L_{eff}}, \quad (15)$$

onde  $A$  é um parâmetro que descreve a eficiência de espalhamento na superfície da NP, geralmente considerado igual a um no caso de estruturas esféricas (CORONADO; SCHATZ, 2003).  $L_{eff}$  é o livre caminho médio efetivo. Para partículas de formas convexas, por exemplo, esferas, bastões, cubos, etc., é expresso como  $L_{eff} = \frac{4V}{S}$ . Aqui,  $S$  é a área de superfície da nanopartícula e  $V$  é o volume da nanoestrutura. No caso de nanocascas,  $L_{eff}$  é aproximado para a espessura da casca metálica. Para o ouro,  $\gamma_0 = 1.07 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $v_f = 1.40 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$ , enquanto para a prata  $\gamma_0 = 3.22 \pm 1.22 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , e  $v_f = 1.39 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$  (JOHNSON, 1972).

Enquanto a Equação 14 considera os processos dentro da banda de condução do metal, conhecidas como transições intrabanda, as transições interbandas em metais (relacionadas aos elétrons ligados) também influenciam na função dielétrica (BEVERSLUIS; BOUHELIER; NOVOTNY, 2003) e, portanto, devem ser contabilizadas para descrição da interação da nanoestrutura com fótons energias mais altas (HERRERA et al., 2014). Uma maneira de contabilizar esta contribuição é escrever a permissividade de metais macroscópicos como:

$$\epsilon_{\text{bulk}}(\omega) = \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}(\omega), \quad (16)$$

sendo  $\epsilon_{\text{inter}}$  e  $\epsilon_{\text{intra}}$  a contribuição de suas transições interbandas e intrabanda respectivamente.

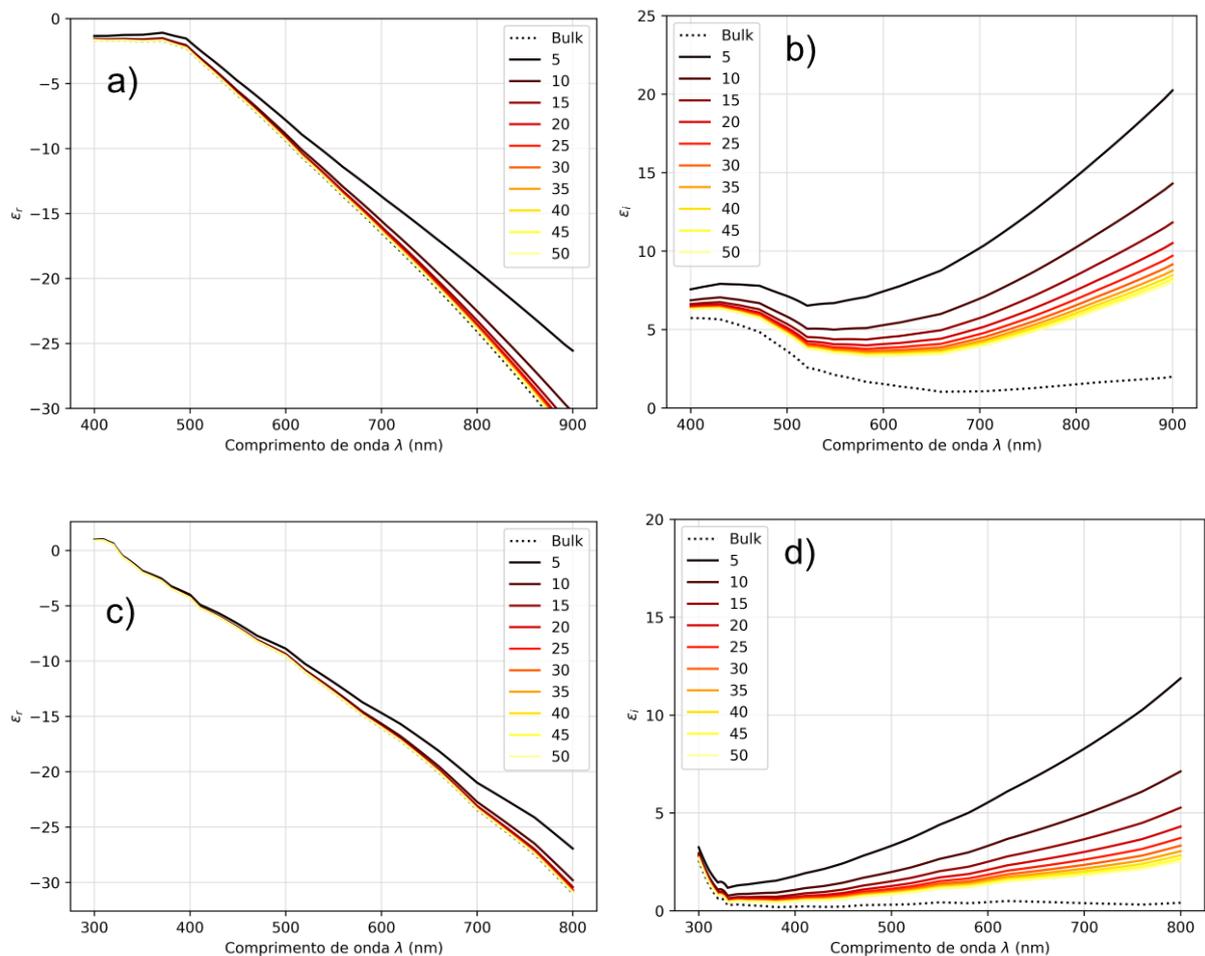
Uma maneira de calcular a permissividade de nanopartículas metálicas, é utilizar dados experimentais da permissividade disponíveis na literatura para materiais macroscópicos, contabilizando assim as contribuições intrabanda e interbanda na região espectral de interesse. Em seguida, a influência dimensional é inserida subtraindo o termo de amortecimento da

equação de Drude e adicionando o termo com o fator de amortecimento modificado (Equação 15). Finalmente, a permissividade corrigida das nanopartículas é dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{bulk}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - j\gamma_0)} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\omega\left(\gamma_0 + A\frac{v_F}{L_{\text{eff}}}\right)}. \quad (17)$$

A Figura 4 apresenta as funções dielétricas das NP de ouro e prata, considerando a correção de tamanho e com base nas permissividades macroscópicas publicadas por Johnson e Christy (JOHNSON, 1972). Verifica-se a influência da variação do raio da nanoesfera (e consequentemente no comprimento do caminho efetivo) nas partes real ( $\epsilon_r$ ) e imaginárias ( $\epsilon_i$ ) do material.

Figura 4 – Função dielétrica complexa de nanoesferas de ouro (a), (b) e prata (c), (d) com raios variando de 5 nm a 50 nm.



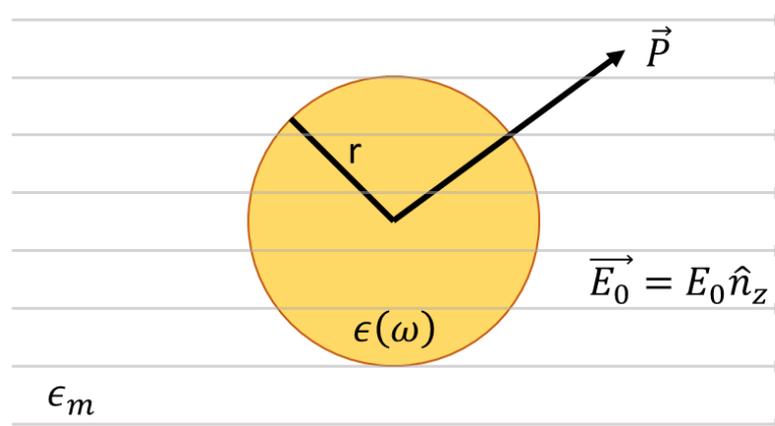
Fonte: Elaborado pelo autor.

A parte real da função dielétrica descreve a polarização do elétron no meio como consequência do campo incidente e determina a posição do pico do LSPR. Já a parte imaginária indica a dissipação ou perda de energia nos materiais. Portanto, maiores perdas são esperadas para partículas metálicas com raio de 5 nm do que para nanoestruturas de raio de 50 nm devido ao maior espalhamento superficial dos elétrons de condução.

### 2.1.3 Aproximação quase-estática

É possível fazer uso de simplificações para ajudar compreender características ópticas importantes da interação da luz com a nanopartícula. Aqui será considerado que o comprimento de onda da luz incidente seja consideravelmente maior que o diâmetro da esfera ( $\lambda \gg d$ ). Isso faz com que o campo que interage com a nanoesfera permaneça relativamente uniforme em cada instante de tempo, permitindo o uso da aproximação eletrostática. Esta é conhecida como a aproximação quase-estática, representada na Figura 5.

Figura 5 – Representação de nanopartícula em região de campo elétrico estático (aproximação quase-estática).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O problema eletrostático pode ser resolvido usando equações de Laplace com condições de contorno adequadas (HOHENESTER, 2005). Considerando que uma esfera de raio  $r$  é colocada em meio homogêneo, o campo elétrico interno ( $\vec{E}_i$ ) é calculado como (MAIER, 2007):

$$\vec{E}_i = -\left(\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\right)\vec{E}_0, \quad (18)$$

onde  $\epsilon_m$  é a permissividade do meio em que a luz se propaga,  $\epsilon$  é a permissividade relativa do material e  $\vec{E}_0$  é o vetor do campo elétrico incidente. Além disso, a polarizabilidade estática da esfera ( $\alpha_p$ ), definida na equação do vetor polarização elétrica do material ( $\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0$ ), é dada por:

$$\alpha_p = 4\pi r^3 \left(\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\right). \quad (19)$$

Verifica-se, portanto, que a polarizabilidade da Equação 19 e o campo elétrico da Equação 18 apresentam uma ressonância característica na condição em que  $|\epsilon_i + 2\epsilon_m|$  é reduzido. A solução eletrostática refere-se a pequenas esferas em regime quase estático usando campo EM oscilante, frequência  $\omega$ , sem dependência espacial. Nas equações anteriores, deve-se considerar a dependência em frequência das permissividades,  $\epsilon(\omega)$  e  $\epsilon_m(\omega)$ . Assim,  $\epsilon$  e  $\epsilon_m$  nas equações anteriores, são substituídas por  $\epsilon(\omega)$  e  $\epsilon_m(\omega)$ , embora  $\epsilon_m(\omega)$  possa ser tomada como constante real (meio não absorvente).

#### 2.1.4 Teoria de Mie

Em 1871, Lord Rayleigh produziu a compreensão básica de como a interação da radiação EM com nanoestruturas pode ser representada por um momento de dipolo efetivo (RAYLEIGH, 1871). Em seguida, Gustav Mie analisou o acoplamento da luz com as NPs esféricas e sua solução rigorosa se assemelhava ao resultado de Rayleigh para partículas pequenas. Ao contrário da abordagem quase estática, que examina um campo elétrico estático ao longo do tempo, a Teoria de Mie adota uma perspectiva que analisa uma onda harmônica plana incidente.

Nesse contexto, Mie desenvolveu equações fundamentais que descrevem as seções de choque de espalhamento, absorção e extinção resultantes da interação do campo eletromagnético com nanopartículas (NPs) esféricas (BOHREN, 1983):

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (20)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}(|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (21)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}, \quad (22)$$

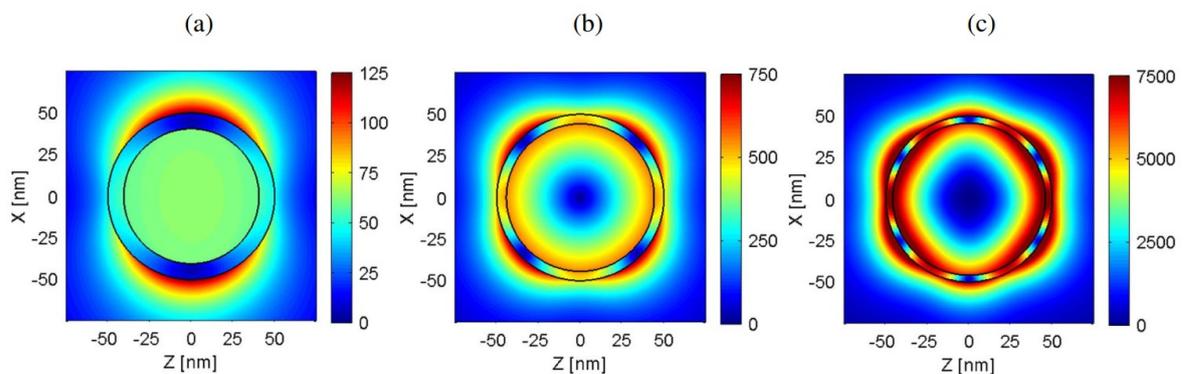
onde  $k$  é o número de onda da luz incidente,  $l$  são números inteiros usados para identificar dipolo ( $l = 1$ ), quadrupolo ( $l = 2$ ) e multipolos de ordens superiores de espalhamento. Os parâmetros  $a_l$  e  $b_l$  são:

$$a_l = \frac{m\psi_l(mx)\psi_l'(x) - \psi_l'(mx)\psi_l(x)}{m\psi_l(mx)\chi_l'(x) - \psi_l'(mx)\chi_l(x)}, \quad (23)$$

$$b_l = \frac{\psi_l(mx)\psi_l'(x) - m\psi_l'(mx)\psi_l(x)}{\psi_l(mx)\chi_l'(x) - m\psi_l'(mx)\chi_l(x)}, \quad (24)$$

onde  $\psi_l$  e  $\chi_l$  são as funções de Riccati-Bessel,  $x = k_m r$ ,  $r$  é o raio do NP esférico e  $k_m$  é o número de onda no meio. Da mesma forma,  $m = \frac{n}{n_m}$ , onde  $n = n_r + in_i$  é o índice de refração complexo do metal e  $n_m$  é o índice de refração do meio [60]. As Figuras 6(a), 6(b) e 6-(c) ilustram, respectivamente, os modos elétricos ressonantes dipolar ( $n = 1$ ), quadrupolar ( $n = 2$ ) e sextupolar ( $n = 3$ ) em nanocascas de SiO<sub>2</sub>/Ag.

Figura 6 – Modos de campo elétrico normalizados para uma nanopartícula de SiO<sub>2</sub>-Ag core-shell. (a) Dipolar ( $n = 1$ ), (b) quadrupolar ( $n = 2$ ) e (c) sextupolar ( $n = 3$ ) iluminada por uma onda plana polarizada em  $\hat{x}$  que se propaga ao longo de  $+\hat{z}$  e ajustada para atingir eficiência de espalhamento  $Q_{scat} = 1000$ .



Fonte: Obtido de (LIBERAL et al., 2014).

### 2.1.5 Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR)

É possível verificar que a polarizabilidade descrita pela Equação 19 aumenta consideravelmente, alcançando um valor máximo quando seu denominador se aproximar de zero. Isso é conhecido como condição de Fröhlich. Esta condição indica que a parte real da permissividade da nanopartícula deve ser negativa  $\epsilon' = -2\epsilon_m$ , ao mesmo tempo que  $\epsilon''$  deve ser pequeno. Se a condição de Fröhlich for atendida, uma oscilação forçada dos elétrons de condução é sustentada, dando origem à Ressonância Plasmon de Superfície Localizada (LSPR), (KUMAR, 2013).

As seções transversais correspondentes para absorção ( $\sigma_{abs}$ ), espalhamento ( $\sigma_{sca}$ ) e extinção ( $\sigma_{ext}$ ) de pequenas nanopartículas ( $\leq 30$  nm de diâmetro) são dadas por: (MIE, 1908):

$$\sigma_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = 8\pi \frac{k^4}{3} r^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2, \quad (25)$$

$$\sigma_{abs} = k \text{Im}(\alpha) = 4\pi k r^3 \left( \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right), \quad (26)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{9\omega}{c} \epsilon_m^{1,5} V \frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + \epsilon_m)^2 + (\epsilon_i)^2}, \quad (27)$$

onde  $\epsilon_r$  é a parte real da permissividade do material,  $\epsilon_i$  é a parte imaginária da permissividade do material.  $V$  é o volume da nanopartícula,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Verifica-se que o processo de absorção, na abordagem quase estática, é proporcional a  $r^3$ , e a seção de choque de espalhamento seja proporcional a  $r^6$ . Portanto, o fenômeno da absorção será mais proeminente do que o espalhamento em partículas com dimensão menor que 10 nm. Conforme aumenta-se a dimensão das NPs, o processo de espalhamento desempenhará um papel cada vez mais significativo nos espectros de extinção resultantes (KREIBIG, 1995). Quando o tamanho da partícula aumenta, os modos de ordem superior são induzidos devido à polarização não homogênea de NPs pela luz incidente e, conseqüentemente, o pico do plasmon alarga em direção a maiores comprimentos de onda (KERKER, 1969).

O fenômeno da ressonância plasmônica revela uma notável sensibilidade a diversas variáveis, incluindo a geometria das nanopartículas (NPs), seu tamanho, composição material

e as características dielétricas do meio circundante. Ao longo da última década, tem-se dedicado extenso estudo à fabricação e análise de diferentes tipos de NPs, com o objetivo de potencializar o campo elétrico nas imediações dessas partículas. (BOKEN, 2017; XU, 2021; HE, 2020).

## 2.1.6 Sensores espectroscópicos baseados em LSPR

### 2.1.6.1 Sensibilidade Espectral

A sensibilidade é um dos parâmetros importantes para caracterizar um sensor. Para sensores baseados em LSPR, a sensibilidade espectral, também chamada bulk, é denominada como a variação da posição do pico de LSPR em relação à mudança na unidade do índice de refração do meio (RIU) do meio, e sua unidade é  $\frac{eV}{RIU}$  ou  $\frac{nm}{RIU}$  (HAES, 2002). A equação mais comumente empregada para sensibilidade espectral baseada em índice de refração (RI) é dada por (MAYER, 2011):

$$\eta_b = \frac{\Delta\lambda_{LSPR}}{\Delta n_m}, \quad (28)$$

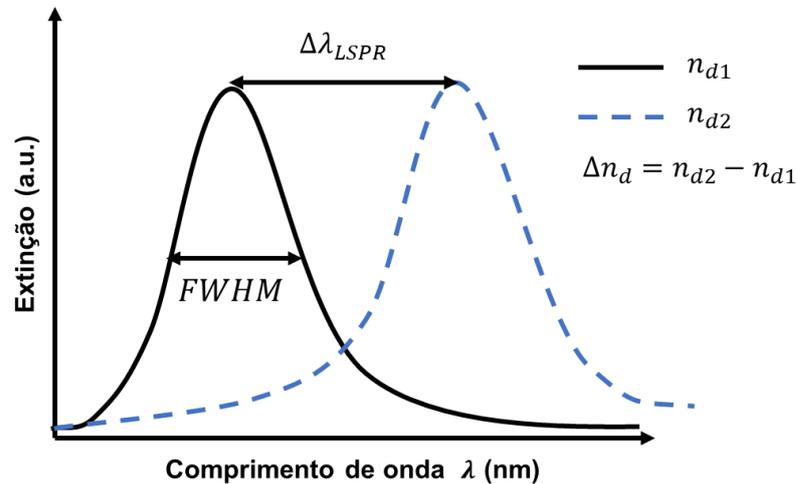
onde  $\Delta\lambda_{LSPR}$  é a variação no comprimento de onda do pico LSPR e  $\Delta n_m$  é a variação no RI do meio.

### 2.1.6.2 Figura de Mérito (FoM)

O deslocamento do pico de ressonância pode ser mascarado pela largura do espectro de LSPR. A Figura 7 ilustra a largura do pico de LSPR na metade da sua amplitude máxima (FWHM) e o deslocamento no pico do LSPR a partir da abordagem de sensoriamento espectroscópico. A Figura de Mérito (FoM) é definida como a razão da sensibilidade espectral pela FWHM (FAROOQ, 2019):

$$FoM = \frac{\eta_b}{FWHM}. \quad (29)$$

Figura 7 – Deslocamento do pico do LSPR e FWHM a partir da variação de índice de refração do meio de  $n_{d1}$  para  $n_{d2}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 2.1.6.3 Sensoriamento Molecular

Os sensores LSPR têm sido crescentemente explorados nas últimas décadas em aplicações biomédicas e biológicas. Um dos atrativos desta tecnologia é que a detecção baseada em LSPR pode ser estabelecida sem o uso de marcadores fluorescentes ou cromogênicos. A resposta do sensor LSPR (deslocamento de espectro) pode identificar a ligação molecular à superfície das NP. A adsorção de moléculas a superfície da NP torna-se mais efetiva com o aumento do volume de analito (MAYER, 2011; BECKER, 2010).

No sensoriamento molecular, a imobilização de uma molécula alvo na superfície da NP pode levar à formação de uma monocamada automontada (SAM) (MALINSKY, 2001). Campbell e colaboradores apresentaram um modelo matemático para a interpretação do deslocamento do pico de ressonância plasmônica considerando a formação de camada molecular adsorvida em nanoestruturas (JUNG, 1998). Este modelo pode ser empregado para estimar a espessura da camada em estruturas plasmônicas, tanto para procedimentos de

ressonância de plasmon de superfície (SPR) quanto LSPR. O formalismo para este modelo considera a relação da intensidade do campo elétrico ( $I$ ) e a distância ( $z$ ) da superfície como:

$$I(z) = I_0 \left[ e^{-\frac{2z}{l_d}} \right], \quad (30)$$

onde  $l_d$  o comprimento de decaimento do campo EM e  $I_0$  é a intensidade do campo elétrico incidente. No modelo de Campbell, um índice de refração efetivo do meio é calculado pela média espacial do índice de refração no entorno da superfície. Portanto, este índice de refração efetivo pode ser calculado como:

$$n_{eff} = \frac{2}{l_d} \int_0^{\infty} n(z) e^{-\left(\frac{2z}{l_d}\right)} dz. \quad (31)$$

Para uma estrutura monocamada a Equação 31 pode ser reescrita como:

$$n_{eff} = (n_1 - n_m) \left[ 1 - e^{-\left(\frac{2d_1}{l_d}\right)} \right] + n_m, \quad (32)$$

onde  $n_1$  e  $n_m$  são o índice de refração da camada adsorvida (com espessura  $d_1$ ) e do meio circundante, respectivamente. Considerando a definição de sensibilidade *spectral* ( $\eta_b$ ) na Equação 28 o deslocamento de pico de plasmon ( $\Delta\lambda$ ) pode ser descrito como:

$$\Delta\lambda = \eta_b \left[ (n_1 - n_m) \left( 1 - e^{-\left(\frac{2d}{l_d}\right)} \right) \right]. \quad (33)$$

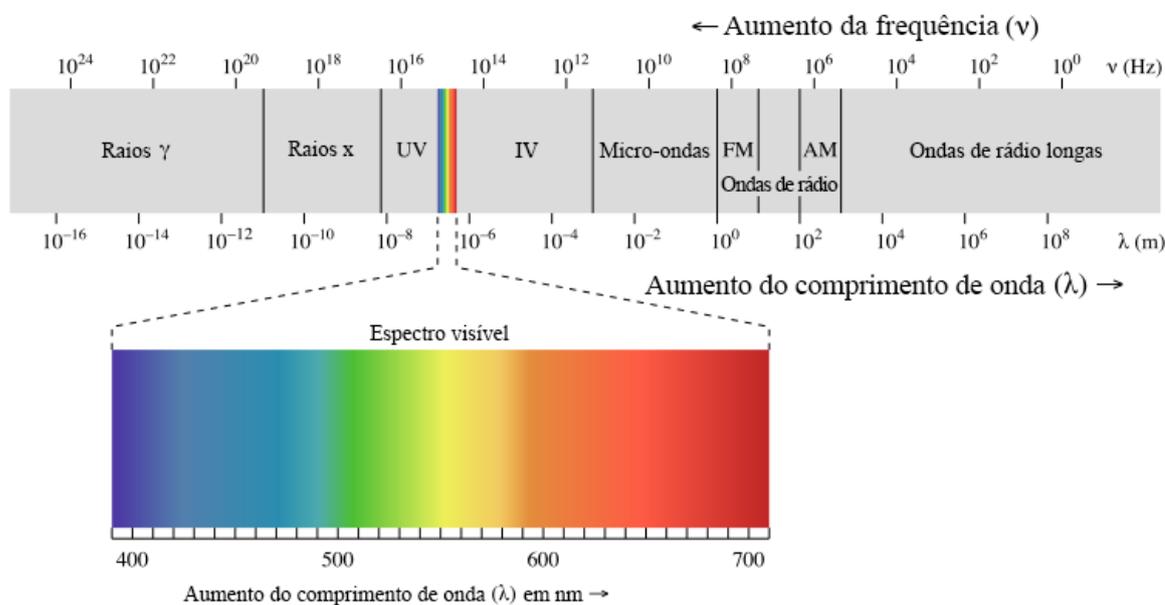
## 2.2 COLORIMETRIA

A colorimetria é a ciência e o conjunto de tecnologias responsável por medir, representar e quantificar a percepção humana da cor considerando a interação entre os aspectos físicos da luz e os aspectos fisiológicos da visão humana. Diferentemente da espectrofotometria, na colorimetria o interesse está em reduzir espectros aos correlatos físicos da percepção de cores. Composto a base teórica da colorimetria está um conjunto de padrões, definidos pela Commission Internationale de l'Eclairage (CIE), a principal organização para a padronização de métricas e terminologia de cores (SHARMA, 2002).

### 2.2.1 A visão humana

O sistema de visão de todas as criaturas é sensível a apenas uma fração do espectro eletromagnético. O espectro visível para a visão humana restringe-se aos comprimentos de onda no intervalo de 400 nm a 700 nm aproximadamente, conforme apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Classificação da radiação eletromagnética com espectro visível ampliado.



Fonte: Imagem é obtida de KhanAcademy<sup>1</sup>

O sistema de visão humana (SVH) representa um mecanismo de detecção visual extremamente sofisticado. Seu primeiro estágio ocorre no olho, onde o fluxo radiante atravessa a córnea, percorre o meio óptico e alcança a retina, desencadeando assim o intrincado processo de detecção e interpretação das informações visuais pelo cérebro. Entre as multicamadas da retina, encontram-se os fotorreceptores que são um tipo de neurônio especializado em fototransdução, processo pelo qual a luz é convertida em sinais elétricos. Existem duas classes principais de fotorreceptores da retina: células cone e bastonetes. Os bastonetes funcionam em baixos níveis de luz, com baixa acuidade espacial, enquanto os cones são ativos em altos níveis de luz, estimulando a percepção de cores e alta acuidade espacial.

<sup>1</sup> KhanAcademy - <https://pt.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>

As células de cone mediam a visão fotópica, ou seja, a visão sob condições de iluminação diurna (usualmente definida para luminância  $> 10 \text{ cd/m}^2$ ). Os cones são responsáveis pela percepção das cores. Para um ser humano com visão de cores normal, a retina hospeda três classes de cones. Eles são chamados de cones sensíveis a comprimentos de onda longos, médios e curtos (L, M e S), de acordo com a parte do espectro visível à qual são mais sensíveis, possuindo o respectivo pico de absorção em comprimentos de onda de aproximadamente 564 nm, 534 nm e 420 nm. Este sistema de captação de cores indica que o SVH é tricromático (ZHU, 2021).

### 2.2.2 Tristímulus CIE XYZ

Trabalhos mostraram que os indivíduos diferem no número de cones e bastonetes fotossensíveis (STOCKMAN, 1993, 2000), bem como na sensibilidade geral à cor (ASANO, 2016; SPERANSKAYA, 1959; STILES, 1959; WRIGHT, 1929). Por estes motivos, é desejável definir um conjunto padrão de funções de correspondência de cores, (CMFs) representando as características da resposta humana média aos espectros de luz. O fruto desta abordagem é a representação matemática de um “observador padrão” para quantificar as respostas de sensibilidade do sistema visual.

Em 1931, a CIE apresentou as funções de correspondência de cores CIE 1931 XYZ, definindo as propriedades de correspondência de cores do observador colorimétrico padrão CIE 1931, também conhecido como 2º observador. Este observador padrão foi derivado dos resultados de dois importantes experimentos de correspondência de cores na época, realizados por Guild e Wright (GUILD, 1931) (WRIGHT, 1929). Os valores dos tristímulos X, Y e Z, que formam a base de toda colorimetria, são dados por:

$$X = k \int_{\lambda} I(\lambda)R(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda, \quad (33)$$

$$Y = k \int_{\lambda} I(\lambda)R(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda, \quad (34)$$

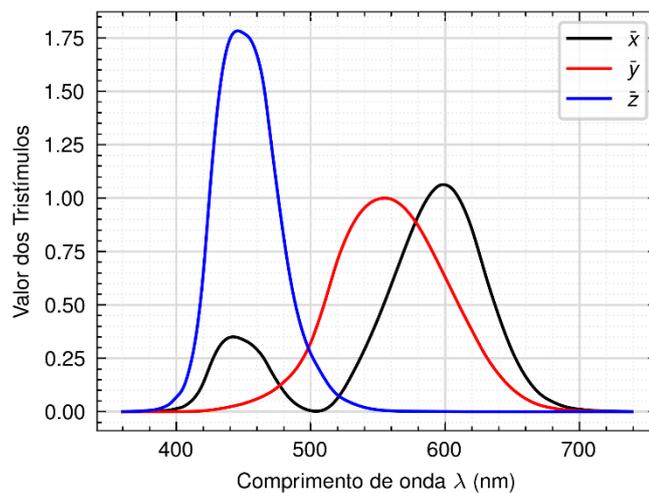
$$Z = k \int_{\lambda} I(\lambda)R(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda, \quad (35)$$

onde  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$  são as funções de correspondência de cores CIE XYZ apresentadas na Figura 9. O fator de normalização  $k$  é definido por:

$$k = \frac{1}{\int_{\lambda} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}. \quad (36)$$

$\bar{y}(\lambda)$  é escolhido para coincidir com a função de eficiência luminosa para visão fotópica, desta forma, o valor tristímulo  $Y$  representa a luminância percebida.

Figura 9 – Funções de correspondência de cores CIE 1931 para o 2º observador.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme citado, o observador colorimétrico padrão CIE 1931 às vezes é chamado de observador de 2º, devido às suas funções de correspondência de cores serem fundamentadas em um campo visual de 2º. Essa designação contrasta com o Observador Colorimétrico Padrão Suplementar CIE 1964, cujas funções são definidas para um campo visual mais amplo de 10º. Todos os cálculos colorimétricos nesta tese foram executados com base nas funções de correspondência de cores CIE 1931 XYZ, representativas do observador de 2º.

Os valores tristímulus no espaço de cores CIE XYZ formam uma base crucial na área da colorimetria, permitindo a representação das cores em um espaço tridimensional. Esta representação é concebida como uma tentativa de refletir de forma natural e prática as variações nas cores, correspondendo às diferenças percebidas por nossos olhos. No entanto, a complexidade do sistema visual humano se torna evidente quando confrontamos o modelo linear dos valores tristímulus com a não linearidade da sensibilidade dos olhos à luz.

Os valores tristímulus do espaço XYZ estão diretamente relacionados à potência espectral da luz, mas nossa percepção de cores não segue uma correspondência linear. Isso resulta em uma característica crucial do espaço de cores XYZ: a não uniformidade perceptual. Em outras palavras, as distâncias euclidianas no espaço XYZ entre cores não refletem com precisão as diferenças percebidas por nossos olhos.

Quando realizamos conversões entre o espaço de cores XYZ e outros espaços de cores, a não linearidade inerente ao XYZ é propagada e, posteriormente, modificada. Isso cria novas não uniformidades nas diferenças de cores percebidas nos diversos espaços de cores convertidos.

Neste trabalho esse princípio da não uniformidade na representação da variação das cores no espaço de cores XYZ e subsequentemente nos demais espaços de cores convertidos é explorado para otimizar a sensibilidade de sensores colorimétricos.

### **2.2.3 Modelos e espaços de cores**

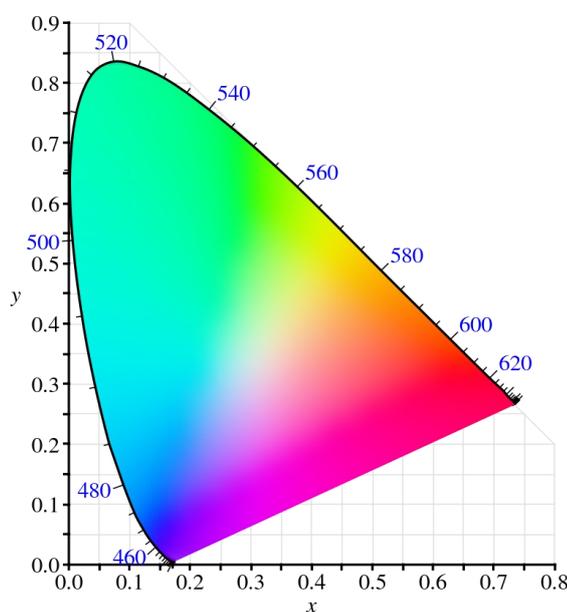
Na literatura, os termos modelo de cores e espaço de cores são algumas vezes usados de forma intercambiável (AHIRWAL, 2007). Todavia, em uma definição mais precisa, um modelo de cores descreve matematicamente uma maneira na qual as cores podem ser representadas por meio de componentes base, ou canais. Existem diversos modelos de cor, cada um com suas próprias características e aplicações. Por exemplo, dois modelos de cor bastante conhecidos e utilizados são o modelo RGB (Red, Green, Blue) e o modelo CMY (Cyan, Magenta, Yellow). O modelo RGB é amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos, como monitores de computador e televisões, onde as cores são representadas como combinações de intensidades de luz vermelha, verde e azul. Já o modelo CMY é comum na indústria de impressão, onde as cores são obtidas de forma subtrativa utilizando pigmentos ciano, magenta e amarelo.

Um espaço de cores é o mecanismo que traduz as cores reais em valores discretos dentro de um modelo de cores específico. Por exemplo, os espaços de cores sRGB e AdobeRGB utilizam o modelo de cores RGB. No entanto, uma cor representada como, por exemplo, RGB(140, 60, 230), pode ser interpretada de maneira diferente nos espaços de cores sRGB e AdobeRGB. Portanto, um sistema é considerado um espaço de cores somente quando o modelo

de cores é acompanhado por uma definição que especifica como os componentes devem ser interpretados (GANESAN, 2010).

Na área de ciência de cor, um conceito amplamente difundido é o de cromaticidade, que se refere à característica ou qualidade que descreve a cor de maneira independente do brilho ou luminosidade. O diagrama de cromaticidade apresentado na Figura 10 é uma representação gráfica das cores visíveis e suas relações, muitas vezes utilizado para ilustrar as propriedades da cromaticidade. Um dos diagramas mais conhecidos é o diagrama de cromaticidade CIE 1931, desenvolvido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE). O diagrama de cromaticidade CIE 1931 representa as cores através de coordenadas  $xy$  em um plano bidimensional. Nele, as cores visíveis são distribuídas ao redor de uma curva chamada de "fronteira espectral", que representa as cores monocromáticas do espectro visível. As cores brancas estão localizadas no centro do diagrama, enquanto as cores mais saturadas encontram-se nas bordas.

Figura 10 – Diagrama de cromaticidade do sistema de coordenadas CIE  $xy$ .



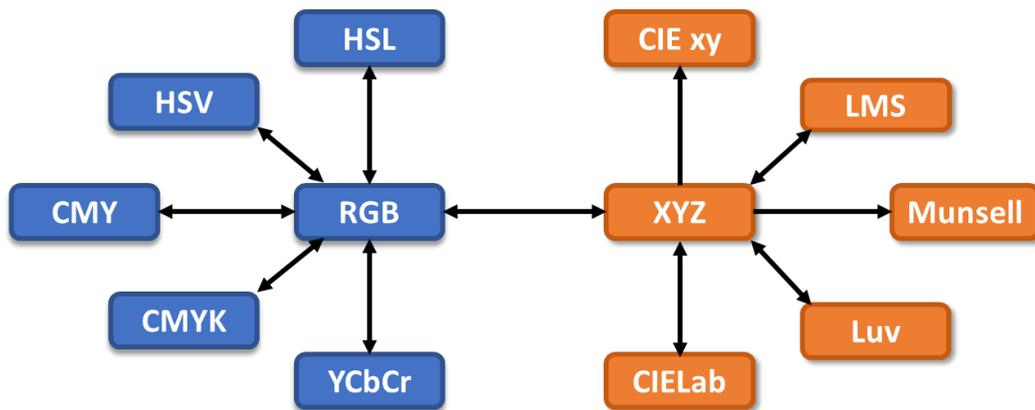
Fonte: Obtido de Wikipedia em cromaticidade<sup>2</sup>

Diagramas de cromaticidade oferecem uma representação gráfica das cores em um espaço de cor específico, facilitando a visualização e comparação das características cromáticas. A partir de um espaço de cores arbitrário, a Figura 11 mostra as conversões

<sup>2</sup> Wikipedia em Cromaticidade: [https://en.wikipedia.org/wiki/CIE\\_1931\\_color\\_space](https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space)

necessárias para obter a transformação no espaço de cores desejado. Em azul são os espaços de cor cuja transformação usualmente parte do espaço de cor RGB e em laranja são os espaços de cor cuja origem é o espaço de cor CIE XYZ. O Apêndice A1 fornece uma visão geral de uma seleção de sistemas de cores relevantes, como CIE XYZ, CIE xy, RGB, rgb, HSL, HSV, CIE Lab, CMY, YCoCg e IHSL.

Figura 11 – Espaços de cores e sentidos de conversão entre os espaços de cores.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 2.2.4 Modelo de formação da cor

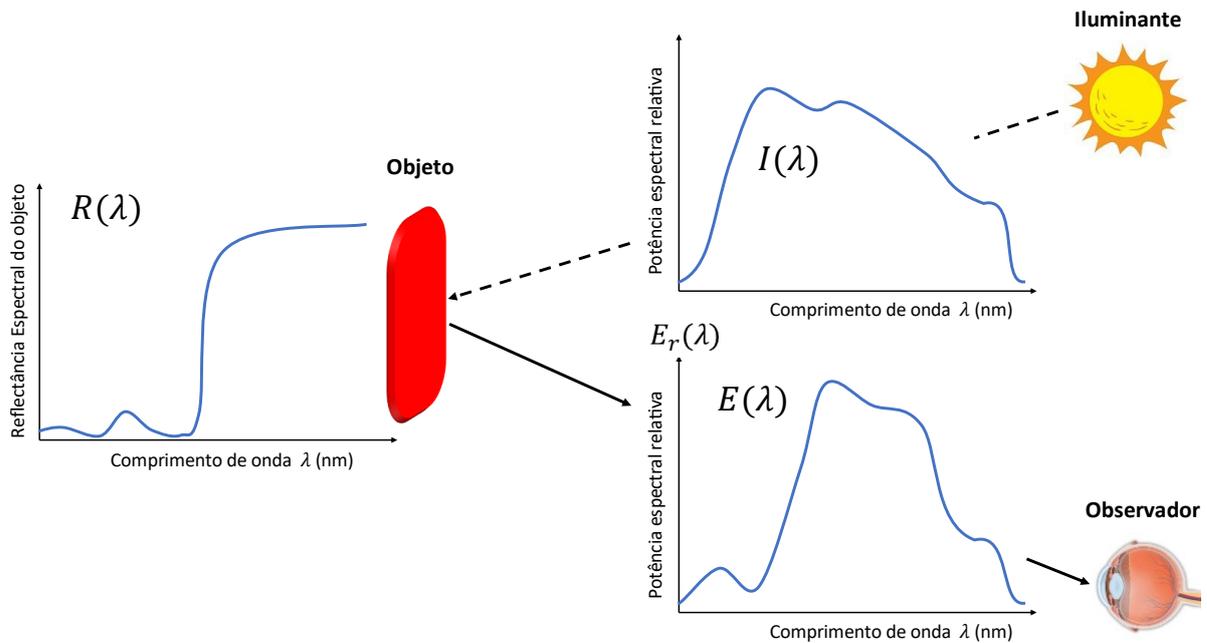
A cor de um objeto depende da refletância (ou transmitância) espectral, ou seja, a quantidade de luz incidente que é refletida (ou transmitida) pelo objeto iluminado em diferentes comprimentos de onda. Se representarmos a radiância espectral de um iluminante como  $I(\lambda)$  e a refletância espectral de um objeto como  $R(\lambda)$ , então Distribuição de Potência Espectral (DPS) da luz que atinge o olho  $E_r(\lambda)$ , é dada por:

$$E_r(\lambda) = I(\lambda)R(\lambda). \quad (37)$$

Essa interação espectral entre a luz e as superfícies define a base de todas as representações da cor. No entanto, embora a distribuição de potência espectral  $E_r(\lambda)$  caracterize as propriedades de cor da fonte de luz e do objeto, esta informação só será interpretada como uma

cor quando for detectada por um observador humano, convertendo as propriedades espectrais da luz em uma sensação visual da cor, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 – A radiância refletida  $E_r(\lambda)$  detectada por um observador e processada na sensação de cor é oriunda da interação do iluminante  $I(\lambda)$  com a refletância espectral do objeto  $R(\lambda)$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

O estímulo da radiação incidente para cada tipo de cone é dado por:

$$L_{\text{tot}} = \int_{\lambda} E_r(\lambda) L(\lambda) d\lambda, \quad (38)$$

$$M_{\text{tot}} = \int_{\lambda} E_r(\lambda) M(\lambda) d\lambda, \quad (39)$$

$$S_{\text{tot}} = \int_{\lambda} E_r(\lambda) S(\lambda) d\lambda, \quad (40)$$

onde  $L(\lambda)$ ,  $M(\lambda)$  e  $S(\lambda)$  são as funções de sensibilidade espectral dos cones. Os estímulos resultantes dos cones,  $L_{\text{tot}}$ ,  $M_{\text{tot}}$  e  $S_{\text{tot}}$ , são referidos como valores tristímulos e descrevem a cor percebida. Desta forma, o processo de visão de cores pode ser entendido como um mapeamento do espaço de dimensão infinita de distribuições espectrais no espaço tridimensional de valores tristímulos. Sobre este conceito está alicerçada a base fisiológica das propriedades tricromáticas da visão das cores, e conseqüentemente, a colorimetria. A interação entre a luz e o objeto é, na realidade, muito mais complicada do que apenas a reflexão da

superfície e pode envolver, por exemplo, absorção e espalhamento na massa do objeto. Além disso, os efeitos geométricos como reflexões especulares direcionais não são mencionados, nem efeitos como fluorescência ou polarização. O sistema visual humano também é mais complicado do que implícito, e a cor percebida também será afetada pelo ambiente e pelo estado de adaptação cromática do observador (FAIRCHILD, 1998).

### 2.2.5 Iluminantes padrão da CIE

Conforme visto na seção anterior, os valores dos estímulos são calculados a partir da multiplicação do DPS do iluminante com a refletância do objeto, conseqüentemente a aparência da cor depende fortemente da iluminação. Com a existência de inúmeros espectros de luz distintos, naturais e artificiais, há necessidade de definições precisas e padronizadas dos iluminantes envolvidos. Atendendo à esta necessidade, a CIE introduziu ao longo dos anos uma série de iluminantes padrão, definidos em termos de distribuições de potência espectral. A seguir são listados os iluminantes mais amplamente utilizados (CIE, 2018; MARTINEZ-PEREZ, 2022):

- **Iluminante padrão A** destina-se a representar a iluminação típica de filamento de tungstênio com uma temperatura de cor correlacionada (CCT) de 2856 K.
- **Iluminantes padrões da série D** são construídos para representar a luz natural do dia. Dentre a série destaca-se o iluminante D65 com um CCT de cerca de 6504 K, que corresponde aproximadamente à luz média do meio-dia na Europa Ocidental/Norte da Europa (compreendendo tanto a luz solar direta quanto a luz difundida por um céu claro), por isso também é chamado de iluminante da luz do dia.
- **Iluminantes padrões da série F** representam doze DPS relativos típicos para diferentes tipos de fontes de luz fluorescente. O iluminante F2, por exemplo, descreve uma luz branca fria com o CCT de 4230 K. O iluminante da lâmpada fluorescente F8 simula o iluminante padrão da luz do dia D50 a 5000 K. O iluminante F11 representa uma fonte tribanda com 4000 K.
- **Iluminantes padrões da série LED** representam nove DPS relativos típicos para diferentes tipos de lâmpadas LED. O iluminante LED-B4, por exemplo, descreve

uma luz branca quente com o CCT de 2998 K. O LED-V2 representa uma lâmpada led com luz branca fria e CCT de 4070 K.

É comum associar uma temperatura a um iluminante. Esta temperatura é definida a partir da emissão de um corpo negro. A luz emitida pelo corpo negro tem um conteúdo espectral com uma cor dominante que muda com a variação da temperatura do material. A temperatura é expressa na escala Kelvin. O conteúdo espectral é descrito pela lei de radiação de Planck enquanto o pico da curva espectral é descrito pela lei de deslocamento de Wien (ZISSIS, 1993):

$$\lambda_{max} = \frac{2897885}{T}, \quad (41)$$

com  $T$  expresso em Kelvin e  $\lambda_{max}$  dado em  $nm$ . Poucos iluminantes são corpos negros perfeitos. Quando uma fonte luminosa exibe cromaticidade semelhante à de um corpo negro, utilizamos o termo "temperatura de cor" para descrever essa fonte. Quando a cromaticidade não coincide, empregamos a "temperatura de cor correlacionada", que representa a temperatura de um corpo negro que melhor se alinha com as propriedades espectrais do iluminante em questão.

### 2.2.6 Adaptação cromática

Na ciência da visão, a constância da cor refere-se à capacidade do sistema visual de manter a cor percebida dos objetos estável sob várias condições de iluminação. A constância da cor envolve vários mecanismos fisiológicos, da retina ao córtex de ordem superior (HURLBERT, 2019), para que possa ser medida em diferentes níveis, incluindo o nível de aparência (atributos perpétuos como matiz, luminância etc.) e o nível cognitivo (a estimativa da identidade da superfície) (AREND, 1986). Muitos estudos indicam uma maior constância de cor no nível cognitivo do que no nível de aparência (TROOST, 1986) (OLKKONEN, 2010) (RADONJIC, 2016).

A adaptação cromática refere-se à capacidade do sistema visual humano de se adaptar (parcialmente) à intensidade e cor da iluminação, produzindo uma aparência aproximadamente constante da cor dos objetos através das mudanças na iluminação. Os modelos que preveem a mudança adaptativa devido a variações cromáticas nas condições de iluminação/visualização

são chamados de Transformações de Adaptação Cromática (CATs) e são uma parte importante dos Modelos de Aparência de Cores (CAMs).

O desenvolvimento de CATs é tipicamente baseado em um ou mais conjuntos de cores correspondentes, que são estímulos que parecem iguais em cores sob diferentes condições de iluminação. As cores correspondentes são comumente derivadas usando correspondência assimétrica, onde os observadores precisam combinar a aparência da cor de um estímulo sob o iluminante de teste com a de um iluminante de referência. Geralmente, três etapas são realizadas na criação de um modelo CAT:

1. Deriva-se os sinais dos cones do estímulo ( $L, M, S$ ) sob uma determinada iluminação de teste, bem como os sinais da própria iluminação de teste ( $L_w, M_w, S_w$ ) e os sinais da iluminação de referência ( $L_{rw}, M_{rw}, S_{rw}$ ) a partir da multiplicação de seus valores tristímulus CIE XYZ por uma matriz de conversão  $3 \times 3$  (representando o espaço do sensor).
2. Os sinais dos cones (ou algum outro sensor) do estímulo ( $L, M, S$ ) sob a iluminação de teste, da própria iluminação de teste ( $L_w, M_w, S_w$ ) e da iluminação de referência ( $L_{rw}, M_{rw}, S_{rw}$ ) são derivados de seus valores tristímulus CIE XYZ por uma multiplicação com uma matriz de conversão  $3 \times 3$  (representando o espaço do sensor).
3. Os sinais de cone adaptados do estímulo ( $L_c, M_c, S_c$ ) sob a iluminação de referência são calculados a partir dos sinais de cone do estímulo e das duas iluminações. O algoritmo exato desta etapa varia de acordo com os diferentes modelos CAT.
4. Conversão dos sinais do sensor adaptado ( $L_c, M_c, S_c$ ) de volta para valores tristímulus CIE XYZ ( $X_c, Y_c, Z_c$ ) por uma multiplicação com a matriz de conversão inversa.

Ao longo dos anos, muitas transformações de adaptação cromática foram desenvolvidas. Em 1902, baseado na teoria de Young-Helmholtz, Von Kries propôs sua lei do coeficiente, que afirma que a adaptação cromática pode ser considerada como uma mudança nas sensibilidades dos cones, onde cada sensibilidade é escalada independentemente (KRIES, 1902). Posteriormente Lam e Rigg propuseram a transformada de Bradford (BFD) (LAM, 1985), um modelo CAT com uma estrutura semelhante ao modelo de Bartleson (BARTLESON, 1979a) (BARTLESON, 1979b) para ajustar seus dados de cor correspondentes coletados em um experimento de correspondência de memória sob os iluminantes padrão CIE D65 e A. Mais tarde, a transformada BFD foi aprimorada pela inclusão de um grau de fator de adaptação e

tornou-se o modelo CMCCAT97 (CIE, 2004), que é uma parte importante do CIECAM97s (LUO, 1998).

Os algoritmos de adaptação cromática podem ser implementados como uma transformação linear de uma cor de origem  $(X_S, Y_S, Z_S)$  em uma cor de destino  $(X_D, Y_D, Z_D)$  por uma transformação linear  $(M)$  que depende da referência de branco da origem  $(X_{WS}, Y_{WS}, Z_{WS})$  e a referência de branco do destino  $(X_{WD}, Y_{WD}, Z_{WD})$ :

$$\begin{bmatrix} X_D \\ Y_D \\ Z_D \end{bmatrix} = [M] \begin{bmatrix} X_S \\ Y_S \\ Z_S \end{bmatrix}. \quad (42)$$

A matriz de transformação linear  $[M]$  é obtida transformando inicialmente o componente XYZ em um domínio de resposta de cone,  $(\rho, \gamma, \beta)$ . Em seguida, dimensionando os componentes do vetor por fatores dependentes das referências dos brancos de origem e de destino. Finalmente os termos  $(\rho, \gamma, \beta)$  são transformados de volta para o espaço XYZ usando a transformada inversa. As equações a seguir representam o procedimento para o cálculo da matriz  $[M]$ :

$$[M] = [M_A]^{-1} \begin{bmatrix} \frac{\rho_D}{\rho_S} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\gamma_D}{\gamma_S} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\beta_D}{\beta_S} \end{bmatrix} [M_A], \quad (43)$$

$$\begin{bmatrix} \rho_S \\ \gamma_S \\ \beta_S \end{bmatrix} = [M_A] \begin{bmatrix} X_{WS} \\ Y_{WS} \\ Z_{WS} \end{bmatrix}, \quad (44)$$

$$\begin{bmatrix} \rho_D \\ \gamma_D \\ \beta_D \end{bmatrix} = [M_A] \begin{bmatrix} X_{WD} \\ Y_{WD} \\ Z_{WD} \end{bmatrix}. \quad (45)$$

As diferenças entre os diversos métodos CAT residem, essencialmente, na delimitação dos domínios de resposta do cone, representados pela matriz  $[M_A]$ . A Tabela 1 apresenta as matrizes de transformação de seis populares métodos CAT:

Tabela 1 – Matrizes de transformação de métodos de adaptação cromática.

CAT	[MA]
XYZ Scaling	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$
Bradford	$\begin{bmatrix} 0,8951 & 0,2664 & -0,1614 \\ -0,7502 & 0,17135 & 0,0367 \\ 0,0389 & 0,0685 & 1,0296 \end{bmatrix}$
Von Kries	$\begin{bmatrix} 0,4002 & 0,7076 & -0,0808 \\ -0,2263 & 1,1653 & 0,0457 \\ 0 & 0 & 0,9182 \end{bmatrix}$
CMCCAT97	$\begin{bmatrix} 0,8951 & -0,7502 & 0,0389 \\ 0,2664 & 1,7135 & 0,0685 \\ -0,1614 & 0,0367 & 1,0296 \end{bmatrix}$
CMCCAT2000	$\begin{bmatrix} 0,7982 & 0,3389 & -0,1371 \\ -0,5918 & 1,5512 & 0,0406 \\ 0,0008 & 0,0239 & 0,9753 \end{bmatrix}$
Sharp	$\begin{bmatrix} 1,2694 & -0,0988 & -0,1706 \\ -0,8364 & 1,8006 & 0,0357 \\ 0,0297 & -0,0315 & 1,0018 \end{bmatrix}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 2.3 SENSORES LSPR EM COLORIMETRIA

A sensibilidade colorimétrica refere-se à capacidade de um sistema visual ou dispositivo de detectar e distinguir diferentes cores. Este termo é frequentemente utilizado em contextos relacionados com a visão humana, câmeras, monitores e outros dispositivos que reproduzem ou capturam cores.

No contexto de sensores LSPR, a sensibilidade colorimétrica,  $\eta_c$ , é definida como a razão da variação das coordenadas do espaço de cor em função da variação do índice de refração do meio. Portanto,  $\eta_c$  é dado por:

$$\eta_c = \frac{\Delta y}{\Delta n_m}, \quad (46)$$

onde  $\Delta y$  é a variação de intensidade de um determinado componente de cor  $y$  induzida por uma mudança no índice de refração médio,  $\Delta n_m$ .

O coeficiente de determinação, ou  $R^2$ , é uma medida que fornece informações sobre a qualidade do ajuste de um modelo. No contexto da regressão, é uma medida estatística de quão bem a linha de regressão se aproxima dos dados reais. No contexto deste trabalho esta variável será utilizada para avaliar quantitativamente a linearidade da sensibilidade colorimétrica em função da variação do índice de refração do meio. Na equação subsequente, é apresentada uma das diversas variantes de  $R^2$  amplamente utilizada.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}, \quad (47)$$

onde  $y_i$  é o valor do componente de cor analisado para o  $i$ -ésimo índice de refração do meio,  $\hat{y}_i$  o valor ajustado (ou modelado ou previsto) da linha de regressão e  $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$  é o valor médio do componente de cor nos  $n$  índices de refração do meio estudados.

### 2.3.1 Diferença de Cor $\Delta E$

Em 1976, a CIE deu um passo significativo ao abordar o tema da diferença de cor, apresentando o conceito de diferença de cor ( $\Delta E$ ), que se tornou fundamental na quantificação e compreensão das disparidades cromáticas. (MOKRZYCKI, 2011).

A diferença de cor  $\Delta E$  é uma medida padrão que quantifica a diferença entre duas cores. O "E" em  $\Delta E$  representa "Empfindung", que é a palavra alemã para sensação. O termo Delta E significa uma diferença na sensação.

Usualmente, a escala de medição do  $\Delta E$  varia de 0 a 100, em que 0 denota uma diferença de cor nula e 100 indica distorção completa e pode ser interpretada da seguinte forma:

- $\Delta E \leq 1.0$ : Não perceptível pelo olho humano.
- $\Delta E$  entre 1 e 2: Perceptível por observação próxima.
- $\Delta E$  entre 2 e 10: Perceptível à primeira vista.
- $\Delta E$  entre 11 e 49: Cores mais similares do que opostas.
- $\Delta E = 100$ : Cores são exatamente opostas.

Contudo, essa categorização é um guia geral. É crucial ressaltar que várias fórmulas foram sugeridas para o cálculo do  $\Delta E$ , e tanto os valores mínimos e máximos quanto a interpretação das diferenças de cor podem variar em cada abordagem.

A fórmula  $\Delta E$ , criada em 1976 foi um marco significativo no campo da colorimetria. Introduzida junto com o espaço de cor CIELAB, essa métrica tornou-se amplamente adotada para quantificar e expressar a diferença perceptual entre duas cores.

A fórmula  $\Delta E_{76}$  é calculada usando a distância euclidiana entre dois pontos no espaço de cor CIELAB. Sua representação matemática é dada por:

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}, \quad (48)$$

Onde  $\Delta L$ ,  $\Delta a$  e  $\Delta b$  representam as diferenças nas coordenadas de luminosidade, componente de cromaticidade vermelha/verde, e componente de cromaticidade amarelo/azul, respectivamente.

Uma dificuldade associada ao  $\Delta E_{76}$  é que o próprio espaço de cor Lab não é "perceptualmente uniforme", conforme seus criadores haviam pretendido. Portanto, diferentes quantidades de deslocamento visual de cor em diversas áreas de cor do Lab podem resultar no mesmo número  $\Delta E_{76}$ . Outra questão é que o olho é mais sensível a diferenças de matiz, seguido de croma e, por fim, luminosidade, e o  $\Delta E_{76}$  não leva isso em consideração (uma vez que o espaço de cor Lab também não leva isso em consideração). Por isso, diversas outras abordagens foram propostas ao longo do tempo para aprimorar o índice  $\Delta E$  de modo a torná-lo mais próximo à sensação humana na percepção de diferenças entre cores, como por exemplo  $\Delta E_{94}$ ,  $\Delta E_{CMC}$ ,  $\Delta E_{2000}$ .

Introduzido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) no ano 2000, a fórmula de  $\Delta E_{2000}$  buscou fornecer uma representação mais precisa da percepção humana de diferenças de cor. A organização CIE optou por corrigir as imprecisões de luminosidade ao introduzir o  $\Delta E_{2000}$ . Atualmente, este é o modelo de diferença de cor CIE mais complexo, porém também

o mais preciso disponível (MOKRZYCKI, 2011). A distância de cor de  $\Delta E_{2000}$  utiliza os componentes de cor  $L$ ,  $a$  e  $b$  do espaço de cor CIE LAB e é calculada pela expressão a seguir:

$$\Delta E_{2000} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C}\right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H}\right)}, \quad (49)$$

onde:

$$\Delta L' = L_2 - L_1,$$

$$\Delta C' = C'_2 - C'_1,$$

$$\Delta H = 2\sqrt{C'_1 C'_2} \text{sen}\left(\frac{\Delta h'}{2}\right),$$

$$\bar{L}' = \frac{(L_1 + L_2)}{2},$$

$$C'_1 = \sqrt{a_1'^2 + b_1'^2},$$

$$C'_2 = \sqrt{a_2'^2 + b_2'^2},$$

$$\bar{C}' = \frac{C'_1 + C'_2}{2},$$

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2}{2},$$

$$C_1 = \sqrt{a_1^2 + b_1^2},$$

$$C_2 = \sqrt{a_2^2 + b_2^2},$$

$$a_1' = a_1(1 + G),$$

$$a_2' = a_2(1 + G),$$

$$G = \frac{1}{2} \left( 1 - \sqrt{\frac{\bar{C}^7}{\bar{C}^7 + 25^7}} \right),$$

$$\Delta h' = \begin{cases} h'_2 - h'_1, & \text{se } |h'_2 - h'_1| \leq 180^\circ \\ h'_2 - h'_1 + 360^\circ, & \text{se } |h'_2 - h'_1| > 180^\circ \text{ e } h'_2 \leq h'_1, \\ h'_2 - h'_1 - 360^\circ, & \text{caso contrário} \end{cases}$$

$$h'_1 = \begin{cases} \arctan(b_1/a'_1), & \text{se } \arctan(b_1/a'_1) \geq 0 \\ \arctan(b_1/a'_1) + 360^\circ, & \text{caso contrário} \end{cases},$$

$$h'_2 = \begin{cases} (h'_1 + h'_2 + 360^\circ)/2, & \text{se } \arctan(b_2/a'_2) \geq 0 \\ (h'_1 + h'_2)/2, & \text{caso contrário} \end{cases},$$

$$S_L = 1 + \frac{0.015(\bar{L}' - 50)^2}{\sqrt{20 + (\bar{L}' - 50)^2}},$$

$$S_C = 1 + 0.045\bar{C}',$$

$$S_H = 1 + 0.015\bar{C}'T,$$

$$T = 1 - 0,17 \cos(\bar{H}' - 30^\circ) + 0,24 \cos(2\bar{H}') + 0,32 \cos(3\bar{H}' + 6^\circ) - 0,2 \cos(4\bar{H}' - 63^\circ),$$

$$R_T = -R_C \text{sen}(2\Delta\theta),$$

$$\Delta\theta = 30 \exp\left\{-\left(\frac{\bar{H}' - 275^\circ}{25}\right)^2\right\},$$

$$\bar{H}' = \begin{cases} \arctan(b_1/a_1'), & \text{se } |h'_1 - h'_2| \geq 180^\circ \\ \arctan(b_1/a_1') + 360^\circ, & \text{caso contrário} \end{cases},$$

$$R_C = \sqrt{\frac{\bar{C}'^7}{\bar{C}'^7 + 25^7}},$$

$$K_L = 1 \text{ (padr\~ao)},$$

$$K_C = 1 \text{ (padr\~ao)},$$

$$K_H = 1 \text{ (padr\~ao)}.$$

Nesta tese utilizaremos o  $\Delta E_{2000}$  para quantificar o desempenho dos algoritmos de adapta\~ao crom\~atica em reduzir as diferen\~as de cores entre as imagens de diferentes iluminantes. Todavia, conforme explicado na se\~ao 3.2.1, foi proposta uma outra formula\~ao para c\~alculo da diferen\~a de cor em sensores colorim\~etricos.

### 3 METODOLOGIA

Esta seção aborda detalhadamente os métodos a serem empregados no desenvolvimento desta Tese de Doutorado. O projeto é estruturado em dois subsistemas, cada um desempenhando um papel fundamental na consecução dos objetivos do estudo. Esses subsistemas são complementares e se destinam a identificar sistema (plataforma e leitura) plasmônico de sensoriamento colorimétrico.

O primeiro subsistema concentra-se na identificação de nanocascas otimizadas, iluminantes e espaços de cores que maximizem a sensibilidade do sensor plasmônico colorimétrico. De forma complementar, na otimização dos sensores colorimétricos baseados em nanocascas também será conduzida uma análise do comportamento do espectro de LSPR em relação às características geométricas das nanopartículas.

A “leitura da cor” de uma plataforma plasmônica de sensoriamento pode ser realizada por meio da captura e avaliação de imagem da plataforma. Contudo, diferentes dispositivos de imagem produzem resultados diferentes do um objeto, mesmo quando submetidos à mesma iluminação.

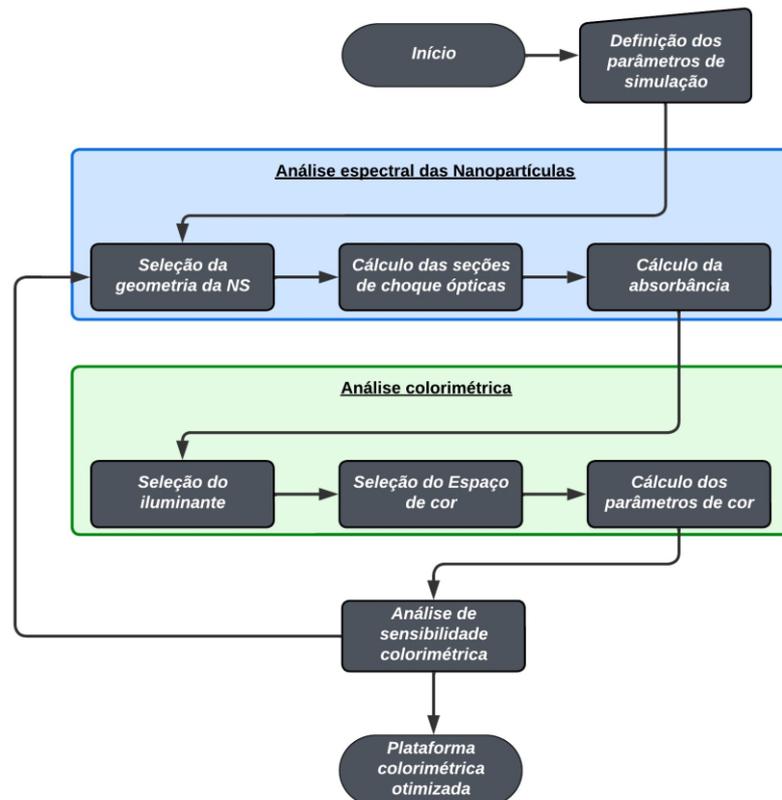
O segundo subsistema destina-se ao desenvolvimento de um procedimento de autorreferenciamento que, independentemente do dispositivo de captura imagem usado, identifique o iluminante da plataforma sensora e proceda uma adaptação cromática convertendo a imagem, considerando um novo iluminante e espaço de cores que maximize a sensibilidade do sensor plasmônico.

Embora no contexto deste trabalho os subsistemas tenham sido utilizados de forma interconectada, os subsistemas oferecem a capacidade de funcionar de forma independente ou em conjunto, permitindo uma adaptação flexível às exigências da aplicação.

### 3.1 OTIMIZAÇÃO DE SENSORES PLASMÔNICOS COLORIMÉTRICOS (SUBSISTEMA 1)

Para alcançar o aprimoramento da eficiência e da sensibilidade dos sensores plasmônicos colorimétricos, a seleção criteriosa dos parâmetros de projeto é essencial. Nesta seção, descreveremos os parâmetros-chave que foram considerados e otimizados durante o processo de desenvolvimento da plataforma sensora. A otimização dos parâmetros foi conduzida com o objetivo de maximizar a resposta colorimétrica do sensor. A Figura 13 apresenta o fluxograma da metodologia desenvolvida na abordagem proposta para a seleção dos parâmetros de construção do sistema de sensoriamento colorimétrico. Cada uma dessas etapas será abordada nas subseções subsequentes.

Figura 13 – Fluxograma da metodologia de otimização de sensores plasmônicos colorimétricos (Subsistema 1).



Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de otimização para a construção de sensores plasmônicos colorimétricos inicia com a definição das configurações da simulação. Nesta etapa, o usuário define se a análise será realizada apenas para um experimento específico cujos parâmetros são manualmente informados pelo usuário ou define-se o escopo da simulação, ou seja, os intervalos de variação dos parâmetros que serão automaticamente avaliados. A Tabela 2 resume os parâmetros estudados neste trabalho, que se baseiam nas características físicas das nanopartículas e nas características colorimétricas do experimento. Esses parâmetros desempenham um papel crítico na determinação das propriedades ópticas e colorimétricas das NPs.

Tabela 2 – Parâmetros avaliados para otimização de sensores plasmônicos colorimétricos.

<b>Nome dos parâmetros</b>	<b>Parâmetros avaliados</b>
Material da NC	Casca de ouro ou prata e núcleo de sílica
Raio do núcleo	10 nm a 50 nm
Espessura da casca	5 nm a 35 nm
Intervalo do RI do meio	1.33 a 1.43
Iluminantes	59 Iluminantes padrão CIE (Apêndice A2 e A3)
Espaços de cor	sRGB, rgb, CIELAB e HSV, CMY, YCOCG, IHSL, CIEXYZ
Método de adaptação cromática	Bradford, Bianco 2010, Bianco PC 2010, CAT02 Brill 2008, CAT02, CAT16, CMCCAT2000, CMCCAT97, Fairchild, Sharp, Von Kries, XYZ Scaling

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram realizadas análises espectrais da interação da luz com diferentes NP para caracterizar as propriedades ópticas das nanoestruturas. As seções de choque ópticas são calculadas para cada comprimento de onda e configuração geométrica da NP. Neste trabalho estudamos as nanocascas de ouro ou prata em núcleo de sílica. Definimos um intervalo de variação de 10 nm a 50 nm para o raio do núcleo e de 5 nm a 35 nm para a espessura da casca.

Na etapa final da análise espectral das NPs, a absorvância, medida da quantidade de luz absorvida pelas NPs, é calculada usando as seções de choque de extinção calculadas utilizando a Teoria de Mie por meio da biblioteca PyMieScatt da linguagem de programação Python (SUMLIN, 2018). A cor exibida pelo coloide está relacionada com sua transmitância, que por sua vez é dependente da concentração de NP no coloide. No cálculo da transmitância foi definida uma fração volumétrica constante de  $V_F = 2e^{-6}$  para todas as configurações de coloides avaliadas. Em seguida, a concentração de NP é calculada por  $c = V_F/V_{NP}$ , onde  $V_{NP}$  é o volume da NC avaliada. Além disso, o caminho óptico foi definido como  $l = 1 \text{ mm}$ .

A resposta colorimétrica prevista com base nos dados espectrais foi determinada inicialmente convertendo os espectros para os valores tristímulus CIE X, Y e Z, conforme definido pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) e apresentado a seguir:

$$X = \frac{\int_{350}^{800} \bar{x}(\lambda) \times \text{iluminante}(\lambda) \times 10^{-\text{absorbância}(\lambda)} d\lambda}{\int_{350}^{800} \bar{y}(\lambda) \times \text{iluminante}(\lambda) d\lambda}, \quad (50)$$

$$Y = \frac{\int_{350}^{800} \bar{y}(\lambda) \times \text{iluminante}(\lambda) \times 10^{-\text{absorbância}(\lambda)} d\lambda}{\int_{350}^{800} \bar{y}(\lambda) \times \text{iluminante}(\lambda) d\lambda} \quad (51)$$

$$Z = \frac{\int_{350}^{800} \bar{z}(\lambda) \times \text{iluminante}(\lambda) \times 10^{-\text{absorbância}(\lambda)} d\lambda}{\int_{350}^{800} \bar{y}(\lambda) \times \text{iluminante}(\lambda) d\lambda}, \quad (52)$$

Resumidamente, os espectros de absorvância foram convertidos para espectros de transmitância, multiplicados pelo espectro de cada iluminante analisado e escalados pela função de sensibilidade ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  ou  $\bar{z}$ ) para cada valor tristímulus. Os valores resultantes foram numericamente integrados usando a regra do trapézio ao longo da faixa de comprimento de onda visível (360-800 nm). Os valores obtidos foram então normalizados para o valor Y CIE não atenuado. Os valores dos componentes de cor no espaço CIE XYZ foram subsequentemente convertidos em outros componentes de cor apresentados no Apêndice A1.

Por fim, a sensibilidade colorimétrica é calculada para todas as combinações de parâmetros estudados, conforme estabelecido na Equação 46. É relevante destacar que o procedimento de otimização para nanosensores colorimétricos pode ser adaptado para abranger qualquer faixa de índices de refração do meio aos quais as nanopartículas estão sujeitas e que sejam de interesse.

Além disso, a linearidade da sensibilidade colorimétrica é cuidadosamente avaliada, levando em consideração o valor do coeficiente de determinação (R-quadrado,  $R^2$ ) de cada componente do espaço de cores, como indicado na Equação 47. Nesse contexto, é importante ressaltar que apenas as nanoplateformas que apresentem um  $R^2$  igual ou superior a 0,96 serão consideradas apropriadas para aplicações de sensoriamento.

Este processo é repetido para todas as combinações de parâmetros de simulação previamente definidos na Tabela 2. Ao término da execução, é gerado um conjunto de parâmetros otimizados que resultam na máxima sensibilidade colorimétrica para a plataforma sensora.

As etapas mais relevantes ao processo de otimização para sensores colorimétricos são detalhadas nas subseções a seguir.

### **3.1.1 Análise de nanopartículas para sensoriamento por espectroscopia**

Embora o objetivo do trabalho consista na otimização de plataformas sensoras colorimétricas, um estudo adjacente foi conduzido a respeito da sensibilidade espectral das nanoestruturas. A avaliação computacional da performance de nanoplataformas sensoras baseadas em espectroscopia óptica foi explorada para investigar a influência da geometria das nanopartículas na sensibilidade espectral do sensor LSPR (Equação 28). No escopo deste estudo, foram analisadas nanocascas cujo raio do núcleo variou de 10 a 50 nm, bem como a espessura da casca, que abrangeu a faixa de 5 a 35 nm.

A influência dos materiais da NP foi estudada a partir da utilização cascas de ouro e prata e núcleo de sílica. Para isso, utilizaremos os valores de permissividade da prata e do ouro, que foram previamente caracterizados e estabelecidos por Johnson & Christy (JOHNSON, 1972). Os valores de permissividade da sílica utilizados foram caracterizados por Malitson (MALITSON, 1965).

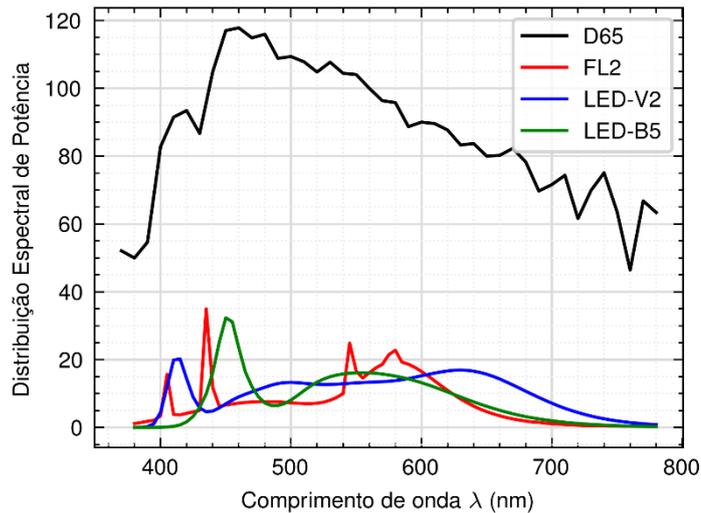
### **3.1.2 Análise da influência dos iluminantes em sensores colorimétricos**

Após a análise das propriedades ópticas das nanocascas, a resposta colorimétrica da plataforma sensora foi avaliada, considerando o tipo de iluminação como a primeira variável de estudo. As fontes de iluminação desempenham um papel fundamental na percepção das cores e, por conseguinte, na determinação das representações de cores em diversos espaços de cores.

Como exemplo, na Figura 14, são exibidas as distribuições espectrais de potência dos iluminantes padrão, D65, FL2, LED-V2 e LED-B5, conforme relatadas por Carter em 2018 (CARTER, 2018). É notável que o espectro do iluminante D65 é mais amplo e possui uma potência relativa maior em comparação aos outros iluminantes. Observam-se diferenças nos

picos iniciais de emissão, localizados em 405 nm e 440 nm para o FL2, em torno de 460 nm para o LED-B4 e 418 para LED-V5. As variações na distribuição espectral terão um impacto direto na percepção das cores e, por conseguinte, na resposta colorimétrica da nossa plataforma sensora.

Figura 14 – Distribuição espectral de relativa dos iluminantes D65, FL2, LED-V2 e LED-B4.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.1.3 Análise da influência dos espaços de cores em sensores colorimétricos

Os valores tristímulus XYZ fornecem uma referência padrão que pode ser usada para definir as coordenadas em quaisquer outros espaços de cores. Neste trabalho, foram avaliados oito espaços de cores e seus efeitos na sensibilidade do nanosensor: sRGB, rgb, CIELAB e HSV, CMY, YCOCG, IHSL além do próprio CIEXYZ. Como cada espaço de cor possui 3 componentes, 24 componentes de cor ( $y$ ) foram avaliados para cada iluminante empregado. A resposta colorimétrica do sensor nos diferentes espaços foi obtida utilizando as conversões apresentadas na seção 3.2.6. As conversões entre os espaços de cor foram realizadas utilizando a biblioteca Colour-Science em Python.

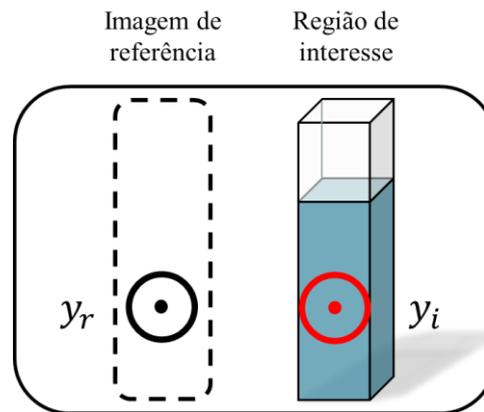
### 3.1.4 Análise de sensibilidade colorimétrica

De maneira simplificada, delimita-se o intervalo de variação do índice de refração do meio que envolve as nanopartículas (NPs). Com base nessa informação, o algoritmo proposto inicia o processo de seleção das variáveis de projeto, visando otimizar a sensibilidade da plataforma sensora. A seleção baseia-se na busca de máxima sinergia entre as propriedades geométricas e de materiais das nanopartículas, os iluminantes e os espaços de cor investigados. Uma vez finalizadas todas as iterações das variáveis examinadas, obtém-se o resultado otimizado da plataforma sensora que atende ao critério de linearidade estabelecido  $R^2 > 0,96$ .

## 3.2 PROCEDIMENTO AUTORREFERENCIADO PARA SENSORIAMENTO COLORIMETRICO (SUBSISTEMA 2)

As imagens capturadas por smartphones e por uma grande variedade de fabricantes de câmeras fotográficas geralmente utilizam o modelo de cor RGB para representar informações sobre as cores. No entanto, mesmo quando submetidos à mesma iluminação, diferentes dispositivos de captura de imagem podem produzir saídas de cor discrepantes (ILJA, 2013). Portanto, obter uma análise precisa das cores requer a implementação de um procedimento de calibração. Processos de calibração envolvem a utilização de um objeto ou região de referência que apresenta valores RGB conhecidos (REZA, 2010), conforme demonstrado na Figura 15. Nessa figura,  $y_r$  representa o componente de cor de referência, enquanto  $y_i$  representa o componente de cor de interesse que está sendo analisado.

Figura 15 – Representação do sistema de autorreferenciamento com região de interesse e de referência com seus respectivos componentes de cores.

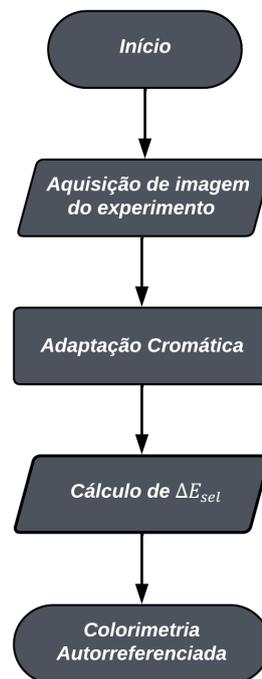


Fonte: Elaborado pelo autor.

Considerando ainda a possibilidade da plataforma sensora ser utilizada em condições diversas de iluminação, a literatura apresenta uma variedade de abordagens para atingir repetibilidade e confiabilidade nas medições. Diversos estudos têm se dedicado ao desenvolvimento de métodos de processamento de imagem sob condições ópticas rigorosamente controladas, incluindo a implementação de câmeras portáteis com iluminação conhecida (WANG, 2017). Outras abordagens baseiam-se em técnicas de autorreferenciamento criando distintas equações de cores relativas, como por exemplo:  $|y_i - y_r|, \frac{y_i}{y_r}, |x_i - x_r|$  e  $\frac{\ln(y_i)}{\ln(y_r)}$  (YETISEN, 2014; SUMRIDDETKAJORN, 2013; PUNKAJ, 2014; SOUZA, 2018).

Desta forma, os métodos de autorreferenciamento propostos têm como objetivo atenuar o impacto do iluminante, visando alcançar respostas consistentes em diferentes condições de iluminação. A análise colorimétrica desenvolvida (Subsistema 2), cujo fluxograma é apresentado na Figura 16, adota uma abordagem inovadora, distinguindo-se das abordagens encontradas na literatura, ao explorar o efeito do iluminante no sensoriamento colorimétrico em vez de minimizá-lo.

Figura 16 – Fluxograma do procedimento autorreferenciado para sensoriamento colorimétrico adaptação cromática (Subsistema 2).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste contexto, as componentes de cor da região de referência ( $y_r$ ) são empregadas para estimar o iluminante ao qual a plataforma sensora está exposta. O algoritmo emprega técnicas de adaptação cromática, conforme explicado em detalhes na seção 2.2.5, de modo a mapear o estímulo visual da região de interesse ( $y_i$ ) obtido a partir do iluminante de teste para a cor correspondente obtida sob o iluminante alvo definido pelo usuário. No caso do colorímetro referenciado cuja metodologia é apresentada na próxima seção, o iluminante alvo é aquele que proporcionou maior sensibilidade colorimétrica conforme descrito nas Seções 3.1.2 e 3.1.3.

O desempenho do algoritmo foi avaliado de forma preliminar, via simulação, a partir da resposta colorimétrica de um coloide. Essa análise teve como objetivo obter o estímulo visual do coloide quando exposto a uma ampla variedade de iluminantes de teste. Durante o processo, para cada iluminante testado foi gerada uma representação visual composta por várias regiões (retângulos), cada um deles associado a uma cor calculada a partir da variação do índice de refração (RI) do meio no intervalo de 1,33 a 1,43. Adicionalmente, foi adicionado à figura uma região branca, que serviu como referência de cor branca. Essa referência de branco é fundamental para o algoritmo de adaptação cromática, pois permite estimar o iluminante sob o qual o experimento está sendo conduzido, conforme detalhado anteriormente. Foi utilizada a

biblioteca OpenCV para manipulação das imagens e geração das paletas cromáticas das plataformas sensoras.

O Apêndice A4 fornece uma análise comparativa dos métodos de adaptação cromática listados na Tabela 2. Destaca-se que o método XYZ Scaling demonstrou uma eficiência superior na minimização da distância de cor  $\Delta E_{2000}$  entre as imagens originais e as transformadas. Em virtude desse desempenho superior, optou-se por adotar o método XYZ Scaling como a abordagem de adaptação cromática para todas as análises conduzidas nesta Tese de Doutorado.

### 3.2.1 Diferença de cor seletiva

Os índices de diferença de cor  $\Delta E$  (Equações 48 e 49) têm desempenhado um papel fundamental na quantificação objetiva das disparidades cromáticas, alinhada com a percepção humana. Ao contrário dos métodos existentes na literatura que buscam modelar a apreciação visual das diferenças cromáticas, nesta Tese de Doutorado se estabelece um índice de distância de cor denominado  $\Delta E_{sel}$  (fazendo alusão à Seletividade). O índice proposto diverge dos convencionais ao se concentrar na maximização computacional da sensibilidade colorimétrica em nanoplaformas ao invés da fiel representação da percepção humana das diferenças de cor.

Ao considerar as fórmulas de  $\Delta E$  discutidas na seção 2.2.7, observa-se que todas elas se baseiam em alguma variação da distância Euclidiana entre os três componentes de cor de algum espaço de cor específico, frequentemente o CIELAB. Todavia, a metodologia empregada nesta tese fornece, dentre outras variáveis, um componente de cor específico que maximiza a sensibilidade colorimétrica da nanoplaformas estudada. Por este motivo, a diferença de cor  $\Delta E_{sel}$  proposta é seletiva quanto ao componente de cor, conforme apresentado a seguir.

$$\Delta E_{sel} = \sqrt{(y_{opt_i} - y_{opt_r})^2}, \quad (53)$$

onde  $y_{opt}$  é a componente do espaço de cor que foi previamente identificada (através do Subsistema 1) para uma sensibilidade ótima,  $y_{opt_i}$  é o valor médio da componente de cor

otimizada na região de interesse e  $y_{opt_r}$  é o valor médio da componente de cor otimizada na região de referência.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

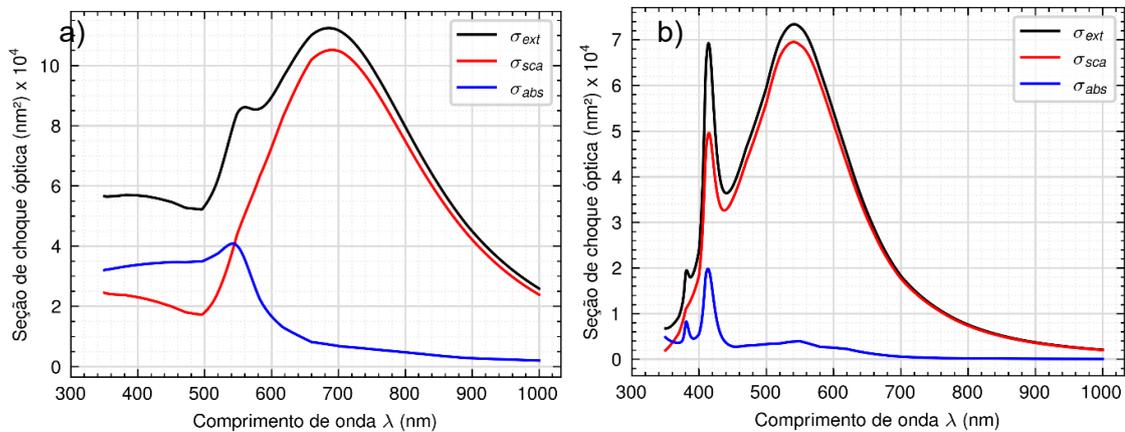
### 4.1 AVALIAÇÃO DE PLATAFORMAS SENSORAS BASEADOS EM ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Para alcançar a otimização de sensores colorimétricos que se fundamentam no uso de nanocascas, é imperativo realizar uma análise acerca da influência das características geométricas das nanopartículas no comportamento do espectro de LSPR. Características como o raio do núcleo, espessura da casca e material da NC desempenham um papel fundamental na determinação da sensibilidade dos sensores. A capacidade de sintonizar as propriedades das nanocascas é essencial para atender a requisitos específicos de detecção.

Por meio da identificação dos espectros das seções transversais de absorção, espalhamento e extinção, foi possível mapear detalhadamente as respostas das nanocascas de ouro e prata. Na Figura 17, são apresentados exemplos dessas respostas de configurações diferentes de nanocascas de ouro e prata.

A Figura 17(a) mostra as seções transversais de extinção, absorção e espalhamento do NC com raio de  $\text{SiO}_2$  de 50 nm e espessura de casca de Au de 35 nm, em água ( $RI = 1,33$ ). A nanoestrutura de ouro apresenta pico LSPR em aproximadamente 700 nm e um largo espectro de extinção, que é governado principalmente pelo espalhamento. Para fins de detecção, o largo espectro de extinção de uma nanoplataforma plasmônica pode levar a um baixo valor de  $FOM$ . A Figura 17(b) apresenta as seções transversais ópticas de um NC de prata, com raio de  $\text{SiO}_2$  de 35 nm e espessura de casca de Ag de 20 nm. Forte ressonância de pico LSPR no espectro visível é observada para esta configuração de NC de prata com o pico do LSPR localizado em 520 nm. Verifica-se também que esta configuração apresenta um espectro consideravelmente mais estreito, quando comparado com a NC de ouro.

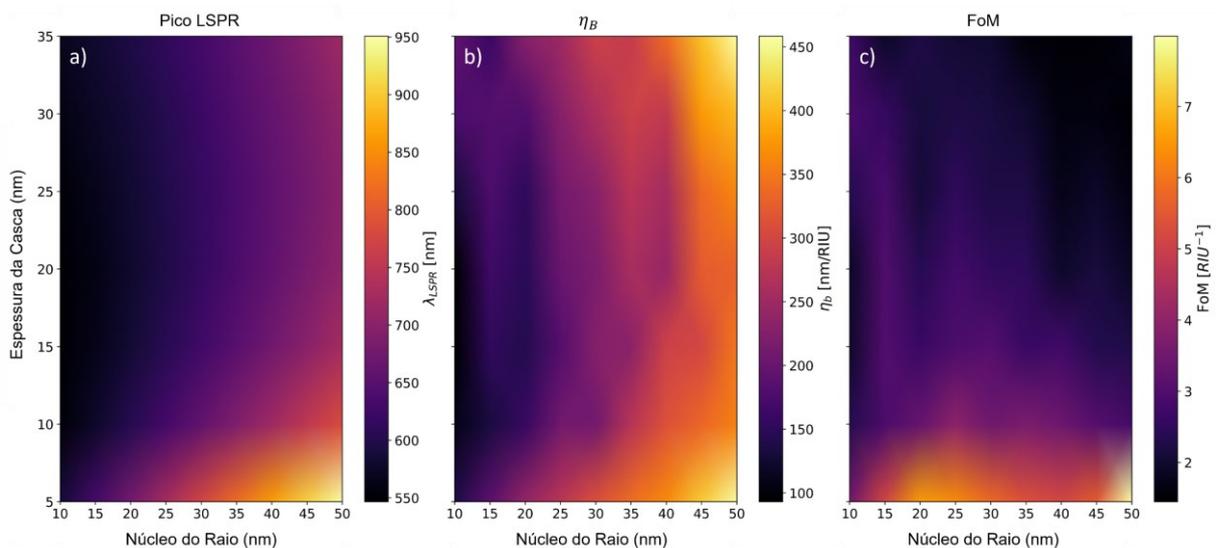
Figura 17 – Seções transversais de extinção, absorção e espalhamento para (a) NC de ouro (50 nm de raio e 35 nm de espessura de casca) (b) NC de prata (35 nm de raio e 20 nm de espessura de casca) em um meio com RI de 1,33.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros das seções de choque transversal das NC são notavelmente sensíveis ao raio do núcleo da nanoestrutura e à espessura da casca. A Figura 18(a) indica os valores médios do comprimento de onda de pico do LSPR, considerando o raio do núcleo de SiO<sub>2</sub> e a espessura da casca de ouro variando de 10 a 50 nm e 5 a 35 nm, respectivamente. É importante destacar que essas análises foram realizadas considerando um ambiente aquoso com índice de refração de 1,33.

Figura 18 – Análise espectral do NC de ouro: (a) comprimento de onda de pico do LSPR (RI = 1,33), (b) sensibilidade  $\eta_b$  e (c) Figura de mérito FoM, considerando valores de RI variando de 1,33 a 1,43.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nanocascas de ouro com raio de núcleo dielétrico menor que 25 nm apresentam pico LSPR na faixa do visível, sendo atrativo para sensoriamento colorimétrico. Partículas com raio de núcleo maior ( $> 30$  nm) apresentam pico LSPR na região espectral do infravermelho vermelho, entre 650 nm e 950 nm, o que é interessante para aplicações biológicas em regiões de tecidos profundos. Conforme explicado na seção 2.1.6, o pico de LSPR e o FWHM foram extraídos dos espectros plasmônicos, considerando o RI do meio circundante variando de 1,33 a 1,43, o que permite encontrar a sensibilidade (28) e FoM (Equação 29) para cada nanoplateforma. Os valores de  $\eta_b$  e FoM das nanoplateformas de ouro são mostrados na Figura 18(b) e Figura 18(c), respectivamente. A Figura 18(b) indica que duas configurações de nanocascas se destacam com altos valores de sensibilidade espectral: o NC com raio de núcleo de 50 nm e espessura de casca de 5 nm e o NC com raio de 50 nm e espessura de casca de 35 nm. O NC com raio de SiO<sub>2</sub> de 50 nm/espessura de Au de 35 nm teve a maior sensibilidade espectral,  $\eta_b = 450$  nm/RIU. No entanto, seu espectro de extinção é bastante largo resultando em um valor baixo da figura de mérito, FoM =  $1,66$  RIU<sup>-1</sup>. A NC com raio de SiO<sub>2</sub> de 50 nm/espessura de 5 nm de Au apresentou o melhor resultado geral, com  $\eta_b = 450$  nm/RIU e FoM =  $7,9$  RIU<sup>-1</sup>. O melhor resultado relatado na literatura (FAROOQ, 2019) para estruturas esféricas foi  $\eta_b = 381$  nm/RIU e FoM =  $5,4$  RIU<sup>-1</sup> para ouro NC com raio de 40 nm e espessura de 5 nm.

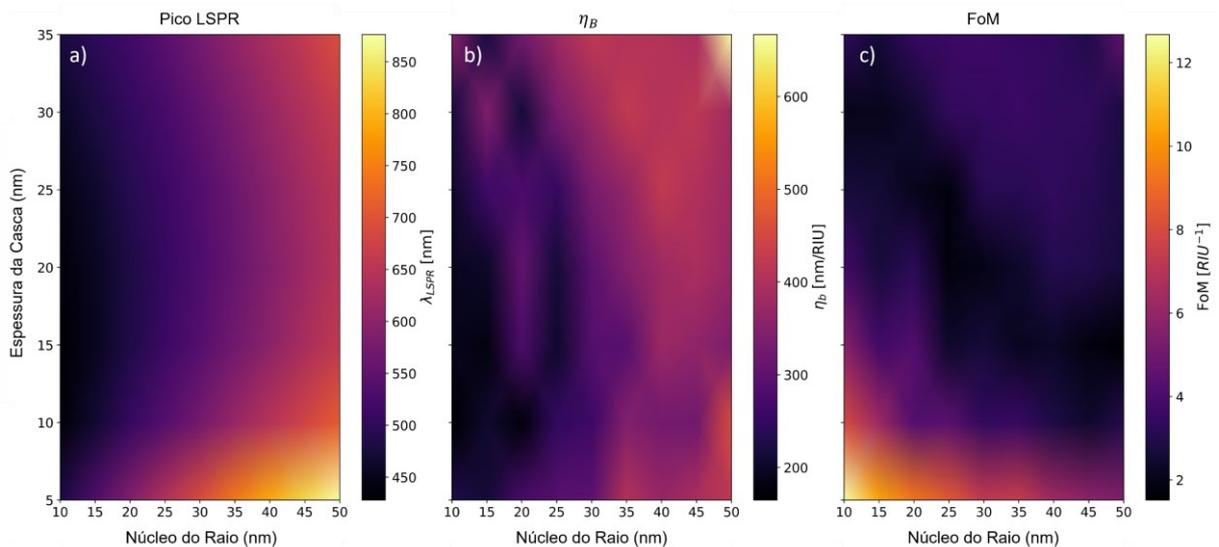
No caso da NC de prata, observamos que o pico LSPR é detectado na região do espectro visível, especificamente para as nanoestruturas com uma espessura metálica da casca superior a 15 nm, como destacado na Figura 19(a). Isso sugere que a espessura da casca desempenha um papel crucial na determinação da posição do pico LSPR, que, por sua vez, é fundamental para aplicações de detecção sensíveis.

Entretanto, é importante notar que a espessura da casca não é o único fator a ser considerado. Como ilustrado na Figura 19(b), o valor mais elevado de sensibilidade atingiu um notável  $\eta_b = 664$  nm/RIU. Esse resultado foi alcançado por uma nanoestrutura com um raio de 50 nm e uma espessura de casca de 35 nm, ressaltando a importância de otimizar as dimensões da nanoestrutura para aplicações específicas de detecção.

No entanto, é relevante mencionar que as nanopartículas com uma área de superfície maior podem apresentar valores elevados de sensibilidade, mas, em contrapartida, tendem a apresentar um desempenho menor na Figura de Mérito (FoM). Conforme indicado na Figura 19(c) que a NC de prata com raio de 10 nm e espessura de casca de 5 nm atingiu o maior valor

da figura de mérito,  $FoM = 12,6 RIU^{-1}$ . Isso destaca a complexa interação entre os diferentes parâmetros geométricos das nanoestruturas e a importância de equilibrar a sensibilidade com a figura de mérito para atender a requisitos específicos de detecção em diversas aplicações.

Figura 19 – Análise espectral do NC de prata: (a) comprimento de onda de pico do LSPR (Índice de refração do meio de 1,33), (b) sensibilidade espectral  $\eta_b$  e (c) Figura de mérito FoM, considerando valores de RI variando de 1,33 a 1,43.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Logo, o aprimoramento da nanoplataforma sensora, que se baseia na análise por meio da espectroscopia óptica, requer uma consideração cuidadosa da evolução dos parâmetros FoM e  $\eta_b$  de forma conjunta.

Quando se trata de aplicações de sensoriamento colorimétrico, a nanoplataforma em questão deve não apenas apresentar um pico de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR) na faixa do espectro visível, mas também exibir alta sensibilidade colorimétrica ( $\eta_c$ ).

É importante destacar que, embora uma nanoplataforma possa estar otimizada para atender aos requisitos da espectroscopia, essa otimização pode não ser a mais adequada para aplicações colorimétricas, como demonstraremos na seção subsequente. Isso ressalta a necessidade de sintonizar a nanoplataforma para se adequar às demandas específicas de cada técnica, visando à obtenção dos melhores resultados em detecção e análise em contextos distintos.

Nesta seção destaca-se como contribuição a identificação da estrutura de plataforma contendo NC de ouro com 50 nm de raio e 5 nm de espessura de casca. Sua sensibilidade no domínio espectral revelou um valor de  $\eta_b = 450 \text{ nm/RIU}$  e  $FoM = 7,9 \text{ RIU}^{-1}$ . Com base no conhecimento da literatura revisada, esta sensibilidade supera as referências existentes na literatura, para plataformas esféricas.

## 4.2 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ILUMINANTE E ESPAÇO DE COR EM SENSORES COLORIMÉTRICOS

O estudo da sensibilidade colorimétrica abordado nesta seção adota os mesmos intervalos de variação utilizados no estudo espectral da seção 4.1, abrangendo o índice de refração do meio variando de 1.33 a 1.43, o raio do núcleo variando de 10 nm a 50 nm e a espessura da casca das nanopartículas de 5 nm a 35 nm. Conforme delineado na seção 2.2.6, os valores dos tristímulos (X, Y e Z) no espaço de cores CIE XYZ foram derivados dos espectros de extinção das nanocascas metálicas (Equações 51 a 53). A partir desses valores dos tristímulos, foram calculados outros 21 parâmetros de cor (R, G e B; r, g e b; H, S e V; L, A e B; C, M e Y; Y, Co e Cg; Improved H, L e S) em diversos espaços de cores, a saber: sRGB, rgb, HSV e CIE LAB, CMY, YCOCG, IHLS. Foram levados em consideração 59 fontes de iluminação distintas padronizadas pela CIE.

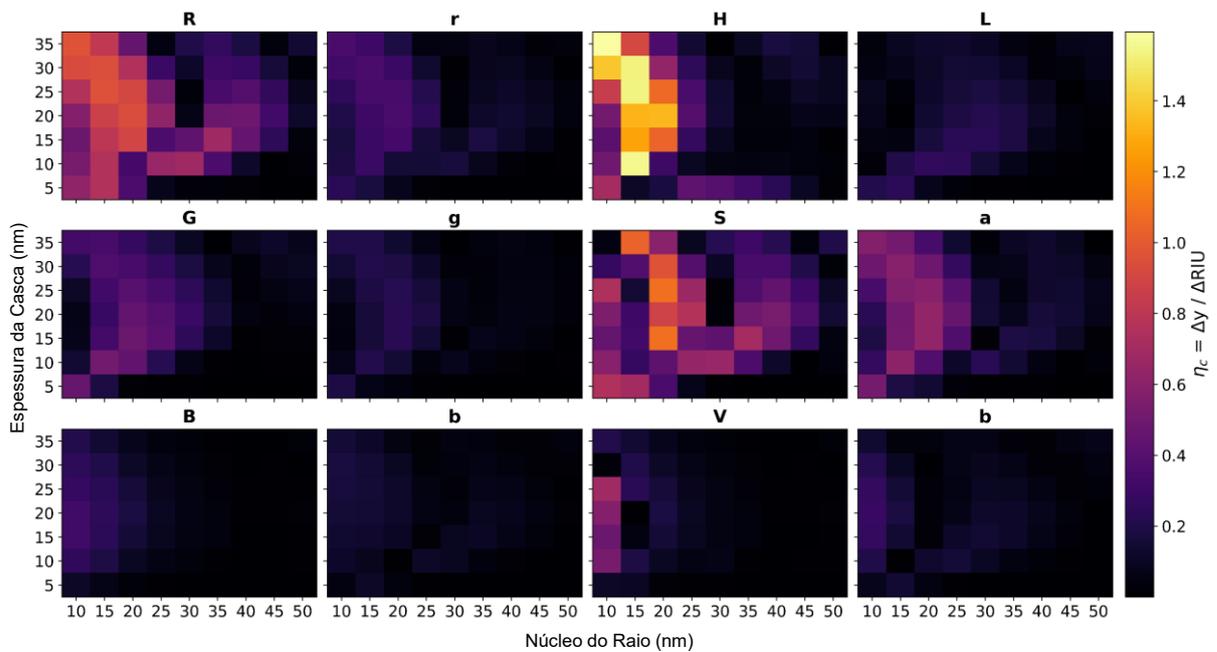
### 4.2.1 Nanocasca de ouro

Considerando a luz transmitida por um conjunto de nanocascas de ouro (não interagentes entre elas) determinou-se sensibilidade colorimétrica da plataforma sensora conforme a Equação 46. Na Figura 20, são exibidos os valores de  $\eta_c$  para as nanoestruturas de ouro quando submetidas à luz do iluminante D65, considerando as diferentes configurações geométricas anteriormente definidas. Sob a iluminação D65, a NC com um raio de 10 nm e uma espessura de casca de ouro de 35 nm demonstrou a sensibilidade mais destacada, atingindo

um valor de  $\eta_c = 1,58 \text{ RIU}^{-1}$ , com um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,99$ , para o parâmetro de cor H no espaço de cores HSV.

Foi conduzido um estudo abrangente para avaliar a sensibilidade e a linearidade da nanoplataforma construída com casca de ouro, considerando todas as 59 fontes de iluminação padronizadas pela CIE. Na Tabela 3, destacam-se três configurações para nanocascas de ouro que alcançaram os maiores níveis de sensibilidade em relação aos diferentes iluminantes e espaços de cor investigados obedecendo ainda ao critério de linearidade definido. Os demais resultados otimizados para cada iluminante da NC de ouro são apresentados no Apêndice A2.

Figura 20 – Sensibilidade colorimétrica da NC de Au em relação à variação do raio (10 nm a 50 nm) e espessura (5 nm a 35 nm) para os espaços de cor sRGB, rgb, HSV e CIE LAB sob o iluminante D65 e faixa RI de 1,33 a 1,43.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Parâmetros da NC (raio r e espessura da casca t) e colorimétricos (iluminante e parâmetro de cor) das plataformas sensoras com NC de ouro de maior sensibilidade colorimétrica. Comprimento de onda de pico do LSPR e  $R^2$  da plataforma.

Iluminante	Parâmetro de cor	r (nm)	t (nm)	$\eta_c \text{ (RIU}^{-1}\text{)}$	$R^2$	LSPR (nm)
FL3.10	H (IHLS)	10	5	4.32	1.00	588
LED-B4	H (HSV)	10	5	4.70	1.00	588
ISO7589						
Sensitometric Daylight	H (IHLS)	20	20	4.20	0.98	579

Fonte: Elaborado pelo autor.

Todas as configurações que demonstraram a maior sensibilidade colorimétrica estavam estritamente relacionadas ao componente de cor H, seja no espaço de cor HSV ou IHLS. Esse achado assume grande relevância, destacando a importância de uma seleção criteriosa do espaço de cores em aplicações sensoriais específicas. Uma possível explicação para a proeminência do parâmetro H nos sensores colorimétricos reside em sua natureza perceptual das cores. O parâmetro H é encarregado de codificar a informação sobre a tonalidade ou a cor básica de uma amostra, o que se mostra excepcionalmente relevante na distinção de cores. Isso resulta na maior perceptibilidade de variações sutis na tonalidade, tornando-o um componente-chave em medições colorimétricas.

Além disso, observou-se que as configurações das NC de ouro que alcançaram os maiores níveis de sensibilidade para os iluminantes FL3.10, LED-B4 e ISO7589 Sensitometric Daylight exibiram picos de comprimento de onda médio de 588 nm, 588 nm e 579 nm, respectivamente. A maior sensibilidade colorimétrica ( $\eta_C = 4,70 \text{ RIU}^{-1}$ ) que atendeu ao critério de linearidade definido foi encontrada para NC de ouro com raio de 10 nm e espessura de casca de 5 nm submetido ao iluminante LED-B4. Reinhard et. al. obtiveram uma sensibilidade colorimétrica de  $\eta_C = 1,4 \text{ RIU}^{-1}$  a partir de nanoesferas com raio de aproximadamente 90 nm e iluminante D65 e componente de cor H (HSV) (REINHARD, 2020). Desta forma, uma melhoria de 335% na sensibilidade colorimétrica foi alcançada ao utilizar nanocascas em vez de nanoesferas e ao substituir o iluminante sob o qual a plataforma do sensor é submetida do D65 para LED-B4.

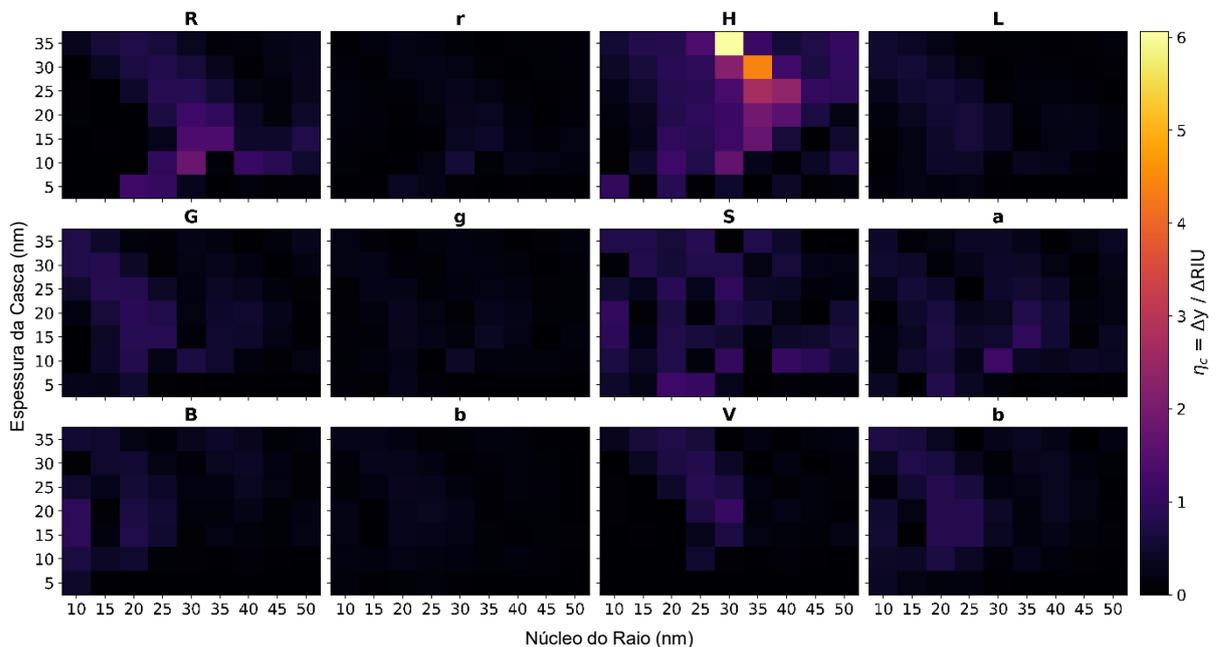
Embora a espessura do nanocasca de 5 nm seja realizável (JIN, 2010), nanocascas com essa configuração geométrica não são facilmente encontradas comercialmente. Sendo assim, pode ser vantajoso optar pelo iluminante ISO7589 Sensitometric Daylight que possui uma NC de 20 nm de raio e 20 nm de espessura de casca. Alternativamente, para o iluminante LED-B4, existem outras duas configurações NC de destaque que fornecem valores de sensibilidade colorimétrica acima de 3, são a NC com raio de 20 nm / espessura de casca de 15 nm e a NC com raio de 45 nm / espessura de casca de 30 nm (Apêndice A2).

#### 4.2.2 Nanocasca de prata

A metodologia empregada na seção anterior foi igualmente adotada para conduzir a análise de sensibilidade colorimétrica na NC de prata. A Figura 21 apresenta a sensibilidade colorimétrica da NC de prata sob a influência da luz proveniente do iluminante D65, abrangendo as diferentes configurações geométricas.

Na Tabela 4 são indicadas as três configurações para nanopartículas de prata que alcançaram os maiores níveis de sensibilidade em relação aos diferentes iluminantes e espaços de cor investigados obedecendo ainda ao critério de linearidade definido. Os demais resultados otimizados para cada iluminante da NC de prata são apresentados no Apêndice A3.

Figura 21 – Sensibilidade colorimétrica da NC de prata em relação à variação de raio e espessura, dos espaços de cor sRGB, rgb, HSV e CIE LAB para o iluminante D65 e faixa RI de 1,33 a 1,43.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor mais expressivo de sensibilidade ( $\eta_c = 5,57 \text{ RIU}^{-1}$ ) foi obtido quando se utilizou uma nanopartícula com raio de 20 nm e uma casca de espessura de 5 nm, sob a iluminação FL12. Nesse caso, Saturação é o parâmetro de cor a ser considerado para uma detecção colorimétrica de alto desempenho.

Tabela 4 – Parâmetros da NC (raio  $r$  e espessura da casca  $t$ ) e colorimétricos (iluminante e parâmetro de cor) das plataformas sensoras com NC de prata de maior sensibilidade colorimétrica. Comprimento de onda de pico do LSPR e  $R^2$  da plataforma.

Iluminante	Parâmetro de cor	$r$ (nm)	$t$ (nm)	$\eta_c$ ( $RIU^{-1}$ )	$R^2$	LSPR (nm)
FL1	H (HSV)	30	30	4.96	0.98	551
FL12	S (IHLS)	20	5	5.57	1.00	589
LED-RGB1	S (IHLS)	25	5	5.14	0.99	645

Fonte: Elaborado pelo autor.

Configurações distintas de NC de ouro e prata são necessárias para um desempenho elevado de detecção com base em análises espectroscópicas e colorimétricas. A análise espectroscópica é intrinsecamente independente do iluminante devido à natureza fundamental dessas medições. No entanto, na análise colorimétrica, observa-se uma notável influência do tipo de iluminação na resposta do sensor, o que torna crucial a seleção apropriada do iluminante.

Em resumo, a contribuição que resultou do estudo desenvolvido nesta seção foi a identificação dos sensores colorimétricos de alto desempenho para NC de ouro e prata. Para o ouro, a maior sensibilidade colorimétrica ( $\eta_c = 4,7 RIU^{-1}$ ) foi obtida com NC de 10 nm de raio e 5 nm de espessura de casca, sob iluminante LED-B4, analisando o parâmetro de cor H (Espaço de cor HSV). No caso da prata, o melhor resultado ( $\eta_c = 5,57 RIU^{-1}$ ) foi obtido para NC com 20 nm de raio e 5 nm de espessura de casca submetida ao iluminante FL12, analisando o parâmetro de cor S (IHVS).

### 4.3 AVALIAÇÃO DO SENSORIAMENTO MOLECULAR

Os sensores moleculares têm desempenhado um papel fundamental em várias áreas da ciência e tecnologia, permitindo a detecção precisa e sensível de moléculas-alvo. Um caminho viável para melhorar a eficiência e a sensibilidade desses sensores é explorar o ajuste de nanoestruturas, encontrando aquelas que fornecem resultados espectrais ou colorimétricos otimizados.

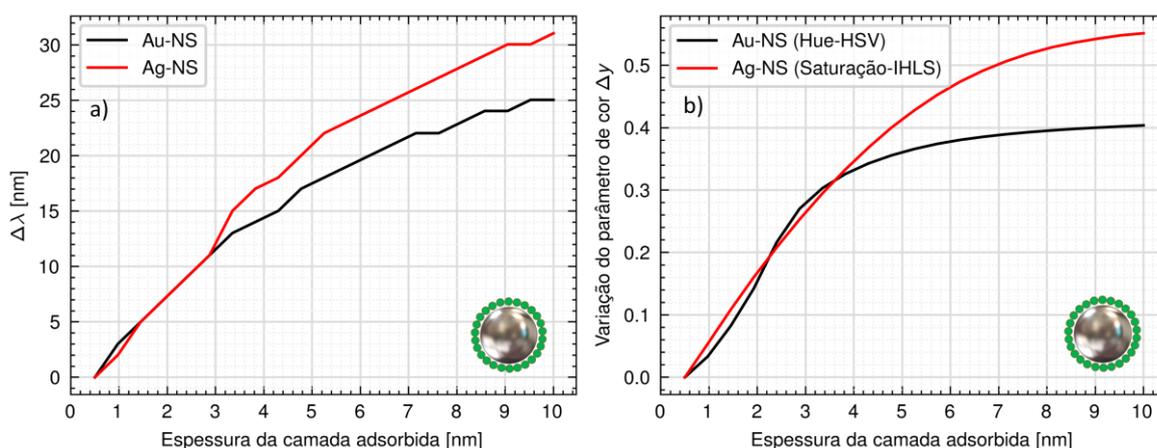
Para a avaliação do desempenho de nanoplaformas colorimétricas para sensoriamento molecular adotou-se uma abordagem baseada no modelo de Campbell que levou em consideração a adsorção de uma monocamada dielétrica com índice de refração  $n_{ads} = 1,47$

em um meio aquoso. Esse modelo é relevante para entender como as nanoestruturas interagem com moléculas adsorventes na sua superfície.

A Figura 22(a) ilustra o deslocamento espectral do LSPR em função da espessura da camada adsorvente, conforme Equação 33. Esse deslocamento espectral é uma característica-chave que reflete a interação das nanoestruturas com as moléculas adsorventes. Foi verificado que as nanoestruturas de ouro e prata selecionadas demonstram mudanças espectrais altamente sensíveis em resposta à adsorção molecular, condizente com os achados na seção 4.1.

A Figura 22(b) mostra o comportamento da variação da intensidade dos componentes de cor para as NC de ouro e prata otimizadas, conforme apresentado nas seções 4.2.1 e 4.2.2. Desta forma, foram avaliados os componentes de cor H (Espaço de cor HSV) para a NC de ouro com raio de 10 nm e casca de 5 nm, submetida ao iluminante LED-B4 e o componente de cor S (Espaço de cor IHSV) para a NC de prata com raio de 20 nm e casca de 5 nm, submetida ao iluminante FL12. A adsorção de uma monocamada de apenas 10 nm de espessura na superfície das nanoestruturas induziu mudanças substanciais nesses parâmetros de cor. Em particular, as nanoestruturas de ouro exibiram uma variação de aproximadamente 40% no parâmetro de cor H (Espaço de cor HSV). Para as nanoestruturas de prata, o parâmetro de cor S (Espaço de cor IHSV) apresentou uma variação de até aproximadamente 55%.

Figura 22 – Análise de sensoriamento molecular com a espessura da camada adsorvente variando de 0,5 nm a 10 nm para a) desvio espectral LSPR e b) variação de intensidade do H para NC de ouro e prata.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados desta seção indicam que as nanoplateformas baseadas nas NC de ouro e prata otimizadas são altamente eficientes em sensoriamento molecular. A capacidade de

detectar mudanças espectrais e colorimétricas em resposta à adsorção de moléculas torna as plataformas baseadas em NC promissoras para diversas aplicações, tais como em diagnóstico médico, detecção de poluentes e monitoramento ambiental, entre outras.

#### 4.4 PALETA CROMÁTICA DA PLATAFORMA SENSORA

Nesta seção apresenta-se o instrumento desenvolvido para avaliação das técnicas de adaptação cromática que são a base para a abordagem autorreferenciada proposta. A paleta cromática da plataforma sensora consiste no resultado da simulação da mudança de cor do coloide, resultante de variação de índice de refração do meio.

Na Figura 23 é apresentado um exemplo da paleta cromática da plataforma sensora gerada para a NC de ouro com 10 nm de raio e 5 nm de espessura de casca submetida ao iluminante D65.

Figura 23 – Paleta cromática da plataforma sensora obtida a partir do coloide com NC de ouro, com 10 nm de raio e 5 nm de espessura da casca submetido ao iluminante D65 e RI variando de 1,33 a 1,43.

$I_r$	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41	1,42	1,43
-------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Fonte: Elaborado pelo autor.

A transformação das cores se torna visível à medida que a tonalidade do vermelho diminui e a intensidade do azul aumenta, em consonância com a variação do índice de refração do meio de 1,33 a 1,43.

Na Figura 24 é apresentada a paleta cromática da plataforma sensora gerada a partir da análise das NC de prata com 30 nm de raio e 10 nm de espessura de casca quando submetida ao iluminante D65. As cores obtidas neste cenário demonstram-se mais vívidas e intensas em

comparação com as geradas pelas NC de ouro. Ademais, a distinguibilidade dentre as cores no primeiro e o último retângulo é consideravelmente mais acentuada.

Figura 24 – Paleta cromática da plataforma sensora em um coloide contendo NC de prata, com 30 nm de raio e uma casca de 10 nm, sob iluminação do tipo D65, variando o índice de refração de 1.33 a 1.43.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme será apresentado na próxima seção, há diferenças consideráveis nas cores percebidas entre as mesmas plataformas sensoras quando submetidas a diferentes iluminantes. Assim, adicionalmente às paletas cromáticas das NC de ouro e prata apresentadas nas Figuras Figura 23 e 24 foram geradas paletas cromáticas adicionais resultantes de todos os 59 iluminantes investigados nesta tese para diferentes configurações de NC. Esse conjunto abrangente de testes desempenhou um papel crucial na validação e no ajuste do algoritmo de otimização autorreferenciada.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DA ADAPTAÇÃO CROMÁTICA

Conforme verificado na seção 4.2, a sensibilidade de sensores colorimétricos é influenciada pela luz incidente. Encontrar o iluminante ideal, que otimiza a sensibilidade do sensor, é importante para obtenção de sensores de alto desempenho. No entanto, o iluminante mais apropriado nem sempre está disponível para a plataforma sensora em uso. Nesses casos, a adaptação cromática se torna essencial. Este processo visa ajustar a cor utilizada de qualquer iluminante na plataforma para uma condição de iluminação que otimize a sensibilidade do sensor.

Nesta seção, será apresentada a análise dos métodos de adaptação cromática delineados na seção 2.2.4 aplicados a diversas paletas cromáticas geradas para as nanoplataformas sensoras de ouro e prata.

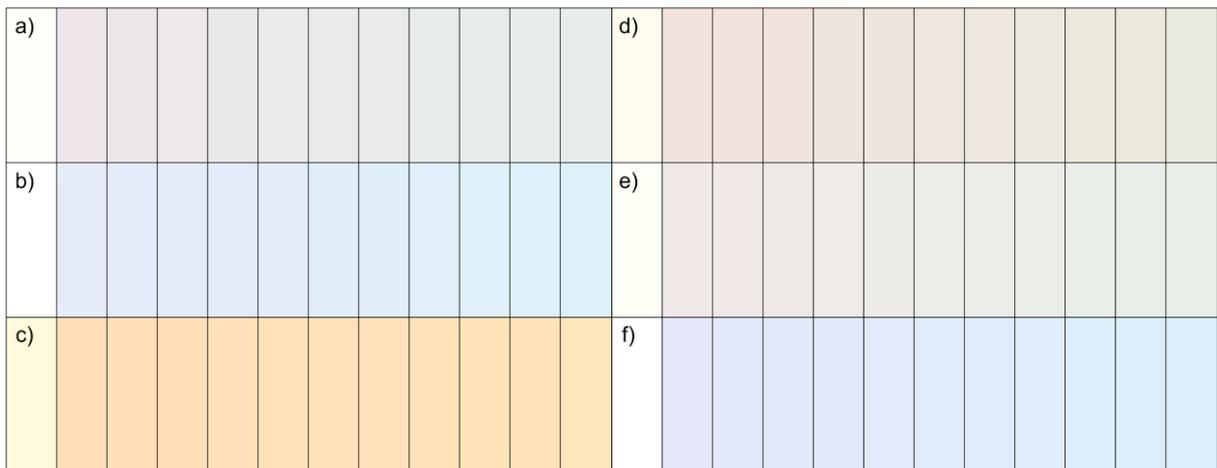
Inicialmente, o algoritmo estabelece as configurações para a execução do estudo, destacando-se a seleção dos iluminantes submetidos à avaliação, o método de adaptação cromática adotado e o iluminante destino. Este último representa o iluminante alvo que o algoritmo de adaptação cromática visa transformar as imagens das demais paletas cromáticas submetidas à análise. Após a técnica de adaptação cromática selecionada ser aplicada às imagens para cada iluminante testado, foi conduzida uma análise do desempenho da técnica de adaptação cromática, calculando a diferença de cor  $\Delta E_{2000}$  entre a cor de uma região específica na paleta cromática de cada iluminante analisado e a cor correspondente na região equivalente da imagem do iluminante alvo escolhido.

Os resultados obtidos das 59 fontes de iluminação padrão empregadas nas nanoplataformas de ouro e prata estão expostos no Apêndice A4. Para proporcionar maior clareza na exposição da metodologia, apresenta-se os resultados provenientes de cinco iluminantes de teste específicos: D65, A, FL2, FL8 e LED-B5, cujas temperaturas de cor são 6504K, 2856K, 4230K e 6598K, respectivamente, além dos iluminantes de destino LED-B4 para a NC de ouro e FL12 para a NC de prata. A seleção desses iluminantes baseou-se na variedade de suas temperaturas de cor, assegurando, assim, uma representação significativa que reflete o espectro das 59 fontes de iluminação investigadas. No Apêndice A5 são apresentados os resultados práticos obtidos de forma preliminar da metodologia proposta, conforme apresentado na seção 3.3.

#### **4.5.1 Paletas cromáticas das plataformas sensoras (imagens originais)**

A Figura 25 apresenta as paletas cromáticas da plataforma sensora com NC de ouro com 10 nm de raio e 5 nm de espessura sujeita aos iluminantes LED-B4, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5. O retângulo à esquerda de cada sub imagem representa a referência de branco daquele iluminante e os demais retângulos são as cores percebidas ao variar o RI do meio de 1,33 a 1,43.

Figura 25 – Paletas cromáticas da plataforma sensora de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) sob os iluminantes a) LED-B4, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5.



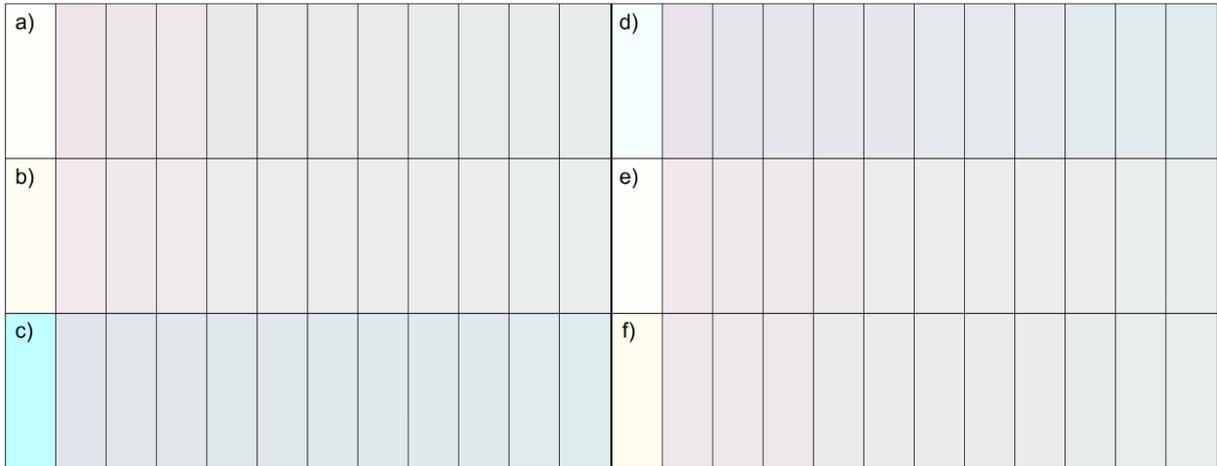
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 25 é evidente a discrepância na percepção das cores ao analisar a variação da percepção visual das cores sob diferentes fontes de iluminação de um mesmo experimento, isto é, mantendo a geometria e material da NC, e intervalo de variação do índice de refração do meio inalterados. A variação visual entre as imagens obtidas dos diferentes iluminantes destaca a forte relação entre os iluminantes e as cores percebidas. No contexto de sensoriamento colorimétrico, a falta de controle preciso sobre as condições do experimento pode comprometer a reprodutibilidade da análise, tornando-a inviável diante da influência variável e iluminantes.

O método de adaptação cromática foi empregado individualmente em cada subfigura presente na Figura 25. O iluminante LED-B4 foi escolhido como referência para a transformação das imagens oriundas dos demais iluminantes.

Na Figura 26, são apresentadas as paletas cromáticas resultantes desse processo de adaptação utilizando a técnica XYZ Scaling. Embora ainda sejam perceptíveis algumas diferenças de cor entre algumas das paletas selecionadas, destaca-se o notável desempenho da técnica de adaptação cromática em aproximar a percepção de cor de iluminantes tão distintos em relação ao iluminante alvo escolhido.

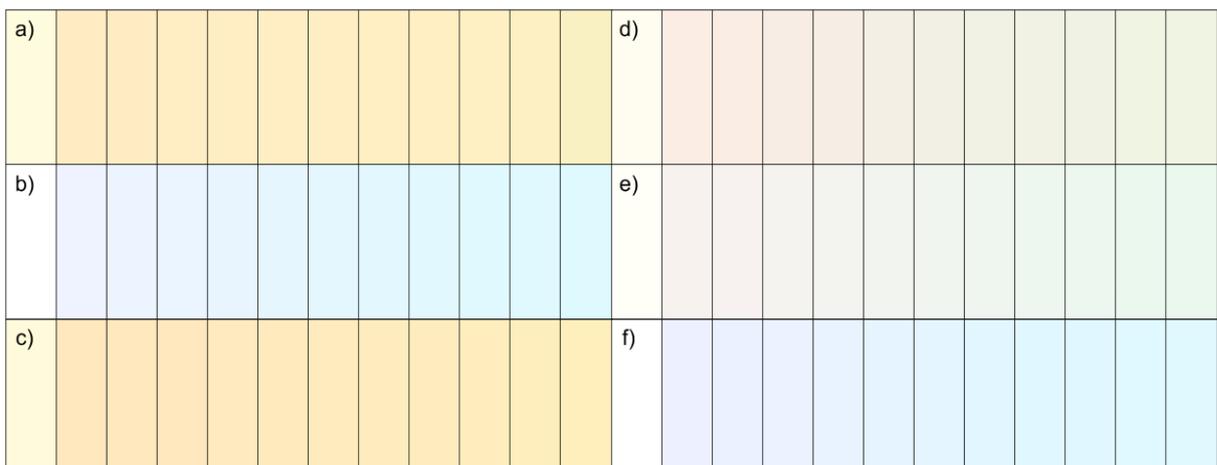
Figura 26 – Paletas cromáticas da plataforma sensora de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) transformadas aplicando a técnica de XYZ Scaling para o iluminante alvo LED-B4 sob os iluminantes de origem a) LED-B4, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Também foram avaliadas as paletas cromáticas da plataforma sensora composta de NC de prata com 20 nm de raio e 5 nm de espessura sujeita aos iluminantes FL12, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5, conforme apresentado na Figura 28. A escolha da geometria da NC foi fundamentada na constatação de que essa estrutura demonstrou a máxima sensibilidade colorimétrica entre as analisadas, conforme visto nos resultados apresentados na seção 4.2.2.

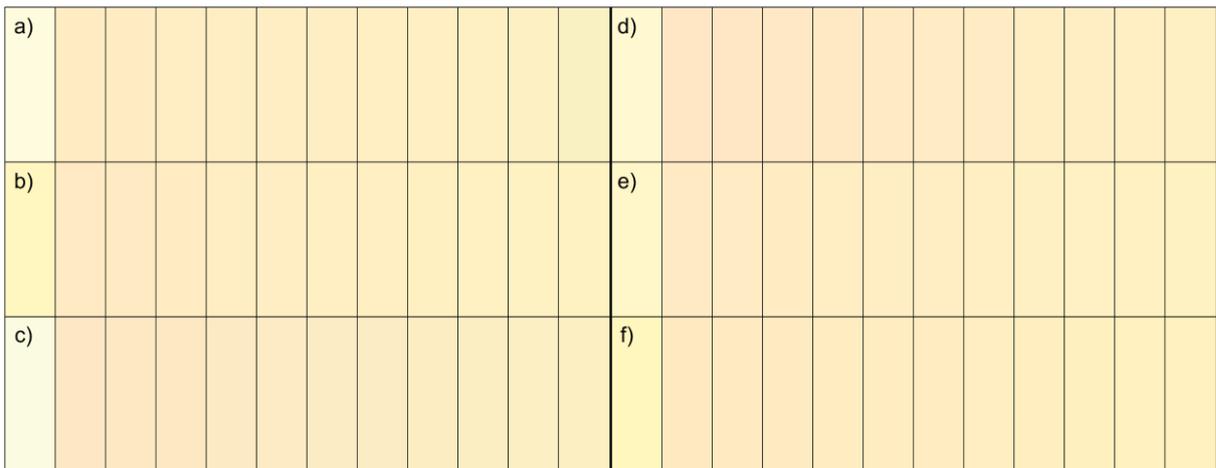
Figura 27 – Paletas cromáticas da plataforma sensora com NC de prata (raio de 20 nm e espessura de 5 nm) sob os iluminantes a) FL12, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O método de adaptação cromática foi empregado individualmente em cada subfigura presente na Figura 27. O iluminante FL12 que maximizou a sensibilidade colorimétrica para esta plataforma foi escolhido como alvo da adaptação cromática.

Figura 28 – Paletas cromáticas da plataforma sensora com NC de prata (raio de 20 nm e espessura de 5 nm) transformadas aplicando a técnica de XYZ Scaling para o iluminante alvo FL12 sob os iluminantes de origem a) FL12, b) D65, c) A, d) FL2, e) FL8 e f) LED-B5.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se visualmente nas Figura 27 Figura 28 que o método de adaptação cromática empregado conseguiu aproximar as cores de todos os iluminantes para a cor do iluminante alvo.

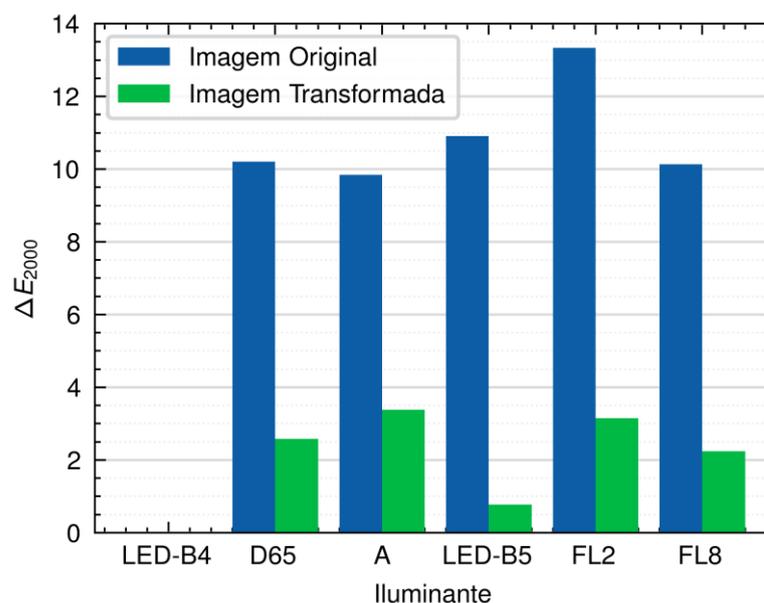
#### 4.5.2 Avaliação de desempenho da adaptação cromática usando a métrica $\Delta E_{2000}$

Para avaliar a ação do método de adaptação cromática foram quantificadas as diferenças de cor  $\Delta E_{2000}$  entre as imagens originais e transformadas pelo método de adaptação cromática XYZ Scaling. A escolha do método ponderou a eficiência na redução das distâncias de cor, conforme apresentado no Apêndice A4. A cor obtida em uma mesma região da paleta (em cada imagem) foi transformada para o espaço de cor CIE Lab necessário ao cálculo de  $\Delta E_{2000}$ .

A Figura 29 mostra o comparativo entre as diferenças de cor de cada paleta cromática (Figura 25 e 26) e a paleta do iluminante alvo, que neste caso é o LED-B4. A nanoplataforma

avaliada é composta por NC de ouro com 10 nm de raio e 5 nm de espessura da casca quando o RI do meio é de 1,36 (quinto retângulo da esquerda para a direita).

Figura 29 – Valores de  $\Delta E_{2000}$  entre imagens originais (iluminantes: LED-B4, D65, A, FL2, FL8, LED-B5) e transformadas para LED-B4, utilizando o método XYZ Scaling. NC de ouro (raio 10 nm, espessura 5 nm) em meio com índice de refração 1,36.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Destaca-se que para o iluminante LED-B4 não há diferença de cor na imagem original pois este é o iluminante de referência. Além disso, ao aplicar a adaptação cromática convertendo o iluminante LED-B4 para ele mesmo resultará na mesma imagem e  $\Delta E_{2000} = 0$ , evidenciando a consistência da técnica nesse contexto específico.

A Tabela 5 fornece um resumo dos resultados derivados do cálculo de  $\Delta E_{2000}$  para os iluminantes em estudo. Destaca-se a redução de aproximadamente 78% entre o valor médio de  $\Delta E_{2000}$  de todas as imagens originais e aquelas transformadas pela adaptação cromática. Adicionalmente, o valor máximo de  $\Delta E_{2000}$  apresentou uma redução de cerca de 75%. Também se verificou uma redução de 71% no desvio padrão. Esses números destacam a eficácia da adaptação cromática em harmonizar as representações cromáticas sob diferentes iluminantes, proporcionando uma análise mais robusta e consistente do experimento colorimétrico sob diferentes fontes de iluminação.

Tabela 5 –  $\Delta E_{2000}$  entre as imagens originais e transformadas para o iluminante LED-B4 para  $RI = 1,36$  para a NC de ouro (raio de 10 nm, espessura de 5 nm) utilizando o método de adaptação cromática XYZ Scaling.

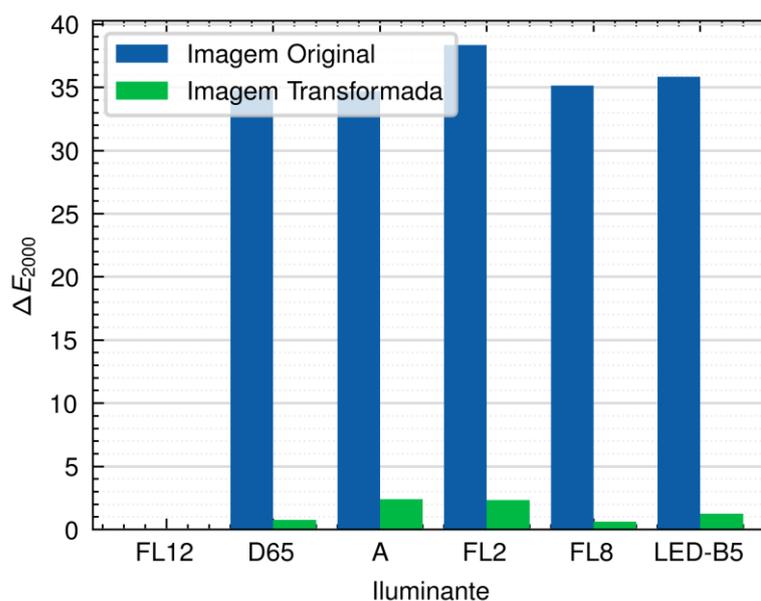
$\Delta E_{2000}$	Médio	Máximo	Desvio padrão
Imagem original	9,07	13,33	4,22
Imagem Transformada	2,02	3,38	1,23

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 30 mostra o comparativo entre as diferenças de cor de cada paleta cromática (Figura 25 e 26) e a paleta do iluminante alvo, que neste caso é o FL12. A nanoplataforma avaliada é composta por NC de prata com 20 nm de raio e 5 nm de espessura da casca quando o RI do meio é de 1,36 (quinto retângulo da esquerda para a direita).

Na Figura 30 constata-se o potencial da técnica de adaptação cromática XYZ Scaling na redução do  $\Delta E_{2000}$  em todos os iluminantes. Estes resultados são analisados mais detalhadamente na Tabela 6. Destaca-se a redução de aproximadamente 96% na média de  $\Delta E_{2000}$  entre todas as imagens originais e aquelas transformadas pela adaptação cromática. Adicionalmente, o valor máximo de  $\Delta E_{2000}$  apresentou uma notável redução de cerca de 94%. Além disso, verificou-se uma redução de 93% no desvio padrão.

Figura 30 – Valores de  $\Delta E_{2000}$  entre imagens originais (iluminantes: FL12, D65, A, FL2, FL8, LED-B5) e transformadas para FL12, utilizando o método XYZ Scaling. NC de prata (raio 20 nm, espessura 5 nm) em meio com RI de 1,36.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 – Estatística dos resultados obtidos no cálculo de  $\Delta E_{2000}$  nas imagens originais e transformadas para RI = 1,36 para a NC de prata (raio de 30 nm, espessura de 10 nm).

$\Delta E_{2000}$	Médio	Máximo	Desvio padrão
Imagem original	29,81	38,36	13,39
Imagem Transformada	1,23	2,41	0,89

Fonte: Elaborado pelo autor.

A expressiva redução nos valores de  $\Delta E_{2000}$  entre as imagens originais e transformadas pelo método de adaptação cromática XYZ Scaling indica que a abordagem inovadora de processamento de cor de uma imagem pode reduzir as mudanças de cor de um sensor colorimétrico submetido a diferentes iluminantes. Reforça-se que a adaptação cromática considerou os iluminantes alvos (LED-B4 para NC Au com 10 nm de raio e 5 nm de espessura de casca e FL12 para a NC de Ag com 20 nm de raio e 5 nm de espessura de casca) que maximizam a sensibilidade da nanoplataforma sensora.

#### 4.5.3 Avaliação da Diferença de Cor Seletiva proposta $\Delta E_{sel}$

A análise da diferença de cor proposta  $\Delta E_{sel}$  foi conduzida a partir das imagens obtidas das nanoplataformas de ouro e prata submetidas às diferentes fontes de iluminação e as imagens transformadas com a técnica de adaptação cromática XYZ Scaling. Conforme identificado na Tabela 3, o componente de cor H (Espaço de cor HSV) foi utilizado para cálculo de  $\Delta E_{sel}$  e obtenção da máxima sensibilidade colorimétrica. A região de referência  $y_{opt_r}$  para análise da evolução do índice  $\Delta E_{sel}$  foi a região branca na paleta cromática da nanoplataforma sensora sob o iluminante alvo, enquanto as regiões de interesse  $y_{opt_i}$  foram as subsequentes regiões obtidas ao variar o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43 (Figura 25 e 26).

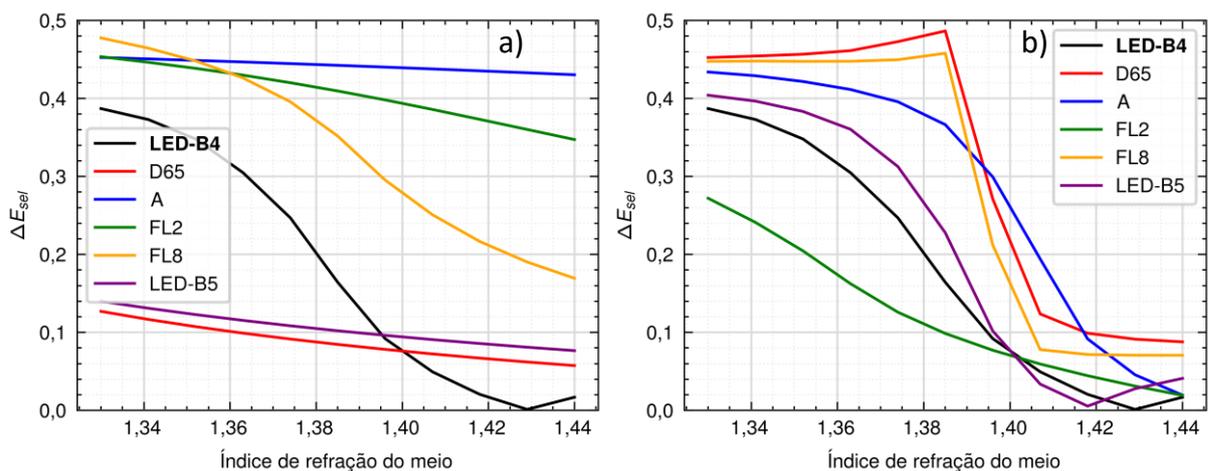
Na Figura 31 são apresentados os gráficos de  $\Delta E_{sel}$  resultantes da análise das paletas cromáticas da plataforma sensora de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm).

Na Figura 31(a) o índice proposto foi calculado a partir das imagens originais de cada fonte de luz testada (LED-B4, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5). Percebe-se nesta primeira figura a

discrepância entre a evolução das cores na mesma paleta cromática da plataforma sensora, ao modificar apenas a fonte de iluminação. É importante destacar que é vantajoso nos sensores colorimétricos que a curva de  $\Delta E_{sel}$  possua a maior derivada, uma vez que a derivada está associada à sensibilidade do sensor à variação do índice de refração do meio. A curva de  $\Delta E_{sel}$  para o LED-B4 possui a maior inclinação entre os iluminantes avaliados. O iluminante FL8 também apresentou uma inclinação acentuada, porém inferior à do iluminante LED-B4. As curvas dos demais iluminantes não apresentaram variação significativa.

A Figura 31(b) apresenta  $\Delta E_{sel}$  das imagens transformadas pelo método de adaptação cromática XYZ Scaling para o iluminante alvo LED-B4. A eficácia do método é evidenciada ao observarmos a maneira pela qual as curvas de todos os outros iluminantes se aproximaram da curva obtida no iluminante de destino. Embora o critério de linearidade definido tenha sido atendido, percebe-se que entre os índices de refração 1,35 e 1,41 há uma linearidade maior na curva do iluminante LED-B4. Além disso, para os iluminantes D65 e FL8, as curvas apresentaram um comportamento atípico entre índices de refração 1,38 e 1,40 na conversão para o iluminante LED-B4.

Figura 31 – Índice  $\Delta E_{sel}$  proposto, derivado das paletas cromáticas da NC de ouro, com raio de 10 nm e espessura de 5 nm para a) imagens originais (iluminantes LED-B4, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5), b) imagens transformadas pelo método XYZ Scaling para o iluminante alvo LED-B5.

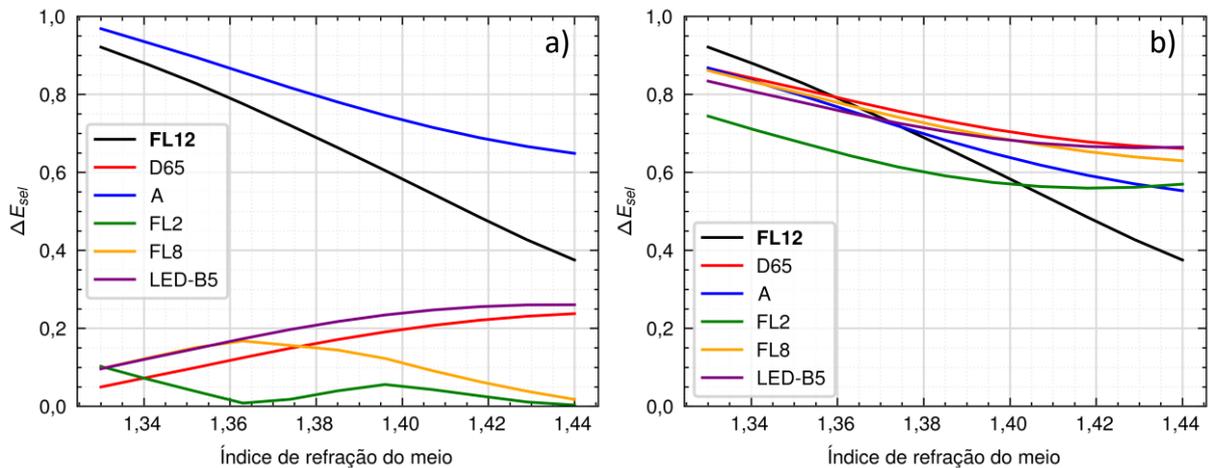


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 32 são apresentados os valores de  $\Delta E_{sel}$  resultantes da análise do componente de cor S (Espaço de cor IHSV) das paletas cromáticas da plataforma sensora de prata (raio de

20 nm e espessura de 5 nm), estrutura de NC e componente de cor escolhidos conforme a Tabela 4, submetida aos iluminantes FL12, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5.

Figura 32 – Índice  $\Delta E_{sel}$  proposto, derivado das paletas cromáticas da NC de prata, com raio de 20 nm e espessura de 5 nm para a) imagens originais (iluminantes FL12, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5), b) imagens transformadas pelo método XYZ Scaling para o iluminante alvo FL12.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 32(a), observa-se a acentuada inclinação da curva de  $\Delta E_{sel}$ , conforme antecipado pelos resultados apresentados na seção 4.2. Nota-se que o uso do iluminante inadequado para a plataforma sensora reduz a sensibilidade do sensor colorimétrico. Já na Figura 32(b), destaca-se o notável desempenho da técnica de adaptação cromática XYZ Scaling, que aproximou significativamente todas as curvas à do iluminante FL12. Vale ressaltar a mudança até mesmo no comportamento das curvas dos iluminantes D65 e LED-B5, que, originalmente crescentes, transformaram-se em decrescentes após a aplicação da técnica e assemelharam-se à curva do iluminante FL12.

Os resultados apresentados nas Figura 32 destacam o potencial da abordagem desenvolvida. Ao conduzir as análises colorimétricas detalhadas na seção 3.1, foram derivados os parâmetros das nanoplaformas sensoras. Esses parâmetros definem as dimensões e o material da nanoestrutura, além do iluminante e espaço de cor nos quais a máxima sensibilidade será alcançada para o intervalo de variação do índice de refração do meio específico. Nesse contexto, a técnica de adaptação cromática, conforme descrita na seção 3.2, contribui de duas maneiras distintas e complementares. Em primeiro lugar, a adaptação cromática proporciona a capacidade de autorreferenciamento no colorímetro, ajustando de maneira eficiente o

iluminante da imagem para um iluminante pré-determinado. Isso confere robustez ao sensor colorimétrico, mesmo diante de diferentes fontes de iluminação. Em segundo lugar, ao ajustar o iluminante usado no experimento para o iluminante alvo otimizado, observou-se um aumento na sensibilidade colorimétrica do sensor.

Nesta seção destacam-se como principais contribuições a validação da abordagem de adaptação cromática com base no índice de distância de cor amplamente difundido  $\Delta E_{2000}$ . Os estudos realizados indicam que a técnica de adaptação cromática XYZ Scaling reduziu significativamente o valor médio de  $\Delta E_{2000}$ , alcançando uma diminuição de aproximadamente 78% na plataforma de ouro e 96% na plataforma de prata.

A análise das curvas do índice de distância de cor proposto,  $\Delta E_{sel}$ , reforçou a eficácia da aplicação dos métodos de adaptação cromática em sensores colorimétricos. As curvas obtidas para a evolução das cores na paleta cromática da plataforma sensora, sob cada iluminante de teste, demonstraram uma notável proximidade com a curva do iluminante alvo, confirmando assim a efetividade desta abordagem. Além disso, a utilização deste índice na detecção da variação do índice de refração do meio em uma plataforma sensora colorimétrica mostrou-se promissora devido à robustez e sensibilidade conferidas pela abordagem desenvolvida.

## 5 CONCLUSÃO

Em síntese, esta tese de doutorado proporcionou uma investigação aprofundada sobre a sensibilidade colorimétrica de nanoplataformas sensoras, com foco especial na análise da influência da estrutura das nanocascas, dos iluminantes e espaços de cor utilizados. Os resultados obtidos demonstraram a significativa relevância desses fatores na otimização da sensibilidade colorimétrica, fornecendo compreensão valiosa para o desenvolvimento de sistemas de sensoriamento mais eficazes nesse campo.

A análise de nanosensores por meio da espectroscopia óptica possibilitou a aquisição de conhecimentos fundamentais sobre a interação entre nanopartículas e radiação eletromagnética. No caso específico de nanosensores de ouro e prata, foi dado enfoque na identificação do comprimento de onda de pico do LSPR, na análise de sensibilidade espectral e à avaliação da figura de mérito FoM. Como desdobramento adicional proveniente da pesquisa central, identificou-se, neste estudo, uma estrutura de plataforma contendo nanocascas (com um raio de 50 nm de sílica e uma espessura de casca de 5 nm de ouro). Sua sensibilidade no domínio espectral revelou um valor de  $\eta_b = 450 \text{ nm/RIU}$  e  $FoM = 7,9 \text{ RIU}^{-1}$ , superando as referências existentes na literatura. O melhor resultado relatado na literatura (FAROOQ, 2019) para nanoestruturas esféricas foi  $\eta_b = 381 \text{ nm/RIU}$  e  $FoM = 5,4 \text{ RIU}^{-1}$  para ouro NC com raio de 40 nm e espessura de 5 nm.

Na análise colorimétrica da nanoplataformas sensora foram investigadas 59 fontes de iluminação padronizadas pela CIE além de 24 componentes de cor. Este amplo estudo acerca da sensibilidade colorimétrica das NC de ouro e prata e da metodologia para desenvolvimento de sensores colorimétricos baseados em nanopartículas é uma das contribuições desta tese.

A investigação delineada nesta tese revela que o processo de otimização da sensibilidade em um sensor nanoplasmonico produz configurações de nanopartículas diferentes quando o contexto é a análise espectral ou colorimétrico. Devido à fonte de iluminação a qual está sujeita e aos diferentes espaços de cor que podem representar uma cor computacionalmente, a otimização da sensibilidade colorimétrica é inerentemente mais complexa que a otimização da sensibilidade espectral. Desta forma, se destaca a importância de considerar cuidadosamente os iluminantes e espaços de cor em estudos colorimétricos, fornecendo um arcabouço teórico para pesquisadores e profissionais que atuam nesse domínio.

O estudo desenvolvido resultou na identificação dos sensores colorimétricos de alto desempenho para NC de ouro e prata. Para o ouro, a maior sensibilidade colorimétrica ( $\eta_C = 4,7 RIU^{-1}$ ) foi obtida com NC de 10 nm de raio e 5 nm de espessura de casca, sob iluminante LED-B4, analisando o parâmetro de cor H (Espaço de cor HSV). No caso da prata, o melhor resultado ( $\eta_C = 5,57 RIU^{-1}$ ) foi obtido para NC com 20 nm de raio e 5 nm de espessura de casca submetida ao iluminante FL12, analisando o parâmetro de cor Saturação (IHSV).

As descobertas aqui apresentadas não apenas ampliam o entendimento atual sobre sensibilidade colorimétrica em nanoplataformas, mas também oferecem perspectivas valiosas para o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas e adaptáveis às complexidades dos ambientes de iluminação e reprodução de cor.

Um dos principais avanços alcançados durante este estudo é a proposta e desenvolvimento de um colorímetro autorreferenciado otimizado. Indo em direção oposta aos trabalhos revisados na literatura, onde busca-se minimizar o efeito da variação de fontes de luz, o sistema proposto visa explorar o efeito que a fonte de luz adequada produz na sensibilidade da nanoplataforma. No método colorimétrico apresentado, a imagem da plataforma sensora é convertida para um iluminante alvo previamente identificado de modo a obter uma sensibilidade colorimétrica otimizada para cada contexto. A validação da abordagem de adaptação cromática com base no índice de distância de cor amplamente difundido  $\Delta E_{2000}$ . Os estudos realizados indicam que a técnica de adaptação cromática XYZ Scaling reduziu significativamente o valor médio de  $\Delta E_{2000}$ , alcançando uma diminuição de aproximadamente 78% na plataforma de ouro e 96% na plataforma de prata.

Além disso, o estudo realizado nesta Tese de Doutorado resultou na proposta do índice de distância de cor  $\Delta E_{sel}$  como métrica adequada ao contexto de sensoriamento colorimétrico de alto desempenho. Nesse contexto, a técnica de adaptação cromática, conforme descrita na seção 3.2, contribui de duas maneiras distintas e complementares. Em primeiro lugar, a adaptação cromática proporciona a notável capacidade de autorreferenciamento no colorímetro, ajustando de maneira eficiente o iluminante da imagem para um iluminante pré-determinado. Isso confere robustez ao sensor colorimétrico, mesmo diante de diferentes fontes de iluminação. Em segundo lugar, ao ajustar o iluminante usado no experimento para o iluminante alvo otimizado, observamos um ganho expressivo na sensibilidade colorimétrica do sensor.

## 5.1 TRABALHOS FUTUROS

A metodologia de otimização colorimétrica autorreferenciada proposta nesta tese foi inicialmente concebida como uma aplicação destinada a smartphones. Entretanto, conforme detalhado na seção 4.6, a implementação preliminar do colorímetro foi realizada utilizando um computador, empregando o algoritmo desenvolvido na linguagem de programação Python. Assim, a implementação do código desenvolvido em um aplicativo Android emerge como uma das principais sugestões para trabalhos futuros.

Embora o aplicativo Android não tenha sido implementado, no Apêndice A5 é apresentado um estudo preliminar com base em fotografias obtidas por um smartphone e processadas conforma metodologia proposta. Como trabalho futuro, recomenda-se refazer o estudo proposto com mais fotografias e inclusão na análise do iluminante alvo que maximiza a sensibilidade colorimétrica da plataforma sensora.

A presente Tese de Doutorado concentrou-se na investigação e aprimoramento de nanoplataformas baseadas em nanocascas. Contudo, a abordagem desenvolvida possui potencial para expansão, explorando diferentes materiais e morfologias de nanopartículas. Diante disso, propõe-se que seja viabilizado no aplicativo proposto a combinação de diversas geometrias de nanopartículas, resultando em nanoplataformas otimizadas para aplicações em sensoriamento colorimétrico.

A construção prática da nanoplataformas e realização de experimentos para analisar e validar o desempenho da abordagem desenvolvida é de grande importância. Esta etapa, não apenas conferem uma dimensão prática ao trabalho, mas também proporcionam oportunidades reais de aprimoramento tecnológico.

A incorporação de outros métodos colorimétricos desempenha um papel fundamental no aprimoramento do colorímetro autorreferenciado. Essas técnicas visam mitigar os efeitos adversos das mudanças na iluminação, permitindo que o colorímetro forneça medições consistentes e precisas independentemente do ambiente luminoso. Diversas técnicas podem ser investigadas como por exemplo: Correção de Ganho de Branco, Uso de Padrões de Referência Internos, Filtragem Espectral Seletiva, Redes Neurais e Aprendizado de Máquina.

## 5.2 PRODUÇÃO ACADÊMICA RELACIONADA À TESE

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, o artigo listado a seguir foi submetido e publicado em revista científica. Esses trabalhos estão diretamente relacionados aos temas abordados na tese.

- BALTAR, RAPHAEL M.S.M.; FAROOQ, SAJID; ARAUJO, RENATO E. de. **Selecting plasmonic nanoshells for colorimetric sensors**. Journal of the Optical Society of America B, v. 40, n. 4, p. C40-C47, 2023. DOI: 10.1364/JOSAB.479446. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/handle/123456789/34082>.

### **Artigos aceitos em conferências**

- BALTAR, R. M. S. M.; ARAUJO, R. E. de; FAROOQ, S. **Seleção de nanocascas de prata para sensores colorimétricos**. SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC), Recife, Brazil, 2022. p. 1-4. DOI: 10.1109/SBFotonIOPC54450.2022.9992430.
- CARDOZO, O.; BALTAR, R. M. S. M.; ARAUJO, R. E. de. **Seleção de nanopartículas de óxido de zinco para loções de proteção solar**. SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC), Recife, Brazil, 2022. p. 1-4. DOI: 10.1109/SBFotonIOPC54450.2022.9993243.

## REFERÊNCIAS

AHIRWAL, B.; KHADTARE, M.; MEHTA, R. FPGA based system for color space transformation RGB to YIQ and YCbCr, **International Conference on Intelligent and Advanced Systems**, p. 1345–1349, 2007.

AREND, L.; REEVES, A. Simultaneous color constancy, **Journal of the Optical Society of America**, v. 3, p. 1743–1751, 1986.

ASANO, Y. et. al. Color matching experiment for highlighting interobserver variability. **Color Research & Application**, v. 41, p. 530–539, 2016.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Cengage Learning, 2011. v. 1, p. 27, ISBN 9788131500521.

BAKHORI, N. M. et al. Immuno Nanosensor for the Ultrasensitive Naked Eye Detection of Tuberculosis, **Sensors**, v. 18, 2018.

BARTLESON, C. J. Changes in color appearance with variations in chromatic adaptation, **Color Research and Application**, v. 4, p. 119–138, 1979a.

BARTLESON, C. J. Predicting corresponding colors with changes in adaptation, **Color Research and Application**, v. 4, p. 143–155, 1979b.

BASTAMI, T. R.; BAYAT, M.; PAOLESSE, R. Naked-Eye Detection of Morphine by Au@Ag Nanoparticles-Based Colorimetric Chemosensors, **Sensors**, v. 22, 2022.

BECKER, J. et. al. The optimal aspect ratio of gold nanorods for plasmonic bio-sensing, **Plasmonics**, v. 5, p. 161–167, 2010.

BEVERSLUIS, M. R.; BOUHELIER, A.; NOVOTNY, L. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. **Physical Review B**, American Physical Society (APS), v. 68, 2003.

BÖCK, F. C.; HELFER, G. A.; COSTA, A. B.; DESSUY, M. B.; FERRÃO, M. F. **PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones**. Journal of Chemometrics, v. 34, 2020.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. Absorption and scattering of light by small particles, **Wiley**, 1983.

BOKEN, Jyoti et al. **Plasmonic nanoparticles and their analytical applications: A review**. Applied Spectroscopy Reviews, v. 52, n. 9, p. 774-820, 2017.

BURGER, W.; BURGE, M. J. **Principles of Digital Image Processing: Core Algorithms (Undergraduate Topics in Computer Science)**, London, Springer-Verlag London, 2009a.

BURGER, W.; BURGE, M. J. **Principles of Digital Image Processing: Fundamental Techniques (Undergraduate Topics in Computer Science)**, Springer-Verlag, London, 2009b.

CAMARA, A. R. et al., Dengue immunoassay with an LSPR fiber optic sensor, **Optics Express**, v. 21, pp. 27023–27031, 2013.

CARTER, E. C. et. al. CIE 015:2018 Colorimetry, **The International Commission on Illumination**, 4 ed, Vienna, Áustria, 2018.

CIE, **A Review of Chromatic Adaptation Transforms**, v. 160, 2004.

CIE. **Vocabulário Internacional de Iluminação**. 3<sup>a</sup> ed. Viena: Bureau Central de la Commission Internationale de l'Éclairage, 2018.

CORONADO, E.; SCHATZ, G. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, p. 3926–3934, 2003.

EL-SAYED, M. A.; SCHATZ, A. G. **Tailoring the optical properties of metal nanoparticles**. *Chem. Rev.*, v. 104, n. 12, p. 5410-5444, 2004.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M.A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, **Chemical Society Reviews**, v. 35 pp. 209–217, 2006.

FAIRMAN, H. S.; BRILL, M. H.; HEMMENDINGER, H. How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data, **Color Research and Application**, v. 22, p. 11-23, 1997.

FARADAY, M. X. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, The Royal Society, v. 147, p. 145–181, 1857.

FAROOQ, S.; DE ARAUJO, R. E. Engineering a Localized Surface Plasmon Resonance Platform for Molecular Biosensing, **Open Journal of Applied Sciences**, v. 8, pp. 126-139, 2018.

FAROOQ, S.; NEVES, W.; PANDOLI, O. G.; DEL ROSSO, T. Engineering a plasmonic sensing platform for candida albicans antigen identification, **Journal of Nanophotonics**, v. 12, no. 3, 2018.

FAROOQ, S.; RATIVA, D.; DE ARAUJO, R. E. Optimizing the Sensing Performance of SiO<sub>2</sub>-Au Nanocascas, **Plasmonics**, v. 14, pp. 1519–1526, 2019.

FAROOQ, S.; WALI, F.; ZECELL, D. M.; DE ARAUJO, R. E.; RATIVA, D. Optimizing and Quantifying Gold Nanospheres Based on LSPR Label-Free Biosensor for Dengue Diagnosis, **Polymers**, v. 14, 2022.

FEYNMAN R.P. There's plenty of room at the bottom. **Engineering and Science**, v. 23, p. 22-36, 1960.

FREESTONE, I. et. al. The Lycurgus Cup – A Roman nanotechnology, **Gold Bulletin**, v. 40, p. 270–277, 2007.

FREESTONE, I.; MEEKS, N.; SAX, M.; HIGGITT, C. **The Lycurgus Cup—A Roman nanotechnology**. *Gold Bull.*, v. 40, p. 270–277, 2007.

GANESAN, P.; RAJINI, V.; RAJKUMAR, R. I. Segmentation and edge detection of color images using CIELAB color space and edge detectors, *Emerging Trends in Robotics and Communication Technologies*, **INTERACT International Conference on IEEE**, p. 393–397, 2010.

GUILD, J. The colorimetric properties of the spectrum. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 230, p. 681–693, 1931.

HAES, A. J. et. al. A localized surface plasmon resonance biosensor: first steps toward an assay for alzheimer's disease, **Nano Letters**, v. 4, pp. 1029–1034, 2004.

HAES, A. J.; VAN DUYNNE, R.P. A nanoscale optical biosensor: Sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles, **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 10596–10604, 2002.

HAMEDPOUR, V.; OLIVERI, P.; MALEGORI, C.; MINAMI, T. **Development of a morphological color image processing algorithm for paper-based analytical devices**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 322, p. 128571, 2020.

HANBURY, A.; SERRA, J. **Colour Image Analysis in 3D-Polar Coordinates**. In: DAGM, [Ano da Publicação], Held at Magdeburg, Germany.

HE, Meng-Qi; YU, Yong-Liang; WANG, Jian-Hua. **Biomolecule-tailored assembly and morphology of gold nanoparticles for LSPR applications**. *Nano Today*, v. 35, 2020, p. 101005. ISSN 1748-0132.

HERRERA, L. J. M. et al. Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 116, p. 233105, 2014.

HOHENESTER, U.; KRENN, J. Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles: A boundary integral method approach, **Physical Review B**. v. 72, p 195429, 2005.

HUNT, R. W. G. **Measuring Colour**, Third Edition, Kingston-upon-Thames, Fountain Press, 1998.

HURLBERT, A. Challenges to color constancy in a contemporary light, **Current Opinion in Behavioral Sciences**, v. 30, p. 186–193, 2019.

ILJA, Z. **Colour Management Using Mobile Phone Camera**. Tese (Graduação). Helsinkimetropolia University of Applied Sciences, Filand, 2013.

JAIN, P.K.; HUANG, W.; EL-SAYED, M. A. On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs: A plasmon ruler equation, **Nano Letters**, v. 7, p. 2080–2088, 2007.

JIN, Y. et. al. Multifunctional nanoparticles as coupled contrast agents, **Nature Communications** 1, v. 41, 2010.

JOBLOVE, G. H.; GREENBERG, D. Color spaces for computer graphics. **ACM siggraph computer graphics**. v l. 12. 3, p. 20–25, ACM. 1978.

JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R.W. Optical constants of the noble metals, **Physical Review B**, v. 6(12), p. 4370-4379, 1972.

JUNG, L. S. et. al. Quantitative interpretation of the response of surface plasmon resonance sensors to adsorbed films, **Langmuir**, v. 14, p. 5636–5648, 1998.

KERKER, M. **The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation**, Academic Press, New York, 1969.

KHANI, H.; ABBASI, S.; YARAKI, M. T.; TAN, Y. N. A naked-eye colorimetric assay for detection of Hg<sup>2+</sup> ions in real water samples based on gold nanoparticles-catalyzed clock reaction, **Journal of Molecular Liquids**, v. 345, pp. 0167-7322, 2022.

KINNEAR, C. et. al. Form Follows Function: Nanoparticle Shape and Its Implications for Nanomedicine, **Chemical Reviews**, v. 117, p. 11476–11521, 2017.

KREIBIG, U.; VOLLMER, M. **Optical Properties of Metal Clusters**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995.

KRIES, J. V. Chromatic adaptation, **Festschrift der Albrecht-Ludwigs-Universität** p. 145–158, 1902.

KUMAR, C. (Ed.). **UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization**. Springer Berlin Heidelberg, 2013.

LAM, K. M. **Metamerism and colour constancy**, Tese (Doutorado), University of Bradford, 1985.

LAMBERT, Johann Heinrich. **Teoria das Cores**. Traduzido por J. S. Stauffer. Dover Publications, 1964.

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 (39), p. 19220-19225, 2006.

LIBERAL, I. et al. Optical trapping in the presence of higher order mode sources and interactions. **Journal of Optics**, v. 16, p. 114024, 2014.

Light. **Wikipedia, The Free Encyclopedia**. Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2022. Disponível em: < <https://en.wikipedia.org/wiki/Light>>. acessado em: 29, julho, 2022.

LINK, S.; EL-SAYED, M.A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 19, p. 409–453. 2000.

LUO, M. R.; HUNT, R. W. G. The structure of the CIE 1997 colour appearance model (CIECAM97s), **Color Research and Application**, v. 23, p. 138–146, 1998.

MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**, Springer US, Boston, MA, 2007.

- MALINSKY, M. D. et. al. Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers, **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 1471-1482, 2001.
- MALITSON, I. H. **Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica**. J. Opt. Soc. Am., v. 55, p. 1205-1208, 1965.
- MANSENCAL, T. et al. **Colour 0.4.1**. <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.57294>. 2022. Disponível em: <url: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.57294>>. Acessado em: 29, julho, 2022.
- MARKELONIS, A.R. et al. Nanoparticle film deposition using a simple and fast centrifuge sedimentation method, **Applied Nanoscience**, v. 5, p. 457–468, 2015.
- MARTINEZ-PEREZ, M.; GARCIA-CAÑAS, M. **LED Illuminants for Colorimetry**. Journal of the Optical Society of America A, v. 39, n. 2, p. 197-208, 2022.
- MATINRAD, F.; KOMPANY-ZAREH, M.; OMIDIKIA, N.; DADASHI, M. **Systematic investigation of the measurement error structure in a smartphone-based spectrophotometer**. Analytica Chimica Acta, v. 1129, p. 98-107, 2020.
- MAURIZ, E. Clinical Applications of Visual Plasmonic Colorimetric Sensing, **Sensors**, v. 20, 2020.
- MAYER, K. M.; HAFNER, J. H. Localized Surface Plasmon Resonance Sensors, **Chemical Reviews**, v. 111, p. 3828–3857, 2011.
- MCLAREN, K. XIII-The Development of the CIE 1976 ( $L^* a^* b^*$ ) Uniform Colour Space and Colour-difference Formula, **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 92.9, p. 338–341, 1976.
- MIE, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. **Annalen der Physik**, Wiley, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
- MOITRA, P. et. al. Selective Naked-Eye Detection of SARS-CoV-2 Mediated by N Gene Targeted Antisense Oligonucleotide Capped Plasmonic Nanoparticles, **ACS Nano**, v. 14, pp. 7617-7627, 2020.
- MOKRZYCKI, Wojciech; TATOL, Maciej. **Color difference Delta E - A survey**. Machine Graphics and Vision, v. 20, p. 383-411, 2011.
- OLKKONEN, M. et. al. Categorical color constancy for real surfaces," **Journal of Vision**, v. 10, p. 16–16, 2010.
- OZIN, G. A.; FERRARI, A. C. **Resonant light-matter interactions in metal nanoparticles**. Science, v. 290, n. 5492, p. 2179-2182, 2000.
- PETRYAYEVA, E.; KRULL, U. J. "Localized surface plasmon resonance: nanostructures, bioassays and biosensing--a review." **Analytica Chimica Acta**, v. 7, pp. 8-24, 2011.
- PUNKAJ, A. et. al. Minimizing Color Interference from Biological Samples in Optode-Based Measurements. **Sensors and Actuators B**, v. 204, p. 319-325, 2014.

- RADONJIĆ A.; BRAINARD, D. H. The nature of instructional effects in color constancy, **The Journal of Experimental Psychology: Human Perception and Performance**, v. 42, p. 847–865, 2016.
- RAYLEIGH, J. W. S. **A Theory of Sound**. Vol. 2. Nova Iorque: Dover Publications, 1945 [Reimpressão da edição de 1878].
- RAYLEIGH, L. On the scattering of light by small particles, **Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 41, p. 447–454, 1871.
- REINHARD, I. et. al. Nanoparticle Design Rules for Colorimetric Plasmonic Sensors, **ACS Applied Nano Materials**, v. 3 (5), p. 4342-4350, 2020.
- REZA, S.; MILIVOJE, A. An Efficient Spectral-Based Calibration Method for RGB White-Balancing Gains under Various Illumination Conditions for CellPhone Cameras, **Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering**. v. 7536, 2010.
- ROSS, M.; SCHATZ, G. Radiative effects in plasmonic aluminum and silver nanospheres and nanorods. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, 2015.
- SHARMA, G. **Digital Color Imaging Handbook**, CRC Press, p. 15–17, 2002.
- SMITH, T.; GUILD, J. The CIE colorimetric standards and their use. **Transactions of the Optical Society**, v. 33, p. 73, 1931.
- SOUZA, W. S. et. al. Self-Referencing Method for Relative Color Intensity Analysis Using Mobile-Phone, **Optics and Photonics Journal**, v. 8, p. 264-275, 2018.
- SOUZA, W.; OLIVEIRA, M.; OLIVEIRA, G.; SANTANA, D.; ARAUJO, R. **Self-Referencing Method for Relative Color Intensity Analysis Using Mobile-Phone**. *Optics and Photonics Journal*, v. 8, p. 264-275, 2018.
- SPERANSKAYA, N. I. Determination of spectrum color coordinates for twentyseven normal observers. **Optics and Spectroscopy**, v. 7, p. 424–428, 1959.
- STILES, W. S., and BURCH, J. M. NPL colour-matching investigation: final report. *Optica Acta: International Journal of Optics*, v. 6, p. 1–26, 1959.
- STOCKMAN, A.; MACLEOD, D. I.; JOHNSON, N. E. Spectral sensitivities of the human cones. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 10, p. 2491–2521, 1993.
- STOCKMAN, A.; SHARPE, L. T. The spectral sensitivities of the middle- and long-wavelength-sensitive cones derived from measurements in observers of known genotype. **Vision Research**, v. 40, p. 1711–1737, 2000.
- SUMLIN, B. J.; HEINSON, W.R.; CHAKRABARTY, R.K. Retrieving the Aerosol Complex Refractive Index Using PyMieScatt: A Mie Computational Package with Visualization Capabilities, **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, p. 127-134, 2018.
- SUMRIDDETHKAJORN, S.; CHAITAVON, K.; INTARAVANNE, Y. Mobile Device-Based Self-Referencing Colorimeter for Monitoring Chlorine Concentration in Water. **Sensors and Actuators B**, v. 182, p. 592-59, 2013.

SUN, H.; JIA, Y.; DONG, H.; FAN, L.; ZHENG, J. **Multiplex quantification of metals in airborne particulate matter via smartphone and paper-based microfluidics**. *Analytica Chimica Acta*, v. 1044, p. 110-118, 2018.

TANIGUCHI, N.; ARAKAWA, C.; KOBAYASHI, T. On the basic concept of nano-technology, **Proceedings of the International Conference on Production Engineering**, p. 26–29, 1974.

The New York Times, 2005. Disponível em:  
<[www.nytimes.com/imagepages/2005/02/21/science/20050222\\_NANO1\\_GRAPHIC.html](http://www.nytimes.com/imagepages/2005/02/21/science/20050222_NANO1_GRAPHIC.html)>. Acesso em: 27, julho, 2022.

TOMA, M.; TAWA, K. Plasmonic Coloration of Silver Nanodome Arrays for a Smartphone-Based Plasmonic Biosensor, **Nanoscale Advances**, v. 1, pp. 3699-3708, 2019.

TOPPING, M.; KOLOK, A. **Assessing the accuracy of nitrate concentration data for water quality monitoring using visual and cell phone quantification methods**. *Citizen Science: Theory and Practice*, v. 6, 2021.

TROOST J. M.; DE WEERT, C. M. M. Naming versus matching in color constancy, **Perception & Psychophysics**, v. 50, p. 591–602, 1991.

WAGNER, F.E.; HASLBECK, S.; STIEVANO, L.; CALOGERO, S.; PANKHURST, Q.A.; MARTINEK, K.-P. **Before striking gold in gold-ruby glass**. *Nature*, v. 407, p. 691–692, 2000.

WANG, L. J.; SUN, R.; VASILE, T.; CHANG, Y. C.; LI, L. **High-throughput optical sensing immunoassays on smartphone**. *Analytical Chemistry*, v. 88, 2016.

WANG, X. et. al., Self Referenced Smartphone-Based Nanoplasmonic Imaging Platform for Colorimetric Biochemical Sensing, **Analytical Chemistry**, v. 89, pp. 611-615, 2017.

WEISSIG, V.; PETTINGER, T.K.; MURDOCK, N. Nanopharmaceuticals (part 1): Products on the market. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, p. 4357–4373, 2014.

WRIGHT, W. D. A re-determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours. **Transactions of the Optical Society**, v. p. 141–164, 1929.

XU, Tianping; GENG, Zhaoxin. **Strategies to improve performances of LSPR biosensing: Structure, materials, and interface modification**. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 174, 2021, p. 112850. ISSN 0956-5663.

YANG, X.; SUN, M.; WANG, T.; WONG, M. W.; HUANG, D. **A smartphone-based portable analytical system for on-site quantification of hypochlorite and its scavenging capacity of antioxidants**. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 283, p. 524-531, 2019.

YETISEN, A.K. et. al. A Smartphone Algorithm with Inter-Phone Repeatability for the Analysis of Colorimetric Tests. **Sensors and Actuators B**, v. 196, p. 156-160, 2014.

ZAYATS, A. V.; BOZHEVOLNYI, S. I.; SMOLYANINOV, I. I. **Plasmonics for Sensing and Imaging**. *Nat. Photonics*, v. 14, n. 1, p. 26-39, 2020.

ZHU, Y. **Designing a Colour Filter for Making Cameras more Colorimetric**, Tese (Doutorado), University of East Anglia, Inglaterra, 2021.

ZISSIS, G. J.; ACCETTA J. S.; SHUMAKER, D, L. **The infrared and electro-optical systems handbook**, Vol 1: Sources of radiation, ERIM&SPIE, 1993.

## APÊNDICE A – MODELOS E ESPAÇOS DE COR

### **CIE 1931 xy:**

Com base no espaço de cores CIE XYZ, pode-se chegar ao diagrama de cromaticidade xy (Figura 10) através da definição da CIE das coordenadas  $x, y, z$  para um ponto  $P = (x', y', z')_{XYZ} = (x', y', z')^T$  no espaço XYZ (SMITH, 1931):

$$\frac{x}{x'} = \frac{y}{y'} = \frac{z}{z'} = \frac{1}{x' + y' + z'}, \quad (54)$$

consequentemente,

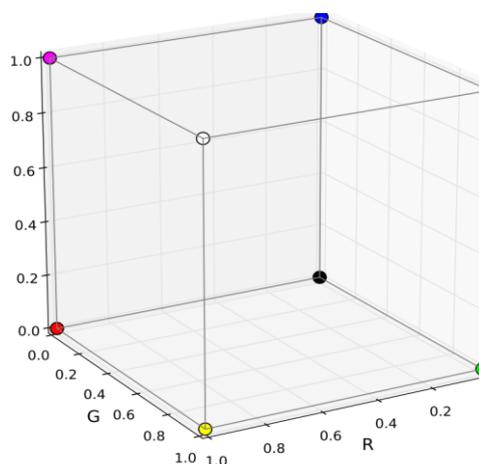
$$x = \frac{x'}{x' + y' + z'}, y = \frac{y'}{x' + y' + z'}, z = \frac{z'}{x' + y' + z'}. \quad (55)$$

Qualquer ponto  $P$  pode ser descrito como uma linha entre a origem e o ponto  $P$  descrita por:  $l = 0 + \lambda \cdot P$  com  $\lambda = \frac{1}{x' + y' + z'}$ . Segue da Equação 55 que  $x + y + z = 1$  e que todo  $P$  é escalado por  $\lambda$ . Portanto, a Equação 56 descreve uma projeção através da origem no plano  $\tilde{x} + \tilde{y} + \tilde{z} = 1$  para pontos XYZ  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})^T$ . O sistema de coordenadas CIE xy pode então ser obtido simplesmente ignorando o componente  $z$  (BURGER, 2009a).

### **RGB e sRGB:**

As cores RGB são produzidas pela adição de diferentes intensidades de luz vermelha, verde e azul. O modelo de cores RGB pode ser entendido como um cubo em um sistema de coordenadas cartesianas tridimensional com um eixo cada para os canais vermelho, verde e azul (BURGER, 2009b) Uma cor pode, portanto, ser definida como um vetor  $(R, G, B)^T$ , onde  $R, G$  e  $B$  são as intensidades da cor para cada canal. A Figura 33 mostra o cubo RGB para valores de canal no intervalo  $[0; 1]$ . No entanto, em computação gráfica, valores inteiros entre 0 e 255 também são uma escolha popular.

Figura 33 – O modelo RGB representado como um cubo: Os vértices são coloridos de acordo com a cor RGB correspondente à sua posição dentro do sistema de coordenadas.



Fonte: Adaptado de (BURGER, 2009a).

Uma vez que a definição do modelo RGB não especifica os tons exatos das três primárias vermelho, verde e azul, são possíveis diferentes espaços de cores RGB com diferentes gamas de cores. Na Figura 34 são plotados os espaços de cores CIE RGB, RGB padrão (sRGB) e Adobe RGB (1998). Entre outros parâmetros, o sRGB define localizações para as três primárias vermelho, verde e azul dentro do espaço CIE xy além de uma função de transferência para correção de gamma. Inicialmente os valores lineares (sem compressão gamma) para sRGB são calculados por multiplicação matricial. A matriz de transformação do espaço de cor XYZ no espaço de cor sRGB apresentada a seguir é especificada pela publicação IEC 61966-2-1:1999.

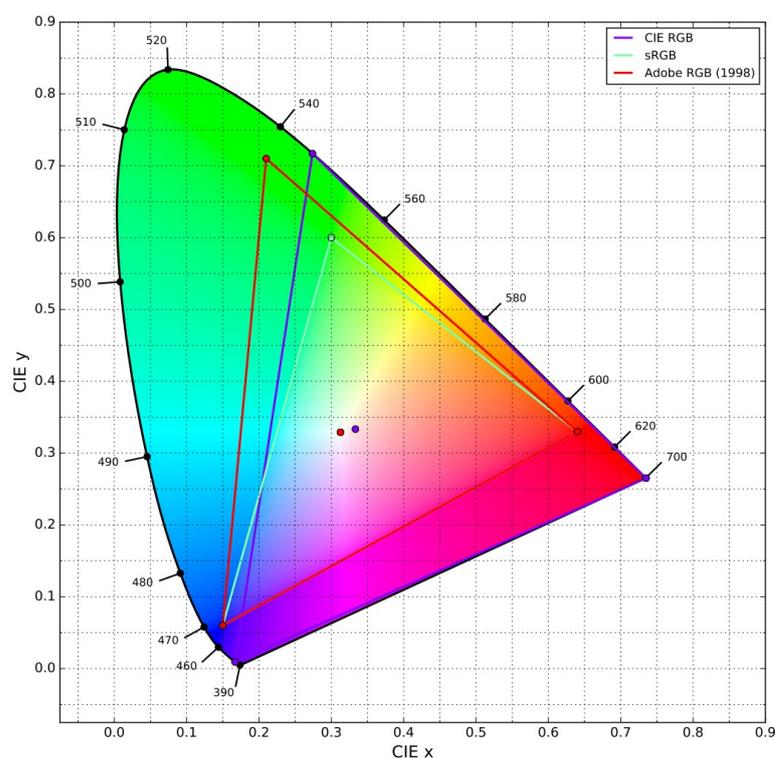
$$\begin{bmatrix} R_{linear} \\ G_{linear} \\ B_{linear} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3.2406255 & -1.537208 & -0.4986286 \\ -0.9689307 & 1.8757561 & 0.0415175 \\ -1.537208 & -0.2040211 & 1.0569959 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}. \quad (56)$$

A correção de gamma é uma operação não linear usada para codificar e decodificar valores de luminância ou triestímulos em sistemas de vídeo ou imagem estática.

$$RGB_{gamma} = \begin{cases} 12.92 \times RGB_{linear} & \text{se } RGB_{linear} < 0.0031308 \\ 1.055 \times RGB_{linear}^{\left(\frac{1}{2.4}\right)} - 0.055 & \text{caso contrário} \end{cases}. \quad (57)$$

Após o cálculo das coordenadas RGB com correção de gama é necessário ainda verificar se os valores encontrados estão dentro dos limites de 0 a 1. Caso contrário, o algoritmo deve saturar o componente de cor que excedeu os limites.

Figura 34 – Comparação de gama dos espaços de cores CIE RGB, sRGB e Adobe RGB (1998) em um diagrama de cromaticidade CIE x, y. Os números nas bordas da curva denotam comprimentos de onda da luz em nm.



Fonte: Gerado do módulo Python Colour (MANSENCAL, 2022).

### rgb:

A partir das coordenadas corrigidas  $RGB_{gamma}$  é ainda possível gerar um outro espaço de cores conhecido como espaço de cores de cromaticidades  $rgb$ . Os valores de cromaticidade RGB representam os valores tristimulares RGB normalizados para a soma das intensidades dos pixels RGB, conforme apresentado a seguir:

$$r = \frac{R}{R + G + B}, \quad (58)$$

$$g = \frac{G}{R + G + B}, \quad (59)$$

$$b = \frac{B}{R + G + B}. \quad (60)$$

### HSL:

Embora a maioria dos olhos humanos detecte cores de forma semelhante ao funcionamento do modelo RGB, normalmente não se compreende ou se explica as cores como uma mistura desses três componentes. É mais usual, no entanto, falar de cores como estando mais ou menos saturação saturadas, tendo diferentes matizes ou tons, ou como sendo mais brilhantes do que outras. Por esta razão, muitos aplicativos de software de manipulação de imagem optam por incluir seletores de cores mais adaptados à nossa percepção de cores nos termos mencionados acima (JOBLOVE, 1978).

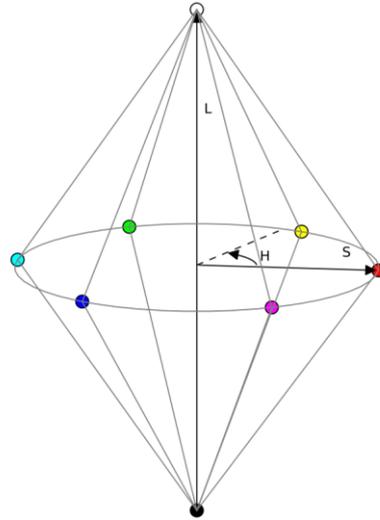
Um dos modelos de cores com maior perceptibilidade é o HSL, que é um acrônimo para matiz, saturação e luminosidade. Originalmente, foi introduzido por Joblove e Greenberg como “matiz/croma/intensidade” (JOBLOVE, 1978). Eles descrevem o espaço de cores como um sólido biconal semelhante à Figura 35, em que o eixo vertical representa todos os tons de cinza entre 0 (preto) e 1 (branco). Todas as cores totalmente saturadas ficam então no círculo externo da base comum de ambos os cones em  $L = 0.5$ , o que permite que a matiz seja definida como um ângulo. O terceiro parâmetro, saturação, corresponde ao raio do círculo em torno do eixo vertical na posição da luminosidade atual.

Dada uma cor RGB  $(R, G, B)^T$ , a luminosidade  $L$  e a saturação  $S$  de uma cor HSL  $(H, S, L)^T$  são definidas como segue (BURGER, 2009a):

$$L = \frac{\max\{R, G, B\} + \min\{R, G, B\}}{2}, \quad (61)$$

$$S = \begin{cases} 0, & \text{se } L = 0 \\ 0.5 * \frac{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}}{L}, & \text{se } 0 < L \leq 0.5 \\ 0.5 * \frac{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}}{1 - L}, & \text{se } 0.5 < L < 1 \\ 0, & \text{se } L = 1 \end{cases} \quad (62)$$

Figura 35 – Representação biconal do espaço de cores HSL.



Fonte: Adaptado de (BURGER, 2009a).

A matiz  $H \in [0; 1]$  corresponde a um ângulo  $h * 2\pi$  em radianos e é calculada a partir da cor RGB fornecida com etapas intermediárias como segue (BURGER, 2009a):

$$\begin{bmatrix} R' \\ G' \\ B' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\max\{R, G, B\} - R}{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}} \\ \frac{\max\{R, G, B\} - G}{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}} \\ \frac{\max\{R, G, B\} - B}{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}} \end{bmatrix}, \quad (63)$$

$$H' = \begin{cases} B' - G' & , \quad \text{se } \max\{R, G, B\} = R \\ R' - B' + 2 & , \quad \text{se } \max\{R, G, B\} = G, \\ G' - R' + 4 & , \quad \text{se } \max\{R, G, B\} = B \end{cases} \quad (64)$$

$$H = \frac{H'}{6} \text{ mod } 1. \quad (65)$$

Embora o modelo de cores HSL tenha sido projetado para facilitar a escolha de cores para os seres humanos, ele possui alguns inconvenientes. Uma razão para isso é a atribuição da mesma luminosidade a todas as três primárias. No espaço sRGB, as primárias são atribuídas a diferentes posições no eixo y. Ao transformar essas definições de vermelho, verde e azul primários de volta ao espaço XYZ, as diferenças no componente Y permanecem. Portanto, as primárias definidas para o espaço sRGB não têm o mesmo brilho percebido, o que significa que a componente L no modelo HSL não é exatamente o brilho percebido.

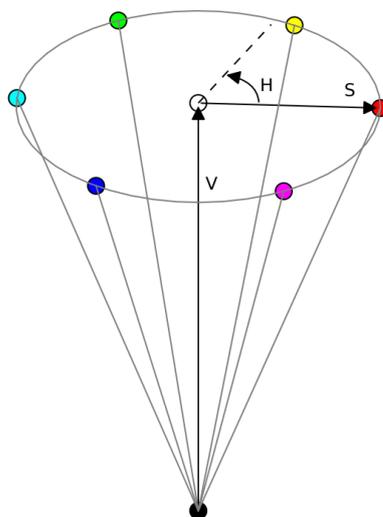
### HSV:

O modelo de cores HSV compartilha a maioria de suas propriedades com o modelo HSL, com o terceiro componente constituindo a diferença entre ambos. No caso do HSV, a letra V significa valor e às vezes é trocada com a letra B para brilho [BB09a, p. 205]. A matiz é novamente um ângulo que pode ser calculado da mesma forma que no HSL. Para uma cor RGB dada por  $(R, G, B)^T$  os componentes valor e saturação HSV são definidos como (JOBLOVE, 1978):

$$V = \max\{R, G, B\}, \quad (66)$$

$$S = \begin{cases} 0, & \text{se } V = 0 \\ \frac{V - \min\{R, G, B\}}{V}, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (67)$$

Figura 36 – O espaço de cores HSV representado como um cone.



Fonte: Adaptado de (BURGER, 2009a).

Os mesmos empecilhos experimentados no modelo de cor HSL com relação à uniformidade da luminosidade são presentes no HSV. O componente V de uma cor HSV não corresponde perfeitamente ao brilho de uma cor como ela é percebida por seres humanos. Isso significa que, se o componente V for mantido constante e apenas S ou H forem alterados, não se pode esperar que a cor original e a nova sejam percebidas como igualmente brilhantes. Portanto, tanto o V no HSV quanto L no HSL podem, na melhor das hipóteses, servir como uma aproximação do brilho.

### **CIE Lab:**

O espaço de cores CIELAB é uma abordagem popular para os problemas elencados nos modelos de cor HSL e HSV apresentados na seção 4.5.3 e na seção 4.5.4. O espaço de cor CIELAB oferece uma maneira precisa e objetiva de descrever cores, tornando-se uma ferramenta essencial em diversas aplicações relacionadas a cores. Uma de suas características mais notáveis é a capacidade de quantificar a diferença percebida entre tons, permitindo a medição precisa da semelhança ou diferença entre cores em termos que correspondem à percepção visual humana (MCLAREN, 1976).

O espaço Lab é composto por três componentes principais: **Luminosidade** que representa a luminosidade ou brilho da cor, variando de 0 (preto) a 100 (branco). Valores intermediários correspondem a diferentes níveis de cinza. **Canal a (vermelho-verde)**: O canal a captura as variações ao longo do eixo vermelho-verde. Valores positivos correspondem a tons de vermelho, enquanto valores negativos representam tons de verde. **Canal b (amarelo-azul)**: O canal b representa as variações ao longo do eixo amarelo-azul. Valores positivos indicam tons de amarelo, enquanto valores negativos representam tons de azul.

O espaço  $L^*a^*b^*$  é definido como uma transformação do espaço de cores CIE 1931 XYZ através das seguintes equações para as cores  $L^*a^*b^*$   $(L, a, b)^T$  e cores XYZ  $(X, Y, Z)^T$  (MCLAREN, 1976):

$$L = 117 * f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - 16, \quad (68)$$

$$a = 500 * \left( f\left(\frac{X}{X_0}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) \right), \quad (69)$$

$$b = 200 * \left( f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_0}\right) \right), \quad (70)$$

onde  $(X_0, Y_0, Z_0)$  é o ponto branco de um determinado iluminante, normalmente o iluminante padrão D65. A normalização para  $Y = 1$  produz as coordenadas XYZ aproximadas  $(0,9502; 1,0; 1,0884)^T$ .

**CMY:**

O espaço de cor CMY foi inventado por Johann Heinrich Lambert, um físico alemão, no século XVIII. Lambert foi o primeiro a descrever as propriedades das cores primárias subtrativas, e ele usou essas propriedades para criar um modelo de cor que pudesse ser usado para reproduzir cores em impressão (LAMBERT, 1964).

O espaço de cor CMY surgiu na Europa, mas logo se espalhou para outras partes do mundo. No século XIX, o CMY começou a ser usado na impressão de livros, revistas e jornais. No século XX, o CMY se tornou o modelo de cor padrão para impressão, e continua a ser usado até hoje.

O espaço de cor CMY é um modelo de cor subtrativa amplamente utilizado na reprodução de cores em impressão gráfica e design. A sigla "CMY" representa as três cores primárias subtrativas: Ciano (C), Magenta (M) e Amarelo (Y). O CMY funciona da seguinte forma: quando a luz branca passa por uma camada de tinta ciano, a tinta absorve a luz vermelha, deixando passar a luz verde e azul. Da mesma forma, a tinta magenta absorve a luz verde, deixando passar a luz vermelha e azul, e a tinta amarela absorve a luz azul, deixando passar a luz vermelha e verde.

Os componentes de cor no espaço de cor CMY (Ciano, Magenta e Amarelo) são calculados usando fórmulas simples baseadas na absorção de cores subtrativas:

$$C = 1 - R, \quad (71)$$

$$M = 1 - G, \quad (72)$$

$$Y = 1 - B, \quad (73)$$

Nessas fórmulas, "R," "G" e "B" representam as intensidades das cores vermelho, verde e azul, respectivamente, normalizadas em uma escala de 0 a 1. O resultado para cada componente (C, M e Y) varia de 0 a 1, onde 0 significa ausência da cor no componente e 1 significa a presença total da cor.

## YCOCG:

Em 2003, os pesquisadores David Malvar e George Sullivan publicaram um artigo na conferência IEEE International Conference on Image Processing (ICIP) descrevendo um novo espaço de cor de domínio de frequência chamado YCoCg.

O espaço de cor YCoCg foi originalmente proposto como uma alternativa ao espaço de cor YCbCr, que é o espaço de cor padrão para codificação de vídeo. Os pesquisadores argumentaram que o espaço de cor YCoCg tinha uma série de vantagens sobre o espaço de cor YCbCr, incluindo:

- **Eficiência de armazenamento:** O espaço de cor YCoCg requer apenas 3 componentes de cor, em vez de 4, como o espaço de cor YCbCr.
- **Robustez à compressão:** As coordenadas de crominância Co e Cg do espaço de cor YCoCg são mais independentes do que as coordenadas de crominância YCbCr, o que as torna mais robustas à compressão.

O espaço de cor YCoCg foi rapidamente adotado pela indústria de codificação de vídeo. Ele foi incluído no padrão de codificação de vídeo H.264/AVC, que é o padrão de codificação de vídeo mais amplamente usado no mundo.

O espaço de cor YCoCg é um espaço de cor derivado do espaço de cor RGB (Red, Green, Blue). Ele é composto por três componentes:

- **Y (luminância):** Este componente representa a informação de brilho ou luminância da imagem. É uma versão ponderada do componente de intensidade no espaço de cor RGB, onde os detalhes de luminosidade são preservados.
- **Co (crominância laranja-azul):** Este componente codifica as informações de crominância, capturando as diferenças de cor ao longo do eixo laranja-azul. Ele é uma combinação das informações de vermelho e azul.
- **Cg (crominância verde-magenta):** Este componente codifica as informações de crominância ao longo do eixo verde-magenta. Ele é uma combinação das informações de verde e magenta.

O espaço de cor YCoCg é uma transformação linear do espaço de cor RGB (Red, Green, Blue) que é usada para representar informações de cor de maneira mais eficiente e com menos perda de qualidade. As fórmulas para calcular os componentes de cor no espaço YCoCg são as seguintes:

$$Y = 0.25 * R + 0.5 * G + 0.25 * B, \quad (74)$$

$$Co = 0.5 * R - 0.5 * B, \quad (75)$$

$$Cg = -0.25 * R + 0.5 * G - 0.25 * B, \quad (76)$$

Nessas fórmulas, "R," "G" e "B" representam as intensidades das cores vermelho, verde e azul, normalizadas em uma escala de 0 a 1.

### **IHLS:**

Hanbury e Serra (2003) aprimoraram o espaço de cor HLS (matiz, luminância, saturação) criando o espaço de cor aprimorado IHLS (matiz, luminância e saturação aprimorados) ao removerem a normalização da saturação. Neste espaço de cor, a saturação e a luminância são sempre independentes, e a saturação de pixels acromáticos é sempre baixa. Além disso, isso permite uma análise quantitativa da imagem (HANDBURY e SERRA, 2003).

As fórmulas para conversão do RGB para IHLS são apresentadas a seguir:

$$L = 0,213 * r + 0,715 * g + 0,072 * b, \quad (77)$$

$$S = \max(r, g, b) - \min(r, g, b), \quad (78)$$

$$H = \begin{cases} \frac{G - B}{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}} & , \quad se \ r = \max(r, g, b) \\ \frac{B - R}{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}} + 2, & se \ g = \max(r, g, b) \\ \frac{R - G}{\max\{R, G, B\} - \min\{R, G, B\}} + 4, & se \ b = \max(r, g, b) \end{cases} \quad (79)$$

## APÊNDICE B – SENSIBILIDADES COLORIMÉTRICAS PARA NC DE PRATA

Tabela 7 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de prata, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados.

Iluminante	Parâmetro de cor	r (nm)	t (nm)	$\eta_c$ ( $RIU^{-1}$ )	$R^2$	LSPR (nm)
A	C (CMY)	30	10	4.01	1.00	573
B	H (HYS)	45	10	4.41	0.97	678
C	C (CMY)	30	10	2.81	0.99	573
D50	S (HSV)	35	15	3.77	0.99	569
D55	H (IHLS)	50	10	3.77	0.97	713
D60	C (CMY)	30	10	2.88	1.00	573
D65	C (CMY)	30	10	2.81	0.99	573
D75	C (CMY)	30	10	2.71	0.99	573
E	C (CMY)	30	10	3.08	1.00	573
FL1	H (HSV)	30	30	4.96	0.98	551
FL2	S (HSV)	30	10	4.09	0.99	573
FL3	S (IHLS)	30	10	3.28	0.98	573
FL4	S (IHLS)	30	10	3.63	0.99	573
FL5	H (IHLS)	30	25	3.23	0.97	536
FL6	S (HSV)	30	10	2.99	1.00	573
FL7	C (CMY)	30	10	2.66	0.99	573
FL8	S (HSV)	35	15	4.04	1.00	569
FL9	S (IHLS)	30	10	4.03	0.99	573
FL10	S (HSV)	35	15	4.02	1.00	569
FL11	S (IHLS)	30	10	4.66	0.99	573
FL12	S (IHLS)	20	5	5.57	1.00	589
FL3.1	S (IHLS)	30	10	3.63	0.99	573
FL3.2	S (IHLS)	30	10	3.88	1.00	573
FL3.3	H (IHLS)	35	20	2.73	0.99	559
FL3.4	S (IHLS)	30	10	4.09	1.00	573
FL3.5	S (IHLS)	30	10	4.37	1.00	573
FL3.6	S (HSV)	35	15	4.01	1.00	569
FL3.7	S (IHLS)	20	5	5.57	1.00	589
FL3.8	C (CMY)	20	5	4.39	1.00	589
FL3.9	H (HSV)	20	5	4.08	0.97	589
FL3.10	S (HSV)	35	15	3.97	1.00	569
FL3.11	S (IHLS)	15	5	3.99	0.97	535
FL3.12	S (IHLS)	30	10	4.20	1.00	573
FL3.13	S (IHLS)	30	10	4.20	0.99	573
FL3.14	C (CMY)	30	10	3.25	1.00	573
FL3.15	H (IHLS)	35	25	2.99	0.97	564
HP1	S (IHLS)	30	15	4.80	1.00	539
HP2	S (IHLS)	25	5	3.81	1.00	645
HP3	V (HSV)	20	5	4.37	0.97	589
HP4	S (IHLS)	30	10	3.74	0.98	573
HP5	S (IHLS)	30	10	4.15	0.99	573

LED-B1	V (HSV)	30	10	4.10	1.00	573
LED-B2	V (HSV)	30	10	3.87	1.00	573
LED-B3	S (IHLS)	30	10	3.78	0.99	573
LED-B4	S (HSV)	35	15	3.05	1.00	569
LED-B5	H (IHLS)	40	25	3.82	0.98	595
LED-BH1	S (IHLS)	25	5	4.69	0.99	645
LED-RGB1	S (IHLS)	25	5	5.14	0.99	645
LED-V1	V (HSV)	30	10	4.30	1.00	573
LED-V2	S (IHLS)	30	10	3.57	0.99	573
ID65	H (HSV)	30	30	3.11	0.97	551
ID50	H (IHLS)	30	10	4.39	0.97	573
ISO7589 Photographic Daylight	H (IHLS)	50	10	3.67	0.97	713
ISO7589 Sensitometric Daylight	S (HSV)	20	5	3.55	0.98	589
ISO7589 Studio Tungsten	V (HSV)	30	10	3.82	1.00	573
ISO7589 Sensitometric Studio Tungsten	C (CMY)	30	10	3.79	1.00	573
ISO7589 Photoflood	V (HSV)	30	10	3.66	1.00	573
ISO7589 Sensitometric Photoflood	V (HSV)	30	10	3.63	1.00	573
ISO7589 Sensitometric Printer	C (CMY)	30	10	3.36	1.00	573

Fonte: Elaborado pelo autor.

### APÊNDICE C – SENSIBILIDADES COLORIMÉTRICAS PARA NC DE OURO

Tabela 8 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de ouro, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados.

Iluminante	Parâmetro de cor	r (nm)	t (nm)	$\eta_c$ ( $RIU^{-1}$ )	$R^2$	LSPR (nm)
A	S (IHLS)	10	30	2.41	1.00	560
B	H (HSV)	20	30	3.93	0.97	587
C	C (CMY)	10	30	1.66	0.99	560
D50	H (IHLS)	10	5	3.74	0.99	588
D55	H (HSV)	20	20	3.29	0.97	579
D60	H (IHLS)	15	10	2.13	1.00	578
D65	S (HSV)	20	15	1.89	0.99	583
D75	S (HSV)	20	20	1.78	0.99	579
E	S (IHLS)	15	25	2.15	1.00	566
FL1	S (HSV)	20	20	1.87	0.98	579
FL2	S (IHLS)	10	30	2.06	0.99	560
FL3	S (IHLS)	10	30	2.15	0.98	560
FL4	S (IHLS)	15	5	2.36	0.99	633
FL5	S (HSV)	15	30	2.06	0.97	574
FL6	S (IHLS)	10	30	1.98	1.00	560
FL7	S (HSV)	20	15	1.75	0.99	583
FL8	H (IHLS)	10	5	3.49	1.00	588
FL9	S (IHLS)	10	30	2.15	0.99	560
FL10	H (IHLS)	10	5	3.89	1.00	588
FL11	C (CMY)	15	5	2.93	0.99	633
FL12	S (IHLS)	15	5	3.60	1.00	633
FL3.1	S (IHLS)	15	5	2.37	0.99	633
FL3.2	S (IHLS)	10	30	2.13	1.00	560
FL3.3	H (IHLS)	10	30	1.95	0.99	560
FL3.4	S (IHLS)	10	30	2.34	1.00	560
FL3.5	S (IHLS)	15	25	2.29	1.00	566
FL3.6	S (HSV)	20	20	3.05	1.00	579
FL3.7	S (IHLS)	15	5	3.58	1.00	633
FL3.8	C (CMY)	15	5	2.84	1.00	633
FL3.9	S (HSV)	20	20	3.54	0.97	579
FL3.10	H (IHLS)	10	5	4.32	1.00	588
FL3.11	H (HSV)	15	10	2.83	0.97	578
FL3.12	S (IHLS)	10	30	2.43	1.00	560
FL3.13	S (IHLS)	10	30	2.31	0.99	560
FL3.14	H (HSV)	10	5	3.30	1.00	588
FL3.15	S (HSV)	20	15	1.91	0.97	583
HP1	S (IHLS)	15	5	3.50	1.00	633
HP2	S (IHLS)	30	10	2.40	1.00	659
HP3	S (IHLS)	10	30	2.50	0.97	560
HP4	S (IHLS)	10	30	2.30	0.98	560
HP5	S (IHLS)	10	30	2.32	0.99	560

LED-B1	S (IHLS)	10	30	2.49	1.00	560
LED-B2	S (IHLS)	10	30	2.40	1.00	560
LED-B3	S (IHLS)	10	30	2.20	0.99	560
LED-B4	H (HSV)	10	5	4.70	1.00	588
LED-B5	C (CMY)	10	30	1.57	0.98	560
LED-BH1	S (IHLS)	15	5	2.82	0.99	633
LED-RGB1	S (IHLS)	30	10	2.96	0.99	659
LED-V1	S (IHLS)	15	25	2.53	1.00	566
LED-V2	S (IHLS)	10	30	2.26	0.99	560
ID65	S (HSV)	20	25	1.99	0.97	581
ID50	S (HSV)	15	30	3.01	0.97	574
ISO7589 Photographic Daylight	H (HSV)	20	20	3.25	0.97	579
ISO7589 Sensitometric Daylight	H (IHLS)	20	20	4.20	0.98	579
ISO7589 Studio Tungsten	S (IHLS)	10	30	2.34	1.00	560
ISO7589 Sensitometric Studio Tungsten	S (IHLS)	10	30	2.32	1.00	560
ISO7589 Photoflood	S (IHLS)	10	30	2.29	1.00	560
ISO7589 Sensitometric Photoflood	S (IHLS)	10	30	2.27	1.00	560
ISO7589 Sensitometric Printer	S (IHLS)	10	30	2.12	1.00	560

Fonte: Elaborado pelo autor.

## APÊNDICE D – RESULTADOS DOS MÉTODOS DE ADAPTAÇÃO CROMÁTICA

A avaliação da eficácia dos métodos de adaptação cromática foi conduzida empregando 59 imagens das paletas cromáticas da plataforma sensora composta de NC de ouro com 10 nm de raio e 5 nm de espessura da casca. Cada imagem foi convertida para o iluminante LED-B4, previamente identificado como o de maior sensibilidade colorimétrica para essa plataforma. Na Tabela 9 são apresentados os valores médios, máximos e mínimos de  $\Delta E_{2000}$  entre cada uma das onze regiões das imagens originais e das imagens transformadas pelos métodos de avaliação cromática avaliados.

Tabela 9 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de ouro, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados.

Método	$\Delta E_{2000}$		
	Médio	Máximo	Desvio Padrão
Referência (Imagem original)	10.54	17.88	2.13
Bradford	3.57	17.14	2.61
Bianco 2010	3.32	15.16	2.33
Bianco PC 2010	3.30	15.03	2.26
CAT02 Brill 2008	3.50	15.84	2.48
CAT02	3.47	15.45	2.39
CAT16	3.59	15.78	2.50
CMCCAT2000	3.52	15.53	2.44
CMCCAT97	4.15	46.79	5.58
Fairchild	3.51	15.54	2.46
Sharp	3.37	15.01	2.33
Von Kries	4.22	20.13	3.10
<b>XYZ Scaling</b>	<b>2.85</b>	<b>13.20</b>	<b>1.98</b>

Fonte: Elaborado pelo autor.

A avaliação da eficácia dos métodos de adaptação cromática também foi conduzida empregando as 59 imagens das paletas cromáticas da plataforma sensora composta de NC de prata com 20 nm de raio e 5 nm de espessura da casca. Cada imagem foi convertida para o iluminante FL12, previamente identificado como o de maior sensibilidade colorimétrica para essa plataforma. Na Tabela 10 são apresentados os valores médios, máximos e mínimos de

$\Delta E_{2000}$  entre cada uma das onze regiões de todas as imagens originais e transformadas pelos métodos de avaliação cromática avaliados.

Tabela 10 – Sensibilidades colorimétricas otimizadas para nanopartículas de ouro, variando o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43, sob diferentes fontes de iluminação e espaços de cor analisados.

Método	$\Delta E_{2000}$		
	Médio	Máximo	Desvio Padrão
Referência (Imagem original)	34.12	45.54	4.76
Bradford	2.83	14.44	1.90
Bianco 2010	2.86	12.97	1.78
Bianco PC 2010	2.85	11.83	1.73
CAT02 Brill 2008	2.83	13.35	1.82
CAT02	2.82	12.61	1.77
CAT16	2.85	12.19	1.74
CMCCAT2000	2.80	12.58	1.77
CMCCAT97	3.06	29.62	3.30
Fairchild	2.82	13.25	1.81
<b>Sharp</b>	<b>2.74</b>	<b>12.99</b>	<b>1.81</b>
Von Kries	2.97	14.69	1.95
XYZ Scaling	2.89	12.24	1.82

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o método XYZ Scaling obteve a maior redução no valor médio de  $\Delta E_{2000}$  em comparação com os métodos avaliados para a plataforma sensora com NC de ouro e o método Sharp conferiu maior redução  $\Delta E_{2000}$  para plataforma com NC de prata. Considerando que dentre os dois métodos encontrados, o XYZ Scaling apresenta redução mais significativa no valor médio, máximo e desvio padrão de  $\Delta E_{2000}$  para a NC de ouro melhor redução no valor máximo e desvio padrão de  $\Delta E_{2000}$  mesmo no caso da NC de prata, este método será adotado em todas as análises desta Tese de Doutorado.

## APÊNDICE E – EXPERIMENTO PRÁTICO PRELIMINAR

A metodologia descrita nas Seções 3.1 e 3.2, convergem para a elaboração de um colorímetro autorreferenciado otimizado ao utilizar conjuntamente os Subsistemas 1 e 2. Embora a implementação de uma aplicação para Android esteja planejada como parte de trabalhos futuros, conduzimos um experimento preliminar para avaliar a viabilidade e eficácia da abordagem proposta.

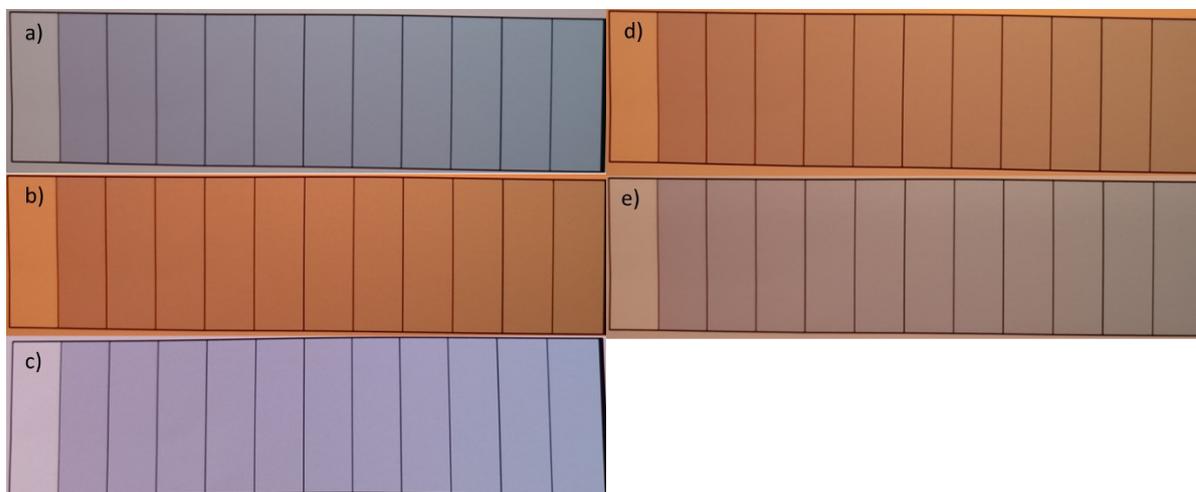
No experimento conduzido, utilizamos a paleta cromática da plataforma sensora obtida a partir das NC de ouro e prata submetidas à iluminação do tipo D65. Esta paleta foi impressa em papel fotográfico fosco e posteriormente exposta a cinco diferentes fontes de iluminação: luz solar às 13h (aproximadamente iluminante D65), lâmpada incandescente (iluminante A), lâmpada LED de luz branca quente (3000K, aproximadamente iluminante LED-B2), lâmpada LED de luz branca neutra (4000K, aproximadamente iluminante LED-V2) e lâmpada LED de luz branca fria (6598K, aproximadamente iluminante LED-B5).

Em seguida, foi utilizado um smartphone da marca Samsung e modelo M54 para fotografar a paleta cromática sob os diferentes iluminantes. Optou-se pelo modo de fotografia Pro do aplicativo de câmera nativo do smartphone para evitar a aplicação automática do balanço de branco presente no modo padrão de fotografia. As imagens capturadas foram então processadas pelo método de autorreferenciamento proposto. No Apêndice A5 são apresentados os resultados práticos obtidos de forma preliminar da metodologia proposta.

A Figura 37 exhibe as fotografias das paletas cromáticas da plataforma sensora capturadas sobre as cinco fontes de iluminação descritas na seção 3.3. Neste estudo de caso, selecionou-se a NC de ouro com raio de 10 nm e espessura da casca de 5 nm submetida à iluminação do tipo D65 como ponto de partida para avaliar o desempenho da abordagem proposta em um cenário prático.

Percebe-se visualmente a discrepância entre a qualidade das fotos reais das paletas cromáticas e as imagens apresentadas na seção 4.5. Em especial é possível verificar variação na luminosidade entre as fontes de iluminação, além de certa granulação na imagem. Este último efeito será minimizado através da aplicação da média dos valores dos pixels nas sub-regiões de interesse.

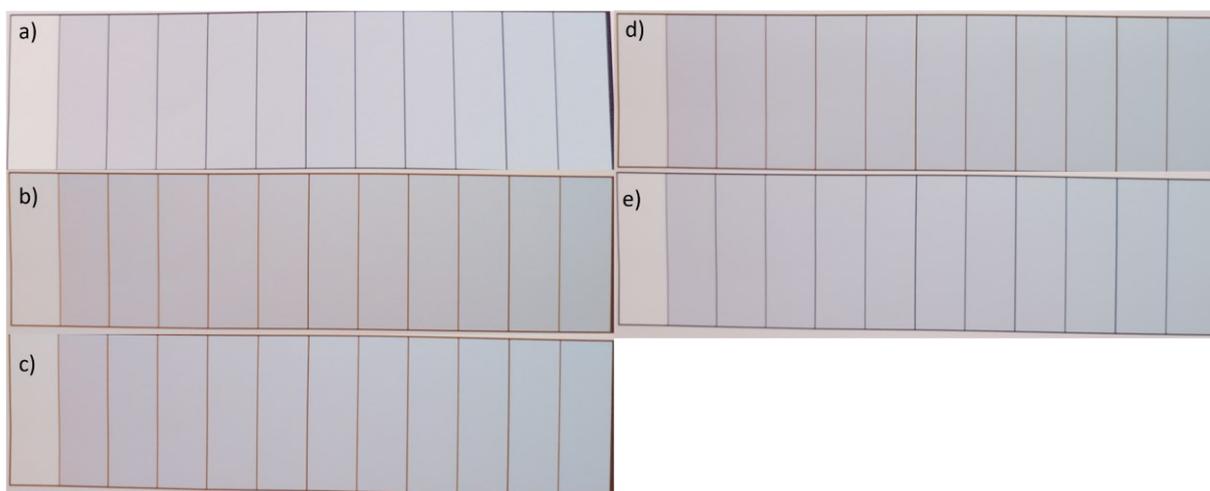
Figura 37 – Fotografias da paleta cromática da plataforma sensora para a NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) exposta aos iluminantes: a) LED-B5, b) A, c) D65, d) LED-B2, e) LED-V2.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O iluminante LED-B5 foi escolhido como alvo para o algoritmo de adaptação cromática de modo a ilustrar a versatilidade do algoritmo em transportar a imagem para diferentes iluminantes alvo. O resultado da transformação das imagens obtidas a partir dos demais iluminantes para o iluminante LED-B5 é exibido na Figura 38.

Figura 38 – Fotografias da paleta cromática da plataforma sensora para a NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) transformadas para o iluminante alvo LED-B5 a partir dos iluminantes de origem: a) D65, b) A, c) LED-B2, d) LED-V2, e) LED-B5.

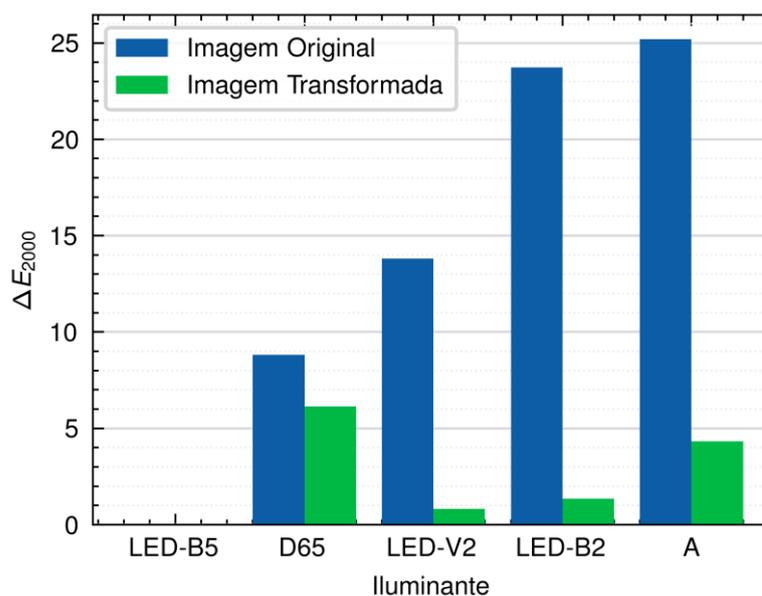


Fonte: Elaborado pelo autor.

Mais uma vez, observamos visualmente que o método de adaptação cromática utilizado foi eficaz ao aproximar significativamente as cores de iluminantes inicialmente bastante distintas em relação às cores do iluminante alvo.

Na Figura 39 verifica-se que a técnica implementada alcançou reduções expressivas do índice  $\Delta E_{2000}$  em todas as imagens com fontes de luz diferentes. Notamos que a redução da diferença de cor entre a imagem original obtida com o iluminante D65 e a transformada pela adaptação cromática não foi tão expressiva quanto os demais casos devido à similaridade dos pontos de branco entre o iluminante D65 e o iluminante alvo LED-B5.

Figura 39 – Comparação dos valores de  $\Delta E_{2000}$  entre as imagens originais e as imagens transformadas para uma nanoplataformas com NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) com índice de refração do meio de 1.36.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Tabela 6 resumimos os resultados derivados do cálculo de  $\Delta E_{2000}$  para os iluminantes em estudo. Destacamos a redução de aproximadamente 82% no valor médio de  $\Delta E_{2000}$  entre as imagens originais e as transformadas pela adaptação cromática. Adicionalmente, a diferença de cor máxima apresentou uma notável redução de cerca de 76%. Finalmente verificou-se uma redução de 75% no desvio padrão. Esses resultados destacam o impacto positivo da adaptação cromática na atenuação das disparidades cromáticas entre distintas fontes de iluminação.

Tabela 11 – Resumo dos resultados obtidos no cálculo de  $\Delta E_{2000}$  nas imagens originais e transformadas para RI = 1.36 para a NC de prata (raio de 30 nm, espessura de 10 nm).

$\Delta E_{2000}$	Médio	Máximo	Desvio padrão
Imagem original	14,31	25,20	9,41
Imagem Transformada	2,53	6,15	2,32

Fonte: Elaborado pelo autor.

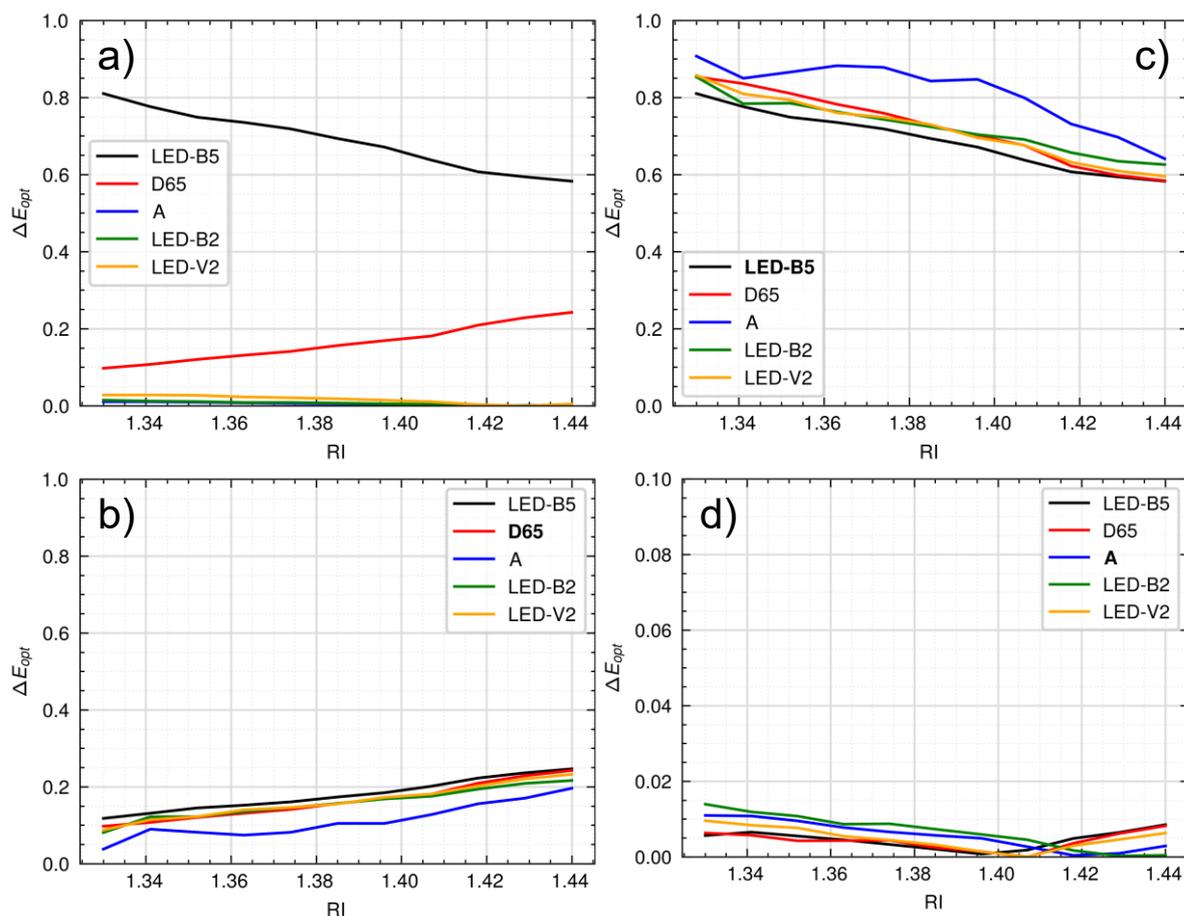
A análise da diferença de cor proposta  $\Delta E_{sel}$  foi conduzida a partir das imagens obtidas das nanoplaquetas de ouro sob às diferentes fontes de iluminação e as imagens transformadas com a técnica de adaptação cromática XYZ Scaling. Utilizou-se o componente de cor H (Espaço de cor HSV) para cálculo de  $\Delta E_{sel}$ .

A região de referência  $y_{opt_r}$  para análise da evolução do índice  $\Delta E_{sel}$  foi a região branca na paleta cromática da nanoplaqueta sensora sob o iluminante alvo, enquanto as regiões de interesse  $y_{opt_i}$  foram as subsequentes regiões obtidas ao variar o índice de refração do meio de 1,33 a 1,43. Na Figura 40 são apresentados os gráficos de  $\Delta E_{sel}$  resultantes da análise das paletas cromáticas da plataforma sensora de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm).

Nas Figura 40(a), (b) e (c) são apresentadas as curvas de  $\Delta E_{sel}$  para três iluminantes alvos distintos, LED-B5, D65 e A, respectivamente. Na Figura 40(a) o índice proposto foi calculado a partir das imagens originais de cada fonte de luz testada (D65, LED-B5, A, LED-B2 e LED-V2). Percebe-se nesta primeira figura a substancial discrepância entre a evolução das cores na mesma paleta cromática, variando apenas a fonte de iluminação. A curva de  $\Delta E_{sel}$  para o LED-B5 é decrescente, inicia em 0,81 e tem valor médio de aproximadamente 0,7. A curva do iluminante D65 por outro lado é crescente, iniciando em 0,1 e com valor médio de aproximadamente 0,18. As curvas de  $\Delta E_{sel}$  obtidas para os demais iluminantes analisados têm pouca variação para o componente de cor analisado e valores médios muito próximo de zero.

Na Figura 40(b), as imagens foram submetidas à transformação pela adaptação cromática para o iluminante alvo D65. A eficácia do método é evidenciada ao verificar a maneira pela qual as curvas de todos os outros iluminantes se aproximaram da curva obtida no iluminante de destino. Não apenas a média dos valores das distâncias de cor  $\Delta E_{sel}$  foi aproximada; mais significativamente, observou-se que o comportamento de todas as curvas passou a ser crescente, assim como originalmente apresentava a curva do iluminante de destino D65.

Figura 40 – Índice  $\Delta E_{sel}$  proposto derivado das paletas cromáticas da NC de ouro (raio de 10 nm e espessura de 5 nm) para a) imagens originais (iluminantes LED-B4, D65, A, FL2, FL8 e LED-B5), e imagens transformadas pelo método XYZ Scaling para o iluminante alvo b) LED-B5, c) D65 e d) A.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Similarmente, na Figura 40(c) as curvas de  $\Delta E_{sel}$  exibiram significativo ajuste ao transformar as imagens originais para o iluminante alvo LED-B5. Nota-se que a inclinação da curva D65 que antes era crescente com a variação do RI, passou a ser decrescente.

Por fim, a curva Figura 40(d) exhibe os valores de  $\Delta E_{sel}$  a partir da transformação das imagens para o iluminante A. Nesta imagem, redimensionamos os limites do eixo y de 0 a 0.1 para melhor visualização das curvas, pois estas ficaram com média próxima de zero.

O estudo de caso prático conduzido nesta seção evidencia a eficácia da abordagem proposta com as curvas obtidas em todos os iluminantes alcançando similar sensibilidade colorimétrica (inclinação da curva), valores médios, máximos e mínimos à diferentes iluminantes alvos selecionados. Vale destacar que embora a apresentação de diferentes iluminantes alvos permita

verificar de forma prática a robustez da abordagem, em um caso prático real apenas um iluminante alvo seria utilizado, aquele que maximiza a sensibilidade colorimétrica para aquela plataforma sensora.